

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PERFLUOROPOLIÉTER (PFPE) EMPREGADO COMO LUBRIFICANTE SINTÉTICO**Ellen Cristine Araújo Rosa^{a,*}, Rene Francisco Boschi Gonçalves^a, Marcela Galizia Domingues^a, Luiz Eduardo Nunes Almeida^c, Antônio Carlos Silva^b e José Atilio Fritz Fidel Rocco^a**^aDepartamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900 São José dos Campos – SP, Brasil^bDepartamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 12602-810 Lorena – SP, Brasil^cAvibras Indústria Aeroespacial S.A., 12315-020 São José dos Campos – SP, Brasil

Recebido em 24/04/2019; aceito em 27/06/2019; publicado na web em 23/07/2019

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS AND COMPUTATIONAL SIMULATION OF PERFLUOROPOLYMER (PFPE) EMPLOYED AS A SYNTHETIC LUBRICANT. This work aims to determine the kinetic parameters of the thermal decomposition of a lubricating grease based on perfluoropolyether (PFPE) and the computational simulation of this decomposition. The determination of kinetic parameters of thermal decomposition was done by thermal analysis using thermogravimetry (TG) at different heating rates (β) of 10, 15 and 20 °C min⁻¹. With the TG curves obtained, the kinetic parameters were determined by the kinetics methods of Goldfarb *et al.* and Duvvuri *et al.*, Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger. The activation energy of the thermal decomposition of the PFPE grease in the kinetic models ranged from 63.54 to 112.3 kJ mol⁻¹. The results of the thermogravimetry indicated that the PFPE grease is thermally stable up to 300 °C. A simulation of the thermal decomposition of the PFPE oil base was carried out by molecular dynamics simulation, using LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) in a temperature range of 0 to 3500 K during 50 ps. The value of the activation energy in the simulation was 92 kJ mol⁻¹. The results show that PFPE oil base and PFPE lubricant grease can be used in high-temperature applications.

Keywords: synthetic lubricant; perfluoropolyether; thermal analysis; computational simulation, molecular dynamics.

INTRODUÇÃO

Há um interesse contínuo no desenvolvimento de lubrificantes que aumentem a vida útil dos componentes mecânicos de máquinas térmicas, reduzam a sua dispendiosa manutenção, suportem condições extremas de temperatura e pressão e apresentem longa vida útil. Dentre esses, óleos e graxas lubrificantes sintéticos têm tais características, podendo resultar em desempenho maximizado na geração de trabalho dos motores de combustão interna, evidenciando a influência dos diferentes parâmetros físico-químicos desse tipo de lubrificante sobre seu comportamento tribológico.

Turbinas a gás são equipamentos de grande importância em diversas aplicações industriais tais como nos ramos de geração de energia elétrica, propulsão a jato e exploração de petróleo e gás. A manutenção de uma máquina térmica deste tipo requer cuidados específicos, de modo a garantir a vida útil dos componentes, em especial, nos mancais e componentes como rolamentos, dentre outros. Portanto, os lubrificantes empregados nesses equipamentos devem apresentar ausência de inflamabilidade, resistência a produtos quimicamente agressivos e boas características antioxidantes e anticorrosivas, além de possuir boa estabilidade térmica para poder operar em condições severas de temperatura e pressão. Os principais objetivos da lubrificação são reduzir o atrito e desgaste, manter os sistemas limpos, remover o calor e, principalmente, impedir o processo de oxidação resultante de altas temperaturas de trabalho. Em geral, os componentes das turbinas a gás que mais necessitam de lubrificação são: rolamentos, engrenagens, acoplamentos e tipo de vedação de contato.¹

Na área aeroespacial, há uma crescente demanda para transportes nos regimes de velocidades hipersônicos e supersônicos. Na aeronáutica, turbinas a gás demandam crescente margem de desempenho e eficiência que requerem operações em regimes de maiores taxas

operacionais de calor e pressão, o que consequentemente exige lubrificantes que mantenham um bom funcionamento sob estas condições. Ainda mais, a temperatura máxima de operação do lubrificante na turbina não é determinada pelo limite superior da resistência térmica dos materiais (metálico-compósitos) que compõe a máquina térmica, mas através das propriedades de decomposição térmica (cinéticas) das graxas (considera-se principalmente a composição de seu óleo base), tais como resistência ao calor, estabilidade oxidativa (tempo de vida útil do óleo base), formação de resíduos (devido à degradação térmica) e inflamabilidade. Por essas razões, a escolha e uso adequados de lubrificantes para turbinas a gás está se tornando cada vez mais importante no desenvolvimento do setor aeroespacial.² Novas gerações de lubrificantes deste tipo são lançadas constantemente pela indústria de lubrificantes.

Normalmente as graxas lubrificantes são constituídas de duas fases, compostas de um espessante fisicamente disperso em óleo base. Uma formulação de graxa é tipicamente constituída de 85% (m/m) de óleo base, 10% (m/m) de agente espessante e 5% (m/m) de aditivos. No caso das graxas, sua principal vantagem é de apresentar limite de escoamento, ou seja, não fluir facilmente quando forçada através de um determinado dispositivo mecânico, tal qual um rolamento, prolongando o tempo de vida útil no local de aplicação e evitando a corrosão de peças de máquinas em longos períodos de ociosidade.³⁻⁵

A maioria dos produtos lubrificantes de base mineral começa a degradar antes de atingir a temperatura de 99 °C e param de atuar nos equipamentos a temperaturas pouco inferiores a -18 °C. As graxas sintéticas caracterizadas neste estudo têm faixa de operação que vai de -70 até 316 °C devido ao óleo base de perfluoropoliéter (PFPE) apresenta uma estrutura ramificada do tipo $-(CF_3)(CF_2O)_n-$.^{6,7} A estrutura molecular do PFPE estudada neste artigo é representada na Figura 1.

Os perfluoropoliéteres (PFPE) são polímeros que compõem uma classe de lubrificantes resistentes em atmosfera de oxigênio ou

*e-mail: ellen@ita.br

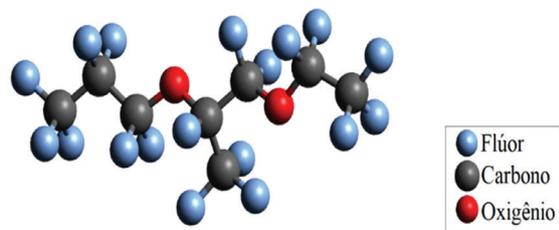


Figura 1. Tipo de molécula PFPE da graxa lubrificante em estudo

ambiente quimicamente agressivos, tais como: rolamentos aeronáuticos, bombas a vácuo, motores elétricos blindados, discos rígidos dos computadores e graxas de alta temperatura. Apresentam propriedades tribológicas notáveis, tais como: baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste, boa lubrificidade^{8,9} e resistência a alta carga mecânica. Os PFPE também têm ampla faixa de temperatura, estabilidade química, termo-oxidativa e hidrolítica, ausência de inflamabilidade, resistência à radiação, estabilidade ao cisalhamento, baixa pressão de vapor e lubrificidade mesmo em condições de operação extremas.^{6,10}

Com o objetivo de melhor compreender as características de estabilidade térmica de diferentes materiais, a análise termogravimétrica (TG) em lubrificantes PFPE vêm sendo estudada por vários autores,^{2,11-15} as curvas de perda de massa e suas respectivas derivadas permitem a observação dos diferentes processos e fases que ocorrem durante a decomposição destes materiais.^{2,16} Sob altas temperaturas, a decomposição química torna-se o fator dominante que estabelece o tempo de vida útil do lubrificante. Frequentemente avaliam-se as propriedades oxidativas a fim de determinar o emprego adequado do lubrificante sob temperaturas elevadas para aplicações extremas. Quanto maior a resistência do lubrificante à oxidação, menor será a sua tendência de formar resíduos e subprodutos corrosivos.^{17,18}

Os estudos de análise térmica seguiram as orientações constantes da norma ASTM E 1131-08,¹⁹ que se baseia em medidas termogravimétricas (TG). Para investigar o comportamento da graxa à base de perfluoropoliéster (PFPE) a altas temperaturas, foram empregados os métodos cinéticos de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger e Goldfarb *et al.* e Duvvuri *et al.*, com a finalidade de determinar parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) envolvidos no processo de decomposição térmica. O estudo da decomposição térmica do PFPE também foi modelado a partir de uma simulação (dinâmica molecular), empregando o pacote computacional LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*),²⁰ com a finalidade de comparar os resultados experimentais da análise térmica.

Yokoyama² estudou a vida útil de lubrificantes sintéticos empregados em turbinas a gás com as curvas termogravimétricas de amostras dos óleos empregados para esse fim. Dentre os óleos empregados nesse estudo, um deles foi o PFPE, que é precisamente o óleo base da graxa usada neste trabalho. Na análise TG, os óleos PFPE foram aquecidos de 25 a 500 °C em atmosfera de argônio e oxigênio. Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dessas amostras, tais como a energia de ativação, E_a , fator de frequência, A , e ordem de reação, n , foram determinados aplicando-se o método cinético de Freeman-Carroll. Através da análise cinética foi observado que óleos PFPEs são estáveis até 200° C, sugerindo que são candidatos promissores para aplicações de alta temperatura.

Gagnon e Braunovic¹¹ analisaram cinco óleos base PFPE de diferentes empresas a partir de análise termogravimétrica (TG), com temperaturas máximas de 1250 °C em diferentes atmosferas. As curvas TG indicaram que ocorre uma diferença ao óleo base selecionado em relação ao início da decomposição térmica, variando de 243,3 a 351,0 °C. No entanto, os resultados apresentados demonstraram que os lubrificantes PFPE são candidatos potenciais para aplicações em alta temperatura. No trabalho de Stirniman *et al.*,

os lubrificantes PFPE foram caracterizados por TG a uma faixa de temperatura 625 °C em atmosfera de nitrogênio e decomposição térmica excedeu a 350 °C.¹⁴

Kaldonski e Cudzilo¹² compararam os resultados dos testes de líquidos iônicos com os resultados de seis óleos perfluoropoliésteres (PFPE) a partir de TG. Os óleos PFPE resistiram ao aquecimento na presença de ar, sem perda de massa ou troca de calor com o ambiente até quase 300 °C. Segundo os autores, os óleos acima dessa temperatura passam por despolimerização completa e rápida (gaseificação), isso é, os gases são os únicos produtos da decomposição. A degradação ocorre com a absorção de energia, mas a temperatura da amostra não sofre aumento significativo em consequência de reações secundárias e exotérmicas dos produtos de decomposição com oxigênio atmosférico.

A Dinâmica Molecular (MD) é um método computacional usado para estimar as propriedades cinéticas e termodinâmicas dos materiais através da dinâmica dos seus átomos constituintes.²¹ Simulações de MD têm sido utilizadas na busca de conhecimento em nível atômico-molecular sobre fenômenos tribológicos e reológicos. Atualmente existem muitos estudos que abrangem a simulação computacional para PFPE, principalmente em casos que são usados como lubrificantes.^{7,22-26} A informação atômica quanto à tribologia e reologia é importante não apenas para o entendimento científico, mas também para o desenvolvimento tecnológico de lubrificantes. Portanto, as propriedades dos lubrificantes, medidas experimentalmente, resultam da combinação de vários parâmetros, como a orientação, empacotamento e interação de moléculas, que interferem em seu comportamento. No desenvolvimento de novas moléculas lubrificantes, é necessário entender os efeitos da estrutura molecular nos mecanismos de lubrificação,⁷ já que as propriedades físico-químicas do óleo base irão influenciar diretamente no comportamento tribológico da graxa.

PARTE EXPERIMENTAL

Técnica utilizada na caracterização térmica do material

Para a caracterização térmica da graxa à base de Perfluoropoliéster (PFPE), foi utilizada a termogravimetria (TG), com o intuito de determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica lubrificante. Esse teste foi orientado pela norma ASTM E 1131-08 e foram usadas as diretrizes definidas pela ICTAC *Kinetics Committee*,²⁷ que definem que o teste empregue três razões de aquecimento (1 a 20 °C min⁻¹), massa de amostra entre 1 a 20 mg, atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento em 100 mL min⁻¹. Desse modo, as curvas TG foram obtidas a partir de uma massa inicial de amostra de 10 mg, no intervalo de temperaturas de 25 à 1000 °C, nas razões de aquecimento (β) de 10, 15 e 20 °C min⁻¹, respectivamente, e em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹, com o emprego do equipamento Shimadzu DTG 60.

Métodos de determinação dos parâmetros cinéticos

Método Isoconversional

A cinética não isotérmica pode ser classificada como modelo livre, também chamado de método isoconversional e é mais comumente usada para realizar a análise cinética de reações no estado sólido. Muitos métodos cinéticos foram propostos para ajustar os dados obtidos com a finalidade de obter os parâmetros que caracterizam o processo de degradação térmica de amostras de espécies químicas. Considera-se a taxa de reação constante na faixa de conversão (α) e dependente somente da temperatura (T).²⁸

A cinética das reações químicas em sólidos, mais especificamente a degradação térmica, tal como para a reação genérica,

$s_1S1 (s) \rightarrow s_2S2 (s) + gG (g)$, pode ser descrita pela taxa de conversão do reagente S1 nos outros, geralmente determinado como uma derivação da lei de ação de massas, originalmente proposto por Guldberg e Waage:²⁹

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Em que α é o grau de conversão, t é o tempo, $d\alpha/dt$ é a taxa de reação, $k(T)$ é o coeficiente de taxa a uma temperatura absoluta T e $f(\alpha)$ é uma função de α , com sua forma exata dependendo da ordem do modelo cinético. A conversão α da amostra pode ser calculada a partir da perda de massa da amostra durante a reação química (degradação térmica):²⁹

$$\alpha = 1 - \frac{m - m_f}{m_0 - m_f} = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

Em que m representa a massa da amostra restante no tempo t , m_f a massa final da amostra quando a reação está completa, e m_0 a massa inicial da amostra.

A constante de velocidade da reação $k(T)$ pode ser expressa em função da temperatura absoluta T empregando várias equações, no entanto a expressão mais usada para $k(T)$ foi descrita:²⁹

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Na qual A , E_a e R representa o fator pré-exponencial, a energia de ativação, e a constante universal dos gases, respectivamente.

Considerando a relação de Arrhenius para o coeficiente de taxa e temperatura absoluta, a constante de velocidade, Eq. (1) pode ser escrita de forma diferencial como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Para condições não isotérmicas, quando a temperatura absoluta aumenta com o tempo a uma razão de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$, Eq. (4) pode ser representada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Assumindo que o fator pré-exponencial seja independente da temperatura, pode-se obter a forma integral da equação de grau de conversão:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Em que o limite inferior de integração da última integral pode ser aproximado para zero, desde que o grau de conversão seja desprezível para temperaturas abaixo da temperatura ambiente T_0 .

Goldfarb et al. e Duvvuri et al.

Segundo o método de Goldfarb et al. e Duvvuri et al., os parâmetros cinéticos são determinados a partir de curvas típicas de dados TG ao longo de toda a faixa de temperatura de forma contínua. O valor de A , E_a e n foram calculados usando uma regressão linear múltipla. Como proposto por Goldfarb et al. e Duvvuri et al.,³⁰ a forma linearizada da equação de Arrhenius para este método é descrito na equação (7):

$$y = B + Cx + Dz \quad (7)$$

Os parâmetros y , x , z , B , C e D da Eq. (7) são definidos como: $y = \ln \{-1 / (m_0 - m_t)\} X [dm/dt]$, $x = 1/RT$, $z = \ln [(m - m_f) / (m_0 - m_f)]$, $B = \ln A$, $C = -E_a$, $D = n$, m = massa da amostra no tempo t , m_0 = massa inicial da amostra e m_f = massa final da amostra que restou da reação.³⁰

Método de Flynn-Wall-Ozawa

A energia de ativação pode ser calculada pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para o estudo da cinética de degradação com o uso de dados de curvas TG. A vantagem desse método é a determinação da energia de ativação sem que seja necessário conhecer a ordem da reação. Ele assume que a função de grau de conversão $f(\alpha)$ permanece constante para todos os valores de conversão α em diferentes razões de aquecimento β . A partir do gráfico de $\ln(\beta)$ versus $1000/T$ obtém-se a energia de ativação E_a .^{31,32}

Para FWO, emprega-se a Eq. (6) e a aproximação de Doyle³², e o resultado da integração depois de aplicar logaritmos é:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Método de Kissinger

O método de Kissinger assume que o grau de conversão tem valor máximo na temperatura de pico (T_p). Esta hipótese também sugere um ponto constante de conversão (α) em T_p . A equação de Kissinger pode ser escrita matematicamente da seguinte forma²⁸

$$\left[\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right]_{\alpha=\alpha_m} = \frac{E_a\beta}{RT_p^2} + A \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) f'(\alpha_m) = 0 \quad (9)$$

na qual β e R equivale a razão de aquecimento ($K \text{ min}^{-1}$) e constante universal dos gases ($0.008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), respectivamente. Considerando a reação de primeira ordem, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ e $f'(\alpha) = -1$. Após reorganizar e aplicar logaritmos a ambos os membros da Eq. (9) obtém-se:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] \quad (10)$$

Esse método pode ser usado independente do grau de conversão, portanto é necessário conhecer o mecanismo de reação. Um gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T$ fornece E_a e A , a partir da inclinação e ponto de interseção, respectivamente.²⁸

Simulação computacional

Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (MD) estuda o movimento de átomos ou moléculas em função do tempo, ou seja, é uma simulação computacional que obedece às equações de movimento de Newton ao longo do tempo. Pode ser representado matematicamente pela equação abaixo representada:³³

$$\ddot{x}_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (11)$$

em que $\ddot{x}_i(t)$ é a aceleração de um átomo i no tempo t e $F_i(t)$ é a força atuando sobre um átomo i no tempo t .

Neste artigo, as simulações de dinâmica molecular foram realizadas usando o pacote computacional denominado *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS). O LAMMPS foi desenvolvido pelo *Sandia National Laboratory* e encontra-se

disponível como um *software* de código aberto.²⁰ Para a simulação em questão, sistemas contendo 20 moléculas de PFPE, envoltos em quantidade estequiométrica de ar sintético (79% N₂ e 21% O₂), foram criados. Os sistemas foram energeticamente minimizados e posteriormente foi-se utilizado um *ensemble* NVE (Conjunto Microcanônico) para a avaliação do comportamento do sistema com temperatura crescente de 0 a 3500 K durante 50 ps.

Para validar os resultados da energia de ativação encontrados nos dados experimentais (termogravimetria), foram usadas cinco diferentes temperaturas na faixa de temperatura em estudo (1900 K, 2000 K, 2200 K, 2300 K e 2400 K). A análise cinética foi possível porque considerou a decomposição do PFPE como uma reação de primeira ordem, então o número de moléculas de PFPE em cada momento t foi comparado com o número inicial (N_0) dentro da caixa. Dessa forma, cada temperatura forneceu um valor da constante de velocidade (k), que pode ser traçado em relação ao inverso da temperatura. A inclinação da linha obtida é usada para calcular a energia de ativação e a interceptação y leva ao valor do fator de frequência (A) levando-se em consideração a equação de Arrhenius.³⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise térmica

A Figura 2 mostra as curvas TG da amostra da graxa à base de Perfluoropoliéster (PFPE), denominada GFN 2A, produzida pela “Molygrafit Lubrificantes Especiais LTDA” e o grau de conversão da massa inicial da amostra em relação ao aumento controlado da temperatura. As curvas TG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C. De acordo com o fabricante, essa graxa PFPE é insolúvel em água e sua consistência expressa em NLGI (*National Grease Lubricating Institute*) apresenta grau 1 e, conforme orientada pela norma ASTM D445, a viscosidade do óleo base é de 1000 cSt.

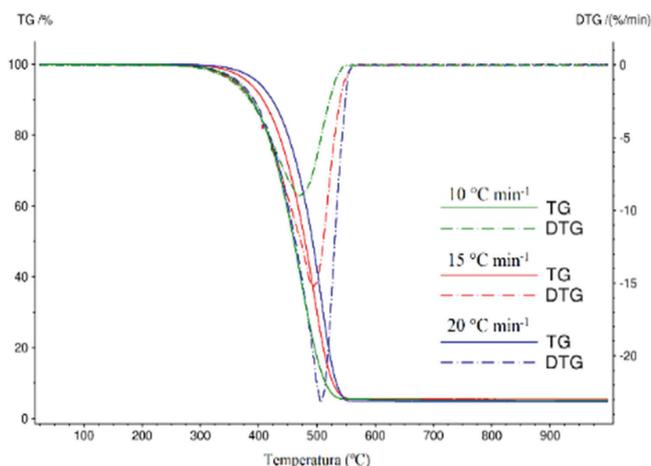


Figura 2. Curvas TG e DTG de amostras de GFN 2A relacionando as porcentagens de conversão em massa utilizada para o estudo cinético do material. Condições da análise: Massa inicial da amostra de 10mg, atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹)

Na Figura 2 verifica-se que as curvas TG de razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C min⁻¹, respectivamente, até a temperatura de 300 °C, não apresentam perda de massa significativa, o que infere que a amostra da graxa PFPE se mantém termicamente estável nessa faixa de temperatura. Entre 300 e 550 °C, as curvas TG com as três razões de aquecimento são características de curvas de perdas de massa em uma única etapa³⁵ e mostram uma perda de massa de 94,24%, aproximadamente. Observa-se também que, para temperaturas maiores

que 550 °C, o ocorre a decomposição total do lubrificante para todas as razões de aquecimento analisadas.³⁶

As curvas DTG para diferentes razões de aquecimento (Figura 2) mostram que há um deslocamento da curva de decomposição térmica da amostra que coincide com os resultados da literatura para a técnica analítica empregada.³⁷ A temperatura inicial de decomposição foi maior na razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Observa-se que a razão de aquecimento é proporcional à temperatura de transição. De acordo com Wendlandt,³⁵ independentemente do intervalo de temperatura para curvas TG, observa-se que a extensão da decomposição é maior em razão de aquecimento menores, visto que a quanto maior a razão de aquecimento, maior será a velocidade da reação. Se a reação envolvida for exotérmica, a temperatura da amostra estará acima da temperatura do forno, e foi demonstrado que a diferença entre a temperatura do forno e a temperatura da amostra é maior quando a reação ocorre em razões de aquecimento superiores.

Conforme a descrição do fabricante sobre o material, uma das vantagens do emprego deste lubrificante consiste na alta viscosidade da graxa PFPE, o que garante bom desempenho mecânico mesmo em condições extremas de pressão e cargas elevadas, ou seja, o filme lubrificante absorve choques mecânicos sem se romper. Uma consideração importante na área lubrificantes é a quantidade de resíduos gerados pela evaporação do lubrificante em condições de trabalho. Esses resíduos dependem da formulação do lubrificante. No caso da graxa PFPE, o teor de resíduo da amostra foi da ordem de 5% da massa inicial, como mostrado na Figura 2. Em casos extremos de decomposição por efeito de temperatura, a falta de resíduo não compromete a operação, permitindo que se execute apenas a reposição do lubrificante. Por outro lado, altas taxas residuais podem interferir diretamente no funcionamento de máquinas e peças não somente por causa da ineficiência do lubrificante, mas também aos produtos de evaporação que podem comprometer a integridade do maquinário e de suas peças.

Método Goldfarb et al. e Duvvuri et al.

Nessa etapa do trabalho foram determinados os parâmetros cinéticos da amostra GFN 2A empregando os métodos isoconversionais e, através do método de Goldfarb et al. e Duvvuri et al., foram determinados os valores médios da energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n) a partir de curvas TG (Figura 2) em cada razão de aquecimento da decomposição de amostra da graxa PFPE. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. O valor de E_a nesse método variou de 89,9 a 104 kJ mol⁻¹.

Tabela 1. Dados cinéticos para amostra GFN 2A pelo método Goldfarb et al. e Duvvuri et al.

| β (°C min ⁻¹) | E_a (kJ mol ⁻¹) | A ($\times 10^7$ min ⁻¹) | n |
|---------------------------------|-------------------------------|---|---------------|
| 10 | 89,9 ± 0,6 | 3,9 ± 0,4 | 0,778 ± 0,008 |
| 15 | 98,2 ± 0,9 | 17 ± 3 | 0,7987 ± 0,01 |
| 20 | 104 ± 1 | 43 ± 9 | 0,6663 ± 0,01 |

Método de Flynn-Wall-Ozawa

Numa segunda etapa, aplicou-se o método cinético de FWO para curvas TG e foram determinadas a E_a e A com base na norma ASTM E1641-16.³⁸ Foram coletados dados de perda de massa em função da temperatura (α) de 10,0%; 15,0%; 20,0%; 25,0%; 30,0%; 35,0%; 40,0%; 50,0%; 60,0% e 70,0% (Figura 3). A partir dos valores obtidos, foram plotadas as curvas do log β (razão de aquecimento) versus 1/T (Figura 4), da inclinação angular das curvas. O método cinético empregado permitiu a determinação dos valores da E_a e A . Portanto, os parâmetros cinéticos foram determinados considerando-se toda

faixa de temperatura de degradação térmica da amostra, conforme os resultados apresentados na Tabela 2.

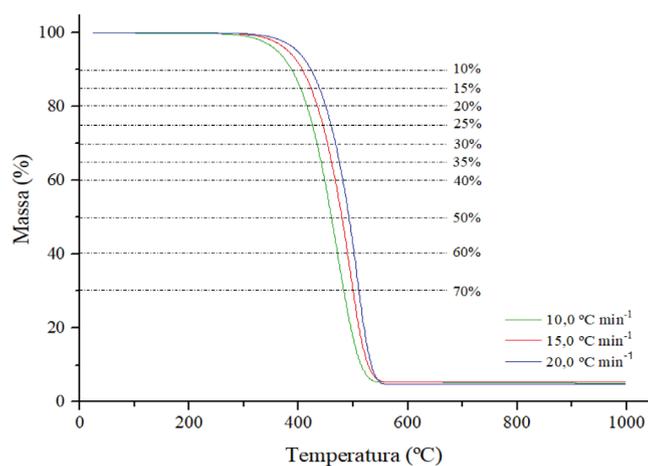


Figura 3. Curvas TG da amostra do GFN 2A em função da porcentagem de perda em massa "α" utilizada para o estudo cinético do material

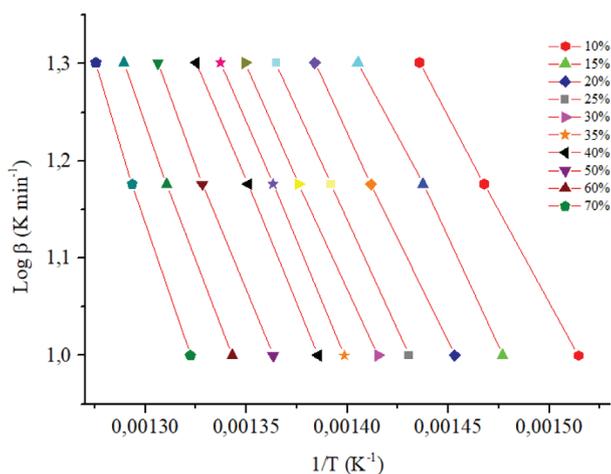


Figura 4. Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para as porcentagens de perda em massa "α" fixada para o GFN 2A

Tabela 2. Dados cinéticos para cada α da amostra GFN 2A pelo método de Flynn-Wall-Ozawa

| % Degradado | E_a (kJ mol ⁻¹) | A (min ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 10 | 63,54 ± 0,04 | (1,8 ± 0,1) × (×10 ⁴) |
| 15 | 70,9 ± 0,2 | (7,5 ± 0,5) × (×10 ⁴) |
| 20 | 73,4 ± 0,1 | (31 ± 2) × (×10 ⁴) |
| 25 | 77,94 ± 0,01 | (11,7 ± 0,8) × (×10 ⁵) |
| 30 | 77,3 ± 0,1 | (47 ± 3) × (×10 ⁴) |
| 35 | 84,4 ± 0,1 | (49 ± 3) × (×10 ⁵) |
| 40 | 85,7 ± 0,1 | (58 ± 4) × (×10 ⁵) |
| 50 | 90,7 ± 0,2 | (22 ± 1) × (×10 ⁶) |
| 60 | 96,8 ± 0,1 | (84 ± 6) × (×10 ⁶) |
| 70 | 112,3 ± 0,2 | (25 ± 2) × (×10 ⁸) |

Matematicamente, a regressão linear das retas correspondentes as perdas em massa da amostra obtiveram coeficientes de correlação linear no intervalo de 0,997 - 0,999 (Tabela 2), o que corrobora sobre a respeito da precisão dos dados obtidos na termogravimetria. A

Figura 4 trata do mecanismo cinético de decomposição do material, em que se observa o paralelismo entre as retas, indicando que as energias de ativação são próximas em diferentes conversões e, conseqüentemente, implica a possibilidade de um único mecanismo de reação (ou a unificação de múltiplos mecanismos de reação). Portanto, presume-se que ocorre apenas uma forma de quebra molecular. Isto garante que se houver quebra, os produtos desta decomposição serão sempre os mesmos.^{39,40} O valor para a E_a em FWO variou de 63,54 a 112,3 kJ mol⁻¹. Desse modo, foi traçada a curva de E_a em função de α (Figura 5) para prever o valor máximo de E_a necessário à reação de decomposição térmica da amostra.

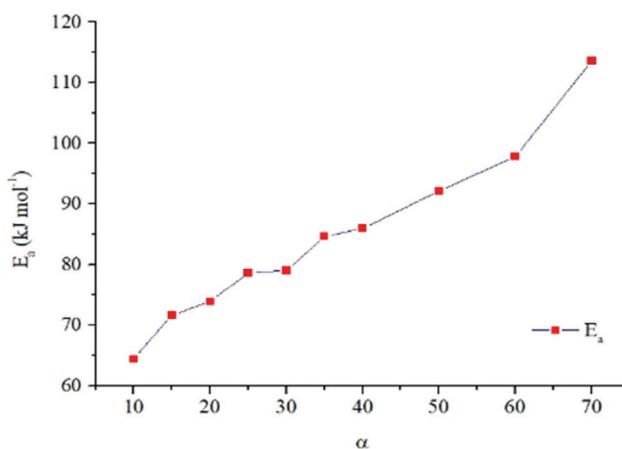


Figura 5. Curva da E_a em função de α da amostra GFN 2A

Na Figura 5, observa-se que energia de ativação (E_a) variou de 64 a 114 kJ e que os valores máximos são apresentados no final do processo de decomposição (Figura 5). Ainda é possível notar certa dependência da E_a com o grau de conversão (α), indicando também a possibilidade da graxa PFPE decompor-se em um único mecanismo de reação.

Método de Kissinger

No método de Kissinger foi considerada a temperatura de pico da fase exotérmica de decomposição (T_p) da amostra da graxa lubrificante a base de PFPE, medida a partir de cada razão de aquecimento correspondente as principais etapas da decomposição térmica. Os dados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Temperatura de pico da fase exotérmica da curva TG de cada razão de aquecimento para amostra GFN 2A

| β (°C min ⁻¹) | T_p (°C) |
|---------------------------|------------|
| 10 | 470,48 |
| 15 | 493,95 |
| 20 | 506,57 |

Com os dados da Tabela 3 foi gerada a curva $\ln(\beta/T_p^2) \times 1/T_p$ (Figura 6) e a partir da regressão linear obtém-se os parâmetros cinéticos da energia de ativação e o fator pré-exponencial da amostra GFN 2A, apresentados da Tabela 4.

Conclusões da Análise Térmica

As curvas TG permitiram obter a energia de ativação necessária para o início da decomposição do lubrificante por meio de três métodos isoconversionais, os quais comprovaram a estabilidade térmica do material. Como estes métodos são baseados em equações

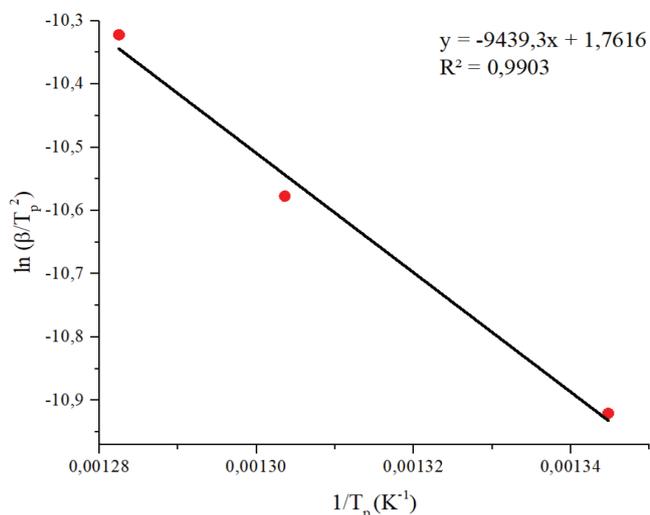


Figura 6. Plot de Kissinger para amostra GFN 2A: $\ln(\beta/T_p^2) \times 1/T_p$ (K)

Tabela 4. Dados cinéticos para amostra GFN 2A pelo método Kissinger

| E_a (kJ mol ⁻¹) | A ($\times 10^4$ min ⁻¹) |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| 78 ± 8 | 5 ± 7 |

aproximadas da integral de Arrhenius, existe uma relação linear entre a forma logarítmica do grau de conversão em função da temperatura, ou seja, esses métodos são baseados em aproximações e, portanto, influenciam significativamente na imprecisão dos cálculos.⁴¹ Desse modo, usam-se dois ou mais métodos cinéticos para a corroboração dos resultados obtidos, além de compreender melhor a natureza de decomposição térmica da graxa em estudo.

O método Goldfarb *et al.* e Duvvuri *et al.* permitiu calcular a E_a e A para cada razão de aquecimento nas curvas TG de forma contínua e a ordem de reação. No método de Flynn-Wall-Ozawa, os valores foram determinados com base na variação da massa em função da temperatura. A vantagem do método de FWO em relação aos outros métodos é o fato de admitir a perda de massa do material em toda faixa de temperatura de decomposição. Além disso, permite analisar o mecanismo do material numa faixa de temperatura. No caso da graxa em estudo foi observado o mesmo comportamento cinético durante toda a decomposição, notado principalmente pelo paralelismo das retas (Figura 4). Os resultados de FWO mostraram que a graxa PFPE possui um único mecanismo de reação.

Na análise termogravimétrica, observou-se que o lubrificante PFPE é termicamente estável até 300 °C. Os resultados dos parâmetros cinéticos encontrados em Goldfarb *et al.* e Duvvuri *et al.* e Flynn-Wall-Ozawa obtiveram valores na mesma ordem de grandeza, entre 89,9 a 112,3 kJ mol⁻¹. No entanto, o valor em Kissinger foi menor em relação aos valores calculados nos outros dois métodos, de 78 kJ mol⁻¹. Apesar de Kissinger ser mais prático e rápido, os cálculos deste método compreendem apenas as temperaturas no pico de decomposição da fase exotérmica em cada razão de aquecimento. Os resultados provenientes da análise térmica estão dentro dos valores encontrados na literatura (60 a 130 kJ mol⁻¹),^{11,12,14,42-44} para a decomposição térmica de lubrificantes à base de PFPE.

Simulação Computacional

Dinâmica Molecular

Existem cinco espécies diferentes de PFPE, cada tipo contém carbono, átomos de oxigênio e flúor, diferindo-se quanto às estruturas moleculares que resultam da combinação entre os átomos destes

elementos. Essas diferenças influenciam significativamente nas propriedades de lubrificidade quando submetidos a baixas temperaturas, influenciando também nos índices de viscosidade e volatilidade de líquidos. Do ponto de vista da estrutura, os líquidos PFPE dividem-se em estruturas lineares ou ramificadas.⁴⁵

Kamei *et al.*⁷ aplicaram dinâmica molecular no estudo de vários arranjos estruturais do mesmo composto de perfluoropoliéter com intuito de investigar o comportamento dinâmico sob condições de cisalhamento e pressão constante, como também avaliar a interferência da temperatura no comportamento deste lubrificante. As simulações consistiram em três tipos de estruturas moleculares de PFPE, duas com estruturas lineares, $-(CF_2CF_2CF_2O)_n-$ e $-(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_m-$, denominadas, respectivamente, como D e FZ e a terceira molécula, denominada K, possui estrutura ramificada $(-CF(CF_3)CF_2O)_n-$.⁷ A estrutura ramificada estudada por Kamei *et al.*⁷ foi a mesma estudada neste trabalho e refere-se ao óleo base PFPE usado na graxa lubrificante GFN 2A.

Na simulação de dinâmica molecular, a decomposição térmica do PFPE foi analisada através do pacote computacional LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) numa faixa de temperatura de 0 a 3500 K em 50 ps. A molécula de PFPE selecionada na simulação foi a mesma do óleo base empregado na graxa lubrificante deste artigo, referente à estrutura $(-CF(CF_3)CF_2O)_n-$. A Figura 7 mostra o resultado da simulação, indicando as principais espécies químicas envolvidas nos resultados da decomposição térmica do PFPE.

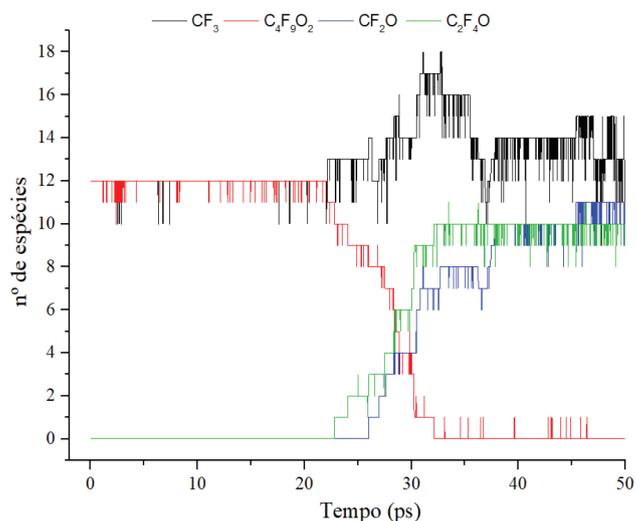


Figura 7. Simulação da decomposição térmica do PFPE realizada no LAMMPS. Condições da análise: Faixa de temperatura 0 a 3500 K, processo de 50 ps sob atmosfera de ar sintético

Foi observado que as propriedades lubrificantes mudam de acordo com a estrutura molecular do PFPE (linear ou ramificada). Essas diferenças são explicadas devido à capacidade de resistir à tensão de cisalhamento entre lâminas do lubrificante sendo esta capacidade controlada pelas propriedades do mesmo. A molécula rígida acumula tensão de cisalhamento, resultando no aumento do coeficiente de atrito, enquanto a molécula flexível dispersa a tensão de cisalhamento e, consequentemente, diminui o coeficiente de atrito. Quanto à exposição do lubrificante PFPE a temperaturas mais elevadas, notou-se que as moléculas flexíveis proporcionam maior estabilidade numa ampla faixa de temperaturas.⁷

De acordo com a Figura 7, observa-se que a molécula PFPE, ao se decompor termicamente, apresenta as principais espécies geradas no processo, sendo estas, CF_3 e $C_4F_9O_2$. Com o aumento da

temperatura, há um desprendimento do material e a fragmentação em espécies menores a partir da ruptura de ligações entre átomos da estrutura do PFPE. Depois de 22 ps, observa-se o aumento da espécie CF_3 e a decaimento do $C_4F_9O_2$, como também a formação de novos produtos (C_2F_4O e CF_2O). A partir de 37 ps o sistema atinge o equilíbrio químico.

Para a validação dos resultados cinéticos encontrados nos dados experimentais, foram usadas cinco diferentes temperaturas da simulação realizada no LAMMPS. Os parâmetros cinéticos da energia de ativação e o fator pré-exponencial do PFPE foram obtidos a partir da curva $\ln K \times 1/T_p$ (Figura 8). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

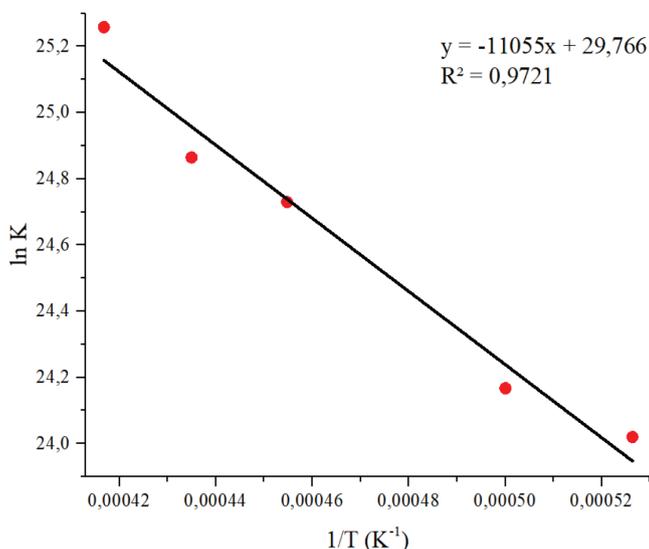


Figura 8. Plot de Arrhenius de PFPE para cinco temperaturas na simulação de decomposição do LAMMPS

Tabela 5. Dados cinéticos para amostra GFN 2A pela simulação LAMMPS

| E_a (kJ mol ⁻¹) | A ($\times 10^{12}$ min ⁻¹) |
|-------------------------------|--|
| 92 ± 9 | 8 ± 4 |

Como esperado da equação de Arrhenius ($\ln k$ versus $1/T$), a constante de taxa diminui linearmente à medida que a temperatura aumenta.³⁴ O valor da energia de ativação e fator pré-exponencial foi de 92 kJ mol⁻¹ e 8×10^{12} min⁻¹, respectivamente.

O tempo total de cada simulação dinâmica molecular no LAMMPS foi de 2 horas e 25 minutos. O valor da energia total do PFPE liberada no processo foi de 73,71 kJ mol⁻¹, estando o comportamento da estabilidade térmica condizente com os parâmetros cinéticos encontrados na análise térmica. É importante destacar que os dados da análise térmica são da composição da graxa PFPE e a simulação refere-se apenas à estrutura do polímero base. Como a amostra da graxa lubrificante objeto deste estudo possui 90-98% (m/m) de óleo PFPE em sua formulação, é possível inferir que suas propriedades físico-químicas influenciam diretamente na estabilidade térmica do material.

CONCLUSÕES

Os dados de decomposição térmica na simulação (LAMMPS) foram consistentes com os resultados experimentais da análise térmica (termogravimetria), de modo que foi possível avaliar as propriedades físico-químicas da graxa à base de perfluoropolíéter (PFPE). As curvas TG mostraram que essa graxa PFPE é termicamente estável até

a temperatura de 300 °C. Através dos modelos cinéticos de Goldfarb et al. e Duvvuri et al., Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger, calculou-se a energia de ativação da decomposição térmica do material, com valores entre 63,54 a 112,3 kJ mol⁻¹. Como a graxa PFPE em estudo possui 90-98% (m/m) de óleo PFPE em sua formulação, a energia de ativação dada na simulação é próxima do esperado, com valor de 92 kJ mol⁻¹. Dessa forma, os resultados apontam que a graxa PFPE possui uma boa estabilidade térmica e suas aplicações são promissoras para operar a altas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica; EDF Norte-Fluminense; Avibras Indústria Aeroespacial S. A.; Molygrafit Indústria e Comércio.

REFERÊNCIAS

- Pirro, D. M.; Wessol, A. A.; *Lubrication Fundamentals Second Edition, Revised and Expanded*, Marcel Dekker: New York, 2001, cap.11.
- Yokoyama, F.; *J. Phys. Sci. Appl.* **2014**, *4*, 516.
- De Laurentis, N.; Kadiric, A.; Lugt, P.; Cann, P.; *Tribol. Int.* **2016**, *94*, 624.
- Sloman, E.; *Plant Engineer's Reference Book*, Butterworth-Heinemann: Oxford, 2002.
- Yonggang, M.; Jie, Z.; *Tribol. Int.* **1998**, *31*, 619.
- Yang, J.; Liu, Y.; Ye, Z.; Yang, D.; He, S.; *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 139.
- Kamei, D.; Zhou, H.; Suzuki, K.; Konno, K.; Takami, S.; Kubo, M.; Miyamoto, A.; *Tribol. Int.* **2003**, *36*, 297.
- Ohana, T.; Suzuki, M.; Nakamura, T.; Tanaka, A.; Koga, Y.; *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 2211.
- Takahashi, K.; Shitara, Y.; Kaimai, T.; Kanno, A.; Mori, S.; *Tribol. Int.* **2010**, *43*, 1577.
- Jiang, B.; Keffer, D. J.; Edwards, B. J.; *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 787.
- Gagnon, D.; Braunovic, M.; *Proceedings of the Forty-Eighth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, Orlando, **2002**, p. 273.
- Kaldonski, T. J.; Cudzilo, S.; *Solid State Phenom.* **2015**, *220–221*, 218.
- Keating, M. Y.; Howell, J. L.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106*, 213.
- Stirniman, M. J.; Falcone, S. J.; Marchon, B. J.; *Tribol. Lett.* **1999**, *6*, 199.
- Stirniman, M. J.; Falcone, S. J.; *Tribol. Lett.* **2000**, *8*, 171.
- Beltrán, M. I.; García, J. C.; Marcilla, A.; Hidalgo, M.; Mijangos, C.; *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 65.
- Jayadas, N. H.; Nair, K. P.; *Tribol. Int.* **2006**, *39*, 873.
- Rezasoltani, A.; Khonsari, M. M.; *Tribol. Int.* **2017**, *109*, 541.
- American Society for Testing and Materials; *Standard E1131-08 Standard Test Methods for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. 2012.
- <https://lammps.sandia.gov/>, acessada em julho 2019.
- Rincón, M. C.; Kim, H.; Cherukara, M.; Guzmán, D.; Strachan, A.; *NCN - nanoHUB* **2013**, *11*, 15002.
- Li, B.; Wong, C. H.; *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 6008.
- Li, B.; Wong, C. H.; *Tribol. Lett.* **2014**, *55*, 303.
- Yi, T.; Ramasamy, U. S.; Lichter, S.; Martini, A.; *Tribol. Lett.* **2014**, *54*, 119.
- Dai, X.; Li, H.; Shen, S.; Wu, S.; *IEEE Trans. Magn.* **2016**, *53*.
- Nath, S. K. D.; Wong, C. H.; *J. Nanotechnol.* **2014**, *2014*.
- Vyazovkin, S.; Chrissa, K.; Laura, M.; Lorenzo, D.; Koga, N.; Pijolat, M.; Roduit, B.; Sbirrazzuoli, N.; Josep, J.; *Termochim. Acta* **2014**, *590*, 1.
- Fernandez, A.; Mazza, G.; Rodriguez, R.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 404.
- Soria-Verdugo, A.; Goos, E.; García-Hernando, N.; Riedel, U.; *Algal Res.* **2018**, *32*, 11.

30. Kalita, P.; Mohan, G.; Pradeep Kumar, G.; Mahanta, P.; *J. Renewable Sustainable Energy* **2009**, *1*, 023109.
31. Parcheta, P.; Koltsov, I.; Datta, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *151*, 90.
32. Wang, H.; Yang, J.; Long, S.; Wang, X.; Yang, Z.; Li, G.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *83*, 229.
33. Seo, Y. W.; *Tese de Doutorado*, University of California, United States, 2017.
34. Gonçalves, R. F. B.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F.; *Quim. Nova*, **2018**, *41*, 507
35. Wendlandt, W. W. M.; *Thermal Analysis*, 3^a ed., Wiley Interscience: Hoboken, 1986.
36. Lopes, F. C. R.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2016.
37. Mani, T.; Murugan, P.; Abedi, J.; Mahinpey, N.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88*, 952.
38. American Society for Testing and Materials; *Standard E1641-16 Standard Test Methods for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method*. 2016.
39. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 90.
40. Ogah, A. O.; Englund, K. R.; *Int. J. Chem. Mater. Res.* **2016**, *4*, 10.
41. Pérez-Maqueda, L. A.; Sánchez-Jiménez, P. E.; Criado, J. M.; *Int. J. Chem. Kinet.* **2005**, *37*, 658.
42. Corti, C.; Savelli, P.; *J. Synth. Lubr.* **1993**, *9*, 311.
43. Guerre, M.; Taplan, C.; Nicolay, R.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13272.
44. Jones, P. M.; Li, L.; Hsia, Y.; *Am. Soc. Mech. Eng.* **2003**, *9*.
45. Kaldowski, T. J., Gryglewicz, Ł., Stańczyk, M., & Kaldowski, T.; *Journal of KONES* **2011**, *18*, 199.