



UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" GALAȚI
FACULTATEA DE MECANICĂ



DOMENIUL FUNDAMENTAL: *ȘTIINȚE INGINEREȘTI*
DOMENIUL DE DOCTORAT: *INGINERIE MECANICĂ*

Rezumatul tezei de doctorat:

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPORTĂRII
REOLOGICE ȘI TRIBOLOGICE A UNOR
LUBRIFIANȚI BIODEGRADABILI
PE BAZĂ DE ULEIURI VEGETALE**

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Prof.dr.ing. Ioan ȘTEFĂNESCU

DOCTORAND:
Ing. Liviu Cătălin ȘOLEA

Galați - 2013



ROMÂNIA
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

C 4168/03.07.2013

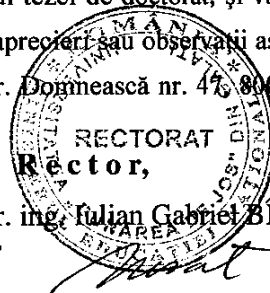
C ă t r e

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că în data de _____, ora _____, în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **”CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPORTĂRII REOLOGICE ȘI TRIBOLOGICE A UNOR LUBRIFIANȚI BIODEGRADABILI PE BAZĂ DE ULEIURI VEGETALE”**, elaborată de domnul/doamna **SOLEA LIVIU-CĂTĂLIN**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie mecanică**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.ing. Ioan ȘTEFĂNESCU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Dumitru OLARU
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași |
| 4. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Dan SĂVESCU
Universitatea TRANSILVANIA din Brașov |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Lorena DELEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 6. Referent oficial | Conf.univ.dr.chim. Gheorghe ZGHEREA
<i>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați</i> |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.



Prof. univ. dr. ing. **Julian Gabriel BIRSAN**

CUPRINS

	Pag.
Cuprins	I
Capitolul 1 – Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea lubrifianților ecologici pe bază de uleiuri vegetale	1
1.1. Considerații generale	1
1.2. Comparație între lubrifianții biodegradabili	3
1.3. Proprietăți fizico-chimice ale uleiurilor vegetale care fac obiectul acestui studiu.....	4
1.4. Studii reologice asupra uleiurilor vegetale	6
1.5. Studii tribologice asupra uleiurilor vegetale	7
1.6. Direcții de cercetare	7
Capitolul 2 – Rezultate experimentale privind comportarea reologică a unor uleiuri vegetale	9
2.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate	9
2.2. Studiul reologic al uleiurilor vegetale neoxidate	10
2.2.1. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare	10
2.2.2. Variația vâscozității dinamice cu temperatura	11
2.2.3. Determinarea ecuațiilor care descriu evoluția vâscozității dinamice în funcție de viteza de forfecare și temperatură	14
2.3. Studiul vâscozității dinamice a uleiurilor după oxidare	16
2.3.1. Uleiul de măsline	16
2.3.2. Uleiul de porumb	20
2.3.3. Uleiul de rapiță	24
2.3.4. Uleiul de soia	27
2.4. Sinteza datelor experimentale privind comportarea reologică a uleiurilor vegetale oxidate	31
2.5. Concluzii privind comportarea reologică a uleiurilor vegetale analizate.....	33
Capitolul 3 – Rezultate experimentale privind comportarea tribologică a unor uleiuri vegetale	34
3.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate	34
3.2. Determinarea regimului de lubrifiere pentru contactul punctual	37
3.2.1. Identificarea regimurilor de lubrifiere.....	37
3.2.2. Calculul grosimii minime a filmului de lubrifiant.....	38
3.3. Rezultate experimentale privind comportarea tribologică	39
3.3.1. Uleiul de măsline	39
3.3.2. Uleiul de soia	44
3.3.3. Uleiul de porumb	46
3.3.4. Uleiul de rapiță	48
3.4. Sinteza datelor experimentale privind comportarea tribologică a uleiurilor vegetale analizate	50
3.5. Concluzii privind comportarea tribologică a uleiurilor vegetale analizate	54

	Pag.
Capitolul 4 – Rezultate privind testarea inflamabilității uleiurilor vegetale pe suprafețe calde	55
4.1. Introducere, echipamentul pentru testarea inflamabilității pe suprafețe calde și metodologia de testare.....	55
4.2. Rezultate și discuții	56
4.3. Concluzii	60
Capitolul 5 – Studii spectrofotometrice ale uleiurilor vegetale	62
5.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate	62
5.2. Studiul spectrofotometric și analiza proprietăților de culoare a uleiurilor vegetale.....	62
5.3. Concluzii asupra studiilor spectrofotometrice a uleiurilor vegetale analizate	66
Capitolul 6 – Concluzii și contribuții personale	67
6.1. Concluzii finale	67
6.2. Contribuții personale	68
Bibliografie	70
Lista lucrărilor rezultate în urma cercetărilor efectuate pentru elaborarea tezei de doctorat	75

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA LUBRIFIANȚILOR ECOLOGICI PE BAZĂ DE ULEIURI VEGETALE

1.1. Considerații generale

Lubrifiantul este orice substanță interpusă între două suprafețe cu scopul de a reduce frecarea și/sau uzura dintre ele. Lubrifiantul reprezintă un corp interpus între suprafețele cuplei de frecare. Acesta poate fi prezent în mod natural sau poate fi adus intenționat în scopul micșorării frecării și uzurii și/sau pentru evacuarea căldurii generate prin frecare, [Crudu I, 1985; Crudu I, 2008; O'Connor J.J, 1968; Stachowiak G.W, 1993; Ștefănescu I, 2008; Stepina V, 1992]. Din punct de vedere al originii, există lubrifianți minerali, sintetici și lubrifianți de origine vegetală sau animală [Olaru D, 2002; Pascovici M.D, 2001].

Până în secolul al XIX-lea, componentele de bază utilizate la fabricarea lubrifianților au fost uleiurile vegetale și grăsimile animale. Acestea erau compatibile cu mediul înconjurător și biodegradabile. Astfel, încă din anul 2500 î.C., egiptenii au constatat că uleiul vegetal reducea frecarea dacă era aplicat sub tălpiile săniilor care transportau pietre grele pentru construcția piramidelor. Și în perioada greco-romană se foloseau uleiurile vegetale pentru reducerea frecării. În țările sudice se foloseau uleiurile de mac sau măslina, în timp ce în regiunile nordice se folosea uleiul de rapiță [Hohn B.R, 1999; Ștefănescu I, 2003].

În prezent, 50% din toți lubrifianții utilizați în întreaga lume sfârșesc în mediu, prin pierdere totală, volatilitate sau accidente majore. Înainte de anul 2000, 95% din aceste materiale de ungere erau bazate pe uleiuri minerale. Datorită ecotoxiciții și a biodegradabilității scăzute, acestea constituie o amenințare considerabilă pentru mediu, cu toate că sunt lubrifianți eficienți și cu proprietăți tribologice bune [Schneider M, 2002].

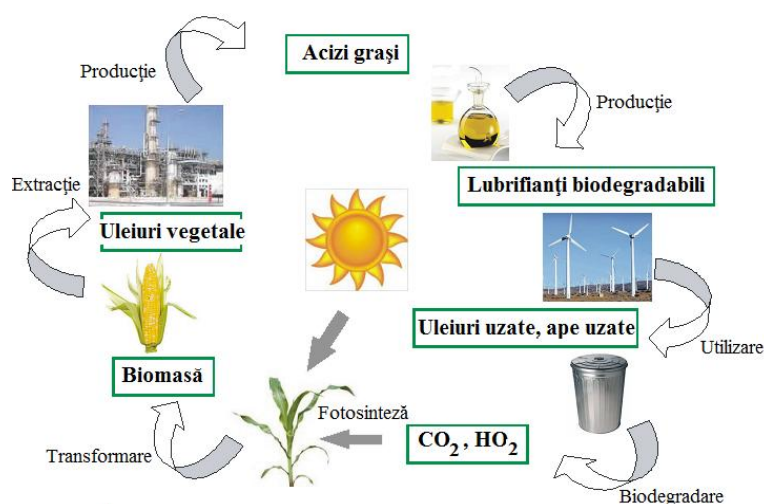


Fig. 1.1. Ciclul de viață a lubrifianților obținuți din uleiuri vegetale [Gülsüm P, 2008]

Biodegradarea este procesul prin care un produs (ulei vegetal, ulei mineral etc.) este transformat, în condiții de degradare microbiologică (agenți biologici), în produse acceptabile mediului înconjurător, ca: apă, CO₂ și biomasă (fig. 1.1). Rapiditatea degradării depinde de distribuția de substanță pe suprafață, cantitatea și tipul bacteriilor, cantitatea de oxigen, temperatura ambiantă, umiditatea, lumina, pH-ul și alte condiții [Schneider M, 2002; Murr T, 1998; Gülsüm P,

2008]. Descompunerea biologică a lubrifianților biodegradabili se face aerob (cu oxigen, fig. 1.2.a) și anaerob (fără oxigen, fig. 1.2.b). Algele, unele plante, bureții, ciupercile și chiar purcii de baltă, în reacții cu oxigenul și sărurile, pot favoriza apariția descompunerilor biologice [Murr T, 1998].

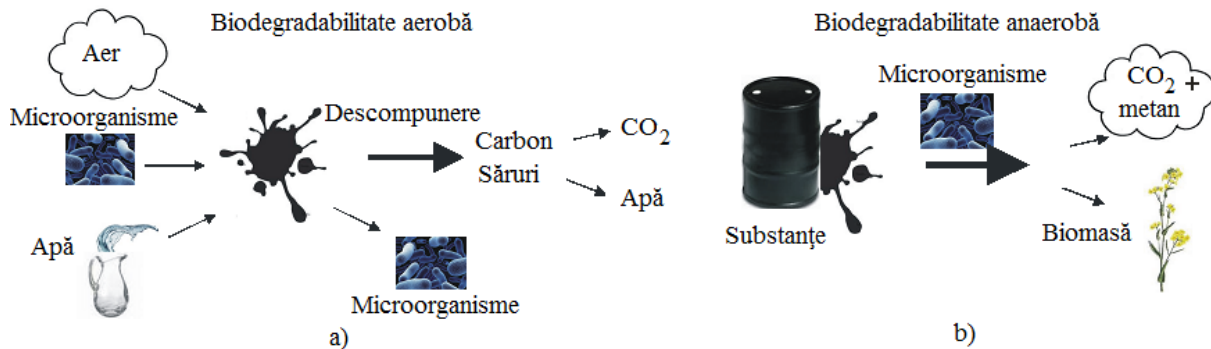


Fig. 1.2. Descompunerea biologică a lubrifianților biodegradabili [Murr T, 1998]

Avantajele ecologice ale lubrifianților biodegradabili față de lubrifianții pe bază de uleiuri minerale constau într-o biodegradabilitate rapidă și valori mici de toxicitate. În general, ca uleiuri de bază pentru lubrifianții biodegradabili se pot utiliza: poliglicolii, uleiurile esterice sintetice și uleiurile vegetale [Ștefănescu I, 2004]. Folosirea lubrifianților rapid biodegradabili prezintă atât un avantaj ecologic, cât și unul economic. Din păcate, prezența pe piață a acestor materiale este relativ scăzută. Consumul lubrifianților biodegradabili în Europa, în procente din consumul total de lubrifianți se prezintă în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Consumul de lubrifianți biodegradabili în Europa, în procente din consumul total [Schneider M, 2002]

Țara	Germania	Franța	UK	Benelux	Scandinavia	Italia	Austria
2000	4,0	0,1	0,2	2,9	9,0	1,3	5,7
2006	15,1	0,3	0,4	4,9	10,8	2,0	8,4

Din cauza problemelor ecologice și din cauza legilor din ce în ce mai restrictive cu privire la protejarea mediului, a luat naștere o cerință pronunțată pentru lubrifianți „prietenoși” față de mediu, cu impact negativ cât mai scăzut. În acest context, lubrifianții obținuți pe bază de uleiuri vegetale sunt în atenția tribologilor, avantajele lor principale fiind sursa relativ inepuizabilă, non-toxicitatea și biodegradabilitatea [Gebig F.A, 2002; Ștefănescu I, 2004; Vizintin J, 2003; Hayder A.A, 2011]. Problema este că, pe lângă aceste avantaje, dezavantajele nu sunt nici ele de neglijat: slabe proprietăți lubrifiante, instabilitate la oxidare.

În figura 1.3 este prezentată producția la nivel mondial a uleiurilor vegetale în anul 2010, iar în graficele reprezentate în figurile 1.4 și 1.5 s-au reprezentat evoluțiile consumurilor (alimentar și industrial) ale principalelor uleiuri vegetale la nivel mondial, cuprinzând perioada 1995-2008.

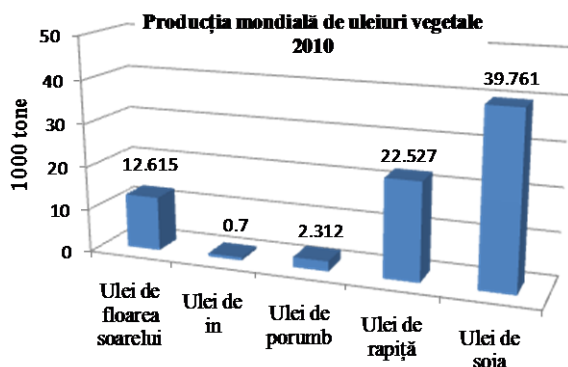


Fig. 1.3. Producția mondială de uleiuri vegetale [Penciu S, 2012]

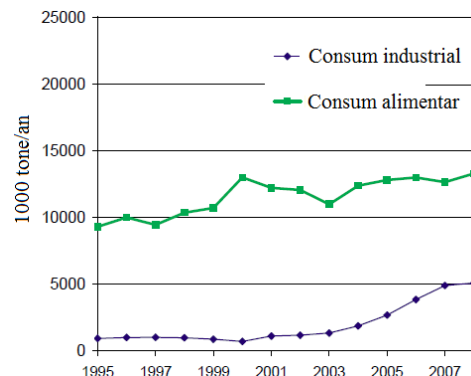


Fig. 1.4. Consumul mondial de ulei de rapiță [Rosillo-Calle F, 2009]

Cea mai importantă creștere a consumului în scop industrial o are uleiul de palmier, urmat apoi de uleiul de rapiță și, în final, de uleiul de soia.

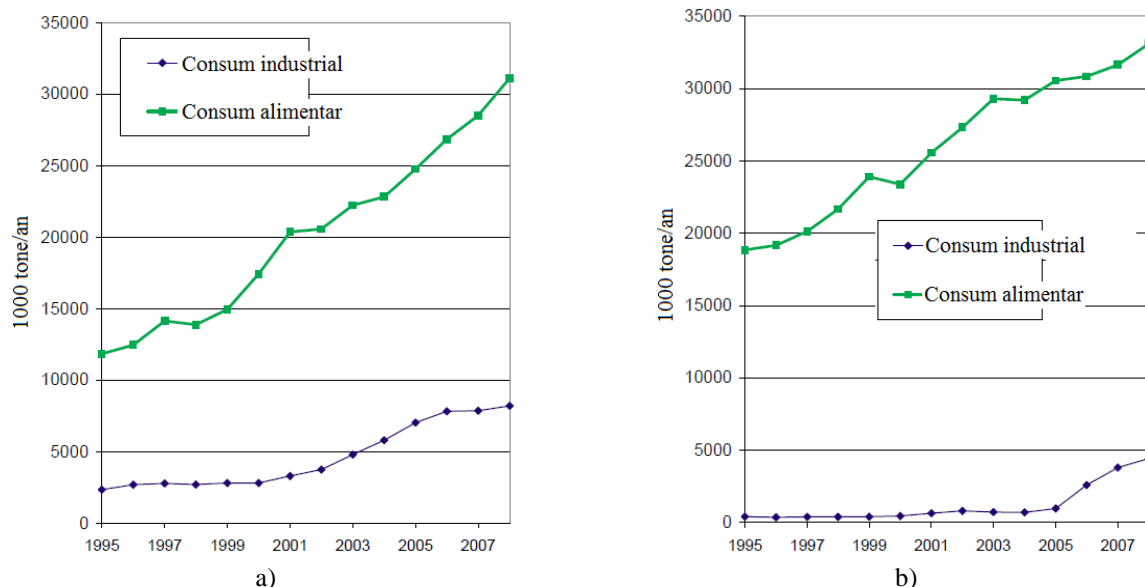


Fig. 1.5. Evoluția consumului mondial de ulei de palmier (a) și a uleiului de soia (b) [Rosillo-Calle F, 2009]

Producția de uleiuri vegetale din țara noastră este redată în tabelul 1.2.

Tabel 1.2. Producția de uleiuri vegetale în România [tone] [Penciu S, 2012]

	2006	2007	2008	2009	2010
Ulei de floarea-soarelui	331.400	256.956	173.176	241.027	197.250
Ulei de soia	45.600	48.136	29.704	6.385	2.435
Ulei de rapiță	16.688	16.256	88.57	74.298	69.100
Ulei de porumb	500	500	500	500	500
Ulei de in	123	141	61	214	489

Domeniile tehnice de utilizare a uleiurilor vegetale sunt prezentate în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Domenii de utilizare a unor uleiuri vegetale [Panțuru D, 1994]

Ulei	Domenii de utilizare
Ulei de rapiță	Ungerea mecanismelor greu solicitate, care funcționează la viteze mari, a garniturilor de pistoane, aplicații în medicină, în industria textilă, dar și ca ulei de bază în rețete de unsori.
Ulei de ricin	Ungerea mașinilor cu viteze mari și temperaturi ridicate, lubrifianț și agent de răcire la prelucrarea materialelor metalice (și sub formă de emulsii), aplicații în industria textilă și de pielărie, la fierăstraiele cu lanț din industria lemnului. La motoarele navale, uleiul este ars împreună cu combustibilul, rezultatul fiind mai puțin poluant.
Ulei de măsline	Lubrifierea mecanismelor fine.
Ulei de soia	Component în săpunuri și unsori.
Ulei de floarea soarelui	Produse cu destinație industrială, după hidrogenare. Component al unor săpunuri și unsori tehnice.
Ulei de bumbac	Utilizat la fabricarea unsoarelor cu calciu.
Ulei de in	Lubrifianț și agent de răcire (mai ales sub formă de emulsii) în unele tehnologii de prelucrare a metalelor.

1.2. Comparație între lubrifianții biodegradabili

Performanțele uleiurilor biodegradabile sunt comparabile, în unele cazuri sunt chiar mai bune decât ale uleiurilor minerale utilizate pentru aceleași aplicații (tabelul 1.4 și figura 1.6).

Tabelul 1.4. Proprietăți ale uleiurilor biodegradabile și ale uleiurilor minerale [Gülsüm P, 2008]

Proprietăți	Uleiuri minerale	Glicoli	Uleiuri vegetale	Esteri sintetici
Densitatea la 20°C [kg/m ³]	880	1100	940	930
Indice de vâscozitate	100	100...200	100...200	120...220
Stabilitatea la forfecare	Bună	Bună	Bună	Bună
Punct de curgere [°C]	-15	-40...+20	-20...+10	-60...-20
Comportare la temperaturi joase	Bună	Foarte bună	Slabă	Foarte bună
Miscibilitatea cu uleiurile minerale	-	Nemiscibile	Bună	Bună
Solubilitate în apă	Insolubile	Foarte bună	Insolubile	Insolubile
Biodegradabilitatea (CEC) [%]	10...30	10...90	70...100	10...100
Stabilitatea la oxidare	Bună	Bună	Medie	Bună
Stabilitatea hidrolitică	Bună	-	Slabă	Medie

Unele uleiuri vegetale au un indice de vâscozitate mare (≈ 200), onctuozitate foarte bună și protecție împotriva uzării, volatilitate scăzută, compatibilitate cu mulți aditivi și uleiuri minerale. Dar toate sunt complet biodegradabile, ecotoxicitatea este foarte redusă și resursele sunt regenerate anual. Totuși, uleiurile vegetale convenționale (netratate) conțin o mare cantitate de hidrocarburi nesaturate care cresc tendința de oxidare și limitează utilizarea lor în aplicații cu performanțe mai ridicate. Mai au și alte dezavantaje majore: comportarea slabă la temperaturi joase și o slabă stabilitate hidrolitică [Stachowiak G.W, 2005].

La temperaturi ridicate, uleiurile vegetale se descompun formând acizi grași care atacă suprafețele de frecare [Gülsüm P, 2008]. În prezența aerului sunt sicative, rezultând o peliculă subțire și rezistentă, care se îndepărtează greu de pe suprafețe.

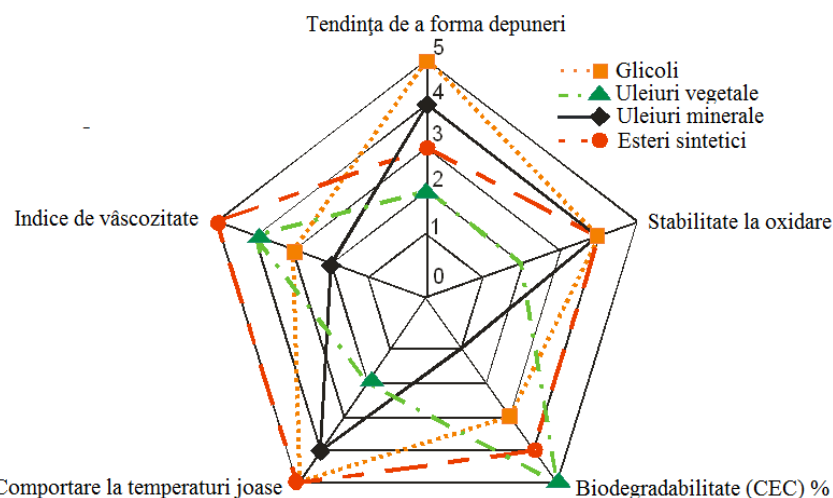


Fig. 1.6. Proprietăți ale uleiurilor minerale și biodegradabile [Gülsüm P, 2008]

1.3. Proprietăți fizico-chimice ale uleiurilor vegetale care fac obiectul acestui studiu

Uleiurile vegetale se obțin din semințele plantelor oleaginoase, plantelor textil-oleiaginoase și din diverse deșeuri oleaginoase. Cele mai răspândite plante oleaginoase sunt: floarea-soarelui (*Helianthus annuus*) (Rusia, Argentina, România), soia (*Glycine hispida*) (China, SUA, Rusia), rapița (*Brassica napus*) (India, China, Canada, Polonia), ricinul (*Ricinus communis*) (SUA, Italia, Turcia, Franța, România) și arahidele (*Arachis hypogaea*) (India, China, Mexic, Spania, Italia). Alte surse de uleiuri vegetale includ bumbacul, porumbul, măslinile, șofranul, inul, palmierul, cocotierul, tungul etc [Lambert W.J, 1999; Ștefănescu I, 2005].

Uleiurile vegetale sunt compuse în proporție de 98-99% din acizi grași ale căror caracteristici diferă după numărul atomilor de carbon, numărul legăturilor duble între atomii de carbon și poziția acestor legături în molecula acidului gras [Gülsüm P, 2008; Stachowiak G.W, 2005].

Grupele acizilor grași sunt:

- acizi saturați (fără legături duble) - acid miristic, acid palmitic, acid stearic etc.;
- acizi mononesaturați (numai cu o legătură dublă) - acid oleic, acid erucic;
- acizi polinesaturați (cu mai multe legături duble) - acid linoleic, acid linolenic;
- acizi speciali (conțin radicali hidroxi, epoxi etc.).

Cei mai importanți acizi grași conținuți în uleiurile vegetale sunt: acidul oleic (C18:1), acidul linoleic (C18:2) și acidul linolenic (C18:3), precum și acidul palmitic (C16:0) și acidul stearic (C18:0) [Ștefănescu I, 2005].

Cele mai importante surse pentru esterii naturali sunt uleiurile de rapiță, floarea soarelui și soia.

Pentru uleiurile vegetale sunt importante proprietăți ca: densitatea relativă la 20°C, indicele de saponificare, indicele de iod (care indică gradul de sicitivitate al uleiului vegetal, determinat de proporția de acizi grași polinesaturați), indicele peroxid, fracția masică de apă și substanțe volatile, indicele de refracție.

Uleiul de porumb se obține din germeni de porumb care conțin 20 - 30% ulei și rămân de la degerminarea porumbului pentru mălai sau de la fabricarea amidonului, alcoolului etilic, etc. Procedul aplicat implică presarea și extracția, urmate de rafinare. Uleiul din germeni de porumb rafinat are proprietăți senzoriale superioare, conținut ridicat de acizi grași esențiali, fiind încadrat în grupa produselor dietetice deoarece contribuie la reducerea colesterolului în sânge, în același timp are o aciditate liberă scăzută (maxim 0,3% acid oleic) și un conținut mic de apă.

Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de porumb sunt: indice peroxid = 10 mmol oxigen activ/kg, fracția masică de apă și substanțe volatile = 0,2%, densitatea relativă la 20°C = 0,917-0,925, indicele de refracție = 1,465-1,468, indice de saponificare = 187-195 mg KOH/g ulei, indicele de iod = 111-133 g I₂/100g [PHG, Uleiuri vegetale comestibile, 2010; Subagio A, 2003].

Uleiul de soia se obține din boabele de soia, originare din China, aclimatizate în țara noastră în 1931 și cultivate în prezent pe suprafețe întinse. Boabele de soia au un conținut în ulei de 17...20%, care este obținut prin presare la rece sau prin extracție cu benzină, solventul fiind recuperat din ulei prin distilare. Ca și în majoritatea uleiurilor vegetale, și în uleiul de soia predomină gliceridele cu acizi grași, având una sau mai multe legături duble, încadrându-se în grupa uleiurilor nesicative [Ștefănescu I, 2008]. Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de soia sunt: densitate relativă la 15°C = 0,924...0,930; punct de congelare = -10...-15°C, culoare de iod = 12-45 mg I₂, indice de saponificare = 180...190 mg KOH/g, indicele de iod = 120...140 g I₂/100g, indicele de aciditate = 0,6 mg KOH/g, indice peroxid = 10 mmol oxigen activ/kg. Uleiul de soia este un produs alimentar dar, supus unui tratament de hidrogenare la 40...50°C, este utilizat la fabricarea săpunurilor și a unsoarelor consistente [PHG, Uleiuri vegetale comestibile, 2010].

Uleiul de rapiță. Rapița (*Brassica oleracea*) se cultivă ca plantă din secolul al XVI-lea, având o arie de răspândire atât în zone cu climă mai caldă, cât și în cele cu climă rece. Rapița se situează pe locul trei în lume ca sursă de ulei vegetal, după uleiul de palmier și uleiul de soia [Penciu S, 2012]. Uleiul de rapiță are un conținut mic de acizi grași saturați (5-10%), un conținut mare de acizi grași mononesaturați, fiind o sursă bogată de compuși antioxidanți precum polifenoli, tocoferoli, β-caroten, luteină, fitosteroli etc. [Bradford P.G, 2007; Szydłowska-Czerniak A, 2011]. Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de rapiță sunt: indice de peroxid = 10 mmol oxygen activ/kg, fracția masică de apă și substanțe volatile = 0,15-0,2%, densitatea relativă la 20°C = 0,914-0,920; indicele de refracție = 1,465-1,467; indice de saponificare = 182-193 mg KOH/g ulei, indicele de iod = 105-126 g I₂/100 g [PHG, Uleiuri vegetale comestibile, 2010].

Uleiul de măsline. De mii de ani, uleiul de măsline este extrem de apreciat, fiind folosit la prepararea hranei, la producerea de cosmetice și săpunuri și drept combustibil pentru lămpi.

Uleiul de măsline este un amestec de tri-, di- și mono-gliceride, fiind o sursă importantă de acizi grași și antioxidanți naturali (polifenoli și tocoferoli). Acest ulei este constituit din acizi grași mononesaturați, polinesaturați și saturați, în special sub forma de esteri cu glicerol, ceea ce reprezintă mai mult de 98% din conținutul uleiului de măsline [Dais P, 2013]. Concentrațiile de acizi grași și de substanțe volatile din uleiul de măsline sunt influențate de mai mulți factori, cum ar fi: gradul de maturare al fructelor de măslin, echipamentele și modul de prelucrare a fructelor, metodele de extracție a uleiului, condițiile de păstrare și, nu în ultimul rând, de condițiile climaterice și de solul unde sunt cultivate plantele [Angerosa F, 2002; Aparicio R, 1998; Lazzez A, 2008]. Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de măsline sunt: indice de refracție = 1,4677–1,4705; fracția masică de apă și substanțe volatile = 0,2%, fracția masică a impurităților neprovenite din grăsimi (sediment la masă) = 0,1%, indice de saponificare = 184-196 mg KOH/g, indicele de iod = 75-94 g I₂/100g, fracția masică a substanțelor nesaponificabile = max 15%, densitatea relativă la 20°C = 0,910 - 0,916; indice de peroxid = 20 mmol oxigen activ/kg [PHG, Uleiuri vegetale comestibile, 2010].

1.4. Studii reologice asupra uleiurilor vegetale

Proprietățile reologice ale uleiurilor depind de mai mulți factori care includ temperatura, viteza de forfecare, concentrația, densitatea, presiunea, timpul de solicitare, proprietățile chimice, aditivii și catalizatorii, greutatea moleculară, gradul de nesaturare a acizilor grași, punctul de topire [Revwolinski C, 1985; Toro-Vazquez J.F, 1993; Diaz R.M, 1996]. Cele mai multe cercetări s-au îndreptat către studiul efectelor temperaturii, vitezei de forfecare, concentrației și presiunii. Factorul cel mai important care afectează vâscozitatea este temperatura. Vâscozitatea uleiurilor și grăsimilor scade cu temperatura [Eromosele C.O, 2003; Hasan S.W, 2010]. Wan Nik, Ani, Masjuki și Eng Giap [Wan Nik W, 2005] au evaluat efectele vitezei de forfecare și temperaturii asupra proprietăților reologice ale uleiurilor vegetale de floarea-soarelui, porumb, canola, nucă de cocos și superoleină. Efectele temperaturii și vitezei de forfecare au fost studiate prin comparația unor parametri obținuți prin patru modele reologice. S-a constatat că vâscozitatea scade cu creșterea temperaturii, la toate uleiurile studiate, influența temperaturii asupra modificării vâscozității fiind mai puternică decât efectul vitezei de forfecare. S-a stabilit că uleiul de floarea-soarelui are cea mai bună stabilitate a vâscozității cu variația temperaturii. Încălzirea și menținerea uleiurilor la temperaturi mari este un proces care provoacă o serie de reacții chimice ce au loc în ulei, generând o multitudine de compuși chimici [Belitz H.D, 2009]. Satyanarayana și Muraleedharan [Satyanarayana M, 2011] au studiat variația vâscozității cu creșterea temperaturii pentru uleiul din sâmburi de palmier și uleiul din semințe de arbore de cauciuc. În cazul uleiului din semințe de arbore de cauciuc, s-a observat o scădere mai accentuată a vâscozității cu temperatura decât în cazul uleiului obținut din sâmburi de palmier. În lucrarea [Campanella A, 2010], Campanella a determinat variația vâscozității cu temperatura și variația tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare pentru uleiul de floarea-soarelui, uleiul de soia și uleiul de floarea-soarelui înalt oleic. Din analiza datelor obținute rezultă că între cele trei uleiuri există diferențe foarte mici ale evoluțiilor vâscozității cu temperatura și tensiunii de forfecare cu viteza de forfecare. Un studiu [Franco Z, 2011] asupra variației vâscozității cu temperatura, pentru uleiurile de soia, floarea-soarelui, măsline, arahide, canola și porumb, a scos în evidență faptul că uleiul de soia are cea mai mică variație a vâscozității cu temperatura, urmat de cel de porumb, uleiul de canola, uleiul de alune, uleiul de floarea-soarelui, în timp ce uleiul de măsline are cea mai mare variație. În lucrările [Șolea L.C, 2009] și [Ștefănescu I, 2009] s-a efectuat un studiu comparativ al variației vâscozității cu temperatura și viteza de forfecare pentru uleiurile de rapiță obținute în diverse stadii de fabricație. S-au evidențiat diferențe mici între variațiile vâscozității cu temperatura și viteza de forfecare. Yilmaz [Yilmaz N, 2011] a analizat comportamentul reologic a uleiului de floarea-soarelui, uleiului de soia, uleiului de arahide și a unui ulei uzat de proveniență vegetală. La temperatura de 20°C, cea mai mare vâscozitate o are uleiul de arahide, urmat la mare distanță de uleiul uzat și de uleiul de floarea-soarelui, cea mai mică

vâscozitate se obține în cazul uleiului de soia. O dată cu creșterea temperaturii, diferența dintre vâscozitatea uleiului de arahide și vâscozitatea celorlalte uleiuri devine tot mai mică și se ajunge ca la temperatura de 120°C diferențele dintre vâscozitățile celor patru uleiuri vegetale să fie nesemnificative.

1.5. Studii tribologice asupra uleiurilor vegetale

Cercetările privind comportarea tribologică a uleiurilor vegetale și a fluidelor de tip biodiesel s-au efectuat pe diverse tribotestere [Arnsek A, 1999; Kalin M, 2005; Maru M.M, 2013; Salih N, 2011], dar în special, pe mașina cu patru bile [Chiong Ing T, 2012; Haseeb A.S.M.A, 2010]. Cu ajutorul acesteia se pot efectua încercări privind rezistența la uzură și rezistența la gripare. Mașina cu patru bile a fost propusă de Boerlage încă din anul 1933; tribosistemul este format din trei bile fixe care apăsă pe o bilă aflată în mișcare de rotație (fig. 1.25). Calitatea lubrifianțului este apreciată prin mărirea diametrului urmei de uzură sau prin sarcina de gripare [O'Connor J.J, 1968]. Husnawan ș.a. [Husnawan M, 2007] au studiat influența adaosului de ulei de palmier și a aditivului aminofosfat într-un ulei mineral (SN 500). S-a observat că uleiul de palmier a provocat o urmă de uzură mai mică decât uleiul mineral în timp ce amestecul de ulei mineral 60% cu ulei de palmier 30% și aditivat cu 3% aminofosfat provoacă cel mai mic diametru al urmei de uzură. Testele au fost executate cu ajutorul mașinii cu patru bile, timpul de încercare a fost de 4500 de secunde, viteza de rotație de 2000 rot/min și încărcarea de 30 kg. În lucrarea [Calomir C, 2008] s-a studiat comportamentul tribologic al uleiurilor din floarea-soarelui, obținute din șase etape de prelucrare în comparație cu uleiul hidraulic H32. Încercările tribologice au fost efectuate pe un tribosistem rolă-sabot. Pentru a crește rezistența la oxidare a uleiurilor, acestea au fost aditivate cu acid ascorbic. În urma cercetărilor a rezultat faptul că uleiul de floarea-soarelui brut de presă, oxidat 5 ore și aditivat cu 2% acid ascorbic, are un comportament tribologic superior uleiului hidraulic H32. Jayadas ș.a. [Jayadas N.H, 2007] au comparat rezistența la uzură a uleiului de nucă de cocos cu cea a unui ulei mineral SAE 20W50 și au studiat îmbunătățirea proprietăților de ungere ale uleiului de nucă de cocos prin adăugarea aditivului ZnDDP (dialchiliditiofosfat de zinc). Uleiul mineral SAE 20W50 are un comportament la uzură superior uleiului de nucă de cocos, dar uleiul de cocos aditivat cu 2% ZnDDP prezintă un diametru al urmei de uzură mai mic decât al urmei de uzură create de uleiul mineral. Încercările au fost efectuate pe mașina cu patru bile, la o sarcină de 394 N, timp de 60 de minute. Masjuki și Maleque [Masjuki H.H, 1997] au studiat rezistența la uzură a două uleiuri minerale SAE10 și SAE30 aditivate (în procente diferite) cu metil-ester de ulei de palmier, pe mașina cu patru bile. Uleiurile au fost încercate timp de un minut la viteza de rotație de 1500 rot/min, uleiurile fiind supuse unor sarcini de încărcare care au variat între 51,2 kg și 64 kg. Au fost determinate coeficientul de frecare, diametrul urmei de uzură, parametrul temperaturii instantanee. Analizând toți acești parametri, s-a observat că cel mai bun comportament din punct de vedere al uzurii s-a obținut la ambele uleiuri minerale aditivate cu 5% metil-ester de ulei de palmier. În 2012, Chiong Ing, Rafiq, Azali și Syahrullail [Chiong Ing T, 2012], utilizând mașina cu patru bile, prezintă un studiu tribologic pentru un ulei de palmier rafinat în comparație cu un ulei mineral parafinic; în urma încercărilor la care au fost supuse ambele uleiuri a rezultat faptul că uleiul vegetal a avut un moment de frecare și o forță de frecare mai mici decât uleiul mineral, dar diametrele urmelor de uzură ale uleiului vegetal au fost mai mari decât diametrele urmelor de uzură obținute pentru uleiul mineral. Analizând urmele de uzură, a rezultat faptul că utilizarea ambelor tipuri de uleiuri provoacă o uzură de abraziune.

1.6. Direcții de cercetare

Lubrifianții biodegradabili prezintă un interes deosebit din punct de vedere al protecției mediului înconjurător. În general, ca uleiuri de bază pentru lubrifianții biodegradabili se pot utiliza: poliglicoli, uleiuri esterice sintetice și uleiuri vegetale.

Un studiu de piață arată că ponderea fluidelor nepoluante pe bază de uleiuri vegetale a crescut de la 2% în anul 1980 la 8% în anul 2000 și procentul este în continuă creștere. Cea mai mare creștere a consumului în scop industrial o are uleiul de palmier, urmat apoi de uleiul de rapiță și apoi de uleiul de soia.

Lubrifianții obținuți pe baza de uleiuri vegetale sunt în atenția tribologilor, avantajele lor principale fiind sursa relativ inepuizabilă, nontoxicitatea și biodegradabilitatea rapidă. Performanțele lubrifianților biodegradabili pe bază de uleiuri vegetale sunt comparabile, în unele situații chiar mai bune decât a uleiurilor minerale utilizate pentru aceleași aplicații. Totuși uleiurile vegetale au o stabilitate la oxidare redusă, o comportare slabă la temperaturi joase și o slabă stabilitate hidrolitică.

Acceptarea în viitor a uleiurilor vegetale pe piața lubrifianților depinde printre altele, de posibilitatea utilizării unei aditivări care să reducă sau să elimine reactivitatea mare, nedorită, a acestor lubrifianți datorită elementelor structurale labile.

Munca de cercetare pentru îmbunătățirea proprietăților acestor lubrifianți trebuie realizată astfel încât utilizarea aditivilor, care sunt în general neecologici, să nu influențeze caracteristicile nepoluante a uleiurilor vegetale.

Din documentația studiată rezultă interesul pentru uleiurile vegetale, dar și necesitatea testării lor pentru a le determina caracteristicile și factorii de influență.

Introducerea uleiurilor vegetale în aplicații tribologice implică testarea și compararea rezultatelor cu cele obținute pentru lubrifianții deja utilizați.

În acest studiu, se au în vedere următoarele:

- studiul proprietăților reologice și a unor factori de influență:
 - temperatura,
 - durata de oxidare,
 - natura uleiului,
 - modelarea dependenței vâscozității cu temperatura și viteza de forfecare;
- studiul caracteristicilor tribologice pe mașina cu patru bile:
 - diametrul urmei de uzură,
 - coeficientul de frecare,
 - rata de uzură,
 - parametrul temperaturii instantanee,
 - rezistența filmului de lubrifiant;
 - determinarea regimului de lubrifiere, calculul grosimii minime a filmului de lubrifiant și determinarea parametrului peliculei de lubrifiant λ ;
 - analiza statistică a rezultatelor experimentale utilizând metoda Taguchi;
- studiul inflamabilității uleiurilor vegetale pe suprafețe calde;
- utilizarea metodelor spectrofotometrice pentru diferențierea gradului de oxidare a uleiurilor vegetale;
- sinteza comparativă a rezultatelor obținute pentru uleiurile de soia, rapiță, măsline și de porumb.

Acest studiu va oferi informații utile pentru introducerea lubrifianților pe bază de uleiuri vegetale în aplicații industriale.

CAPITOLUL 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR ULEIURI VEGETALE

2.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate

Studiile privind reologia uleiurilor vegetale și factorii care influențează vâscozitatea acestora sunt de actualitate datorită interesului specialiștilor pentru utilizarea unor lubrifianți și combustibili mai “prietenosi” cu mediul și ca o alternativă la produsele petroliere pe cale de epuizare [Biresaw G, 2013; Brodnjak-Voncina D, 2005].

Pentru a determina variația vâscozității cu temperatura și viteza de forfecare, s-a utilizat instalația Rheotest2 (fig. 2.1.a), aflată în laboratorul de chimie al Facultății de Științe a Universității” Dunărea de Jos” din Galați.

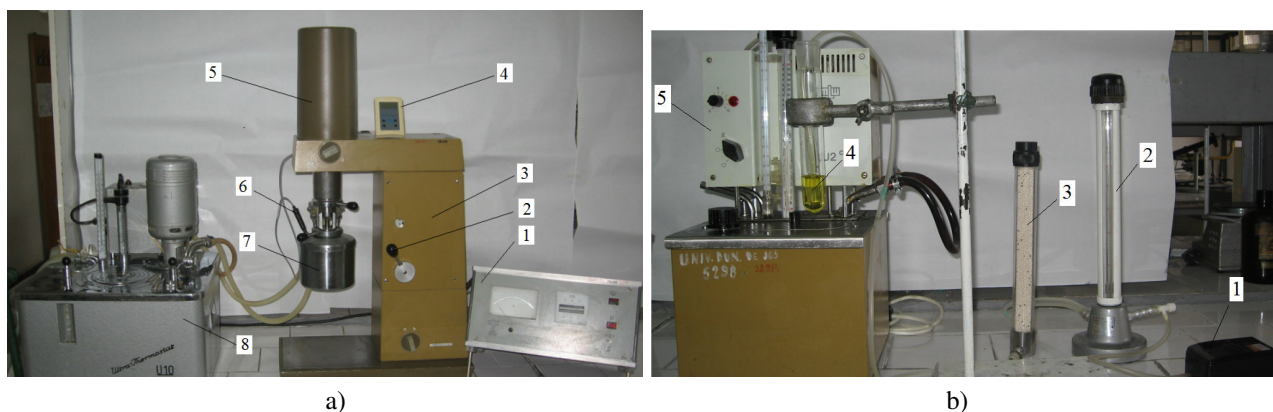


Fig. 2.1. Instalația Rheotest2, vedere generală (a), instalația de oxidare forțată a uleiului (b)

În principal, instalația Rheotest2 este compusă din: 1 - modul de comandă și măsurare, 2 - comutator de viteză, 3 - corpul mașinii, 4 - termometru electronic, 5 - ansamblu motor, 6 - sondă termometru, 7 – incintă pentru cilindri, 8 - baie termostată.

În interiorul incintei (7) se află doi cilindri coaxiali, unul fix, solidar cu corpul instalației, celălalt mobil, acționat de axul motorului. Între cei doi cilindri se introduce uleiul supus încercărilor. Rezistența opusă de fluid mișcării de rotație este transformată în semnal electric, acesta fiind preluat de către modulul electronic, apoi este comparat valoric pe principiul căderii de tensiune pe o rezistență electrică de valoare ridicată și prezentat de către instrumentul de măsură (1) sub formă de valori α .

Pentru a determina vâscozitatea dinamică se utilizează formula:

$$\eta = z \cdot \alpha \cdot f \quad (2.1)$$

unde: z - constanta cilindrului rotitor, exprimată în $\text{dyn}\cdot\text{cm}^2\cdot(\text{div}\cdot\text{scală})^{-1}$;

α - valoare citită la instalație;

f - un factor de corecție.

Au fost încercate uleiuri vegetale de soia, rapiță, măsline și porumb, obținute prin procedee de prelucrare mecanică și un ulei hydraulic OMV ISO VG46 [ASTM D2422-97] pentru comparație.

Pentru aceste uleiuri s-a determinat vâscozitatea dinamică pentru intervalul de temperatură cuprins între 30°C și 90°C, din 10°C în 10°C și viteze de forfecare între 3,3 s⁻¹ și 80 s⁻¹.

Vâscozitatea dinamică a fost determinată și pentru uleiurile în stare oxidată, dorindu-se stabilirea influenței temperaturii de oxidare și a timpului de oxidare asupra vâscozității dinamice.

Pentru a realiza procesul de oxidare forțată s-a utilizat instalația din figura 2.1.b Aceasta este compusă din: 1 - pompă de aer, 2 - debitmetru de aer, 3 - filtru de aer, 4 - eprubetă cu proba de ulei, 5 - baie termostată.

2.2. Studiul reologic al uleiurilor vegetale neoxidate

2.2.1. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Vâscozitatea scade o dată cu creșterea vitezei de forfecare (fig. 2.2). Scăderea vâscozității este mult mai accentuată la viteze mici de forfecare. O dată cu creșterea vitezei de forfecare se observă scăderi relativ mici ale vâscozității dinamice.

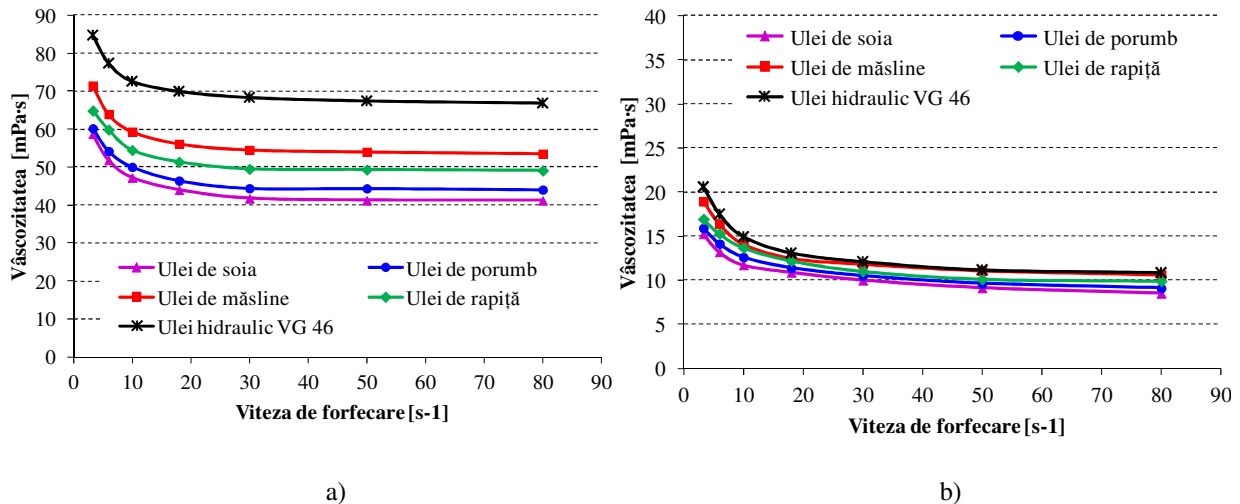


Fig. 2.2. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura uleiului de 30°C (a) și 90°C (b)

Analizând graficele din figura 2.2 se poate observa: în cazul uleiului de soia încercat la temperatura de 30°C, o scădere a vâscozității dinamice cu 29,88% pe întreg intervalul de viteze de forfecare, pentru aceleași condiții de încercare vâscozitatea uleiului de porumb a scăzut cu 26,83%; în cazul uleiului de rapiță se observă o scădere cu 24,27% a vâscozității dinamice iar pentru uleiurile de măsline și uleiul hidraulic OMV vâscozitatea dinamică a scăzut cu 25,1% respectiv cu 21,1%. Dintre uleiurile vegetale analizate, vâscozitatea dinamică a uleiului de rapiță este cea mai puțin influențată de viteza de forfecare, urmată de cea a uleiului de măsline, a uleiului de porumb și de cea a uleiului de soia. Pentru temperatura de încercare de 90°C se observă o scădere a vâscozității dinamice cu 44,26% în cazul uleiului de soia, vâscozitatea uleiului de porumb a scăzut cu 42,87%; în cazul uleiului de măsline se observă o scădere cu 43,88% iar pentru uleiurile de rapiță și hidraulic vâscozitatea dinamică a scăzut cu 41,44% și respectiv 47,23%. Și în cazul temperaturii de încercare de 90°C vâscozitatea uleiului de rapiță este cea mai puțin influențată de viteza de forfecare. Pentru temperatura de încercare de 30°C, dintre toate uleiurile studiate, uleiul hidraulic OMV a avut cea mai mică scădere a vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, în timp ce, în cazul temperaturii de încercare de 90°C uleiul hidraulic a înregistrat cea mai mare scădere a vâscozității dinamice cu viteza de forfecare.

În tabelul 2.1, pe baza datelor experimentale, s-au determinat valorile parametrilor reologici caracteristici modelelor de curgere Ostwald de-Waele (2.2), Herschel – Bulkley (2.3) și Carreau (2.4). Calculele s-au efectuat pentru temperaturile extreme de 30°C și 90°C, pentru care s-au determinat vâscozitățile dinamice.

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.2)$$

$$\eta = K_H \cdot \dot{\gamma}^{n_H-1} + \eta_{\dot{\gamma},\infty} \quad (2.3)$$

$$\eta = \eta_{\dot{\gamma},\infty} + \frac{\eta_{\dot{\gamma},0} - \eta_{\dot{\gamma},\infty}}{[1 + (\lambda_c \cdot \dot{\gamma})^2]^N} \quad (2.4)$$

unde: η – vâscozitatea dinamică, [mPa·s];
 $\dot{\gamma}$ - viteza de forfecare, [s⁻¹];
 K, K_H - indice de consistență, [Pa·sⁿ];
 n, n_H - indice de curgere (mărime adimensională);
 $\eta_{\dot{\gamma},0}$ - vâscozitatea când viteza de forfecare tinde la zero, [mPa·s];
 $\eta_{\dot{\gamma},\infty}$ - vâscozitatea când viteza de forfecare tinde la infinit, [mPa·s];
 λ_c – constantă, [s];
 N - indice de forfecare (mărime adimensională).

Tabelul 2.1. Valorile parametrilor reologici caracteristici modelelor de curgere Ostwald de-Waele, Herschel–Bulkley și Carreau

Model	Parametrul	Temperatura [°C]	Soia	Porumb	Măslina	Rapiță	Hidraulic
Ostwald de-Waele	K [Pa·s ⁿ]	30	0,0641	0,0657	0,0764	0,0704	0,0893
		90	0,01855	0,01955	0,02316	0,021	0,02593
	n	30	0,8817	0,8951	0,9071	0,9057	0,92563
		90	0,8167	0,8186	0,8061	0,81776	0,78119
	Coeficient de corelație	30	0,9528	0,9512	0,941	0,947	0,94271
		90	0,9942	0,9972	0,9820	0,9955	0,985
Herschel - Bulkley	K_H [Pa·s ⁿ]	30	0,0413	0,0491	0,0548	0,0519	0,0567
		90	0,01473	0,0156	0,0204	0,0171	0,0240
	n_H	30	0,1876	0,2238	0,102	0,2387	0,1244
		90	0,6097	0,6610	0,398	0,6877	0,410
	$\eta_{\dot{\gamma},\infty}$ [mPa·s]	30	39,11	41,94	52,16	46,84	65,64
		90	5,94	5,53	9,14	5,31	8,95
	Coeficient de corelație	30	0,9978	0,9950	0,999	0,9925	0,9995
		90	0,9981	0,9997	0,9982	0,997	0,9988
Carreau	λ_c [s]	30	0,272	0,2053	0,328	0,1436	0,4662
		90	3,65	0,6675	0,3055	0,2178	0,3256
	N	30	0,6574	0,7833	0,6463	1,123	0,54
		90	0,196	0,1985	0,470	0,364	0,4445
	$\eta_{\dot{\gamma},0}$ [mPa·s]	30	67,39	65,85	83,43	68,98	101,9
		90	30,45	20,1	22,44	18,28	24,91
	$\eta_{\dot{\gamma},\infty}$ [mPa·s]	30	40,46	43,65	53,08	49,10	66,25
		90	5,96	6,25	10,13	8,61	10,10
	Coeficient de corelație	30	0,9993	0,9991	9,999	0,9994	0,9997
		90	0,9981	0,9997	0,9993	0,9993	0,9997

Datele experimentale obținute din determinările reologice ale uleiurilor testate au verificat, la ambele temperaturi, modelele de curgere Carreau, Ostwald–de Waele, Herschel–Bulkley și Carreau, dar cu valori diferite ale coeficientului de corelație. Comparând coeficienții de corelație ai modelelor reologice, se observă valori mai apropiate de 1 pentru modelul Carreau. Ecuația Carreau aproximează cel mai bine variația vâscozității cu viteza de forfecare.

2.2.2. Variația vâscozității dinamice cu temperatura

Vâscozitatea dinamică este influențată de variația temperaturii într-o măsură mult mai mare decât viteza de forfecare. În figurile 2.3 și 2.4 s-au trasat variațiile vâscozității dinamice cu temperatura, pentru uleiurile studiate.

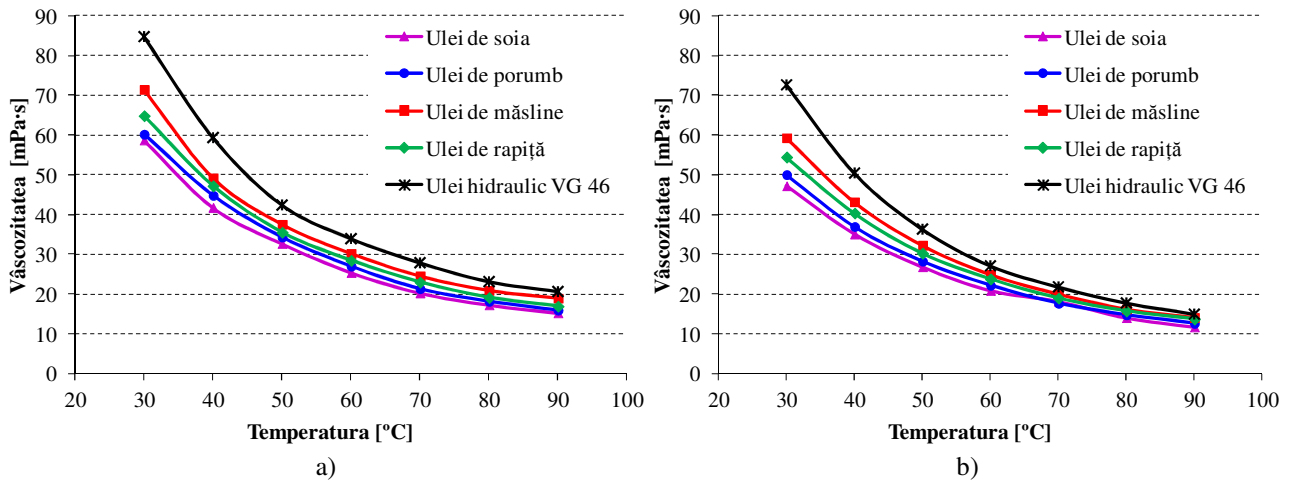


Fig. 2.3. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, pentru viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹ (a) și 10 s⁻¹ (b)

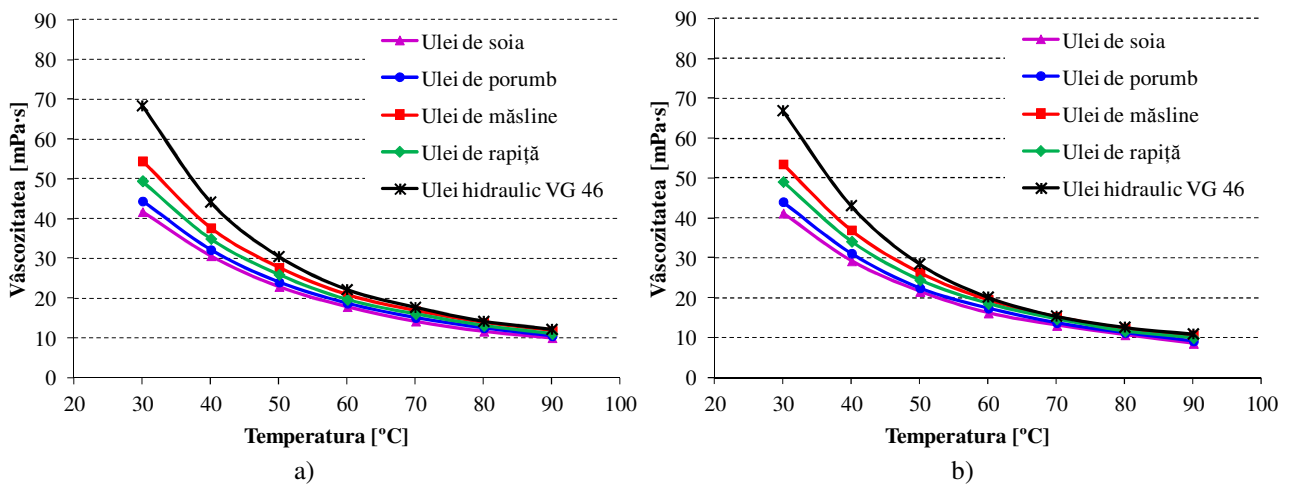


Fig. 2.4. Variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru viteza de forfecare de 30 s⁻¹ (a) și 80 s⁻¹ (b)

Se observă că vâscozitatea dinamică scade cu creșterea temperaturii, așa cum a raportat autorul în [Șolea L.C, 2012]. Valorile vâscozității dinamice ale uleiurilor tind să devină foarte apropiate pe măsură ce temperatura și viteza de forfecare cresc. Acest comportament a fost observat și în lucrările [Wan Nik W, 2005; Goodrum J.W, 1982].

La viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹ cea mai mică variație procentuală a vâscozității dinamice o are uleiul de măsline (73,47%), urmat de uleiul de porumb (73,54%), apoi urmează uleiul de rapiță (73,89%), uleiul de soia (74,1%) și uleiul hidraulic OMV ISO VG46 (75,7%).

Pentru viteza de forfecare de 30 s⁻¹, cea mai mică variație procentuală a vâscozității dinamice o are uleiul de soia (76,03%), urmat de uleiul de porumb (76,36%), după care urmează uleiul de rapiță (77,72%), uleiul de măsline (78,27%) și uleiul hidraulic OMV ISO VG46 (82,28%).

Pentru viteza de forfecare de 80 s⁻¹, cea mai mică variație procentuală a vâscozității dinamice o are uleiul de porumb (79,34%), urmat de uleiul de soia (79,36%), apoi urmează uleiul de rapiță (79,81%), uleiul de măsline (80,12%) și uleiul hidraulic (83,75%).

Se observă diferențe mici între scăderea procentuală a vâscozității dinamice pentru uleiurile vegetale, probabil pentru faptul că aceste uleiuri au compoziții chimice asemănătoare.

Pentru a susține observațiile cu privire la variația vâscozității cu temperatura, s-a utilizat ecuația Andrade [Rodenbush C.M, 1999; Krisnangkura K, 2006]:

$$\eta = A \cdot \exp \frac{B}{T} \quad (2.5)$$

unde T este temperatura absolută, iar A și B sunt constante de material.

Prin logaritizarea ecuației (2.5), rezultă ecuația sub forma:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{T} \quad (2.6)$$

Ultima ecuație este utilizată pentru a liniariza ecuația (2.5). Prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate rezultatelor experimentale și considerând că $1/T$ este o variabilă de temperatură, se obțin valorile din tabelul 2.2.

Esteban ș.a. [Esteban B, 2012] recomandă utilizarea ecuației Azian (2.7) [Azian M.N, 2001], care derivă din ecuația (2.6), această ultimă ecuație fiind utilă atunci când se dorește analiza variației vâscozității pe intervale mari de temperatură.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (2.7)$$

Comparând valorile coeficienților de corelație, rezultați în urma determinării parametrilor ecuațiilor Andrade (tabelul 2.2) și Azian (tabelul 2.3), se observă valori mai apropiate de unitate atunci când s-a utilizat ecuația Azian.

Tabelul 2.2. Valorile parametrilor ecuației Andrade ($\ln \eta = \ln A + B/T$)

Viteză de forfecare [s ⁻¹]	Tipul uleiului	ln A	B	Coefficienți de corelație
3,3	Ulei de soia	-4,1995	2491,2	0,9956
	Ulei de porumb	-4,1187	2479,6	0,9971
	Ulei de măsline	-3,8310	2427,7	0,9912
	Ulei de rapiță	-4,0710	2482,6	0,9962
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	-4,212	2597,46	0,9921
30	Ulei de soia	-5,0366	2647,38	0,9981
	Ulei de porumb	-4,963	2641,71	0,9981
	Ulei de măsline	-5,307	2800,69	0,9958
	Ulei de rapiță	-5,218	2749,10	0,9973
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	-6,351	3176,63	0,9932
80	Ulei de soia	-5,775	2866,16	0,9985
	Ulei de porumb	-5,737	2873,36	0,9982
	Ulei de măsline	-5,967	2997,75	0,9963
	Ulei de rapiță	-5,910	2953,91	0,9973
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	-7,057	3384,18	0,9917

Tabel 2.3. Valorile parametrilor ecuației Azian ($\ln \eta = A + B/T + C/T^2$)

Viteză de forfecare [s ⁻¹]	Tipul uleiului	A	B	C	Coefficienți de corelație
3,3	Ulei de soia	38,513	-20915,4	3051743,3	0,9997
	Ulei de porumb	5,9965	-4232,83	1109561,25	0,9996
	Ulei de măsline	14,628	-9821,67	2024807,6	0,9997
	Ulei de rapiță	8,1781	-5645,38	1343546,8	0,99983
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	14,546	-9850,71	2057655,5	0,9998
30	Ulei de soia	3,9277	-3301,34	983311,13	0,9999
	Ulei de porumb	4,691	-3765,61	1059114,91	0,99998
	Ulei de măsline	9,481	-7012,84	1622156,9	0,99996
	Ulei de rapiță	6,421	-4975,61	1276868,8	0,99993
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	15,19	-11120,71	2363320,7	0,99992
80	Ulei de soia	2,338	-2517,52	889912,1	0,9998
	Ulei de porumb	3,795	-3452,73	1045690,15	0,9999
	Ulei de măsline	8,883	-6856,33	1628859,13	0,99985
	Ulei de rapiță	6,517	-5288,21	1362402,13	0,9999
	Ulei hidraulic OMV ISO VG46	17,875	-13160,10	2734732,85	0,9997

Nu este necesar să se caute o funcție polinomială de ordin mai mare deoarece coeficienții de corelație sunt suficient de mari, având valori cuprinse între 0,99960 și 0,99998.

Ecuția Azian aproximează foarte bine datele experimentale, putând fi utilizată pentru a determina variația vâscozității uleiurilor cu temperatura.

2.2.3. Determinarea ecuațiilor care descriu evoluția vâscozității dinamice în funcție de viteza de forfecare și temperatură

În continuare s-au determinat ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura, pentru uleiurile vegetale studiate, cu ajutorul programului Curve Fitting Tool din Matlab [<http://www.mathworks.com>].

Ecuțiile alese pentru aproximarea cât mai bună a variației vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura sunt de forma:

$$\eta = f(\dot{\gamma}, T) = p_{00} + p_{10} \cdot \dot{\gamma} + p_{01} \cdot T + p_{20} \cdot \dot{\gamma}^2 + p_{11} \cdot \dot{\gamma} \cdot T + p_{02} \cdot T^2 + p_{30} \cdot \dot{\gamma}^3 + p_{21} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + p_{12} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - p_{03} \cdot T^3 \quad (2.8)$$

unde p_{ij} sunt coeficienții ecuației, $i = 0 \dots 3$ și $j = 0 \dots 3$.

În tabelul 2.4 s-au reprezentat ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu temperatura și viteza de forfecare, precum și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic determinat.

Tabelul 2.4. Ecuațiile care descriu evoluția vâscozității uleiurilor neoxidate și media erorilor de predicție

Tipul uleiului	Modelul matematic ($\eta = f(\dot{\gamma}, T)$)	Media erorilor de predicție [%]
Măslina	$\eta = 159,1 - 0,944 \cdot \dot{\gamma} - 4,344 \cdot T + 0,01751 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,002797 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04865 \cdot T^2 - 9,962 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,384 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 6,9 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001953 \cdot T^3$	2,52
Porumb	$\eta = 127,7 - 0,9196 \cdot \dot{\gamma} - 3,292 \cdot T + 0,01578 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,004504 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,03549 \cdot T^2 - 8,449 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,306 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 5,46 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001401 \cdot T^3$	2,57
Rapiță	$\eta = 142,6 - 0,9072 \cdot \dot{\gamma} - 3,779 \cdot T + 0,01607 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,003223 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04154 \cdot T^2 - 8,585 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,08 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 8,565 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001658 \cdot T^3$	2,34
Soia	$\eta = 115,6 - 0,7002 \cdot \dot{\gamma} - 2,958 \cdot T + 0,01175 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,003135 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,3163 \cdot T^2 - 6,345 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 2,752 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T - 7,811 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001235 \cdot T^3$	2,51

În figurile 2.5 - 2.8 s-au reprezentat valorile obținute experimental (prin puncte), suprafețele ce aproximează aceste valori experimentale, precum și hărțile erorilor de predicție dintre valorile obținute experimental și valorile determinate cu ajutorul modelelor matematice.

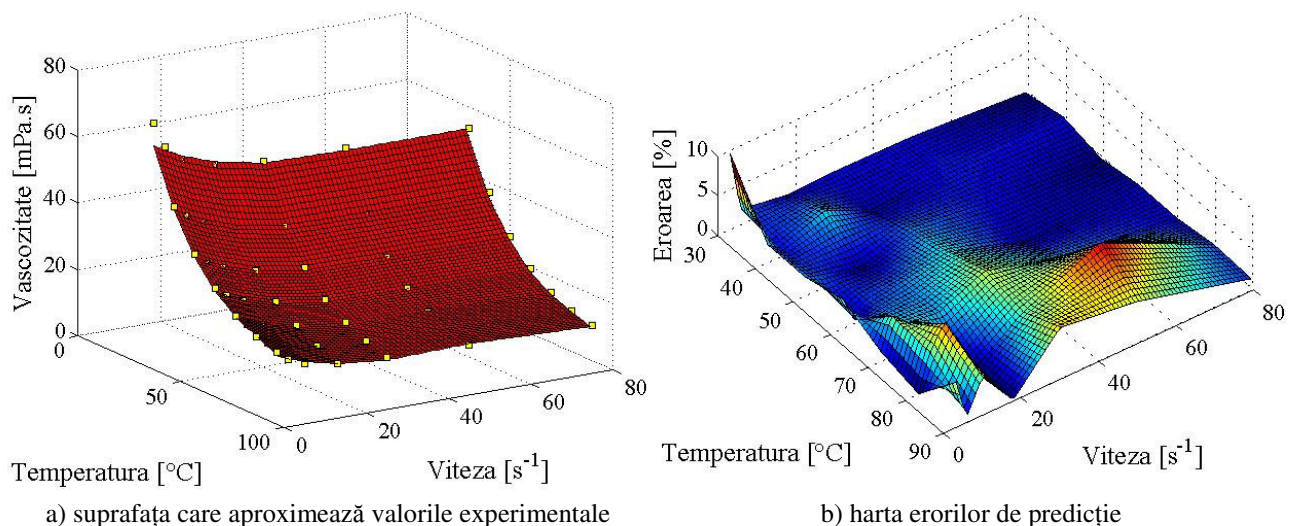


Fig. 2.5. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de măsline neoxidat

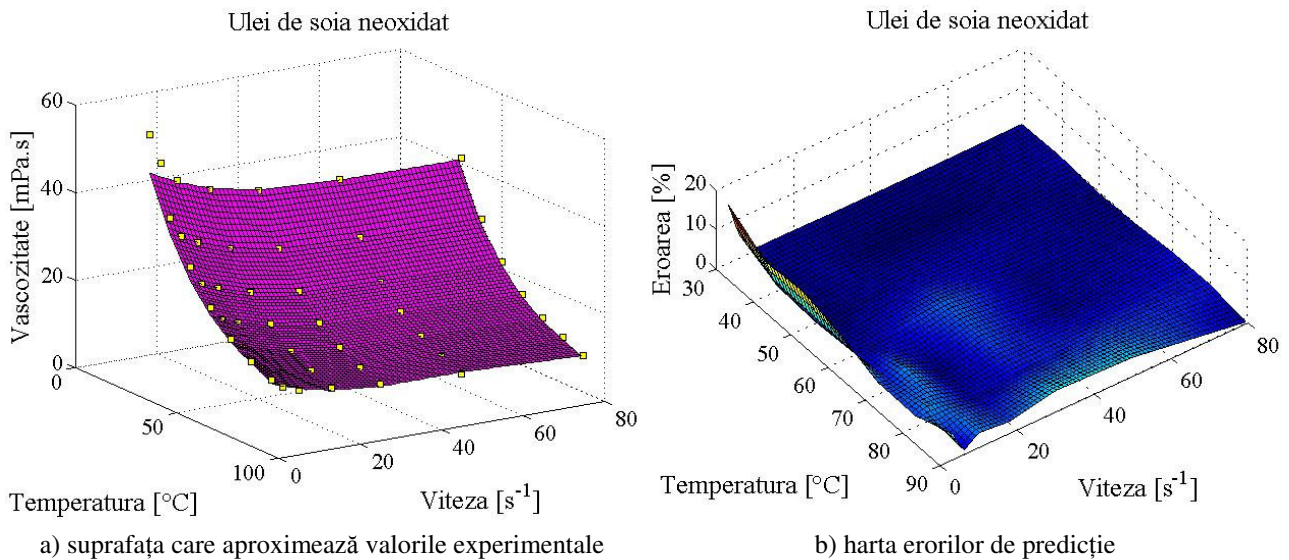


Fig. 2.6. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de soia neoxidat

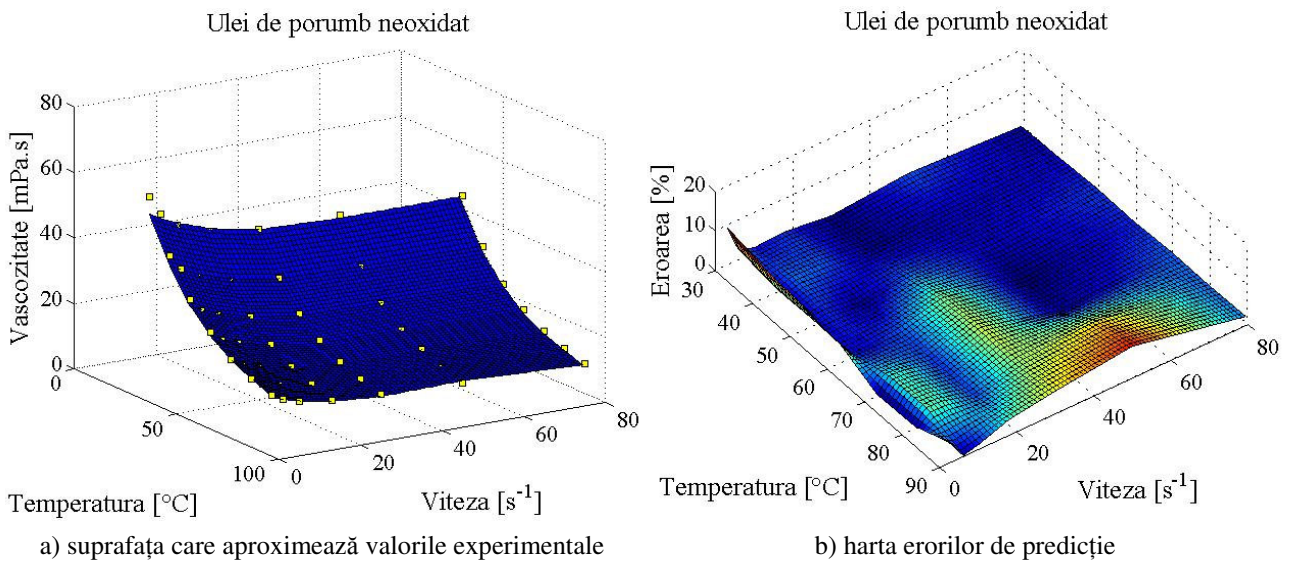


Fig. 2.7. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de porumb neoxidat

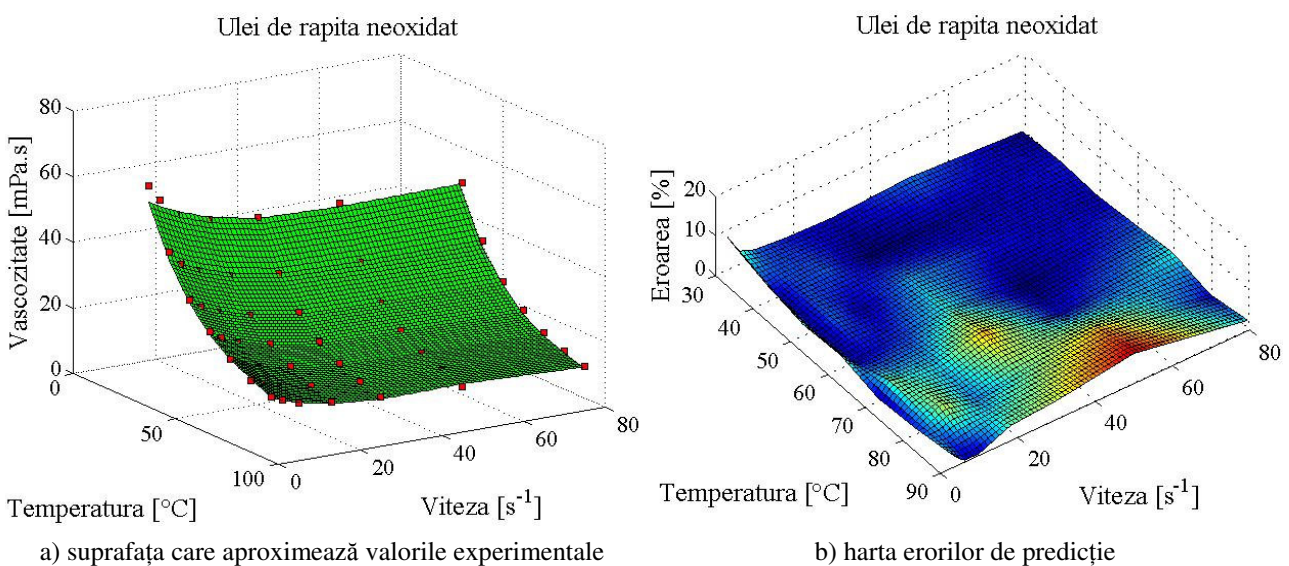


Fig. 2.8. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de rapiță neoxidat

În cazul uleiurilor vegetale neoxidate, erorile de predicție cu valorile cele mai mari se întâlnesc în cazul temperaturilor și vitezelor de forfecare mici.

2.3. Studiul vâscozității dinamice a uleiurilor după oxidare

2.3.1. Uleiul de măsline

Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Uleiul de măsline a fost oxidat la temperaturile de 120°C și 130°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore. S-a determinat vâscozitatea dinamică a uleiurilor oxidate pentru intervalul de temperatură 30°C ÷ 90°C și viteza de forfecare $3,3 \text{ s}^{-1} \div 80 \text{ s}^{-1}$. Rezultatele obținute au fost reprezentate în figurile 2.9 și 2.10. La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv temperaturi de încercare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea vitezei de forfecare.

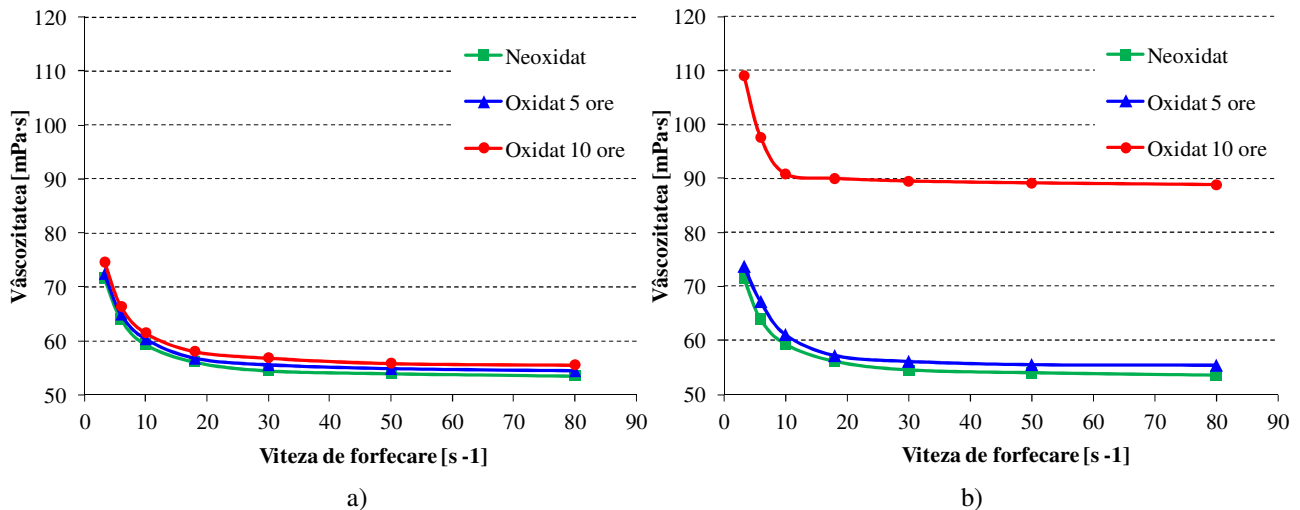


Fig. 2.9. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 30°C, pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

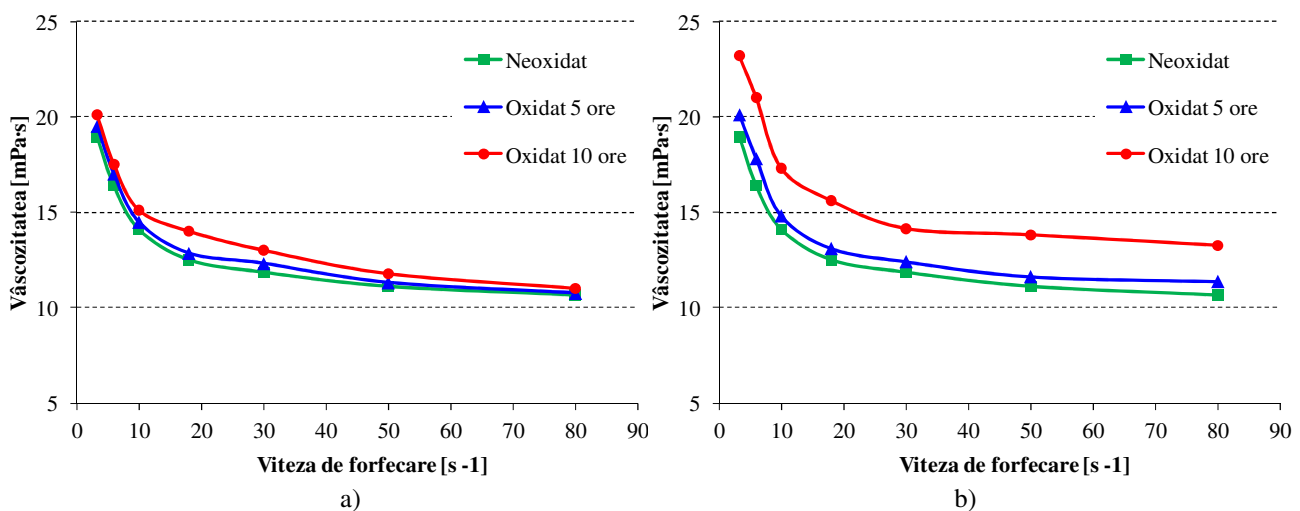


Fig. 2.10. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare la temperatura de 90°C pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

Scăderea vâscozității dinamice este mult mai accentuată la viteze mici de forfecare. Oxidarea uleiului de măsline la temperatura de 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, nu provoacă creșteri importante ale vâscozității dinamice față de uleiul neoxidat. Crescând temperatura de oxidare de la 120°C la 130°C, vâscozitatea dinamică a uleiului oxidat 5 ore nu se modifică prea mult față de vâscozitatea dinamică a uleiului neoxidat. O creștere importantă a vâscozității dinamice se observă pentru uleiul oxidat timp de 10 ore. La temperatura de încercare de 30°C, creșterea vâscozității dinamice este mai mare decât creșterea vâscozității dinamice înregistrate la temperatura de 90°C.

Comparând coeficienții de corelație ai modelelor reologice, se observă că modelul Carreau aproximează cel mai bine datele experimentale.

Variația vâscozității dinamice a uleiurilor, neoxidate și oxidate, cu temperatura

În figurile 2.11 și 2.12 s-au reprezentat variațiile vâscozității dinamice cu temperatura pentru uleiurile de măsline oxidate la temperaturile de 120°C și 130°C, timp de 5 ore și 10 ore, corespunzătoare vitezelor de forfecare de 3,3 s⁻¹ și 80 s⁻¹. La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv viteze de forfecare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea temperaturii la care au fost încercate uleiurile. Oxidarea uleiului de măsline la temperatura de 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, nu provoacă creșteri importante ale vâscozității dinamice a uleiurilor față de uleiul neoxidat, fenomen observat la ambele viteze de forfecare la care au fost încercate uleiurile. Crescând temperatura de oxidare de la 120°C la 130°C, vâscozitatea dinamică a uleiului oxidat 5 ore nu se modifică prea mult față de vâscozitatea dinamică a uleiului neoxidat. O creștere importantă a vâscozității dinamice se observă la creșterea perioadei de oxidare de la 5 ore la 10 ore, pentru ambele viteze de forfecare.

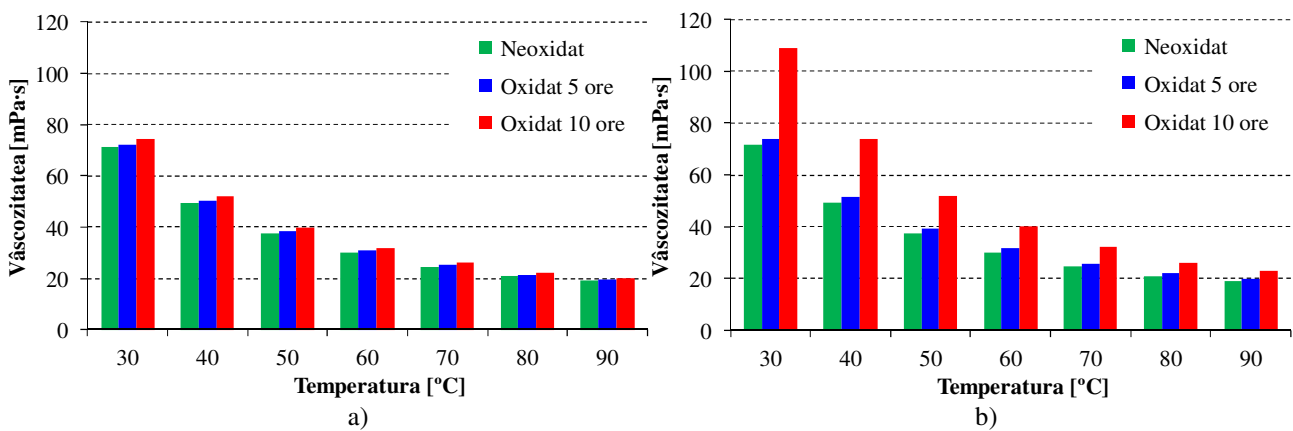


Fig. 2.11. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹, pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

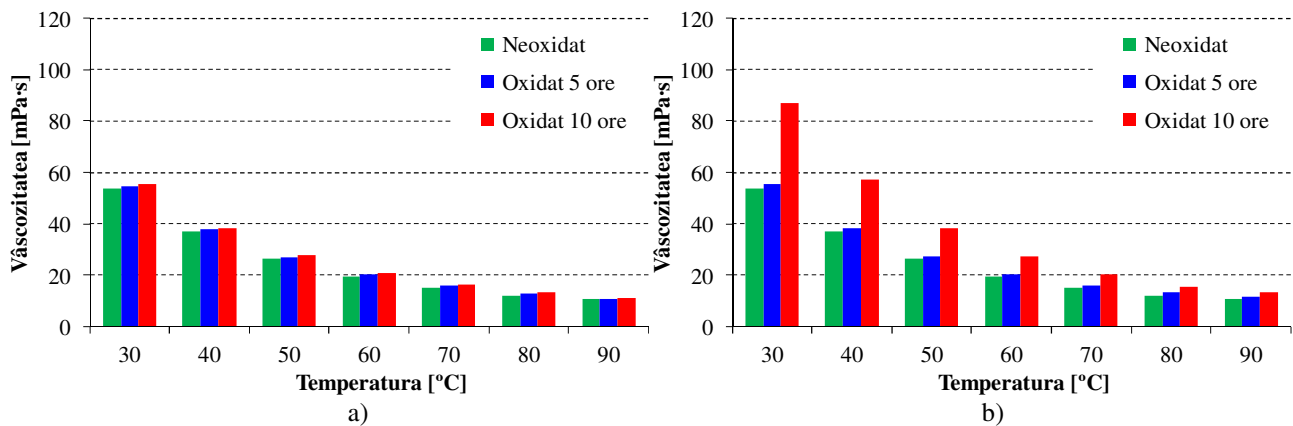


Fig. 2.12. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 80 s⁻¹, pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

Variația vâscozității dinamice cu temperatura a uleiurilor de măsline oxidate a fost analizată folosind ecuația Azian (2.7). Ecuația Azian aproximează foarte bine datele experimentale, coeficienții de corelație având valori cuprinse între 0,99971 și 0,99996, această ecuație putând fi utilizată pentru a descrie variația vâscozității dinamice cu temperatura.

Ca o concluzie, în figurile 2.13, 2.14 și 2.15 este prezentată, sub formă de hărți de vâscozitate, influența combinată temperatură-viteză de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de măsline (neoxidat, oxidat 5 ore și respectiv 10 ore, la temperaturile de 120°C și respectiv 130°C). O modificare vizibilă s-a obținut pentru uleiul de măsline oxidat 10 ore la temperatura de 130°C, pentru acesta vâscozitatea având valori mult mai mari (vezi figura 2.15.b).

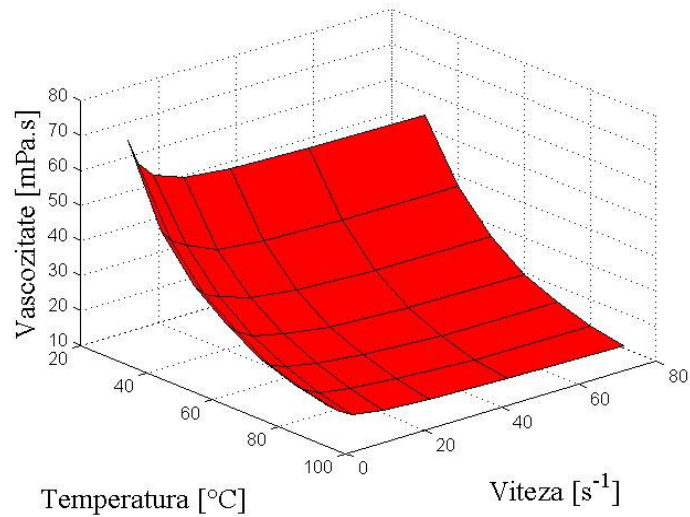


Fig. 2.13. Harta variației vâscozității cu temperatura și viteza de forfecare pentru uleiul de măsline neoxidat

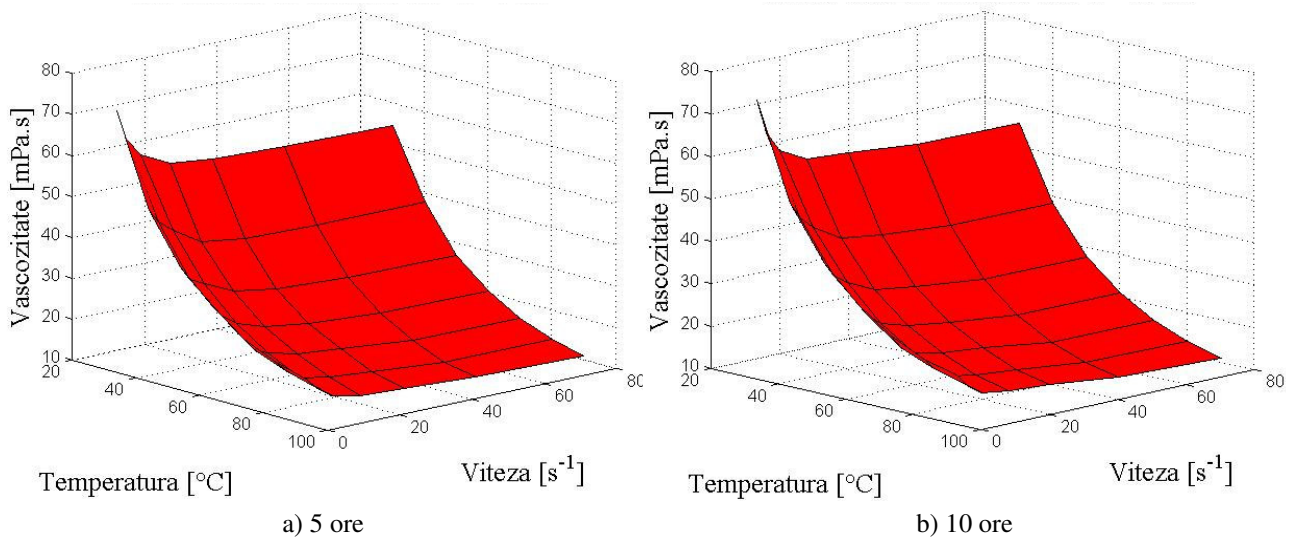


Fig. 2.14. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 120°C

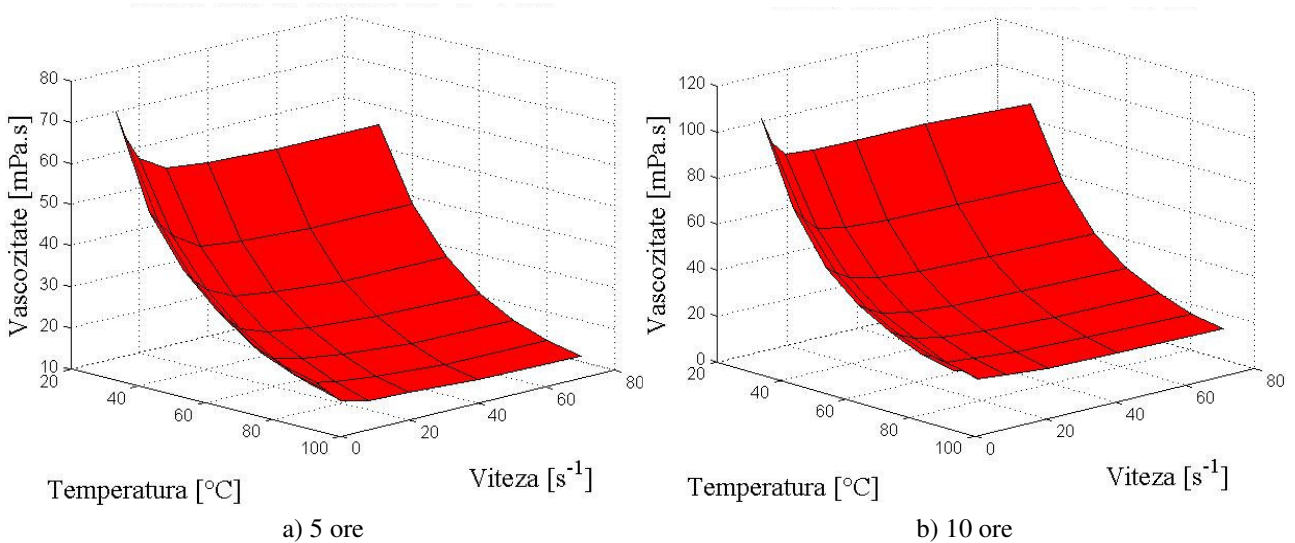


Fig. 2.15. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de măsline oxidat la temperatura de 130°C

În continuare s-au determinat, cu ajutorul programului Curve Fitting Tool din Matlab [http://www.mathworks.com.], ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura, pentru uleiurile de măsline oxidate la temperaturile de 120°C și 130°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore.

În tabelul 2.5 s-au reprezentat ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu temperatura și viteza de forfecare, precum și media erorilor de predicție dintre datele experimentale și modelul matematic determinat.

Tabelul 2.5. Ecuațiile care descriu evoluția vâscozității uleiurilor de măsline oxidate și media erorilor de predicție dintre datele experimentale și modelul matematic

Temp. [°C]	Timp [ore]	Modelul matematic ($\eta = f(\dot{\gamma}, T)$)	Media erorilor de predicție [%]
120	5	$\eta = 161,2 - 0,9821 \cdot \dot{\gamma} - 4,386 \cdot T + 0,01813 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,003227 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,0491 \cdot T^2 - 10,32 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,536 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 4,25 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001974 \cdot T^3$	2,73
	10	$\eta = 162,5 - 0,9827 \cdot \dot{\gamma} - 4,35 \cdot T + 0,01731 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,003938 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04773 \cdot T^2 - 9,493 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,993 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 1,723 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001875 \cdot T^3$	3,04
130	5	$\eta = 163 - 1,065 \cdot \dot{\gamma} - 4,378 \cdot T + 0,02004 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,00322 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04854 \cdot T^2 - 11,48 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,912 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 7,81 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001935 \cdot T^3$	2,81
	10	$\eta = 267,7 - 0,9209 \cdot \dot{\gamma} - 8,021 \cdot T + 0,02075 \cdot \dot{\gamma}^2 - 0,00169 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,09433 \cdot T^2 - 13,49 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 2,47 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0003904 \cdot T^3$	2,78

În figurile 2.16 și 2.17 s-au reprezentat punctele care reprezintă valorile experimentale și suprafețele care aproximează aceste valori experimentale, pentru uleiurile de măsline oxidate la temperaturile de 120°C și 130°C timp de 5 și respectiv 10 ore.

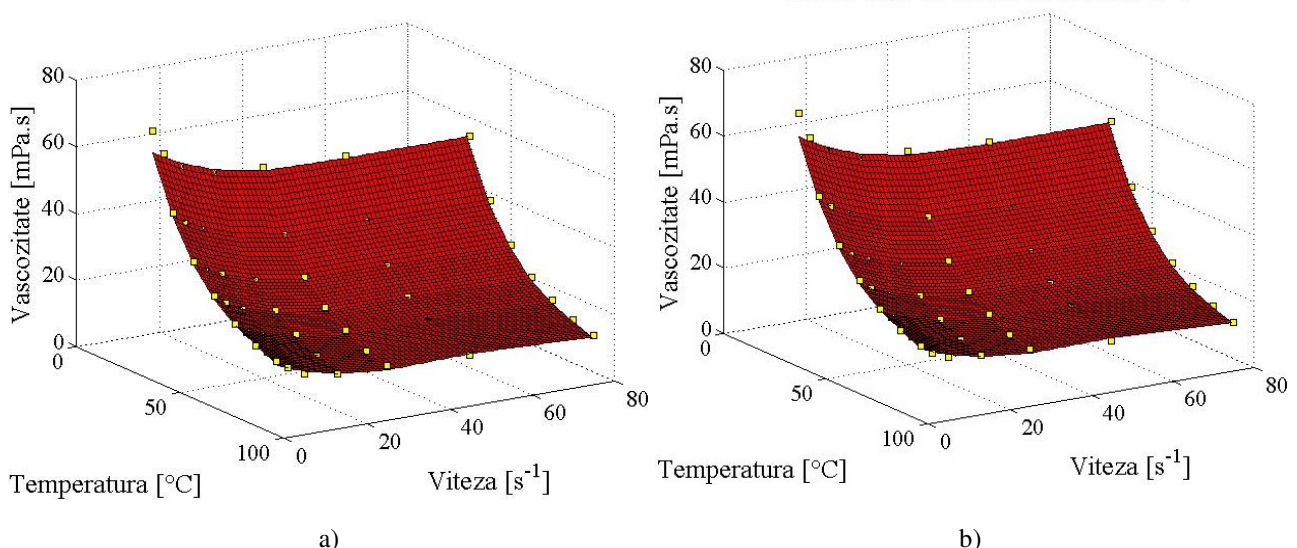


Fig. 2.16. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de măsline oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b), la temperatura de 120°C

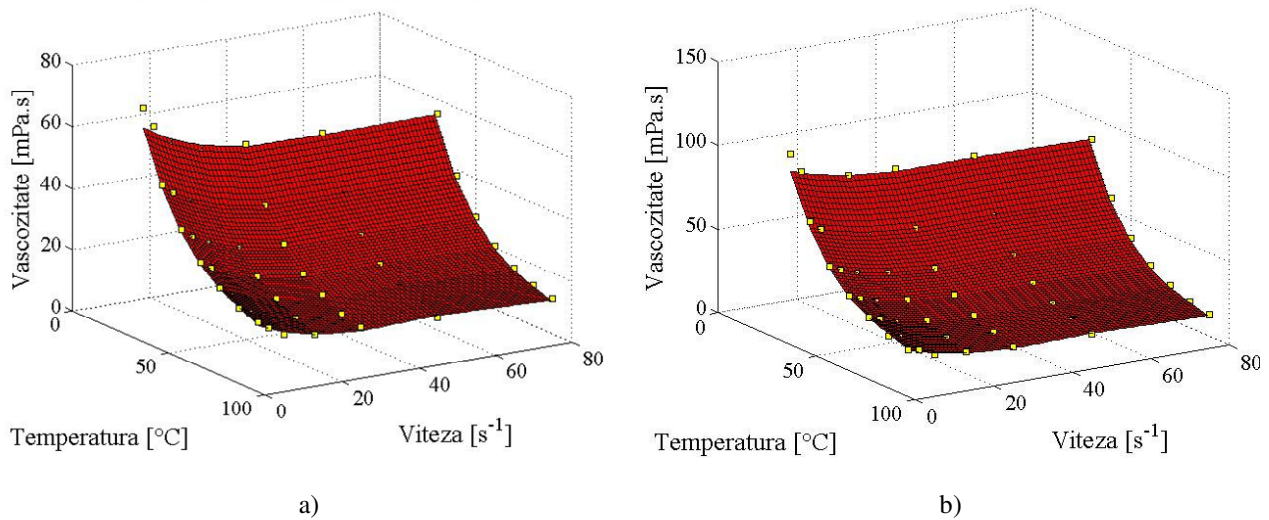


Fig. 2.17. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de măsline oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b) la temperatura de 130°C

2.3.2. Uleiul de porumb

Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Uleiul de porumb a fost oxidat la temperaturile de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore. Rezultatele obținute au fost prezentate în figurile 2.18 și 2.19. S-au reprezentat variațiile vâscozității dinamice cu viteza de forfecare corespunzătoare temperaturilor de încercare de 30°C și respectiv 90°C.

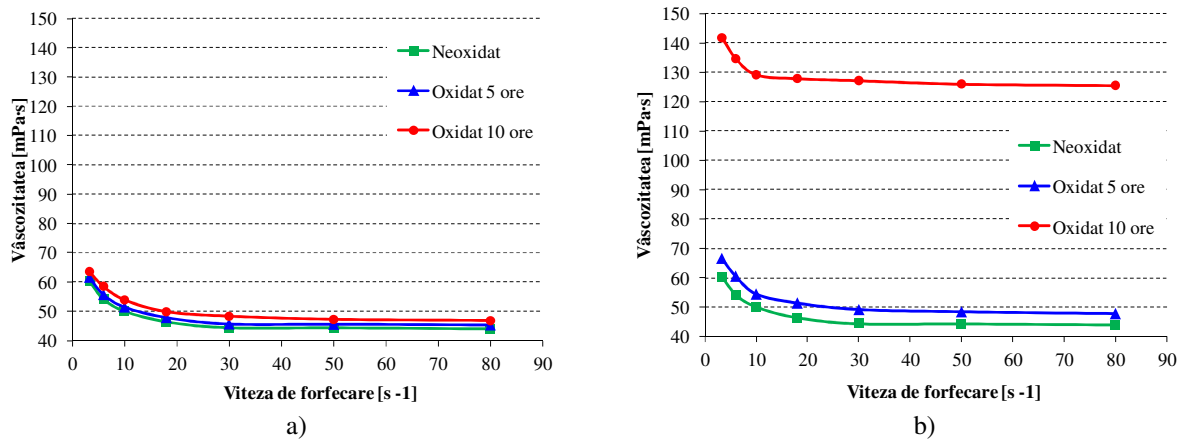


Fig. 2.18. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 30°C, pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

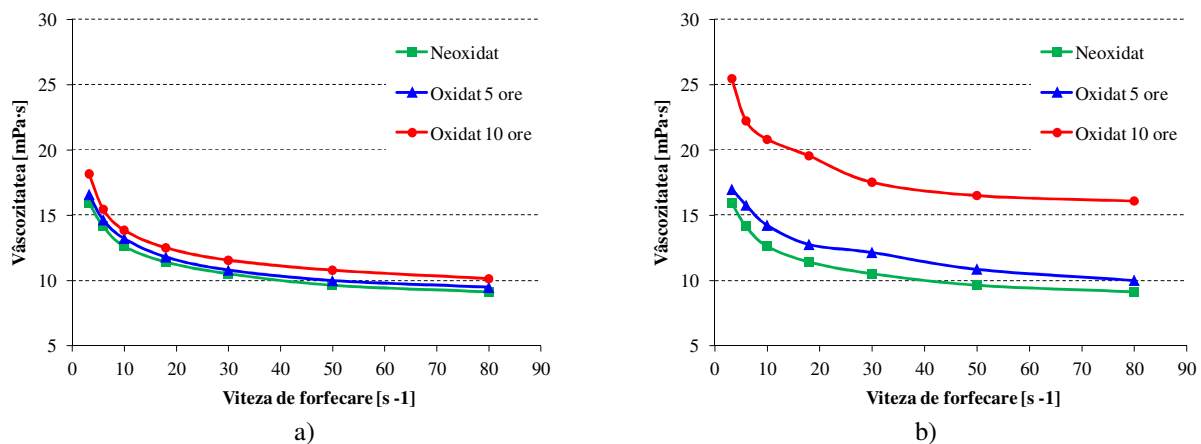


Fig. 2.19. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 90°C, pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv temperaturi de încercare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea vitezei de forfecare. Oxidarea uleiului de porumb la temperatura de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, provoacă creșteri ale vâscozității dinamice a uleiurilor comparativ cu uleiul neoxidat, fenomen observat la ambele temperaturi de încercare. O creștere importantă a vâscozității dinamice se observă la creșterea perioadei de oxidare, de la 5 ore la 10 ore. Cea mai mare creștere a vâscozității dinamice se înregistrează la temperatura de oxidare de 120°C, pentru uleiul oxidat 10 ore, temperatura de încercare fiind de 30°C. Crescând temperatura de încercare de la 30°C la 90°C, se observă o creștere mai puțin accentuată a vâscozității dinamice.

Variația vâscozității dinamice cu temperatura

În figurile 2.20 și 2.21 s-au reprezentat variațiile vâscozității dinamice cu temperatura, pentru uleiurile de porumb oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, corespunzătoare vitezelor de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$ și respectiv 80 s^{-1} . Pentru ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv viteze de forfecare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea temperaturii la care au fost încercate uleiurile.

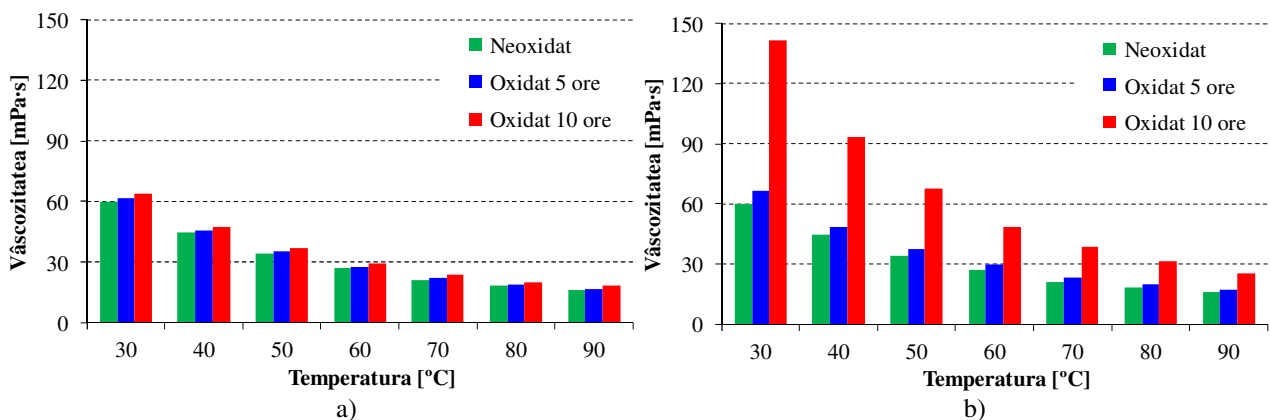


Fig. 2.20. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$, pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

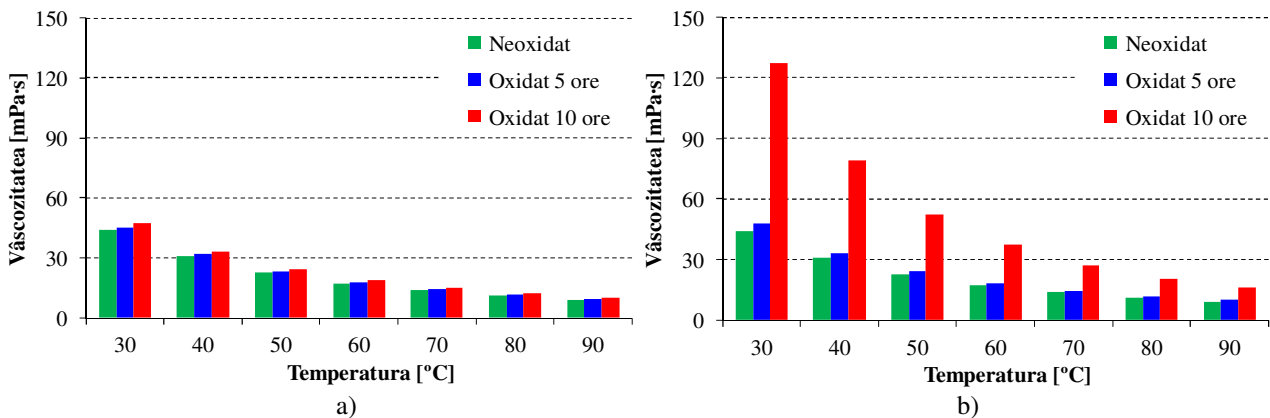


Fig. 2.21. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 80 s^{-1} , pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

Oxidarea uleiului de porumb la temperatura de 110°C, timp de 5 ore și 10 ore, încercat la vitezele de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$ și 80 s^{-1} , nu provoacă creșteri importante ale vâscozității dinamice în comparație de uleiul neoxidat. Creșterea temperaturii de oxidare de la 110°C la 120°C, duce la creșterea puternică a vâscozității dinamice a uleiul oxidat 10 ore.

Variația vâscozității dinamice cu temperatura a uleiurilor de porumb oxidate a fost analizată folosind ecuația Azian (2.7). Ecuația Azian aproximează foarte bine datele experimentale, aceasta putând fi utilizată pentru a determina variația vâscozității dinamice a uleiurilor cu temperatura.

În figurile 2.22, 2.23 și 2.24 este prezentată, sub formă de hărți de vâscozitate, influența combinată temperatură-viteză de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de porumb (neoxidat, oxidat 5 ore și respectiv 10 ore, la temperaturile de 110°C și respectiv 120°C).

Autorul a determinat ecuațiile care descriu simultan variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura, pentru uleiurile de porumb oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C timp de 5 și respectiv 10 ore. În tabelul 2.6 s-au reprezentat ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu temperatura și viteza de forfecare, precum și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic determinat.

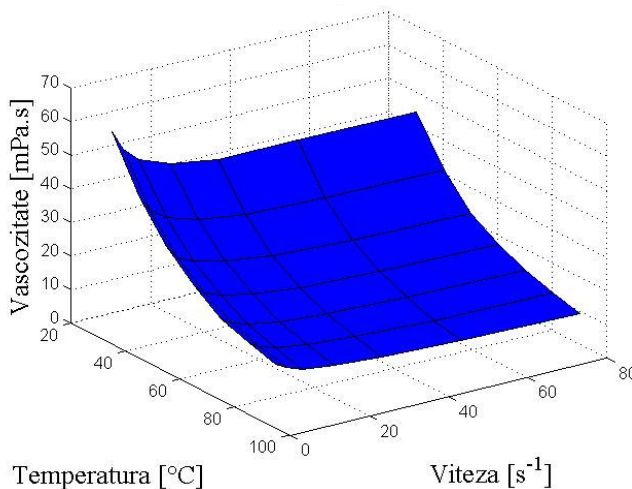
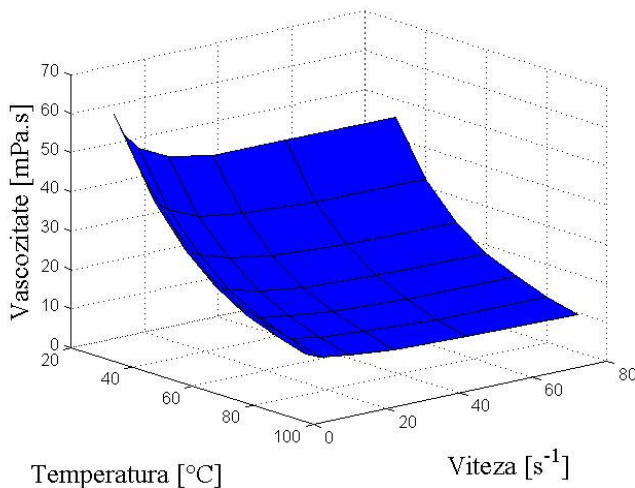
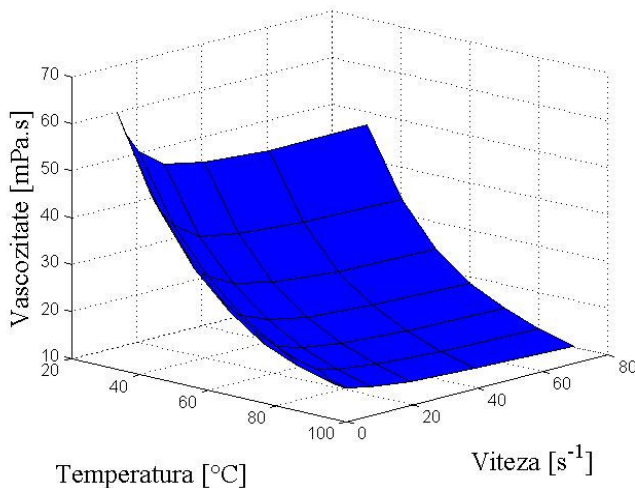


Fig. 2.22. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de porumb neoxidat

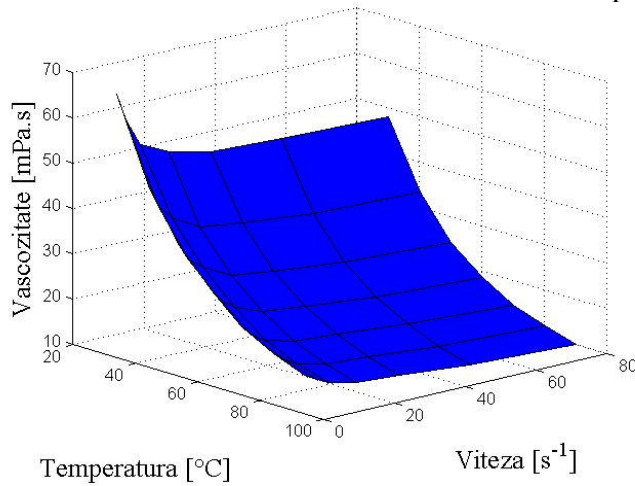


a) 5 ore

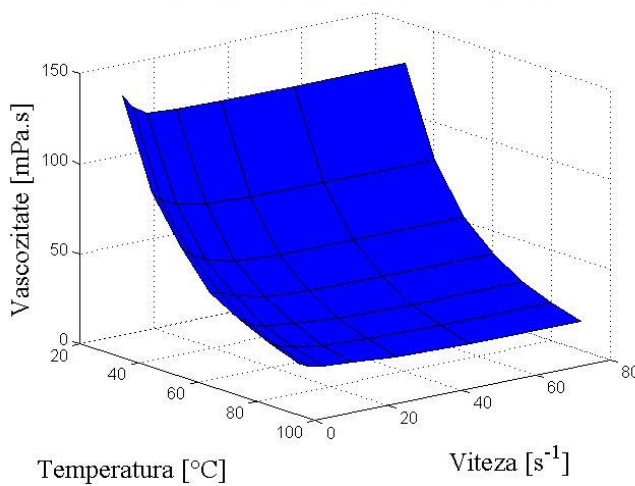


b) 10 ore

Fig. 2.23. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 110°C



a) 5 ore



b) 10 ore

Fig. 2.24. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de porumb oxidat la temperatura de 120°C

Tabelul 2.6. Ecuțiile care descriu evoluția vâscozității uleiurilor de porumb oxidate și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic

Temp. [°C]	Timp [ore]	Modelul matematic ($\eta = f(\dot{\gamma}, T)$)	Media erorilor de predicție [%]
110	5	$\eta = 131 - 0,9523 \cdot \dot{\gamma} - 3,356 \cdot T + 0,01629 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,004658 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,03599 \cdot T^2 - 8,73 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,41 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 6,686 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001414 \cdot T^3$	2,59
	10	$\eta = 138,3 - 1,118 \cdot \dot{\gamma} - 3,507 \cdot T + 0,01907 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,0061 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,03713 \cdot T^2 - 10,31 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 5,221 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T - 3,992 \cdot 10^{-7} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001436 \cdot T^3$	2,81
120	5	$\eta = 139 - 1,014 \cdot \dot{\gamma} - 3,538 \cdot T + 0,01761 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,004616 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,03787 \cdot T^2 - 9,48 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 5,197 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 8,066 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001494 \cdot T^3$	2,63
	10	$\eta = 409,6 - 1,022 \cdot \dot{\gamma} - 13,29 \cdot T + 0,02315 \cdot \dot{\gamma}^2 - 0,001956 \cdot \dot{\gamma}^3 \cdot T + 0,1644 \cdot T^2 - 13,87 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,47 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 4,21 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 \cdot T^2 - 0,0007103 \cdot T^3$	2,94

În figurile 2.25 și 2.26 s-au reprezentat valorile experimentale (prin puncte) și suprafețele care aproximează aceste valori experimentale, pentru uleiurile de porumb oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore.

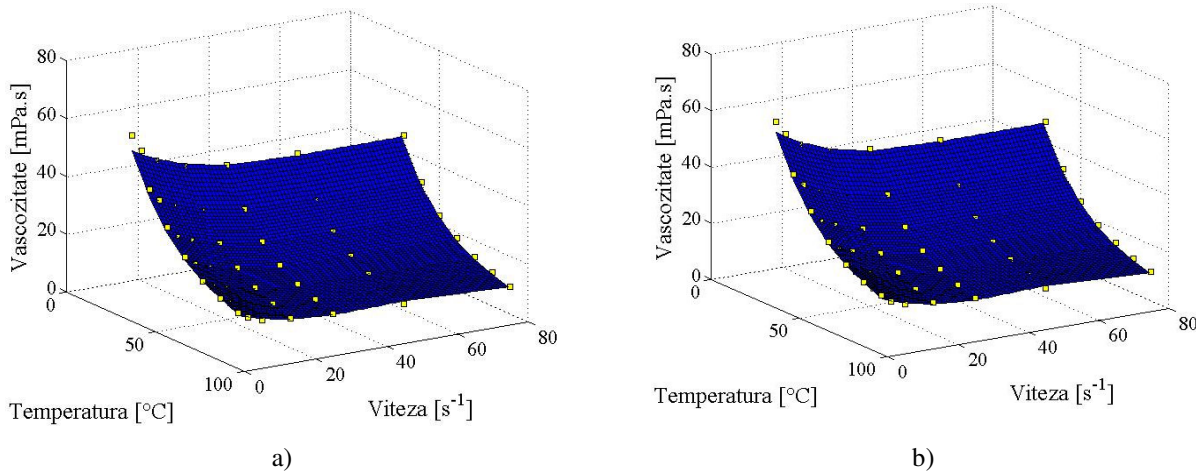


Fig. 2.25. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de porumb oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b), la temperatura de 110°C

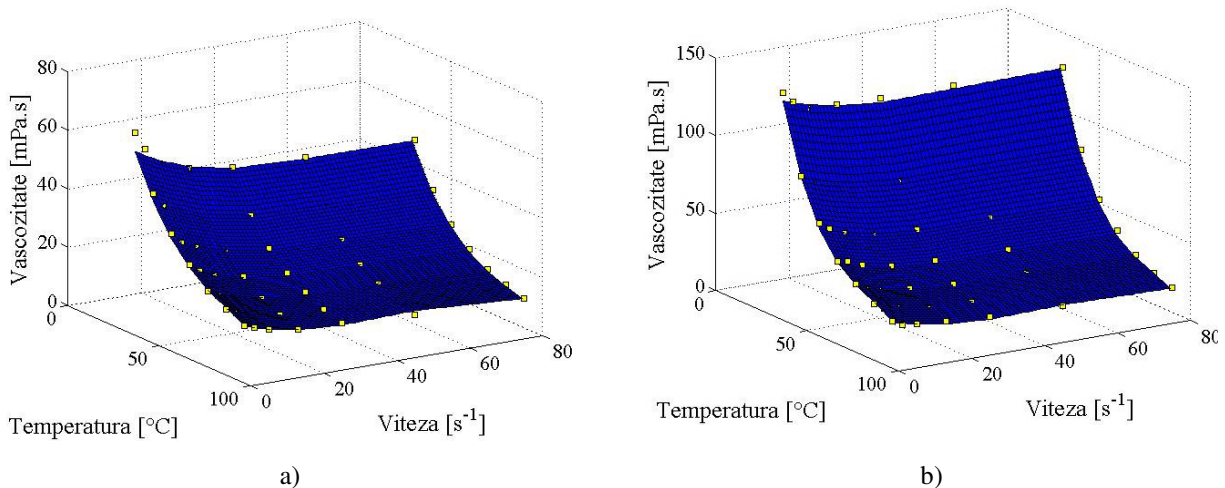


Fig. 2.26. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale pentru uleiul de porumb oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b), la temperatura de 120°C

2.3.3. Uleiul de rapiță

Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Uleiul de rapiță a fost oxidat la temperaturile de 120°C și 130°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore. După oxidare, s-a determinat vâscozitatea dinamică pentru intervalul de temperaturi 30°C ÷ 90°C și intervalul de viteze de forfecare 3,3 s⁻¹ ÷ 80 s⁻¹. Rezultatele obținute au fost reprezentate în figurile 2.27 și 2.28. S-a reprezentat vâscozitatea dinamică în funcție de viteza de forfecare, corespunzătoare temperaturilor de încercare de 30°C și 90°C. Pentru ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv temperaturi de încercare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea vitezei de forfecare.

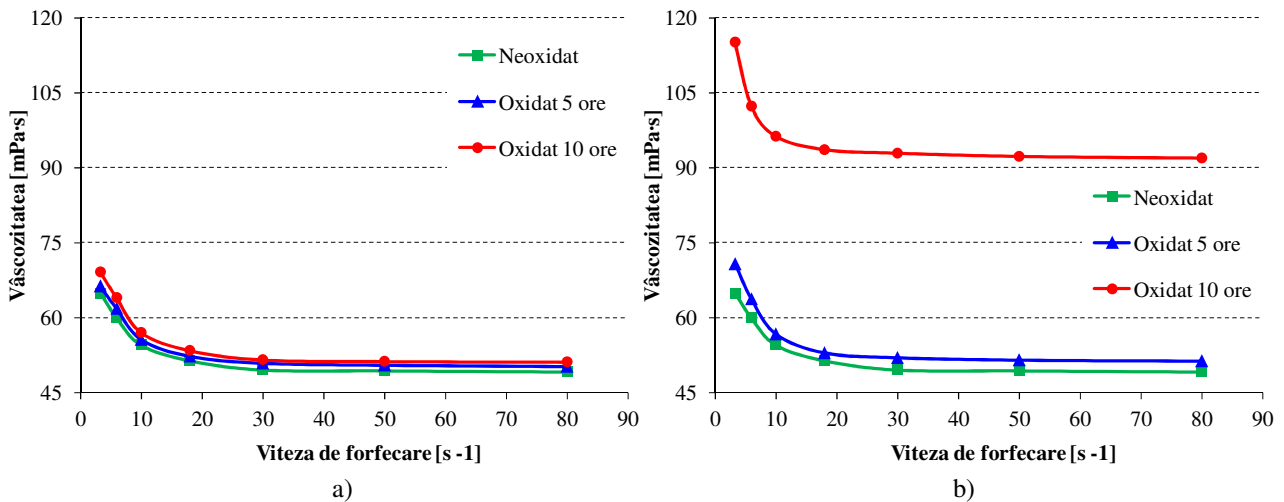


Fig. 2.27. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 30°C, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

Oxidarea uleiului de rapiță la temperatura de 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, nu provoacă creșteri importante ale vâscozității dinamice pentru uleiurile oxidate față de uleiul neoxidat, fenomen observat la ambele temperaturi de încercare. O creștere importantă a vâscozității dinamice se observă pentru uleiul oxidat 10 ore.

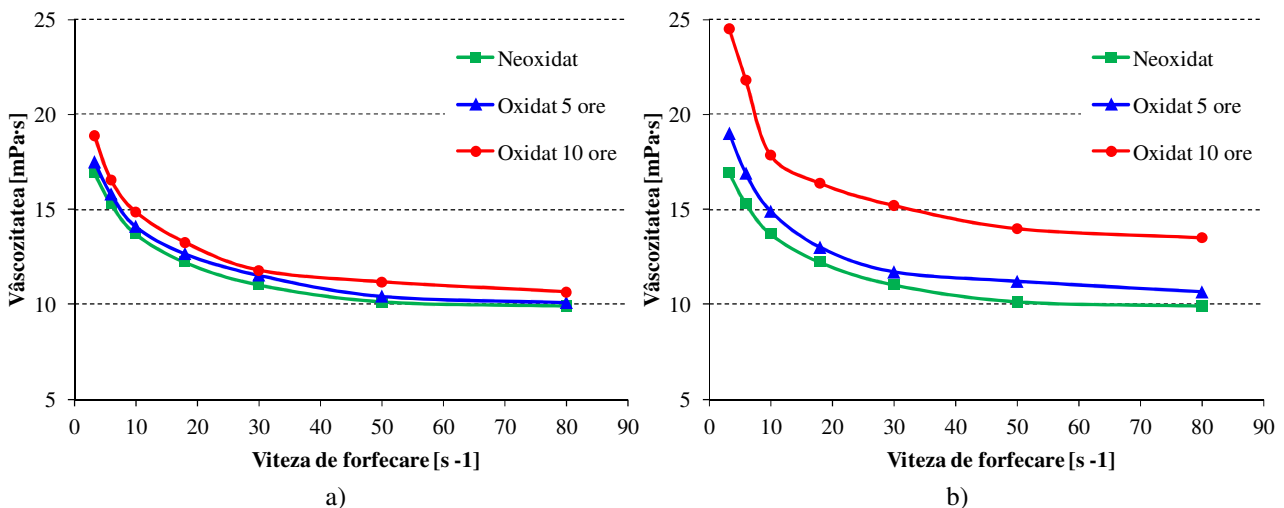


Fig. 2.28. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 90°C, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

Variația vâscozității dinamice cu temperatura

În figurile 2.29 și 2.30 s-a reprezentat variația vâscozității dinamice cu temperatura pentru uleiurile de rapiță oxidate la temperaturile de 120°C și 130°C, timp de 5 ore și 10 ore. La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv viteze de forfecare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea temperaturii la care au fost încercate uleiurile.

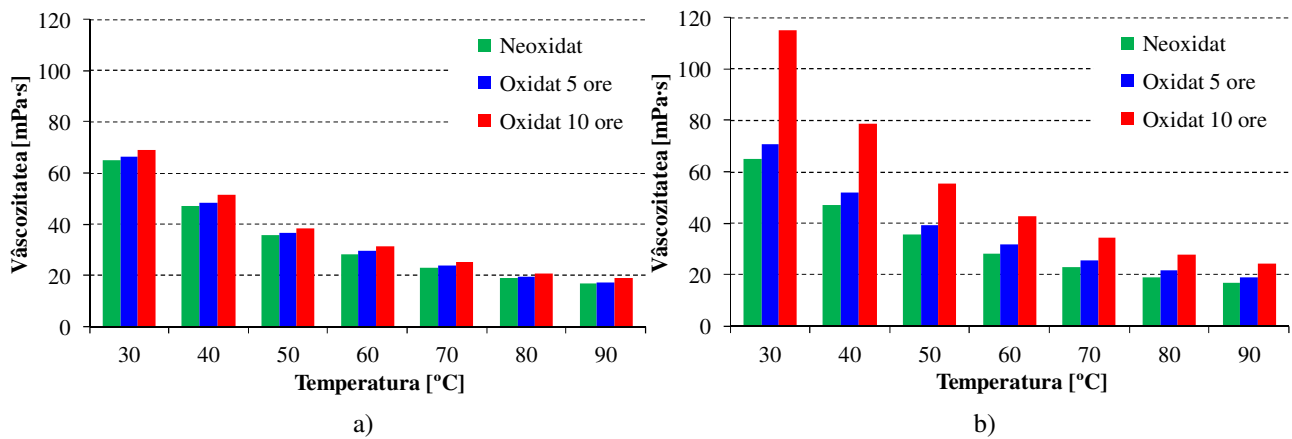


Fig. 2.29. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

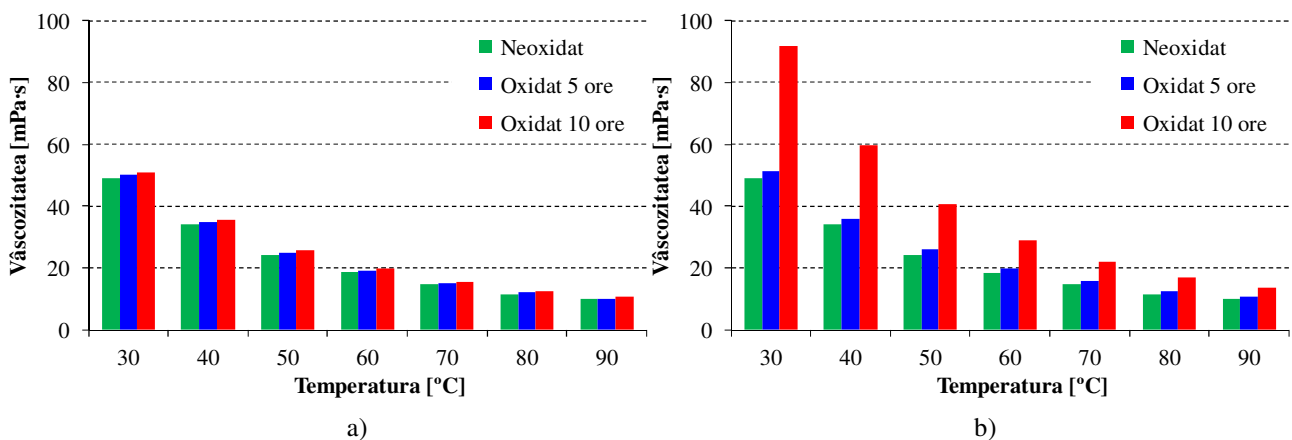


Fig. 2.30. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 80 s⁻¹, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 120°C (a) și la temperatura de 130°C (b)

Oxidarea uleiului de rapiță la temperatura de 120°C, timp de 5 ore și 10 ore, încercat la vitezele de forfecare de 3,3 s⁻¹ și 80 s⁻¹, nu provoacă creșteri importante ale vâscozității dinamice în comparație de uleiul neoxidat. Creșterea temperaturii de oxidare de la 120°C la 130°C, duce la creșterea puternică a vâscozității dinamice a uleiului oxidat timp de 10 ore.

În figurile 2.31, 2.32 și 2.33 este prezentată, sub formă de hărți de vâscozitate, influența combinată temperatură-viteză de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de rapiță (neoxidat, oxidat 5 ore și respectiv 10 ore, la temperaturile de 120°C și respectiv 130°C).

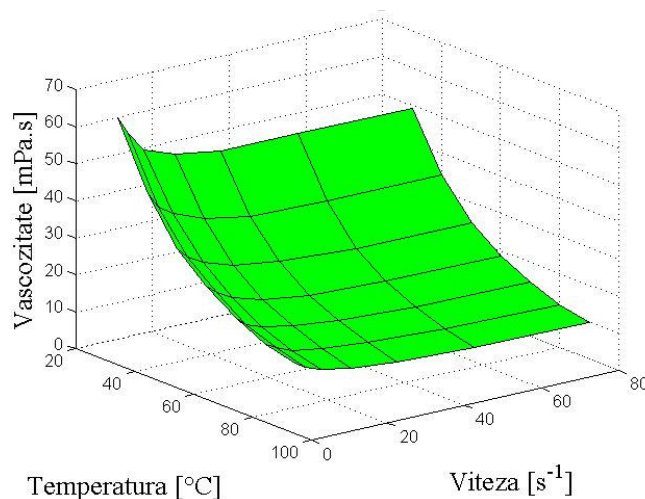


Fig. 2.31. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de rapiță neoxidat

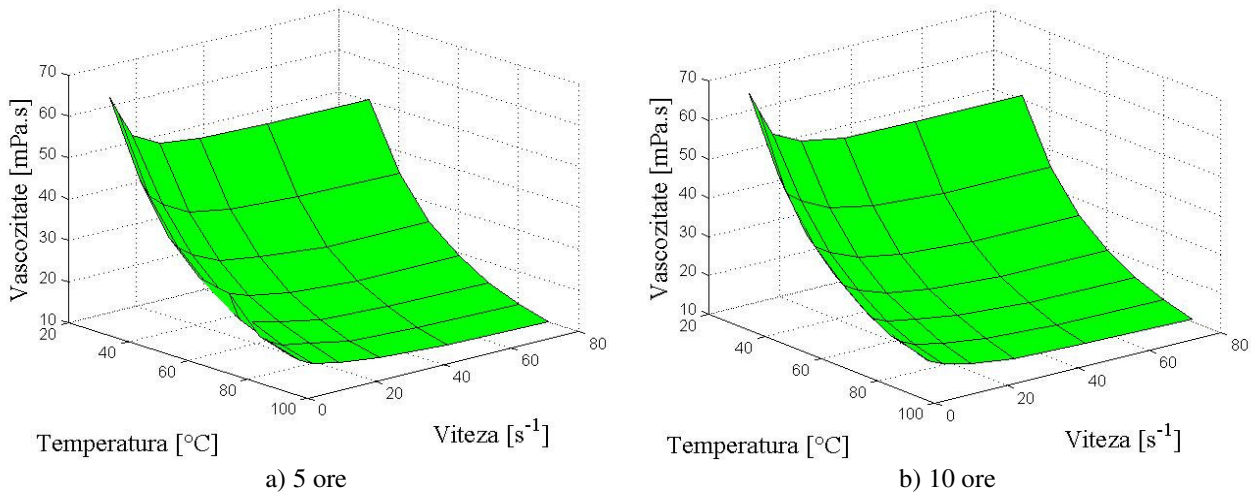


Fig. 2.32. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 120°C

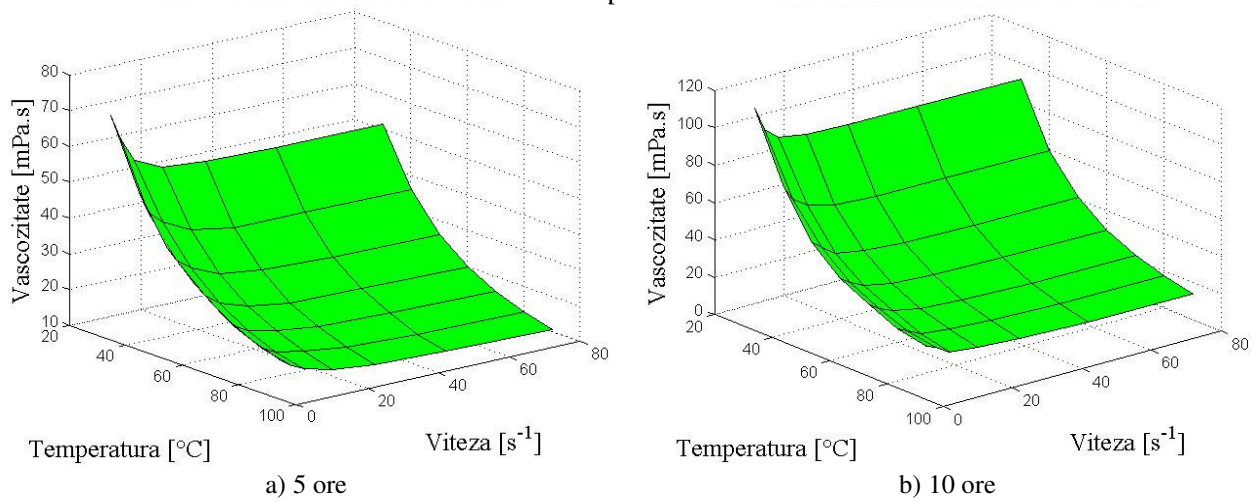


Fig. 2.33. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de rapiță oxidat la temperatura de 130°C

În tabelul 2.7 s-au prezentat ecuațiile care descriu variația vâscozității dinamice cu temperatura și viteza de forfecare, precum și media erorilor de predicție între datele obținute experimental și modelul matematic determinat.

Tabelul 2.7. Ecuațiile care descriu evoluția vâscozității uleiurilor de rapiță oxidate și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic

Temp. [°C]	Timp [ore]	Modelul matematic ($\eta = f(\dot{\gamma}, T)$)	Media erorilor de predicție [%]
120	5	$\eta = 155,9 - 1,21 \cdot \dot{\gamma} - 4,228 \cdot T + 0,0201 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,007765 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04715 \cdot T^2 - 10,59 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 6,112 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T - 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001899 \cdot T^3$	2,71
	10	$\eta = 143,5 - 0,8303 \cdot \dot{\gamma} - 3,75 \cdot T + 0,0153 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,001272 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,04133 \cdot T^2 - 8,32 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,121 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 1,673 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001661 \cdot T^3$	2,49
130	5	$\eta = 143,6 - 0,9443 \cdot \dot{\gamma} - 3,721 \cdot T + 0,01913 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,009255 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,041 \cdot T^2 - 11,26 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 3,088 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 1,842 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001648 \cdot T^3$	2,70
	10	$\eta = 284 - 1,106 \cdot \dot{\gamma} - 8,589 \cdot T + 0,02369 \cdot \dot{\gamma}^2 - 6,276 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,1023 \cdot T^2 - 14,66 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 2,485 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 2,084 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 \cdot T^2 - 0,0004296 \cdot T^3$	2,97

În figurile 2.34 și 2.35 s-au reprezentat valorile determinate experimental (prin puncte) și suprafețele care aproximează aceste valori pentru uleiurile de rapiță oxidate la temperaturile de 120°C și 130°C timp de 5 ore și respectiv 10 ore.

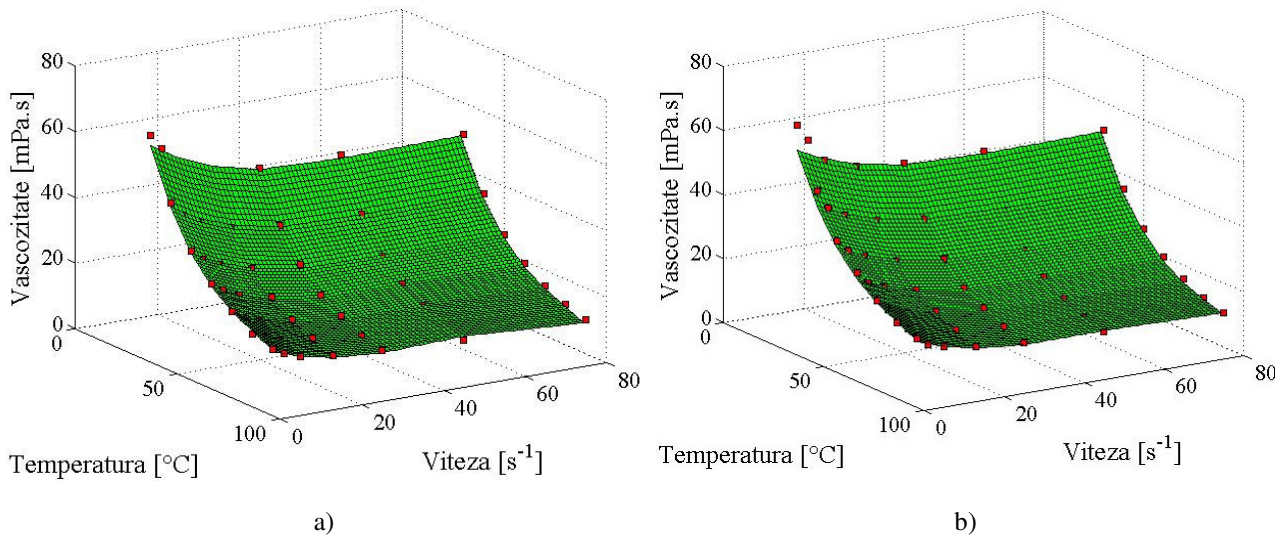


Fig. 2.34. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale, pentru uleiul de rapiță oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b) la temperatura de 120°C

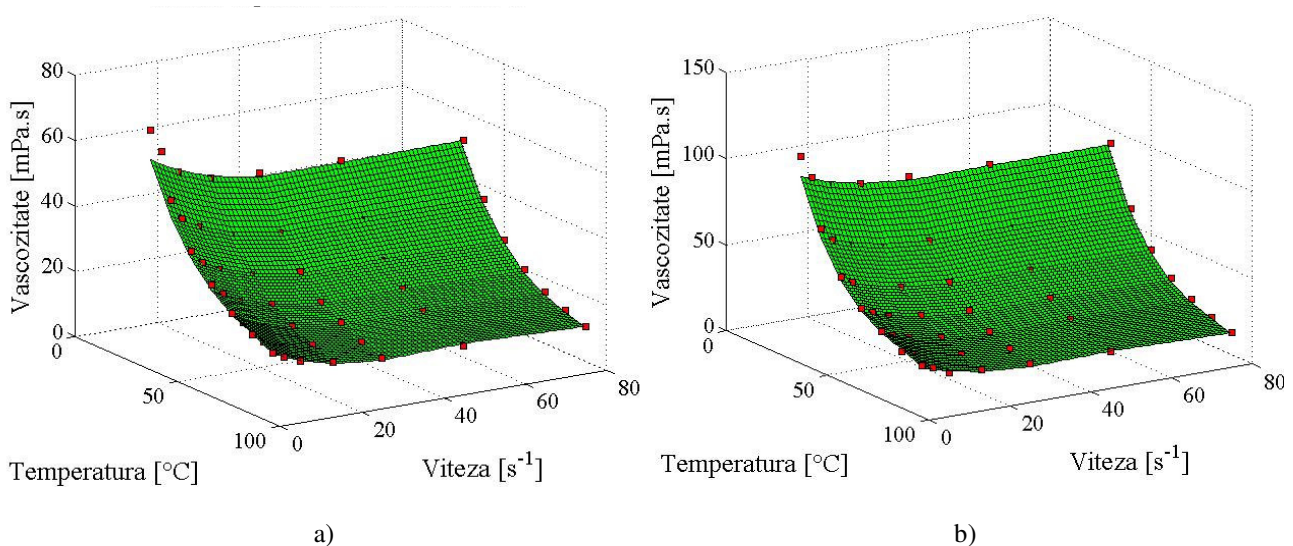


Fig. 2.35. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale, pentru uleiul de rapiță oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b) la temperatura de 130°C

2.3.4. Uleiul de soia

Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Uleiul de soia a fost oxidat la temperaturile de 110°C și 120°C timp de 5 ore și respectiv 10 ore. Pentru uleiurile oxidate s-a determinat vâscozitatea dinamică în funcție de temperatură și viteza de forfecare. Rezultatele obținute au fost reprezentate în figurile 2.36 și 2.37. S-au reprezentat variațiile vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, corespunzătoare temperaturilor de încercare de 30°C și 90°C. La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv temperaturi de încercare, vâscozitatea dinamică scade cu creșterea vitezei de forfecare.

La ambele temperaturi de oxidare se observă creșteri foarte mari ale variației vâscozității dinamice cu temperatura. Crescând temperatura de încercare de la 30°C la 90°C, se observă o scădere a diferențelor dintre vâscozitatea dinamică a uleiurilor oxidate și cea a uleiului neoxidat.

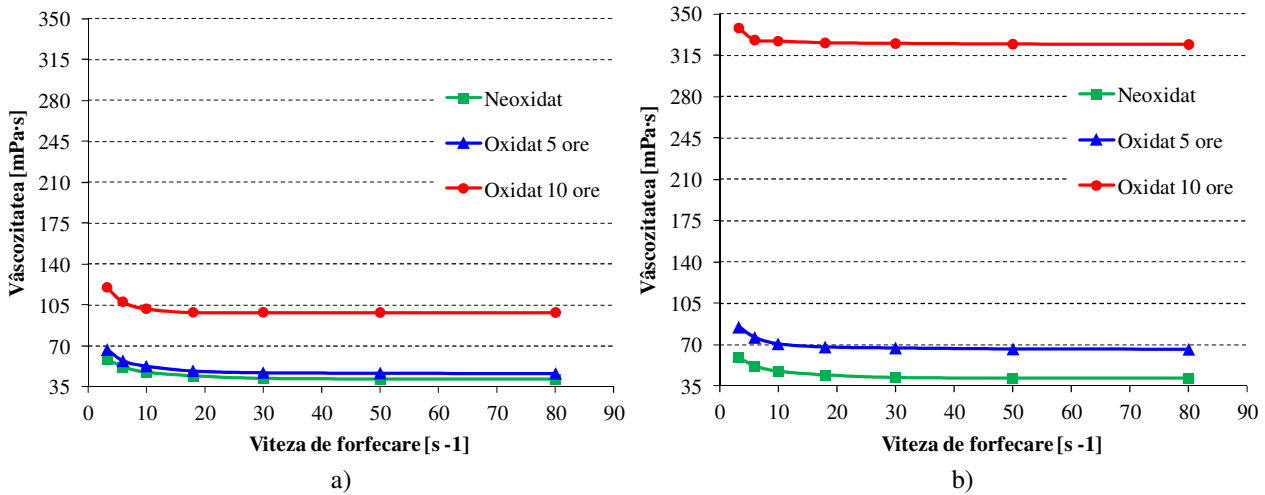


Fig. 2.36. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 30°C, pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

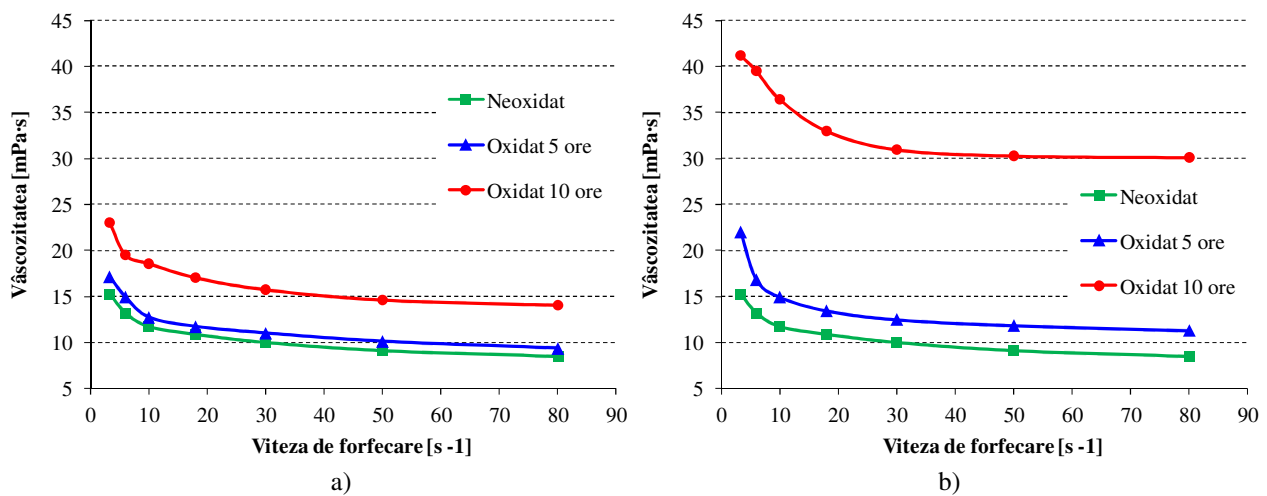


Fig. 2.37. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare, la temperatura de 90°C, pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

Variația vâscozității dinamice cu temperatura

În figurile 2.38 și 2.39 s-a reprezentat vâscozitatea dinamică în funcție de temperatură, pentru uleiurile de soia oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, corespunzătoare vitezelor de forfecare de 3,3 s⁻¹ și 80 s⁻¹. La ambele temperaturi și perioade de oxidare, respectiv viteze de forfecare, vâscozitatea scade cu creșterea temperaturii la care au fost încercate uleiurile.

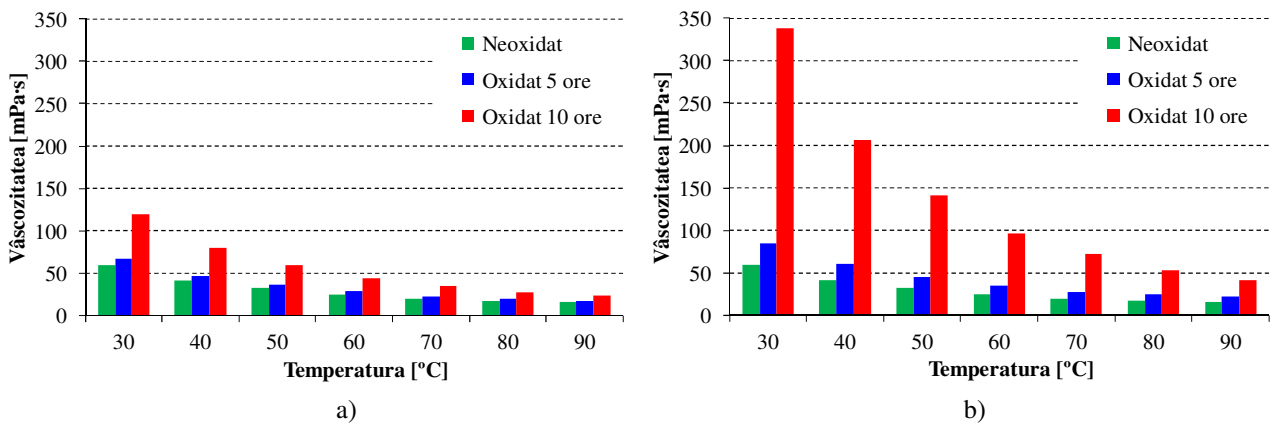


Fig. 2.38. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹, pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

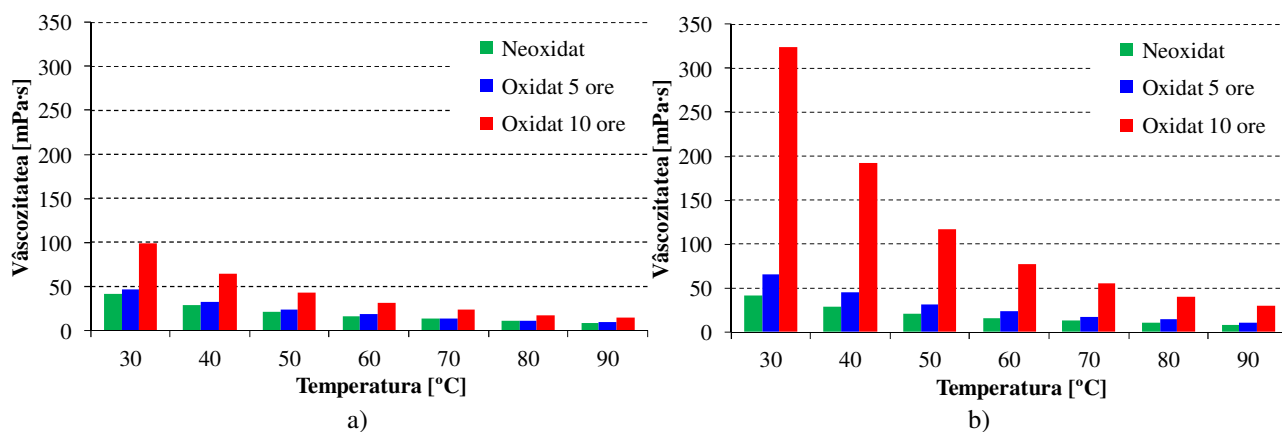


Fig. 2.39. Variația vâscozității dinamice cu temperatura, la viteza de forfecare de 80 s^{-1} , pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 110°C (a) și la temperatura de 120°C (b)

Oxidarea uleiurilor de soia la temperaturile de 110°C și 120°C , provoacă variații mari ale vâscozității dinamice cu temperatura, în comparație cu uleiul de soia neoxidat. Aceste creșteri mari se produc în cazul uleiurilor care au fost oxidate timp de 10 ore [Șolea L.C, 2012].

În figurile 2.40, 2.41 și 2.42 este prezentată, sub formă de hărți de vâscozitate, influența combinată temperatură-viteză de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de soia (neoxidat, oxidat 5 ore și respectiv 10 ore, la temperaturile de 110°C și respectiv 120°C).

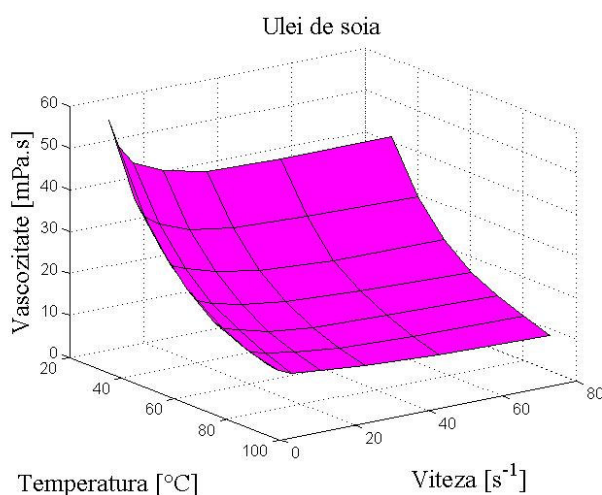


Fig. 2.40. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de soia neoxidat

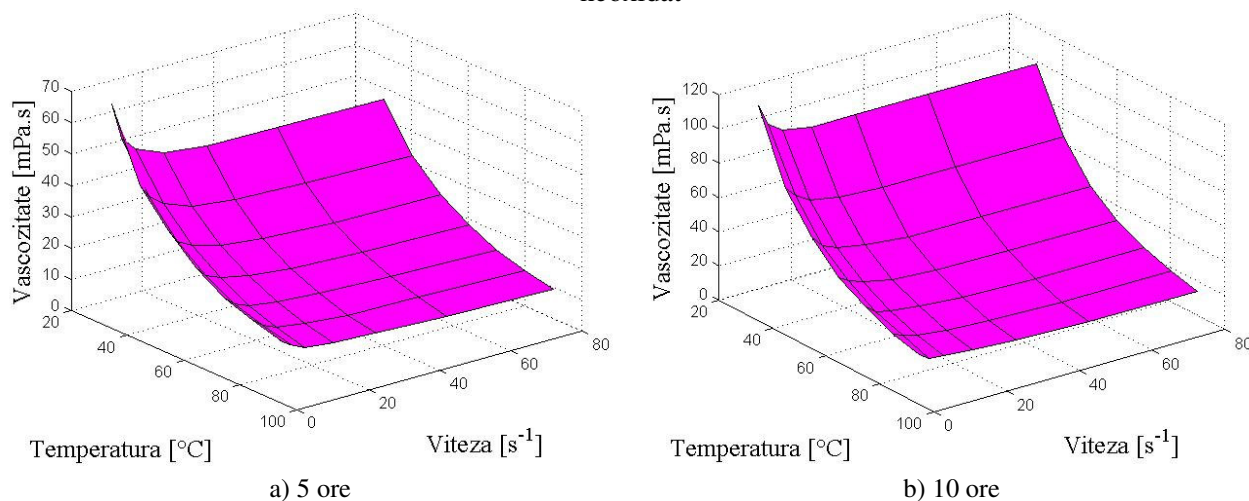


Fig. 2.41. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 110°C

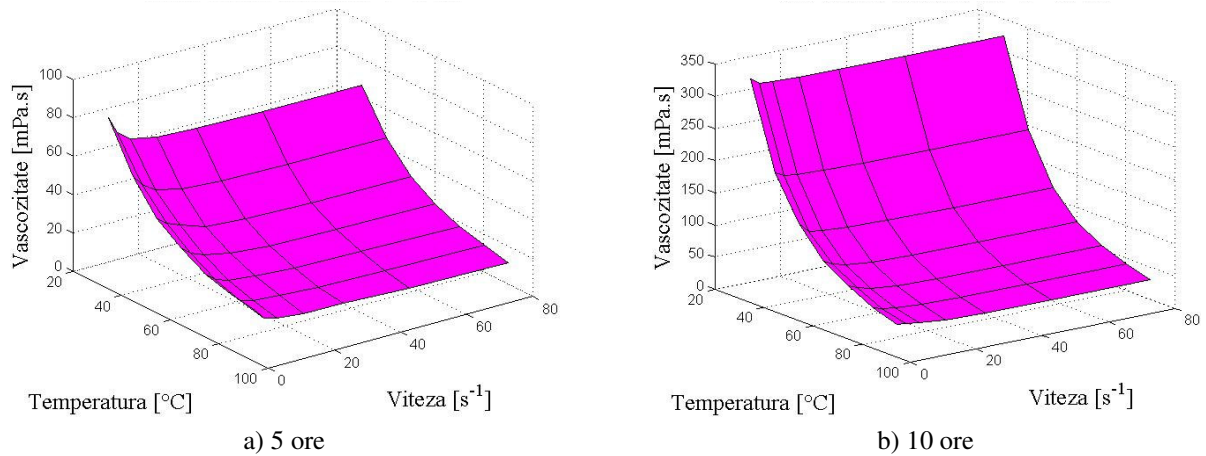


Fig. 2.42. Influența temperaturii și vitezei de forfecare asupra vâscozității dinamice, pentru uleiul de soia oxidat la temperatura de 120°C

Ecuțiile care descriu variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura, pentru uleiurile de soia oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C timp de 5 ore și respectiv 10 ore, precum și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic determinat, sunt prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Ecuțiile care descriu evoluția vâscozității uleiurilor de soia oxidate și media erorilor de predicție între datele experimentale și modelul matematic

Temp. [°C]	Timp [ore]	Modelul matematic ($\eta = f(\dot{\gamma}, T)$)	Media erorilor de predicție [%]
110	5	$\eta = 135 - 1,075 \cdot \dot{\gamma} - 3,42 \cdot T + 0,01936 \cdot \dot{\gamma}^2 - 0,004922 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,03626 \cdot T^2 - 10,83 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,943 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 2,529 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0001409 \cdot T^3$	2,99
	10	$\eta = 300,1 - 1,105 \cdot \dot{\gamma} - 9,078 \cdot T + 0,02371 \cdot \dot{\gamma}^2 - 0,0003221 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,1076 \cdot T^2 - 13,7 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,83 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 4,084 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,000453 \cdot T^3$	3,00
120	5	$\eta = 194,5 - 1,113 \cdot \dot{\gamma} - 5,386 \cdot T + 0,02257 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0,001773 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,06084 \cdot T^2 - 13,26 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 4,372 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 2,268 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,0002482 \cdot T^3$	3,31
	10	$\eta = 1130 - 0,9508 \cdot \dot{\gamma} - 39,62 \cdot T + 0,02764 \cdot \dot{\gamma}^2 - 0,01037 \cdot \dot{\gamma} \cdot T + 0,5046 \cdot T^2 - 18,76 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma}^3 - 6,626 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot T + 7,84 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{\gamma} \cdot T^2 - 0,002204 \cdot T^3$	3,29

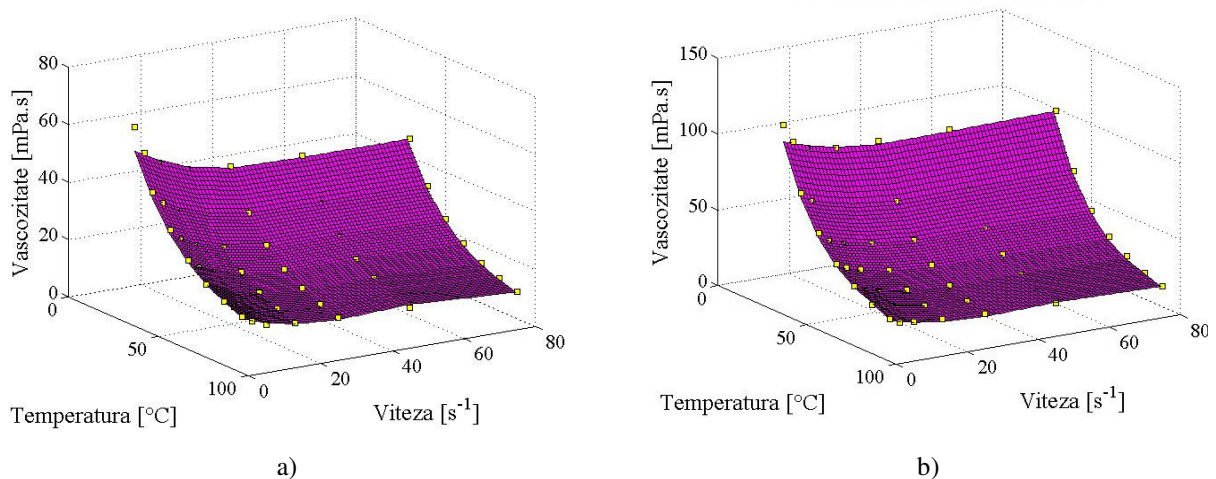


Fig. 2.43. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale, pentru uleiul de soia oxidat 5 ore (a) și 10 ore (b) la temperatura de 110°C

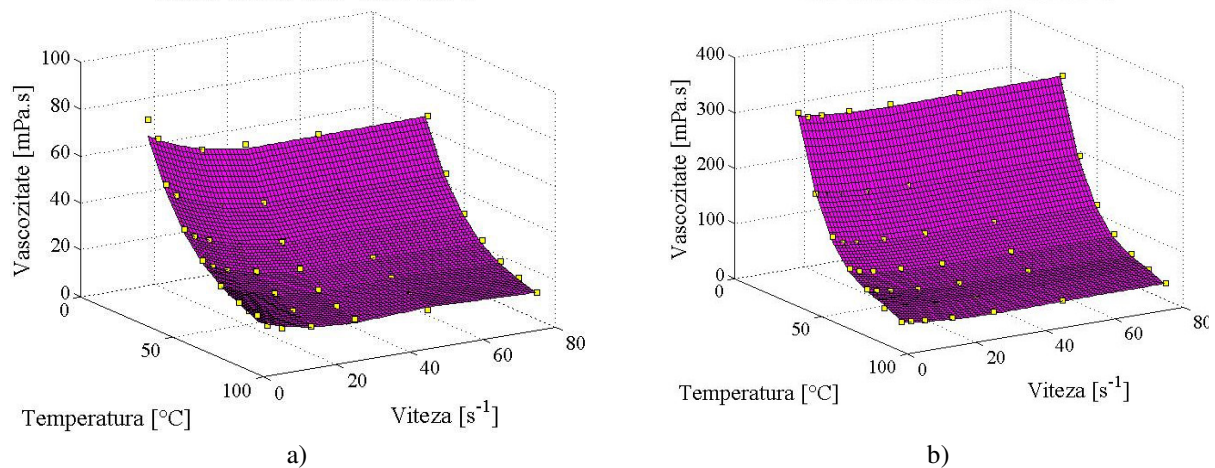


Fig. 2.44. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale, pentru uleiul de soia oxidat 5 (a) ore și 10 ore (b) la temperatura de 120°C

În figurile 2.43 și 2.44 s-au reprezentat valorile determinate experimental (prin puncte) și suprafețele care aproximează aceste valori pentru uleiurile de soia oxidate la temperaturile de 110°C și 120°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore.

2.4. Sinteza datelor experimentale privind comportarea reologică a uleiurilor vegetale oxidate

Vâscozitatea dinamică a uleiurilor vegetale oxidate timp de 5 ore și 10 ore la temperatura de 120°C

În figurile 2.45 și 2.46 s-au reprezentat creșterile valorilor vâscozității dinamice ale uleiurilor vegetale oxidate, față de valorile vâscozității dinamice ale aceluiași uleiuri neoxidate.

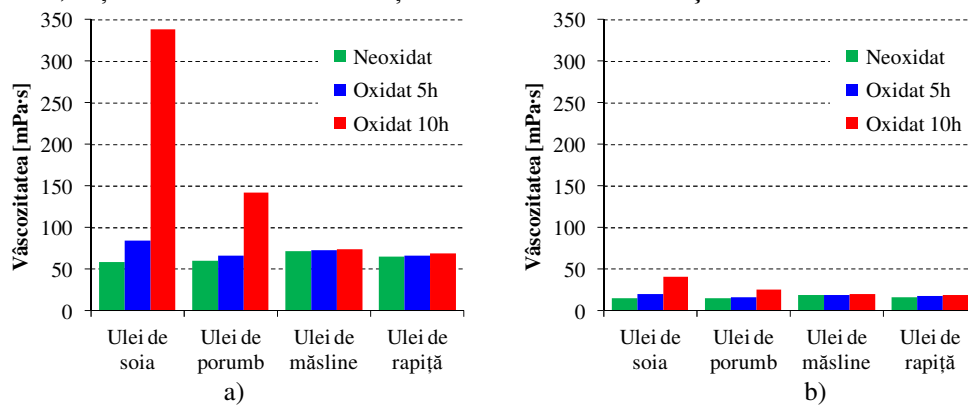


Fig. 2.45. Vâscozitatea dinamică a uleiurilor vegetale oxidate la temperatura de 120°C, încercate la viteza de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$ și temperatura de 30°C (a), respectiv temperatura de 90°C (b)

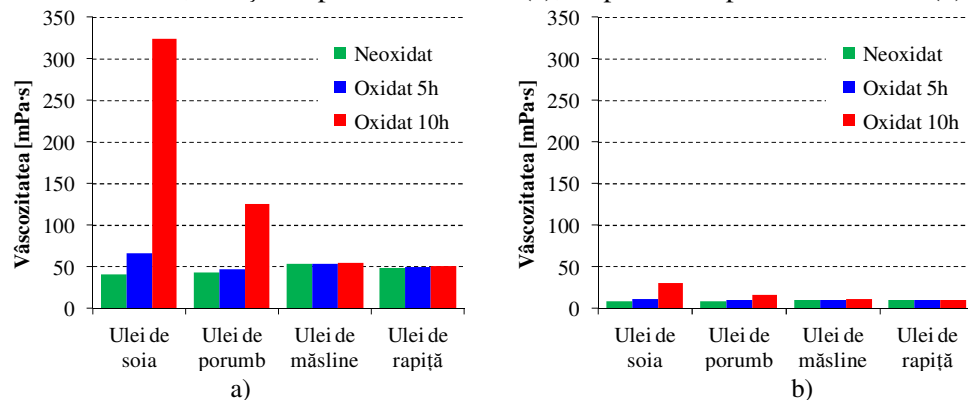


Fig. 2.46. Vâscozitatea dinamică a uleiurilor vegetale oxidate la temperatura de 120°C, încercate la viteza de forfecare de 80 s^{-1} și temperatura de 30°C (a), respectiv temperatura de 90°C (b)

Cele mai mari creșteri ale vâscozității dinamice ale uleiurilor oxidate, în raport cu valorile care caracterizează uleiurile neoxidate, se înregistrează la uleiul de soia, urmat apoi de uleiul de porumb. Uleiurile oxidate de măsline și de rapiță nu înregistrează creșteri semnificative ale vâscozității dinamice față de uleiurile neoxidate.

Pentru a scoate în evidență variațiile de vâscozitate dinamică, uleiurile de măsline și de rapiță au fost oxidate la temperatura de 130°C iar valorile obținute pentru vâscozitatea dinamică sunt analizate în continuare.

Analiza comparativă a vâscozității dinamice a uleiurilor de măsline și de rapiță, oxidate timp de 5 ore și 10 ore la temperatura de 130°C

Valorile vâscozității dinamice ale uleiurilor de măsline și de rapiță, oxidate timp de 5 ore, nu înregistrează creșteri importante față de cele ale uleiurilor neoxidate (fig. 2.47 și 2.48).

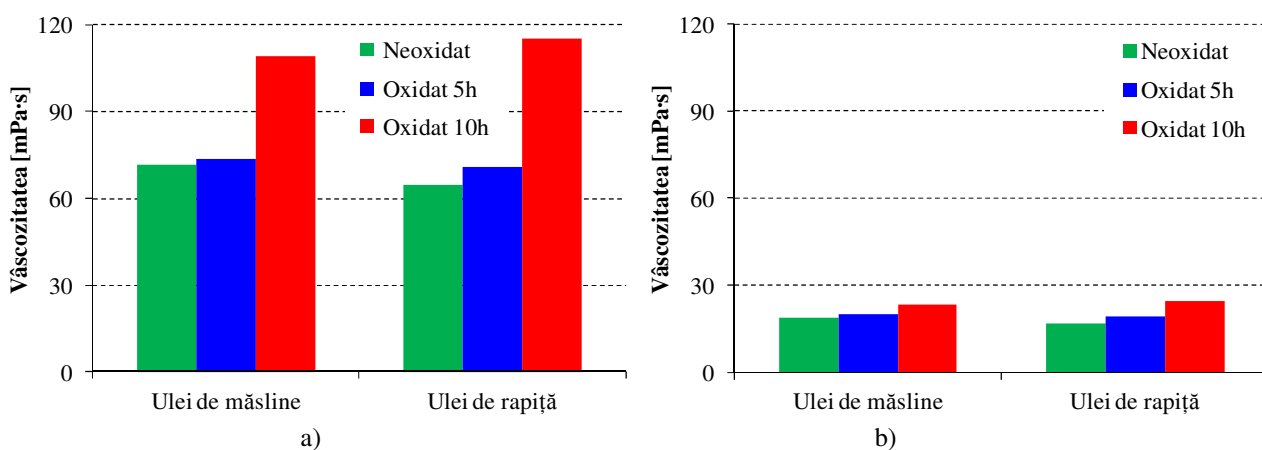


Fig. 2.47. Vâscozitatea dinamică pentru uleiurile oxidate la temperatura de 130°C, testate la viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹, temperatura de 30°C (a) și 90°C (b)

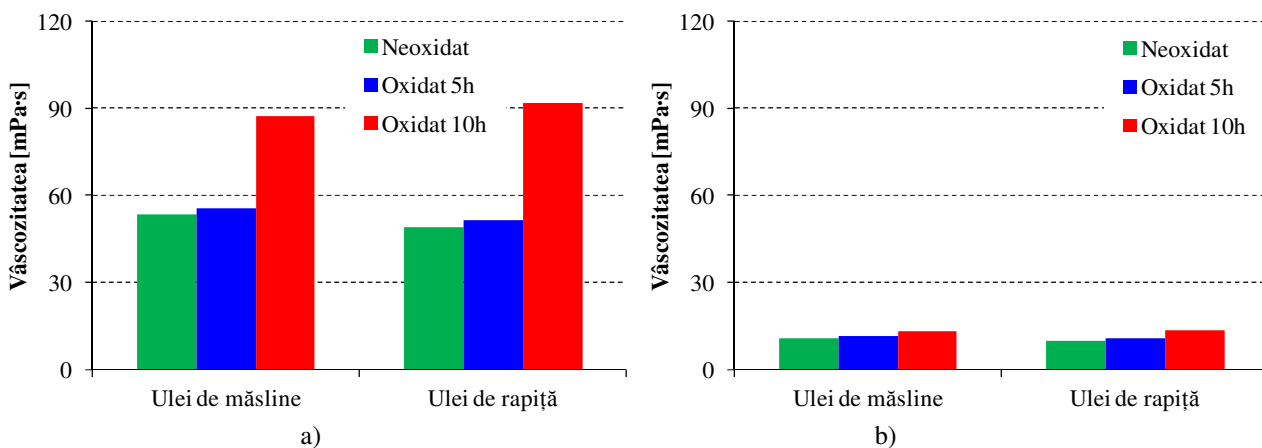


Fig. 2.48. Vâscozitatea dinamică pentru uleiurile oxidate la temperatura de 130°C, testate la viteza de forfecare de 80 s⁻¹ și temperatura de 30°C (a) și 90°C (b)

Diferențe semnificative pentru valorile vâscozității dinamice ale uleiurilor analizate se observă la creșterea timpului de oxidare, de la 5 ore, la 10 ore. După perioada de oxidare de 10 ore, uleiul de măsline testat la viteza de forfecare de 3,3 s⁻¹ și temperatura de încercare de 30°C, are o creștere a vâscozității dinamice de 52,51% față de uleiul de măsline neoxidat. Uleiul de rapiță oxidat și testat în aceleași condiții, înregistrează o creștere a vâscozității dinamice de 77,4%. Corespunzător vitezei de forfecare de 3,3 s⁻¹ și temperaturii de testare de 90°C, uleiul de măsline are o creștere a vâscozității dinamice de 22,36% față de uleiul de măsline neoxidat, în timp ce uleiul de rapiță oxidat și testat în aceleași condiții, înregistrează o creștere a vâscozității dinamice de 44,62%.

La viteza de forfecare de 80 s⁻¹ și temperatura de 30°C, uleiul de măsline are o creștere a vâscozității dinamice de 62,71%, față de uleiul neoxidat. Uleiul de rapiță înregistrează o creștere a

vâscozității dinamice de 87%. Pentru viteza de forfecare de 80 s^{-1} și temperatura de 90°C , creșterea în vâscozitate dinamică este de 24,53% pentru uleiul de măsline și de 36,1% pentru uleiul de rapiță, față de uleiurile neoxidate.

Cele mai mari creșteri ale valorilor vâscozității dinamice ale uleiurilor oxidate, față de uleiurile neoxidate, au fost obținute pentru uleiul de rapiță, comparativ cu uleiul de măsline.

2.5. Concluzii privind comportarea reologică a uleiurilor vegetale analizate

Pentru caracterizarea comportării reologice a uleiurilor vegetale studiate, s-au ales următorii parametri:

- dependența vâscozității dinamice de viteza de forfecare;
- dependența vâscozității dinamice de temperatură.

Pentru analiza variației vâscozității dinamice cu viteza de forfecare s-au utilizat modelele de curgere: Ostwald de-Waele (2.2), Herschel – Bulkley (2.3) și Carreau (2.4).

Datele experimentale, obținute din determinările reologice ale tuturor uleiurilor testate, au verificat modelele de curgere amintite mai sus, dar cu valori diferite ale coeficientului de corelație. Cele mai mari valori ale coeficienților de corelație s-au înregistrat în cazul ecuației Carreau, aceasta aproximând cel mai bine dependența vâscozității dinamice de viteza de forfecare.

Analizând datele experimentale s-a observat că, pentru temperaturile de încercare de 30°C și 90°C , vâscozitatea dinamică a uleiului de rapiță este cea mai puțin influențată de creșterea vitezei de forfecare. La temperatura de încercare de 30°C , vâscozitatea uleiului de soia este cea mai mult afectată de creșterea vitezei de forfecare, în timp ce la temperatura de 90°C vâscozitatea uleiului de măsline este cea mai mult afectată de creșterea vitezei de forfecare.

Analiza variației vâscozității dinamice cu temperatura s-a efectuat utilizând ecuațiile Andrade (2.6) și Azian (2.7). Studiind valorile coeficienților de corelație (tabelele 2.2 și 2.3) ale celor două ecuații utilizate se observă că ecuația Azian aproximează cel mai bine datele experimentale, această ecuație putând fi utilizată pentru a descrie dependența vâscozității dinamice de temperatură.

Analizând scăderea procentuală a vâscozității dinamice cu temperatura a uleiurilor vegetale neoxidate se poate observa:

- pentru viteza de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$, cea mai bună stabilitate a vâscozității dinamice cu temperatura o are uleiul de măsline;
- în cazul vitezei de forfecare de 30 s^{-1} , uleiul de soia are cea mai bună stabilitate a vâscozității dinamice cu temperatura;
- pentru viteza de 80 s^{-1} , uleiul de porumb are cea mai bună stabilitate a vâscozității dinamice cu temperatura.

Oxidarea forțată a uleiurilor vegetale la temperatura de 120°C , timp de 10 ore, provoacă o creștere puternică a vâscozității dinamice pentru uleiul de soia, creștere observată la toate vitezele de forfecare și temperaturile la care s-au efectuat încercările. Cele mai mici creșteri ale vâscozității dinamice s-au înregistrat pentru uleiurile de măsline și de rapiță oxidate în aceleași condiții. Pentru a stabili care din cele două uleiuri vegetale a avut cea mai mare creștere a vâscozității dinamice cu temperatura, uleiurile de măsline și de rapiță au fost oxidate la temperatura de 130°C , timp de 5 ore și 10 ore.

Din analiza datelor experimentale a rezultat că uleiul de măsline are cea mai mică creștere a vâscozității dinamice cu temperatura, la toate vitezele și temperaturile la care au fost încercate uleiurile. Creșterea vâscozității dinamice a uleiurilor vegetale în procesul de oxidare poate fi un criteriu de apreciere a oxidării uleiurilor, deoarece în aplicațiile industriale este nevoie de uleiuri cu grad mare de stabilitate a vâscozității dinamice.

Din datele obținute se poate concluziona că uleiurile de rapiță și, în special, cel de măsline au o stabilitate mare la oxidare. Uleiul de porumb și uleiul de soia au o vâscozitate dinamică cu stabilitate slabă la oxidare, procesul de oxidare pentru aceste din urmă uleiuri declanșându-se la temperaturi mai mici decât în cazul uleiurilor de rapiță și de măsline.

CAPITOLUL 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA TRIBOLOGICĂ A UNOR ULEIURI VEGETALE

3.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate

În testele de laborator, pentru un lubrifianț, un rol important îl joacă determinarea proprietăților de antiuzură și extremă presiune. Echipamentele cu care se pot realiza aceste teste pot fi incluse în două grupe principale: echipamente de laborator care modelează procesele tribologice care caracterizează tribosistemele industriale sau generează procese de frecare în condiții bine determinate [Li S, 2013; Calomir C, 2009; Georgescu C, 2012; Crudu I, 2008] și echipamente de laborator care utilizează tribosistemele incluse în diferite sisteme tehnice reale, monitorizate de dispozitive de măsurare adecvate.

Pentru laboratoarele de încercare, tribotesterele sunt foarte utile, deoarece acestea permit un control riguros al parametrilor și o monitorizare corectă și continuă a acestora. Pentru fiecare test, este utilizat un anumit tip de tribosistem. Unul dintre ele, recomandat pentru simplitatea lui, este testul cu patru bile [Chiong Ing T, 2012; Jain V.K, 1988; Lane T.B, 1957]. Mașina care include tribosistemul cu patru bile a fost propusă de Boerlage, în scopul de a determina proprietățile lubrifianților. Datorită principiului de proiectare simplu și a unei geometrii relativ simple, mașina este des utilizată în laboratoarele de profil. Acum, mașina cu 4 bile, în forma inițială sau modificată, este recomandată de câteva standarde care se referă la uleiuri, unsori, dar și la alte fluide, demonstrând larga sa aplicativitate [<http://www.microphotonics.com/tribomt.html>; ASTM D2783-03]. O imagine de ansamblu a mașinii cu patru bile, care corespunde cerințelor SR EN ISO 20623:2004, împreună cu sistemul de achiziții de date, este prezentată în figura 3.1.

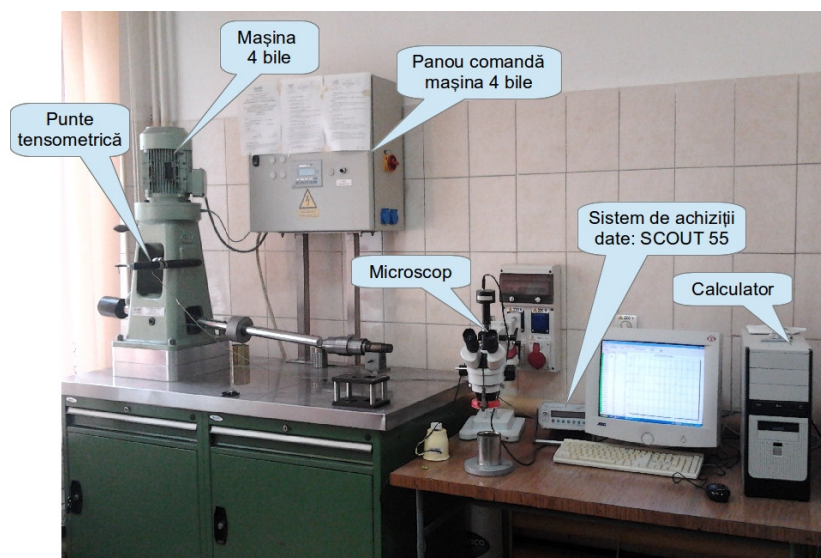


Fig. 3.1. Mașina cu patru bile și sistemul de achiziții de date (imagine de ansamblu)

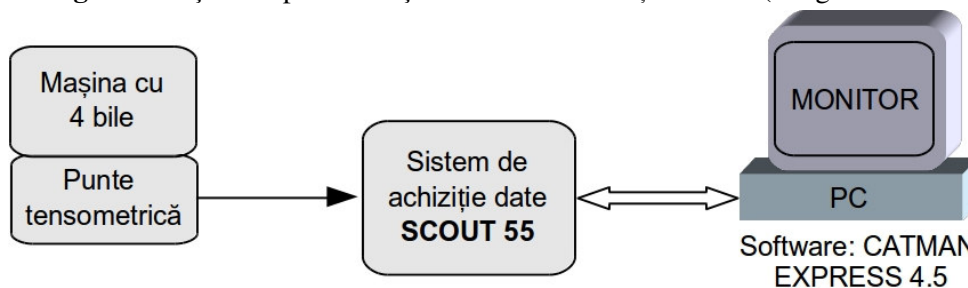


Fig 3.2. Schema bloc a sistemului de achiziție date, așa cum a fost realizată de autor

Pentru măsurarea forței de frecare, autorul a realizat un sistem format dintr-o punte tensometrică (conectată între batiul mașini și brațul cupei de fixare a celor 3 bile fixe), al cărui semnal a fost preluat de un sistem de achiziție tip Scout 55 și transmis la un computer (fig. 3.2). Achiziția și prelucrarea datelor s-a efectuat cu ajutorul programului CATMAN[®] EXPRESS 4.5. Pornind de la valorile forței de frecare, s-au determinat momentul de frecare și coeficientul de frecare. Diametrele celor 4 bile este de 12,7 mm (1/2"). Bilele sunt realizate, de firma SKF, din oțel pentru rulmenți (tabelul 3.1), special tratate, având o precizie înaltă a diametrului ($\pm 0,0005$ mm), duritate mare și o calitate deosebită a suprafeței ($Ra = 0,02 \dots 0,03 \mu\text{m}$).

Tabelul 3.1. Compoziția chimică (%) și duritatea bilelor din oțel (SKF)

Material	C	Cr	Mn	Si	S	P	VHN
Oțel EN31	1,0	1,3	0,5	0,35	0,05	0,05	805

În acest studiu, cu ajutorul mașinii cu 4 bile, s-au măsurat următorii parametri:

- diametrele urmelor de uzură formate pe cele trei bile fixe;
- forța și momentul de frecare generate de mișcarea bilei mobile care acționează pe bilele fixe;
- coeficientul de frecare.

Parametrii menționați reflectă comportarea tribologică ale uleiurilor studiate.

Parametrii de încercare, pentru fiecare ulei testat, au fost:

- forța de încărcare – 140 N, 200 N și 260 N;
- turația axului mașinii cu patru bile - 800 rot/min și 1200 rot/min; viteza de alunecare corespunzătoare celor două turații – 0,307 m/s și 0,461 m/s;
- timpul de încercare - 60 minute.

Măsurarea diametrelor urmelor de uzură s-a realizat cu ajutorul unui microscop tip OPTIKA, model SZM-A1, prevăzut cu o cameră video conectată la computer prin programul OPTIKA Vision Lite 1.04. Microscopul are posibilitatea de rotire a axului optic, în așa fel încât măsurătoarea s-a realizat perpendicular pe zona de contact, obținându-se astfel mărimea reală a diametrelor urmelor de uzură. Calibrarea programului de măsurare optic s-a realizat cu riglă etalon de un milimetru, cu diviziuni de 0,01 mm.

Conform procedurii din standardul SR EN ISO 20623:2004, pentru fiecare încercare s-au obținut trei urme de uzură, acestea fiind situate pe cele trei bile fixe. Pentru fiecare urmă de uzură s-au măsurat câte două diametre, primul diametru măsurat de-a lungul direcției de alunecare, al doilea diametru măsurat perpendicular pe primul. Fiind trei urme de uzură, s-au obținut șase diametre și s-a calculat valoarea lor medie. Această valoare reprezintă diametrul urmei de uzură care s-a raportat pentru fiecare din încercările efectuate. Aceeași metodă de obținere a diametrului de uzură este dată și în lucrări de specialitate [Husnawan M, 2007; Masjuki H.H, 1997; Chiong Ing, T, 2012].

Materialurile folosite pentru acest studiu sunt uleiuri vegetale de rapiță, porumb, soia și măsline, obținute exclusiv prin procedee mecanice de presare la rece.

Determinarea masei materialului îndepărtat prin uzură

Pentru a determina masa materialului îndepărtat prin uzură s-a utilizat formula:

$$M = \rho \cdot V \quad (3.1)$$

unde: ρ – densitatea materialului din care sunt confecționate bilele;

V – volumul de material îndepărtat de pe cele trei bile, exprimat în mm^3 .

Densitatea oțelului din care sunt executate bilele este $\rho = 7,85 \text{ kg/dm}^3$.

Volumul materialului îndepărtat de pe bila inferioară reprezintă volumul calotei sferice determinată de suprafața urmei de uzură. În figura 3.3 s-a reprezentat una din bile (bilele tribosistemului sunt tehnic identice). S-au folosit următoarele notații:

R - raza bilei ce compune tribosistemul ($R = 12,7 \text{ mm} / 2 = 6,35 \text{ mm}$);

D – diametrul urmei de uzură, determinat ca medie a celor șase măsurători;

h – înălțimea calotei sferice (uzura liniară), determinată prin calcul.

Ipoteza unei urme plane de uzură este adoptată pentru că cele patru bile sunt din același material și cu aceleași dimensiuni cu toleranțe strânse [Johnson K.L, 1987; Crețu S.S, 2009; Stachowiak G.W, 2005; Popinceanu N, 1985].

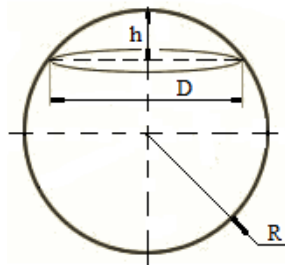


Fig. 3.3. Elementele geometrice ale bilei și urmei de uzură

Volumul calotei sferice este dat de următoarea formulă:

$$V = \pi \cdot h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \quad (3.2)$$

Determinând h în funcție de raza bilei și diametrul urmei de uzură, rezultă următoarea formulă utilizată pentru calculul volumului de material îndepărtat [Spânu C, 2008]:

$$V = \pi \cdot R^3 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{D}{R} \right)^2} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{D}{R} \right)^2} \right) \right] \quad (3.3)$$

Determinarea ratei de uzură

Rata de uzură (W_s) se determină cu relația:

$$W_s = \frac{V}{F \cdot L} \quad [\text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}] \quad (3.4)$$

unde: F - forța normală, [N];

L - distanța de alunecare (calculată în funcție de turație și timp de testare), [m];

V - volumul de material îndepărtat prin uzură (calculat cu valoarea medie a diametrului urmei de uzură), [mm^3].

Distanțele de alunecare sunt:

$L_1 = 1.107$ m – pentru viteza de alunecare de 0,307m/s;

$L_2 = 1.660$ m - pentru viteza de alunecare de 0,461m/s.

Parametrul temperaturii instantanee (Flash Temperature Parameter - FTP)

Acest parametru se calculează cu ajutorul relației (3.5), analiza fiind făcută în [Lane T.B, 1957; Masjuki H.H, 1997; Syahrullai S, 2013]. Parametrul temperaturii instantanee depinde de sarcina aplicată și de diametrul urmei de uzură provocată de această sarcină:

$$FTP = \frac{W}{d^{1,4}} \quad (3.5)$$

unde: W - sarcina aplicată, [kg];

d - media diametrelor urmelor de uzură ce apar pe suprafața bilelor fixe, [mm].

Valori mici ale acestui parametru indică întreruperea grosimii peliculei de lubrifiant.

Rezistența filmului de lubrifiant (Oil Film Strength – OFS)

Parametrul OFS a fost introdus de Jain ș.a [Jain V.K, 1988] în anul 1988 și poate fi calculat astfel:

$$OFS = \frac{0,408 \cdot F_a}{A_s} \quad (3.6)$$

unde: F_a - încărcarea axială, aplicată pe axul mașinii cu patru bile, [N];
 A_s - aria medie a urmelor de uzură situate pe suprafața celor trei bile fixe, [mm²].

Analiza statistică a datelor experimentale

Pentru analiza statistică a rezultatelor experimentale, cât și pentru a studia relațiile care apar între variabilele de intrare (viteza de alunecare și încărcarea tribosistemului) și cele de ieșire (diametrul urmei de uzură și coeficientul de frecare) s-a utilizat metoda Taguchi.

În acest sens, s-au folosit instrumente de tip DOE (Design of Experiments) și statistică generală ale unui produs software statistic, Minitab Statistical Software [Baroiu N, 2013; <http://www.minitab.com>; Brozek M, 2007].

După definirea structurii programului experimental, etapele care vizează prelucrarea și interpretarea datelor prin analiză statistică au fost grupate astfel:

- identificarea parametrilor din experiment și asocierea de valori obținute experimental, pentru fiecare combinație a parametrilor de intrare;
- analiza planului experimental și evidențierea soluției optime de lucru;
- studiul influenței simultane a două sau mai multe variabile independente asupra unei variabile dependente, prin analiză dispersională sau analiză de varianță (ANOVA) și determinarea ecuației de regresie;
- calculul diferenței dintre răspunsul măsurat și răspunsul teoretic al fiecărui experiment (reziduu) [Baroiu N, 2013; Dobrea D.V, 2013].

Aplicând metoda regresiei liniare se va obține un model liniar care va exprima legătura între parametrii procesului tribologic (sarcină și viteza de alunecare) și parametrii de ieșire (diametrul urmei de uzură și coeficientul de frecare). Regresia liniară, prin metoda celor mai mici pătrate, este metoda de modelare cea mai des utilizată [Baroiu N, 2013; Dobrea D.V, 2013].

3.2. Determinarea regimului de lubrifiere pentru contactul punctual

3.2.1 Identificarea regimurilor de lubrifiere

S-a urmărit identificarea regimurilor de lubrifiere în cazul testelor pe mașina patru bile, pentru cele patru tipuri de lubrifianți vegetali (ulei de măsline, ulei de soia, ulei de porumb și ulei de rapiță). În modelele de calcul ale grosimii filmului de lubrifiant s-au utilizat valori ale unui parametru reologic (vâscozitatea dinamică, η_0), obținute prin prelucrarea rezultatelor experimentale desfășurate în cadrul acestei teze. Pentru trasarea hărților de regim de lubrifiere pentru fiecare lubrifiant, s-a utilizat o singură valoare pentru parametrul de elipticitate, $k = 1$, corespunzătoare contactului punctual dintre două bile geometric identice.

Pentru fiecare lubrifiant vegetal s-a identificat regimul de lubrifiere pentru diferite turații ale axului mașinii cu patru bile (800 rot/min și 1200 rot/min) și ale forței de încărcare (140 N, 200 N și 260 N).

Se observă că la nivelul contactului punctual (vezi figurile 3.4 și 3.5), pentru toți lubrifianții vegetali testați, regimul de lubrifiere este de tip **piezovâscoelastic (PVE)**, foarte apropiat de regimul izovâscoelastic (IVE), pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități considerate în acest plan de încercări. Creșterea încărcării axiale, a turației și a vâscozității nu face decât să apropie regimul de domeniul izovâscoelastic (IVR).

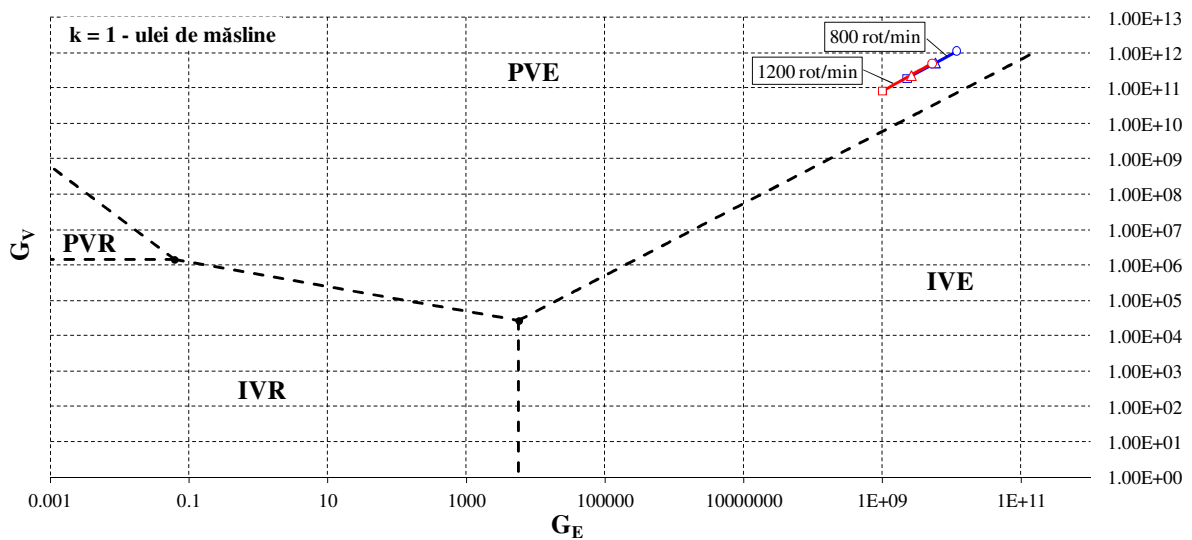


Fig. 3.4. Harta regimurilor de lubrifiere pentru $k = 1$ – ulei de măsline
 Legendă: ● – $F = 140$ N; ▲ – $F = 200$ N; ■ – $F = 260$ N

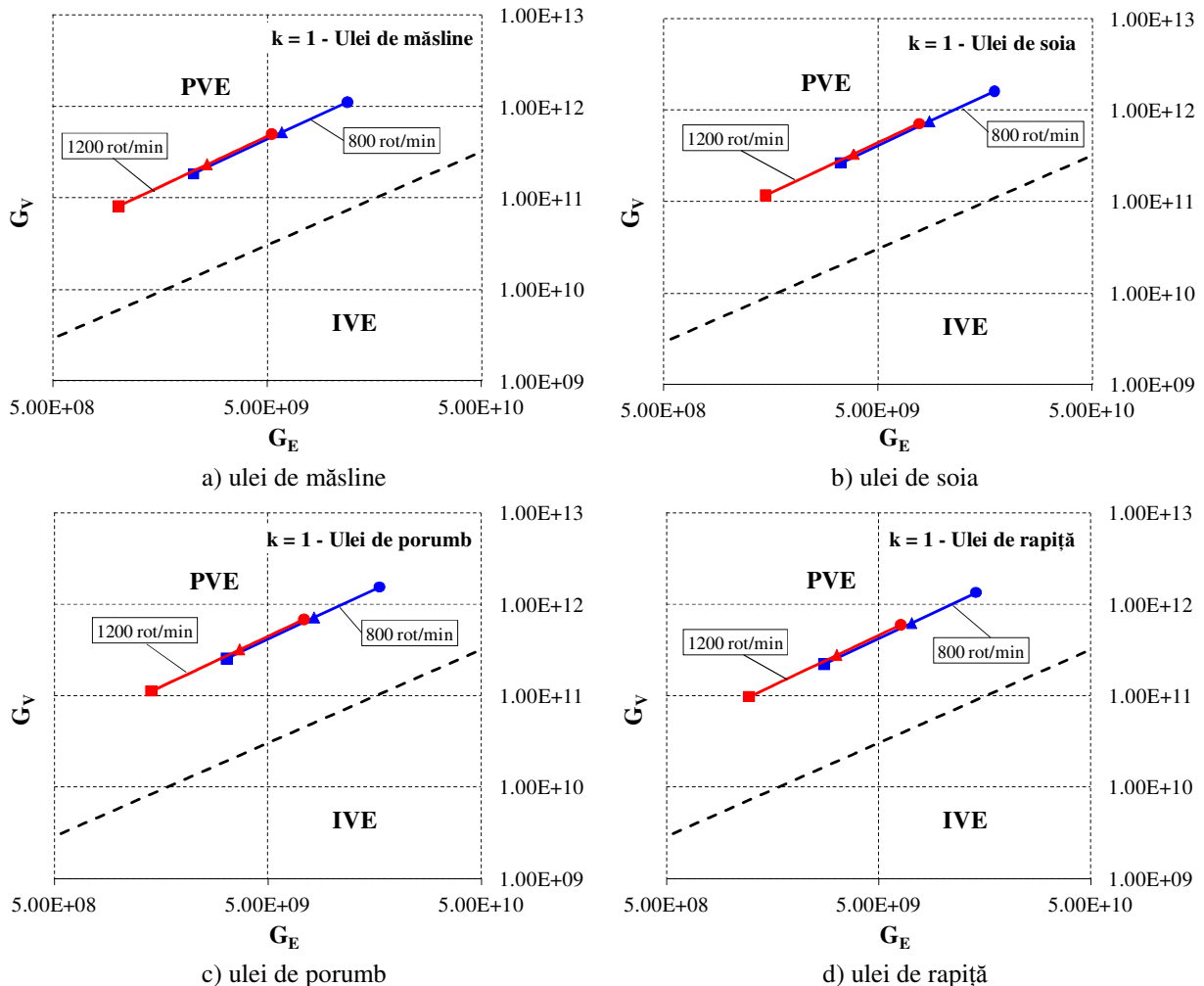


Fig. 3.5. Detalii ale hărții regimurilor de lubrifiere, pentru $k = 1$, pentru lubrifianții vegetali testați
 Legendă: ● – $F = 140$ N; ▲ – $F = 200$ N; ■ – $F = 260$ N

3.2.2. Calculul grosimii minime a filmului de lubrifant

După identificarea regimului de ungere, s-a determinat grosimea minimă a filmului de lubrifant pentru toți lubrifianții analizați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități considerate.

Se constată (fig. 3.6) că grosimea minimă a filmului de lubrifianț depinde în cea mai mare măsură de viteza de alunecare și de vâscozitatea lubrifianțului, respectiv de parametrul adimensional de viteză U , pentru toți lubrifianții vegetali analizați. Cea mai mare grosime minimă a filmului se obține pentru uleiul de măsline (care are vâscozitatea dinamică cea mai mare), iar cea mai mică, pentru uleiul de soia (cu vâscozitatea dinamică cea mai mică, vezi fig. 2.3 din capitolul 2).

Încărcarea axială influențează într-o măsură mai mică grosimea filmului de lubrifianț. Astfel, la creșterea sarcinii cu 60 N (de la 140 N la 200 N), grosimea minimă a filmului de lubrifianț se reduce cu mai puțin de 4%.

Se mai observă că toate valorile teoretice ale grosimii minime a filmului de lubrifianț sunt comparabile cu valoarea rugozității bilelor în contact ($Ra = 0,02 \dots 0,03 \mu\text{m}$), pentru toți lubrifianții analizați și pentru toate domeniile de turații și încărcări axiale considerate. Din acest motiv, toate valorile calculate ale parametrului de ungere λ sunt cuprinse între 0,48 și 0,83, valorile mai mari obținându-se pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s.

Deoarece $\lambda < 1$, regimul de ungere este **limită**, pentru toți lubrifianții vegetali considerați, ceea ce înseamnă că suprafețele vin în contact, apar deformații la nivelul asperităților și se dezvoltă fenomene de uzură.

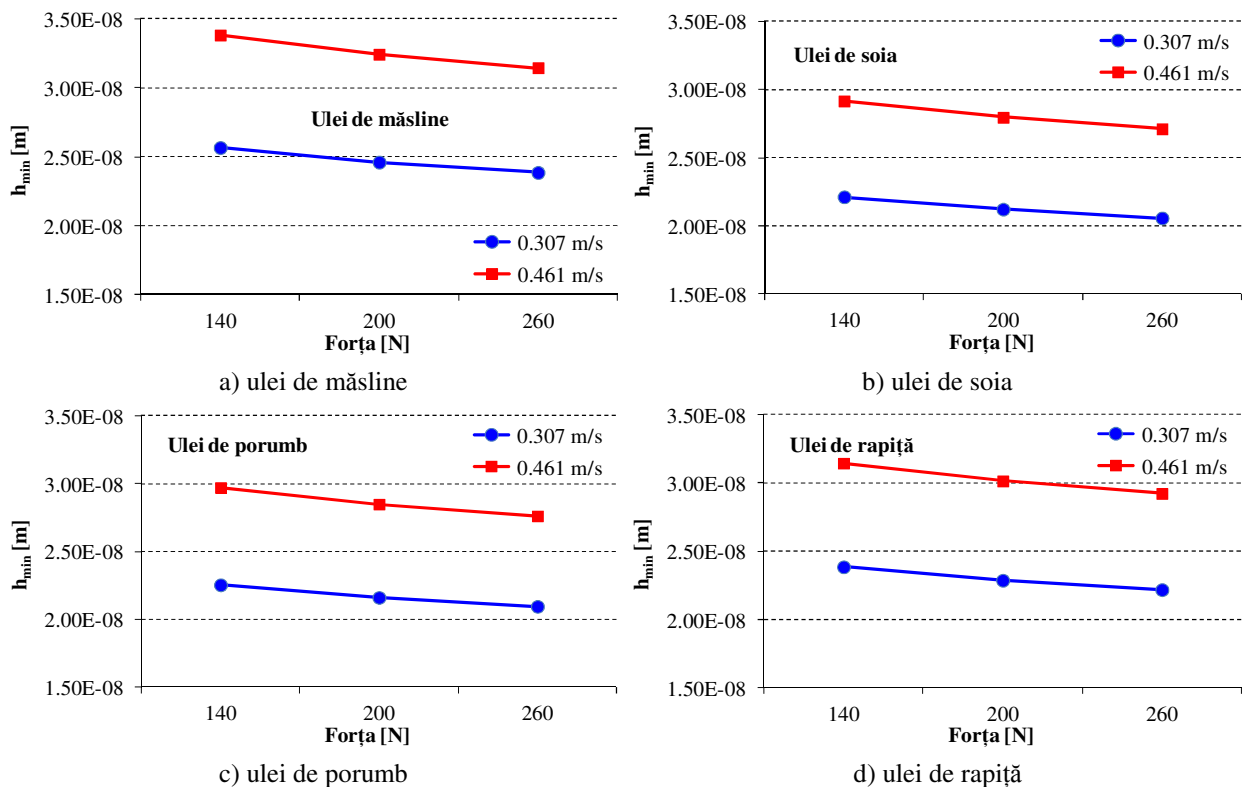


Fig. 3.6. Influența încărcării axiale și a vitezei de alunecare asupra valorii calculate a grosimii minime a filmului de lubrifianț, pentru lubrifianții vegetali testați

3.3. Rezultate experimentale privind comportarea tribologică

3.3.1. Uleiul de măsline

În figura 3.7 sunt prezentate valorile diametrelor medii ale urmelor de uzură și ale coeficientului de frecare pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline, încercat la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de alunecare de 0,307 m/s, respectiv 0,461 m/s.

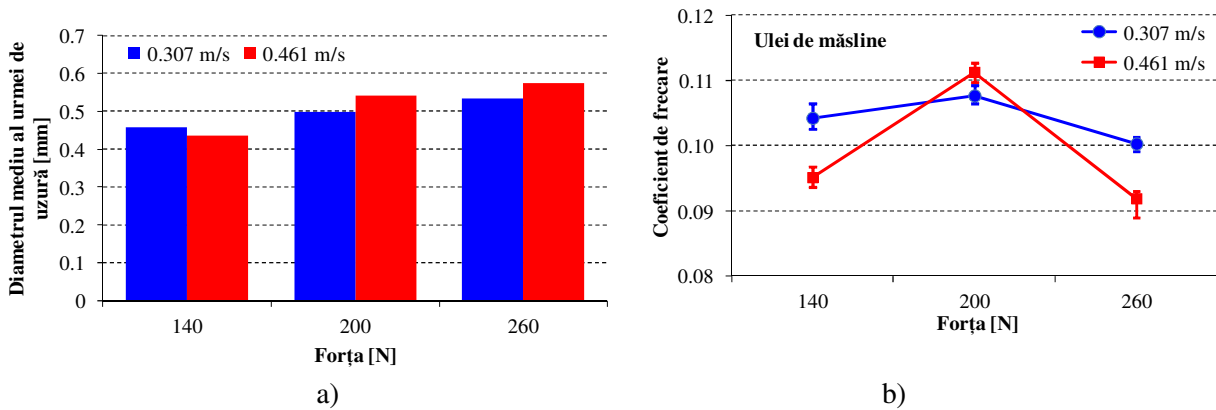


Fig. 3.7. Diametrele medii ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline (a) și coeficientul de frecare (b) în funcție de forța normală și viteza de încercare

Variația coeficientului de frecare cu timpul de încercare pentru uleiul de măsline, la cele trei sarcini și două viteze de alunecare, este redată în figura 3.8. Coeficientul de frecare înregistrează o creștere rapidă în prima treime a intervalului de timp, după care urmează o evoluție de stabilizare a acestuia. Această evoluție este observată la ambele viteze la care a fost încercat uleiul de măsline.

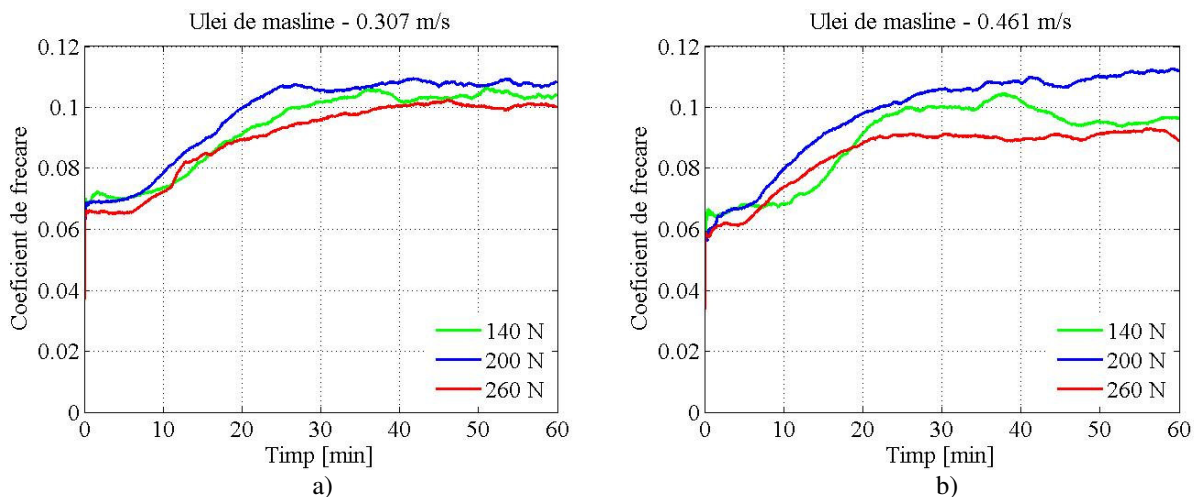


Fig. 3.8. Coeficientul de frecare pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline încercat la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de 0,307 m/s (a), respectiv 0,461 m/s (b)

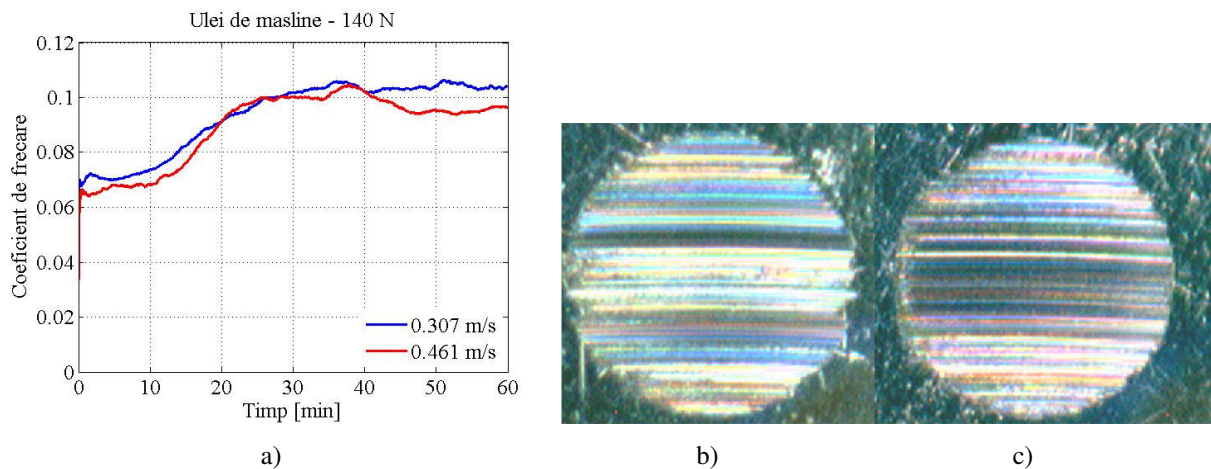


Fig. 3.9. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline, la sarcina de 140 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

La viteza de 0,461 m/s (fig. 3.7.b), se înregistrează valori mai mici ale coeficientului de frecare decât cele înregistrate la viteza de 0,307 m/s, excepție făcând valorile înregistrate la sarcina de 200 N, când se observă valori mai mari ale coeficientului de frecare mediu. În acest studiu, coeficientul de frecare mediu este determinat cu valorile înregistrate în ultimele 10 minute ale testului. La sarcina de încărcare de 140 N se înregistrează valori mai mici ale coeficientul de frecare pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, provocând o urmă de uzură mai mică decât cea produsă la viteza de 0,307 m/s (fig. 3.9). Cu creșterea vitezei de alunecare, se asigură o mai bună lubrifiere a contactului și fenomenele de micro-așchiere se reduc. De altfel, Dowson [Dowson D, 1977; Dowson D, 1999] și Stachowiak [Stachowiak G.W, 1993; Stachowiak G.W, 2005] subliniază influența mai puternică a creșterii vitezei asupra grosimii (teoretice) a fluidului în contactul EHD, comparativ cu sarcina.

Pentru sarcina de 200 N se înregistrează o ușoară creștere a coeficientului de frecare la viteza de alunecare de 0,461 m/s, diametrul mediu al urmei de uzură crescând semnificativ cu creșterea vitezei de alunecare (fig. 3.10).

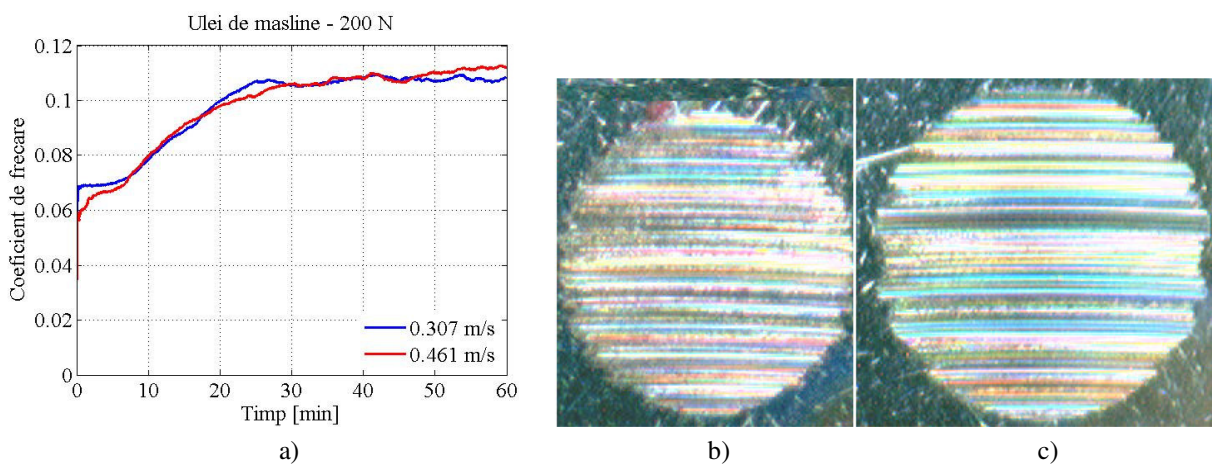


Fig. 3.10. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline, la sarcina de 200 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Pe măsură ce forța normală crește la 260 N (fig. 3.11), chiar dacă se observă o scădere a coeficientului de frecare pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, fenomenele de micro-așchiere se intensifică. Diametrul mediu al urmei de uzură crește cu creșterea vitezei de alunecare. Creșterea vitezei de alunecare nu asigură o peliculă de lubrifianț suficient de groasă pentru a separa suprafețele în contact.

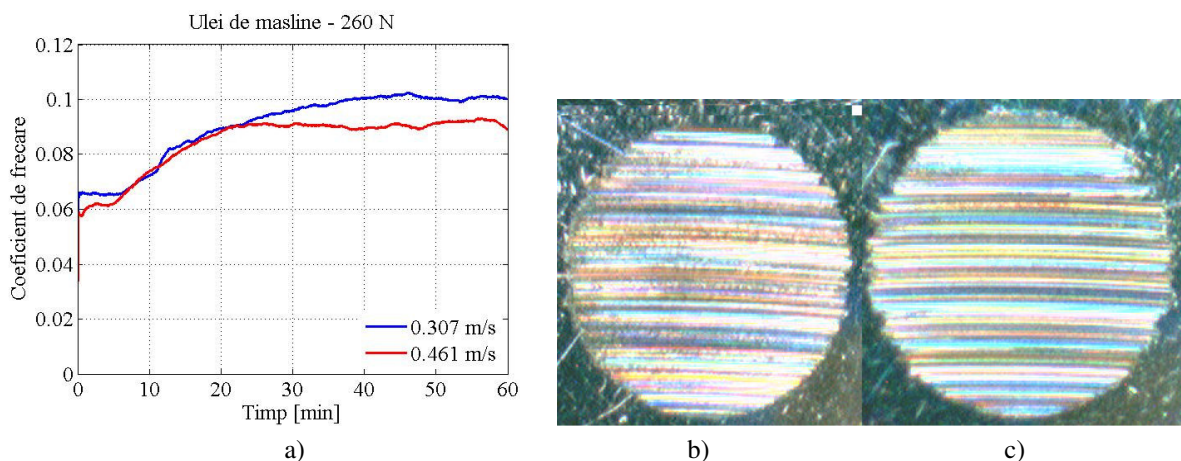


Fig. 3.11. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de măsline, la sarcina de 260 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Analiza statistică a datelor experimentale și modelarea matematică a influenței vitezei și sarcinii asupra diametrului urmei de uzură și a coeficientului de frecare

În tabelul 3.2 este prezentată structura programului de experimente în care sunt specificate variabilele independente ale procesului de frecare (viteza de alunecare și sarcina), variabile care constituie parametrii de intrare și parametrii de ieșire ai tribosistemului (diametrul mediu al urmei de uzură și coeficientul de frecare).

Tabelul 3.2. Rezultate experimentale în cazul lubrifierii tribotesterului cu ulei de măsline

Nr. experiment	Parametri de intrare		Parametri de ieșire	
	Viteza [m/s]	Sarcina [N]	Diametrul mediu al urmei de uzură [mm]	Coeficientul de frecare
1	0,307	140	0,4567	0,1042
2	0,307	200	0,4965	0,1077
3	0,307	260	0,5324	0,1003
4	0,461	140	0,4352	0,0952
5	0,461	200	0,5418	0,1113
6	0,461	260	0,5738	0,0919

Analiza varianței diametrului mediu al urmei de uzură și a coeficientului de frecare în cazul lubrifierii tribotesterului cu ulei de măsline sunt prezentate în tabelele 3.3 și 3.4.

În ceea ce privește analiza dispersională, se are în vedere analiza simultană a variabilelor independente din care sunt extrase informații referitoare la fiecare factor în parte, dar și informații despre interacțiunea dintre aceștia.

Tabelul 3.3. Analiza varianței diametrului mediu al urmei de uzură în cazul lubrifierii tribosistemului cu ulei de măsline

Sursa	DF	Seq SS	Adj SS	Seq MS	F	P	P%
Viteza [m/s]	1	0,0007085	0,0007085	0,0007085	1,01	0,421	5,03
Sarcina [N]	2	0,0119946	0,0119946	0,0059973	8,53	0,105	85,02
Eroare	2	0,0014056	0,0014056	0,0007028			
Total	5	0,0141088					

S = 0,0265108, R-Sq = 90,05%

Pentru determinarea influenței parametrilor de intrare ai tribosistemului și al interacțiunilor relevante, în cazul analizei diametrului mediu al urmei de uzură și a coeficientului de frecare, se analizează valoarea ponderii, *P%*, din tabelele 3.3 și 3.4. Astfel, rezultă că parametrul care are un aport semnificativ în definirea diametrului mediu al urmei de uzură este sarcina (85,02%), viteza de alunecare având o influență foarte mică (5,03%). În ceea ce privește coeficientul de frecare, influența cea mai mare asupra acestuia o are sarcina, în proporție de 70,59%. Viteza de alunecare influențează coeficientul de frecare în proporție de 11,27%. Concluziile sunt valabile pentru intervalele studiate de sarcină și viteză. Extrapolarea în afara lor nu se recomandă.

Tabelul 3.4. Analiza varianței coeficientului de frecare în cazul lubrifierii tribosistemului cu ulei de măsline

Sursa	DF	Seq SS	Adj SS	Seq MS	F	P	P%
Viteza [m/s]	1	0,0000308	0,0000308	0,0000308	1,24	0,381	11,27
Sarcina [N]	2	0,0001932	0,0001932	0,0000966	3,89	0,204	70,59
Eroare	2	0,0000497	0,0000497	0,0000248			
Total	5	0,0002737					

S = 0,00498264, R-Sq = 81,86%

Ceilalți parametri specificați în tabelele 3.3 și 3.4 sunt:

DF - numărul de grade de libertate;

Adj SS - suma pătratelor ajustată (este suma abaterilor standard ajustată);

MS - media pătratică (este expresia ANOVA a dispersiei eșantionului);

F - raportul ANOVA;

R-Sq - coeficient de corelație.

Ecuțiile, obținute prin regresie liniară ale diametrului mediu al urmei de uzură (D_{uz}) și coeficientului de frecare (Cof) pentru uleiul de măsline, sunt de forma:

$$D_{uz,masline} = 0,273291 + 0,141126 \cdot v + 8,92917 \cdot 10^{-4} \cdot F \text{ [mm]} \quad (3.7)$$

$$Cof_{masline} = 0,118871 - 0,0294372 \cdot v - 2,91667 \cdot 10^{-5} \cdot F \quad (3.8)$$

În figurile 3.12 și 3.13, se prezintă diagramele probabilității reziduurilor la un interval de încredere de 95%, pentru variabilele de ieșire D_{uz} și Cof , ca diferență dintre semnalul de răspuns măsurat și răspunsul teoretic al fiecărui experiment.

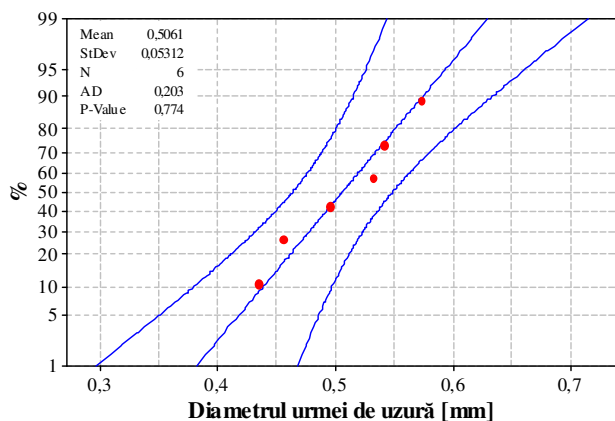


Fig. 3.12. Diagrama de probabilitate a reziduurilor pentru D_{uz}

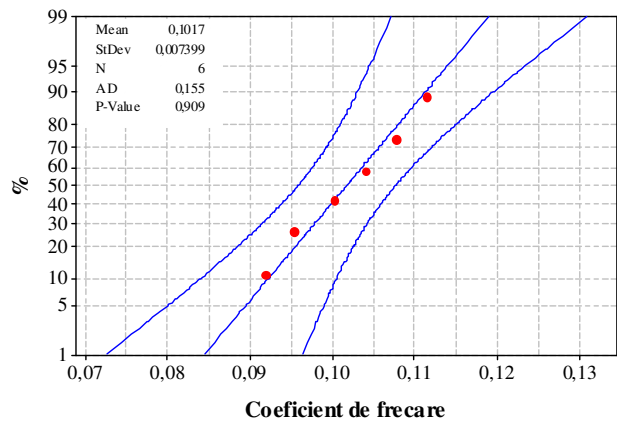


Fig. 3.13. Diagrama de probabilitate a reziduurilor pentru Cof

Din reprezentările grafice, se poate observa că valorile diametrului mediu al urmei de uzură, D_{uz} și coeficientului de frecare, Cof , obținute în urma măsurătorilor, se găsesc în intervalul de încredere specificat.

Utilizând ecuațiile de regresie liniară (3.7 și 3.8) stabilite în urma analizei varianței ANOVA, care definesc valorile diametrului mediu al urmei de uzură, D_{uz} și coeficientului de frecare Cof , s-a realizat o analiză comparativă cu valorile măsurate ale diametrului urmei de uzură și ale coeficientului de frecare. Astfel, în tabelul 3.5, se prezintă valorile obținute pentru diametrul mediu al urmei de uzură (D_{uz}) și ale coeficientului de frecare (Cof) determinate experimental, cât și valorile prezise de modelul regresiei liniare și erorile survenite între măsurători și metoda analitică utilizată.

Tabelul 3.5. Valori comparative ale diametrului mediu al urmei de uzură și ale coeficientului de frecare în cazul lubrifierii tribosistemului cu ulei de măsline

Viteza [m/s]	0,307			0,461			
	Sarcina [N]	140	200	260	140	200	260
$D_{uz, măsurat}$ [mm]		0,4567	0,4965	0,5324	0,4352	0,5418	0,5738
$D_{uz, calculat}$ [mm]		0,441625	0,4952	0,5487751	0,463358	0,516933	0,570509
Eroare D_{uz} [%]		3,3	0,26	-2,9	-6,47	4,59	0,57
$Cof_{măsurat}$		0,104	0,1077	0,1003	0,0952	0,1113	0,0919
$Cof_{calculat}$		0,10575	0,104	0,10225	0,101217	0,099467	0,097717
Eroare Cof [%]		-1,68	3,43	-1,94	-6,32	10,63	-6,31

Eroarea de predicție a ecuației modelului regresiei liniare pentru diametrul mediu al urmei de uzură a fost calculată folosind relația următoare:

$$Eroarea = \frac{|D_{uz,masurat} - D_{uz,calculat}|}{\max(D_{uz,masurat}, D_{uz,calculat})} \cdot 100 [\%] \quad (3.9)$$

Analizând valorile erorilor de predicție (tabelul 3.5) se observă că acestea sunt cuprinse între 0,26% și 10,63%, valori care se încadrează în toleranța admisă de analiza statistică utilizată [Dobrea D.V, 2013; Baroiu N, 2013]. Media erorilor de predicție pentru fiecare ecuație determinată este de 3,02% pentru ecuația diametrului mediu al urmei de uzură și 5,05% pentru ecuația coeficientului de frecare.

3.3.2. Uleiul de soia

În figura 3.14 sunt prezentate valorile diametrelor medii ale urmelor de uzură și ale coeficientului de frecare pentru bilele lubrificate cu ulei de soia, încercat la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de alunecare de 0,307 m/s, respectiv 0,461 m/s.

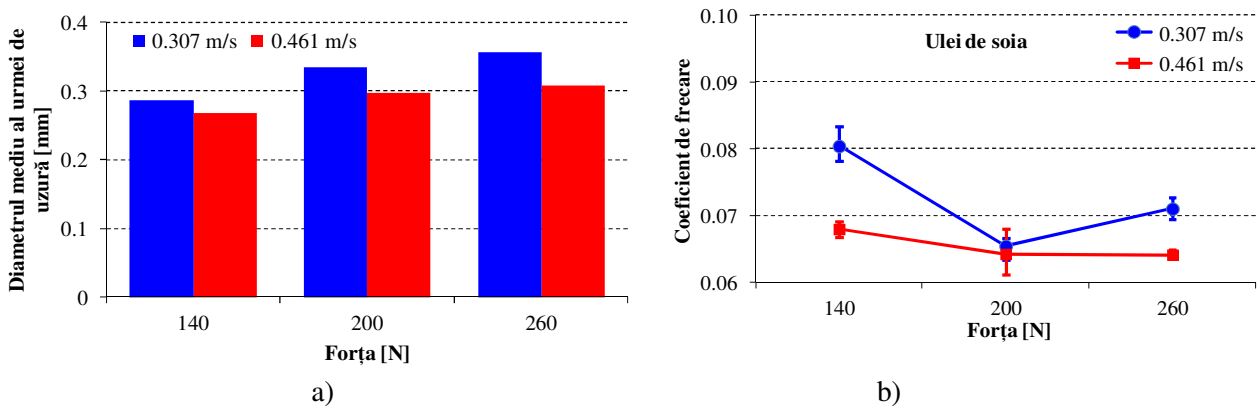


Fig. 3.14. Diametrele medii ale urmelor de uzură pentru bilele lubrificate cu ulei de soia (a) și coeficientul de frecare (b) în funcție de forța normală și viteza de încercare

Variația coeficientului de frecare în timp, pentru bilele lubrificate cu ulei de soia, la cele trei sarcini și două viteze de alunecare, este redată în figura 3.15, iar influența forței normale și a vitezei de alunecare asupra coeficientului de frecare mediu, pentru bilele lubrificate cu ulei de soia, este prezentată în figura 3.14.b. Este interesant de observat că stabilizarea coeficientului de frecare se face foarte rapid (după ~5 minute), spre deosebire de uleiul de măsline unde coeficientul de frecare are o tendință de stabilizare după aproximativ 30 min.

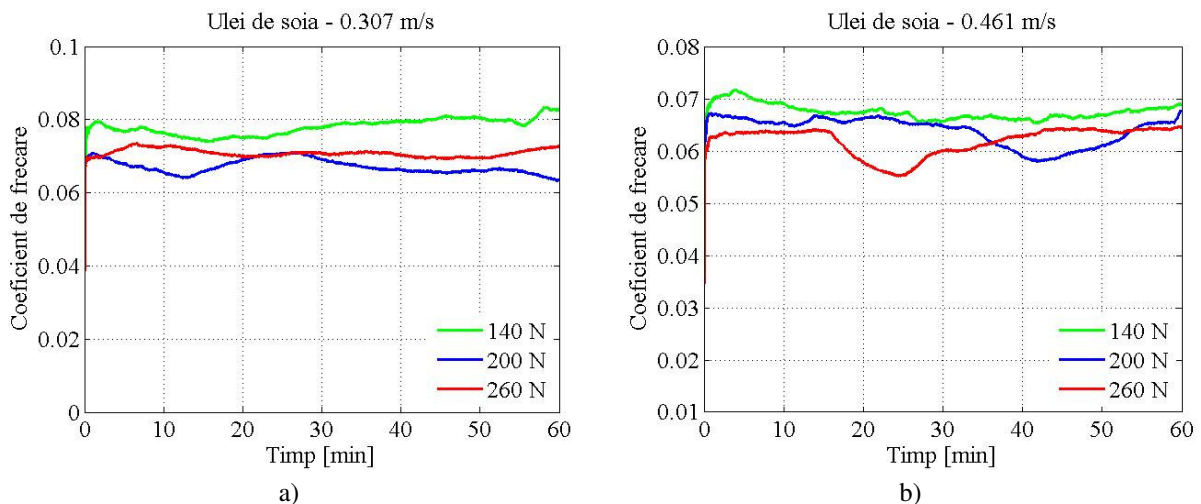


Fig. 3.15. Coeficientul de frecare, pentru bilele lubrificate cu ulei de soia, la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de 0,307 m/s (a) și 0,461 m/s (b)

La viteza de 0,461 m/s, se înregistrează valori mai mici ale coeficientului de frecare decât cele determinate la viteza de 0,307 m/s, cu observația că în cazul sarcinii de 200 N s-au înregistrat oscilații foarte mici ale coeficientului de frecare.

La sarcina de încărcare de 140 N (fig. 3.16) se înregistrează valori mai mici ale coeficientul de frecare pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, urma de uzură este mai mică decât cea produsă la viteza de 0,307 m/s. Coeficientul de frecare este mai puțin influențat de sarcină, pentru 200 N și 260 N (la 0,461 m/s), ceea ce indică faptul că regimul de lubrifiere este de tip fluid. Cu creșterea vitezei de alunecare se asigură o mai bună lubrifiere a contactului și fenomenele de micro-așchiere se reduc.

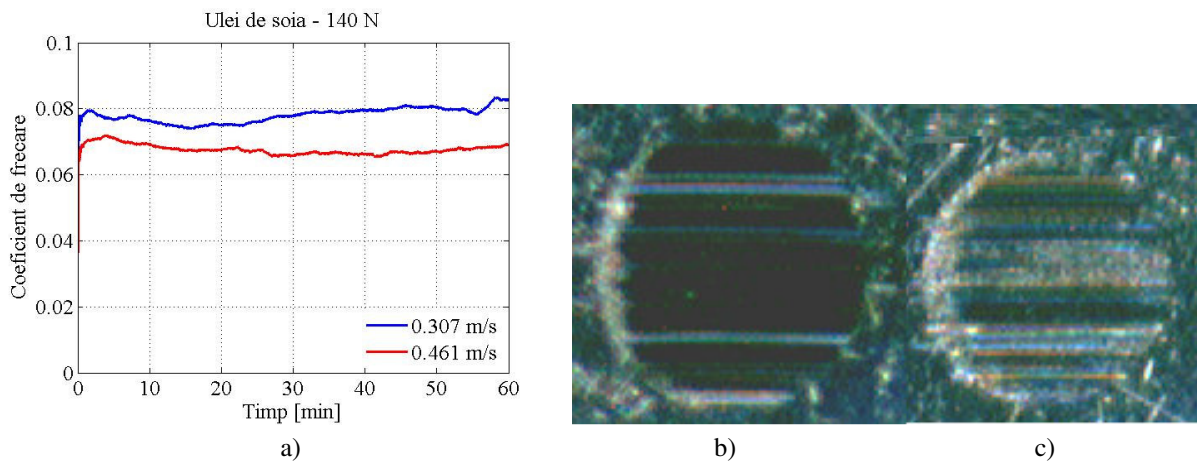


Fig. 3.16. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de soia, la sarcina de 140 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Pentru sarcina de 200 N (vezi fig. 3.17) nu se observă diferențe semnificative ale variației coeficientului de frecare. Diametrul urmei de uzură, măsurat pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, este mai mic decât diametrul urmei de uzură corespunzător vitezei de alunecare de 0,307 m/s, ceea ce înseamnă că pelicula este mai favorabilă reducerii uzurii (grosimea ei este mai mare la viteza de alunecare de 0,461 m/s, comparativ cu cea pentru viteza de alunecare de 0,307 m/s, așa cum prevede și teoria [Stachowiak G.W, 2005; Dowson D, 1977]).

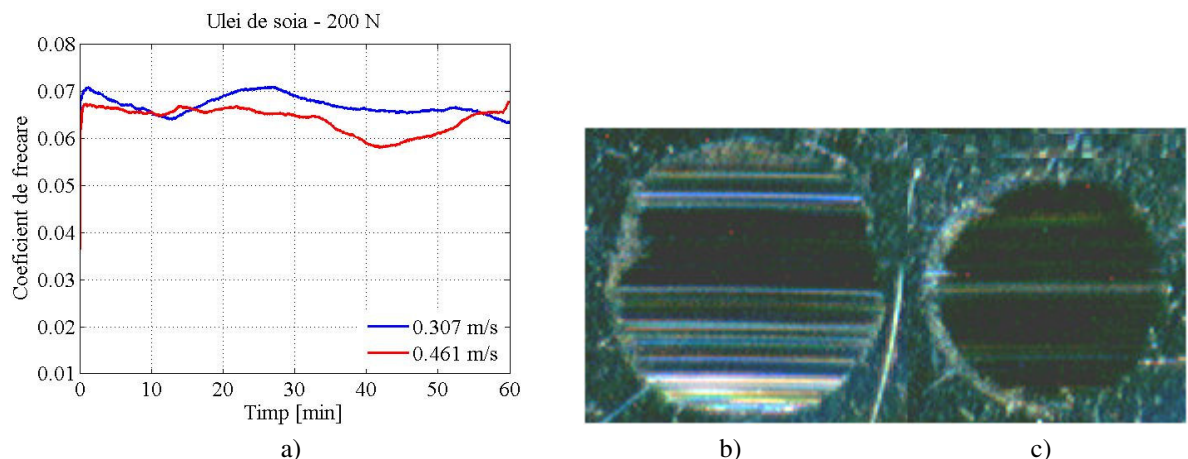


Fig. 3.17. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de soia, la sarcina de 200 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Mărind sarcina la 260 N (fig. 3.18), se înregistrează o scădere a variației coeficientului de frecare la creșterea vitezei de alunecare, diametrul mediu al urmei de uzură, măsurat pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, este mai mic decât diametrul mediu al urmei de uzură corespunzător vitezei de alunecare de 0,307 m/s.

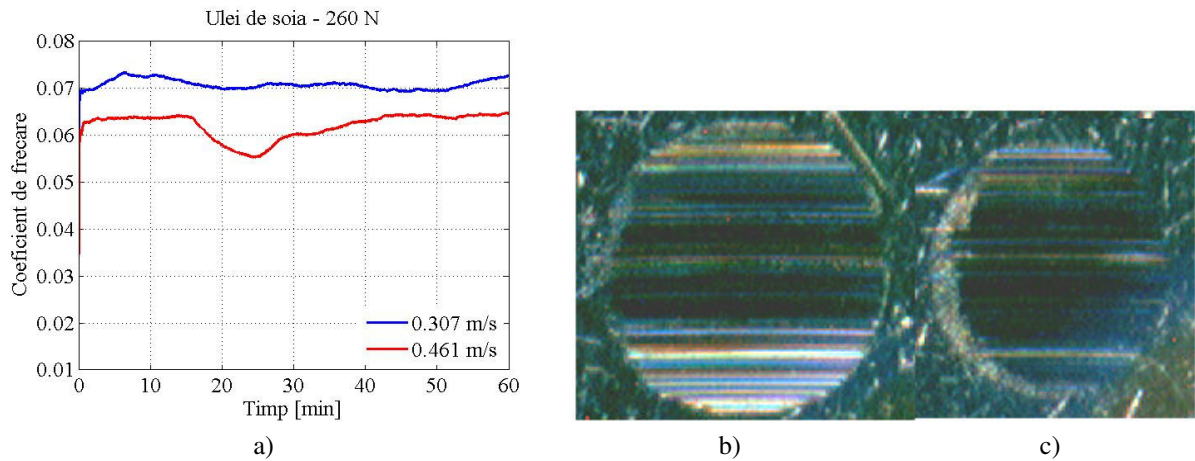


Fig. 3.18. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de soia la sarcina de 260 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

3.3.3. Uleiul de porumb

În figura 3.19 sunt prezentate valorile diametrelor medii ale urmelor de uzură și ale coeficientului de frecare pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb, încercat la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de alunecare de 0,307 m/s, respectiv 0,461 m/s.

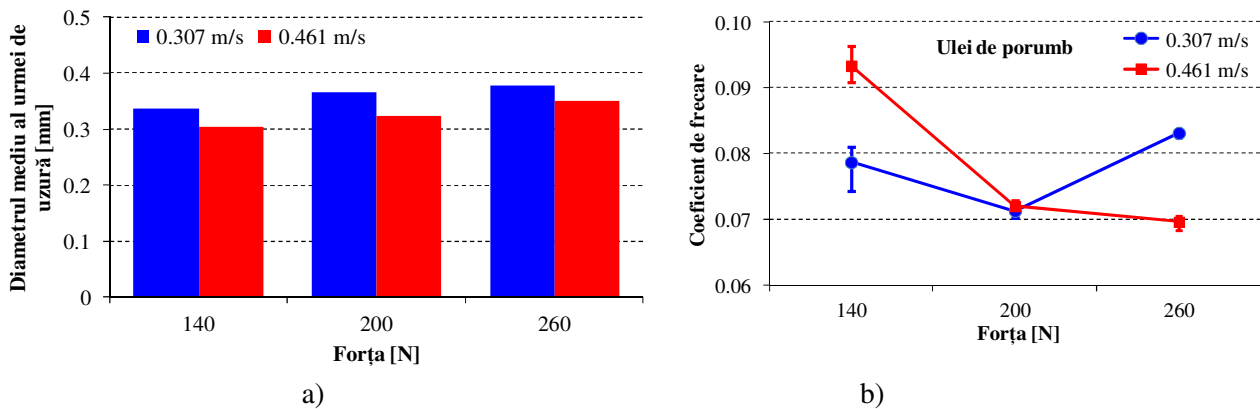


Fig. 3.19. Diametrele medii ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb (a) și coeficientul de frecare (b) în funcție de forța normală și viteza de încercare

Variația coeficientului de frecare în timp, pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb, la cele trei sarcini și două viteze de alunecare, este prezentată în figura 3.20.

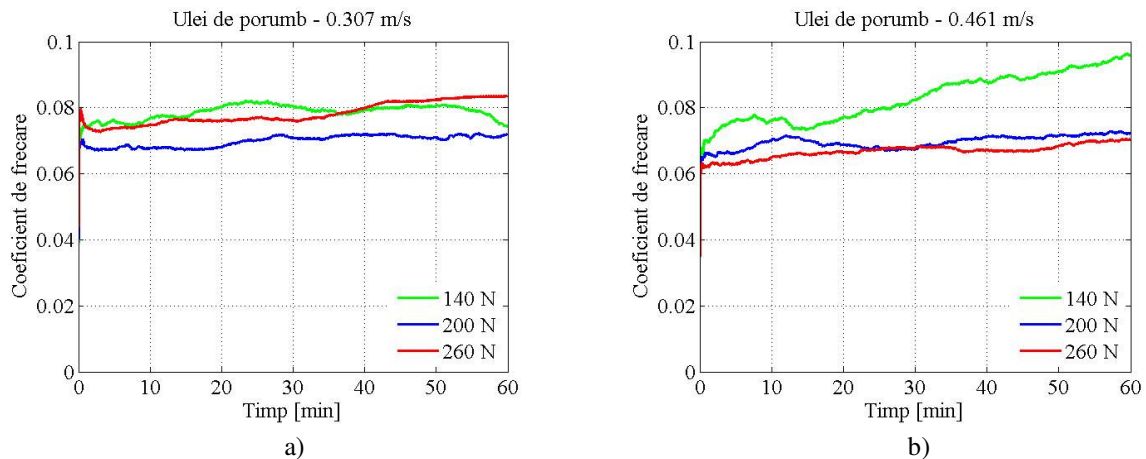


Fig. 3.20. Coeficientul de frecare pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb, la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de 0,307 m/s (a), respectiv 0,461 m/s (b)

Ca și în cazul uleiului de soia, coeficientul de frecare se stabilizează rapid (după ~10 minute), excepție face evoluția coeficientului de frecare înregistrat la sarcina de 140N și viteza de alunecare de 0,461 m/s când tendința de creștere este constantă.

La viteza de alunecare de 0,307 m/s, coeficientul de frecare scade cu creșterea sarcinii la 200 N, urmând apoi o creștere a coeficientului de frecare, la sarcina de 260 N, creștere situată peste valoarea înregistrată la sarcina de 140 N. În cazul vitezei de alunecare de 0,461 m/s se observă o tendință de scădere a coeficientului de frecare cu creșterea sarcinii (fig. 3.19.b).

Coeficientul de frecare este mai puțin influențat de sarcină, pentru 200 N și 260 N (la 0,461 m/s), ceea ce indică faptul că regimul de lubrifiere este de tip fluid.

La sarcina de încărcare de 140 N (fig. 3.21), coeficientul de frecare crește cu creșterea vitezei de alunecare, iar urma de uzură este mai mică decât cea produsă la viteza de 0,307 m/s. Cu creșterea vitezei de alunecare se asigură o mai bună lubrifiere a contactului și fenomenele de micro așchiere se reduc pentru că înălțimea peliculei de ulei este mai mare.

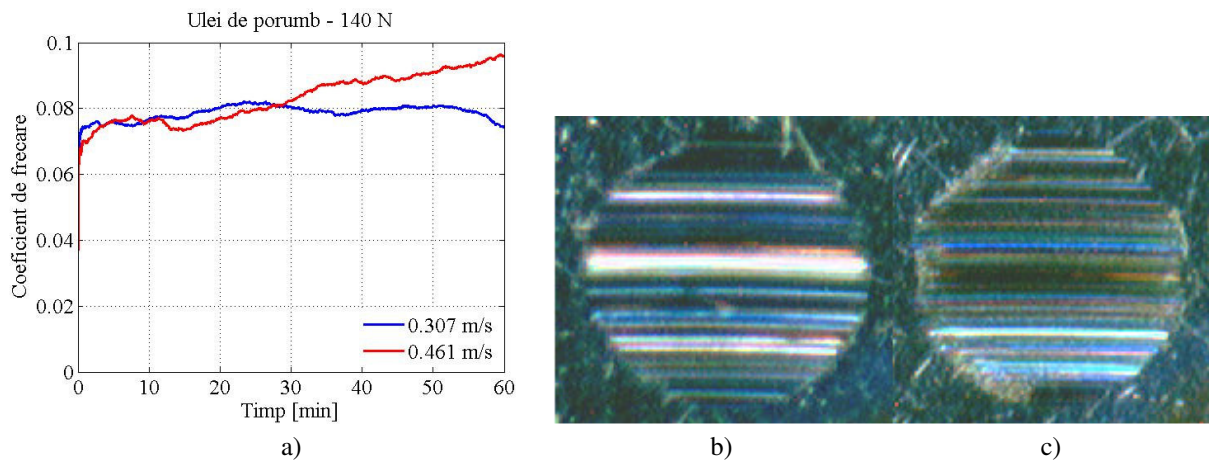


Fig. 3.21. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb, la sarcina de 140 N și vitezele de 0,307 m/s (b) și 0,461 m/s (c)

Pentru sarcina de 200 N (vezi fig. 3.22) nu se observă diferențe semnificative ale variației coeficientului de frecare, fenomen observat și în cazul uleiului de soia, la aceeași sarcină de 200 N. Cu toate că s-au înregistrat evoluții apropiate ale coeficientului de frecare pentru ambele viteze de alunecare, a rezultat un diametru al urmei de uzură mai mic pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, decât diametrul urmei de uzură corespunzător vitezei de alunecare de 0,307 m/s.

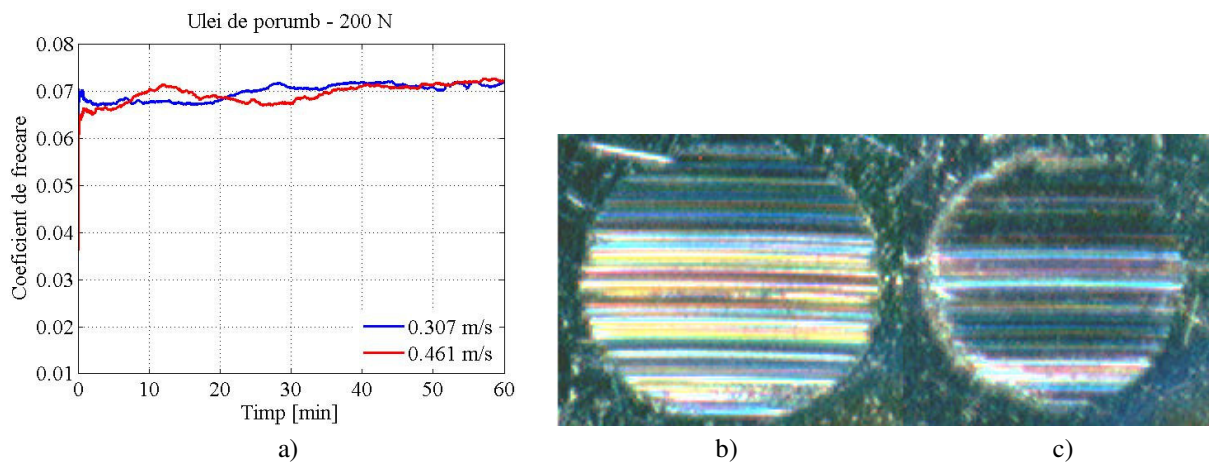


Fig. 3.22. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de porumb, la sarcina de 200N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Crescând sarcina la 260 N (fig. 3.23) se înregistrează o scădere a variației coeficientului de frecare la creșterea vitezei de alunecare și diametrul mediu al urmei de uzură măsurat pentru viteza

de alunecare de 0,461 m/s este mai mic decât diametrul mediu al urmei de uzură corespunzător vitezei de alunecare de 0,307 m/s. Coeficientul de frecare se stabilizează în primele minute de testare.

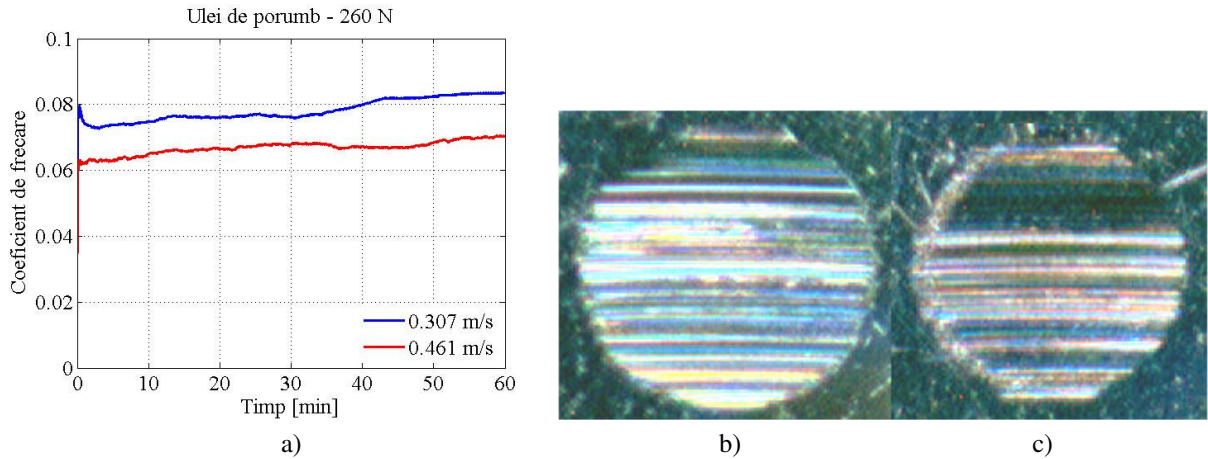


Fig. 3.23. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrificate cu ulei de porumb, la sarcina de 260 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

3.3.4. Uleiul de rapiță

În figura 3.24 sunt prezentate valorile diametrelor medii ale urmelor de uzură și ale coeficientului de frecare pentru bilele lubrificate cu ulei de rapiță, încercat la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de alunecare de 0,307 m/s, respectiv 0,461 m/s.

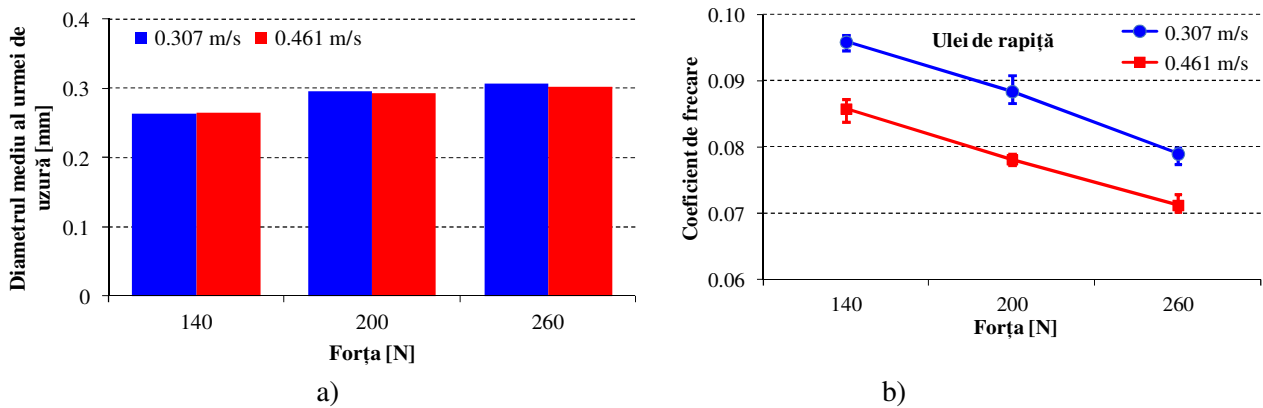


Fig. 3.24. Diametrele medii ale urmelor de uzură pentru bilele lubrificate cu ulei de porumb (a) și coeficientul de frecare (b) în funcție de forța normală și viteza de încercare

Diametrele medii ale urmelor de uzură cresc cu creșterea sarcinii pentru ambele viteze de alunecare. La toate cele trei sarcini, la care s-au efectuat testele, se observă diferențe foarte mici între valorile diametrelor urmelor de uzură corespunzătoare celor două viteze de încercare. Creșterea vitezei de alunecare provoacă scăderea diametrelor medii ale urmelor de uzură, cu excepția încercărilor efectuate la sarcina de 140 N, când s-a măsurat un diametru mediu al urmei de uzură mai mare pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s, acest fenomen datorat probabil unei intensificări a proceselor de micro-așchiere. Pentru uleiul de rapiță, creșterea vitezei de alunecare a avut cea mai mică influență asupra variației diametrului mediu al urmei de uzură.

Variația coeficientului de frecare cu timpul de încercare, pentru uleiul de rapiță, la cele trei sarcini și două viteze de alunecare, este redată în figura 3.25.

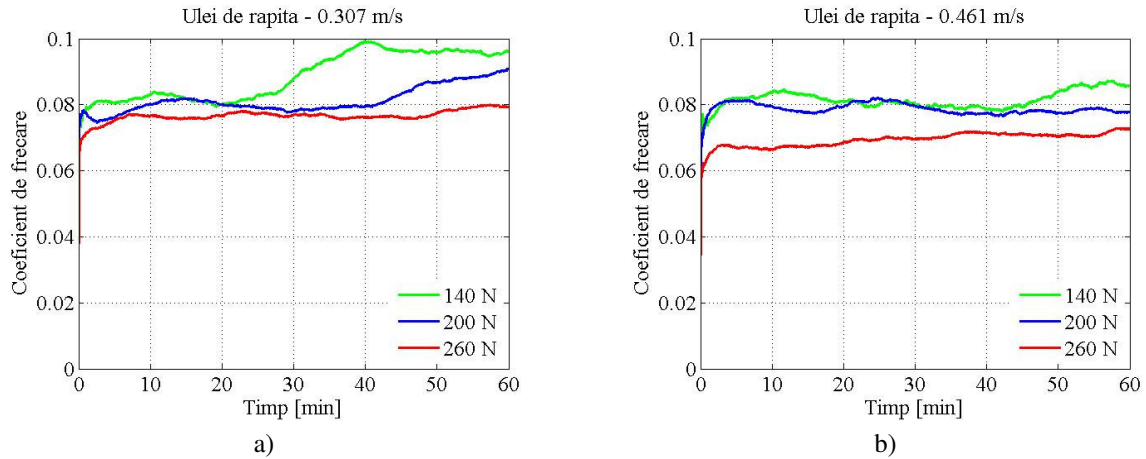


Fig. 3.25. Coeficientul de frecare pentru bilele lubrifiate cu ulei de rapiță, la sarcinile de 140 N, 200 N, 260 N și vitezele de 0,307 m/s (a), respectiv 0,461 m/s (b)

Stabilizarea coeficientului de frecare se produce, ca și în cazul uleiurilor de soia și de porumb, în primele 10 minute de la pornirea experimentelor, excepție face evoluția coeficientului de frecare corespunzător sarcinii de 140 N și vitezei de alunecare de 0,307 m/s, când stabilizarea are loc în ultimile 10 minute ale încercării.

Coeficientul de frecare scade cu creșterea sarcinii la care s-au efectuat încercările, fenomen observat la ambele viteze de alunecare (fig. 3.24.b). Creșterea vitezei de alunecare, de la 0,307 m/s la 0,461 m/s, provoacă scăderea coeficientului de frecare pentru toate sarcinile la care a fost încercat uleiul de rapiță.

La sarcina de încărcare de 140 N (vezi figura 3.26), coeficientul de frecare scade cu creșterea vitezei de alunecare. Se observă valori foarte apropiate ale diametrelor urmelor de uzură produse la cele două viteze de încercare. Scăderea coeficientului de frecare (în cazul vitezei de alunecare de 0,461 m/s) nu influențează foarte mult mărimea diametrului urmei de uzură.

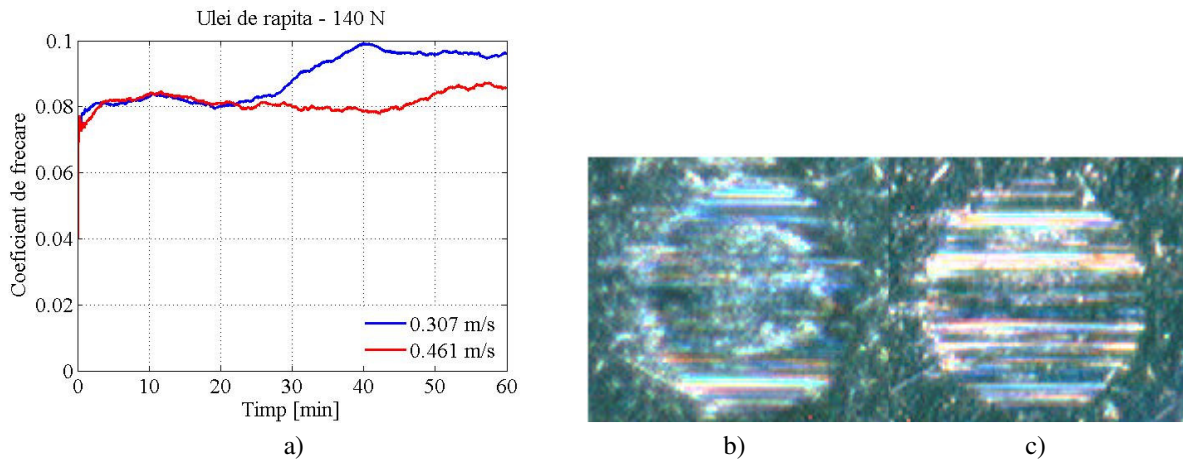


Fig. 3.26. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de rapiță, la sarcina de 140 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Crescând sarcina de încărcare la 200 N (vezi figura 3.27), coeficientul de frecare și diametrul mediu al urmei de uzură scad cu creșterea vitezei de alunecare. Creșterea vitezei de alunecare asigură o mai bună lubrifiere a contactului și fenomenele de micro-așchiere scad foarte puțin în intensitate.

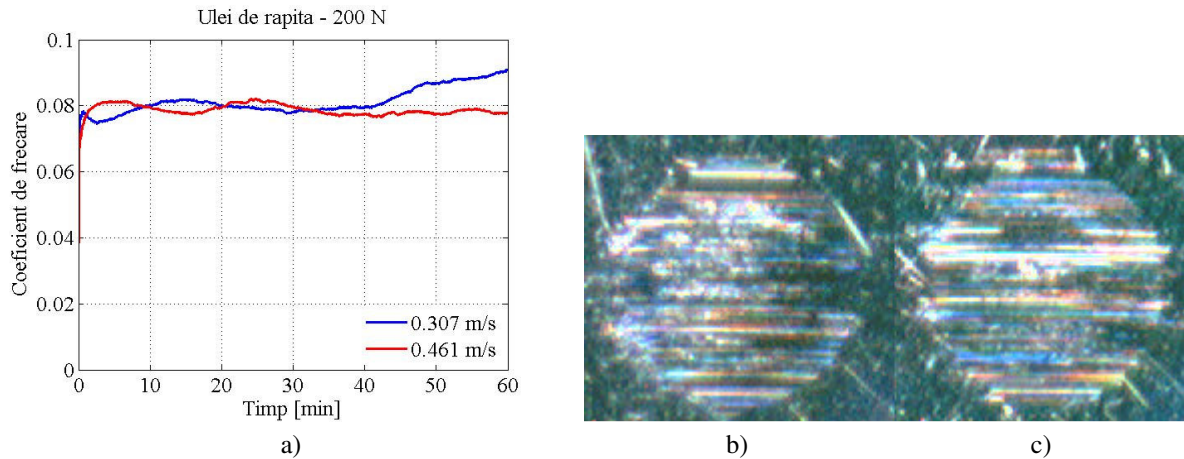


Fig. 3.27. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de rapiță, la sarcina de 200N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

Și în cazul sarcinii de 260 N (fig. 3.28) se observă o tendință asemănătoare cu cea înregistrată în cazul forței de 200 N și anume, o scădere a variației coeficientului de frecare la creșterea vitezei de alunecare, diametrul mediu al urmei de uzură măsurat pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s fiind mai mic decât diametrul mediu al urmei de uzură corespunzător vitezei de alunecare de 0,307 m/s.

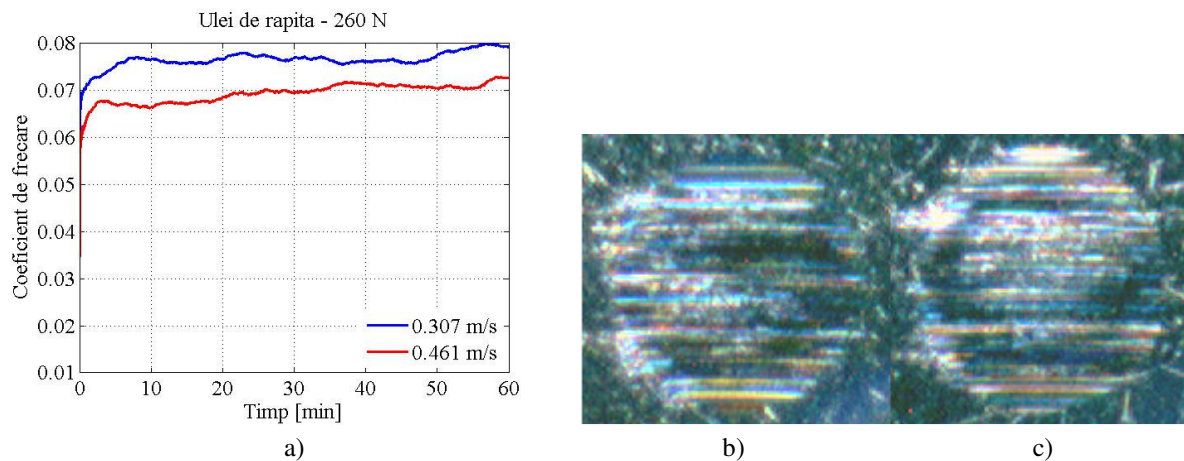


Fig. 3.28. Variația coeficientului de frecare în timp (a) și microfotografiile ale urmelor de uzură pentru bilele lubrifiate cu ulei de rapiță, la sarcina de 260 N și vitezele de 0,307 m/s (b), respectiv 0,461 m/s (c)

3.4. Sinteza datelor experimentale privind comportarea tribologică a uleiurilor vegetale analizate

Influența parametrilor de testare asupra coeficientului de frecare

Analizând coeficienții de frecare la cele două viteze de alunecare și sarcinile la care au fost încercate uleiurile vegetale, se observă că (fig. 3.29):

- uleiul de soia, folosit ca lubrifiant, asigură cel mai mic coeficient de frecare la ambele viteze de încercare, excepție făcând situația întâlnită în cazul sarcinii de 140 N și viteza de alunecare de 0,307 m/s, când coeficientul de frecare al uleiului de soia este mai mare decât coeficientul de frecare a uleiului de porumb;
- valorile mai mari ale coeficientului de frecare pentru uleiul de măsline indică un regim mixt și deci o comportare mai slabă din punct de vedere tribologic;
- variațiile coeficientului de frecare pentru restul uleiurilor sunt relativ mici, cu o ușoară tendință de scădere cu creșterea sarcinii aplicate.

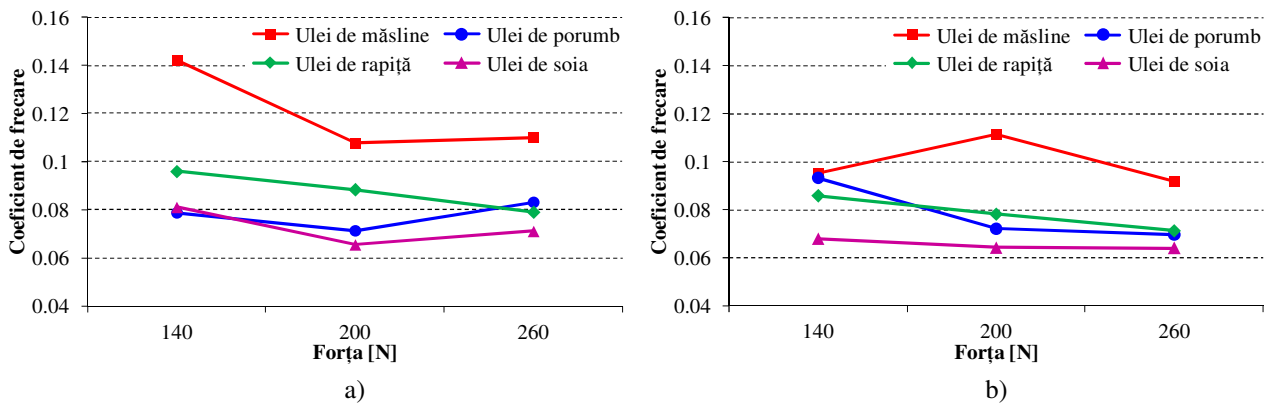


Fig. 3.29. Variația coeficientului de frecare cu sarcina pentru uleiurile vegetale
a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

Influența parametrilor de testare asupra diametrului mediu al urmelor de uzură

Analizând diametrele medii ale urmelor de uzură la cele două viteze de alunecare și sarcinile la care au fost încercate uleiurile vegetale, se observă că (fig. 3.30):

- uleiul de rapiță, folosit ca lubrifianț, produce cele mai mici diametre medii ale urmelor de uzură și, deci, ar fi cel mai bun dintre cele patru uleiuri vegetale studiate;
- la viteza de 0,461 m/s, uleiul de soia are diametrul mediu al urmei de uzură apropiat de cel al uleiului de rapiță, dar mai mare decât al acestuia;
- la ambele viteze de alunecare, pentru toate cele trei sarcini la care a fost încercat, uleiul de măsline produce cele mai mari diametre medii ale urmelor de uzură, fiind, deci, nerecomandabil ca lubrifianț dacă proiectantul ar trebui să aleagă dintre cele patru uleiuri;
- cea mai mare diferență procentuală dintre diametrul mediu al urmei de uzură produs de uleiul de măsline și diametrul mediu al urmei de uzură produs de uleiul de rapiță, se obține la viteza de 0,461 m/s și sarcina de 260 N, când diferența dintre cele două diametre medii ale urmelor de uzură este de 89,7%.

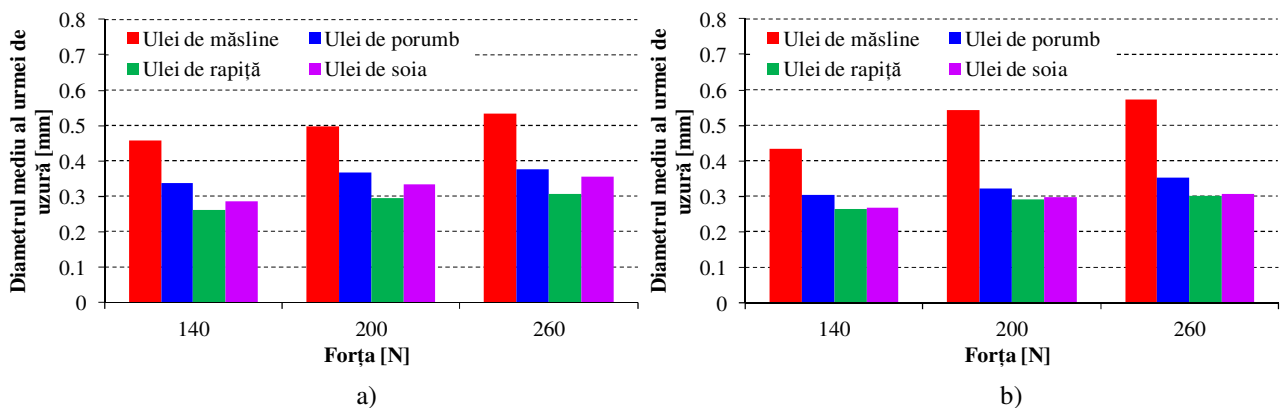


Fig. 3.30. Diametrele medii ale urmelor de uzură pentru uleiurile vegetale
a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

Determinarea ecuațiilor de regresie care descriu evoluția diametrului mediu al urmei de uzură și a coeficientului de frecare

Utilizând metoda Taguchi s-au determinat ecuațiile care descriu evoluția diametrului mediu al urmei de uzură și a coeficientului de frecare. În tabelul 3.6 s-au reprezentat ecuațiile de regresie ce descriu evoluțiile mai sus amintite precum și media erorilor de predicție.

Analizând valorile mediei erorilor de predicție se observă că acestea sunt cuprinse între 0,65% și 8,56%, valori care se încadrează în toleranța admisă de analiza statistică utilizată.

Tabelul. 3.6. Ecuțiile de regresie și media erorilor de predicție

Tipul uleiului	Ecuția de regresie	Media erorilor de predicție [%]
Măslină	$D_{uz} = 0,273291 + 0,141126 \cdot v + 8,92917 \cdot 10^{-4} \cdot F$	3,02
	$Cof = 0,118871 - 0,0294372 \cdot v - 2,91667 \cdot 10^{-5} \cdot F$	5,05
Soia	$D_{uz} = 0,303659 - 0,224026 \cdot v + 4,54583 \cdot 10^{-4} \cdot F$	2,33
	$Cof = 0,0980541 - 0,0458874 \cdot v - 5,75 \cdot 10^{-5} \cdot F$	4,41
Porumb	$D_{uz} = 0,353995 - 0,221429 \cdot v + 3,69583 \cdot 10^{-4} \cdot F$	0,86
	$Cof = 0,0925872 + 0,0038961 \cdot v - 8,04167 \cdot 10^{-5} \cdot F$	8,56
Rapiță	$D_{uz} = 0,224521 - 0,0127706 \cdot v + 3,39167 \cdot 10^{-4} \cdot F$	1,49
	$Cof = 0,132756 - 0,061039 \cdot v - 1,3125 \cdot 10^{-4} \cdot F$	0,65

Influența parametrilor de testare asupra masei de material uzat

Analizând graficele reprezentate în figura 3.31, masele de material uzat scad cu creșterea vitezei de alunecare; excepție face uleiul de măslină, încercat la sarcinile de 200 N și 260 N, la care masele de material uzat cresc cu creșterea vitezei de alunecare. Cele mai mici valori ale masei de material uzat se obțin pentru uleiul de rapiță, urmat apoi de uleiul de soia, uleiul de porumb și uleiul de măslină. Această observație este valabilă pentru toate vitezele și sarcinile la care s-au efectuat încercările.

La viteza de 0,461 m/s se observă valori apropiate ale coeficientului de frecare pentru uleiurile de soia și rapiță. Masele de material uzat, pentru uleiul de măslină încercat la viteza de alunecare de 0,461 m/s și sarcinile de 200 N și 260 N, au valori foarte mari în comparație cu mase de material uzat determinate pentru celelalte trei uleiuri vegetale, acest lucru indicând un comportament tribologic necorespunzător pentru uleiul de măslină. Prin urmare, și din punct de vedere al acestui parametru, uleiul de măslină are o comportare mai slabă.

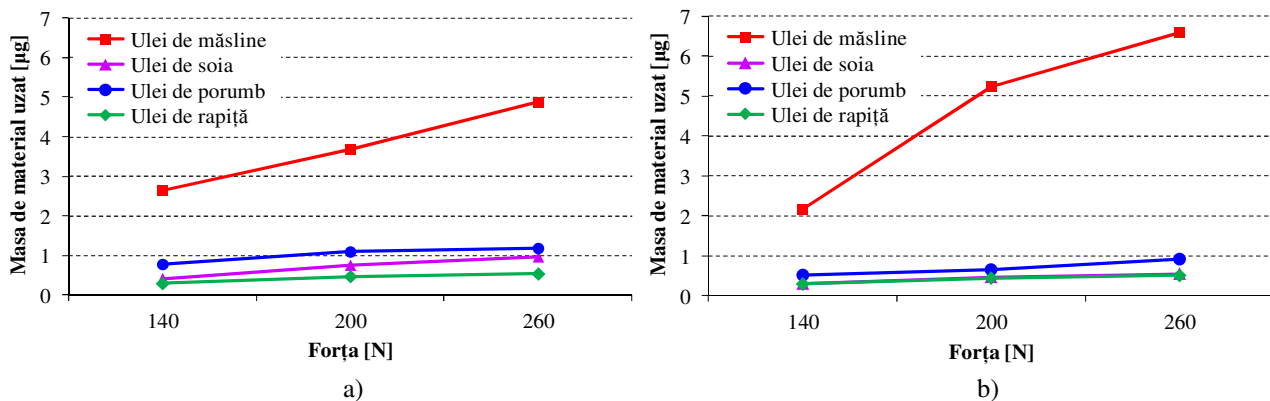


Fig. 3.31. Variația masei de material uzat cu sarcina pentru uleiurile vegetale
 a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

Având în vedere toleranțele parametrilor măsurați, este greu de precizat diferența dintre uleiul de rapiță și cel de soia. Valorile masei de material uzat au o ușoară tendință de creștere cu creșterea sarcinii aplicate și sunt mai mici pentru viteza mai mare (0,461 m/s), excepție făcând uleiul de măslină care, la sarcinile de 200 N și 260 N, înregistrează valori mai mari ale masei de material uzat.

Influența parametrilor de testare asupra ratei de uzură

Se observă (vezi figura 3.32) o tendință de scădere a ratei de uzură cu creșterea sarcinii pentru ambele viteze de alunecare; excepție fac uleiul de soia, care înregistrează o tendință de creștere a ratei de uzură la viteza de 0,307 m/s și uleiul de măslină, la care se observă o creștere puternică a ratei de uzură cu creșterea sarcinii pentru viteza de alunecare de 0,461 m/s.

Rata de uzură scade cu creșterea vitezei de alunecare pentru toate sarcinile la care au fost încercate uleiurile vegetale. Cele mai mari valori ale ratei de uzură au fost obținute pentru uleiul de măsline, iar cele mai mici valori se înregistrează pentru uleiul de rapiță.

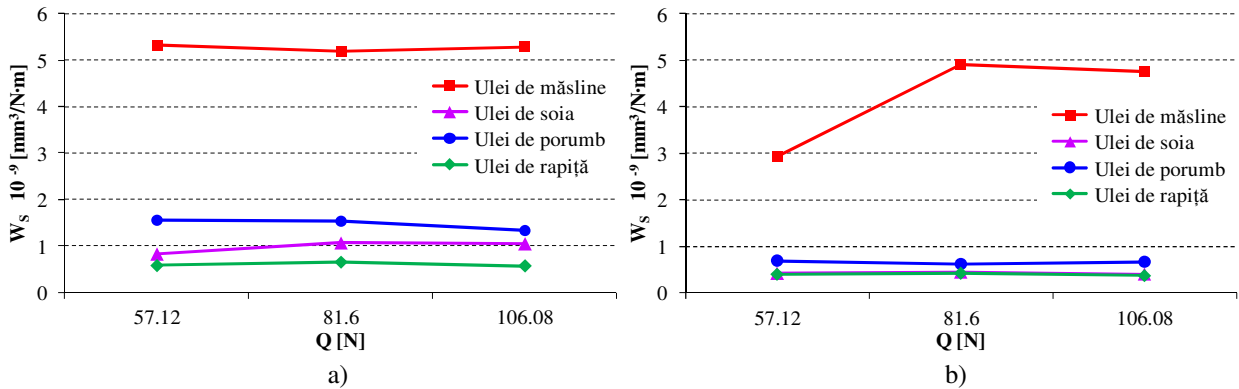


Fig. 3.32. Variația ratei de uzură cu sarcina pentru uleiurile vegetale
a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

Influența parametrilor de testare asupra parametrului temperaturii instantanee și asupra rezistenței peliculei de lubrifiant

Se observă (fig. 3.33 și fig. 3.34) o tendință de creștere a parametrului temperaturii instantanee (FTP) și a rezistenței peliculei de lubrifiant (OFS) cu creșterea sarcinii, pentru ambele viteze de alunecare la care au avut loc încercările.

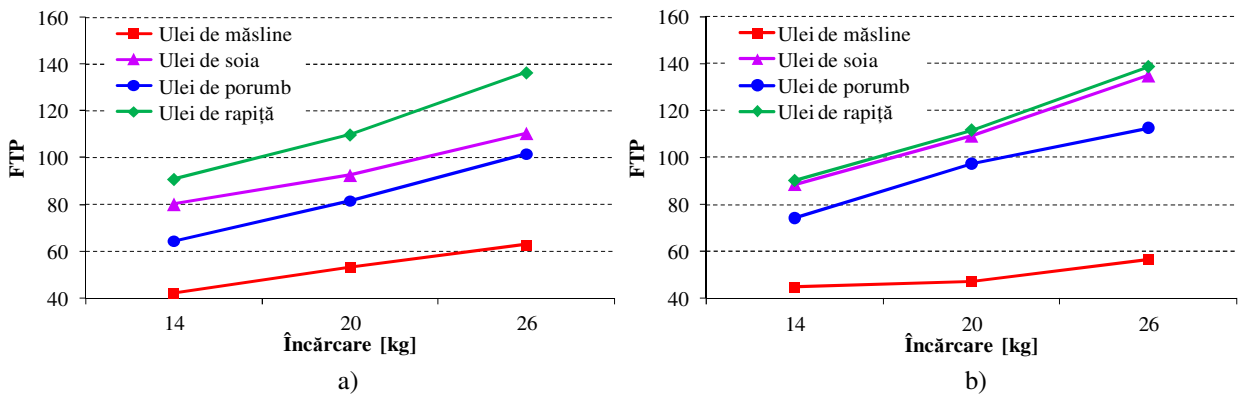


Fig. 3.33. Variația parametrului temperaturii instantanee cu sarcina, pentru uleiurile vegetale
a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

În cazul uleiului de măsline, rezistența peliculei de lubrifiant înregistrează o ușoară tendință de scădere la sarcina de 81,6 N, urmată de creștere la sarcina de 106,1 N, creștere situată peste valoarea înregistrată la sarcina de 57,12 N.

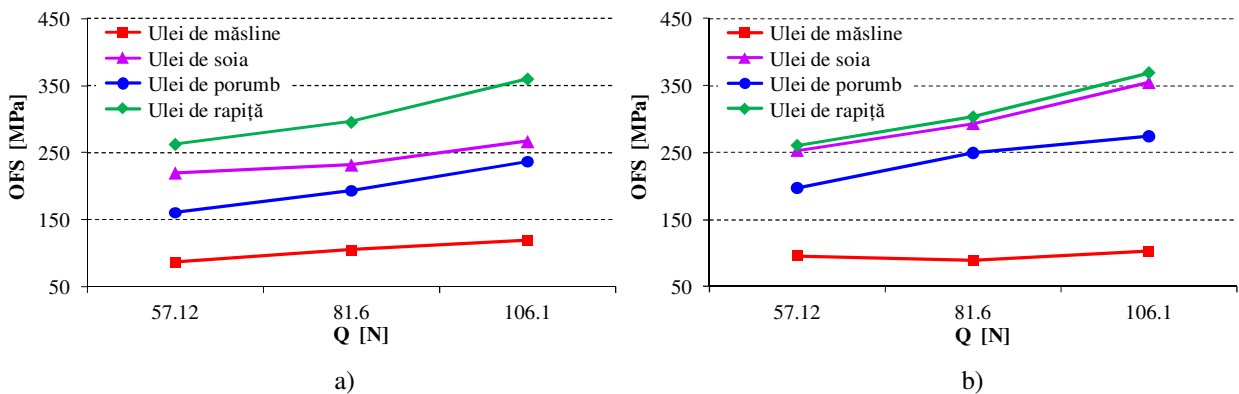


Fig. 3.34. Variația rezistenței peliculei de lubrifiant cu sarcina, pentru uleiurile vegetale
a) viteza de 0,307 m/s; b) viteza de 0,461 m/s

Analizând cele două figuri (3.33 și 3.34), se observă că se păstrează o aceeași tendință de evoluție pentru amândoi parametri. Cele mai mari valori ale parametrului temperaturii instantanee și ale rezistenței peliculei de lubrifiant le înregistrează uleiurile de rapiță și de soia. La viteza de alunecare de 0,461 m/s, valorile FTP și OFS ale uleiului de soia se apropie de valorile obținute pentru uleiul de rapiță. Aceste valori mai mari se observă la toate sarcinile și vitezele la care s-au efectuat încercările tribologice.

Valorile ridicate ale FTP și OFS pentru uleiul de rapiță arată performanțe bune de lubrifiere, indicând probabilități mai scăzute de rupere a peliculei de lubrifiant.

3.5. Concluzii privind comportarea tribologică a uleiurilor vegetale analizate

S-au trasat hărți ale regimului de lubrifiere și s-au identificat regimurile de lubrifiere în cazul testelor pe mașina patru bile (contact punctual, $k = 1$), pentru cei patru lubrifianți vegetali (ulei de măsline, ulei de soia, ulei de porumb și ulei de rapiță). S-a constatat (vezi figurile 3.4 și 3.5) că pentru toți lubrifianții testați, regimul de lubrifiere este de tip piezovâscoelastic (PVE).

S-a calculat grosimea minimă teoretică a filmului de lubrifiant (pentru regimul de lubrifiere determinat) pentru toți lubrifianții testați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități dinamice considerate. Valorile obținute ale grosimilor filmului de lubrifiant, pentru cei patru lubrifianți, sunt foarte apropiate și comparabile cu valoarea rugozității Ra a suprafețelor în contact.

S-a calculat parametrul de ungere λ , pentru toți lubrifianții testați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități dinamice considerate. Toate valorile obținute au fost mai mici decât 1, regimul de lubrifiere fiind limită.

Analizând caracteristicile tribologice ale uleiurilor vegetale, determinate prin testare pe mașina patru bile, se observă că cel mai bun comportament tribologic îl are uleiul de rapiță, urmat foarte aproape de uleiul de soia, urmând apoi uleiul de porumb. Cel mai slab comportament tribologic s-a constatat în cazul uleiului de măsline.

Din punct de vedere al proprietăților tribologice, uleiurile de rapiță și de soia în stare brută pot fi folosite ca baze ale unor lubrifianți biodegradabili, acestea urmând a fi aditivate în scopul îmbunătățirii stabilității la oxidare.

Un avantaj important al utilizării uleiurilor de rapiță și de soia ca lubrifianți este prețul scăzut în raport cu uleiul de măsline.

CAPITOLUL 4

REZULTATE PRIVIND TESTAREA INFLAMABILITĂȚII ULEIURILOR VEGETALE PE SUPRAFEȚE CALDE

4.1. Introducere, echipamentul pentru testarea inflamabilității pe suprafețe calde și metodologia de testare

Aplicațiile uleiurilor vegetale în industria alimentară, dar și ca fluide tehnice, implică riscul aprinderii lor pe suprafețe calde, acest capitol prezintă rezultatele testării uleiurilor vegetale de rapiță, de măsline, de porumb și de soia pe suprafețe calde, până la aprindere.

Uleiurile vegetale sunt în atenția cercetătorilor, dar comportarea lor atipică și setul de proprietăți particulare, uneori diferite, alteori similare uleiurilor minerale și sintetice, obligă utilizatorul să facă teste care să ateste calitatea lor pentru aplicații particulare. Aceste teste au implicații deosebite asupra cheltuielilor laboratoarelor și aplicabilității fluidelor tehnice [Deleanu L, 2008].

Standardul SR EN ISO 20823:2004 [SR EN ISO 20823:2004, Petroleum and related products - Determination of the flammability characteristics of fluids in contact with hot surfaces - Manifold ignition test] prezintă o metodă de testare pentru determinarea inflamabilității fluidelor, atunci când intră în contact cu o suprafață metalică fierbinte, de o anumită temperatură fixată, dar este posibilă și stabilirea temperaturii de aprindere prin reglarea temperaturii tubului. Metoda de testare se folosește, în primul rând, pentru stabilirea rezistenței la aprindere a fluidelor rezistente la foc care sunt, prin definiție, dificil de aprins. În multe din specificațiile fluidelor hidraulice apar rezultate ale unor încercări privind rezistența la foc și inflamabilitatea [Colwell J.D, 2005; Davis S, 2010; Deleanu L, 2013; Deleanu L, 2010], alături de caracteristici privind stabilitatea la forfecare și determinarea proprietăților de extremă presiune și antiuzură a fluidelor.

Echipamentul de testare a fost realizat în cadrul proiectului CEEEX-M4-452 “Adoptarea și implementarea metodelor de încercare pentru evaluarea conformității lubrifianților - CELUBE” (2006-2008) și este funcțional în cadrul Laboratorului LubriTest din Departamentul Organe de Mașini și Grafică din Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați (figura 4.1) [Deleanu, L, 2008].

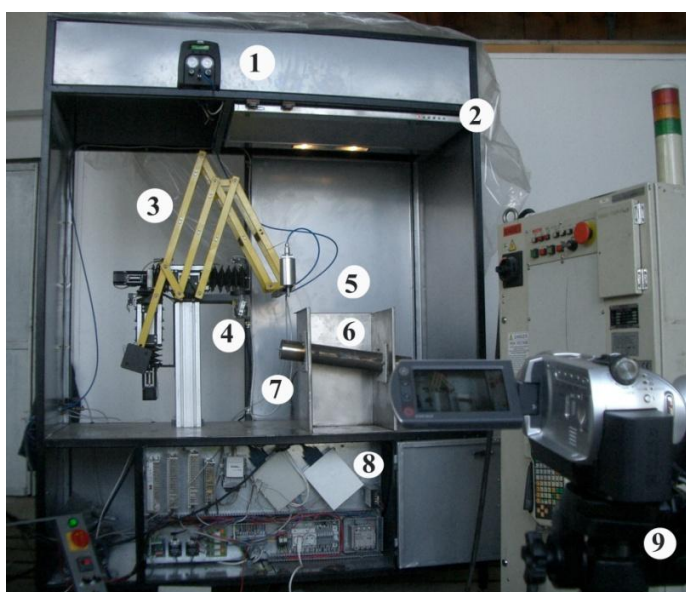


Fig. 4.1. Instalația automatizată pentru testarea inflamabilității fluidelor pe suprafețe calde
1 – picurător, 2 – incintă ventilată, 3 – braț robotic, 4 – rezervor de fluid, 5 – incintă pentru temperaturi ridicate,
6 – tubul încălzit de o rezistență cilindrică interioară, 7 – platforma cu termocuple, 8 – sistemul de automatizare și
comandă, 9 – cameră de luat vederi

Echipamentul oferă o soluție modulată în vederea realizării de teste privind inflamabilitatea fluidelor tehnice pe suprafețe calde. Echipamentul constă din module care asigură pregătirea, efectuarea și prelucrarea datelor testelor de acest tip:

- sistem digital de picurare, cu reglare a volumului și vitezei de picurare, cu set de duze utilizabile în funcție de vâscozitatea fluidului testat (1);
- sistem de încălzire termostatat cu element tubular drept, care să poată încălzi suprafața tubului înclinat la cel puțin $700^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ (6);
- sistem digital de monitorizare a temperaturii, cu trei termocuple retractile (7);
- sistem robotizat de deplasare a picurătorului (3), cu controlul poziționării deasupra tubului înclinat;
- încălțată ventilată, cu protecție anti-explozie, cu geam termoizolant, cu evacuare în afara clădirii a gazelor degajate prin ardere (2);
- software dedicat (8);
- sistem video de înregistrare a încercărilor (9).

O astfel de instalație are următoarele avantaje [Deleanu L, 2008; Deleanu L, 2009; Deleanu L, 2013]:

- securitatea operatorului și a laboratorului în care se realizează testele;
- asigurarea unei repetabilități greu de realizat în condiții de efectuare artizanală a testelor;
- înregistrarea video a testului, pe baza căreia se pot evidenția procese de interes pentru operator - timpul până la aprindere, aspectul arderii etc.;
- realizarea parametrilor de testare în intervalele de toleranțe cerute de standard, cu un consum redus de manoperă și de timp.

Echipamentul asigură automatizarea reglării parametrilor testului (temperatura tubului înclinat, înălțimea de picurare, înregistrarea timpului de picurare etc.) în condiții de toleranțe impuse, pregătirea și efectuarea testelor în mod repetat, stocarea informațiilor obținute și o calitate superioară a efectuării și extragerii rezultatelor.

Selectarea fluidelor hidraulice și a lubrifianților trebuie să includă și criteriul de bază referitor la reducerea riscului de foc. Rezistența la foc a fluidelor tehnice a devenit o caracteristică de care se ține seama din ce în ce mai mult în orice aplicație.

SR EN ISO 20283:2004 specifică o metodă de testare pentru a determina inflamabilitatea fluidelor când intră în contact cu o suprafață metalică fierbinte, la o anumită temperatură, dar este posibil și să se determine temperaturile de aprindere ale fluidului prin reglarea temperaturii suprafeței tubului înclinat.

În acest studiu, uleiurile testate sunt: ulei de soia, ulei de rapiță, ulei de măsline, ulei de porumb și uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 pentru comparație.

Metoda de determinare a temperaturii de aprindere pe suprafață caldă a fost metoda înjumătățirii intervalului $300^{\circ}\text{C}\dots 700^{\circ}\text{C}$.

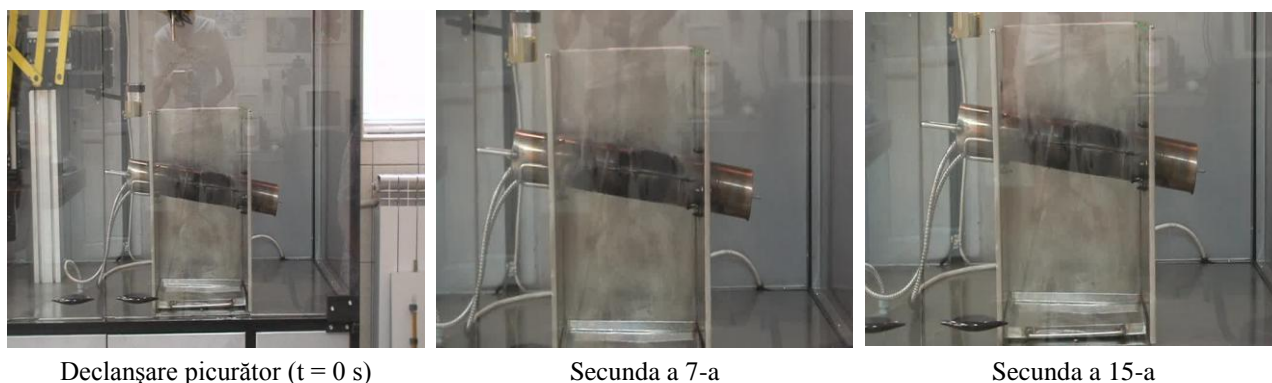
Conform SR EN ISO 20283:2004, rezultatul se raportează în una din următoarele categorii:

- a) „**I(T)**” când fluidul se aprinde sau arde pe tub, dar nu continuă să ardă când este colectat în tava de dedesubt,
- b) „**I(D)**” când fluidul se aprinde și arde pe tub, și continuă să ardă când este colectat în tava de dedesubt,
- c) „**N**” când fluidul nu se aprinde sau nu arde în nici un moment.

4.2. Rezultate și discuții

Având în vedere condițiile impuse de procedura din standardul SR EN ISO 20283:2004 privind precizia de măsurare a temperaturii de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, autorul acestui studiu a aplicat metoda înjumătățirii intervalului până când între temperatura la care fluidul nu arde în niciunul din testele efectuate și temperatura la care pentru un test din trei arde, testele fiind oprite atunci când între aceste temperaturi a existat o diferență de $5\dots 10^{\circ}\text{C}$. Testele au fost filmate și din filmele rezultate s-au extras imagini care să fie relevante pentru comentarea rezultatelor.

Figura 4.2 prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 la temperatura de 420°C, temperatură la care uleiul nu se aprinde în mod repetat, observându-se însă o evaporare a fracțiilor volatile (sub formă de fum sau abur albicios). În urma testelor efectuate la temperatura de 420°C, uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 a fost încadrat în categoria “N”.



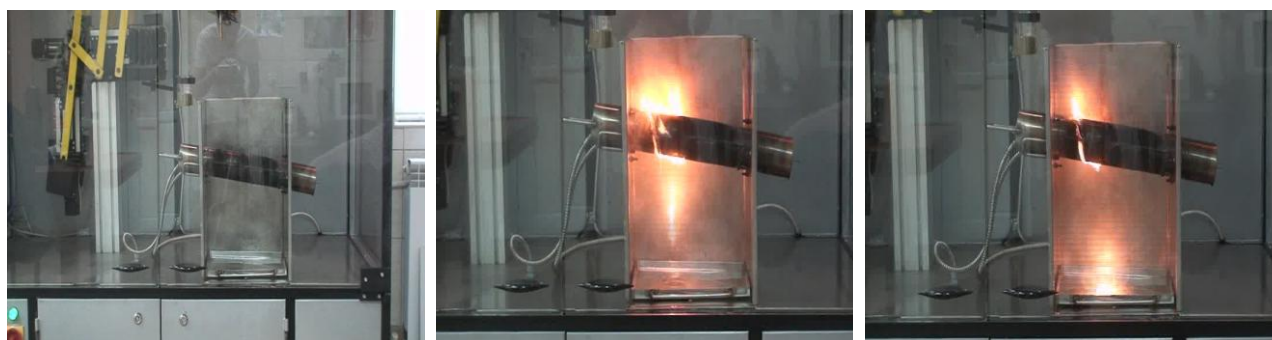
Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 7-a

Secunda a 15-a

Fig. 4.2. Ulei hidraulic OMV ISO VG 46, testat la temperatura suprafeței calde a tubului de 420°C, “N”

Figura 4.3 prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 la temperatura de 425°C, temperatură la care uleiul se aprinde. Aprinderea uleiului hidraulic se produce după 2 secunde de la pornirea testului de inflamabilitate. Din ultimele două imagini ale figurii 4.8, se observă că uleiul continuă să ardă, chiar și atunci când acesta s-a scurs în tava colectoare, uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 fiind încadrat în categoria “I(D)”.



Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 2-a

Secunda a 12-a

Fig. 4.3. Ulei hidraulic OMV ISO VG 46, testat la temperatura suprafeței tubului de 425°C, “I(D)”

În figura 4.4 se prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de rapiță la temperatura de 500°C. Se poate observa din imagini că uleiul de rapiță nu se aprinde la temperatura de testare, observându-se însă o evaporare a uleiului sub formă de fum sau abur albicios. Uleiul de rapiță, testat la temperatura de 500°C, a fost încadrat în categoria “N”.



Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 15-a

Secunda a 36-a

Fig. 4.4. Ulei de rapiță, testat la temperatura suprafeței tubului de 500°C, “N”

Figura 4.5 prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de rapiță la temperatura de 510°C, temperatură la care uleiul arde. Aprinderea uleiului de rapiță se produce după aproximativ 3 secunde de la pornirea testului de inflamabilitate. Acest ulei nu continuă să ardă după ce s-a scurs în tava colectoare, fiind încadrat, pentru testele efectuate la temperatura de 510°C, în categoria “I(T)”.

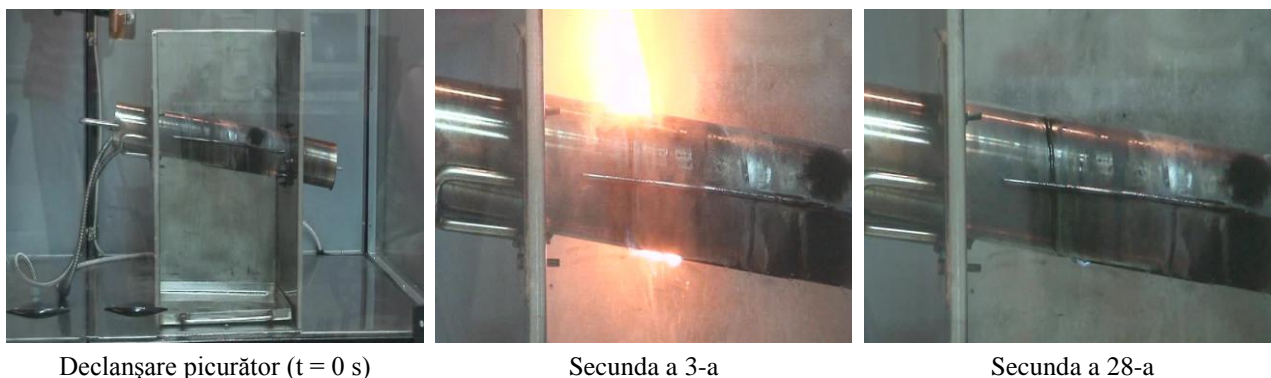


Fig. 4.5. Ulei de rapiță, testat la temperatura suprafeței tubului de 510°C, “I(T)”

În figura 4.6 se prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de soia la temperatura de 500°C. Se poate observa din imagini că acest ulei nu se aprinde la temperatura de testare, însă se produce o degajare intensă de fum albicios.

Uleiul de soia, testat la temperatura de 500°C, a fost încadrat în categoria “N”.



Fig. 4.6. Ulei de soia, testat la temperatura suprafeței tubului de 500°C, “N”



Fig. 4.7. Ulei de soia, testat la temperatura suprafeței tubului de 510°C, “I(D)”

Figura 4.7 prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de soia la temperatura de 510°C, temperatură la care uleiul arde. Aprinderea uleiului se produce după aproximativ 3 secunde de la pornirea testului de inflamabilitate.

Uleiul de soia continuă să ardă și după ce s-a scurs în tava colectoare, ceea ce crește riscul aprinderii altor substanțe cu care ar veni în contact.

În figura 4.8 se prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de măsline la temperatura de 485°C. Se poate observa din imagini că uleiul de rapiță nu se aprinde la temperatura de testare, observându-se însă o evaporare a uleiului sub formă de fum sau abur albicios.

Uleiul de măsline, testat la temperatura de 485°C, a fost încadrat în categoria “N”.



Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 15-a

Secunda a 39-a

Fig. 4.8. Ulei de măsline, testat la temperatura suprafeței tubului de 485°C, “N”

Figura 4.9 prezintă imagini în cazul uleiului de măsline testat la temperatura de 490°C, temperatură la care se observă că uleiul arde. Aprinderea uleiului se produce după aproximativ 2 secunde de la prima picătură căzută pe tub. Acest ulei nu continuă să ardă și după ce s-a scurs în tava colectoare. Uleiul de măsline, testat la temperatura de 490°C, a fost încadrat în categoria “I(T)”.



Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 2-a

Secunda a 26-a

Fig. 4.9. Ulei de măsline, testat la temperatura suprafeței tubului de 490°C, “I(T)”

În figura 4.10 se prezintă imagini din filmul testului pentru uleiul de porumb la temperatura de 510°C. Se observă din imagini că acest ulei nu se aprinde la temperatura de testare, însă se produce o degajare intensă de fum albicios. Uleiul de porumb, testat la temperatura de 510°C, a fost încadrat în categoria “N”.



Declanșare picurător (t = 0 s)

Secunda a 22-a

Secunda a 48-a

Fig. 4.10. Ulei de porumb, testat la temperatura tubului înclinat de 510°C, “N”

Figura 4.11 prezintă imagini în cazul uleiului de porumb testat la temperatura de 515°C, temperatură la care se produce arderea uleiului. Aprinderea uleiului se declanșează după 5 secunde de la pornirea testului de inflamabilitate. Acest ulei nu continuă să ardă după ce s-a scurs în tava colectoare, fiind încadrat în categoria “I(T)”.

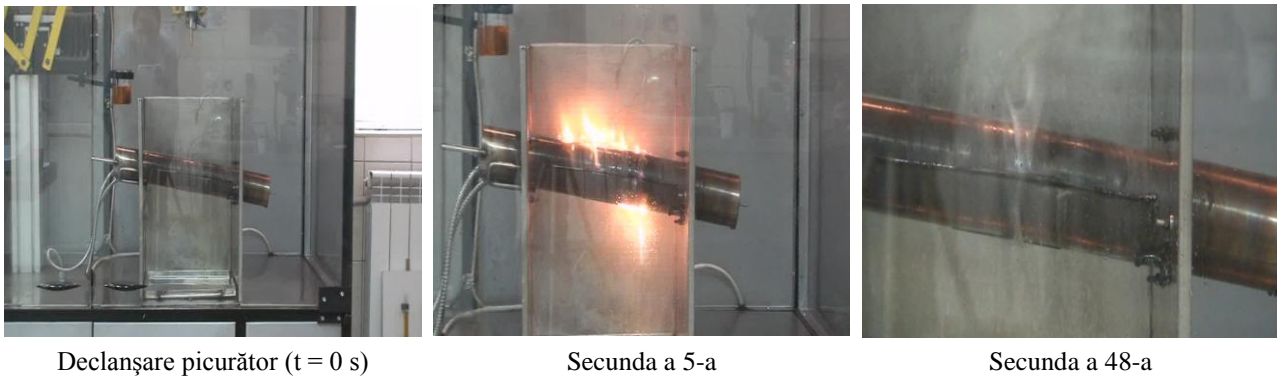


Fig. 4.11. Ulei de porumb, testat la temperatura tubului de 515°C, “I(T)”

4.3. Concluzii

Rezultatele obținute în urma testelor de determinare a temperaturii de inflamabilitate pe suprafețe calde pentru cele patru uleiuri vegetale analizate și pentru uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 sunt arătate în tabelul 4.1 și figura 4.12.

Tabelul 4.1. Rezultatele testelor de determinare a temperaturii de inflamabilitate pe suprafețe calde

Tipul uleiului	Rapiță		Măslina		Porumb		Soia		Hidraulic	
Temperatura, [°C] ($\pm 5^\circ\text{C}$)	500	510	485	490	510	515	500	510	420	425
Categoria de raportare	N	I(T)	N	I(T)	N	I(T)	N	I(D)	N	I(D)
Timp de întârziere a aprinderii [s]	3		2		5		3		2	

Timpul de întârziere a aprinderii reprezintă perioada de timp scursă din momentul pornirii picurătorului și momentul aprinderii uleiului testat.

Uleiul hidraulic are cea mai scăzută temperatură de inflamabilitate dintre toate uleiurile analizate. Uleiurile vegetale supuse acestui tip de test se comportă mult mai bine decât uleiul hidraulic OMV ISO VG 46.

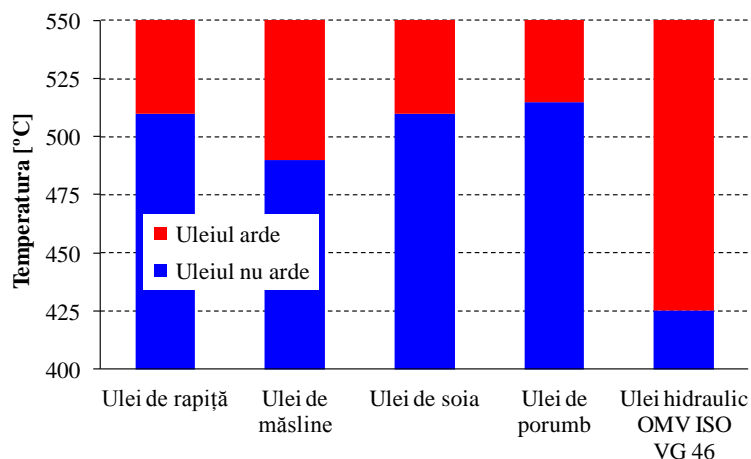


Fig 4.12. Temperatura de aprindere pe suprafețe calde

Temperaturile de inflamabilitate, pentru uleiurile vegetale testate, se află într-un interval de temperatură destul de îngust ($490^{\circ}\text{C} - 515^{\circ}\text{C}$), comparativ cu uleiurile minerale, pentru care intervalul de temperatură este mai mare [Zinc M.D, 2005]. Această dimensiune relativ îngustă a intervalului de aprindere este foarte probabil să fie determinată de similaritățile compozițiilor chimice ale uleiurilor vegetale testate. Cele patru uleiuri vegetale, supuse testelor de inflamabilitate, au în compoziția lor, în principal, cinci tipuri de acizi grași, cu observația că aceștia se găsesc în concentrații diferite.

Comparând uleiurile vegetale, cea mai mică temperatură de inflamabilitate o are uleiul de măsline, iar cea mai mare temperatură de inflamabilitate s-a obținut în cazul uleiului de porumb.

Uleiul de rapiță și cel de soia au aceeași temperatură de inflamabilitate pe suprafețe calde (fig. 4.12). Testele au fost făcute într-o cutie metalică, dar, în aplicații reale, aceste flăcări pot întâlni substanțe care au punctul de aprindere mai mic, iar propagarea flăcării se intensifică.

Uleiul de soia și uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 ard pe durata căderii lor în tavă, un proces care prezintă un mare risc de a aprinde alte elemente pe care fluidul arzând le poate întâlni în cale atunci când se scurge sau se află în cădere liberă.

Uleiul de măsline și uleiul hidraulic OMV ISO VG 46 au început să ardă după numai 2 secunde de la intrarea în contact cu suprafața caldă, uleiul hidraulic având și cea mai mică temperatură de inflamabilitate. Timpul de întârziere a aprinderii pentru uleiurile de soia și rapiță a fost de 3 secunde. Cel mai mare timp de întârziere a aprinderii s-a înregistrat pentru uleiului de porumb (5 secunde), picurarea uleiului a provocat la început un fum albicios intens.

Timpul de întârziere a aprinderii devine un parametru important al lubrifianțului, dacă acesta este situat în intervalul 3...10 s, perioadă de timp în care se pot declanșa sistemele de protecție la incendii. În acest sens, uleiurile de soia, de rapiță și în mod special uleiul de porumb se încadrează în intervalul de timp amintit mai sus.

Conform rezultatelor testelor de inflamabilitate pe suprafețe calde, cel mai bun comportament dintre toate uleiurile analizate l-a avut uleiul de porumb. Acest ulei arde la temperatura de 515°C , timpul de întârziere a aprinderii este cel mai mare (5 secunde), contactul acestui ulei, aflat în stare de inflamabilitate, cu o suprafață având temperatura situată sub temperatura de aprindere, provoacă stingerea acestuia – „**I(T)**”.

Aceste rezultate pot fi un punct de plecare în extinderea utilizării uleiurilor vegetale în aplicații industriale, atât ca lubrifianți, cât și ca fluide de lucru (la prelucrări mecanice, tratamente termice etc.), în concentrații 100% sau sub formă de emulsii.

CAPITOLUL 5

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE ULEIURILOR VEGETALE

5.1. Metodologie, materiale și echipamente utilizate

Spectrofotometria este o ramură a spectroscopiei moleculare care se ocupă cu analiza calitativă și cantitativă a spectrelor de absorbție a radiațiilor electromagnetice în domeniul de lungimi de undă 200 nm - 1100 nm, ale materialelor absorbante aflate, de obicei, în soluții [Zgherea G, 2002].

Spectroscopia, în domeniul vizibil și ultraviolet, este una din cele mai vechi metode fizice de investigare a substanțelor organice. Ambele tipuri de spectre sunt asociate cu tranzițiile electronice care au loc atunci când o moleculă trece din starea fundamentală în starea de excitație. Ca urmare, spectrele corespunzătoare, numite spectre electronice, vor da informații asupra stării electronice a moleculelor.

Proprietățile de culoare ale uleiurilor vegetale au fost studiate utilizând metoda “Tristimulus Colorimetry”. Utilizarea acesteia oferă o măsurare obiectivă a culorii uleiurilor vegetale datorită faptului că este bazată pe determinări în spectrul vizibil și permite obținerea unor imagini cromatice reale. Colorimetria tricromatică, care redă coordonatele tricromatice, este o metodă rapidă și relativ ușor de aplicat, folosită pentru măsurarea culorii multor alimente [Crețu R, 2009].

Determinarea spectrului de transmitanță s-a efectuat folosind un spectrofotometru tip T60, produs de firma PG Instruments Limited (C.E.). Măsurătorile s-au efectuat în intervalul de lungimi de undă între 300 nm și 1100 nm, utilizând un pas al măsurătorii de 0,4 nm. S-a folosit o cuvă din sticlă de 10 mm.

În prima etapă s-au determinat spectrele de transmitanță pentru uleiurile de soia, rapiță, porumb și măsline, aflate în stare neoxidată, apoi aceste uleiuri au fost supuse unui tratament de oxidare forțată la diverse temperaturi și perioade de oxidare (vezi cap. 2). Pentru oxidare s-a utilizat instalația descrisă la capitolul 2.

Uleiurile de soia și de porumb au fost oxidate la temperaturile de 100°C și 110°C, iar uleiurile de măsline și de rapiță au fost oxidate la temperaturile de 110°C și 130°C. Perioadele de oxidare au fost de 5 ore și respectiv 10 ore, pentru toate uleiurile analizate.



Fig. 5.1. Fotospectrometrul PG Instruments tip T60

5.2. Studiul spectrofotometric și analiza proprietăților de culoare a uleiurilor vegetale

Uleiul de soia

Uleiul de soia a fost oxidat la temperaturile de 100°C și 110°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore. Spectrele de transmitanță ale uleiurilor de soia, oxidate la temperatura de 100°C timp de 5 ore și 10 ore, sunt reprezentate în figura 5.2.a. Se observă că forma spectrului transmitanței uleiului de soia oxidat timp de 5 ore este asemănătoare cu forma spectrului transmitanței uleiului de soia neoxidat, modificări semnificative apărând doar în domeniul ultraviolet, respectiv în intervalul 300 nm - 380 nm. În ambele situații, se remarcă, în domeniul vizibil, apariția unui pic pronunțat la 666 nm.

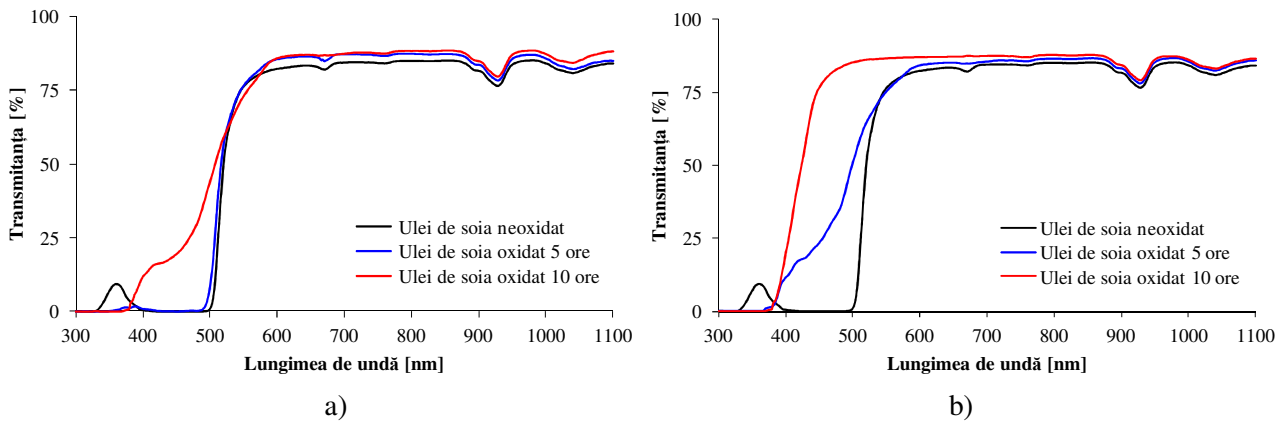


Fig. 5.2. Variația transitanțelor uleiurilor de soia oxidate la temperatura de 100°C (a) și 110 °C (b)

Între 400 nm și 666 nm, nu mai apare nici un maxim de absorbție, remarcându-se doar existența unui prag la lungimea de undă de aproximativ 500 nm, atât pentru uleiul de soia neoxidat, cât și pentru cel oxidat timp de 5 ore. Aceste aspecte pot fi explicate în acord cu [Sancez-Gimeno A.C, 2008], ca urmare a distrugerii anumitor pigmenți (de exemplu, carotenoidele) în urma procesului industrial de extracție.

În cazul oxidării forțate a uleiului de soia timp de 10 ore, se observă o modificare mai accentuată a spectrului transitanței, având loc o creștere a transitanței în intervalul 362 nm - 522 nm. Se evidențiază că picul aferent clorofilei dispare ca rezultat al oxidării avansate [Șolea L.C, 2013].

Crescând temperatura de oxidare de la 100°C la 110°C (fig. 5.2.b), în domeniul vizibil, se observă modificări majore ale formei spectrului de transitanță, atât pentru proba de ulei oxidat timp de 5 ore, cât și pentru uleiul oxidat timp de 10 ore. Acest lucru arată că o creștere a temperaturii cu 10°C, în aceleași condiții de experiment, conduce la o oxidare accentuată a uleiului de soia.

Uleiul de măsline

Oxidând uleiul de măsline la temperatura de 100°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, nu s-au evidențiat modificări ale formei spectrului de transitanță. Astfel, pentru a evidenția eventualele modificări ale formei spectrului transitanței uleiului de măsline, acesta a fost oxidat timp de 5 ore și respectiv 10 ore la temperaturile de 110°C și 130°C (figura 5.3) [Șolea L. C, 2013].

Forma spectrului uleiului de măsline neoxidat este similară celei prezentate de alți autori din literatura de specialitate [Sancez-Gimeno A.C, 2008; Ceballos C, 2003].

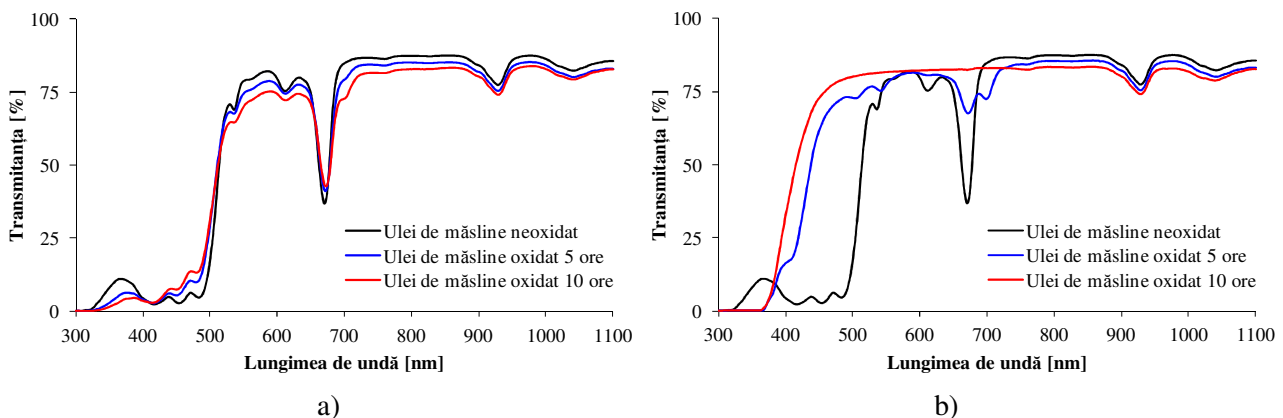


Fig. 5.3. Variația transitanțelor uleiurilor de măsline, oxidate la temperatura de 110°C (a) și 130 °C (b)

Din figura 5.3.a, se observă că formele spectrelor uleiurilor de măsline oxidate la temperatura de 110°C, timp de 5 ore și 10 ore, nu s-au modificat prea mult față de spectrul uleiului de referință. Prin compararea spectrelor de transmitanță ale uleiului de măsline, după oxidare, se evidențiază deplasările hipocrome ale acestuia între intervalele: 330 - 420 nm, 520 - 650 nm și 670 - 1100 nm, precum și deplasări hiperchrome în intervalul 450 - 470 nm respectiv la 662 nm.

Crescând temperatura de oxidare, de la 110°C la 130°C, se produc modificări majore ale formelor spectrelor transmitanței uleiurilor de măsline oxidate timp de 5 ore și, respectiv, 10 ore (fig. 5.3.b). Se observă deplasarea spectrelor uleiurilor oxidate spre domeniul ultraviolet. Totodată, se evidențiază reducerea considerabilă și chiar dispariția picurilor spectrului inițial, corespunzător uleiului de măsline neoxidat. Ca rezultat al oxidării, dispar atât picurile aferente prezenței carotenoidelor, cât și cele aferente clorofilei, ca urmare a distrugerii acestor pigmenți responsabili pentru culoarea uleiului.

Uleiul de porumb

Uleiul de porumb a fost oxidat la temperaturile de 100°C și 110°C, timp de 5 ore și, respectiv, 10 ore. Spectrele de transmitanță ale uleiurilor de porumb oxidate la temperatura de 100°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, sunt prezentate în figura 5.4.a. Se observă că valorile transmitanțelor uleiului de porumb, oxidat timp de 5 ore și 10 ore, nu se modifică foarte mult față de valorile transmitanței uleiului neoxidat. Modificări notabile apar doar în intervalul de lungimi de undă cuprins între 490 nm și 590 nm [Șolea L. C, 2013].

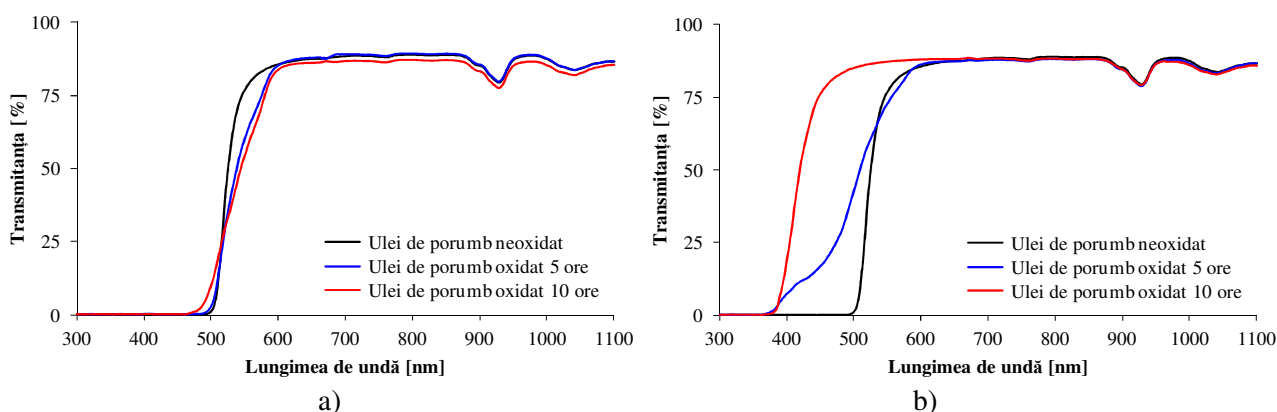


Fig. 5.4. Variația transmitanțelor uleiurilor de porumb, oxidate la temperatura de 100°C (a) și 110 °C (b)

Crescând temperatura de oxidare de la 100°C la 110°C (fig. 5.4.b), se observă, în domeniul vizibil, modificări importante ale formei spectrului de transmitanță, atât pentru proba de ulei oxidat timp de 5 ore, cât și pentru uleiul oxidat timp de 10 ore. Acest lucru arată că o creștere a temperaturii cu 10°C, în aceste condiții de experiment, conduce la o oxidare accentuată a uleiului de porumb.

Uleiul de rapiță

Oxidând uleiul de rapiță la temperatura de 100°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, nu s-au evidențiat modificări ale formei spectrului de transmitanță. Astfel, pentru a evidenția eventualele modificări ale formei spectrului transmitanței uleiului de rapiță, acesta a fost oxidat timp de 5 ore și respectiv 10 ore, la temperaturile de 110°C și 130°C (figura 5.5). Pentru uleiurile oxidate la temperatura de 110°C timp de 5 ore și 10 ore, nu apar modificări importante ale formelor spectrelor de transmitanță ci doar deplasări hipocrome ale acestora [Șolea L. C, 2013].

Crescând temperatura de oxidare, de la 110°C la 130°C, nu se produc modificări importante ale formei spectrului transmitanței uleiului de rapiță oxidat timp de 5 ore (fig. 5.5.b). Modificări notabile se produc în cazul uleiului oxidat timp de 10 ore, caz în care, se observă o deplasare a spectrului transmitanței spre domeniul ultraviolet.

Comparând spectrele de transitanță ale uleiurilor de soia, măsline, rapiță și porumb, oxidate la temperatura de 110°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, se observă că uleiul de rapiță își modifică cel mai puțin spectrul de transitanță, fiind urmat de uleiul de măsline, ceea ce indică o sensibilitate mai redusă la oxidare. Uleiurile oxidate, de soia și de porumb, își modifică mai mult spectrele de transitanță față de uleiurile amintite mai sus. Cele mai mari modificări ale spectrelor s-au observat la uleiul de soia.

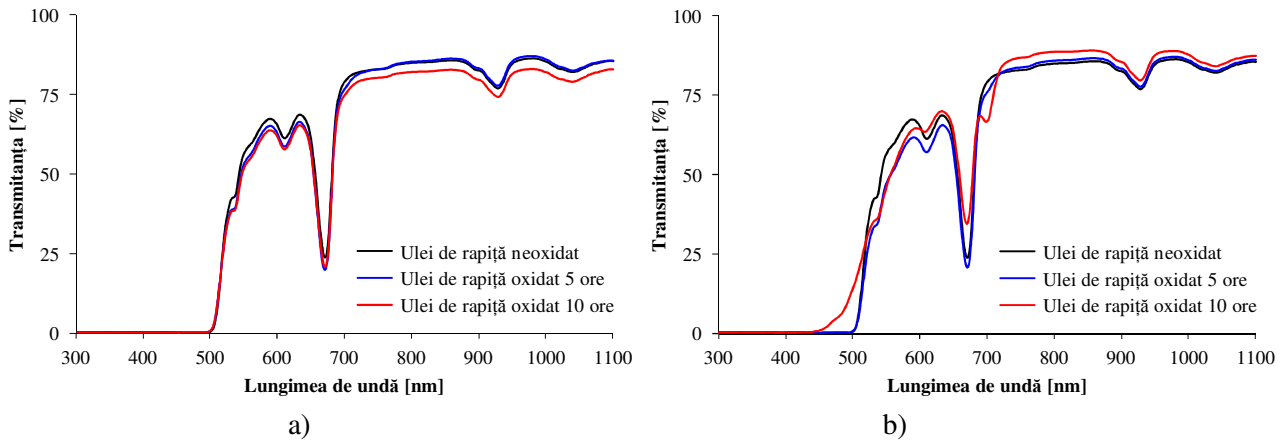


Fig. 5.5. Variația transitanțelor uleiurilor de rapiță, oxidate la temperatura de 110°C (a) și 130 °C (b)

Pentru a scoate în evidență modificările spectrelor de transitanță a uleiurilor după oxidarea forțată s-a utilizat metoda Tristimulus Colorimetry. Plecând de la valorile cunoscute ale transitanțelor corespunzătoare lungimilor de undă de: 445, 495, 550 și 625 nm s-au determinat următorii parametri cromatici: gradul de galben (b^*), parametrul de luminozitate (L^*) și diferențele de culoare (ΔE^*) înregistrate între probele oxidate și probele de referință (neoxidate).

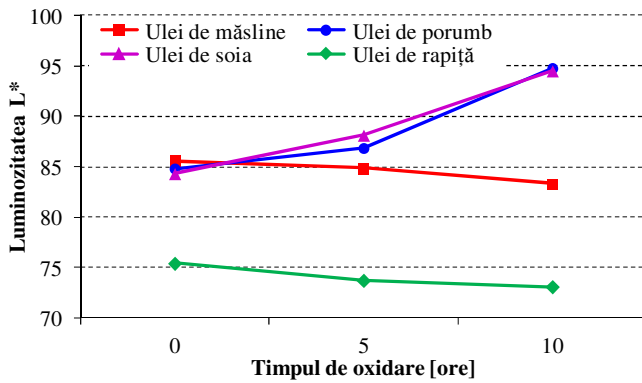


Fig. 5.6. Luminozitatea (L^*) în funcție de timpul de oxidare

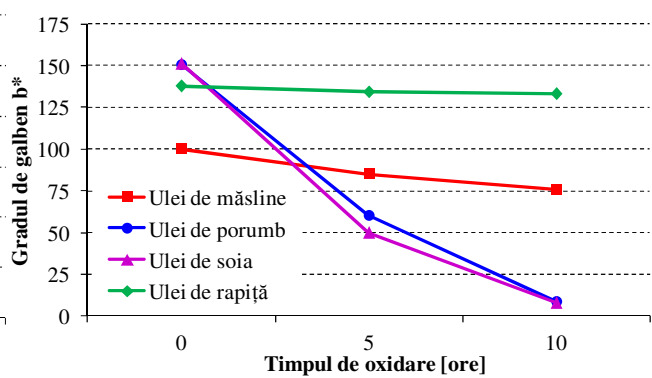


Fig. 5.7. Gradul de galben (b^*) în funcție de timpul de oxidare

Comparând parametrii cromatici calculați pentru fiecare ulei oxidat la temperatura de 110°C și perioadele de oxidare de 5 ore și respectiv 10 ore, se observă o tendință de creștere a parametrului luminozitate (L^*) în cazul uleiurilor de soia și de porumb (fig. 5.6). Creșterea este accentuată în situația în care uleiurile au fost oxidate timp de 10 ore. Cele două uleiuri înregistrează valori aproximativ egale ale luminozității, excepție făcând valorile determinate pentru uleiurile oxidate timp de 5 ore, când apare o diferențiere clară între cele două uleiuri. În cazul uleiurilor de măsline și de rapiță, luminozitatea scade cu creșterea timpului de oxidare.

Uleiurile de soia și de porumb înregistrează o scădere foarte mare a gradului de galben cu creșterea timpului de oxidare (fig. 5.7). Dacă după o perioadă de 5 ore de oxidare, valorile gradului de galben dintre cele două uleiuri se pot diferența în mod clar, după 10 ore de oxidare cele două uleiuri au valori aproape identice ale gradului de galben și luminozitate.

Gradul de galben al uleiurilor de măsline și de rapiță scade cu creșterea timpului de oxidare, dar scăderea nu este așa de accentuată ca cea înregistrată în cazul uleiurilor de soia și de porumb.

Se observă diferențe foarte mari de culoare pentru uleiurile de soia și de porumb (figura 5.8), acest lucru indicând un grad mare de oxidare al acestor uleiuri. În cazul uleiului de măsline, și în mod special al uleiului de rapiță, se observă valori mult mai mici ale diferențelor de culoare, aceste uleiuri suferind, deci, un proces de oxidare mai puțin intens decât în cazul uleiurilor de soia și de porumb.

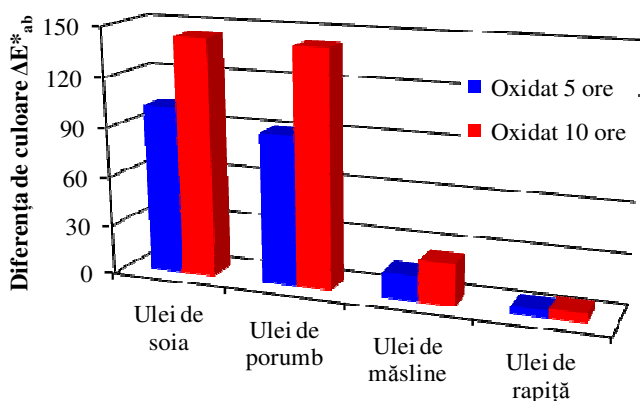


Fig. 5.8. Diferențele de culoare pentru uleiurile vegetale, oxidate la temperatura de 110°C

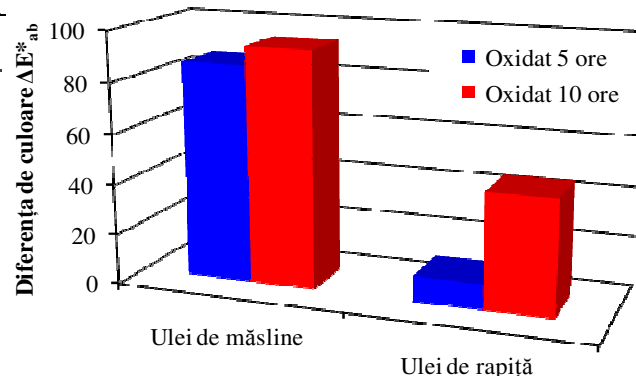


Fig. 5.9. Diferențele de culoare pentru uleiurile de măsline și de rapiță, oxidate la temperatura de 130°C

Oxidând uleiurile de măsline și de rapiță la temperatura de 130°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, se observă diferențe de culoare mai mici pentru uleiul de rapiță, acesta suferind un proces de oxidare mai puțin intens decât uleiul de măsline (figura 5.9).

5.3. Concluzii asupra studiilor spectrofotometrice ale uleiurilor vegetale analizate

Au fost evidențiate unele aspecte legate de oxidarea uleiurilor studiate, la diverse temperaturi și pe perioade diferite de timp, folosind analiza datelor spectrofotometrice și metoda Tristimulus Colorimetry.

Comparând spectrele de transmitanță ale uleiurilor de soia, măsline, rapiță și porumb, oxidate la temperatura de 110°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, se observă că uleiul de rapiță își modifică cel mai puțin spectrul de transmitanță, fiind urmat de uleiul de măsline, ceea ce indică o sensibilitate mai redusă la oxidare. Cele mai mari modificări ale spectrelor transmitanței s-au observat la uleiul de soia.

Uleiurile de soia și de porumb înregistrează diferențele cele mai mari de culoare, acest lucru indicând un grad mare de oxidare al acestor uleiuri. În cazul uleiului de măsline, și în mod special al uleiului de rapiță, se observă valori mult mai mici ale diferențelor de culoare.

Oxidând uleiurile de măsline și de rapiță la temperatura de 130°C, timp de 5 ore și respectiv 10 ore, se observă diferențe de culoare mai mici pentru uleiul de rapiță, acesta suferind un proces de oxidare mai puțin intens decât uleiul de măsline.

Datele experimentale arată o relație strânsă între timpul și temperatura de oxidare și variația parametrilor cromatici (luminozitate, deplasarea gradului de galben, diferența de culoare, etc).

Studiile efectuate prin determinarea transmitanțelor uleiurilor vegetale au arătat că această metodă poate fi folosită în analiza oxidării uleiurilor vegetale care se doresc a se utiliza drept lubrifianți în industria alimentară și nu numai. Studiul spectrofotometric poate fi, deci, util în stabilirea gradului de degradare al uleiurilor vegetale (și nu numai). Compararea spectrelor transmitanțelor uleiurilor neuzate și uzate poate releva depășirea anumitor temperaturi și/sau perioade de menținere la o anumită temperatură.

CAPITOLUL 6

CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

6.1. Concluzii finale

Lubrifianții biodegradabili pe bază de uleiuri vegetale prezintă un interes deosebit datorită unor avantaje preponderent economice față de lubrifianții biodegradabili bazați pe poliglicoli sau uleiuri esterice sintetice.

Sursa relativ inepuizabilă cât și nontoxicitatea și biodegradabilitatea rapidă a uleiurilor vegetale sunt principalele avantaje ale acestora.

Cercetările din prezenta lucrare de doctorat s-au orientat spre studiul reologic, tribologic și comportarea la inflamabilitate pe suprafețe calde a patru uleiuri vegetale, potențiale materii prime pentru lubrifianți ecologici și anume: soia, rapiță, porumb și măsline comparativ cu un ulei mineral hidraulic.

Comportarea reologică s-a analizat pentru cele patru uleiuri vegetale în stare neoxidată dar și oxidată forțată timp de 5 respectiv 10 ore.

S-a studiat variația vâscozității dinamice în funcție de viteza de forfecare și temperatură.

Pentru analiza variației vâscozității dinamice cu viteza de forfecare s-au utilizat modelele de curgere Ostwald de-Waele, Herschel-Bulkley și Carreau. Dintre acestea, modelul Carreau apoximează cel mai bine dependența vâscozității dinamice de viteza de forfecare.

Analizând datele experimentale s-a observat că, pentru temperaturile de încercare de 30°C și 90°C, vâscozitatea dinamică a uleiului de rapiță este cea mai puțin influențată de creșterea vitezei de forfecare.

La temperatura de încercare de 30°C, vâscozitatea uleiului de soia este cea mai mult afectată de creșterea vitezei de forfecare, în timp ce la temperatura de 90°C vâscozitatea uleiului de măsline este cea mai mult afectată de creșterea vitezei de forfecare.

Analiza variației vâscozității dinamice cu temperatura s-a efectuat utilizând ecuațiile Andrade și Azian, ecuația Azian aproximând cel mai bine datele experimentale.

În cazul uleiurilor neoxidate, pentru viteza de forfecare de $3,3 \text{ s}^{-1}$, cea mai bună stabilitate a vâscozității cu temperatura o are uleiul de măsline urmat în ordine de uleiul de rapiță, uleiul de soia și uleiul hidraulic OMV ISO VG46. La viteza de 30 s^{-1} , uleiul de soia are cea mai bună stabilitate a vâscozității cu temperatura urmat apoi de uleiul de porumb, uleiul de rapiță, uleiul de măsline și uleiul hidraulic OMV ISO VG46. În cazul vitezei de forfecare de 80 s^{-1} , cea mai bună stabilitate a vâscozității cu temperatura o are uleiul de porumb urmat în ordine de uleiul de soia, uleiul de rapiță, uleiul de măsline și uleiul hidraulic OMV ISO VG46.

În cazul uleiurilor oxidate, la temperatura de 120°C timp de 10 ore, uleiul de rapiță are cea mai bună stabilitate a vâscozității cu temperatura, iar uleiul de soia are cea mai nefavorabilă comportare.

Oxidarea forțată a uleiurilor vegetale la 120°C, timp de 10 ore provoacă o creștere puternică a vâscozității pentru uleiul de soia, observată la toate vitezele de forfecare și temperaturile. Cele mai mici creșteri ale vâscozității s-au înregistrat pentru uleiurile de măsline și de rapiță.

Pentru a stabili care din cele două uleiuri vegetale a avut cea mai mare creștere a vâscozității cu temperatura, aceste două uleiuri au fost oxidate la temperatura de 130°C timp de 5 ore și 10 ore. Din datele experimentale a rezultat că uleiul de măsline are cea mai mică creștere a vâscozității cu temperatura la toate vitezele și temperaturile la care au fost încercate uleiurile.

Creșterea vâscozității uleiurilor vegetale în procesul de oxidare poate fi un criteriu de apreciere a uleiurilor.

Din datele obținute, rezultă că uleiurile de rapiță și în special uleiul de măsline au o stabilitate mare la oxidare.

Uleiul de porumb și în special uleiul de soia are o stabilitate mică la oxidare, procesul de oxidare declanșându-se la temperaturi mai mici decât în cazul uleiurilor de rapiță și de măsline.

Comportarea tribologică a celor patru uleiuri vegetale s-a analizat utilizând tribomodelul specific mașinii cu patru bile.

Analizând caracteristicile tribologice (coeficient de frecare, urma de uzură, rată de uzură, parametrul temperaturii instantanee – FTP și rezistența peliculei de lubrifiant – OFS) determinate prin testare pe mașina cu patru bile, se observă că cel mai bun comportament tribologic îl are uleiul de rapiță, urmat foarte aproape de uleiul de soia, urmând apoi uleiul de porumb. Cel mai slab comportament tribologic s-a constatat la uleiul de măsline.

Din punct de vedere tribologic, uleiurile de rapiță și de soia în stare brută pot fi folosite ca materii prime de bază ale unor lubrifianți biodegradabili, urmând a fi aditivate în scopul îmbunătățirii stabilității la oxidare.

Inflamabilitatea uleiurilor vegetale pe suprafețe calde

Uleiul de porumb are cea mai mare temperatură de inflamabilitate pe suprafețe calde (515°), cea mai mică temperatură de inflamabilitate, dintre uleiurile vegetale, a fost înregistrată pentru uleiul de măsline (490°C), urmează apoi uleiurile de soia și de rapiță, ambele uleiuri având temperatura de inflamabilitate de 510°C.

Din punct de vedere al timpului de întârziere a aprinderii, uleiul de porumb are cel mai mare timp (5 secunde) urmat în ordine de uleiurile de soia și de rapiță (3 secunde) și uleiul de măsline (2 secunde).

Contactul uleiul de porumb, aflat în stare de inflamabilitate, cu o suprafață având temperatura situată sub temperatura de aprindere, provoacă stingerea acestuia.

Dintre uleiurile vegetale studiate uleiul de porumb are cel mai favorabil comportament la inflamabilitate pe suprafețele calde.

Prin **studiile spectrofotometrice** efectuate asupra celor patru uleiuri vegetale au fost deslușite anumite aspecte legate de oxidarea uleiurilor studiate, la diverse temperaturi și pe perioade diferite de timp.

6.2. Contribuții personale

1. Studiarea analitică a unei documentații recente privind uleiurile vegetale pentru aplicații de lubrifiere.
2. Elaborarea unei metodologii proprii de evaluare a uleiurilor vegetale printr-un set de teste.
3. Stabilirea dependenței vâscozității de viteza de forfecare pentru uleiurile vegetale testate, modelarea acestei dependențe prin funcții Ostwald de Waele, Herschel-Bulkley și Carreau.
4. Stabilirea dependenței vâscozității de temperatura de încercare pentru uleiurile vegetale testate, modelarea acestei dependențe cu ajutorul ecuațiilor Andrade și Azian.
5. Trasarea hărților variației vâscozității dinamice în funcție de temperatură și viteza de forfecare.
6. Determinarea modelelor matematice care descriu variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura.
7. Trasarea suprafețelor care aproximează valorile experimentale ale variației vâscozității dinamice cu viteza de forfecare și temperatura; trasarea hărților erorilor de predicție.
8. Ierarhizarea uleiurilor vegetale în funcție de modificarea vâscozității cu temperatura, viteza de forfecare, timpul și temperatura de oxidare.
9. Proiectarea și executarea unui sistem de monitorizare în timp real a forței de frecare pe mașina cu 4 bile.
10. Identificarea regimurilor de lubrifiere și determinarea grosimii minime a filmului de lubrifiant pentru uleiurile vegetale studiate.

11. Evaluarea comportării tribologice a uleiurilor vegetale printr-un set de parametri, incluzând:
 - studiul evoluției coeficientului de frecare în funcție de regimul de testare;
 - diametrul urmei de uzură;
 - masa de material uzat;
 - rata de uzură;
 - parametrul temperaturii instantanee (FTP);
 - rezistența peliculei de lubrifiant (OFS).
12. Analiza statistică a datelor experimentale și modelarea matematică a influenței vitezei și sarcinii asupra diametrului urmei de uzură și a coeficientului de frecare.
13. Ierarhizarea uleiurilor vegetale testate în funcție de parametri tribologici;
14. Ierarhizarea celor patru uleiuri vegetale în funcție de temperatura de inflamabilitate și a timpului de întârziere a aprinderii pe suprafețe calde.
15. Evaluarea gradului de oxidare a uleiurilor vegetale prin intermediul următorilor parametri:
 - vâscozitate;
 - spectre de transmitanță;
 - colorimetrie tricromatică.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Angerosa, F., *Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels*, European Journal of Lipid Science and Technology, 104, pp. 639-660, 2002.
- [2] Antunes, S.A., Lanza, M., Hense, H., *Rheological properties of rice bran oils processing and soapstock distillation residue*, Industrial Crops and Products, 46, pp. 111-116, 2013.
- [3] Aparicio, R., Morales, M.T., *Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil*, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46, pp. 1116-1122, 1998.
- [4] Arnsek, A., Vizintin, J., *Lubricating properties of rapeseed-based oils*, Journal Synth Lubr, 16 (4), pp. 281-296, 1999.
- [5] Azian, M.N., Kamal, A.A.M., Panau, F., Ten, W.K., *Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition*, J. Am. Oil Chem. Soc., 78:1001, 2001.
- [6] Baroiu, N., *Cercetări privind comportarea în aşchiere a burghiilor elicoidale cu trei tăişuri curbe şi cu suprafaţă de aşchiere hiperboloidală*, Teză de doctorat, 2013.
- [7] Becker, R., Knorr, A., *Antioxidantien für pflanzliche Öle*, Tribologie + Schmierungstechnik, 42, Jahrgang, nr. 5, pp. 272-276, 1995.
- [8] Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P., **Food Chemistry**, 4th revised and extended Edition, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 978-3-540-69933-0, 2009.
- [9] Biresaw, G., Bantchev, G.B., *Pressure Viscosity Coefficient of Vegetable oils*, Tribology Letters, 49, pp. 501-512, 2013.
- [10] Bradford, P.G., Awad, A.B., *Phytosterols as anticancer compounds*, Molecular Nutrition and Food Research, 51, pp.161–170, 2007.
- [11] Brock, J., Nogueira, M.R., Zakrzewski, C., Corazza, F.C., Corazza, M.L., Oliveira, J.V., *Determinacao experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais*, Ciênc. Tecnol. Aliment., 28 (3), pp. 564–570, 2008.
- [12] Brodnjak-Voncina, D., Kodba, Z.C., Novic, M., *Multivariate data analysis in classification of vegetable oils characterized by the content of fatty acids*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 75, pp. 31-43, 2005.
- [13] Brozek, M., Chotebarsky, R., Muller, M., Hrabec, P., *Optimization of cutting conditions at drilling*, Proceedings of International Conference on Economic Engineering and Manufacturing Systems, Braşov, pp. 225-228, 2007.
- [14] Busch C., Backe W., *Biologisch schnell abbaubare Hidraulikflüssigkeiten*, Tribologie und Schmierungstechnik, 41 Jahrgang, nr.1, pp. 17-22, 1994.
- [15] Calomir, C., *Contribuţii la studiul proprietăţilor de ungere a lubrifianţilor pe bază de uleiuri vegetale*, Teză de doctorat, Galaţi, 2009.
- [16] Calomir, C., Ştefănescu, I., **Şolea, L.C.**, Chiriţă, G., *Vegetal oils as lubricating materials*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, pp. 154-160 , (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, 2008.
- [17] Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., Baltanas, M., *Lubricants from chemically modified vegetable oils*, Bioresource Technology, 101, pp. 245-254, 2010.
- [18] Carlsson, A.S., Stymne, S., Dyer, J., *Production of wax esters in crambe*, EPOBIO Project, 2006.
- [19] Ceballos, C., Moyano, M.J., Vicario, I.M., Alba, J., Heredia, F.J., *Chromatic evolution of virgin olive oil submitted to an accelerated oxidation test*, Journal of the American Oil Chemist’s Society, 80 (3), pp. 257-262, 2003.
- [20] Chiong Ing, T., Rafiq, A.K.M., Ayli, Z., Syahrullail, S., *Tribological behavior of refined bleached and deodorized palm olein in different loads using a four-ball tribotester*, Scientia Iranica B, 19 (6), pp. 1487-1492, 2012.
- [21] Colwell, J.D., Reza, A., *Hot Surface Ignition of Automotive and Aviation Fluids*, Fire Technology, 41, pp. 105–123, 2005.
- [22] Creţu, R., *Studiul interacţiilor coloizilor naturali cu coloranţi alimentari*, Teză de doctorat, Universitatea Bucureşti, 2009.
- [23] Creţu, S.S., **Contactul concentrat elastic-plastic**, Editura Politehnicum, Iaşi, 2009.
- [24] Crudu, I., *On the concept of tribosystem and tribomodelling criterion*, Proc. of 4 th. European Tribology Congress, Eurotrib 85, Lyon, Vol IV, 1985.
- [25] Crudu, I., **Tribosistem-Tribomodel în studiul sistemelor mecanice**, Editura Galaţi University Press, Galaţi, 2008.
- [26] Dais, P., Hatzakis, E., *Quality assessment and authentication of virgin olive oil by NMR spectroscopy: A critical review*, Analytica Chimica Acta, 765, pp. 1-27, 2013.
- [27] Dasgupta, S., Agrwal, S.L., Bandyopandhyay, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., *Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improves mileage in tyre tread*, Polymer Testing, 28, pp. 251-263, 2009.
- [28] Davis, S., Kelly, S., Somandepalli, V., *Hot Surface Ignition of Performance Fuels*, Fire Technology, 46, pp. 363–374, 2010.

- [29] Deleanu, L., Scarpete, D., Rîpă, M., Drug, A., Raport de cercetare *Studiu de cercetare privind caracterizarea fluidelor din punct de vedere al inflamabilității*, grantul CEEX-M4-452 “Adoptarea și implementarea metodelor de încercare pentru evaluarea conformității lubrifianților - CELUBE”, 2008.
- [30] Deleanu, L., Cap. 3 - *Teste privind determinarea caracteristicilor de inflamabilitate a fluidelor tehnice pe suprafețe calde*, Raport de cercetare, grantul CEEX-M4-452 “Adoptarea și implementarea metodelor de încercare pentru evaluarea conformității lubrifianților - CELUBE”, 2008.
- [31] Deleanu, L., Ciortan, S., *On flammability of industrial fluids on hot surfaces*, 17th Intern. Colloquium Tribology, Tribology – Solving Friction and Wear Problems, Esslingen, Technische Akademie Esslingen, January 19-21, Stuttgart/Ostfildern, Germany, Session E-09, Book of Synopsis, 217, 2010.
- [32] Deleanu, L., Ciortan, S., **Șolea L.C.**, *Rapeseed oil flammability on hot surface*, Intern. Conf. on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE’09), 22-23 October 2009, ISBN 978-606-8008-33-2, Galați, Romania, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galați University Press, pp. 119-126, 2009.
- [33] Deleanu, L., Georgescu, C., Ciortan, S., **Șolea, L.C.**, *Flammability of Emulsions on Hot Surfaces*, World Tribology Congress, Torino, Italy, September 8 – 13, 2013.
- [34] Diaz, R.M., Bernardo, M.I., Fernandez, A.M., Folgueras, M.B., *Prediction of the viscosity of lubricating oil blends at any temperature*, Fuel, 75, pp. 574-578, 1996.
- [35] Dobrea, D.V., *Cercetări teoretice și experimentale privind adeziunea la injectarea bicomponent a unor materiale polimerice*, Teză de doctorat, 2013.
- [36] Dowson, D., Higginson, G.R., *Elasto-Hydrodynamic Lubrication*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, 1977.
- [37] Dowson, D., Priest, M., Taylor C.M., Ehret, P., Childs, T.H.C., *Lubrication at the Frontier. The Role of the Interface and Surface Layers in the Thin Film and Boundary regime*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, ISBN 0-444-50267-X, 1999.
- [38] Eromosele, C.O., Paschal, N.H., *Short communication characterization and viscosity parameters of seed oils from wild plants*, Bioresour. Technol., 86, pp.203–205, 2003.
- [39] Esteban, B., Riba, J.R., Baquero, G., Rius, A., Puig, R., *Temperature dependence and viscosity of vegetable oils*, Biomass and Bioenergy, 42, pp. 164-171, 2012.
- [40] Franco, Z., Nguyen, Q.D., *Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends*, Fuel, 90, pp. 838-843, 2011.
- [41] Gebig, F.A., Helman B., Gebig, Y., Haefke, H., *A comparative study of the tribological properties of vegetable oils*, Proc. of 2nd World Tribology Congress, Vienna, paper A-21-08-159 on CD, 2002.
- [42] Georgescu, C., *Studii și cercetări privind evoluția parametrilor stratului superficial în procesele de frecare și uzură ale unor materiale compozite cu matrice de polibutilentereftalat*, Teză de doctorat, Galați, 2012.
- [43] Gertz, C., *Chemical and Physical parameters as quality indicator of used frying fat*, European Journal of Lipid Science and Technology, 102 (8–9), pp. 566–572, 2000.
- [44] Goodrum, J.W., Law, S.E., *Rheological properties of peanut oil-diesel fuel blends*, Am. Soc. Agric. Eng., pp. 897- 900, 1982.
- [45] Goyan, R.L., Melley, R.E., Wissner, P.A., Ong, W.C.O., *Biodegradable Lubricants*, Lubrication Engineering, 54 (7), pp. 10-17, 1998.
- [46] Gülsüm, P., *Bio-based Lubricants*, Opet Petrolcülük A.Ş., AOSB-Izmir, 2008.
- [47] Guo, D.H., Li, X.C., Yuan, J.S., Jiang, L., *Rheological behavior of oil-based heavy oil, coal and water multiphase slurries*, Fuel, 77, pp. 209-210, 1997.
- [48] Hasan, S.W., Ghannamb, M., Esmail, N., *Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation*, Fuel, 89, pp. 1095–1100, 2010.
- [49] Haseeb, A.S.M.A., Sia, S.Y., Fazal, M.A., Masjuki, H.H., *Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel*, Energy, 35, pp. 1460-1464, 2010.
- [50] Hayder, A.A., Rosli M.Y., Abdurrahman, H.N., Nizam M.K., *Lubricating grease from spent bleaching earth and waste cooking oil: Tribology properties*, International Journal of the Physical Sciences, 6(20), pp. 4695-4699, 2011.
- [51] Hohn, B.R., Michaelis, K., Dobreiner, R., *Load carrying capacity properties of fast biodegradable gear lubricants*, Lubr. Eng., 15, 1999.
- [52] Husnawan, M., Saifullah, M.G., Masjuki, H.H., *Development of friction force model for mineral oil basestock containing palm olein and antiwear additive*, Tribology International, 40, pp. 74-81, 2007.
- [53] Jain, V.K., Wright, M., Saba, C.S., *Investigation of Ester Based Lubricants Using a Four Ball Machine*, 43th STLE Annual Meeting in Cleveland, Ohio, 1988.
- [54] Jayadas, N.H., Prabhakaran, N., Ajithkumar, G., *Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant*, Tribology International 40, pp. 350-354, 2007.
- [55] Jesus, S.P., *Recuperação de γ -orizanol a partir de resíduo da indústria de óleo de arroz utilizando extração supercrítica: avaliação de parâmetros de processo e caracterização dos extratos*, MSc Thesis submitted to the Federal University of Santa Catarina, Brazil, February, 2010.
- [56] Johnson, K.L., *Contacts Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 978-0521347969, 1987.

- [57] Kalin, M., Vizintin, J., *The tribological performance of DLC-coated gears lubricated with biodegradable oil in various pinion/gear material combinations*, Wear, 259, pp. 1270-1280, 2005.
- [58] Krisnangkura, K., Yimsuwan, T., Pairintra, R., *An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures*, Fuel, pp. 85-107, 2006.
- [59] Krzan, B., Vizintin J., *Vegetable-based oil as a gear lubricant*, Gear Technology, 20 (4), pp. 28-33, 2003.
- [60] Lambert, W.J., Johnson, I.J., *Vegetable oil Lubricants for internal combustion engines and total loss lubrication*, US Patent Nr. 5888947, 1999.
- [61] Lane, T.B., *The flash temperature parameter: a criterion for assessing E.P. performance in the four-ball machine*, Journal of the Institute of Petroleum, 43, pp. 181-184, 1957.
- [62] Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M.A., Khlif, M., Cossentini, M., *Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the Chemlali variety*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, pp. 982-988, 2008.
- [63] Li, S., Kahraman, S.L., Anderson, N., Wedeven, L.D., *A model to predict scuffing failures of a ball-on-disk contact*, Tribology International, 60, pp. 233-245, 2013.
- [64] Li, Y.L., Wang, Y.H., Lu, S.H., *Ignition of the leaked diesel on a heated horizontal surface*, Fire Safety Journal, 45, pp. 58-68, 2010.
- [65] Maru, M.M., Trommer, R.M., Almeida, F.A., Silva, R., Achete, C.A., *Assessment of the lubricant behavior of biodiesel fuels using stribeck curves.*, Fuel Processing Technology, 116, pp. 130-134, 2013.
- [66] Maşjuki, H.H., Maleque, M.A., *Investigation of the anti-wear characteristics of palm oil methyl ester using a four-ball tribotester test*, Wear, 206, pp. 179-186, 1997.
- [67] Murr T., *Benötigen wir „Bio-Öle“ in allen Bereichen der Schmierstoffanwendung und werden sie darüber hinaus unseren technischen Anforderungen gerecht?*, 11th International Colloquium Industrial and Automotive Lubricants, Technische Akademie Esslingen, vol. I, pp. 201-269, 1998.
- [68] Naczk, M., Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi, F., *Facile spectrophotometric quantification method of sinapic acid in hexane-extracted and methanol-ammonia-water-treated mustard and rapeseed meals*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40, pp. 444-448, 1992.
- [69] Naczk, M., Amarowicz, R., Sullivan, A., Shahidi, F., *Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review*, Food Chemistry, 62, pp. 489-502, 1998.
- [70] O'Connor, J.J., Boyd, J., Avallone, E.A., *Standard Handbook of Lubrication Engineering*, Mc Graw-Hill Book Company, 1968.
- [71] Olaru, D., *Fundamente de lubrificație*, Editura Gh. Asachi, Iași, 2002.
- [72] Panțuru, D., Birsan, I. G., *Lubrifianti și sisteme de ungere a utilajelor din industria morăritului și panificației*, Galati, 1994.
- [73] Pascovici, M.D., Cicone, T., *Elemente de tribologie*, Ed. BREN, București, 2001.
- [74] Penciu, S., Beldescu, A., *Studiul potențialului de export al României: Uleiuri Vegetale*, Centrul Român pentru Promovarea Comerțului și Investițiilor Străine, 2012.
- [75] Popinceanu, N., ș.a., *Probleme fundamentale ale contactului cu rostogolire*, Editura Tehnică, București, 1985.
- [76] Popovici, R., *Friction in Wheel-Rail Contacts*, Ph.D.Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2010.
- [77] Revwolinski, C., Shaffer, D.L., *Sunflower oil diesel fuel: lubrication system contamination*, JAOCS, 62, pp. 1120-1124, 1985.
- [78] Rodenbush, C.M., Hsieh, F.H., Viswanath, D.S., *Density and viscosity of vegetable oils*, J. Am. Oil Chem. Soc, pp. 76-141, 1999.
- [79] Rosillo-Calle, F., Pelkmans, L., Walter, A., *A global overview of vegetable oils, with reference to biodiesel*, A Report for IEA Bioenergy Task 40, www.fas.usda.gov/psdonline, 2009.
- [80] Salih, N., Salimon, J., Yousif, E., *The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants*, Industrial Crops and Product, 34, pp. 1089-1096, 2011.
- [81] Sancez-Gimeno, A.C., Negueruela, A.I., Benito, M., Vercet, A., Oria, R., *Some physical changes in Banjo Aragon extra virgin olive oil during the frying process*, Food Chemistry, 110, pp. 654-658, 2008.
- [82] Santos, J.C.O., dos Santos, I.M.G., de Souza, A.G., Prasad, S., dos Santos, A.V., *Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry*, Journal of Food Science, 67 (4), pp. 1393-1398, 2002.
- [83] Santos, J.C.O., Santos, I.M.G., de Souza, A.G., *Effect of heading and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils*, Journal of Food Engineering, 67, pp. 401-405, 2005.
- [84] Satyanarayana, M., Muraleedharan, C., *A comparative study of vegetable oil methyl esters*, Energy, 36, pp. 2129-2137, 2011.
- [85] Schmidt, H.G., *Komplexester aus pflanzlichen Ölen*, Tribologie und Schmierungstechnik, 41 Jahrgang, nr. 1, pp. 14-23, 1994.
- [86] Schneider, M., Smith, P., *Plant Oil in Total Loss & Potential Loss Applications*, Final Report, 16 May 2002.
- [87] Spânu, C., Rîpă, M., Ciortan, S., *Study of wear evolution for a hydraulic oil using a four ball tester*, The Annals of University "Dunarea de Jos" of Galati, Fascicle VIII, Tribology, pp. 186, 2008.
- [88] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann, Team Lrn, 2005.
- [89] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., *Engineering Tribology*, Elsevier, Amsterdam, 1993.

- [90] Stepina, V., Vesely, V., *Lubricants and Special Fluids*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, ISBN 0-444-98674-X, 1992.
- [91] Subagio, A., Morita, N., *Prooxidant activity of lutein and its dimyristate esters in corn triacylglyceride*, Food Chemistry, 81, pp. 97–102, 2003.
- [92] Syahrullai, S., Ani, F.H., Golshkhou, I., *Wear Resistance Characteristic of Vegetable Oil*, The 2nd International Conference on Sustainable Materials Engineering, pp.44-47, 2013.
- [93] Szydłowska-Czerniak, A., Bartkowiak-Broda, I., Karlovic, I., Karlovits, G., Szlyk, E., *Antioxidant capacity, total phenolics, glucosinolates and colour parameters of rapeseed cultivars*, Food Chemistry, 127, pp. 556–563, 2011.
- [94] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Effect of oxidation on spectrofotometric and rheological parameters of corn oil*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare.
- [95] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Spectrophotometric and rheological study on oxidized soybean oils*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle XIV, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 5615, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare.
- [96] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Studies of olive oil oxidation*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare.
- [97] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Study of wear evolution for soybean oil and corn oil using a four ball tester*, Metalurgia International, nr.9, 2013.
- [98] **Șolea, L.C.**, Georgescu, C., *Lubrication efficiency of two vegetal oils, evaluated by four ball tests*, First International Conference ”Danube–Black Sea 3E – Energy, Environment and Efficiency”, IWEEE, 18-21 sept. Galați, 2013 – trimisă spre publicare.
- [99] **Șolea, L.C.**, Ștefănescu, I., Chiriță, G., *Aspects of rheological behavior of rapeseed oil*, DIPRE’09, Galati, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 115-118, 2009.
- [100] **Șolea, L.C.**, Ștefănescu, I., Spânu, C., *Study on the oxidation of some vegetal oils obtained by mechanical procedures*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Mechanical Engineering, ISSN 1221 – 4590, Galati University Press, 2012.
- [101] **Șolea, L.C.**, Ștefănescu, I., Zgherea, Gh., Crețu, R., *Some physical change in extra virgin rapeseed oil after the oxidation process*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle XIV, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 5615, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare.
- [102] **Șolea, L.C.**, Ștefănescu, I., Zgherea, Gh., Rîpă, M., *Aspects of rheological behavior of some vegetal oils obtained by mechanical procedures*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 4590, Galati University Press, 2012.
- [103] Ștefănescu, I., Calomir C., Gheorghieș, C., Spânu, C., *Study on Tribological Properties of Vegetable Oil Used as Possible Ecological Lubricant*, The Annals of ”Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle VIII Tribologie, ISSN 1221-4590, pp. 3–7, 2005.
- [104] Ștefănescu, I., Calomir, C., Chiriță, G., *On the future of biodegradable vegetable lubricants used for industrial tribosystems*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, fascicle VIII, Tribology, vol I, pp. 94-98, 2002.
- [105] Ștefănescu, I., Calomir, C., Spanu, C., *Studies concerning the vegetable oil viscosity used as biodegradable lubricants*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, fascicle VIII, Tribology, pp. 237-242, 2003.
- [106] Ștefănescu, I., *Cercetări privind îmbunătățirea proprietăților tribologice și creșterea stabilității la oxidare a lubrifianților ecologicipe bază de uleiuri vegetale*, Sinteză Grand, faza III, tema 7,cod CNC SIS 1049, 2005.
- [107] Ștefănescu, I., Deleanu, L., Ripa, M., *Lubrifiere și lubrifianți*, Editura Europlus, Galați, ISBN 978-973-7845-93-1, 2008.
- [108] Ștefănescu, I., Diaconu, N., *Practica lubrifierii tribosistemelor industriale*, Editura Europlus, Galați, 2009.
- [109] Ștefănescu, I., Dima, S., Vintilă, I., Calomir, C., Milea, F., *Unele cercetări experimentale privind lubrifianții ecologici pe bază de uleiuri vegetale*, Construcția de mașini, 1-2, Anul 56, București, pp. 73-77, 2004.
- [110] Ștefănescu, I., **Șolea, L.C.**, Chiriță, G., *Ecological lubricants based on vegetal oils*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XVII), Issue 1, ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 110-117, 2011.
- [111] Ștefănescu, I., **Șolea, L.C.**, Zgherea, Gh., Chiriță, G., Spânu, C., *On viscosity variation with temperature of rapeseed oil after different processing stages*, DIPRE’09, Galati, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 41-45, 2009.
- [112] Toro-Vazquez, J.F., Infante-Guerrero, R., *Regressional models that describe oil absolute viscosity*, JAOCS, 70, pp. 1115-1119, 1993.
- [113] Tyagi, V.K., Vasishtha, A.K., *Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying*, Journal of the American Oil Chemists’ Society, 73 (4), pp. 499–506, 1996.

- [114] Vizintin, J., Krazan, B., *Tribological properties of vegetable based universal tractor transmission oil*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galați, fascicle VIII, Tribology, pp. 221-227, 2003.
- [115] Wan Nik, W., Ani, F.N., Masjuki, H.H., Eng Giap, S.G., *Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid*, Industrial Crops and Products, 22, pp. 249-255, 2005.
- [116] Yilmaz, F., Gundogdu, M.Y., *A critical review on blood flow in large arteries; relevance to blood rheology, viscosity models, and physiologic conditions*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 20, No. 4, pp. 197-211, 2008.
- [117] Yilmaz, N., *Temperature-dependent viscosity correlations of vegetable oils and biofuel-diesel mixtures*, Biomass and Bioenergy, 35, pp. 2936-2938, 2011.
- [118] Zgherea, Gh., *Analize Fizico – Chimice*, Ed. Fundației Universitare “Dunărea de Jos” Galați, pp. 74-80, 88-94, 2002.
- [119] Zin, R.M., *Process design in degumming and bleaching of palm oil*, MSc Thesis submitted to the University Teknologi Malaysia, 2006.
- [120] Zinc, M.D., *Fire Resistant Hydraulic Fluids: Shifting Definitions and Standards*, Proceedings of the 50th National Conference on Fluid Power (NCFP), 2005.
- [121] **** ASTM D2783-03: *Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)*.
- [122] **** SR EN ISO 20623:2004: *Petroleum and related products - Determination of the extreme-pressure and anti-wear properties of fluids — Four ball method (European conditions) (20623:2003)*.
- [123] **** *Friction and Wear testing Source Book of Selected References from ASTM Standards and ASM Handbooks*, 1997.
- [124] **** Internet, Minitab, <http://www.minitab.com/>
- [125] **** SR EN ISO 20823:2004, *Petroleum and related products - Determination of the flammability characteristics of fluids in contact with hot surfaces - Manifold ignition test*.
- [126] **** PHG, *Reglementarea tehnică „Uleiuri vegetale comestibile”*, Anexa 4, „Compoziția în acizi grași pentru identificarea uleiurilor vegetale dintr-un singur tip de materie primă”, 2010.
- [127] **** ASTM D2422-97, *Standard Classification of Industrial Fluid Lubricants*, 2013.
- [128] **** Internet, MATLAB, <http://www.mathworks.com>.

LISTA LUCRĂRILOR REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRILOR EFECTUATE PENTRU ELABORAREA TEZEI DE DOCTORAT

- [1] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Study of wear evolution for soybean oil and corn oil using a four ball tester*, Metalurgia International, nr. 9, 2013.
- [2] **Șolea, L. C.**, Rîpă, M., Spânu, C., Georgescu, C., *Lubrication efficiency of two vegetal oils, evaluated by four ball tests*, First International Conference "Danube-Black Sea 3E – Energy, Environment and Efficiency", IWEEE, 18-21 sept. Galați, 2013 - trimisă spre publicare.
- [3] **Șolea, L. C.**, Ștefănescu, I., Chiriță, G., *Aspects of rheological behavior of rapeseed oil.*, DIPRE09, Galati, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 115-118, 2009.
- [4] **Șolea, L. C.**, Crețu, R., *Spectrophotometric and rheological study on oxidized soybean oils*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle XIV, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 5615, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare
- [5] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Studies of olive oil oxidation*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare
- [6] **Șolea, L.C.**, Crețu, R., *Effect of oxidation on spectrofotometric and rheological parameters of corn oil*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare
- [7] **Șolea, L. C.**, Ștefănescu, I., Zgherea, Gh., Crețu, R., *Some physical change in extra virgin rapeseed oil after the oxidation process*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle XIV, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 5615, Galati University Press, 2013 – trimisă spre publicare
- [8] **Șolea, L. C.**, Ștefănescu, I., Zgherea, Gh., Rîpă, M., *Aspects of rheological behavior of some vegetal oils obtained by mechanical procedures*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Mechanical Engineering, ISSN 1224 – 4590, Galati University Press, 2012.
- [9] **Șolea, L. C.**, Ștefănescu, I., Spânu, C., *Study on the oxidation of some vegetal oils obtained by mechanical procedures*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Mechanical Engineering, ISSN 1221 – 4590, Galati University Press, 2012.
- [10] Ștefănescu, I., **Șolea, L. C.**, Zgherea, Gh., Chiriță, G., Spânu, C., *On viscosity variation with temperature of rapeseed oil after different processing stages.*, DIPRE09, Galati, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 41-45, 2009.
- [11] Ștefănescu, I., **Șolea, L. C.**, Chiriță, G., *Ecological lubricants based on vegetal oils.*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XVII), Issue 1, ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 110-117, 2011.
- [12] Calomir, C., Ștefănescu, I., **Șolea, L. C.**, Chiriță, G., *Vegetal oils as lubricating materials*, The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 154-160, 2008.
- [13] Deleanu, L., Ciortan, S., **Șolea, L. C.**, *Rapeseed oil flammability on hot surface*, Intern. Conf. on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09), 22-23 October 2009, ISBN 978-606-8008-33-2, Galati, Romania, publicată în The Annals of „Dunărea de Jos” University of Galati, Fascicle VIII, Tribology, (XV), ISSN 1221-4590, Galati University Press, pp. 119-126, 2009.
- [14] Deleanu, L., C. Georgescu, C., S. Ciortan, S., **Șolea, L.C.**, *Flammability of Emulsions on Hot Surfaces*, World Tribology Congress, Torino, Italy, September 8 – 13, 2013.