

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Alessandra Chagas Daniel

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SÍNTESE NO
DESEMPENHO DE TERPOLÍMEROS UTILIZADOS COMO MELHORADORES
DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE**

**Belo Horizonte
Fevereiro/2016**

Alessandra Chagas Daniel

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SÍNTESE NO
DESEMPENHO DE TERPOLÍMEROS UTILIZADOS COMO MELHORADORES
DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Minas
Gerais, como pré-requisito para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

Belo Horizonte

Fevereiro/2016

Alessandra Chagas Daniel

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SÍNTESE NO
DESEMPENHO DE TERPOLÍMEROS UTILIZADOS COMO MELHORADORES
DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Minas
Gerais, como pré-requisito para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 24 de Fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Professora Dra. Ana Paula Lelis Rodrigues de Oliveira - IFSudesteMG

Professor Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas - DEQ/UFMG

Professora Dra. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva (orientadora) - DEQ/UFMG

AGRADECIMENTOS

Os meus mais sinceros agradecimentos à minha querida orientadora Professora Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva pelo apoio e tempo investido nesse trabalho ao longo do seu desenvolvimento.

Ao querido Professor Roberto Fernando de Souza Freitas, pelo apoio à minha integração ao mestrado no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) da Universidade Federal de Minas Gerais.

À toda equipe do LCTP que tanto me ajudou na realização das sínteses, na obtenção dos resultados. Em especial ao Fabrício Eduardo Bortot Coelho, que teve toda paciência em acompanhar meus estudos, auxiliando-me nas análises e apresentando soluções em momentos de obstáculos. Também não poderia deixar de citar Mariana Magalhães, Laura Duarte Marçal e Cynthia D'Ávila Carvalho Erbetta, que me auxiliaram incondicionalmente para que o meu trabalho fosse concluído.

Agradeço à Prof^a Ana Paula Lelis Rodrigues de Oliveira, pelo apoio e dispêndio de seu tempo para elucidar minhas dúvidas em diversos momentos.

À Companhia Energética de Minas Gerais, que me concedeu um precioso tempo para dedicação ao meu trabalho de mestrado, permitindo-me um crescimento profissional imensurável. Em especial, agradeço aos queridos amigos Cláudio Homero Ferreira, Júlio César Ezequiel e Marco Aurélio Dumont Porto pelo apoio, ensinamentos e paciência.

À equipe da Petrobras, em especial ao Engenheiro Luiz Fernando Lastres que, apesar da equipe sobrecarregada, conseguiu me auxiliar para conclusão de várias análises.

À minha irmã de coração Mariana Pessoa, minha parceira, me apoiou tanto na conclusão do curso de Engenharia como também no mestrado.

Aos meus amados pais, que sempre apoiaram minhas decisões, respeitando o meu tempo e minha ansiedade na busca da qualidade profissional.

As minhas lindas e amadas irmãs, que me fazem sempre feliz, independentemente das situações, tornando o meu caminho mais alegre. E claro, à minha pequetita Maria, que me fez amar ainda mais e enxergar o futuro com mais esperança.

Ao meu amado noivo e futuro esposo Rafael Melgaço, pela paciência, ajuda, companheirismo, que deram-me forças para que eu chegasse até aqui.

Agradeço a Deus por proteger meu caminho e me conceder saúde para realização dos meus sonhos, bem mais precioso que qualquer ser humano pode possuir.

RESUMO

Melhoradores do índice de viscosidade são imprescindíveis para um bom desempenho de um óleo lubrificante automotivo, pois eles têm a capacidade de reduzir a variação da viscosidade do óleo com a temperatura, mantendo uma boa lubrificação. Neste trabalho foram sintetizados terpolímeros melhoradores do índice de viscosidade em óleo mineral SN-150 da Petrobras, a partir dos monômeros dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e anidrido maleico, utilizando-se como iniciador monofuncional o Luperox® TBEC, em temperaturas de 100°C (Grupo A) e 120°C (Grupo B), e dodecantiol como agente de transferência de cadeia. Foram obtidos vinte e quatro sistemas em diferentes concentrações relativas dos monômeros. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por termogravimetria (TG). Estudou-se o comportamento reológico das amostras aditivadas por meio das viscosidades cinemáticas, índices de viscosidade, estabilidade ao cisalhamento e de ensaios reológicos em regime de fluxo. Os resultados de TG para a temperatura inicial de degradação mostraram que os óleos aditivados são estáveis ($T_{\text{inicial}} > 238^{\circ}\text{C}$), sendo adequados para a utilização em motores automotivos, com destaque para as amostras do grupo A. Os espectros de FTIR comprovaram a formação dos aditivos por meio das bandas das vibrações observadas e da ausência de bandas das vibrações características das insaturações de dupla ligação entre carbonos, que são típicas do dodecilmetacrilato, do octadecilmetacrilato e do anidrido maleico, além do deslocamento da banda de deformação referente à dupla ligação entre carbono e oxigênio, característica do anidrido maleico. Os valores das viscosidades para todos os sistemas aditivados, a 40 e a 100°C, aumentaram em relação ao óleo básico, com destaque para as amostras sintetizadas do grupo A. Para todos os óleos aditivados foi observado um aumento nos IVs em relação ao óleo puro, conforme esperado para um polímero melhorador do índice de viscosidade. As amostras do grupo A exibiram valores elevados de IV, superiores àqueles do grupo B. As amostras do grupo A apresentaram valores elevados para os IVs, mesmo após os testes de cisalhamento. As amostras do grupo B apresentaram valores de IV inferiores, porém com baixas perdas por cisalhamento. A partir dos ensaios reométricos, observou-se, para todas as amostras, na temperatura de 25°C, um decréscimo gradativo nas curvas de viscosidades com o aumento da tensão de cisalhamento. Percebe-se, também, que a baixas tensões de cisalhamento, as viscosidades permanecem constantes, sendo os valores das viscosidades menores para as amostras do grupo B, como resultados prováveis de sua menor massa molar.

A partir das curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento foi possível caracterizar o comportamento dos fluidos por meio do modelo de potência, sendo classificados como fluidos pseudoplásticos.

Palavras-chave: melhoradores do índice de viscosidade, polímeros, lubrificantes automotivos.

ABSTRACT

Viscosity index improvers are essential for good performance of automotive lubricant oil, because of their ability to reduce the variation of viscosity with temperature. In this work terpolymers were synthesized as viscosity index improvers using mineral oil SN-150 from Petrobras, as solvent, from dodecylmethacrylate, octadecylmethacrylate and maleic anhydride, and from monofunctional initiator Luperox® TBEC, at temperatures of 100°C (group A) and 120°C (group B), with dodecantiol as chain transfer agent. Twenty-four systems were obtained at different relative concentrations of monomers. The materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TG). The rheological behavior of additivated samples was studied from the determination of the kinematic viscosities, viscosity indexes (VIs), shear stability and from steady state flow test. The TG results for the initial degradation temperature showed that oils containing additives are stable ($T_{\text{initial}} > 238^{\circ}\text{C}$), being suitable for use in automotive engines, especially the group of samples A. The FTIR spectra confirmed the formation of additives by observing vibrations bands and by the absence of vibrations bands of the unsaturation between carbons, which are typical of dodecylmethacrylate and octadecylmethacrylate and besides the displacement of the deformation band regarding to double bond between carbon and oxygen, characteristic of maleic anhydride. The values of kinematic viscosities for all additivated systems, at 40 and 100°C, were increased compared to the base oil, specially the group A. All additivated oils showed an increased in viscosity indexes (VIs) in comparison with pure oil, as expected for a viscosity index improver polymer. Samples from group A showed higher VIs values than those from group B. Samples from group A showed higher VIs values even after the shear tests. Samples from group B exhibited lower VI values, but with lower shear losses. From rheometric tests, it was observed for all samples at 25°C, a gradual decrease in the viscosity curve with increasing shear stress. At lower shear rates, the viscosities remained constant. Samples from group B showed lower values as a result of their smaller molecular weight. From shear stress *versus* shear rate curves it was possible to predict the behavior of fluids through the power model, being classified as pseudoplastic fluids.

Keywords: Viscosity index improvers, polymers, automotives lubricants.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS	20
2.2	ADITIVOS POLIMÉRICOS COMO MIVS PARA LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS	27
	- Polimetacrilatos de alquila (PAMAs)	37
	- Copolímero de olefinas (OCP).....	41
	- Poliestireno	44
	- Outros polímeros utilizados como MIVs.....	49
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS E REOLÓGICAS UTILIZADAS.....	57
2.3.1	Termogravimetria (TG).....	57
2.3.2	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	58
2.3.3	Análises do comportamento reológico dos MIVs	60
3	OBJETIVOS	64
4	METODOLOGIA	65
4.1	DEFINIÇÃO DOS MIVS E DAS CONCENTRAÇÕES A SEREM ESTUDADAS	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIASIS POR TG E FTIR.....	68
4.3	SÍNTESE DOS TERPOLÍMEROS MELHORADORES DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE	69
4.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	70
4.5	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES PURO E ADITIVADOS	70
5	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BASE E ÓLEOS ADITIVADOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TG)	72

5.2	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS, ÓLEO BASE E ÓLEOS ADITIVADOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	78
5.3	RESULTADOS DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA E ÍNDICE DE VISCOSIDADE	84
5.4	RESULTADOS DO TESTE DE ESTABILIDADE AO CISALHAMENTO.....	89
5.5	RESULTADOS DOS ENSAIOS REOLÓGICOS DE FLUXO EM REGIME PERMANENTE.....	91
5.5.1	<i>Resultados dos ensaios reológicos de fluxo em regime permanente com variação linear da tensão de cisalhamento.</i>	<i>91</i>
5.5.2	<i>Resultados dos ensaios reológicos de fluxo em regime permanente com variação linear da temperatura.....</i>	<i>98</i>
6	CONCLUSÃO	102
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
9	ANEXOS	113
9.1	ANEXO 1 – RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TG)	113
9.2	ANEXO 2 – RESULTADOS FTIR – ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	126
9.3	ANEXO 3 – RESULTADOS DAS CURVAS DA TAXA DE CISALHAMENTO VERSUS TENSÃO DE CISALHAMENTO PARA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo simplificado para obtenção do óleo mineral básico.....	21
Figura 2 - Gráfico da demanda de óleos lubrificantes no Brasil (milhões de toneladas).....	24
Figura 3 – Representação da Tabela ASTM para conversões da viscosidade cinemática (cSt) de acordo com a temperatura.....	27
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de atuação dos melhoradores de índice de viscosidade em óleo com o aumento da temperatura	30
Figura 5 - Alterações na cadeia polimérica quando submetida ao cisalhamento.	34
Figura 6 - Representação do Polimetacrilato.....	37
Figura 7 - Representação da reação do dodecilmetacrilato, anidrido maleico e octadecilmetacrilato.....	38
Figura 8 - Representação de um copolímero OCP	41
Figura 9 - Representação do poliestireno	44
Figura 10 – Representação esquemática da reação de copolimerização	46
Figura 11 – Valores dos IVs de acordo com a variação da composição do aditivo	48
Figura 12 - Polímeros pesquisados para utilização como MIVs	52
Figura 13 - Representação de um equipamento de análise termogravimétrica	58
Figura 14 - Representações das possíveis vibrações moleculares.....	59
Figura 15 - Capilar para medição da viscosidade cinemática	60
Figura 16 - Representação do equipamento para o ensaio de acordo com ASTM D 6278.....	62
Figura 17 – Representação gráfica dos comportamentos de alguns fluidos Newtoniano e não Newtonianos	63
Figura 18 – Fluxograma da metodologia utilizada.....	65
Figura 19 - Equipamento Shimadzu TGA-50	68
Figura 20 - Equipamento FTIR modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher SCIENTIFIC.....	69
Figura 21 - Representação do sistema utilizado para síntese dos MIVs	70
Figura 22 - Equipamento reômetro AR-G2 da TA Instruments.....	71
Figura 23 – Curva TG/DrTG para o Óleo Puro.....	72
Figura 24 - Curva TG para os óleo puro e óleos aditivados (temperatura reacional de 100°C)	73
Figura 25 - Curva TG para os óleo puro e óleos aditivados (temperatura reacional de 120°C)	73

Figura 26 – Comparativo das temperaturas iniciais de degradação entre os terpolímeros de mesma composição.....	76
Figura 27 – Comparativo de Ganhos Percentuais nas temperaturas Iniciais de degradação das amostras estudadas em relação ao óleo puro (%).....	77
Figura 28 - Espectro de FTIR do Óleo Mineral Parafínico SN-150.....	78
Figura 29 – Espectros de FTIR comparativos da composição do óleo base	79
Figura 30 - Espectro do FTIR do dodecilmecrilato	79
Figura 31 – Espectro de FTIR do octadecilmecrilato.....	80
Figura 32 - Espectro de FTIR do anidrido maleico	81
Figura 33 – Espectros de FTIR das amostras aditivadas à 100°C.....	82
Figura 34 – Espectros de FTIR das amostras aditivadas à 120°C	82
Figura 35 – Espectros de FTIR do Óleo Puro, da Amostra A3 sem agente de transferência de cadeia e A9 com agente de transferência de cadeia (dodecantiol).....	84
Figura 36 – Comparativo das viscosidades cinemáticas a 40°C dos óleos aditivados.....	87
Figura 37 – Comparativo das viscosidades cinemáticas a 100°C dos óleos aditivados e óleo puro.....	88
Figura 38 - Comparativo dos IVs do óleo puro e dos óleos aditivados.....	88
Figura 39 - Resultados dos cálculos da perda permanente de viscosidade	90
Figura 40 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 25°C para as amostras do grupo A.....	92
Figura 41 -Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 25°C para as amostras do grupo B.....	92
Figura 42 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 100°C para as amostras do grupo A	93
Figura 43 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 100°C para as amostras do grupo B	93
Figura 44 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 25°C para os óleos aditivados do grupo A	95
Figura 45 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 25°C para os óleos aditivados do grupo B.....	95
Figura 46 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 100°C para os óleos aditivados do grupo A	96

Figura 47 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 100°C para os óleos aditivados do grupo B.....	96
Figura 48 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 1 Pa para os óleos aditivados do grupo A.....	99
Figura 49 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 1 Pa para os óleos aditivados do grupo B.....	99
Figura 50 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 40 Pa para os óleos aditivados do grupo A.....	100
Figura 51 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 40 Pa para os óleos aditivados do grupo B.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação SAE para óleos de motor	26
Tabela 2 - Natureza dos óleos minerais puros de acordo com seu IV	28
Tabela 3 - Índice de viscosidade de diferentes MIVs em diferentes concentrações	32
Tabela 4 - Copolímeros sintetizados e suas massas molares.....	47
Tabela 5 – Valores de IVs em função das concentrações estudadas	47
Tabela 6 – Frações molares das amostras preparadas	50
Tabela 7 – Resultados dos IVs das amostras estudadas em relação às concentrações utilizadas	51
Tabela 8 - Representação dos modelos matemáticos para análise do comportamento dos fluidos Newtonianos e não Newtonianos	63
Tabela 9 - Condições experimentais utilizadas nas sínteses dos MIVs. Tempo de síntese: 5 horas	66
Tabela 10 – Resultados de TG do óleo puro e dos óleos aditivados	74
Tabela 11 – Atribuição das bandas características do octadecilmetacrilato e do dodecilmetacrilato	80
Tabela 12 - Deformações das Amostras aditivadas.....	83
Tabela 13 – Valores das Viscosidades Cinemáticas e Índices de Viscosidade	84
Tabela 14 - Resultados do IV antes e após teste de estabilidade ao cisalhamento.....	89
Tabela 15 - Índice de viscosidade (IV) e perda permanente de viscosidade (PVL) dos óleos lubrificantes aditivados com os MIVs sintetizados	90

NOTAÇÃO

AM	-	Anidrido Maleico
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
DD	-	Dodecantiol
DC	-	Dodecilmetacrilato
FTIR	-	Espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho
EPC	-	Poli(etileno-co-propileno) modificado
HRI	-	Poliisopreno hidrogenado
HSD	-	Poli(estireno-co-butadieno)
IV	-	Índice de Viscosidade
LP	-	Luperox® TBEC
MIVs	-	Melhoradores de Índice de Viscosidade
OC	-	Octadecilmetacrilato
OCP	-	Copolímeros de olefinas
PAMA	-	Poli(metacrilato de alquila)
PNL	-	Óleo parafínico neutro leve
PVL	-	Permanent Viscosity Loss (perda permanente de viscosidade)
RMN	-	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SAE	-	Society of Automotive Engineers
SIP	-	Isopreno
SN	-	Classificação do óleo neutro leve
SSI	-	Shear Stability Index (índice de estabilidade ao cisalhamento)
TG	-	Termogravimetria
T_i	-	Temperatura inicial de degradação
T_{max}	-	Temperatura máxima de degradação
cP	-	Centi poise
cSt	-	Centi stokes
η	-	Viscosidade absoluta ou dinâmica
η_a	-	Viscosidade aparente
η_p	-	Viscosidade plástica
n		Índice da Lei de Potência
ρ	-	Densidade

ν	-	Viscosidade cinemática
ν_i	-	Viscosidade cinemática do óleo antes dos testes de cisalhamento
ν_f	-	Viscosidade cinemática do óleo cisalhado
ν_b	-	Viscosidade do óleo básico
γ	-	Taxa de cisalhamento
τ	-	Tensão de cisalhamento
τ_y	-	Tensão residual

1 INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes são indispensáveis para o bom funcionamento de equipamentos e máquinas, aumentando sua vida útil.

Nos últimos anos, o Brasil tem se destacado no setor tanto por possuir tecnologia de ponta para exploração e refino de petróleo, quanto por ser um mercado promissor para venda de óleos lubrificantes. De acordo com BARROS (2010), o país consumiu 3,2% de todo o volume do produto comercializado no mundo no ano de 2009 e espera-se que a demanda nacional registre crescimentos expressivos até 2019. É possível prever, neste cenário, oportunidade de desenvolvimento de know-how em tecnologia de aditivos químicos para óleos lubrificantes automotivos para atendimento ao mercado.

Várias propriedades dos lubrificantes automotivos podem ser reforçadas ou criadas por meio desses aditivos químicos, possibilitando ampliar seu uso de modo a acompanhar a evolução dos motores, em busca constante de aumento de desempenho, rendimento, durabilidade e na redução das emissões e dos custos de operação (GOSH; DAS, 2013).

Os melhoradores de índice de viscosidade (MIVs) se encontram entre os principais tipos de aditivos utilizados em formulações de óleos lubrificantes automotivos (KRAGULJAC *et al.*, 2009). São aditivos poliméricos, que têm por objetivo minimizar a variação da viscosidade do óleo com a variação da temperatura. Essa função é de grande importância, pois os motores automotivos são submetidos a altas temperaturas, o que pode comprometer a lubrificação do equipamento.

Dentre os MIVs comerciais geralmente usados em lubrificantes automotivos, segundo MORTIER e ORSZULIK (2010), destacam-se os polimetacrilatos de alquila, os poli(etileno-co-propileno), os poli(estireno-co-butadieno ou isopreno) hidrogenados e suas modificações e uma combinação dos dois primeiros.

O índice de viscosidade (IV) foi primeiramente proposto por Dean e Davis em 1929 para representar o efeito da temperatura sobre a viscosidade cinemática de óleos básicos e lubrificantes (VERDIER *et al.*, 2009; MORTIER e ORSZULIK, 2010). Desde essa

proposição, pesquisadores e profissionais da área de lubrificantes e de refinarias de petróleo quantificam a influência da temperatura sobre a viscosidade utilizando o IV como principal parâmetro de determinação da qualidade de lubrificação e apontam as possibilidades de aplicações de um óleo em uma ampla faixa de temperatura (OLIVEIRA, 2014). Quanto maior for o o IV do fluido, menos a viscosidade variará para uma dada mudança de temperatura (GOSH; DAS, 2014).

Segundo relatado por OLIVEIRA (2014), “face à importância técnica, econômica e ambiental dos aditivos melhoradores do índice de viscosidade, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos, alguns na área acadêmica e muitos deles nos centros de pesquisa e desenvolvimento de empresas diversas”.

A definição dos sistemas estudados neste trabalho se deu baseada em trabalho anterior do Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” da Universidade Federal de Minas Gerais, em parceria com a Petrobras, no contexto da linha de pesquisa “Polímeros como aditivos para óleos lubrificantes automotivos”. No referido trabalho foram sintetizados MIVs baseados em terpolímeros de dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e, como terceiro comonômero, o estireno, a vinilpirrolidona ou o anidrido maleico, tendo o óleo lubrificante SN-150 da Petrobras, como solvente. Resultados promissores foram obtidos em sistemas com o anidrido maleico e, desta forma, pretendeu-se, no presente trabalho, estudar a influência das variáveis de síntese no desempenho dos terpolímeros dodecilmetacrilato/octadecilmetacrilato/anidrido maleico, como melhoradores do índice de viscosidade.

O desenvolvimento de uma formulação adequada deve considerar dois aspectos básicos relacionados ao desempenho MIVs: as suas propriedades como melhoradores do índice de viscosidade e o seu comportamento quando submetidos a elevadas taxas de cisalhamento.

Neste trabalho, vinte e quatro melhoradores de índice de viscosidade foram sintetizados, variando-se as concentrações relativas de monômeros, a temperatura de síntese e a presença de um agente de transferência de cadeia, caracterizados utilizando-se as técnicas de termogravimetria e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier e avaliados em relação aos seu desempenho por meio das

determinações das viscosidades cinemáticas a 40 e 100°C, do índice de viscosidade, da estabilidade ao cisalhamento e por medidas reológicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica, pertinente ao tema estudado, encontra-se dividida em três partes:

- Óleos lubrificantes automotivos
- Aditivos poliméricos como MIVs para lubrificantes automotivos
- Técnicas de caracterização físico-químicas e reológicas dos aditivos poliméricos e dos óleos lubrificantes: termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), viscosidade cinemática, índice de viscosidade, estabilidade ao cisalhamento e ensaios reológicos em regime de fluxo.

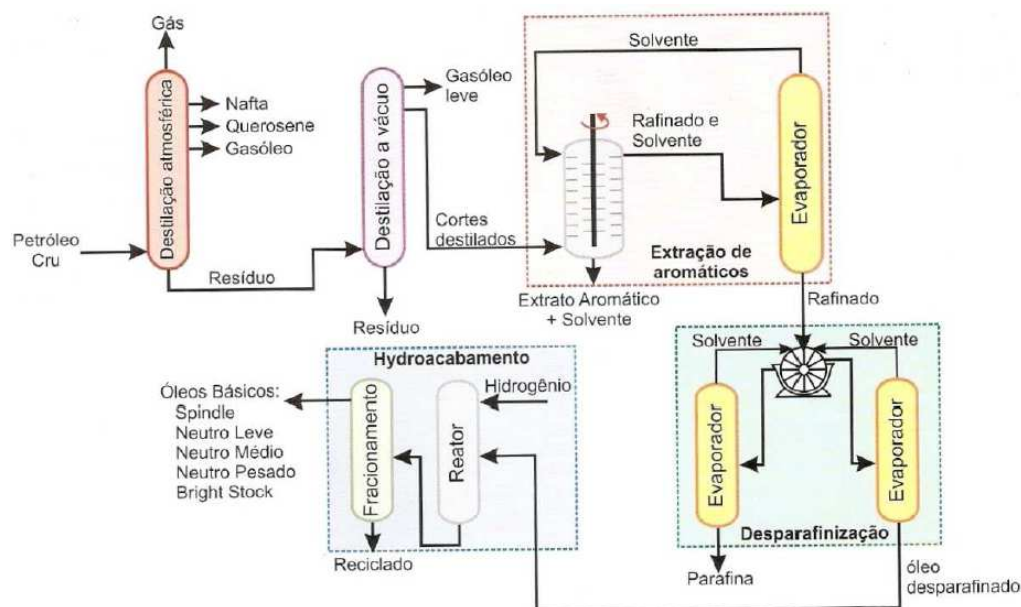
2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Desde o início do funcionamento dos primeiros motores, os lubrificantes se fizeram necessários devido à sua função principal de formação de uma película para redução do atrito. Essa película impede o contato direto entre duas superfícies, que se movem relativamente entre si, evitando o desgaste das peças e prolongando sua vida útil.

Os óleos lubrificantes são muito utilizados em indústrias das mais diversas áreas, com o objetivo de manter os equipamentos funcionando adequadamente. Existem, no mercado, variados tipos de lubrificantes com características físico-químicas diferentes que devem ser avaliadas visando aplicações específicas, pois as máquinas possuem características como rotação, carga e temperatura de operação que precisam ser respeitadas. Para a escolha do lubrificante mais adequado para um tipo de equipamento devem-se considerar aspectos como viscosidade, aditivação e estabilidade à oxidação, entre outros (XAVIER; BRONZI, 2011).

Os óleos minerais básicos são os constituintes em maior proporção na formulação de óleos lubrificantes, sendo obtidos a partir da destilação e do refino do petróleo (SILVA, 2011). Eles podem ser classificados como parafínicos (alcanos com cadeias laterais), naftênicos (cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticos (principalmente alquil benzenos). Na Figura 1 é mostrado, simplificadamente, o processo de obtenção do óleo mineral básico para a fabricação do óleo lubrificante.

Figura 1 - Processo simplificado para obtenção do óleo mineral básico



(Revista Lubes em Foco, 2008)

Dependendo da origem do petróleo e das condições de processamento, as propriedades dos óleos minerais podem diferir entre si e, consequentemente, serem utilizados para finalidades distintas. Dessa forma, não se aplica dizer que um determinado tipo de óleo é melhor do que o outro. Com o uso de modernos processos de refino, suas propriedades físico-químicas podem ser modificadas, por exemplo, melhorando a resistência à oxidação, reduzindo o ponto de fluidez e aumentando o índice de viscosidade.

Com relação aos óleos sintéticos, segundo CARRETEIRO e BELMIRO (2006), o surgimento de novas necessidades industriais e, especialmente militares, proporcionou o desenvolvimento desses óleos com características mais sofisticadas para suportar condições operacionais mais adversas. Dentre as vantagens técnicas dos óleos sintéticos tem-se alta resistência à temperaturas extremas e suas variações, melhor resistência à oxidação, menor volatilidade, estabilidade química e maior vida útil, com consequente redução do descarte do óleo usado. Como exemplo de óleo sintético de grande utilização cita-se a polialfaolefina. Contudo, o uso de óleos sintéticos sempre requer uma análise de custo-benefício devido ao fato de seu preço ser mais elevado do que o dos óleos minerais.

Os óleos classificados como semi-sintéticos empregam mistura, em proporções variáveis, de óleos minerais e sintéticos, buscando reunir as melhores propriedades de cada tipo associado à otimização de custo.

Mais recentemente, alguns lubrificantes utilizados são baseados em óleos vegetais (MOHAMAD *et al.*, 2012). Em estudo recente, GOSH e KARMAKAR (2013) relataram a síntese e caracterização de óleos vegetais derivados do girassol para utilização como óleo lubrificante. Foram investigados a degradabilidade do óleo e seu desempenho frente às especificações necessárias para um bom produto. Entretanto, óleos minerais continuam sendo mais utilizados para essa função.

Como dito, a composição dos óleos minerais lubrificantes é basicamente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Nas refinarias retiram-se compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e outros compostos indesejáveis para o produto. A aditivação torna-se necessária para conferir propriedades especiais ao óleo lubrificante, melhorando seu desempenho, estando a qualidade do produto diretamente ligada à sua composição química e aos aditivos presentes (LOPES; CARVALHO, 2007).

As principais propriedades físico-químicas que devem ser observadas e monitoradas em óleos lubrificantes são (PETROBRAS, 2005):

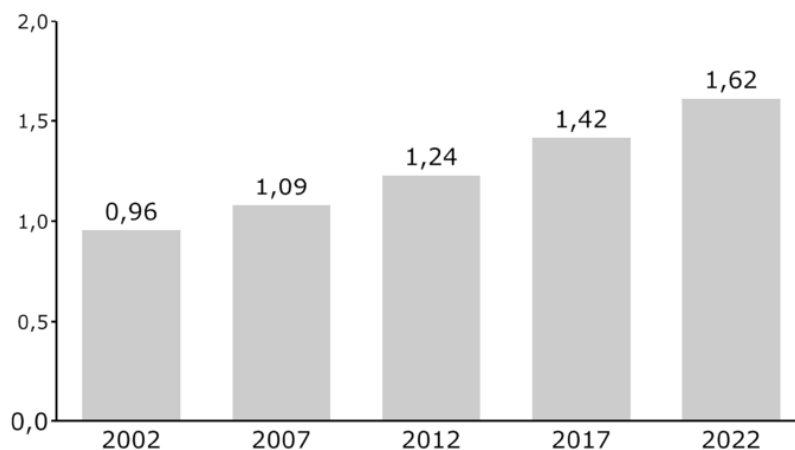
- Cor e Aparência – indicam possível contaminação e estado de oxidação do óleo lubrificante;
- Odor – indica contaminantes e presença de aditivos, sendo análise bastante subjetiva;
- Densidade – utilizada principalmente para quantificar cargas comerciais e conhecimento de peso bruto. A temperatura de referência é de 20°C;
- Viscosidade – propriedade mais importante para um fluido lubrificante, pois ela irá determinar a formação do filme entre as partes do equipamento, evitando desgastes e estabelecendo a sua principal função de lubrificação;
- Índice de viscosidade – representa a intensidade de variação da viscosidade de acordo com a variação da temperatura;
- Ponto de fulgor – mede a menor temperatura em que há desprendimento de vapores capazes de provocar um “flash” na presença de uma chama próxima à superfície. É

importante para conhecer o limite de temperatura de segurança na qual um óleo poderá atuar, evitando acidentes;

- Ponto de fluidez – mede a temperatura limite em que o óleo submetido a baixas temperaturas começa a escoar;
- Índice de acidez – medida do nível de acidez do óleo. É uma forma de evitar corrosões em equipamentos, pois a oxidação do óleo pode gerar produtos ácidos, prejudicando a função do óleo lubrificante e ocasionando desgaste em partes do equipamento;
- Índice de basicidade – medida do teor do aditivo inserido no óleo que proporciona a neutralização dos ácidos formados principalmente na combustão;
- Demulsibilidade – medida da capacidade do óleo em se separar da água, pois esta prejudica a lubrificação. Em certos casos é conveniente medir a emulsibilidade;
- Cinzas – medem o teor de contaminantes inorgânicos no óleo lubrificante;
- Espuma – mede a capacidade do óleo lubrificante em desfazer as bolhas de ar formadas no óleo causadas pela aeração, que prejudica a lubrificação. Existem aditivos antiespumantes que são utilizados para reduzir o tempo para se desfazerem as bolhas formadas;
- Resíduo de Carbono – realizado para estimar a quantidade de depósito de carbono em equipamentos;
- Corrosão em Lâmina de cobre – apresenta a capacidade de compostos do óleo lubrificante de oxidar materiais de cobre, indicada por meio da cor final da lâmina submetida ao teste;
- Características de extrema pressão – testam a capacidade de lubrificação do óleo quando este é submetido à pressões elevadas;
- Proteção Antiferrugem – indica a presença do aditivo que evita que compostos da oxidação do óleo lubrificante provoquem danos em materiais ferrosos e suas ligas;
- Resistência à Oxidação – mede a resistência do óleo lubrificante à oxidação. A presença de aditivo antioxidante retarda o processo de envelhecimento do óleo;
- Perda por evaporação – indica presença de compostos voláteis no óleo e suas perdas quando submetido à alta temperatura;
- Estabilidade ao cisalhamento – mede o nível de cisalhamento do óleo lubrificante quando submetido a elevado desgaste e pressão a determinadas temperaturas, que pode ocasionar em perda em suas características de lubrificação.

Estudos da evolução do mercado brasileiro de lubrificantes indicam crescimento com taxa média de 3,3 % ao ano entre 2002 e 2022, conforme estudos da BAYN & COMPANY (2014) (Figura 2).

Figura 2 - Gráfico da demanda de óleos lubrificantes no Brasil (milhões de toneladas)



(BAYN & COMPANY, 2014)

Os óleos lubrificantes automotivos são uma mistura homogênea combinada de óleos básicos e aditivos, estudada e definida para garantir não só a redução do atrito e desgaste, mas também a limpeza e adequado funcionamento do motor.

Os aditivos podem atuar melhorando algumas propriedades existentes no óleo lubrificante, como também reduzindo outras indesejáveis, para um bom desempenho do fluido. NASSAR e AHMED (2006) definem aditivos de lubrificantes como materiais que conferem uma nova característica desejável ao produto, mas que não pertencem à formulação original ou reforçam uma propriedade existente.

Várias propriedades dos lubrificantes automotivos podem ser reforçadas ou criadas por meio de aditivos químicos, possibilitando ampliar seu uso de modo a acompanhar a evolução dos motores, em busca constante de aumento de desempenho, rendimento, durabilidade e na redução das emissões e dos custos de operação (GOSH; DAS, 2013). Os principais tipos de aditivos utilizados em óleos lubrificantes automotivos são listados a seguir:

- Detergentes
- Dispersantes
- Antioxidantes
- Passivadores de metais
- Agentes antidesgaste
- Agentes de extrema pressão
- Abaixadores do ponto de fluidez
- Melhoradores do índice de viscosidade (MIVs)
- Anticorrosivos
- Antiferrugem
- Antiespumante
- Modificadores de fricção
- Agentes de adesividade
- Emulsificantes
- Demulsificantes
- Biocidas
- Corantes
- Aromatizantes
- Antimanchas
- Agentes de oleosidade

A natureza do óleo básico irá determinar o tipo e a quantidade de aditivos a serem inseridos no produto final, conforme já destacado. Além de evitar o contato direto entre partes metálicas dos equipamentos, os óleos lubrificantes automotivos têm como função (PETROBRAS, 2005):

- Reduzir a perda de pressão, vedando folgas;
- Auxiliar o arrefecimento;
- Reduzir desgastes em paradas e partidas;
- Evitar a corrosão e enferrujamento de peças metálicas;
- Evitar formação de resíduos;
- Impedir a ação nociva de contaminantes;
- Facilitar a partida em baixas temperaturas.

É de suma importância se considerar as características reológicas na aplicação dos óleos lubrificantes automotivos nos quais a viscosidade é o parâmetro mais importante a ser monitorado. O óleo deverá apresentar boa capacidade de lubrificação, apresentando variações mínimas da viscosidade com as alterações da temperatura (GOSH; DAS, 2013).

A viscosidade é definida como a resistência que um fluido oferece ao seu próprio movimento. Quanto menor for a sua viscosidade, maior será a sua capacidade de escoar sob uma determinada força. Por estar diretamente relacionada à proteção dos componentes do motor, a viscosidade do óleo deve permanecer suficientemente elevada para manter a separação

completa metal-metal e ainda permitir a partida fácil e a circulação imediata do óleo no sistema. A viscosidade dos lubrificantes automotivos não é constante, variando com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade.

De acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), pode-se definir dois tipos de viscosidade, conforme diferentes métodos de medição: (i) viscosidade absoluta (ou dinâmica) e (ii) viscosidade cinemática, sendo a relação entre elas representada na equação 1.

$$\text{Viscosidade cinemática } (\nu) = \frac{\text{Viscosidade absoluta } (\eta)}{\text{Densidade } (\rho)} \quad (1)$$

Os óleos lubrificantes automotivos são identificados e classificados de acordo com a sua viscosidade, facilitando as definições de qualidade e a comunicação. A Society of Automotive Engineers (SAE), reconhecendo a importância da viscosidade, estabeleceu um sistema para classificar óleos de motor de acordo com este parâmetro, conforme pode ser visto na Tabela 1 (CARRETEIRO; BELMIRO, 2008).

Tabela 1 - Classificação SAE para óleos de motor

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidade a baixas temperaturas		Viscosidade a altas temperaturas		
	Viscosidade máxima (cP)		Viscosidade ^d (cSt a 100°C)		Viscosidade ^e (cP a 150°C)
	CCS ^b	MRV ^c	Mínimo	Máximo	-
0W	6.200 até -35°C	60.000 até -40°C	3,8	-	-
5W	6.600 até -30°C	60.000 até -35°C	3,8	-	-
10W	7.000 até -25°C	60.000 até -30°C	4,1	-	-
15W	7.000 até -20°C	60.000 até -25°C	5,6	-	-
20W	9.500 até -15°C	60.000 até -20°C	5,6	-	-
25W	13.000 até -10°C	60.000 até -15°C	9,3	-	-
20	-	-	5,6	< 9,3	2,6
30	-	-	9,3	< 12,5	2,9
40	-	-	12,5	< 16,3	2,9 ^f
40	-	-	12,5	< 16,3	3,7 ^g
50	-	-	16,3	< 21,9	3,7
60	-	-	21,9	< 26,1	3,7
Reimpresso com a permissão do SAP J300 © 2004 Society of Automotive Engineers, Inc. a.) 1 cP = 1 mPa.s; 1cSt = 2 mm ² /s; b.) Viscosidade aparente utilizando o simulador de partida a frio (CCS) – Método ASTM D 5293; c.) Viscosidade aparente utilizando o viscosímetro rotativo (MRV) - Método ASTM D 4684; d.) Viscosidade cinemática utilizando o viscosímetro capilar – Método ASTM D 445;					

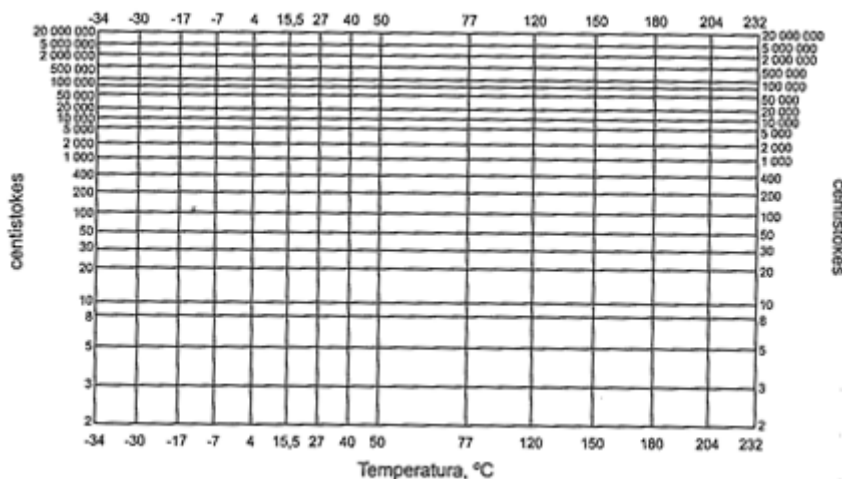
- e.) Viscosidade após cisalhamento de 10^6 s e temperatura de 150°C , utilizando o viscosímetro simulador de rolamento selado – Método ASTM D 4683;
- f.) Para óleos SAE 0W40, 5W40 e 10W40;
- g.) Para óleos 15W40, 20W40 e 40.

*O símbolo “W” refere-se às viscosidades a baixas temperaturas, óleos que podem ser utilizados em regiões de invernos rigorosos.

Fonte: SILVA, 2011

Para se converter os valores de viscosidade cinemática de uma certa temperatura para outra, pode-se utilizar a tabela da ASTM, conforme mostrado na Figura 3, obtendo-se as respectivas viscosidades em função da temperatura de trabalho do equipamento ou de acordo com a necessidade (CARRETEIRO; BELMIRO, 2008).

Figura 3 – Representação da Tabela ASTM para conversões da viscosidade cinemática (cSt) de acordo com a temperatura



(CARRETEIRO; BELMIRO, 2008)

2.2 ADITIVOS POLIMÉRICOS COMO MIVS PARA LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

O índice de viscosidade (IV) foi primeiramente proposto por Dean e Davis em 1929 para representar o efeito da temperatura sobre a viscosidade cinemática de óleos básicos e lubrificantes (VERDIER *et al.*, 2009; MORTIER e ORSZULIK, 2010). Desde então, profissionais da área de lubrificantes e de refinarias de petróleo têm usado o IV para quantificar a influência da temperatura sobre a viscosidade, tornando-se um dos principais parâmetros de determinação da qualidade de lubrificação e indicando possíveis aplicações de

um óleo em uma ampla faixa de temperatura. Quanto maior for o o IV do fluido, menos a viscosidade variará para uma dada mudança de temperatura (GOSH; DAS, 2014).

Com o índice de viscosidade pode-se identificar a natureza do óleo mineral puro com base parafínica, naftênica ou com componentes aromáticos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2008). A classificação dos óleos de acordo com o índice de viscosidade é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Natureza dos óleos minerais puros de acordo com seu IV

Abaixo de 0	Óleos de processamento de borracha com componentes aromáticos e naftênicos
Entre 0 e 40	Baixo IV – Base naftênica predominante
Entre 40 e 80	Médio IV – Base mista ou naftênica que tenham recebido tratamento
Entre 80 e 120	Alto IV – Base parafínica predominante
Acima de 120	Muito alto IV – Parafínicos hidrotratados

Fonte: CARRETEIRO; BELMIRO, 2008

Algumas tabelas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são utilizadas para a determinação do IV partindo-se das viscosidades cinemáticas a 40°C e a 100°C. Segundo CARRETEIRO e BELMIRO (2008), pode-se calcular o índice de viscosidade de um óleo a partir de sua viscosidade a 40°C e a 100°C, que tenha a viscosidade a 100°C similar à do óleo cujo IV se pretende determinar, conforme a equação 2.

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 \quad (2)$$

Na qual:

L: viscosidade de um óleo a 40°C de um óleo de IV 0, com mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo

H: viscosidade a 40°C de um óleo de IV 100, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo

U: viscosidade a 40°C do óleo em estudo

VERDIER e demais autores (2009) consideraram o método de estimativa do IV, baseado na interpolação entre os valores L e H tabelados, inadequados para o cálculo, apresentando pouca

repetibilidade e reprodutibilidade nos resultados. Eles afirmam que o método de ensaio ASTM D 445 para medições da viscosidade cinemática tem repetibilidade de 0,35% e reprodutibilidade de 0,7%, aproximadamente. Transpondo para o IV, isto daria em torno de 0,8% para a repetibilidade e 4,5% para a reprodutibilidade, com uma margem de incerteza muito grande. Mas ainda sim, até os dias de hoje, ele continua sendo um dos métodos de medição do índice de viscosidade mais utilizados.

AL-GHOUTI *et al.* (2010) desenvolveram um método para determinar o IV por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier. O referido método se mostrou adequado, permitindo a determinação do IV com boas exatidão e precisão, por meio de calibração por padrões multivariados no equipamento.

Em 1930, apesar do desenvolvimento de processos de hidrogenação e de extração por solvente para aprimoramento dos lubrificantes, o limite prático obtido para o IV era de 110-115. Nesta época, descobriu-se que pequenas quantidades de borracha dissolvidas em óleo mineral aumentava substancialmente o IV, mas, altos níveis de insaturação do polímero levava à oxidação e à formação de depósitos. Tais problemas foram superados por meio do uso de polímeros sintéticos. Como esses materiais foram inicialmente utilizados para aumentar principalmente o índice de viscosidade, eles se tornaram conhecidos como “Melhoradores de Índice de Viscosidade” ou MIVs.

Em 1941, com base nas exigências dos fabricantes de automóveis, identificou-se a possibilidade de formulação de um óleo com capacidade para anteder aos requisitos de mais de um grau SAE. A formulação de “óleos com dupla classificação” com polimetacrilatos, incluiu o desenvolvimento de um óleo SAE 10W30 e, na década de 1950, observou-se um rápido crescimento nas pesquisas sobre MIVs, com o objetivo de desenvolver óleos de motor multigrados.

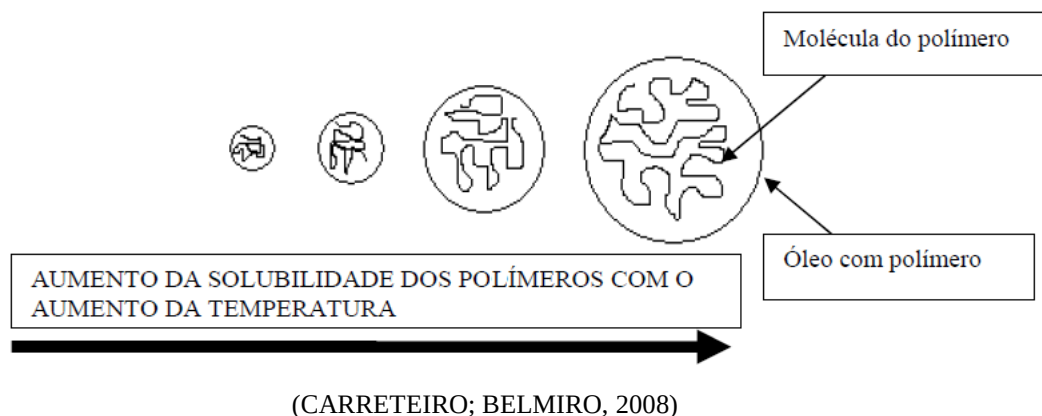
Alguns óleos aditivados com melhoradores do índice de viscosidade podem apresentar valores de IV acima de 150, dependendo da interação com o óleo base, solubilidade, tamanhos das cadeias poliméricas, etc (MOHAMAD *et al.*, 2012).

Como dito, os MIVs são compostos químicos adicionados aos óleos lubrificantes com o objetivo de tornar sua viscosidade menos susceptível às variações de temperatura, fazendo com que algumas propriedades se aproximem de uma lubrificação ideal (GOSH; DAS, 2014).

São utilizados como MIVs polímeros que apresentam alta massa molar, lineares e que formam estruturas como “novelos de lã” dispersos no óleo lubrificante (PETROBRAS, 2005). COVITCH e TRICKETT (2015) afirmam que a arquitetura e massa molar dos polímeros podem afetar significativamente a viscosidade do óleo lubrificante.

O mecanismo de atuação dos MIVs pode ser explicado da seguinte forma: com o aumento da temperatura do fluido, há um inchamento das estruturas dos polímeros, em que as cadeias poliméricas inicialmente “enoveladas” vão se “desenovelando”. Esse comportamento provoca mudança de configuração, o que causa dificuldade de escoamento, exercendo assim um efeito de espessamento, elevando, conseqüentemente, a viscosidade, conforme é mostrado na Figura 4. Esse efeito minimiza a variação da viscosidade com o aumento da temperatura (NASSER *et al.*, 2011).

Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de atuação dos melhoradores de índice de viscosidade em óleo com o aumento da temperatura



Os polímeros podem se apresentar no óleo de forma contraída, afetando pouco a viscosidade, ou de forma expandida, com as cadeias poliméricas não “enoveladas”, na qual os polímeros apresentam-se bem solubilizados e, dessa maneira, atuam na viscosidade do óleo, elevando-a. Em baixas temperaturas, alguns polímeros melhoradores do índice de viscosidade podem atuar também como abaixadores do ponto de fluidez do óleo. Estes controlam a formação de cristais no óleo lubrificante, mantendo-o em estado líquido e melhorando seu desempenho,

como é o caso dos polimetacrilatos, que serão abordados posteriormente (NASSER *et al.*, 2011).

Vários fatores devem ser considerados na seleção de um polímero para ser usado como MIV. O principal requisito é que ele seja solúvel em uma grande variedade de óleos básicos, sob todas as condições práticas de temperatura.

Em um primeiro momento, no processo de dissolução, ocorre o inchamento do polímero, onde há absorção de moléculas do solvente, ocorrendo uma alteração no arranjo espacial da cadeia, com o aumento do volume hidrodinâmico. Com o decorrer do tempo, inicia-se a difusão no solvente até a homogeneização da solução, atingindo o equilíbrio termodinâmico (JERBÍC *et al.*, 2012).

Dentre os parâmetros que mais influenciam a dissolução do polímero no solvente estão a massa molar do polímero, a flexibilidade de suas cadeias, a sua estrutura cristalina, a natureza química do polímero e do solvente e a temperatura (LUCAS *et al.*, 2001).

WANG *et al.* (2007) observaram que a massa molar e a “forma” da cadeia polimérica são parâmetros que governam um bom desempenho de um óleo lubrificante. Polímeros com alta massa molar e uma distribuição adequada das macromoléculas, aumentam a capacidade de lubrificação do óleo. Além disso, uma boa estabilidade ao cisalhamento é primordial para manter as características de uma lubrificação de qualidade.

Conforme citado por COUTINHO (1993), a viscosidade de uma solução polimérica depende do tamanho das cadeias do polímero, das interações com o óleo e entre as cadeias da própria macromolécula, da concentração e da natureza do solvente. COVITCH e TRICKETT (2015) relatam em seus estudos a importância da natureza do solvente na diluição dos polímeros melhoradores do índice de viscosidade. Eles afirmam que o poder de espessamento está ligada diretamente nas interações entre as cadeias poliméricas e o solvente.

Alguns polímeros mais utilizados como MIVs estão listados na Tabela 3, assim como os seus IVs em diferentes concentrações.

Tabela 3 - Índice de viscosidade de diferentes MIVs em diferentes concentrações

Polímero			Concentração (% m/m)	IV
Copolímero de estireno-butadieno (hidrogenado)			0,8	124
			2,0	132
Copolímero de estireno-etileno-propileno			0,8	130
			2,0	136
Polialquilmetacrilato			0,8	138
			2,0	148

Fonte: MÜLLER, 1978

Como pode ser constatado, a concentração do polímero causa variações no índice de viscosidade, alterando o desempenho do óleo. Comumente, os MIVs são utilizados em concentrações entre 0,5% e 3% m/m, sendo, em algumas formulações, utilizados teores mais elevados (SMEETH e SPIKES, 1996).

Segundo estes mesmos autores, polimetacrilatos, poliolefinas e poliestirenos são polímeros muito utilizados como melhoradores do índice de viscosidade. Copolímeros e terpolímeros que combinam propriedades de dois ou mais grupos com características diferentes, também podem ser utilizados. Incorporações de grupos polares na cadeia principal do polímero podem manter contaminantes, como carbono e outros produtos da combustão, em suspensão, evitando acúmulo de depósitos no motor.

As propriedades mais importantes para se avaliar a eficácia de um polímero melhorador do índice de viscosidade de óleos minerais são medidas por meio da viscosidade cinemática, do índice de viscosidade e de sua estabilidade ao cisalhamento, determinados, principalmente, pela composição do aditivo e por sua estrutura molecular (JUKIC *et al.*, 2007).

Um MIV ideal é aquele que apresenta altos valores de IV e ótima resistência ao cisalhamento, além de apresentar solubilidade em óleo básico e compatibilidade com demais aditivos presentes na solução (MOHAMAD *et al.*, 2012).

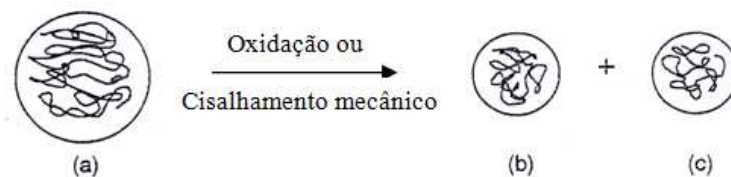
A estabilidade ao cisalhamento é referida como a resistência mecânica de um material ao ser submetido a uma tensão de cisalhamento e está relacionada à viscosidade, no caso de óleos lubrificantes automotivos. Sob determinadas taxas de cisalhamento, as moléculas do polímero tendem a se orientar na direção do fluxo, resultando na diminuição da sua contribuição para a viscosidade do óleo. Ao se remover a força de cisalhamento, as macromoléculas retornam à conformação original e a viscosidade é recuperada (perda temporária da viscosidade). Porém, se o óleo lubrificante for submetido a taxas de cisalhamento suficientemente elevadas, as macromoléculas podem não se alinhar devido às forças entrópicas que as mantêm enoveladas. Assim, é possível que as forças que atuam sobre as macromoléculas excedam a energia de ligação da cadeia principal, rompendo-as (perda permanente da viscosidade).

A estabilidade ao cisalhamento de um óleo lubrificante aditivado com polímero está diretamente relacionada à massa molar do aditivo. Quando uma molécula de alta massa molar está sujeita a elevados gradientes de velocidade, apresenta maior dificuldade de se deformar, aumentando a probabilidade de rompimento da cadeia. Isso significa que a porção de massa molar elevada é mais susceptível à degradação.

Conforme pode ser visto na Figura 5, os polímeros usados como MIVs podem sofrer as seguintes alterações quando submetidos a altas taxas de cisalhamento:

- Esmagamento do novelo do polímero e orientação das moléculas na direção do fluxo, causando uma “perda temporária de viscosidade”;
- Rompimento da cadeia polimérica devido à elevada energia de cisalhamento, causando uma “perda permanente da viscosidade”, ou melhor, uma redução permanente da viscosidade. Geralmente esta redução permanente na viscosidade ocorre a taxas de cisalhamento maiores que 10^6 s^{-1} , devido à drástica redução do tamanho das moléculas poliméricas pela quebra de algumas ligações químicas. Apesar de serem mais estáveis, as moléculas menores são menos eficientes quanto à sua ação espessante, reduzindo, portanto, o IV.

Figura 5 - Alterações na cadeia polimérica quando submetida ao cisalhamento.



De acordo com JUKIĆ *et al.* (2007), a maior exposição das cadeias poliméricas aumenta a probabilidade de clivagem das ligações carbono-carbono durante a aplicação de uma tensão, ocasionando um decréscimo de sua massa molar e, conseqüentemente, um abaixamento da viscosidade da solução.

Em geral, quanto maior sua massa molar, mais eficiente é o MIV com relação ao IV. Ou seja, para uma mesma concentração, um polímero de maior massa molar produz maior aumento no IV. No entanto, como dito, à medida em que o tamanho da macromolécula é aumentado, aumenta também a possibilidade de o polímero ser cisalhado. Assim, a melhoria no IV resultante do uso de MIVs de elevada massa molar pode diminuir rapidamente durante seu uso em motores automotivos, devido à redução drástica do tamanho das cadeias poliméricas sob condições de elevado cisalhamento. Percebe-se, portanto, que, além do efeito espessante, a resistência ao cisalhamento é também uma importante característica para os MIVs.

Além disso, a distribuição da massa molar também influencia a ação do polímero no óleo, sendo sua degradação maior, quanto maior for o índice de polidispersão.

Conforme relatado por MORGAN *et al.* (2010), polímeros que têm elevada estabilidade ao cisalhamento e alto poder de espessamento do fluido são os mais desejáveis para sistemas mecânicos, submetidos a altas pressões e estresse. Entretanto, são os que mais sofrem com as tensões de cisalhamento aplicadas. Na maioria dos casos a perda por cisalhamento é irreversível, prejudicando o desempenho e vida útil do fluido lubrificante.

A estabilidade ao cisalhamento pode ser medida pela metodologia ASTM D6278 e é calculada de acordo com a equação 3.

$$PVL (\%) = (v_i - v_f) \cdot 100 / v_i \quad (3)$$

na qual:

PVL: Perda permanente de viscosidade (*Permanent Viscosity Loss*)

V_i : viscosidade inicial do óleo a 100°C antes dos testes

V_f : viscosidade do óleo a 100°C depois de submetido às condições de carga

Quanto menor o valor de PVL, menor perda de viscosidade e melhor estabilidade ao cisalhamento o aditivo apresenta.

Uma outra maneira de se calcular a estabilidade ao cisalhamento é por meio do índice de estabilidade ao cisalhamento, conforme equação 4 (OLIVEIRA, 2014).

$$SSI (\%) = (v_i - v_f) \times 100 / (v_i - v_b) \quad (4)$$

na qual:

V_i : viscosidade inicial do óleo a 100°C antes dos testes

V_f : viscosidade do óleo a 100°C depois de submetido às condições de carga

v_b : viscosidade do óleo básico à 100°C

Em consulta à biblioteca do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, é possível se encontrar patentes de produtos, assim como processos de obtenção dos mesmos. Como exemplo, citam-se:

- “Composição de aditivo para combinar com combustível, uso da mesma, método de incorporação de um polímero melhorador do índice de viscosidade em uma composição de combustível e pacote de composição de aditivo”. Apesar da patente ter sido depositada em 2011, a publicação foi datada de 2014 (SHELL, 2011).

- “Composição de lubrificante para motor de combustão que contém aditivo dispersante e melhorador do índice de viscosidade” (ADAMS *et al.*, 2008).

- “Melhorador de índice de viscosidade polimérica, composição oleosa e concentrado polimérico para composições oleosas”. O documento relata a composição de MIVs em base oleosa derivados de copolímeros hidrogenados em blocos e, no mínimo, mais um bloco de distribuição controlada de mono alquenil areno e um dieno conjugado (1,2-butadieno) (CLAIR, 2006).

- “Dispersante e melhorador de índice de viscosidade multifuncional” (DUYCK et al.; 2001). Descreve um processo de enxerto de um polímero com ácido carboxílico visando a produção de melhoradores do índice de viscosidade.

- “Copolímero em di-bloco linear, melhorador do índice de viscosidade de dispersante, ou copolímero em bloco radial ou em estrela, mistura, processo para produzir um melhorador do índice de viscosidade de dispersante, composição de óleo lubrificante e concentrado de aditivo”. Foi solicitada patente de formulação de MVIs derivados de copolímeros em blocos de estireno/dieno hidrogenado (SUTHERLAND, 1997).

-“Composição utilizável como aditivo melhorador do índice de viscosidade multifuncional concentrado de óleo, composição de óleo lubrificante e composto aromático”. A patente descreve a formulação de um melhorador do índice de viscosidade derivado de um hidroxí aromático substituído com grupos alquila, formaldeído e amina, sendo que a porção alquila é derivada de um copolímero de etileno (GUTIERREZ *et al.*, 1991).

-“Composições de aditivo para óleo isento de turvação, contendo um melhorador polimérico do índice de viscosidade e processos para produzir estas composições, bem como processo para impedir turvação em um concentrado de aditivo de óleo”. Esta patente trata de uma formulação de melhoradores do índice de viscosidade que além de melhorar as propriedades reológicas do lubrificante, previne, também, a turvação da amostra (GARDINER *et al.*, 1975).

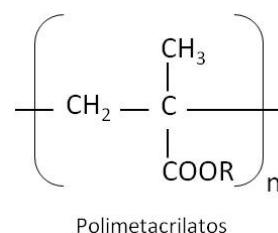
Dentre os MIVs geralmente usados em lubrificantes automotivos, segundo MORTIER e ORSZULIK (2010), destacam-se, a seguir, aqueles com importante uso comercial (ALMEIDA, 2012):

- Polimetacrilatos de alquila, geralmente denominados “PAMAs”
- Poli(etileno-co-propileno) modificados (EPC), chamados de copolímeros olefínicos ou “OCPs”
- Poli(estireno-co-butadieno ou isopreno) hidrogenados e suas modificações chamados de HSD ou, no caso do isopreno, SIP, juntamente com polímeros em forma de estrela com base em poliisopreno hidrogenado radial (HRI), substituindo os antigos HSD/SIP
- Uma combinação dos dois primeiros, sistemas concentrados e compatibilizados de PAMA e OCP

- *Polimetacrilatos de alquila (PAMAs)*

Os polimetacrilatos de alquila são obtidos a partir do monômero metacrilato, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 6.

Figura 6 - Representação do Polimetacrilato



(ALMEIDA, 2012)

São utilizados como aditivos em óleos minerais e sintéticos para motores devido à sua ampla variedade de massa molar e composição. As diversas configurações devido à variação do radical do éster promovem os numerosos tipos de compostos, sendo classificados em metacrilatos de cadeias curta, média e longa, com massa molar média entre 250.000 e 750.000 g. mol⁻¹ (ALMEIDA, 2012). Seu desempenho é frequentemente otimizado utilizando-se a copolimerização, adicionando à cadeia lateral grupos alquilas (JERBÍC *et al.*, 2012).

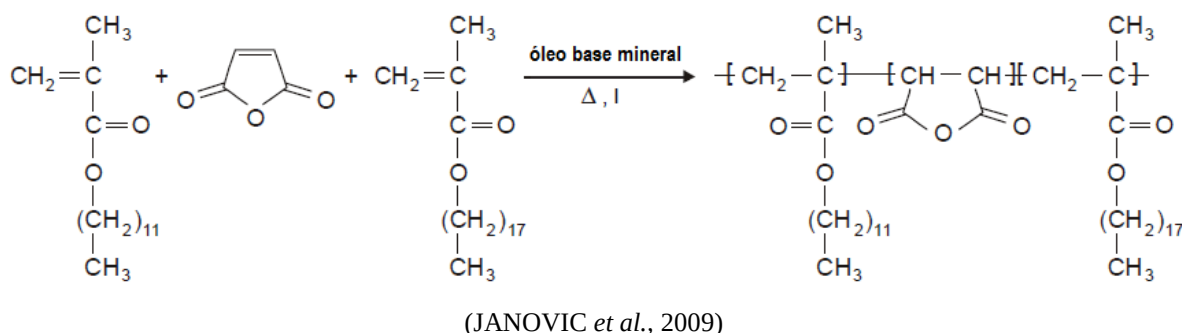
Metacrilatos de cadeia média possuem grupos alquila entre 10 e 14 carbonos e de cadeias longas possuem de 16 a 18 carbonos. Percebe-se que os metacrilatos médios atuam na melhora do índice de viscosidade, enquanto os grupos de cadeia longa reduzem o ponto de escoamento do fluido. Grupos metílicos contribuem para a rigidez das cadeias poliméricas.

De acordo com AKHMEDOV *et al.*(2007), os polimetacrilatos possuem várias vantagens, como uma preparação simples e procedimentos seguros em relação ao meio ambiente. Entretanto, os polimetacrilatos são pouco resistentes à degradação.

A copolimerização é comumente utilizada para sintetizar e produzir MIVs derivados de polimetacrilatos. O polímero requer algumas propriedades estruturais devido aos altos valores de massas médias para conferir melhor resistência ao cisalhamento (JERBÍC *et al.*, 2012).

JANOVIC, *et al.* (2009) pesquisaram MIVs derivados de polimetacrilatos e como terceiro monômero, o anidrido maleico. A representação da reação ocorrida é mostrada na Figura 7 . As concentrações em óleo base foram limitadas em 10% m/m.

Figura 7 - Representação da reação do dodecilmetacrilato, anidrido maleico e octadecilmetacrilato



Todos os sistemas exibiram eficiência no espessamento, no entanto os óleos aditivados com menores proporções de anidrido maleico resultaram em maiores viscosidades e IVs. Esses resultados indicaram a menor massa molar dos terpolímeros com concentrações mais elevadas do elemento não metacrílico.

Os polimetacrilatos podem ser utilizados, também, como abaixadores do ponto de fluidez do óleo lubrificante, inibindo a formação de cristais no fluido a baixas temperaturas, conforme já mencionado. Estudos efetuados por MIHALJUS-SKLEPIC *et al.*(2008) mostraram que essa propriedade dos aditivos derivados dos PAMAs impede a produção de aglomerados de cristais parafínicos e géis, possibilitando o fluxo do óleo em baixas temperaturas.

Um exemplo de utilização do polimetacrilato como melhorador do índice de viscosidade foi apresentado por JERBÍC *et al.* (2012). Em seus estudos, há o relato das exigências ambientais

que, nos últimos anos, com as mudanças provenientes da redução da emissão de gases, impuseram a necessidade de alterações de engenharia para implementação de sistemas de exaustão de gases em motores a diesel, alterando as especificações e formulações dos óleos lubrificantes. Os sistema reduzem a emissão de NO_x para a atmosfera e, em consequência disso, o óleo lubrificante é altamente exigido. Dessa forma, o desenvolvimento de novos aditivos poliméricos foram demandados para melhorias nas propriedades reológicas e dispersivas do óleo lubrificante.

A melhoria das propriedades dispersivas foi conseguida a partir da adição de grupos funcionais mais polares como aminas, álcoois ou amidas nos melhoradores do índice de viscosidade. Algumas formulações são capazes de manter insolúveis compostos de oxidação e combustão, impedindo a deposição sobre as principais partes do equipamento, minimizando as emissões no escapamento do motor e controlando o consumo de combustível ao manter o motor limpo.

A técnica de RMN de hidrogênio foi utilizada para mensurar a quantidade de monômeros residuais da reação, por meio dos deslocamentos químicos referentes aos compostos adicionados.

Foram percebidos dupletos e singletos dos metacrilatos, sendo difícil a separação entre o dodecil e o octadecil devido ao comportamento semelhante no espectro. A formação do polímero foi confirmada pela presença do oximetileno verificada no deslocamento em 3,75 ppm.

As propriedades das amostras aditivadas no sistema de dióxido de hidrogênio foram investigadas devido à sua melhor conversão polimérica. A concentração do aditivo utilizada foi de 5% m/m em óleo mineral. As viscosidades das soluções foram maiores em sistemas que continham n,n-dimetilaminoetil metacrilato, apesar das massas molares menores, confirmando sua utilização como melhorador do índice de viscosidade. Isso aconteceu devido ao maior volume hidrodinâmico da cadeia polimérica na solução, resultando em um aumento da viscosidade.

Todos os sistemas apresentaram melhoria em seus índices de viscosidade, com valores acima de 140. Sistemas contendo n,n-dimetilaminoetilmetacrilato mostraram valores do índice de

viscosidade maiores, em comparação com as soluções com menores concentrações ou com ausência desse monômero.

A estabilidade ao cisalhamento foi reduzida com o aumento do volume da macromolécula, mas, ainda assim, com valores aceitáveis para as especificações internacionais de óleos multiviscosos.

Pôde-se observar que os copolímeros produzidos a partir de cadeias de alquil metacrilatos, cadeias funcionais de alquila e estireno em soluções de óleo mineral básico podem produzir bons aditivos e exibiram algumas vantagens na utilização frente às propriedades de metacrilatos puros. Foi possível observar, também, que as condições de síntese e os diferentes tipos de iniciadores podem interferir, impactando na qualidade do aditivo produzido e, assim, nas propriedades do óleo lubrificante. Os diperóxidos apresentaram vantagens em sua utilização comparados com o monoperóxido.

FAN *et al.* (2007) estudaram sobre a redução do atrito utilizando a adição de polímeros melhoradores do índice de viscosidade derivados de PAMAs. Eles discutem a formação do filme de lubrificação das amostras sintetizadas em óleo mineral base parafínico comparando a influência da massa molar e concentração dos polímeros no comportamento dos sistemas. A medição da espessura do filme formado também é alvo das pesquisas sobre melhoradores do índice de viscosidade.

JUKIC *et al.* (2007) estudaram a utilização de terpolímeros de estireno, dodecilmetacrilato e octadecilmetacrilato como melhoradores do índice de viscosidade com diferentes composições e massas molares, em óleo mineral básico. Os resultados mostraram que todas as soluções de terpolímeros apresentaram índices de viscosidades elevados, acima de 130. A viscosidade diminuiu com o aumento do percentual de estireno no copolímero. Efeito inverso foi verificado para a estabilidade ao cisalhamento.

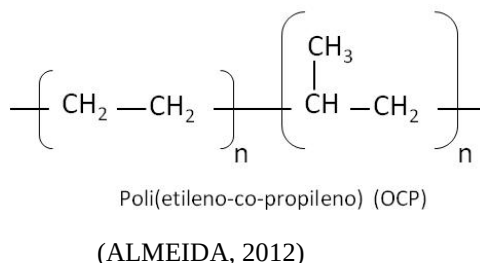
KAZANTSEV *et al.* (2014) apresentam um estudo comparativo do uso do poli decilmetacrilato e seu respectivo copolímero com o acrilamida como MIV. São citadas como desvantagem do uso dos polimetacrilatos as baixas resistência térmica e mecânica, sugerindo como reforço da estrutura a inserção de compostos nitrogenados.

Concluiu-se, com esses estudos, que os copolímeros apresentaram boas propriedades dispersante e espessante em comparação com o respectivo homopolímero. Este, por sua vez, mostrou-se menos resistente à degradação mecânica. De uma maneira geral, estes resultados corroboraram aqueles de vários autores, no que concerne à obtenção de altas massas molares e altos percentuais de cisalhamento para os sistemas poliméricos derivados de metacrilatos.

- Copolímero de olefinas (OCP)

Os copolímeros de olefinas são polímeros muito utilizados como melhoradores do índice de viscosidade, apresentando estruturas complexas e propriedades comerciais bastante diversificadas. São, em geral, copolímeros de etileno e propileno, cadeias que possuem no mínimo uma ligação dupla entre seus carbonos, que são quebradas na formação do polímero. As massas molares se encontram entre 50.000 a 200.000 g. g^{mol}⁻¹. Na Figura 8 está representada, a título de exemplo, a estruturas do poli (etileno-co-propileno).

Figura 8 - Representação de um copolímero OCP



Alguns MIVs derivados de olefinas comumente utilizados são o conjugados de dienos como o polibutadieno e o poli-isopreno. Eles apresentam boa solubilidade em óleos minerais parafínicos e naftênicos e boa estabilidade térmica (LIOU *et al.*, 2001).

Utilizado em proporções adequadas, os copolímeros de etileno e propileno contribuem efetivamente para o espessamento do fluido. Entretanto, esse tipo de aditivo pode se cristalizar em temperaturas baixas, não sendo muito eficiente em regiões de invernos rigorosos (MIHALJUS-SKLEPIC *et al.*, 2008).

A grande vantagem na utilização dos copolímeros de olefinas em relação a outros melhoradores do índice de viscosidade é seu baixo custo.

A presença de dienos em alguns MIVs promove a ramificação da cadeia, tornando-a longa e melhorando o IV do óleo. Entretanto, esse fato leva a uma lubrificação menos eficiente por causa da piora da sua estabilidade ao cisalhamento.

AHMED *et al.* (2011) investigaram a copolimerização de poli alquilacrilatos (octil, dodecil, tetradecil e hexadecil) com olefinas (1-octeno, 1-dodeceno ou tetradeceno). Foram sintetizados copolímeros com diversos percentuais de monômeros, sendo o óleo base aditivado com concentrações de MIVs de até 3% m/m . Todos os sistemas poliméricos estudados apresentaram altas massas molares e boa solubilidade em óleo base, que diminuiu com a diminuição da temperatura.

Os valores do índice de viscosidade ficaram acima do IV do óleo base, com destaque para as amostras com concentração dos aditivos em 3% m/m e derivados do 1-octeno, cujos IVs foram superiores a 135, demonstrando a eficiência dos sistemas estudados como melhoradores do índice de viscosidade com as concentrações especificadas. Percebe-se que o aumento das massas molares acompanharam o aumento do IV, corroborando estudos de diversos autores.

WANG *et al.* (2007) relataram a síntese de derivados de polietileno de cadeias curtas, mas altamente ramificadas com o objetivo de reduzir o cisalhamento. Foram sintetizadas cinco amostras por polimerização em óleo mineral básico parafínico. As diversas tipologias foram conseguidas mudando-se os ajustes de temperatura e pressão. Os autores observaram que as combinações de baixas temperaturas e altas pressões normalmente resultavam em uma diminuição das ramificações do MIV.

Foram obtidos sistemas com concentrações de 0,2% m/m a 10% m/m. Todos apresentaram boa solubilidade em óleo, devido à própria ramificação. As caracterizações foram realizadas por cromatografia de permeação em gel e análises reológicas, entre outras. Nas soluções dos polímeros mais lineares, em concentrações de 10% m/m, ocorreram precipitações após longo período de repouso. Foi observado grande poder de espessamento nas amostras e os IVs

também apresentaram valores elevados, chegando a 204 e 225 em óleo básico de índice de viscosidade igual a 101. Entretanto, apresentaram o maior percentual de perda por cisalhamento. As amostras hiper-ramificadas tiveram resultados de estabilidade ao cisalhamento excelentes.

A hiper ramificação da estrutura melhora sensivelmente a estabilidade ao cisalhamento, conferindo viscosidade que variam menos durante as operações dos equipamentos. Os melhores resultados foram encontrados nos polímeros com cadeias hiper-ramificadas, sintetizados a baixas pressões e altas temperaturas. Entretanto, o poder de espessamento é menor.

Foram estudados por XIANG *et al.* (2011) óleos lubrificantes aditivados com polietilenos hiper ramificados, sintetizados com quatro tipos de catalisadores, em diversas temperaturas. Por meio da técnica de ressonância magnética nuclear foi possível confirmar grandes ramificações nas estruturas poliméricas. Os MIVs apresentaram propriedades térmicas e viscosidades relativamente boas para serem utilizados como aditivos em óleos lubrificantes.

Com o objetivo de aumentar a resistência ao cisalhamento, LIOU *et al.* (2001) estudaram copolímeros derivados de olefinas, poli-isopreno com núcleo de divinilbenzeno, sintetizados em forma de estrela.

A fração do poli-isopreno ligada ao divinilbenzeno foi determinada por cromatografia de permeação em gel. Foram obtidos três grupos de amostras com ramificações de tamanhos diferentes divididos nos grupos A (26.400), B (57.200) e C (120.000).

Os produtos apresentaram boa estabilidade térmica com temperatura de degradação acima de 390°C, independentemente do tamanho das ramificações.

As viscosidades das amostras apresentaram resultados conforme esperado. Para o grupo C, com ramificações maiores, os valores das viscosidades foram os mais elevados e o grupo A, com ramificações menores, apresentaram valores inferiores. Para o índice de viscosidade, todas as amostras apresentaram valores superiores ao do óleo puro, com destaque para o grupo C, com valores de IV da ordem de 145, com óleo base de IV 95.

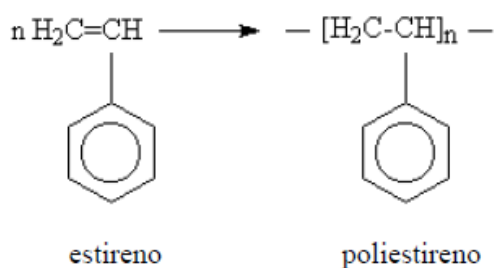
Na mesma linha de pesquisa de LIOU *et al.* (2001), WANG e demais autores (2000) estudaram conformações poliméricas em formato de estrela. Foram sintetizados MIVs com outras concentrações, massas molares e ramificações de tamanhos elevados, derivados dos mesmos monômeros.

Os resultados termogravimétricos apresentaram temperaturas de degradação entre 398°C e 420°C, valores interessantes para melhoradores do índice de viscosidade. Assim como nos estudos de LIOU *et al.* (2001), foi percebido um aumento das viscosidades com o aumento dos tamanhos das ramificações.

- Poliestireno

Em alguns estudos, o estireno foi utilizado como comonômero juntamente com o polialquil metacrilato, modificando algumas propriedades dos sistemas, tais como a estabilidade térmica e a estabilidade à oxidação. As concentrações relativas do estireno tiveram um valor limitado, uma vez que a presença desse monômero reduz a solubilidade dos MIVs em óleos minerais (JERBÍC *et al.*, 2012). Uma representação estrutural do poliestireno é mostrada na Figura 9.

Figura 9 - Representação do poliestireno



(BORRELLY, 2002)

Os copolímeros de estireno com um dieno apresentam características interessantes como melhoradores do índice de viscosidade. MIHALJUS-SKLEPIC *et al.* (2008) utilizaram copolímeros de estireno/ butadieno e de estireno/ isopreno como MIVs, e estes exibiram propriedades otimizadas em altas e baixas temperaturas, além de alta resistência ao cisalhamento.

A influência, em óleos lubrificantes, da adição de polímeros melhoradores do índice de viscosidade baseados em copolímeros de estireno-butadieno, estireno-etileno-propileno, etileno-propileno e polimetacrilato, em concentrações entre 0,8 e 2% m/m, foi estudada por MÜLLER (1978). Os resultados mostraram um aumento linear da viscosidade cinemática com a concentração dos MIVs.

Pesquisas realizadas por MORGAN *et al.* (2010) relataram a síntese, caracterização e utilização, como MIVs, de uma nova classe de polímeros compactos, em forma de estrela, hiper-ramificados, diferentes das cadeias normalmente lineares, com o intuito de melhorar a estabilidade ao cisalhamento. Alguns polímeros como o poliestireno, poli-isopreno hidrogenado e poli(1,4-butadieno) foram sintetizados, em forma de estrela, e vêm, inclusive, sendo utilizados comercialmente como MIVs. Foram preparadas amostras com concentrações de 0,2 a 5% m/m de polímeros hiper-ramificados em óleo base parafínico de IV igual a 100.

Os IVs das amostras apresentaram resultados promissores, acima de 130, chegando a um IV de 186 para as amostras aditivadas a 3 e 5% m/m. Entretanto, nos testes de estabilidade ao cisalhamento, os percentuais de perda foram altos para as amostras de alta massa molar com valores que ultrapassaram 36%.

ALMEIDA *et al.* (2014) relataram o uso de polímeros derivados de poli(isopreno-co-estireno) (HDS) hidrogenado comerciais, sintetizados em óleo parafínico neutro leve, em diversas concentrações, para utilização como melhoradores do índice de viscosidade. Foram determinadas as viscosidades cinemáticas, os índices de viscosidade e o comportamento do polímero em óleo por meio de testes reométricos em regime de fluxo. As amostras foram aditivadas com concentrações entre 1 e 4% m/m.

Os resultados das viscosidades cinemáticas mostraram valores superiores ao do óleo puro, apresentando ótimo efeito espessante. Os índices de viscosidade dos óleos aditivados atingiram valores de até 180, com concentração de 2% m/m, sendo que o IV do óleo puro era de 102. Os óleos neutros médios aditivados também obtiveram valores bem elevados- entre 134 e 172, sendo o índice de viscosidade do óleo médio puro igual a 98.

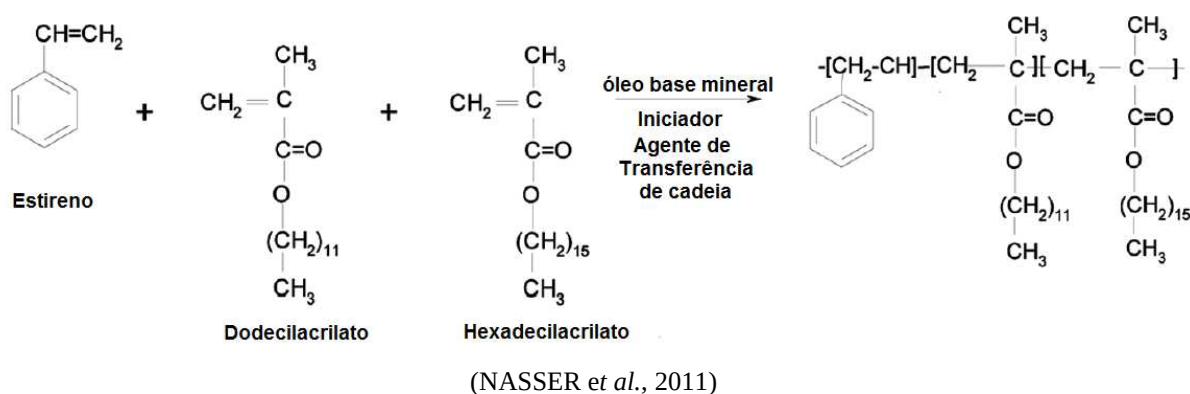
Os testes reológicos em regime de fluxo permitiram a obtenção das curvas de viscosidade, que demonstraram comportamento não Newtoniano do fluido, adequando ao modelo de potência.

Terpolímeros também vêm sendo muito utilizados como MIVs. Conforme relatado por NASSER *et al.* (2011), copolímeros de hexadecilacrilato e dodecilacrilato com estireno foram preparados por meio da esterificação de ácido acrílico com alcóois dodecílico e hexadecílico e copolimerizados com estireno. Foram estudadas a eficiência na preparação e o desempenho dos copolímeros como MIV em óleo lubrificante.

A síntese do terpolímero foi realizada com o dodecil acrilato, hexadecilacrilato e estireno em diferentes concentrações, tendo o peróxido de benzoíla como iniciador. O aditivo foi solubilizado em óleo mineral lubrificante SAE 30. Uma representação esquemática da reação é mostrada na Figura 10.

Foram determinadas as características do produto formado por meio de FTIR, cromatografia de permeação em gel e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. As propriedades dos aditivos em óleo lubrificante, nas concentrações entre 0,0625 e 3,0000% m/m, foram avaliadas por meio da determinação das viscosidades cinemáticas, do índice de viscosidade e do ponto de fluidez.

Figura 10 – Representação esquemática da reação de copolimerização



A ausência de grupos hidroxilas alifáticos, presença de grupos carbonila de éster, de alifáticos e outras vibrações características, no espectro de infravermelho, indicaram a eficiência do processo de esterificação. Na ressonância magnética nuclear de hidrogênio, a

terpolimerização foi confirmada. As massas molares foram determinadas conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Copolímeros sintetizados e suas massas molares

Copolímero	Dodecilacrilato (% m/m)	Estireno (% m/m)	Hexadecilacrilato (% m/m)	Massa Molar (g/mol)
A	80	10	10	226.617
B	70	10	20	255.220
C	60	10	30	265.664
D	40	10	50	273.370
E	20	10	70	290.074
F	10	10	80	126.330
G	22,5	5	72,5	198.350
H	17,5	15	67,5	62.330

Fonte: NASSER *et al.*, 2011

Para avaliação da eficiência dos MIVs , óleos lubrificantes de base SAE30 foram aditivados em diferentes concentrações. Foi comprovado, por meio das medições do IV, que com o aumento da concentração do terpolímero, o índice de viscosidade aumenta (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de IVs em função das concentrações estudadas

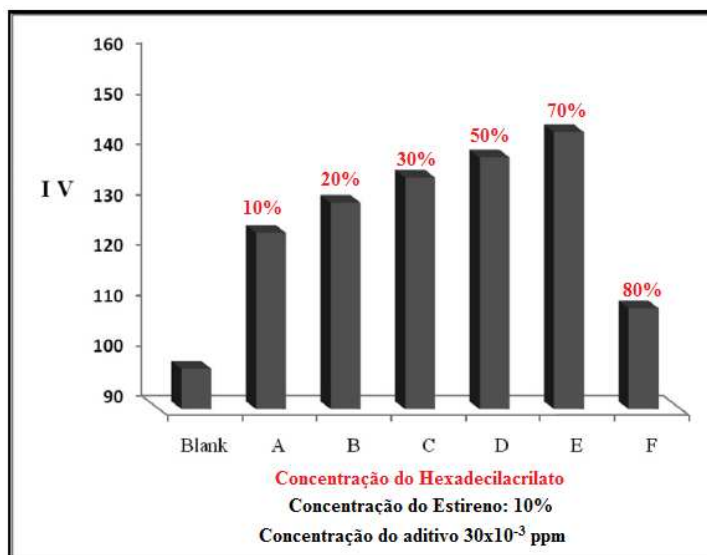
Concentração [(x10 ⁻³) ppm]	A	B	C	D	E	F
30	125	131	136	140	145	110
20	124	128	132	132	134	106
10	113	115	124	130	130	103
5	112	113	114	115	128	103
2,5	103	110	113	114	127	100
0	98	98	98	98	98	98

Fonte: NASSER *et al.*, 2011

Foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações dos acrilatos e mantendo-se a concentração de estireno constante em 10% m/m. Percebeu-se um aumento do índice de

viscosidade com o aumento da concentração do hexadecilacrilato até o percentual de 70% m/m. A partir daí, o IV é reduzido conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Valores dos IVs de acordo com a variação da composição do aditivo



(NASSER *et al.*, 2011)

Este comportamento pode ser atribuído à diminuição da massa molar dos copolímeros sintetizados, pois, conforme percebe-se pela observação da Tabela 4, a massa do copolímero F foi consideravelmente menor em comparação com os copolímeros de A a E.

Todas as composições sintetizadas podem ser utilizadas como MIVs, sendo que a amostra com o percentual de 70% m/m de hexadecilacrilato e 10% m/m de estireno apresentou maior índice de viscosidade.

Pesquisas realizadas por GOSPODINOVA *et al.* (2007) tiveram como foco o estudo das interações dos MIVs derivados do poli(butadieno-estireno) em óleos sintéticos, em diferentes temperaturas. Foi mostrado que em temperaturas baixas, a interação óleo-MIV foi reduzida e as macromoléculas formaram aglomerados.

As amostras foram caracterizadas por meio das viscosidades relativas, que relacionam a viscosidade obtida com a viscosidade do óleo básico. Os resultados mostraram que houve um decréscimo da viscosidade relativa com o aumento da temperatura, sendo que o efeito mais

acentuado se deu com a adição do poli(butadieno-estireno) relativamente aos polimetacrilatos.

COUTINHO (1993) pesquisou o comportamento de copolímeros derivados de estireno-dieno e etileno-propileno como melhoradores do índice de viscosidade. Foi constatado que o maior efeito espessante ocorreu em amostras de etileno-propileno na concentração de 1% m/m. Em teores de 3% m/m, as amostras de estireno-isopreno hidrogenado apresentaram os maiores valores de viscosidade.

O copolímero de estireno-isopreno hidrogenado apresentou melhor estabilidade ao cisalhamento, em percentuais entre 3 e 4%. Esse comportamento era esperado, uma vez que este sistema possuía menor massa molar. Os copolímeros de etileno-propileno-hexadieno e estireno-butadieno hidrogenado apresentaram altas massas molares e exibiram valores de 22,95 e 19,85% respectivamente, no teste de estabilidade ao cisalhamento.

- Outros polímeros utilizados como MIVs

Como já mencionado, várias pesquisas estão sendo realizadas em todo o mundo na busca de novos aditivos melhoradores do índice de viscosidade.

Recentemente, GOSH e DAS (2014) sintetizaram homopolímeros de decilacrilato e iso-octilacrilato, bem como os copolímeros de cada um deles com 1-deceno, caracterizando-os por meio de análises espectrais e medições de propriedades viscométricas e termogravimétricas.

Os copolímeros foram preparados com o 1-deceno em diferentes concentrações, em atmosfera de nitrogênio, usando tolueno como solvente e como iniciador, o peróxido de benzoíla (BZP). As frações molares utilizadas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Frações molares das amostras preparadas

Amostra	Fração Molar de 1-deceno
Homopolímero de decilacrilato	0,00
Copolímero de decilacrilato e 1-deceno	0,0146
	0,0421
	0,0717
Homopolímero de iso-octil acrilato	0,00
Copolímero de iso-octilacrilato e 1-deceno	0,0130
	0,0390
	0,0647

Fonte: GOSH; DAS, 2014

A análise por FTIR confirmou a ocorrência da reação, por meio do monitoramento das bandas referentes aos estiramentos de éster e da ausência da banda relativa à dupla ligação, característica da molécula de 1-deceno antes da reação.

Na caracterização dos homopolímeros e copolímeros foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, constatando-se a ausência de carbonos sp^2 em ambos os casos, ratificando a ausência da dupla ligação.

As análises termogravimétricas mostraram que os copolímeros de decilacrilato com 1-deceno apresentaram estabilidade térmica maior do que o homopolímero decilacrilato. Contrariamente, o homopolímero de iso-octilacrilato apresentou maior estabilidade térmica que o seu copolímero com 1-deceno, mas ambos apresentaram temperaturas de decomposição acima de 240°C.

Os resultados dos testes, utilizando óleos base como solvente, mostraram que os copolímero de decilacrilato com baixa fração molar de 1-deceno apresentaram índices de viscosidade superiores ao seu respectivo homopolímero e o aumento da concentração do 1-deceno reduziu esses valores.

Opostamente, os homopolímeros de iso-octilacrilato apresentaram IVs mais elevados em relação ao seu copolímero e o aumento da concentração do 1-deceno provocou o aumento do IV.

Os iso-octilacrilatos apresentaram IVs mais elevados em comparação com os decilacrilatos em óleo base. Em ambos os casos, o aumento da concentração de polímeros no óleo também aumentou o índice de viscosidade. Esse comportamento é atribuído ao fato de que os polímeros em óleo submetidos às altas temperaturas, alteram a sua conformação da forma comprimida para a forma estendida devido à interação das cadeias de polímeros e as moléculas do solvente o que, conseqüentemente, aumenta o volume e a viscosidade do sistema. Os resultados obtidos pelos autores estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados dos IVs das amostras estudadas em relação às concentrações utilizadas

Amostra	Fração Molar de 1-deceno	Concentração (% m/m) no óleo base						
		0	1	2	3	4	5	6
Homopolímero de decilacrilato	0	85	90	92	94	95	99	102
Copolímero de decilacrilato e 1-deceno	0,0146	85	92	95	99	101	105	109
	0,0421	85	88	90	93	95	101	103
	0,0717	85	86	88	90	94	97	100
Homopolímero de iso-octilacrilato	0	85	91	103	119	125	130	136
Copolímero de iso-octilacrilato e 1-deceno	0,013	85	86	87	89	91	97	103
	0,039	85	89	93	97	103	107	112
	0,0647	85	98	102	108	111	114	120

Fonte: GOSH; DAS, 2014

Dessa maneira, concluiu-se com a pesquisa que ambos os polímeros podem ser usados como aditivos para óleos lubrificantes, salientando que algumas propriedades se alteram mais e que para a escolha do polímero a ser utilizado, deve-se levar em consideração o tipo de aplicação, a temperatura de trabalho do equipamento, entre outras.

Em um trabalho anterior, GOSH *et al.* (2011), realizaram pesquisas sobre a utilização de materiais biodegradáveis junto com os polímeros melhoradores do índice de viscosidade. Como já mencionado, a preocupação com o meio ambiente tem incentivado a utilização de

produtos e aditivos biodegradáveis nas formulações de diversos tipos de produtos, incluindo melhoradores do índice de viscosidade. Aditivos baseados em acrilatos foram inseridos em óleo de girassol, apresentando bons resultados de biodegradabilidade e bom desempenho. Os autores incorporaram o radical α -pipeno ao dodecilacrilato e ao isodecilacrilato por meio de copolimerização, utilizando diferentes proporções dodecilacrilato/isodecilacrilato. A representação dos monômeros utilizados é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Polímeros pesquisados para utilização como MIVs

Poli(isodecilacrilato) IDA	Poli(dodecilacrilato) DDA	α-pineno e seus copolímeros com IDA e DDA

(GOSH *et al.*, 2011)

Os compostos foram sintetizados, caracterizados utilizando as técnicas de termogravimetria, FTIR, técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), testes de biodegradabilidade e análises viscométricas, e analisados quanto ao seu desempenho como MIV, comparando-os com seus respectivos homopolímeros.

As análises por RMN apresentaram singletos de grupos $-OCH_2$ e grupos metila da cadeia de isodecil. O desacoplamento no espectro de ressonância magnética de carbono da amostra completou a identificação do homopolímero. Ambos os espectros de RMN apresentaram ausência de carbonos sp^2 , confirmando a ocorrência completa reação de polimerização. A formação do copolímero com o α -pipeno foi confirmada nos espectros de RMN de hidrogênio e carbono e FTIR.

Os valores da viscosidade obtidos se mostraram de acordo com o esperado em relação às massas molares. Os homopolímeros apresentaram uma baixa massa molar em comparação com os copolímeros. O aumento do α -pipeno acarretou um decréscimo na viscosidade.

Os resultados da termogravimetria mostraram que os copolímeros de α -pipeno possuíam uma estabilidade térmica maior do que a dos homopolímeros. Entre os copolímeros de dodecilacrilato e os de isodecilacrilato, os primeiros apresentaram maior estabilidade térmica.

Os índices de viscosidade aumentaram com o aumento da concentração do aditivo α -pipeno, com os copolímeros de dodecilacrilatos apresentando maiores IVs do que os copolímeros de isodecilacrilato. Os copolímeros apresentaram índices de viscosidade mais altos que os homopolímeros. O aumento da concentração do aditivo na solução provocou um aumento efetivo sobre os índices de viscosidade. Os resultados destes ficaram entre 91 e 137 nos sistemas utilizando óleo base com IV de 85, enquanto os resultados ficaram entre 76 e 112 utilizando óleo base de IV de 80.

Nos testes de biodegradabilidade foi utilizado o método ISO 846:1997 e determinada a difusão de fungos na amostra em placa de Petri. Os ensaios indicaram que os copolímeros de α -pipeno/isodecilacrilato apresentaram os melhores resultados, evidenciando significativa degradação sob a ação de algumas espécies de fungos. Os copolímeros de dodecilacrilato apresentaram biodegradabilidade, mas em menores extensões.

Houve um aumento das estabilidades térmicas nos copolímeros em relação aos seus respectivos homopolímeros. Ressalte-se que os copolímeros de dodecilacrilato se sobressaíram relativamente aos de isodecilacrilato. O aumento da concentração de α -pipeno reduziu a viscosidade intrínseca do sistema e os valores do índice de viscosidade acompanharam a massa molar dos polímeros. Por fim, a biodegradabilidade com a adição do α -pipeno apresentou resultados representativos, principalmente nos isodecilacrilatos, o que mostra que o mesmo poderia ser agregado ao processo, tornando o produto mais sustentável, agredindo menos o meio ambiente.

Estudos de copolímeros baseados em poliacrilatos foram pesquisados e sintetizados em óleo lubrificante por MOHAMAD e demais autores (2012) produzindo seis tipos de copolímeros melhoradores do índice de viscosidade diferentes e comparados com outros MIVs.

Foi realizada a esterificação com os álcoois octílico, decílico, dodecílico, tetradecílico e hexadecílico com ácido acrílico utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador,

hidroquinona como catalisador e ácido p-toluenossulfônico monohidratado como inibidor, devido à alta atividade do ácido a 130°C. O solvente foi selecionado de acordo com o processo e condições reacionais. Os produtos foram purificados com hidróxido de sódio, removendo o ácido residual, cloreto de cálcio anidro e sulfato de sódio anidro utilizados para secar o produto final. Os produtos foram caracterizados utilizando-se a técnica de FTIR.

Para a copolimerização, os aditivos foram preparados via radical livre, em quantidades equimolares dos ésteres preparados e aquecidos a 60°C, utilizando o peróxido de benzoíla como iniciador. Os solventes foram selecionados de acordo com o processo, materiais e condições reacionais, entre eles o xileno, tolueno, benzeno, metanol, acetona ou etanol. Após a reação, o produto foi filtrado e seco. Foram caracterizadas e investigadas as propriedades dos copolímeros formados. As composições foram de octilacrilato com, respectivamente, decilacrilato, dodecilacrilato, tetradecilacrilato e hexadecilacrilato. Também foram investigados os copolímeros de dodecilacrilato com hexadecilacrilato e decilacrilato com hexadecilacrilato, ou seja, seis composições diferentes.

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho mostraram que a esterificação foi completa e os testes de solubilidade mostraram que os copolímeros se dissolviam molecularmente no óleo base.

As viscosidades cinemáticas foram determinadas a 40°C e 100°C. O efeito espessante do aditivo foi maior a 100°C para todas as soluções. O melhor resultado, ou seja, o copolímero que apresentou resultados mais altos para o comportamento viscoso do fluido, foi o copolímero de octilacrilato com hexadecilacrilato.

Foram preparados óleos aditivados com diferentes concentrações do MIV de até 3% m/m dos MIVs e estudou-se o efeito deles na eficiência da aditivação do óleo lubrificante. Os resultados mostraram que a viscosidade aumentou com o aumento da concentração do MIV devido ao maior efeito de espessamento do óleo, promovido pelo inchamento da macromolécula de aditivo, efeito observado principalmente nas misturas com maiores concentrações.

A massa molar do copolímero se mostrou proporcional ao tamanho da cadeia alquílica e interferindo, diretamente, no índice de viscosidade da solução, pois quanto maior a molécula, maior seu volume hidrodinâmico e maior a influência no espessamento do sistema. Novamente, o copolímero que apresentou maior massa molar foi o octilacrilato com hexadecilacrilato.

Concluiu-se, com esse estudo, que os copolímeros preparados apresentaram, em geral, ótimos resultados como melhoradores do índice de viscosidade, com destaque para o octilacrilato com hexadecilacrilato exibiu resultados expressivos para todos os parâmetros pesquisados. Os copolímeros de dodecilacrilato com hexadecilacrilato e decilacrilato com hexadecilacrilato apresentaram os piores resultados. Isso pode ser atribuído ao fato da menor massa molar, não sendo muito efetivo quando comparado aos outros MIVs.

Observa-se que polímeros derivados de alquilacrilatos são vastamente empregados como melhoradores do índice de viscosidade. KHALKAR *et al.* (2013) pesquisaram aditivos poliméricos para utilização como abaixadores do ponto de fluidez e melhoradores do índice de viscosidade.

Foi utilizado poli(n-acrilato-co-n-butilmaleimida) proveniente da reação de n-alquil acrilato, anidrido maleico e amina. Os índices de viscosidades ficaram acima de 155. A solubilidade foi limitada para baixas temperaturas. O produto formado apresentou um bom desempenho como MIV, apresentando uma relação diretamente proporcional entre a massa molar e o efeito de espessamento do óleo. A concentração do aditivo foi limitada, uma vez que altas concentrações prejudicaram o escoamento do fluido a baixas temperaturas.

NASSAR e AHMED (2003) testaram a utilização de poliésteres como melhoradores do índice de viscosidade. O primeiro conjunto de sínteses foi baseado no polioxilalquilados (propileno de sebacato) – grupo A e o segundo (propileno succinato) – grupo B.

O aumento da concentração dos polímeros conduziu a um aumento da viscosidade do sistema para todos os MIVs observados. Foi verificado que os poliésteres do grupo B proporcionaram IVs mais elevados do que o grupo A, chegando a valores de 133 com óleo base de 110. Isso

foi atribuído à maior massa molar dos compostos derivados do polioxialquilados (propileno succinato).

No trabalho de OLIVEIRA (2014) foram sintetizados terpolímeros melhoradores do índice de viscosidade (MIVs) de óleos lubrificantes automotivos, utilizando-se óleo básico mineral SN-150 como solvente, a partir dos monômeros dodecilmacetacrilato, octadecilmacetacrilato e, como terceiro comonômero, o estireno, a vinilpirrolidona ou o anidrido maleico, e a partir de dois iniciadores com diferentes funcionalidades (Luperox[®] TBEC e Luperox[®] 531).

Os sistemas obtidos foram caracterizados por FTIR e TG, e o seu comportamento termodinâmico foi estudado a partir da teoria de soluções poliméricas de Flory-Huggins. Foi feito um estudo do comportamento reológico dos sistemas obtidos, a partir da determinação das viscosidades cinemáticas, dos índices de viscosidades (IVs), da estabilidade ao cisalhamento e de ensaios reométricos em regime de fluxo e oscilatório. Foi estudado o efeito das variáveis de síntese temperatura, concentração do agente de transferência de cadeia, tipo e concentração de iniciador e tipo e concentração de comonômeros no comportamento reológico dos óleos lubrificantes aditivados.

Os índices de viscosidade apresentaram valores acima de 145, chegando até 205, resultados expressivos, principalmente ao se comparar com o óleo puro com IV 104. As viscosidades também apresentaram ótimos resultados em relação com óleo puro. Resultados de TG confirmaram a estabilidade térmica dos sistemas, com temperaturas em torno de 270°C. O teste em regime de fluxo possibilitou que fosse identificado o comportamento não Newtoniano do fluido. O modelo mais adequado para ajuste das curvas foi o de potência, com coeficiente menor que um, ou seja, fluido pseudoplástico.

Segundo a autora, o controle das variáveis de síntese permitiu a obtenção de polímeros melhoradores do índice de viscosidade com características variadas. É observado que, apesar dos MIVs derivados de anidrido maleico e estireno apresentarem viscosidades menores, em relação à adição do comonômero vinilpirrolidona, esses tiveram baixas perdas de viscosidade após o teste de estabilidade ao cisalhamento, característica fundamental para a utilização em motores automotivos. Percebe-se um bom desempenho dos MIVs sintetizados com destaque

para os polímeros derivados do anidrido maleico, que tiveram menores índices de cisalhamento.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS E REOLÓGICAS UTILIZADAS

As técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG) foram utilizadas para a caracterização físico-química dos polímeros melhoradores do índice de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos.

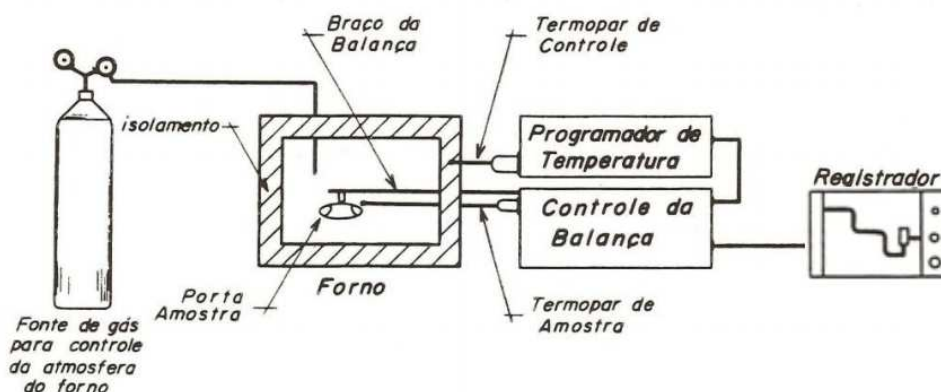
2.3.1 *Termogravimetria (TG)*

A termogravimetria é uma das principais técnicas de análise térmica, sendo usada para determinação da taxa de decomposição de substâncias, por exemplo, em estudos de eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos, quando se deseja avaliar sua estabilidade térmica e oxidativa (ALMEIDA, 2012).

Esta técnica permite monitorar, de modo contínuo, a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo, a uma temperatura constante (modo isotérmico).

O instrumento é constituído, basicamente, de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás inerte de purga, um microprocessador para o controle, aquisição e visualização de dados, conforme representado na Figura 13.

Figura 13 - Representação de um equipamento de análise termogravimétrica



(DENARI; CAVALHEIRO, 2012)

Dentre as aplicações mais importantes da termogravimetria estão o estudo dos sistemas poliméricos. Pode-se obter informações, mediante a análise das curvas TG, sobre os mecanismos de decomposição característicos de cada tipo de polímero, sendo possível, inclusive, a sua identificação.

A técnica permite verificar as transições de fase na amostra, temperaturas de fusão e ebulição, construir diagramas de fase, calor específico, caracterizar a composição, presença de impurezas etc (SOUZA, 2014).

Neste trabalho, a termogravimetria será utilizada com o objetivo de verificar as temperaturas de degradação dos terpolímeros melhoradores do índice de viscosidade que serão sintetizados. Dessa forma, poder-se determinar a temperatura máxima que o fluido aditivado com os terpolímeros poderá alcançar, sem deteriorar as suas propriedades e características da mistura.

2.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

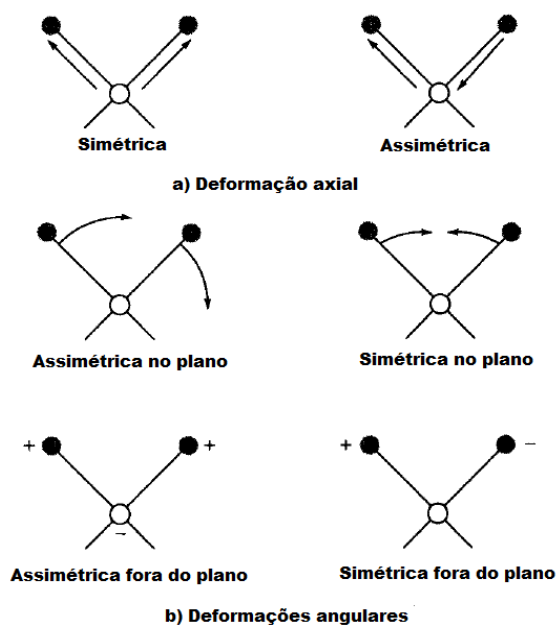
Métodos espectrométricos são processos analíticos que tratam das distintas interações da radiação com a matéria. A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) compreende uma faixa de radiação de comprimento de onda entre 12.800 e 10 cm^{-1} . Entretanto, a faixa de maior utilidade para compostos orgânicos se situa entre 4.000 e 400 cm^{-1} (SKOOG *et al.*, 1992).

É possível obter espectros de variados tipos de materiais, tais como gases, líquidos e sólidos, a partir da preparação adequada da amostra, apresentando aplicações para as mais diversificadas necessidades.

A radiação infravermelha é absorvida pela matéria e convertida em energia de vibração molecular no comprimento de onda respectivo. A intensidade das bandas é expressa como transmitância ou absorbância (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Cada modo vibracional apresenta um comprimento de onda específico, possibilitando identificar as funções presentes na amostra e até mesmo quantificar as concentrações a partir de curvas de padrões preparadas previamente. Os modos vibracionais possíveis na molécula estão representados na Figura 14.

Figura 14 - Representações das possíveis vibrações moleculares



(SKOOG *et al.*, 1992)

Neste trabalho, a técnica de FTIR será utilizada com o objetivo de se confirmar a formação dos polímeros por meio das funções presentes e ausentes nas amostras.

2.3.3 Análises do comportamento reológico dos MIVs

Para se avaliar a influência dos aditivos poliméricos MIVs nas características de óleos lubrificantes, foram selecionados os seguintes ensaios:

- Viscosidade cinemática - ASTM D 445;
- Índice de viscosidade – ASTM D 2270;
- Reologia.

Foram realizadas medições das viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C para determinação dos IVs. Os ensaios reológicos em regime de fluxo foram realizados para caracterização reológica, bem como os testes de estabilidade ao cisalhamento.

2.3.3.1 Viscosidade Cinemática

A principal forma de se medir a viscosidade cinemática de um fluido é por meio de viscosímetros, utilizando-se capilares de tubos denominados Cannon Fenske. Estes medem a taxa de escoamento de um determinado volume de fluido por um caminho de determinado diâmetro a uma temperatura específica, por meio da própria gravidade.

A norma ASTM D 445, nomeada *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)* - Método Padrão de Teste para Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos (e cálculo da viscosidade dinâmica) - é um método para determinação da viscosidade cinemática a 40°C e 100°C utilizando-se capilares de vidro calibrados conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Capilar para medição da viscosidade cinemática



(POLIMATE, 2015)

A determinação da viscosidade cinemática é um ensaio primordial para o presente estudo que visa determinar o efeito que o aditivo polimérico causará nas propriedades reológicas das diversas amostras de óleo aditivado sintetizadas. A norma a ser seguida é a ASTM D 445, conforme relatado, e as temperaturas de 40°C e 100°C, em banho de silicone.

2.3.3.2 Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade (IV), como já mencionado, é uma indicação da variação da viscosidade do óleo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, menor é a variação da viscosidade com a temperatura, característica desejável para óleos que trabalham em aplicações sujeitas à variações de temperatura.

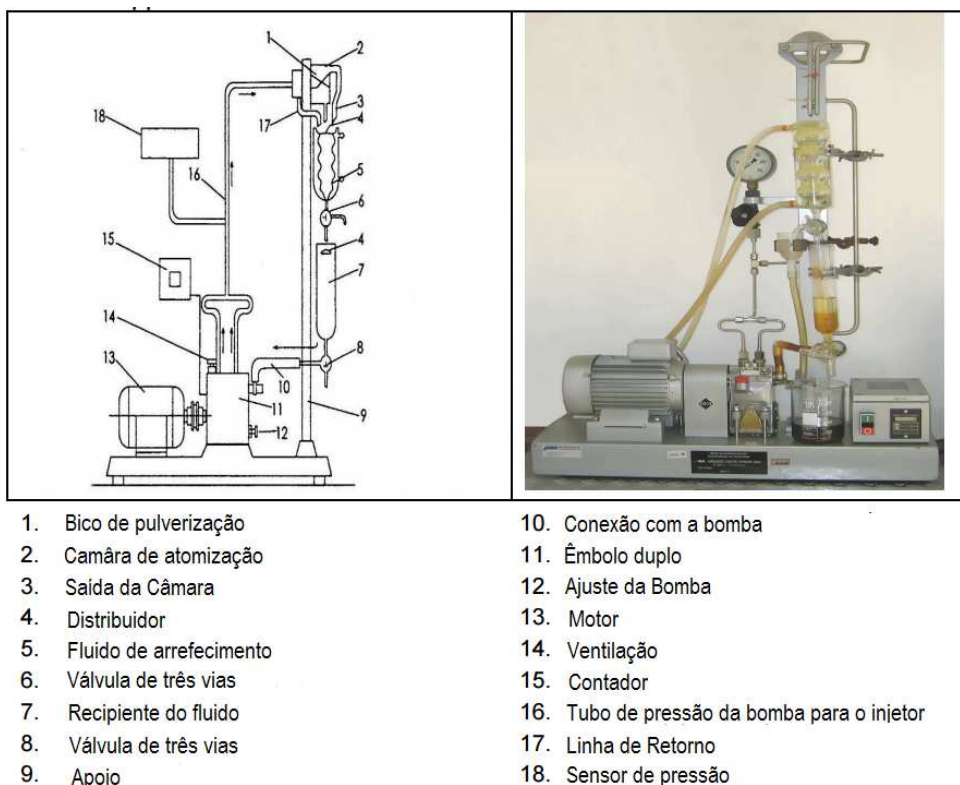
A norma ASTM D 2270 “*Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C*” - Procedimento Padrão para Cálculo do IV a partir das Viscosidades Cinemáticas a 40 e 100°C - é utilizada para determinar o índice de viscosidade e pode ser utilizada para vários tipos de óleos e produtos de petróleo em geral.

2.3.3.3 Estabilidade ao Cisalhamento

O teste de estabilidade ao cisalhamento segue a norma ASTM D 6278 (*Standard Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus*) - Método Padrão para Estabilidade ao Cisalhamento de Fluidos contendo Polímeros usando um Equipamento de Injetor de Diesel Europeu - e avalia a perda da viscosidade dos óleos aditivados após um tempo definido de cisalhamento. Este causa uma redução da viscosidade do óleo, prejudicando o seu desempenho. O equipamento utilizado para o ensaio é conhecido como Bomba Bosch. A quantificação dessa perda é medida por meio da equação 6 e o resultado é dado pela perda em percentual.

Utiliza-se, para o ensaio, um bico injetor diesel, através do qual são injetados óleos lubrificantes básicos e aditivados. O estresse sofrido pelo lubrificante pode afetar diretamente a viscosidade, ocorrendo uma perda permanente, com a sua degradação. Na Figura 16 é mostrada uma representação do equipamento utilizado para o teste.

Figura 16 - Representação do equipamento para o ensaio de acordo com ASTM D 6278



(MIHALJUS-SKLEPIC *et al.*, 2008)

2.3.3.4 Ensaios reológicos de fluxo em regime permanente

Ao contrário dos viscosímetros, os reômetros possuem alta sensibilidade e um ótimo controle de temperatura e da taxa de cisalhamento, o que proporciona resultados mais exatos. Além disso, os reômetros são equipamentos mais versáteis, permitindo a escolha de diferentes métodos de análise (tensão ou taxa de cisalhamento controlada), a realização de testes dinâmicos oscilatórios e possibilitando que várias medidas sejam feitas em um único teste (NASCIMENTO, 2007). Com isso, se mede a resistência do material ao escoamento (viscosidade) por meio da razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento (ACQUARONE, 1997). A partir deste ensaio, os fluidos podem ser classificados como Newtonianos ou não Newtonianos, de acordo com o ajuste de seu comportamento reológico a modelos matemáticos.

Neste trabalho serão efetuados testes de fluxo, com variação da tensão (τ) ou da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) durante um período, com temperatura constante para obtenção das curvas de fluxo e de viscosidade. Com o perfil das curvas, é possível caracterizar o tipo de fluido e obter

informações estruturais, além de servir como mecanismo de controle de processos e da qualidade de produtos. A tensão no ponto de escoamento (τ_0) pode ser calculada como a interseção da curva de fluxo ($\tau \times \gamma$) com o eixo da ordenada ($\gamma = 0$). Isto pode ser feito por meio de regressão linear ou utilizando-se outro modelo matemático que se ajuste melhor à curva experimental.

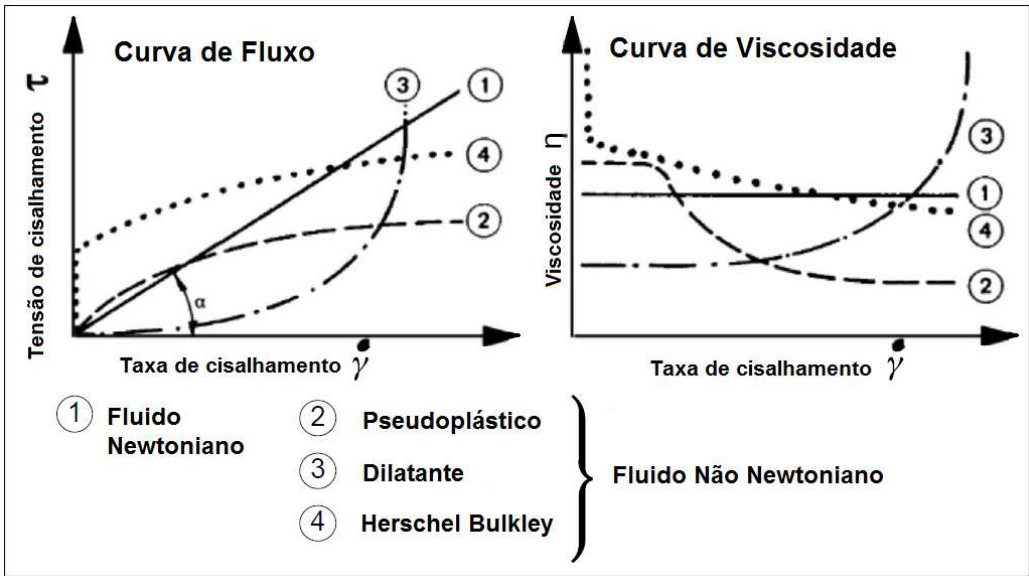
Os modelos matemáticos utilizados e as curvas para descrever o comportamento dos fluidos Newtonianos e não Newtonianos são mostrados na Tabela 8 e na Figura 17.

Tabela 8 - Representação dos modelos matemáticos para análise do comportamento dos fluidos Newtonianos e não Newtonianos

Newtoniano	Modelo de Potência	Modelo de Bingham	Modelo de Herschel Bulkley
$\tau = \eta \cdot \gamma$	$\tau = \eta_a \cdot \gamma^n$ $n > 1$ - fluido dilatante $n < 1$ - fluido pseudoplástico	$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \gamma$	$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \gamma^n$

* τ – tensão de cisalhamento; η – viscosidade dinâmica ou absoluta; γ – taxa de cisalhamento; η_a – viscosidade aparente; n – índice da Lei de Potência; τ_y – tensão residual; η_p – viscosidade plástica (medida da resistência interna ao fluxo de um plástico de Bingham).

Figura 17 – Representação gráfica dos comportamentos de alguns fluidos Newtoniano e não Newtonianos



(SCHRAMM, 1994)

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência das variáveis de síntese (proporção relativa de monômeros, presença de agente de transferência de cadeia e temperatura) no desempenho de terpolímeros derivados do dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e anidrido maleico, utilizados como melhoradores de índice de viscosidade em óleo básico parafínico SN-150.

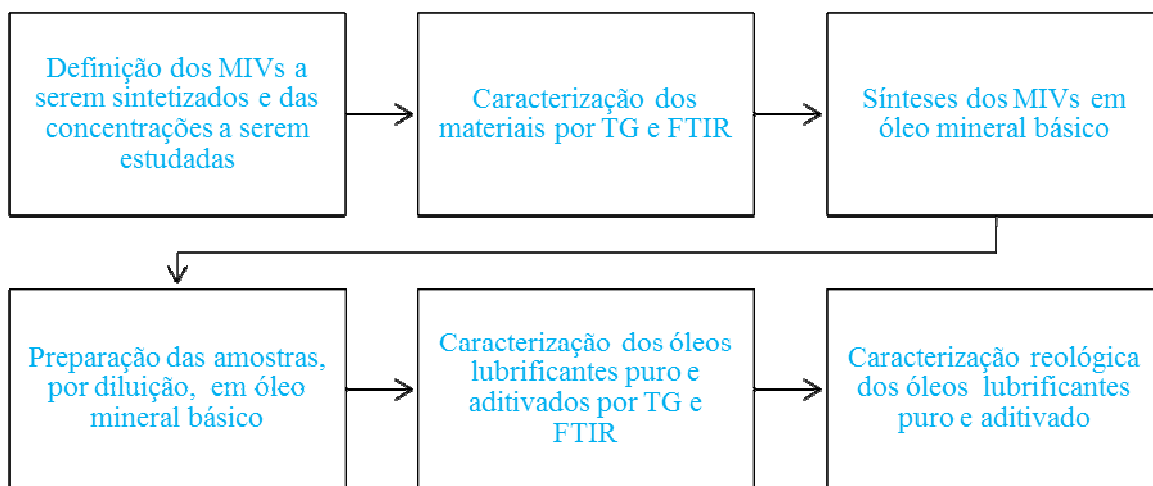
Os objetivos específicos são:

- Caracterização dos materiais por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG);
- Síntese de terpolímeros a partir dos monômeros dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e anidrido maleico em diferentes proporções relativas, utilizando-se como iniciador monofuncional o Luperox® TBEC e como agente de transferência de cadeia o dodecantiol, em duas temperaturas distintas: 100°C e 120°C;
- Caracterização dos óleos lubrificantes puro e aditivados por meio das técnicas de TG e FTIR, determinação das viscosidades cinemáticas a 40 e a 100°C e dos índices de viscosidade, testes de estabilidade ao cisalhamento e ensaios reológicos de fluxo em regime permanente
- Estabelecimento de correlações entre as variáveis de síntese e o desempenho dos terpolímeros como Melhoradores do Índice de Viscosidade.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para a consecução dos objetivos do presente trabalho está apresentada, de forma resumida, na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma da metodologia utilizada



4.1 DEFINIÇÃO DOS MIVS E DAS CONCENTRAÇÕES A SEREM ESTUDADAS

A partir dos resultados de trabalho anterior do Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros da UFMG (Oliveira, 2014), foram selecionados para este estudo, terpolímeros formados pelos monômeros dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e anidrido maleico. Como iniciador foi utilizado o Luperox® TBEC, e N-dodecantiol como agente de transferência de cadeia (ATC). As sínteses foram efetuadas em óleo mineral básico SN-150 da Petrobras, em temperaturas de 100 e 120°C. Na Tabela 9 estão sumariadas as condições experimentais utilizadas, no que concerne às concentrações relativas de monômeros, às concentrações de iniciador e de agente de transferência de cadeia e temperaturas de síntese.

Tabela 9 - Condições experimentais utilizadas nas sínteses dos MIVs. Tempo de síntese: 5 horas

Amostra	Concentração de Monômeros (% m.m ⁻¹)			Iniciador (% m.m ⁻¹)	ATC (% m.m ⁻¹)
	AM	DC	OC	LP	DD
A1	2	42	56	2	0
A2	3	42	55	2	0
A3	4	42	54	2	0
A4	2	45	53	2	0
A5	3	44	53	2	0
A6	4	43	53	2	0
Amostra	Concentração de Monômeros (% m.m ⁻¹)			Iniciador (% m.m ⁻¹)	ATC (% m.m ⁻¹)
	AM	DC	OC	LP	DD
A7	2	42	56	2	2
A8	3	42	55	2	2
A9	4	42	54	2	2
A10	2	45	53	2	2
A11	3	44	53	2	2
A12	4	43	53	2	2
Amostra	Concentração de Monômeros (% m.m ⁻¹)			Iniciador (% m.m ⁻¹)	ATC (% m.m ⁻¹)
	AM	DC	OC	LP	DD
B1	2	42	56	2	0
B2	3	42	55	2	0
B3	4	42	54	2	0
B4	2	45	53	2	0
B5	3	44	53	2	0
B6	4	43	53	2	0
Amostra	Concentração de Monômeros (% m.m ⁻¹)			Iniciador (% m.m ⁻¹)	ATC (% m.m ⁻¹)
	AM	DC	OC	LP	DD
B7	2	42	56	2	2
B8	3	42	55	2	2
B9	4	42	54	2	2
B10	2	45	53	2	2
B11	3	44	53	2	2
B12	4	43	53	2	2

Temperatura: 100°C

Temperatura: 120°C

AM - Anidrido Maleico; DC – Dodecilmetacrilato; OC – Octadecilmetacrilato; LP – Iniciador Luperox® TBEC; DD – Dodecantiol.

A seguir são detalhadas algumas informações relativas aos solvente e reagentes utilizados.

Óleo mineral SN-150 tipo parafínico neutro leve (PNL) da Petrobrás. Densidade $0,86 \text{ g.cm}^{-1}$, índice de viscosidade de 102 e viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C de 31,01 e 5,30 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Monômeros:

a) Anidrido maleico - Maleic anhydride Briquettes 99%

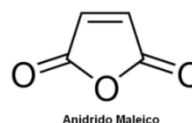
2,5-Furadione

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$

CAS: 108-31-6

MM: 98,06 g/mol

Sigma Aldrich Brasil Ltda



b) Dodecilmetacrilato

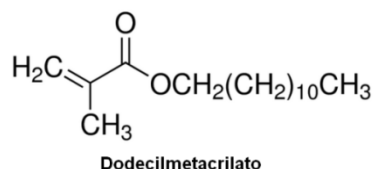
Lauryl methacrylate 96%

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$

CAS: 142-90-5

MM: 254,41 g/mol

Sigma Aldrich Brasil Ltda



c) Octadecilmetacrilato

Stearyl methacrylate

Grau técnico

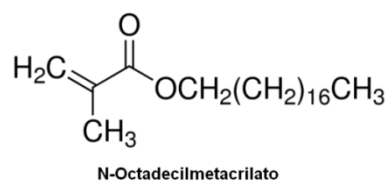
N-Octadecyl methacrylate

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$

CAS: 32360-05-7

MM: 338,58 g/mol

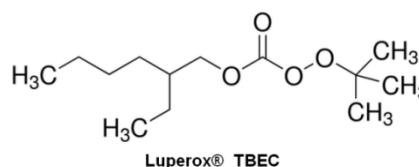
Sigma Aldrich Brasil Ltda



Iniciador: Luperox® TBEC

Tert-butilperoxi 2-etilhexil carbonato 95%

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$



CAS: 34443-12-4

MM: 246,34 g/mol

Sigma Aldrich Brasil Ltda

Agente de Transferência de Cadeia: N-dodecantiol

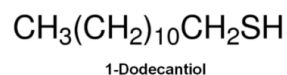
1-Dodecantiol $\geq 98\%$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$

CAS: 112-55-0

MM: 202,40 g/mol

Sigma Aldrich Brasil Ltda



4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR TG E FTIR

Para as análises termogravimétricas utilizou-se o equipamento Shimadzu TGA-50, com a seguinte programação: aquecimento de temperatura ambiente (20°C) até 500°C, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 50 mL.min⁻¹, em porta amostra de platina. A massa da amostra variou em torno de 5,00 mg. Utilizou-se a derivada (Dr/TG) para identificação da temperatura de degradação inicial e máxima. Na Figura 19 é mostrado o equipamento TGA utilizado.

Figura 19 - Equipamento Shimadzu TGA-50



Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , foram obtidos em espectrômetro FTIR modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher Scientific, no modo ATR, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado está mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Equipamento FTIR modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher SCIENTIFIC



4.3 SÍNTESE DOS TERPOLÍMEROS MELHORADORES DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE

Os terpolímeros foram obtidos em óleo mineral básico SN-150 por crescimento em cadeia, via radical livre, de acordo com as condições mostradas na Tabela 9. As sínteses foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio, em que o gás foi inserido por meio de uma mangueira conectada a um balão de fundo redondo, utilizando-se um agitador magnético para homogeneização e termômetro, imerso em banho de silicone em uma chapa aquecedora, de acordo com procedimento desenvolvido por OLIVEIRA (2014), conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Representação do sistema utilizado para síntese dos MIVs



4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as 24 amostras dos MIVs sintetizados foram diluídas a 5% m/m em óleo base SN-150 em chapa aquecedora com agitação por, aproximadamente, 30 minutos à 40°C.

.

4.5 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES PURO E ADITIVADOS

As viscosidades cinemáticas das amostras foram obtidas a 40°C e 100°C de acordo com a norma ASTM D445, com viscosímetros Cannon Fenske calibrados, em banho de silicone.

Os índices de viscosidade foram calculados de acordo com a norma ASTM D2270, a partir dos resultados obtidos no teste de viscosidade cinemática.

Os testes reológicos de fluxo em regime permanente foram realizados no reômetro AR-G2 da TA Instruments, mostrado na Figura 22. A tensão de cisalhamento foi variada entre 0 e 280 Pa nas temperaturas de 25°C e 100°C e observado o comportamento das curvas. Foi avaliado,

também, o comportamento do fluido com a variação linear da temperatura entre 25°C e 100°C nas tensões de 1 e 40 Pa.

Figura 22 - Equipamento reômetro AR-G2 da TA Instruments



O teste de estabilidade ao cisalhamento (Bomba Bosch) foi realizado de acordo com a norma ASTM D6278.

5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Neste item serão discutidos os resultados obtidos nas caracterizações físico-química e reométrica dos materiais estudados por meio de termogravimetria, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier, viscosidade cinemática, índice de viscosidade, testes de estabilidade ao cisalhamento, assim como os testes reométricos de ensaio de fluxo em regime permanente.

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BASE E ÓLEOS ADITIVADOS POR TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria possibilitou analisar a estabilidade térmica dos óleos puro e aditivados por meio da determinação das temperaturas de início (T_i) e de máxima degradação (T_{dmax}).

Nas Figuras 23 a 25 são mostradas, respectivamente, as curvas TG e DrTG do óleo puro e dos óleos aditivados em conjunto, para efeito de comparação. As curvas TG e DrTG de todas as amostras estudadas encontram-se no Anexo I.

Figura 23 – Curva TG/DrTG para o Óleo Puro

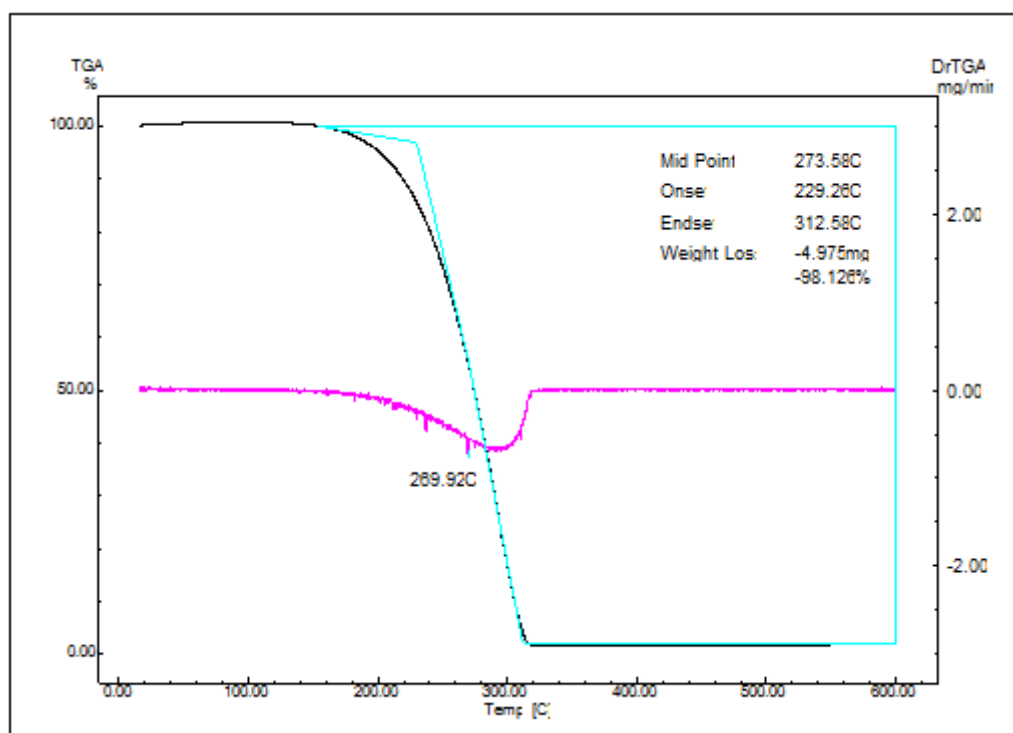


Figura 24 - Curva TG para os óleo puro e óleos aditivados (temperatura reacional de 100°C)

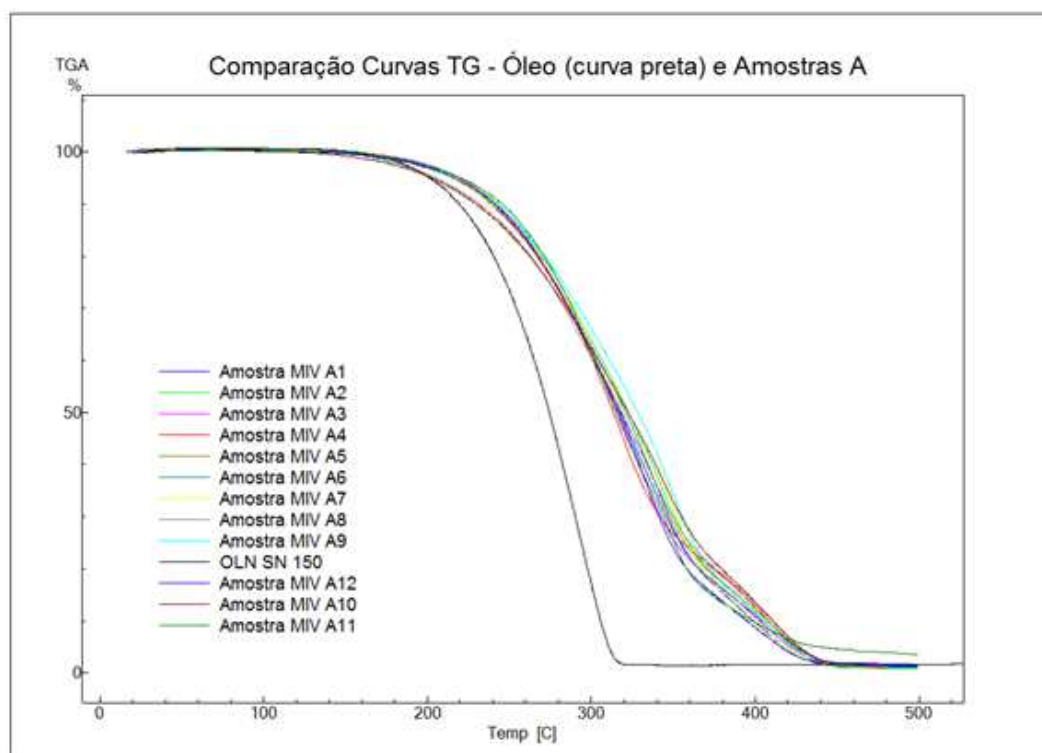
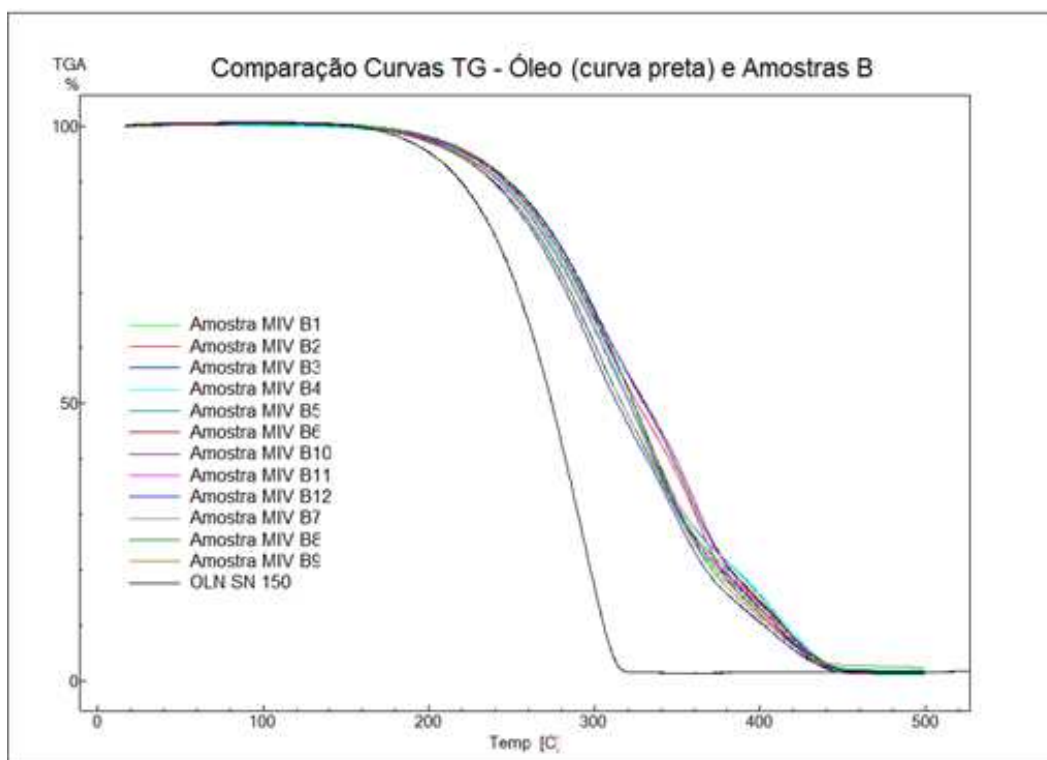


Figura 25 - Curva TG para os óleo puro e óleos aditivados (temperatura reacional de 120°C)



Observa-se que a degradação térmica do óleo puro se dá em apenas um estágio, enquanto nos óleos aditivados percebe-se um segundo evento de perda de massa em temperaturas mais elevadas, provavelmente associado à degradação dos MIVs.

Na Tabela 10 estão sumariadas as temperaturas iniciais (T_i), temperatura de máxima degradação (T_{max}) e perda da massa do óleo puro e dos óleos aditivados

Tabela 10 – Resultados de TG do óleo puro e dos óleos aditivados

Amostra	T_i (°C)	T_{max} (°C)	Perda de Massa (%)
Óleo SN-150	229	270	98
A1	256	328	99
A2	263	341	99
A3	256	318	98
A4	260	317	99
A5	238	290	99
A6	262	332	98
A7	274	299	99
A8	239	320	98
A9	269	340	99
A10	247	340	99
A11	249	330	97
A12	272	337	99
B1	245	330	99
B2	250	304	99
B3	238	282	99
B4	270	326	98
B5	241	304	98
B6	245	299	98
B7	257	339	98

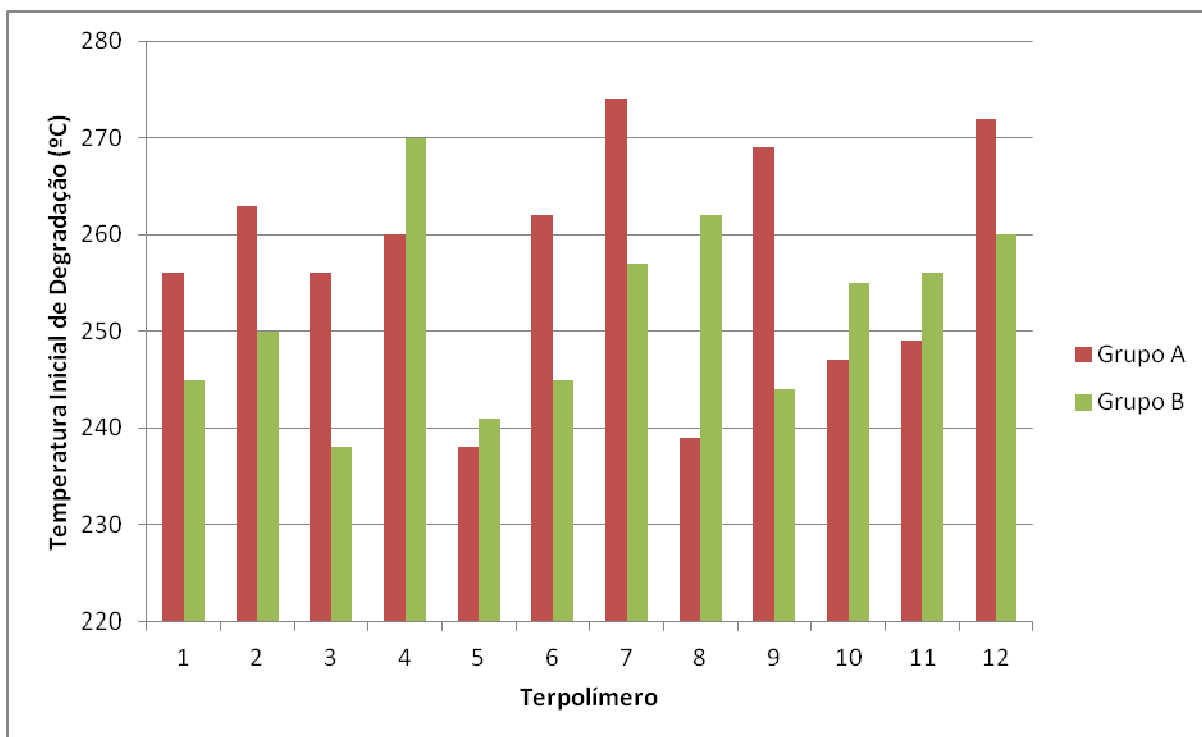
B8	262	326	98
B9	244	305	98
B10	255	317	99
B11	256	340	98
B12	260	319	99

Todas as amostras aditivadas apresentaram temperaturas iniciais de degradação acima da obtida para o óleo puro (229°C), sendo que a menor temperatura observada foi de 238°C e a maior temperatura, de 274°C. Portanto, é possível afirmar que a adição do aditivo polimérico estabiliza termicamente o óleo puro, que são adequados para a utilização em motores automotivos, cuja temperatura de trabalho é em torno de 150°C (ALMEIDA, 2012).

São relatados, na literatura, diversos trabalhos que avaliam o efeito do aumento da estabilidade térmica dos óleos aditivados pela adição de MIVs (LUCAS *et al.*, 2001). Dentre outros fatores, a estabilidade térmica de polímeros depende da massa molar da macromolécula, da estrutura, da força de suas ligações químicas e do número de ramificações. Adicionalmente, no caso de copolímeros, deve-se destacar a importância da ordem de incorporação dos monômeros, que, por sua vez, depende, também, das reatividades relativas destes, levando a produtos com diferentes estruturas.

Pela análise dos dados da Tabela 10 e da Figura 26 é possível perceber que, de uma maneira geral, as amostras do grupo A apresentaram um efeito de estabilização térmica do óleo, superior às do grupo B. Este efeito poderia ser atribuído à maior massa molar dos polímeros do grupo A. Neste caso, a síntese foi efetuada em temperatura inferior (100°C) àquela utilizada para as sínteses das amostras do grupo B (120°C). Esta diferença de temperatura poderia estar influenciando a constante de velocidade de decomposição do iniciador, sendo esta menor no primeiro caso, tendo como consequência um menor número de espécies reativas no sistema reacional, levando a polímeros de maior massa molar. JERBIC *et al* (2012) comprova em seus estudos a influência da temperatura na decomposição do iniciador, que quanto maior a temperatura, mais rápida é essa decomposição, interferindo diretamente na formação do MIV.

Figura 26 – Comparativo das temperaturas iniciais de degradação entre os terpolímeros de mesma composição



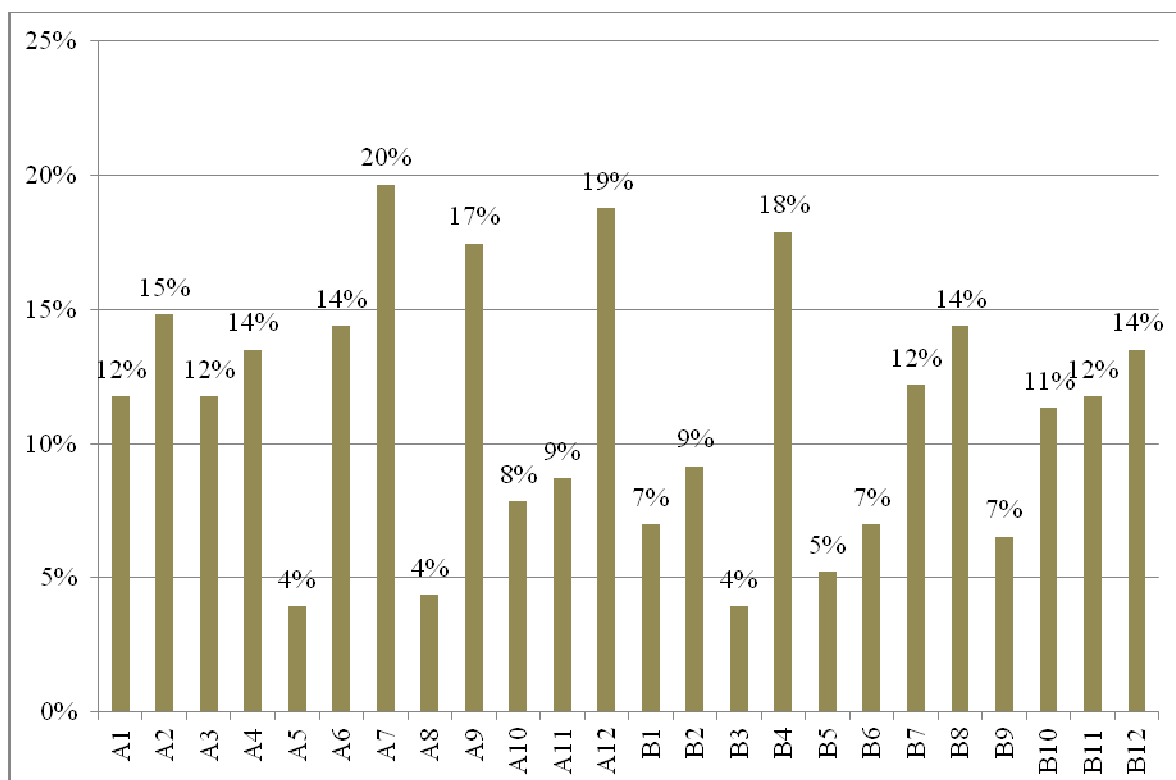
Com relação à presença do agente de transferência de cadeia (ATC), no caso do grupo B, percebe-se que, exceto para o par B4 e B10, todas as outras amostras exibiram maior efeito de estabilização térmica do óleo aditivado quando foi utilizado o ATC. É sabido que a presença do agente de transferência de cadeia reduz a massa molar do polímero, entretanto diminui significativamente, o grau de polidispersão (GP). Neste caso, a diminuição do GP poderia estar favorecendo a organização das moléculas poliméricas, que se comportariam como “regiões cristalinas”, estabilizando termicamente o sistema. Resultado semelhante foi obtido por OLIVEIRA (2014) pela comparação das temperaturas de máxima degradação em sistema semelhante ao estudado nesse trabalho. Para as amostras do grupo A não foi verificado uma regularidade de comportamento.

O aumento da concentração do anidrido maleico (AM) não alterou de forma significativa e sistemática a estabilidade térmica dos sistemas, diferentemente dos resultados encontrados por OLIVEIRA (2014). Este fato pode estar associado à pequena quantidade do AM em relação aos monômeros alquilmetacrilatos, assim como a pequena diferença de concentrações utilizadas (2, 3 e 4% m/m).

As amostras em pares A4 e A6, A10 e A12, há redução da concentração do dodecilmetacrilato e consequentemente maior proporção do octadecilmetacrilato, apresentaram aumento da temperatura de degradação. Em contrapartida, percebeu-se no sistema A7 e A9, em que há menor proporção do octadecilmetacrilato, houve redução da temperatura inicial de degradação. É possível pressupor que há um efeito significativo da concentração do octadecilmetacrilato sobre a estabilidade térmica do sistema. Provavelmente, a presença deste monômero, de cadeia mais longa comparativamente ao dodecilmetacrilato, altera propriedades importantes dos polímeros, sendo que a sua presença pode conferir maior estabilidade térmica aos mesmos. Esse comportamento poderia ser atribuído à sua elevada massa molar que, conforme é discutido anteriormente, promovem a estabilização térmica dos sistemas.

Na Figura 27 é mostrado um comparativo dos aumentos percentuais das temperaturas de início de degradação cada amostra sintetizada, em relação ao óleo puro.

Figura 27 – Comparativo de Ganhos Percentuais nas temperaturas Iniciais de degradação das amostras estudadas em relação ao óleo puro (%)



5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS, ÓLEO BASE E ÓLEOS ADITIVADOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras dos óleos puro e aditivado, assim como os monômeros utilizados nas sínteses foram caracterizadas qualitativamente por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier. Foram identificadas bandas características dos materiais e aquelas que confirmam a formação dos polímeros utilizados como MIVs. Os trinta espectros relativos às amostras estudadas são apresentados no Anexo 2.

Como pode ser visto na Figura 28, o espectro relativo ao óleo puro apresenta uma banda em em torno de 2.800 cm^{-1} a 3.000 cm^{-1} , característica de vibrações de hidrocarbonetos, ligações C-H. Uma análise comparativa deste espectro com a biblioteca de espectros do equipamento 6700 da Thermo Fisher SCIENTIFIC utilizado neste trabalho (Figura 29) mostra que o óleo básico SN-150 é de base parafínica.

Figura 28 - Espectro de FTIR do Óleo Mineral Parafínico SN-150

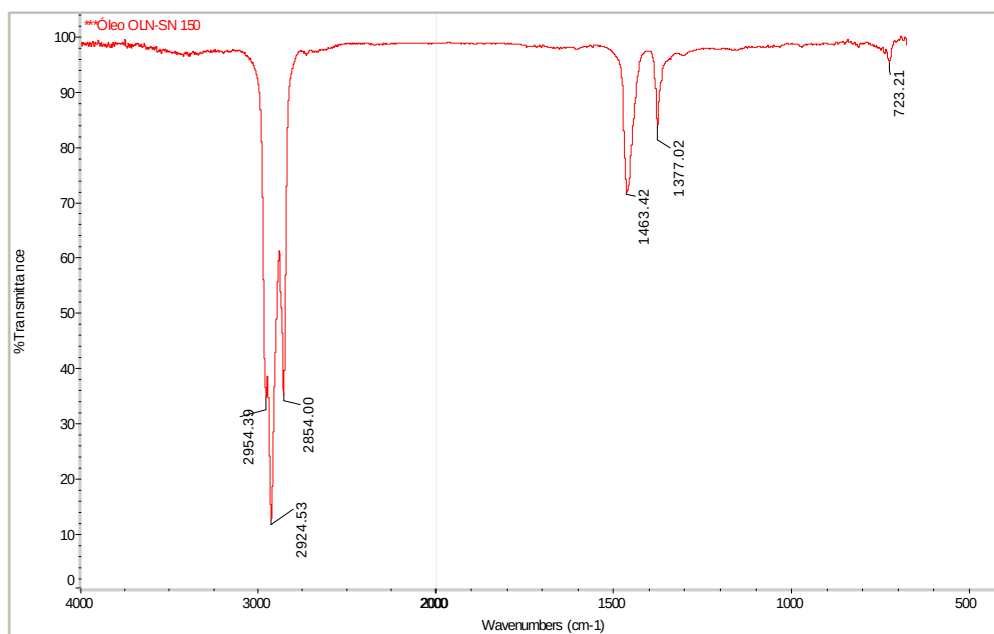
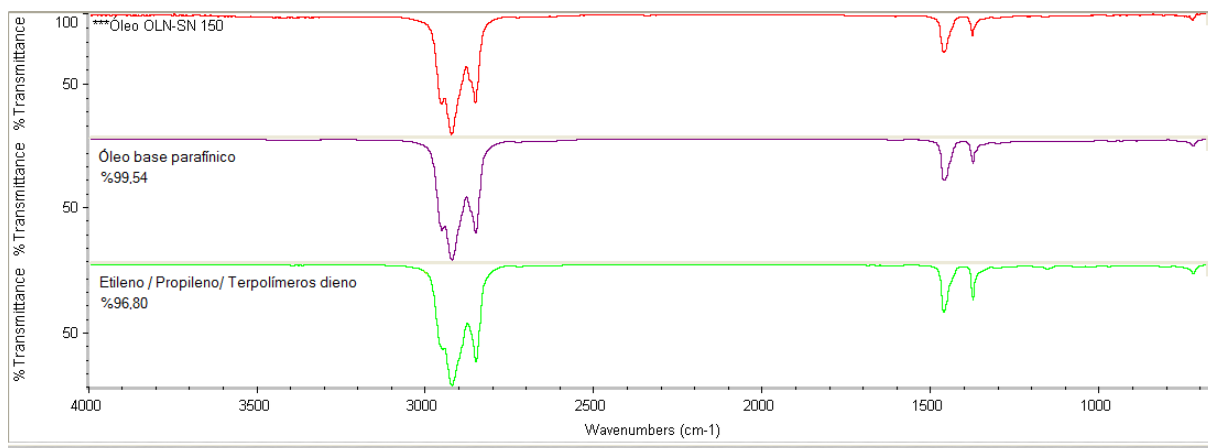


Figura 29 – Espectros de FTIR comparativos da composição do óleo base



Nas Figuras 30 e 31 são observadas os espectros de FTIR do dodecilmetacrilato e octadecilmetacrilato.

Figura 30 - Espectro do FTIR do dodecilmetacrilato

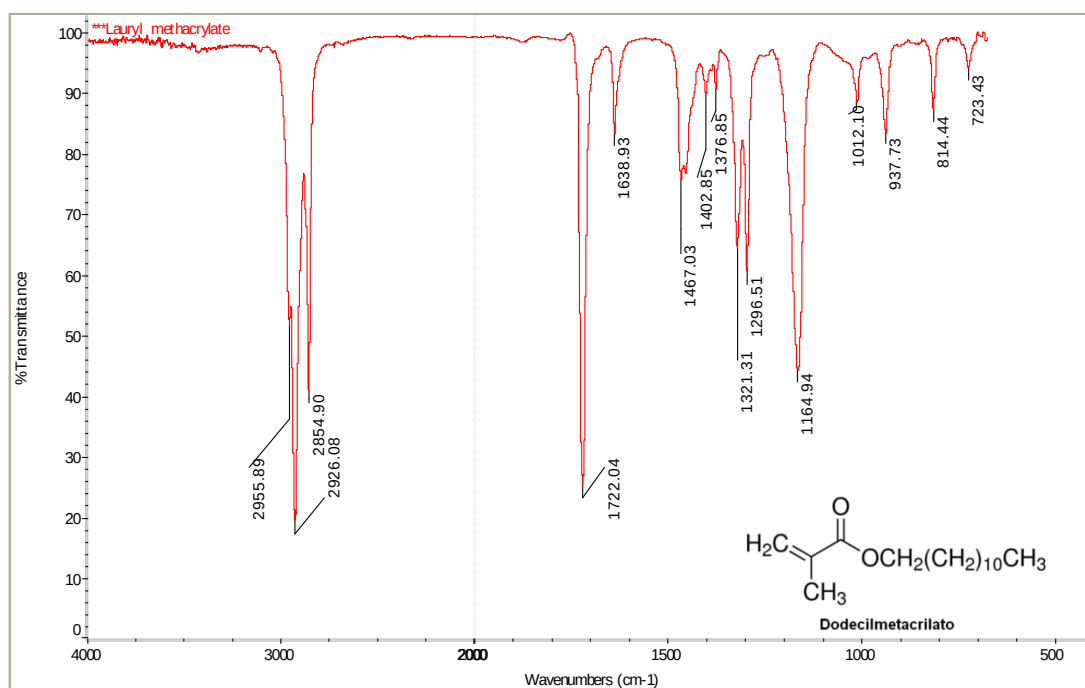
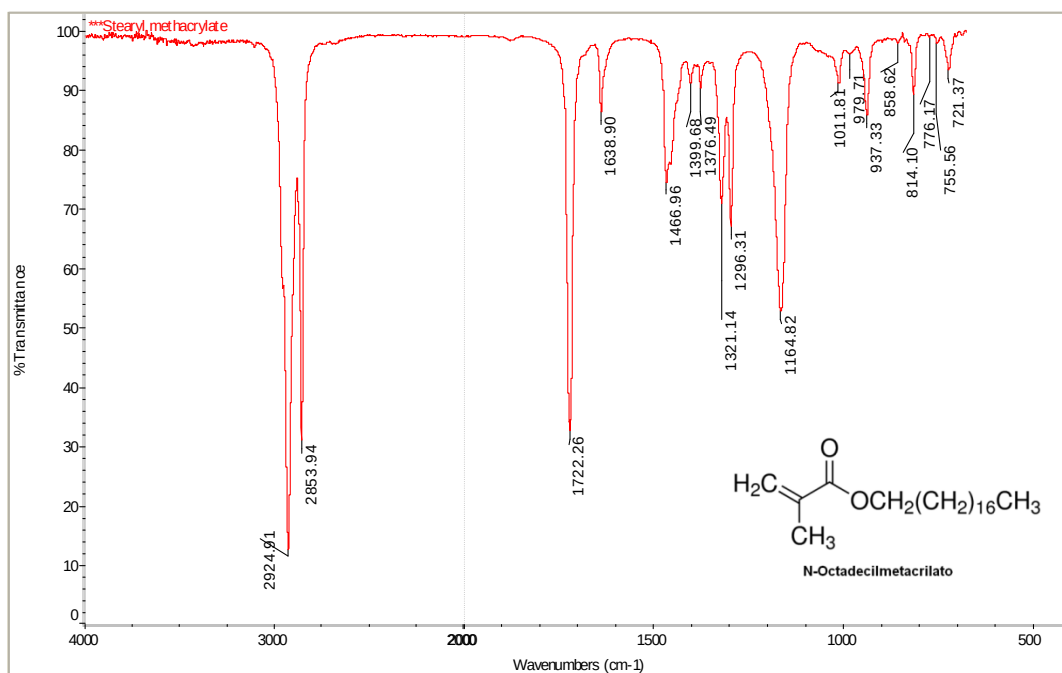


Figura 31 – Espectro de FTIR do octadecilmetacrilato



Em ambos espectros podem ser observadas bandas relativas aos modos vibracionais em comprimentos de onda coincidentes, uma vez que ambos são da mesma classe de compostos. As vibrações características e os respectivos números de onda estão listados na Tabela 11.

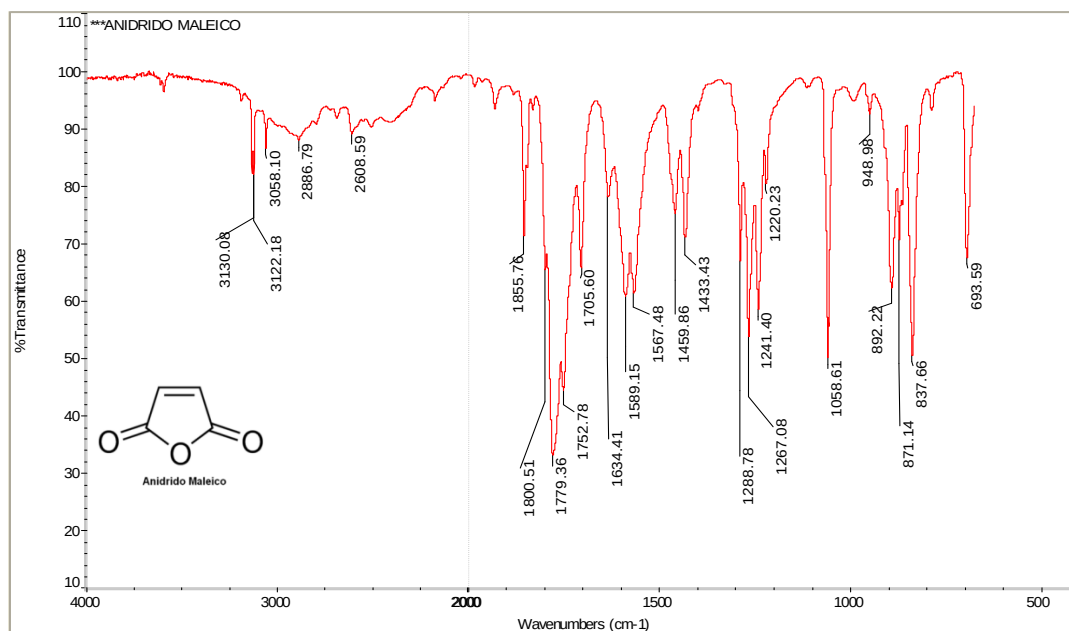
Tabela 11 – Atribuição das bandas características do octadecilmetacrilato e do dodecilmetacrilato

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição da Vibração
Octadecilmetacrilato	Dodecilmetacrilato	
2925	2926	Deformação axial assimétrica C-H (CH ₂)
2854	2855	Deformação axial simétrica C-H (CH ₂)
1722	1722	Deformação axial C=O
1639	1639	Deformação axial C=C
1467	1467	Deformação angular simétrica no plano C-H (CH ₂)
1377	1377	Deformação angular simétrica C-H (CH ₃)
1321	1321	Deformação angular simétrica fora do plano C-H (CH ₂)
1296	1297	Deformação axial assimétrica C-C(=O)-O
1165	1165	Deformação axial assimétrica C-O
1012	1012	Deformação axial O-C-C álcool primário
937	938	Deformação axial O-C-C álcool primário
814	814	Deformação angular simétrica fora do plano C-H (=CH ₂)
721	723	Deformação angular assimétrica C-H (CH ₂)

Fonte: SILVERSTEIN, 2007

Na Figura 32 é mostrado o espectro de FTIR do anidrido maleico.

Figura 32 - Espectro de FTIR do anidrido maleico



Verifica-se, para o anidrido maleico puro a presença de banda característica na região de 1779 cm^{-1} , vibração referente à deformação axial da carbonila. Pode ser verificada, também, uma banda na região em 1705 cm^{-1} , característica da deformação axial da carbonila de ácido carboxílico, resultante da hidrólise ao ar do anidrido que é termicamente reversível. A deformação axial cíclica da ligação dupla do anel apresenta-se no comprimento de onda em 1634 cm^{-1} .

Os espectros dos óleos aditivados dos grupos A e B sintetizados a 100 e 120°C são mostrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 – Espectros de FTIR das amostras aditivadas à 100°C

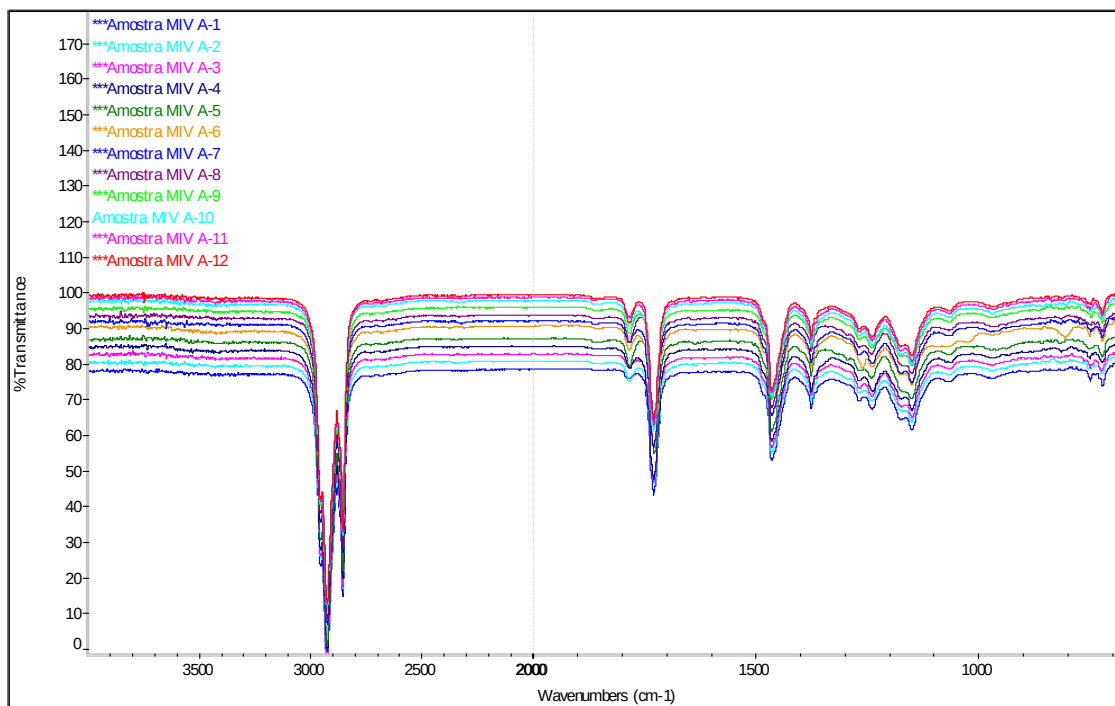
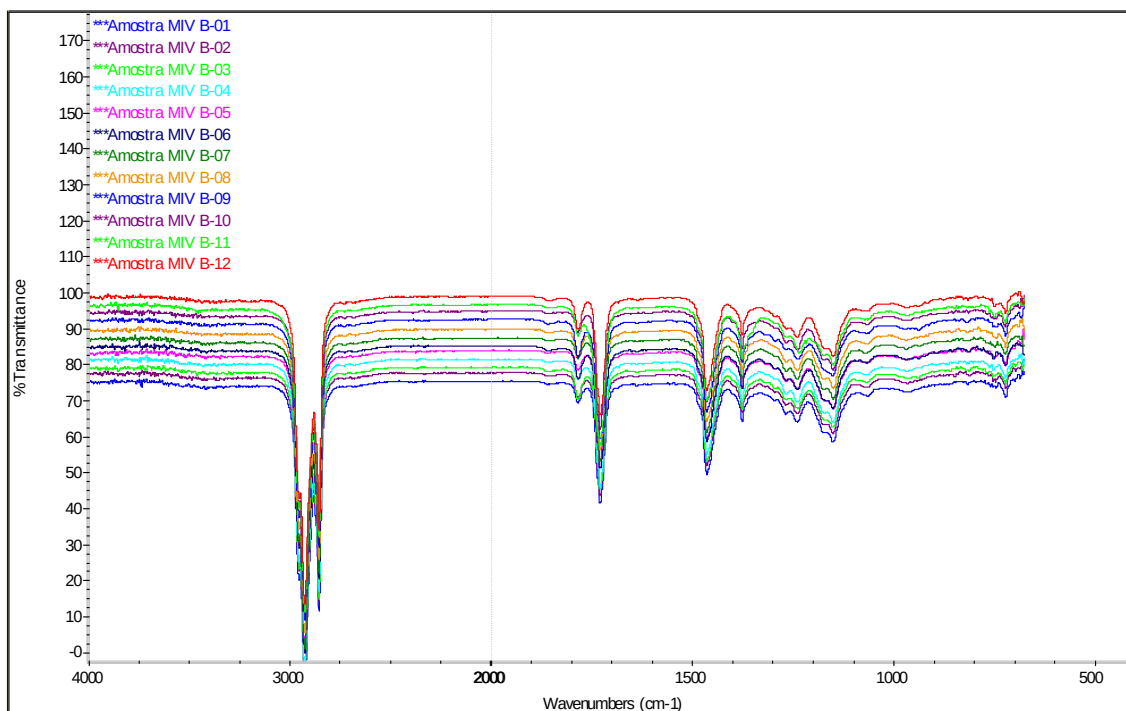


Figura 34 – Espectros de FTIR das amostras aditivadas à 120°C



As principais bandas identificadas estão sumariadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Deformações das Amostras aditivadas

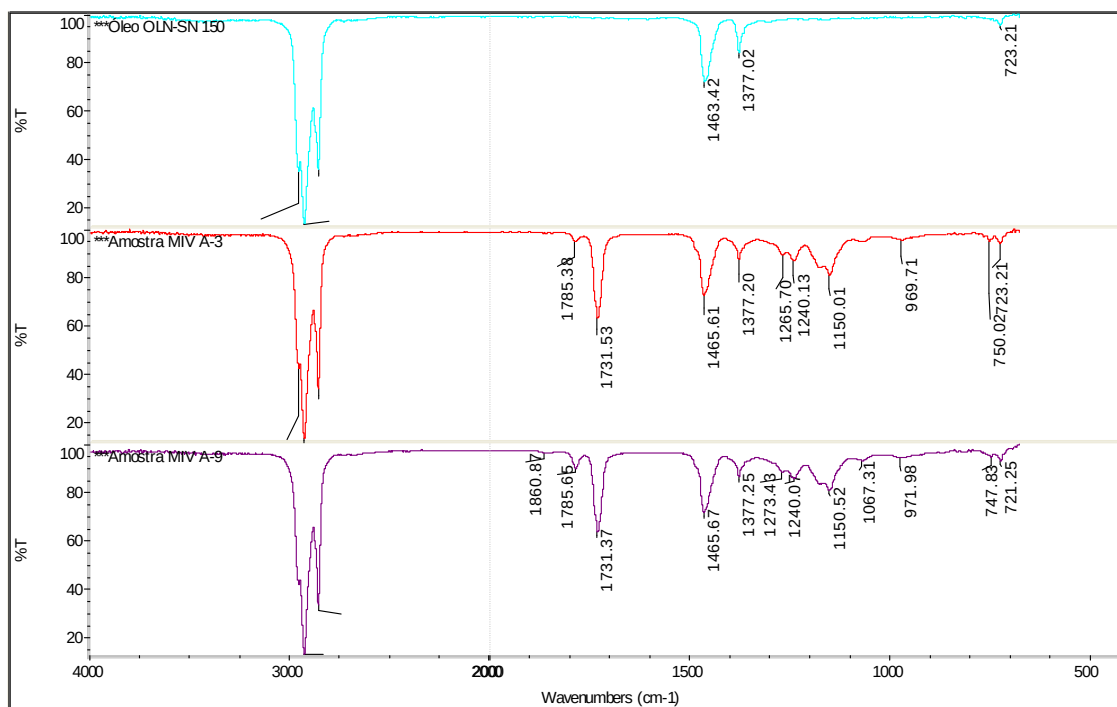
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição da Vibração
2925	Deformação axial assimétrica C-H (CH_2)
2854	Deformação axial simétrica C-H (CH_2)
1785	Deformação axial C=O
1731	Deformação axial C=O
1466	Deformação angular simétrica no plano C-H (CH_2)
1377	Deformação angular simétrica C-H (CH_3)
1240	Deformação axial assimétrica C-C(=O)-O
1150	Deformação axial assimétrica C-O-C
721	Deformação angular assimétrica C-H (CH_2)

Fonte: SILVERSTEIN, 2007

A síntese dos terpolímeros pôde ser confirmada pela ausência das insaturações C=C do octadecilmetacrilato, do dodecilmetacrilato em 1639 cm^{-1} , e em 1634 cm^{-1} do anidrido maleico, presente nos monômeros puros. A deformação deformação axial C=O do anidrido maleico em 1779 cm^{-1} é deslocada devido a ausência da dupla ligação na molécula que promove essa diferença. As bandas identificadas são características de polimetacrilatos, com exceção da deformação em 1785 cm^{-1} , que é característico do anidrido maleico.

Observa-se também que o perfil constitucional independe do agente de transferência de cadeia conforme Figura 35. Como se pode observar nos espectros, os sistemas A3 (representando amostras sem adição de ATC) e A9 (representando as amostras com adição de ATC) apresentam basicamente as mesmas deformações, indicando qualitativamente que as composições são similares.

Figura 35 – Espectros de FTIR do Óleo Puro, da Amostra A3 sem agente de transferência de cadeia e A9 com agente de transferência de cadeia (dodecantiol)



5.3 RESULTADOS DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA E ÍNDICE DE VISCOSIDADE

Os resultados das medidas de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C e dos IVs são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores das Viscosidades Cinemáticas e Índices de Viscosidade

Amostra	Viscosidade Cinem.à 40 °C (cSt)	Viscosidade Cinem.à 100 °C (cSt)	Índice de Viscosidade
Óleo puro	31,0	5,2	102
A1	61,7	10,8	168
A2	48,6	8,4	150
A3	52,8	9,1	156
A4	58,0	10,1	164
A5	38,0	6,5	124
A6	50,2	8,8	156
A7	47,9	8,2	148
A8	37,7	6,4	124
A9	47,6	8,3	151

A10	45,8	7,9	144
A11	48,1	8,3	151
A12	48,4	8,4	154
B1	40,2	6,9	132
B2	40,0	6,9	133
B3	39,6	6,8	133
B4	39,4	6,7	129
B5	37,7	6,4	123
B6	37,7	6,4	124
B7	39,1	6,7	128
B8	40,6	7,0	134
B9	36,0	6,1	120
B10	40,2	6,9	131
B11	40,6	7,0	133
B12	37,7	6,4	124

Para todos os sistemas sintetizados, houve aumento das viscosidades cinemáticas a 40 e a 100°C em relação ao óleo puro, evidenciando a capacidade de espessamento dos MIVs, sendo este comportamento mais evidente nas amostras do grupo A (Tabela 13, Figuras 36 e 37).

Adicionalmente, verificou-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, comportamento típico de um sistema solúvel. Sabe-se que em um “bom” solvente, as cadeias poliméricas possuem boa afinidade com o solvente, se encontrando em um estado “desenovelado”. Um aumento da temperatura causará um enfraquecimento nas ligações polímero-solvente, possibilitando um aumento das interações intra e intermoleculares, resultando em um enovelamento das moléculas poliméricas, com a consequente redução da viscosidade. No caso de um solvente “pobre”, que possui baixa afinidade com o solvente, o comportamento é oposto, isto é, a viscosidade aumentará com o aumento da temperatura. Neste caso, com a elevação da temperatura, a força das interações intra e intermoleculares diminuirá, acarretando um aumento no volume hidrodinâmico das moléculas poliméricas e, também, da viscosidade.

Esse comportamento é percebido por diversos autores. MORGAN *et al.* (2010) retratam a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura em “bons” solventes e afirmam que a inserção de pequenas quantidades de melhoradores do índice de viscosidade em óleos lubrificantes são capazes de reduzir eficazmente essa variação em virtude do seu poder espessante. MIHALJUS-SKLEPIC *et al.* (2008) também afirmam o comportamento citando a mudança da viscosidade com as alterações da temperatura. Eles apontam que a temperatura mais elevada reduz a viscosidade do fluido. Em um outro exemplo, COVITCH e TRICKETT (2015) descrevem o comportamento dos polímeros nos chamados solventes “pobres”, relatando as interações atrativas entre os próprios segmentos de polímero. Contrariamente, nos “bons” solventes forças repulsivas entre segmentos de polímero são predominantes resultando numa expansão das cadeias. Quando a temperatura aumenta, as forças repulsivas entre os polímeros e o solvente tornam-se mais eficazes, reduzindo a viscosidade.

Percebe-se grande influência da temperatura de síntese nas viscosidades dos óleos aditivados. As amostras do grupo A apresentaram viscosidade consideravelmente superiores em relação ao grupo B. Esse comportamento pode ser atribuído ao diferente comportamento do iniciador frente a essa variável. Conforme estudos de JERBIC e colaboradores (2012), temperaturas mais altas aceleram a decomposição do iniciador, formando MIVs de cadeias de menores massas molares com conseqüente menores viscosidades cinemáticas.

Para as amostras do grupo A constatou-se que a adição do agente de transferência de cadeia provocou uma diminuição da capacidade de espessamento do MIV, corroborando a hipótese de a presença dele levou a sistemas cujas massas molares são menores. JUKIC e colaboradores (2007) relataram que a presença do agente de transferência de cadeia proporciona a diminuição da viscosidade de óleos aditivados com terpolímeros de alquila. Segundo os autores, a diminuição da viscosidade é decorrente do decréscimo das massas molares, uma vez que as cadeias poliméricas são terminadas, mesmo com baixo número de monômeros incorporados.

Observa-se concomitantemente que o aumento da concentração do anidrido maleico promove uma diminuição da viscosidade nas amostras em que não houve adição do agente de transferência de cadeia, sintetizadas à 100°C, grupo A. As amostras com 2% m/m de anidrido maleico (amostras A1 e A4) apresentaram viscosidades cinemáticas elevadas comparando

com as amostras com concentração de 4% m/m (amostras A3 e A6). Isso pode ser atribuído às menores massas molares dos MIVs com maior concentração do anidrido, pois as cadeias do composto são consideravelmente menores.

A redução da viscosidade cinemática nas composições com maiores concentrações de anidrido maleico também foi percebido nos estudos de OLIVEIRA (2014). Em sua pesquisa ela relata um menor espessamento dos óleos lubrificantes aditivados com maiores concentrações deste comonômero. JANOVIC *et al.* (2009) também observaram que o aumento do anidrido maleico inserido na composição do MIV reduz sua massa molar e como consequência menores viscosidades.

Figura 36 – Comparativo das viscosidades cinemáticas a 40°C dos óleos aditivados

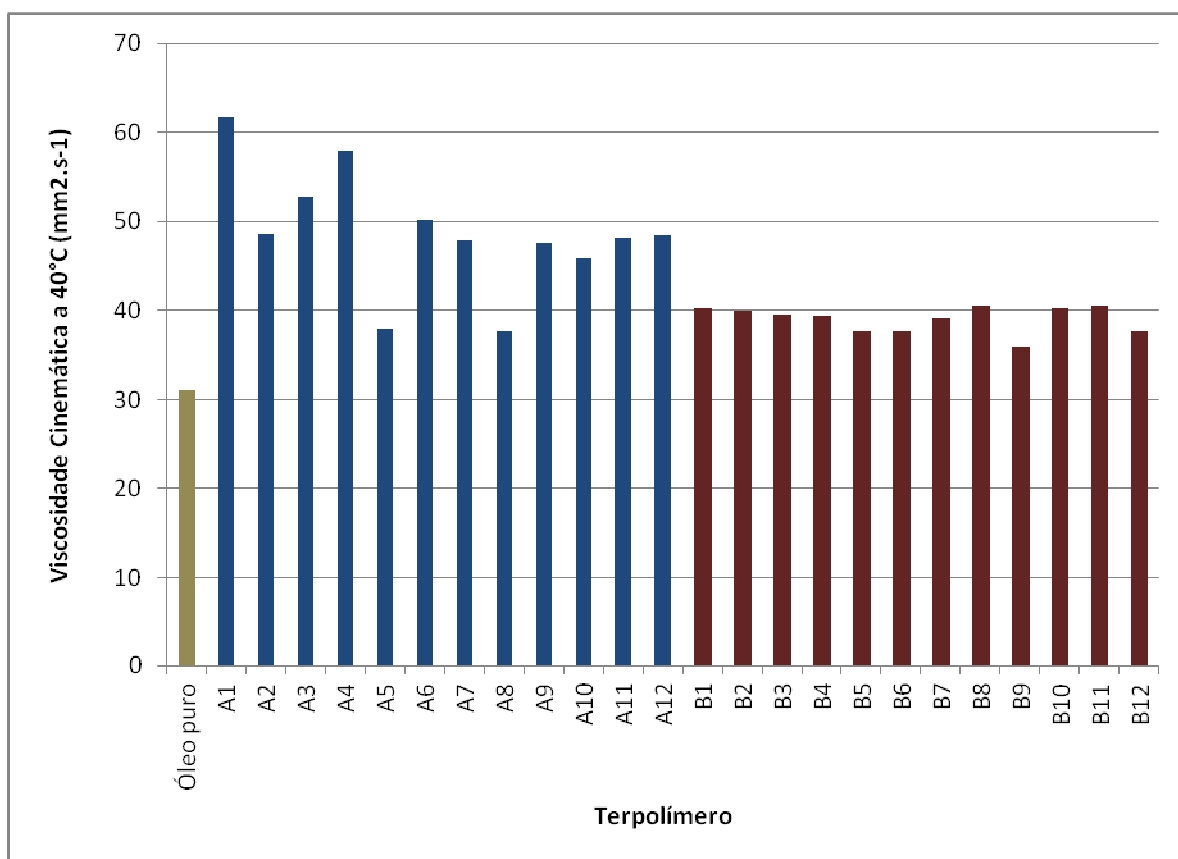
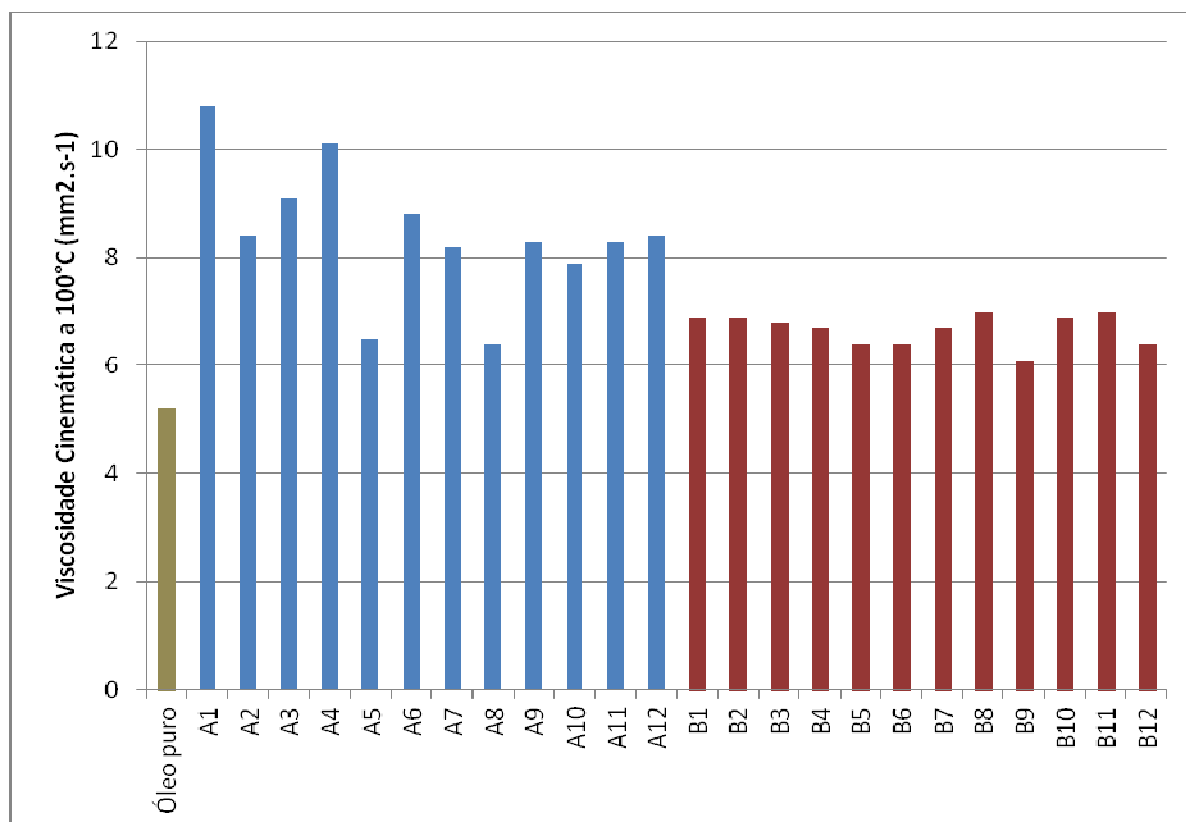
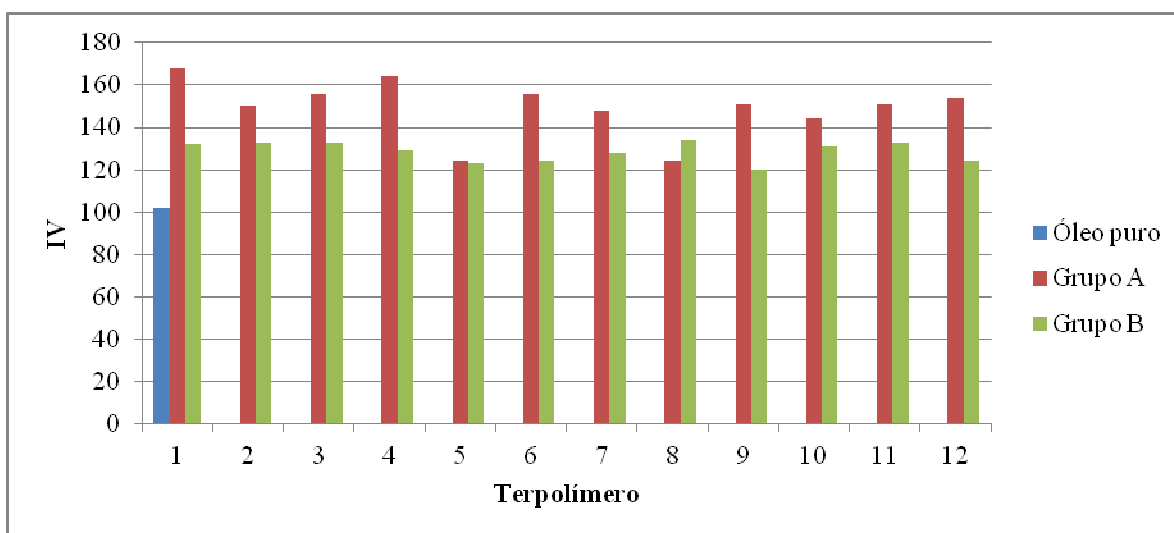


Figura 37 – Comparativo das viscosidades cinemáticas a 100°C dos óleos aditivados e óleo puro



Na Tabela 13 e na Figura 38 são mostrados os valores dos IVs para os sistemas estudados.

Figura 38 - Comparativo dos IVs do óleo puro e dos óleos aditivados



Para todos os óleos aditivados foi observado um aumento nos IVs em relação ao óleo puro (IV=102), conforme esperado para um polímero melhorador do índice de viscosidade. Os óleos aditivados com as amostras do grupo A exibiram valores elevados de IV, superiores

àqueles do grupo B, corroborando a hipótese de que as amostras sintetizadas em temperatura menor possuem maior massa molar (Tabela 13 e Figura 38). Análise similar, considerando a influência do mesmo parâmetro (massa molar) sobre a eficiência dos MIVs, pode ser feita para se explicar os valores de IV encontrados nos sistemas sintetizados com o ATC.

Verificam-se, de forma geral, para as amostras do grupo A, IVs mais elevados para as composições com menores teores de anidrido maleico. Resultados semelhantes foram obtidos por OLIVEIRA (2014), segundo a qual um aumento da concentração do anidrido maleico na composição do aditivo promove a diminuição do IV, independentemente da presença de agente de transferência de cadeia.

5.4 RESULTADOS DO TESTE DE ESTABILIDADE AO CISALHAMENTO

Os índices de viscosidades antes e após o teste de estabilidade ao cisalhamento são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados do IV antes e após teste de estabilidade ao cisalhamento

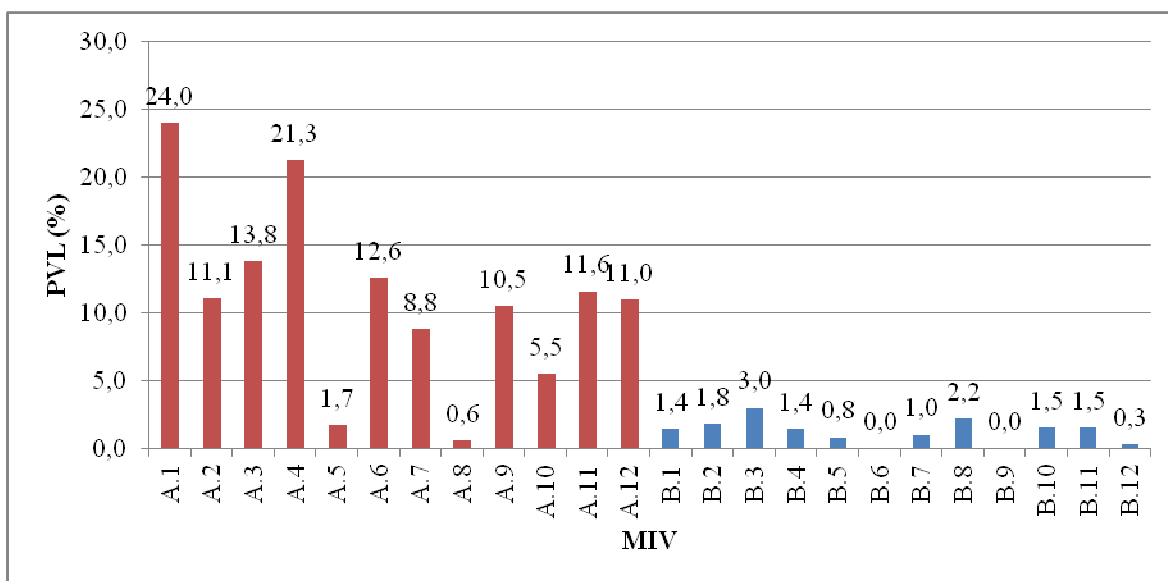
MIV	IV antes	IV depois	MIV	IV antes	IV depois
Óleo SN-150	102	101	-		
A1	168	146	A7	146	138
A2	150	140	A8	123	123
A3	156	143	A9	150	137
A4	167	136	A10	144	137
A5	126	122	A11	151	139
A6	158	145	A12	153	143
MIV	IV antes	IV depois	MIV	IV antes	IV depois
B1	133	129	B7	126	125
B2	132	130	B8	132	129
B3	133	129	B9	120	118
B4	127	126	B10	128	128
B5	123	120	B11	131	130
B6	123	124	B12	127	123

As perdas permanentes de viscosidade (PVL) foram calculados conforme ASTM D 6278. Os resultados, em termos de variação percentual, são mostrados na Figura 39. Na Tabela 15 estão tabulados os valores dos IVs e das perdas permanentes de viscosidade dos óleos lubrificantes aditivados com os MIVs sintetizados.

Tabela 15 - Índice de viscosidade (IV) e perda permanente de viscosidade (PVL) dos óleos lubrificantes aditivados com os MIVs sintetizados

MIV	IV	PVL (%)	MIV	IV	PVL(%)
Óleo SN-150	102	----			
A1	168	24,0	A7	146	8,8
A2	150	11,1	A8	123	0,6
A3	156	13,8	A9	150	10,5
A4	167	21,3	A10	144	5,5
A5	126	1,7	A11	151	11,6
A6	158	12,6	A12	153	11,0
MIV	IV	PVL(%)	MIV	IV	PVL(%)
B1	133	1,4	B7	126	1,0
B2	132	1,8	B8	132	2,2
B3	133	3,0	B9	120	0,0
B4	127	1,4	B10	128	1,5
B5	123	0,8	B11	131	1,5
B6	123	0,0	B12	127	0,3

Figura 39 - Resultados dos cálculos da perda permanente de viscosidade



Observa-se que os MIVs do grupo A apresentaram valores elevados para os IVs, mesmo após os testes de cisalhamento. Em termos de variação percentual entre os IVs finais e iniciais, as amostras do grupo A exibiram valores maiores do que os do grupo B. Isto significa que as amostras daquele grupo são mais susceptíveis ao cisalhamento, corroborando a hipótese de possuírem maior massa molar.

OLIVEIRA (2014) apresenta resultados de estabilidade ao cisalhamento bastante promissores. Melhoradores do índice de viscosidade utilizando o anidrido maleico como terceiro comonômero, obtiveram baixos percentuais de cisalhamento, corroborando com os resultados encontrados.

Ressalte-se as baixas perdas por cisalhamento encontradas para as amostras do grupo B. Apesar de essas amostras apresentarem menores IVs iniciais, é relevante o fato delas serem resistentes ao cisalhamento, conservando IVs finais quase invariantes.

Como já comentado, menores valores de PVL são características muito importantes para o bom desempenho dos óleos lubrificantes automotivos. Pode-se observar, também, que as amostras sintetizadas com a adição do agente de transferência de cadeia apresentaram menores perdas, como reflexo da presença de cadeias poliméricas com menores massas molares.

5.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS REOLÓGICOS DE FLUXO EM REGIME PERMANENTE

Os ensaios reológicos de fluxo em regime permanente serão apresentados em duas partes:

- Ensaios reológicos com variação linear da tensão de cisalhamento de 0 a 280 Pa nas temperaturas de 25 e 100°C;
- Ensaios reológicos com variação linear da temperatura de 25 a 100°C nas tensões de 1 e 40 Pa.

5.5.1 *Resultados dos ensaios reológicos de fluxo em regime permanente com variação linear da tensão de cisalhamento.*

As curvas obtidas nos ensaios de fluxo em regime permanente (*Steady State Flow*) foram realizadas nas temperaturas de 25°C e 100°C entre as tensões de cisalhamento de 0 a 280 Pa, programadas no equipamento. Nas Figuras 40 a 43 são mostradas as curvas de viscosidade dinâmica *versus* tensão de cisalhamento para as amostras sintetizadas.

Figura 40 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 25°C para as amostras do grupo A

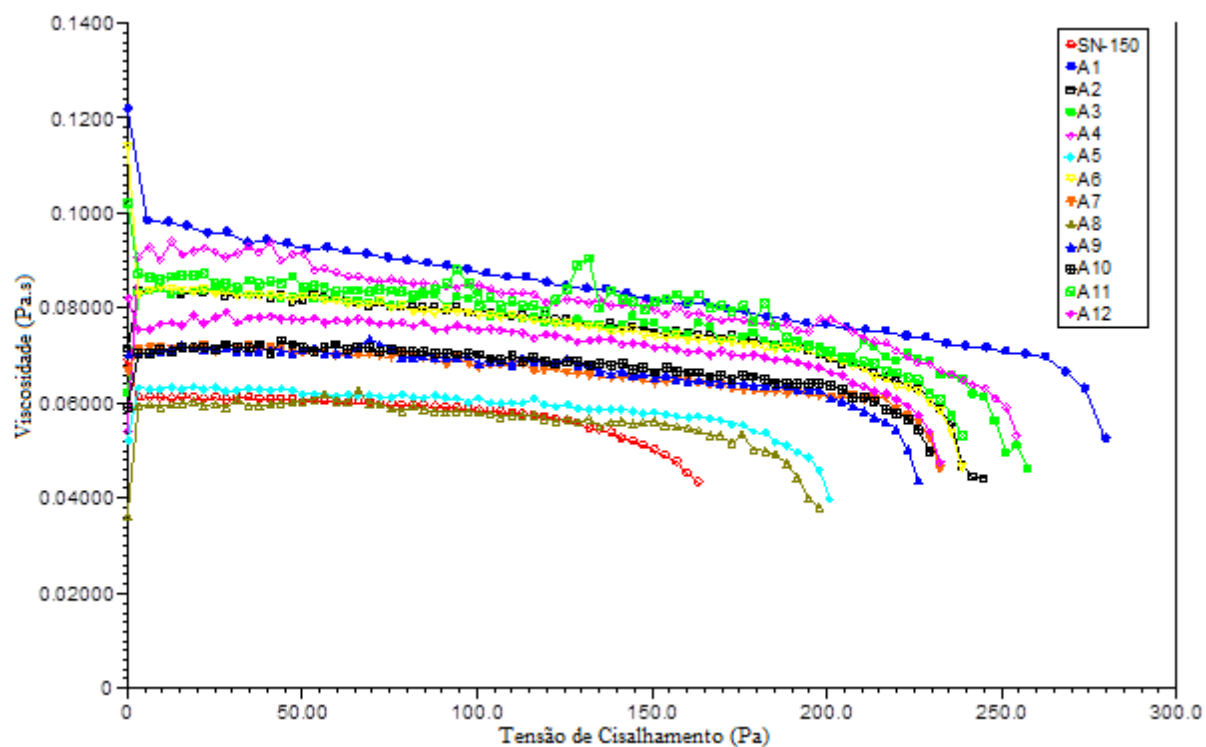


Figura 41 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 25°C para as amostras do grupo B

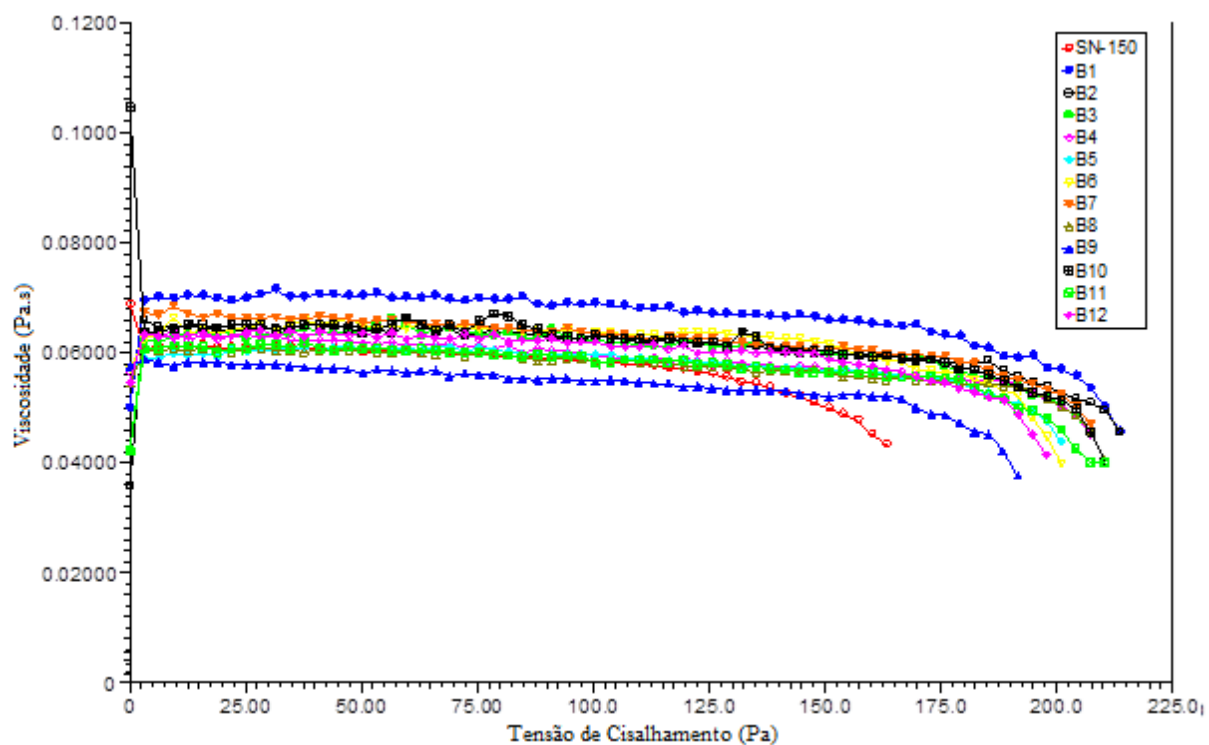


Figura 42 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 100°C para as amostras do grupo A

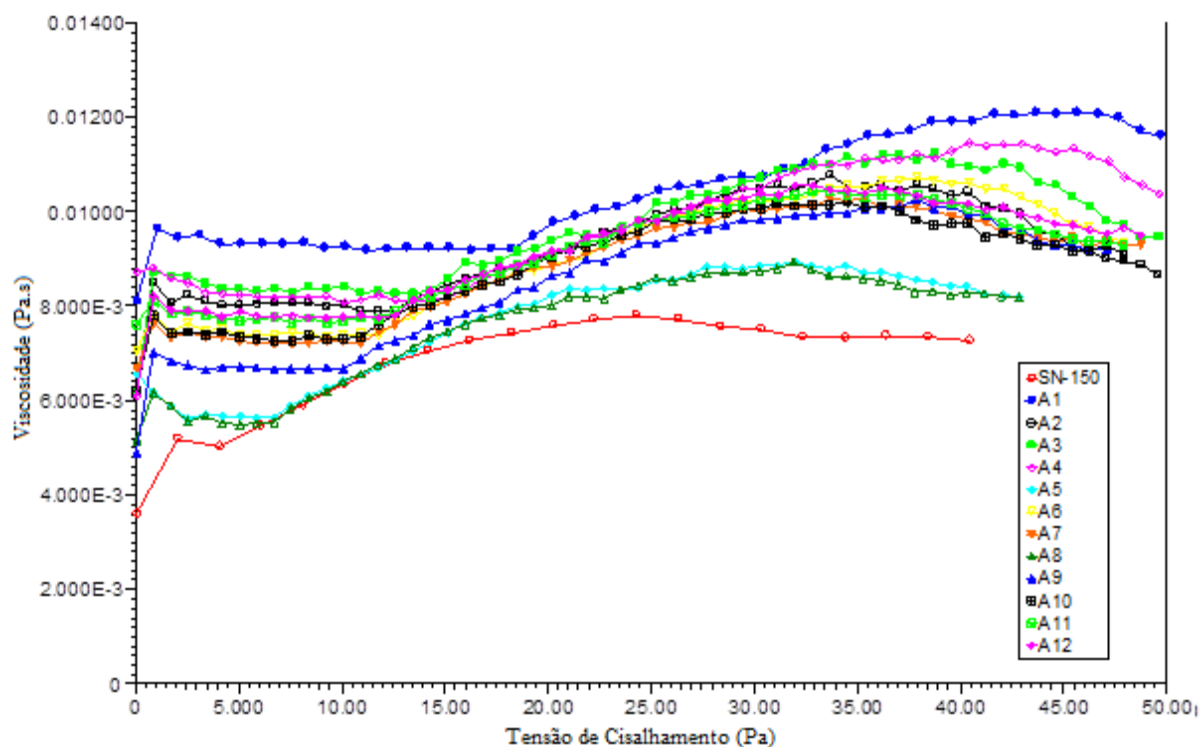
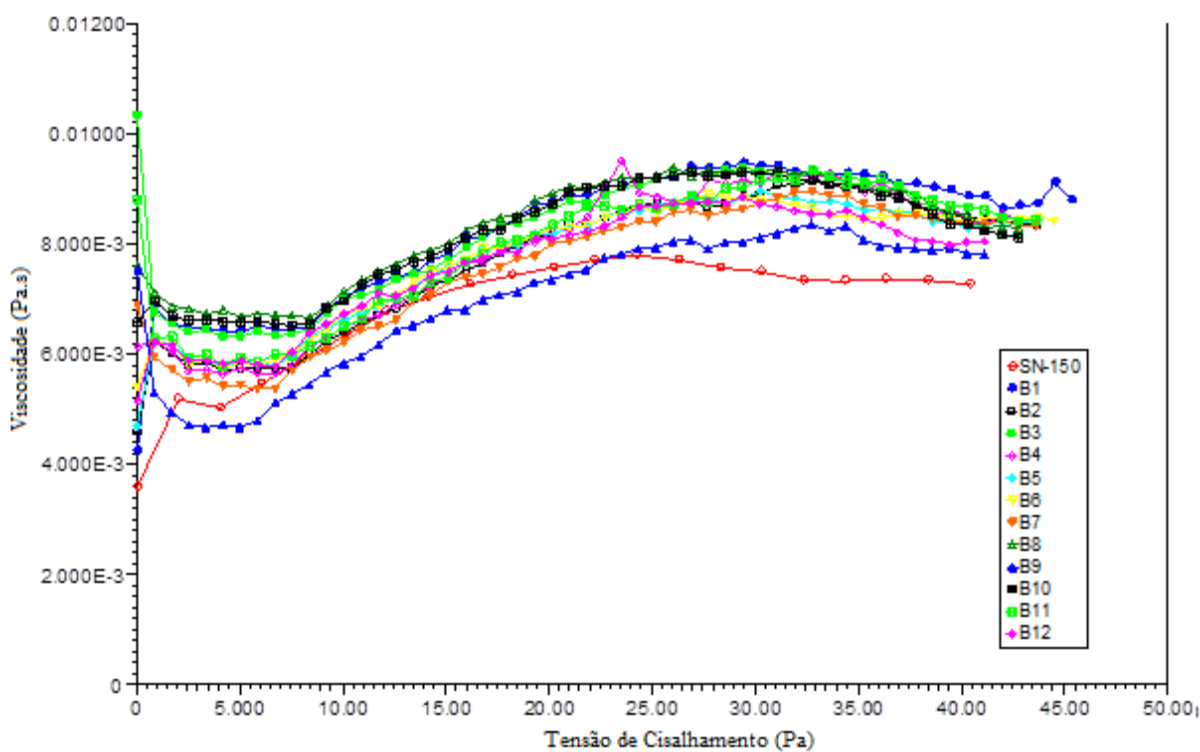


Figura 43 - Curva de viscosidade em função da tensão de cisalhamento à temperatura de 100°C para as amostras do grupo B



Para as amostras do grupo A e do grupo B, na temperatura de 25°C, observa-se que as curvas de viscosidades decrescem gradativamente, com o aumento da tensão de cisalhamento. Percebe-se, também, que a baixas tensões de cisalhamento, as viscosidades permanecem constantes, sendo os valores das viscosidades menores para as amostras do grupo B, como resultados de sua menor massa molar. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que, em uma faixa de baixa tensão de cisalhamento, as moléculas poliméricas se mantêm dispersas aleatoriamente, devido ao movimento Browniano, apesar dos efeitos iniciais da orientação de cisalhamento. Em tensões de cisalhamento (τ) muito baixas, os fluidos pseudoplásticos se comportam similarmente aos fluidos Newtonianos, tendo uma viscosidade η_0 independente da tensão de cisalhamento. Quando γ aumenta a um ponto em que o cisalhamento, que induz a orientação da molécula polimérica, excede o efeito aleatório do movimento Browniano, a viscosidade diminui. Dessa forma, é possível concluir que as amostras estudadas podem apresentar tanto comportamento Newtoniano - a baixas tensões de cisalhamento, como não Newtoniano em valores de τ mais altos. Nota-se que todos os sistemas apresentaram resultados melhores que o óleo puro, com destaque para a amostra A1. Esse comportamento de espessamento do óleo com a adição dos aditivos é relatado por vários autores.

KAZANTSEV e colaboradores (2014) mostraram, em sua pesquisa, que o efeito espessante dos polimetacrilatos é proporcional ao aumento da concentração do MIV na solução e, especificamente, que os copolímeros derivados de polidecilmacrilato possuem grande eficiência de espessamento, aumentando consideravelmente a viscosidade do fluido.

De forma similar, OLIVEIRA (2014) mostrou que os óleos aditivados com terpolímeros derivados de dodecilmacrilato, octadecilmacrilato e anidrido maleico em diferentes concentrações, também apresentaram valores de viscosidades superiores à viscosidade do óleo puro.

Não foi possível analisar os resultados do ensaio de fluxo em regime permanente à temperatura de 100°C, Figuras 42 e 43, pois houve projeção do óleo a baixas τ , impossibilitando análises confiáveis das curvas. Essa situação também foi descrita por OLIVEIRA (2014), pois a partir de uma “tensão limite”, o escoamento se tornou turbulento, provocando o espalhamento do fluido.

O comportamento não Newtoniano das amostras é confirmado por meio das análises das curvas da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento na temperatura de 25°C. As curvas comparativas entre os sistemas são mostradas nas Figuras 44 a 47.

Figura 44 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 25°C para os óleos aditivados do grupo A

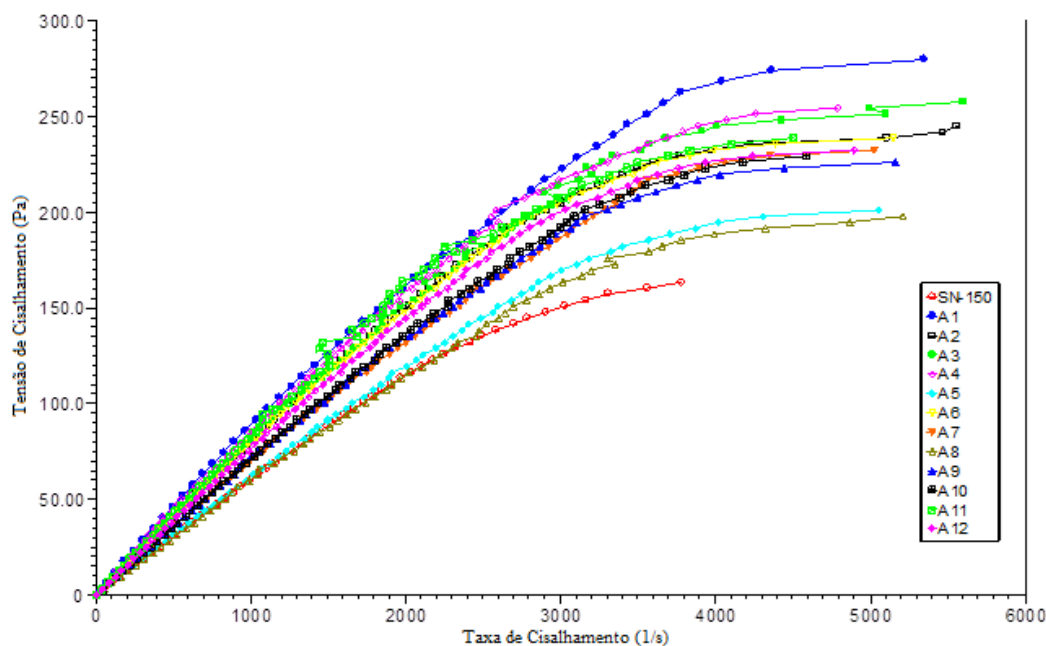


Figura 45 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 25°C para os óleos aditivados do grupo B

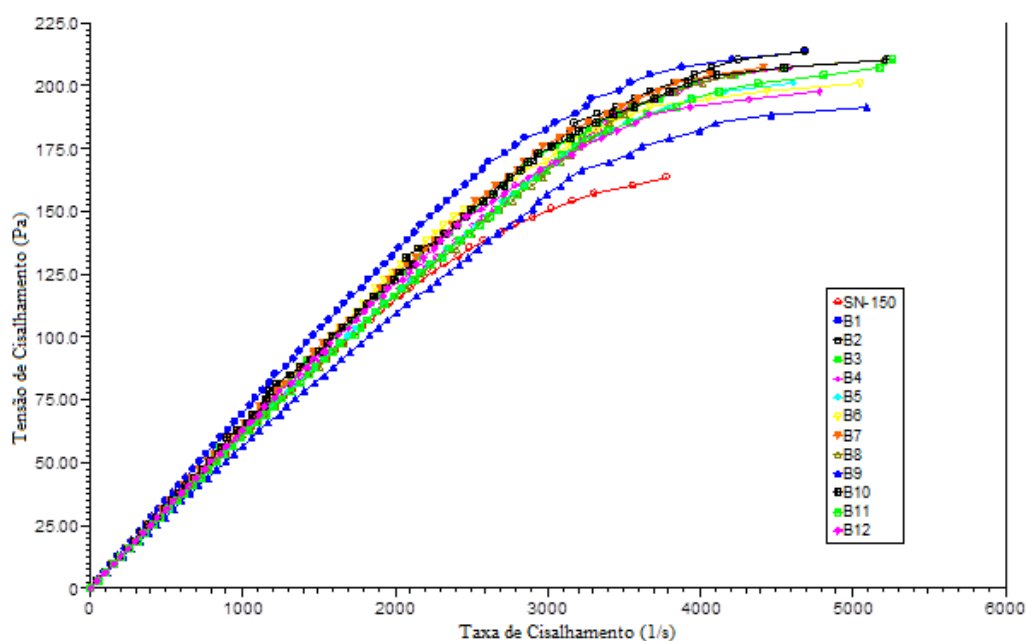


Figura 46 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 100°C para os óleos aditivados do grupo A

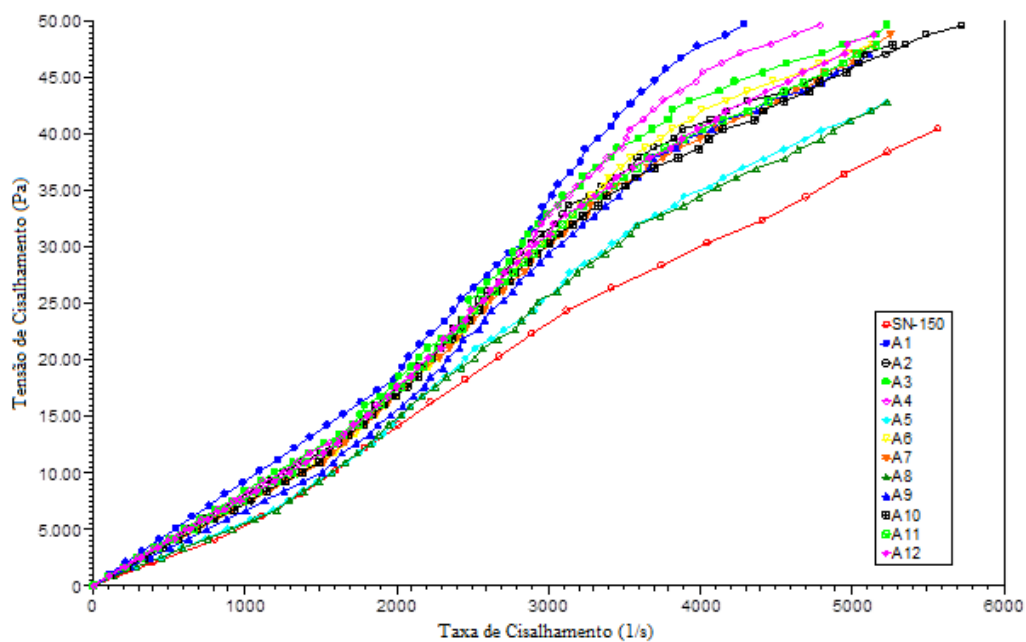
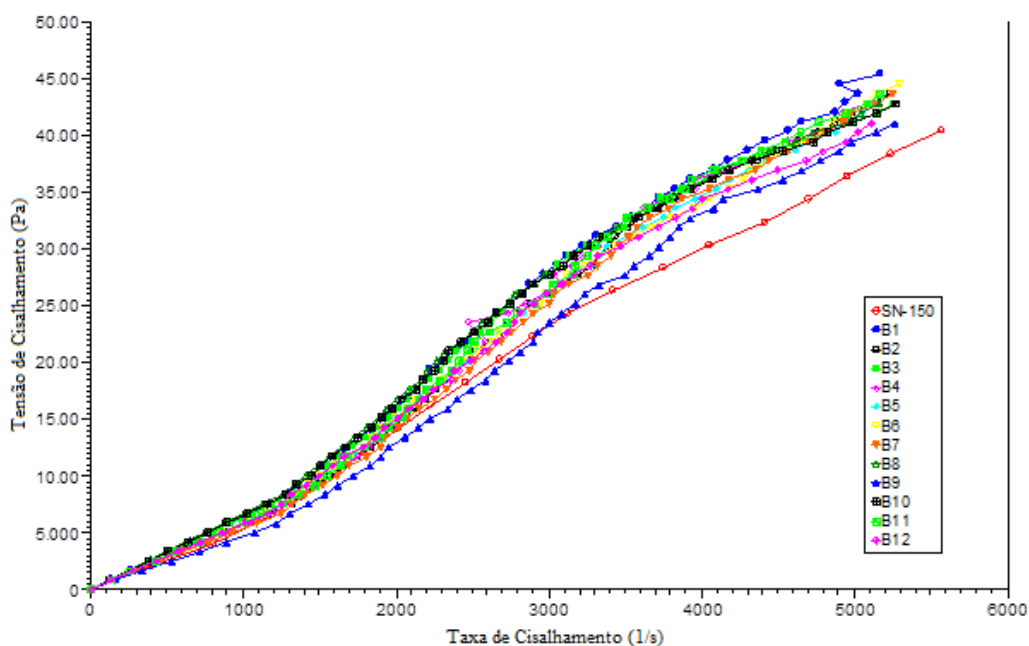


Figura 47 - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 100°C para os óleos aditivados do grupo B



Na Tabela 16 são apresentados os resultados para os parâmetros do modelo de potência obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 16 - Parâmetros dos modelos matemáticos obtidos para as amostras analisadas.

Modelo de Potência			
$y = a \cdot x^b$			
Parâmetros	A	b	R ²
Óleo SN-150	0,2375	0,8062	0,9999
A1	0,5083	0,7550	0,9999
A2	0,7023	0,6999	0,9999
A3	0,5554	0,7338	0,9999
A4	0,4537	0,7653	0,9999
A5	0,2741	0,7955	0,9999
A6	0,4559	0,7570	0,9999
A7	0,2530	0,8213	0,9999
A8	0,3098	0,7744	0,9999
A9	0,3271	0,7880	0,9999
A10	0,2451	0,8281	0,9999
A11	0,4690	0,7592	0,9999
A12	0,3722	0,7798	0,9999
B1	0,3143	0,7913	0,9999
B2	0,2251	0,8264	0,9999
B3	0,2318	0,8217	0,9999
B4	0,1832	0,8483	0,9999
B5	0,1960	0,8382	0,9999
B6	0,3501	0,7679	0,9999
B7	0,2211	0,8299	0,9999
B8	0,2157	0,8251	0,9999
B9	0,2339	0,8057	0,9846
B10	0,3194	0,7802	0,9810
B11	0,3190	0,7734	0,9789
B12	0,2841	0,7921	0,9831

y= tensão de cisalhamento x: taxa de cisalhamento a: tensão residual (Pa) b: viscosidade

Analisando-se as curvas percebe-se a não linearidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Os resultados na Tabela 16 ratificam o comportamento não Newtoniano de todas as amostras aditivadas. O modelo que mais se adequou aos dados foi o modelo de Ostwald de Waale ou modelo de potência (Lei de Potência) com $b < 1$, fluidos pseudoplásticos, conforme equações citadas no tópico 2.3.6 deste trabalho. Foi possível observar por meio das

curvas que, a baixas tensões de cisalhamento, o comportamento do fluido é Newtoniano, mas que tende a mudar este comportamento em elevadas tensões de cisalhamento.

A adequação do modelo de potência aos dados obtidos para vários sistemas óleo/MIV é citado por vários autores. OLIVEIRA (2014) descreveu o comportamento pseudoplásticos em óleos aditivados com dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e estireno/vinipirrolidona ou anidrido maleico. De forma semelhante, ALMEIDA (2012) comprovou o comportamento pseudoplástico de óleos aditivados à base de poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado e de poli(metacrilato de alquila).

Todas as curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento obtidas para os sistemas estudados são mostradas no Anexo III.

5.5.2 Resultados dos ensaios reológicos de fluxo em regime permanente com variação linear da temperatura

Os ensaios reológicos em regime de fluxo com variação linear da temperatura foram realizados nas tensões de 1 e 40 Pa, com a taxa de aquecimento de 4°C/min, com o objetivo de se analisar a variação da viscosidade com o aumento de temperatura. Os resultados são mostrados nas Figuras 48 a 51.

Figura 48 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 1 Pa para os óleos aditivados do grupo A

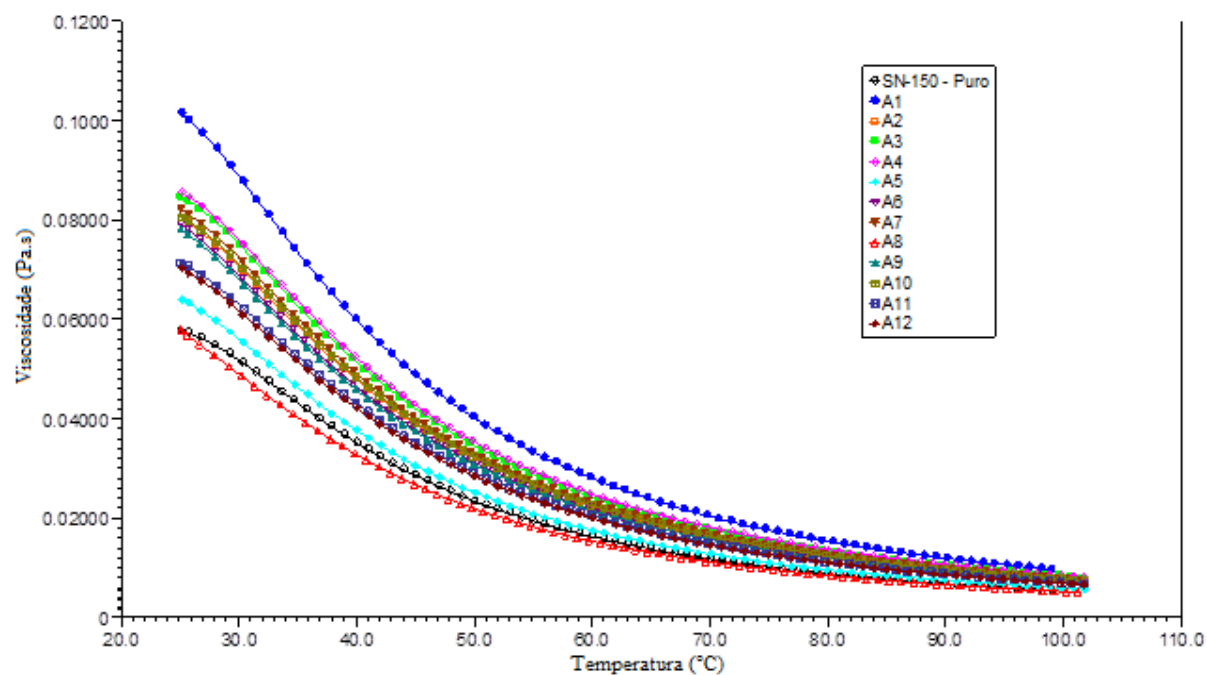


Figura 49 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 1 Pa para os óleos aditivados do grupo B

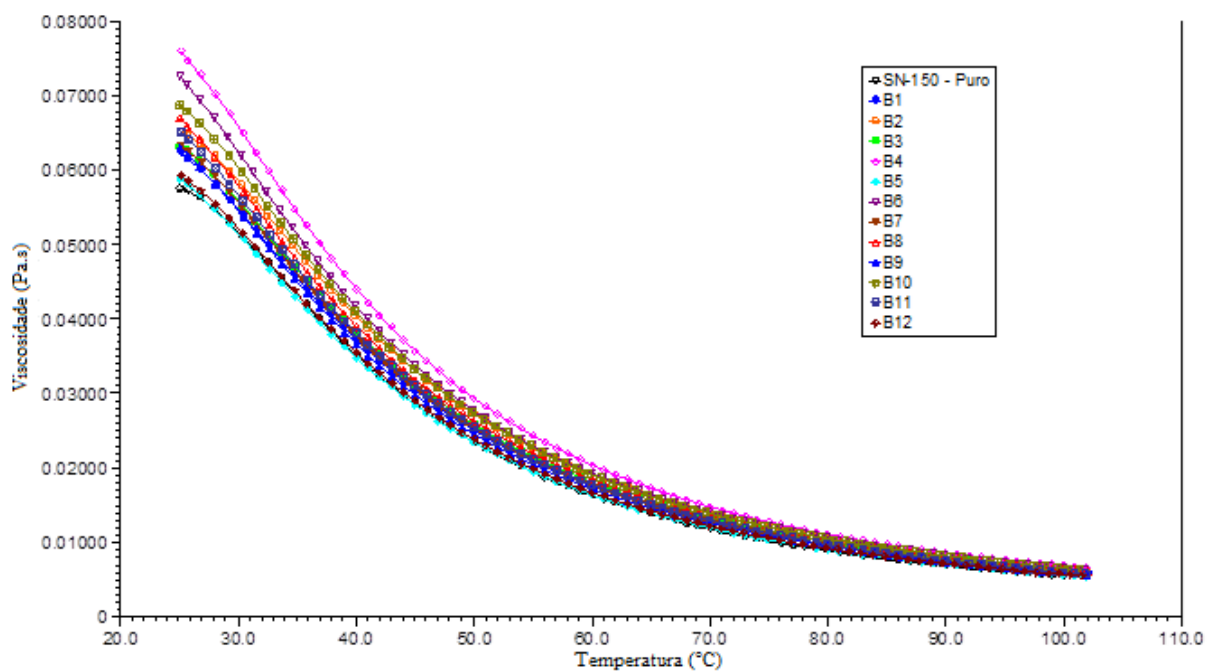


Figura 50 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 40 Pa para os óleos aditivados do grupo A

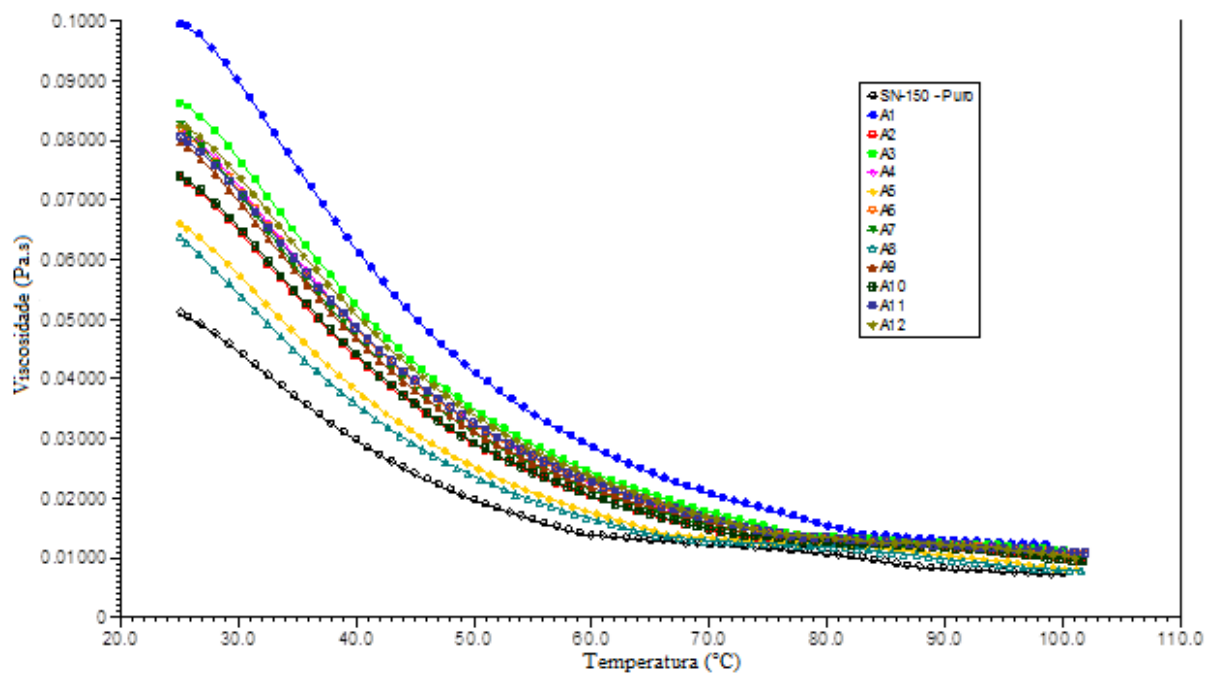
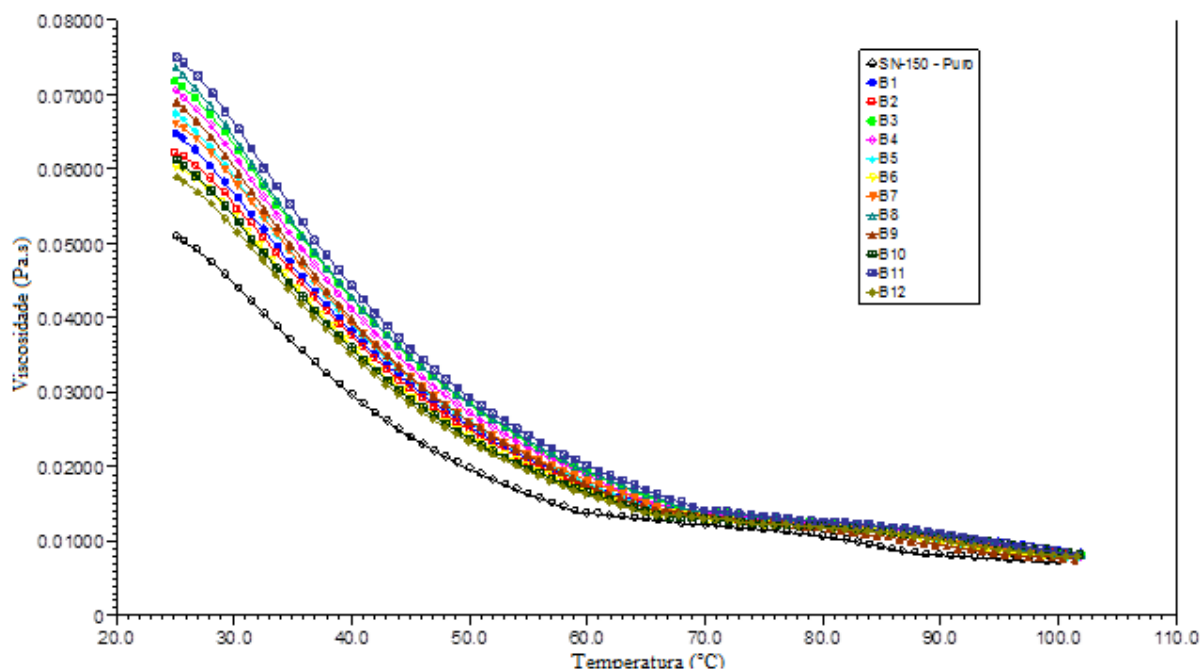


Figura 51 - Curva da viscosidade em função do aumento da temperatura com tensão de 40 Pa para os óleos aditivados do grupo B



É possível observar que, em praticamente todos os resultados, os óleos aditivados apresentaram viscosidades superiores ao óleo puro, principalmente com a tensão de 40 Pa, reduzindo a diferença entre as viscosidades dos sistemas para temperaturas acima de 70°C.

Destaca-se o comportamento da amostra A1, que apresentou valores de viscosidades superiores em relação aos demais aditivos sintetizados. Adicionalmente, constata-se que com o aumento linear da temperatura, a viscosidade dinâmica é reduzida em todas as amostras.

Resultados semelhantes foram obtidos por diversos pesquisadores. MORGAN *et al.* (2010) relataram a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e mostraram que a adição de pequenas quantidades de melhoradores do índice de viscosidade em óleos lubrificantes é capaz de reduzir eficazmente essa variação em virtude do seu poder espessante.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o comportamento de 24 composições de melhoradores do índice de viscosidade a partir de metacrilatos (dodecilmetacrilato e octadecilmetacrilato) e anidrido maleico, utilizando o Luperox® TBEC como iniciador.

Os óleos aditivados apresentaram estabilidade térmica adequada para utilização em motores automotivos com temperaturas iniciais de degradação a partir de 238°C, valor bem acima da temperatura máxima de trabalho desse tipo de equipamento.

As amostras do grupo A se mostraram mais estáveis termicamente devido à maior massa molar dos terpolímeros nestes sistemas. Para as amostras do grupo B, foi verificado um efeito de estabilização térmica na presença do agente de transferência de cadeia (ATC).

As análises por FTIR comprovaram a formação dos terpolímeros.

A concentração do anidrido maleico (AM) não alterou a estabilidade térmica dos sistemas, provavelmente por estar presente em pequena quantidade em relação aos monômeros alquilmetacrilatos. Por outro lado, a concentração do octadecilmetacrilato influenciou positivamente a estabilidade térmica das amostras.

Foi verificado um aumento nas viscosidades cinemáticas dos óleos aditivados, a 40 e 100°C, assim como nos IVs em relação ao óleo puro, conforme esperado para um MIV, sendo os maiores valores apresentados pelo grupo A. Este comportamento foi atribuído à maior massa molar destes sistemas.

As amostras do grupo A apresentaram valores elevados para os IVs, mesmo após os testes de cisalhamento. As amostras do grupo B apresentaram valores de IV inferiores, porém com baixas perdas por cisalhamento. Os menores valores de IV foram verificados para os sistemas sintetizados na presença do ATC, como consequência de suas baixas massas molares. Esses resultados são animadores, visto que valores reduzidos de perda por cisalhamento podem prolongar a vida útil dos óleos aditivados, não ocorrendo perda permanente de viscosidade. Seria possível que sínteses em uma temperatura intermediária, por exemplo a 110°C,

poderiam proporcionar MIVs com índices de viscosidade relevantes e mais resistentes ao cisalhamento.

As curvas obtidas com os testes reológicos a partir da rampa de temperatura comprovaram a viscosidade elevada dos terpolímeros sintetizados a baixas temperaturas em relação ao óleo básico e os resultados convergiram para um mesmo valor nas temperaturas próximas a 100°C. As curvas para o grupo B mostraram que, apesar do resultado inferior em relação ao grupo A, possuem valores superiores ao do óleo sem aditivo.

O modelo que melhor se ajustou aos dados foi modelo de potência, com exponencial menor que 1.

A utilização de terpolímeros derivados do dodecilmetacrilato, octadecilmetacrilato e anidrido maleico em óleo básico parafínico poderia ser uma interessante opção para utilização em motores automotivos, à luz dos parâmetros discutidos neste trabalho. Deve-se comparar a especificação do óleo a ser utilizado e ainda verificar a compatibilidade dos MIVs com os demais aditivos presentes na composição do fluido.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta dissertação abre uma série de perspectivas para trabalhos futuros, sendo algumas delas citadas abaixo.

Iniciando pela variável temperatura, pode-se estudar, sob as mesmas condições de concentrações dos aditivos, a cinética da reação. É conhecido que a síntese é completada em um tempo prolongado de 5 horas. A fim de otimizar esse tempo, uma avaliação da velocidade reacional seria de grande valia.

Ainda sobre a variável temperatura, seria interessante avaliar a síntese em uma temperatura intermediária com o objetivo de relacionar as variações das características reológicas e os índices de estabilidade ao cisalhamento e verificar se é possível manter valores baixos de PVL com viscosidades mais elevadas, em relação à síntese realizada a 120°C.

Uma análise de extrema importância seria a determinação da massa molar, por exemplo, via cromatografia de permeação em gel (GPC), para se comprovar as hipóteses aqui mencionadas. Uma determinação exata das massas molares dos sistemas poliméricos enriqueceria muito o trabalho e daria maior suporte às discussões.

É desconhecida a sequência que os monômeros assumem na cadeia polimérica após a síntese. Análises de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio poderiam ajudar na elucidação dessa incógnita e embasar discussões em níveis de interações intermoleculares e intramoleculares das cadeias poliméricas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 14724:2011–**Informações e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação** ; Terceira Edição.

ACQUARONE, V. M.; **Caracterização reológica de soluções de CMC: Viscoelasticidade e influência de características da molécula**. Dissertação Mestrado em Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, 1997.

ADAMS, I. S.; BHASKARAN, A. ; LAMB, G. D.; **Patente PI. 0810739-4**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 2008.

AHMED, N. S. ; NASSAR, A. M. ; NASSER, R. M. ; KHATTAB, A. F. ; AZIM-ABDEL, A.; **Synthesis and Evaluation of Some Polymers as Lubricating Oil Additives**; Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 22, pp.668-675, Egyptian Petroleum Research Institute, Egypt, 2011.

AKHMEDOV, A. I.; GASANOVA, E. I.; GAMIDOVA, D. S.; ISAKOV, E. I.; **Viscosity Additives to Lubricating Oils based on Alkyl Methacrylates and Alkyl Monomers**; Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.80, nº8, pp. 1441-1442, 2007.

AL-GHOUTI, M. A. ; AL-DEGS, Y. S.; AMER, M.; **Application of chemometrics and FTIR form determination of viscosity index and base number of motor oils**; Science Direct, 2010.

ALMEIDA, A. P. P.; **Caracterização de aditivos poliméricos melhoradores do índice de viscosidade e estudo reológico de lubrificantes automotivos**; Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

ALMEIDA, A. P. P.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; ERBETTA, C. D. C.; SOUSA, R. G.; FREITAS, R. F. S.; SILVA, M. E. S. R.; **Rheological Study of Polymers Used as Viscosity Index Improvers for Automotive Lubricant Oils**; Journal of Modern Physics, 2014.

ASTM D 2270 - *Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C* – 226/91; 1995.

ASTM D 445 – *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*; 1996.

ASTM D 6278 - *Standard Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus*; 2012.

BARROS, G. ; **Mercado e Economia**. Acesso em Janeiro de 2016. Disponível em Colunistas.IG: <http://colunistas.ig.com.br/guilhermearros/2010/09/27/mercado-brasileiro-de-lubrificantes-deve-crescer-ate-3-nos-proximos-10-anos-diz-pesquisa/>

BAYN & COMPANY; **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira**; Relatório 3 - Óleos Lubrificantes, Rio de Janeiro, 2014.

BORRELLY, D. F. ; **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**; Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CARRETEIRO, R.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

CLAIR, D. J. S.; **Patente PI 078719-5**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 2006.

COUTINHO, F. M. B.; **Polymers Used as Viscosity Index Improvers: A Comparative Study**; Elsevier Science Publishers Ltd, 1993.

COVITCH, M. M.; TRICKETT, K. J.; **How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils**; Advances in Chemical Engineering and Science, pp. 134-151; 2015.

DENARI, G. B. ; CAVALHEIRO, E. T. G. ; **Princípios e Aplicações de Análise Térmica** ; Instituto de Química de São Carlos; Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

DUYCK, K.; NALESNIK, T. E.; TRAN, U. T.; **Patente PI 0117127-5**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 2001.

FAN, J. ; MÜLLER, M. ; STÖHR, H. ; SPIKES, H. A. ; **Reduction of Friction by Funcionalised Viscosity Index**; Springer Science, 2007.

GARDINER. J. B.; HILL, M.W.; RYER, J.; **Patente PI.7607270**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 1975.

GOSH, P. ; DAS, M. ; **Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – Synthesis and characterization** ; University of North Bengal, India, 2014.

GOSH, P. ; DAS, M. ; **Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of Some Multifunctional Lub Oil Additives**; Journal of Chemical & Engineering data; University of North Bengal, India, 2013.

GOSH, P. ; DAS, M. ; UPADHYAY, M. ;DAS, T. ; MANDAL, A. ; **Synthesis and evaluation of acrylate polymers in lubricating oil** ; University of North Bengal, India, 2011.

GOSH, P. ; KARMAKAR, G. ; **Evaluation of sunflower oil as a multifuncional lubricating oil additive** ; Springer, University of North Bengal, India, 2013.

GOSPODINOVA, N. N. ; PAVLOV, D. J. , **About the performance of some viscosity index improvers in a synthetic oil of ester type**; University of Rousse, Industrial Lubrication and Tribology, Bulgaria, 2007.

GUTIERREZ, A.; LUNDBERG, R. D.; SONG, W. R.; **Patente PI.9100404**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 1991.

JANOVIĆ, Z.; JUKIĆ, A.; VIDOVIĆ, E. **Viscosity behavior of maleic anhydride and long-chain alkyl methacrylate copolymers in mineral oil solutions.** Chemistry and Technology of Fuels and Oils, vol. 45, n. 4, pp 33 – 37, 2009.

JERBIC, I. S. ; VUKOVIC J. P. ; JUKIC, A. ; **Production and application properties of dispersive viscosity index improvers;** Industrial and engineering chemistry research, University of Zagreb, Croatia, 2012.

JUKIC, A. ; VIDOVIC, E. ; JANOVIC, Z. ; **Alkyl methacrylate and styrene terpolymers as lubricating oil viscosity index improvers ;** Chemistry and Technology of Fuels and Oils, vol. 43, n°5; University of Zagreb, 2007.

KAZANTSEV, O. A. ; SAMODUROVA, S. I. ; KAMORIM, D. M. ; SIVOKHIN, A. P. ; MOIKIN, A. A. ; MEDZHIBOVSKII, A. S. ; **Investigation of the Properties of Novel Nitrogen-Containing Poly(meth)acrylate Oil Thickening Agents;** Petroleum Chemistry, Vol.54, pp.473-476, Russia, 2014.

KHALKAR, S.; BHOWMICK, D.; PRATAP, A.; **Synthesis of Polymers from Fatty Alcohol and Acrylic Acid and its Impact on Tribological Properties;** Journal of Oleo Science, vol.62, Índia, 2013.

KRAGULJAC, K.; SOLJIC, I.; VIDOVIC, E.; JUKIC, A. Miscibility and interactions of rheology improvers based on functional polymethacrylate in toluene solutions. **Chemical Engineering Transactions**, vol. 17, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, 2009.

LIU, I. C. ; TSIANG, R. C. C. ; WU, J. ; LIU, J. S. ; SHEU, H. C.; **Synthesis of a Star-Shaped Poly(Ethylene-co-Propylene) Copolymer as a Viscosity Index Improver for Lubricants;** Journal of Applied Polymer Science, Vol.83, pp 1911-1918, 2002.

LOPES, E. H. O. ; CARVALHO, L. H. ; **Efeito do envelhecimento térmico na estrutura química e reologia de um óleo lubrificante mineral ;** Campina Grande, Paraíba, 2007;

LUCAS, F. E. ; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MIHALJUS-SKLEPIC, V.; PODOBNIK, M.; BAMBIC, J.; **Engine oil viscosity index improver behaviour at extended shear stability test**; Goriva i Maziva, vol.47(2), pp.107-128, 2008.

MOHAMAD, S. A.; AHMED, N. S.; HASSANEIN, S. M. ; RASHAD, A. M. ; **Investigation of polyacrylates copolymers as lube oil viscosity index improvers**; Journal of Petroleum Science and Engineering, 100, pg.173 , 2012.

MORGAN, S. ; ZHIBIN, Y. ; SUBRAMANIAN, R. ; ZHU, S. ; **Higher-Molecular-Weight Hyperbranched Polyethylenes Containing Crosslinking Structures as Lubricant Viscosity-Index Improvers**; Interscience, McMaster University, Canada, 2010.

MORTIER, R.; ORSZULIK, S. T.; **Chemistry and Thecnology of Lubricants**. Springer, 2010.

MÜLLER, H. G.; Mechanism of action of viscosity index improvers. **Tribology International**, 1978.

NASCIMENTO, C. R.; **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. CETEM, Rio de Janeiro, 2007.

NASSAR, A. M.; AHMED, N. S.; **Synthesis and evaluation of ethoxylated polyesters as viscosity index improvers and pour point depressants for lube oil**; International Journal of Polymeric Materials, Vol. 52, pp 821-832, 2003.

NASSAR, A. M.; AHMED, N. S.; **The Behavior of α -Olefins Butyl Acrylate Copolymers as Viscosity Index Improvers and Pour Point Depressants for Lube Oil**; International Journal of Polymeric Materials, Vol. 55, pp 947-955, 2006.

NASSER, A. M.; AHMED, N. S. ; KAMAL, R. S.; **Preparation and evaluation of some terpolymers as lube oil additives**; Journal of Dispersion Science and Technology, 32, pp. 616; 2011.

OLIVEIRA, A. P. L. R. ; **Terpolímeros como melhoradores de índice de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos: Síntese e estudo reológico e termodinâmico**; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

PETROBRÁS. **Lubrificantes: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Petrobrás Distribuidora S.A, 2005.

POLIMATE; Acesso em Junho de 2014, disponível em POLIMATE em:
<http://www.polimate.com.br/poli/viscosímetros-para-liquidos/453-viscosímetros-capilares-de-vidro.html>

Revista Lubes em foco; nº5 fev/mar 2008 ;Acesso em Maio de 2014, disponível em Lubes em Foco: <http://www.lubes.com.br/revista/>

SCHRAMM, G. ; **A practical Approach to Rheology and Rheometry** ; Germany ; Thermo Haake Rheology; 2nd edition; 1994.

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ; Patente **Internacional EP.2011073916**. Organização Européia de Patentes, 2011.

SIGMA ALDRICH; Acesso em Junho de 2015, disponível em: www.sigmaaldrich.com.

SILVA, A. E. O. **Transposição Didática: Química dos Óleos Lubrificantes**, Universidade de Brasília, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. ;WEBSTER, F. X. ; KIEMLE, D. J. ; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**; 7ª edição, Editora LTC, Rio de Janeiro ,2007.

SKOOG, A. D. ; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. ; **Principios de análisis instrumental**; McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, 5ª edición 1992.

SMEETH, M.; SPIKES, H. ; **Performance of Viscosity Index Improvers in Lubricated Contacts**; Physical and Chemical Mechanisms in Tribology, American Chemical Society, 1996.

SOUZA, R. G. ; **Técnicas de caracterização de materiais** ; Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros ; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

SUTHERLAND, R. J.; **Patente PI 9711417-0**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, 1997.

TEIXEIRA, S. C. S.; **Estudo comparativo de polímeros como melhoradores do índice de viscosidade**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas. Rio de Janeiro, 1994.

VERDIER, S. ; COUTINHO, J. A. P. ; SILVA, A. M. S. ; ALKILDE, O. F. ; HANSEN, J. A.; **A critical approach to viscosity index**; vol. 88, Science Direct, 2009.

XAVIER, L. P. ; BRONZI, M. O. ; **Estudo da acidez em óleo lubrificantes hidráulicos usados**; Uni-Anhanguera; Goiás, 2011.

XIANG, P.; YE, Z.; SUBRAMANIAN, R.; **Synthesis and characterization of low- and medium-molecular-weight hyperbranched polyethylenes by chain walking ethylene polymerization with Pd-diimine catalysts**; Science Direct, 2011.

WANG, J. ; YE, Z. ; ZHU, S. ; **Topology-Engineered Hyperbranched High-Molecular-Weight Polyethylenes as Lubricant Viscosity-Index Improvers of High Shear Stability**; McMaster University, Canadá, 2007.

WANG, T. Y.; TSIANG, R. C. C.; LIOU, J. S.; WU, J. ; SHEU, H. C.; **Preparation and Characterization of a Star-Shaped Polystyrene-b-Poly(ethylene-co-propylene) Block**

Copolymer as a Viscosity Index Improver of Lubricant; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 1838-1846, 2000.

9 ANEXOS

São apresentados nesse item todos os resultados realizados neste trabalho.

9.1 ANEXO 1 – RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TG)

Curvas TG/DTG dos óleos lubrificantes puro e aditivados com MIVs derivados de dodecilmacetato/octadecilmacetato/ anidrido maleico

Figura A.1.1 - Curva TG/DrTG para o Óleo Mineral Parafínico SN-150

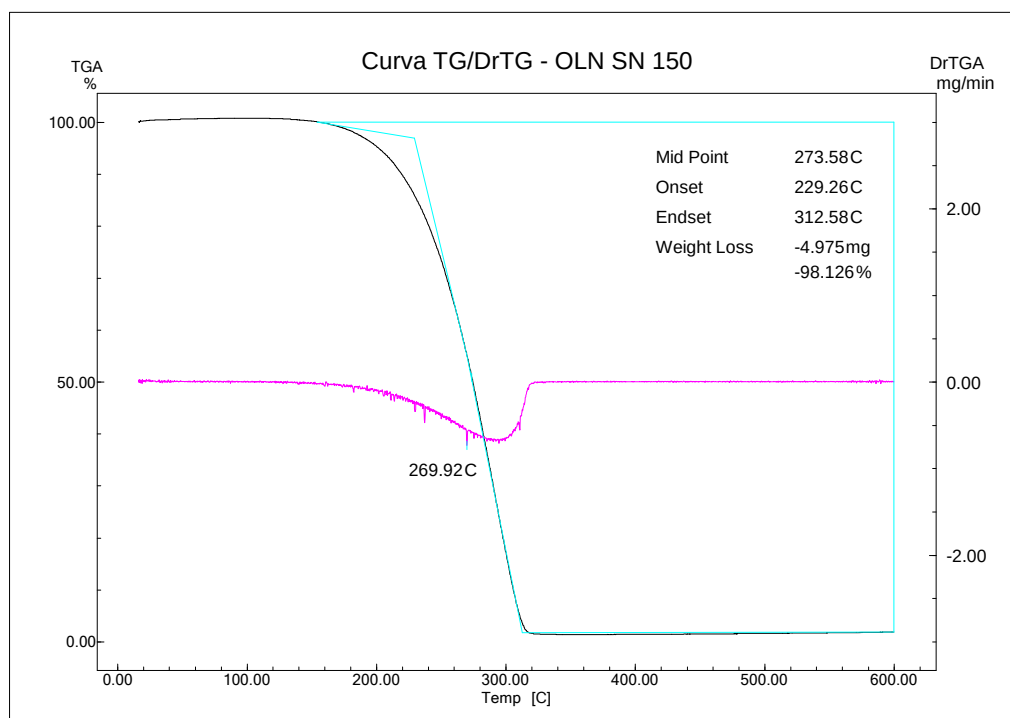


Figura A.1.2 - Curva TG/DrTG para amostra A1

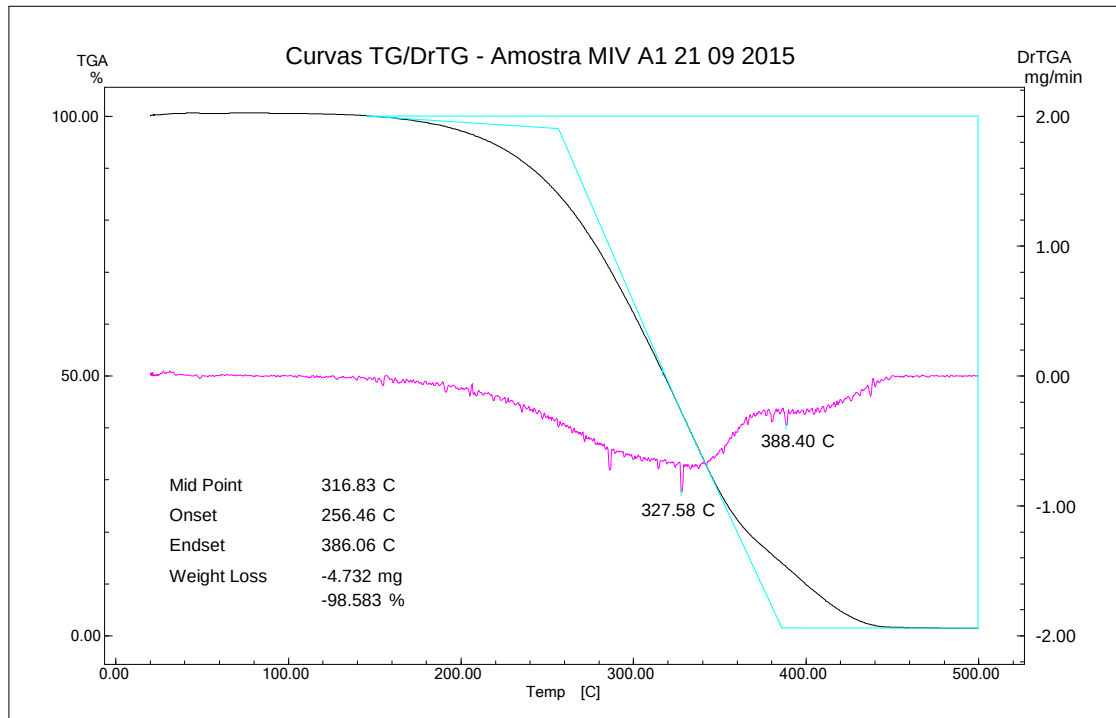


Figura A.1.3 - Curva TG/DrTG para amostra A2

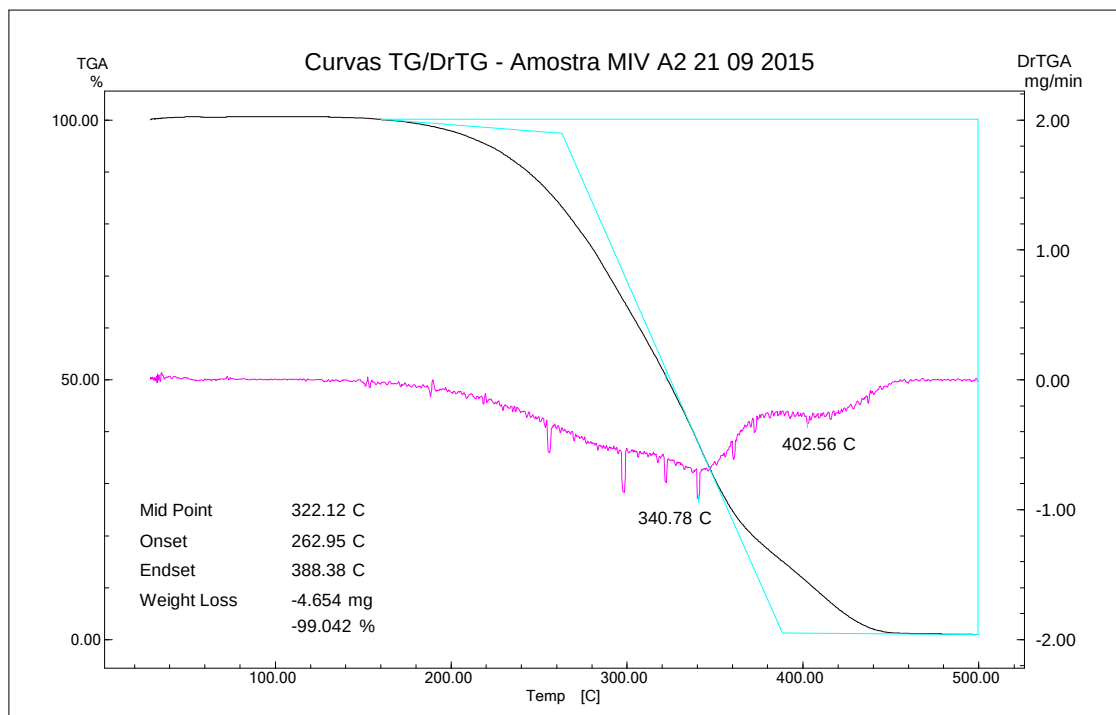


Figura A.1.4 - Curva TG/DrTG para amostra A3

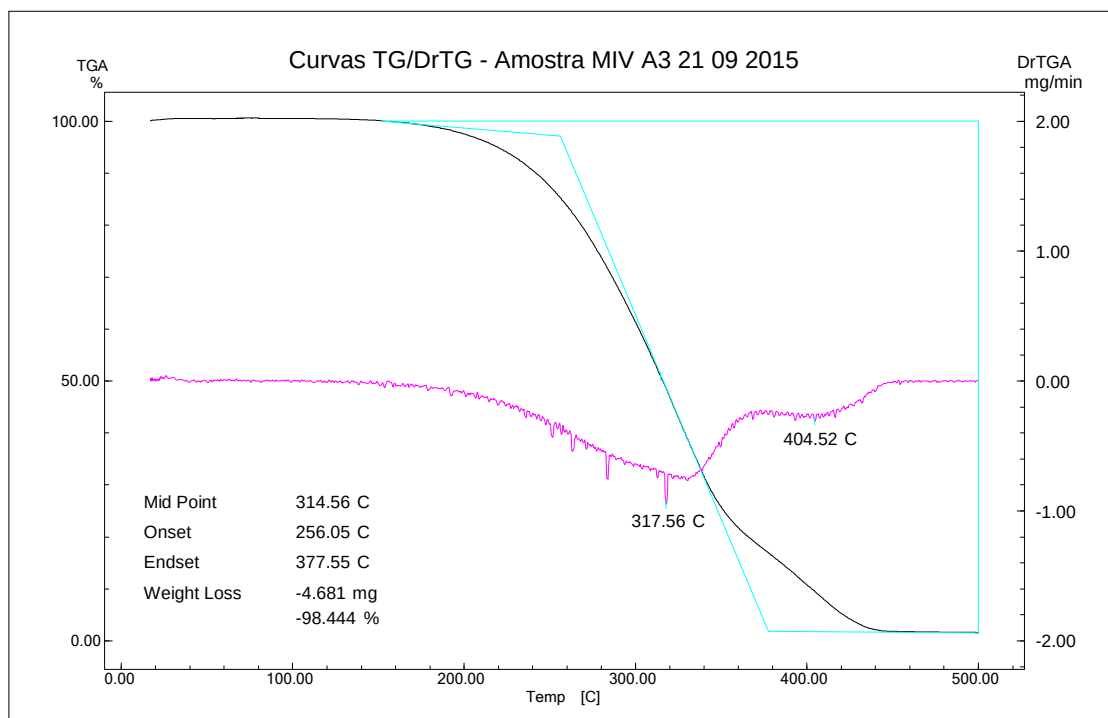


Figura A.1.5 - Curva TG/DrTG para amostra A4

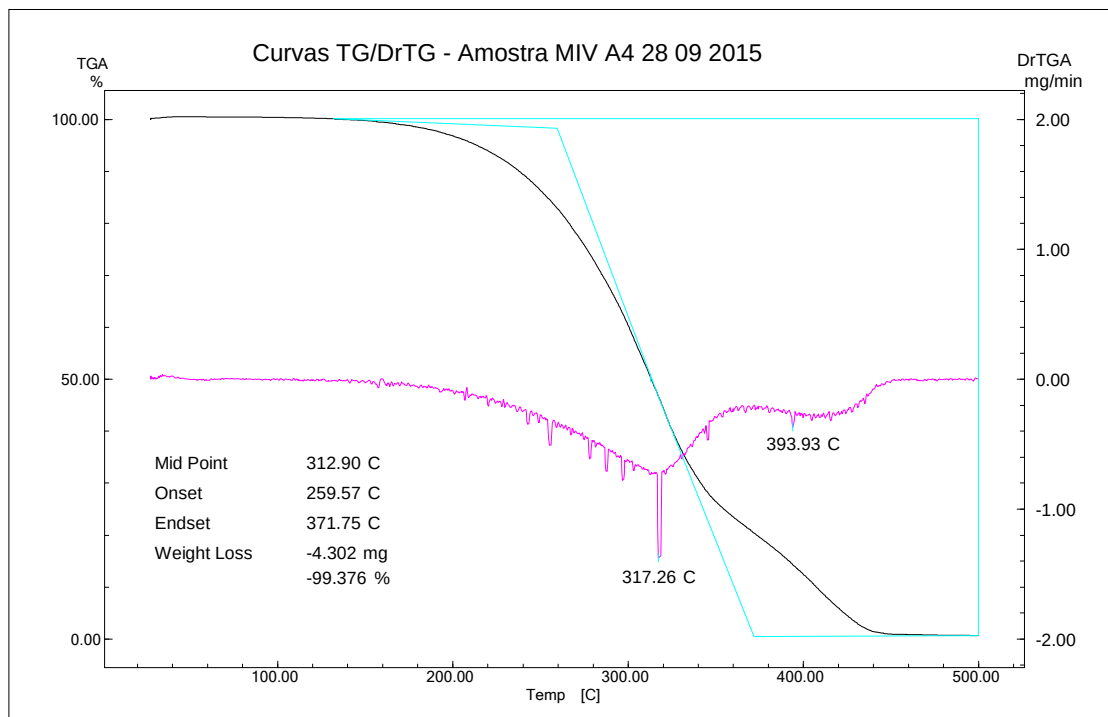


Figura A.1.6 - Curva TG/DrTG para amostra A5

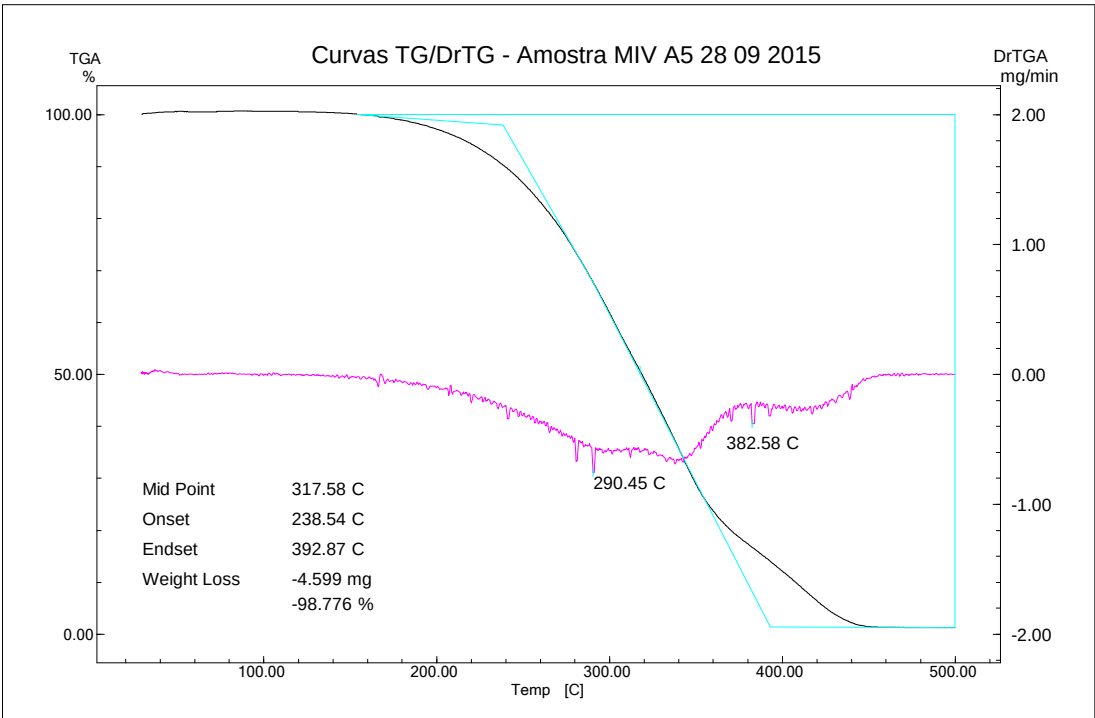


Figura A.1.7 - Curva TG/DrTG para amostra A6

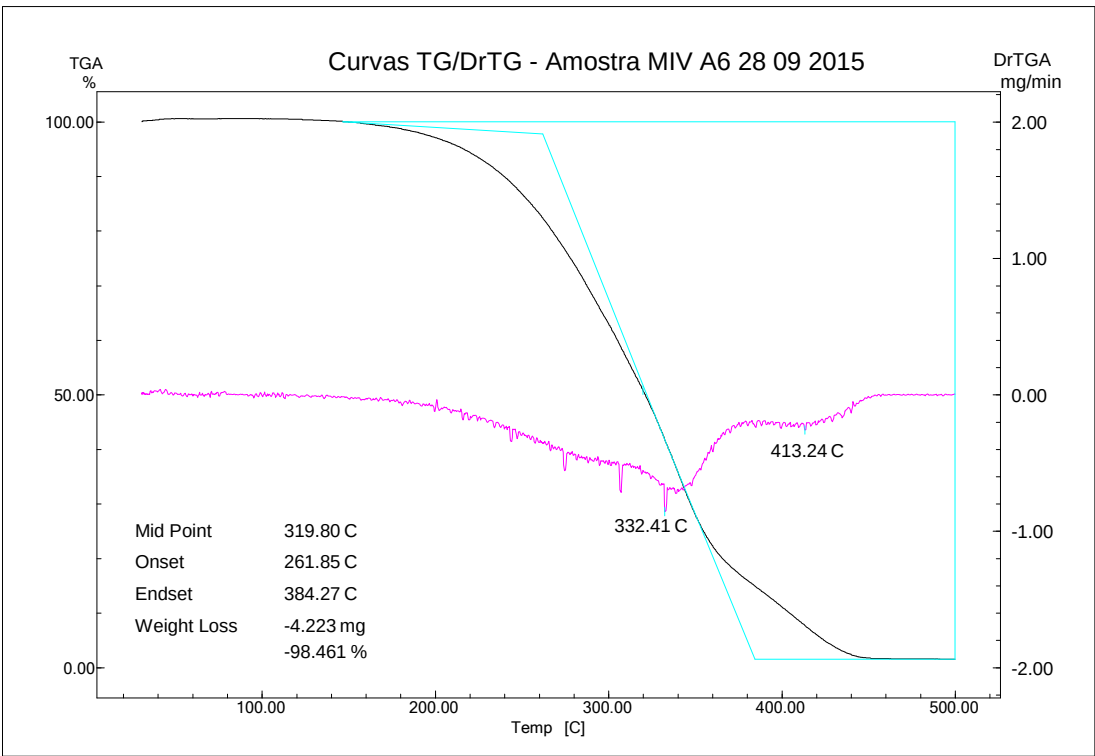


Figura A.1.8 - Curva TG/DrTG para amostra A7

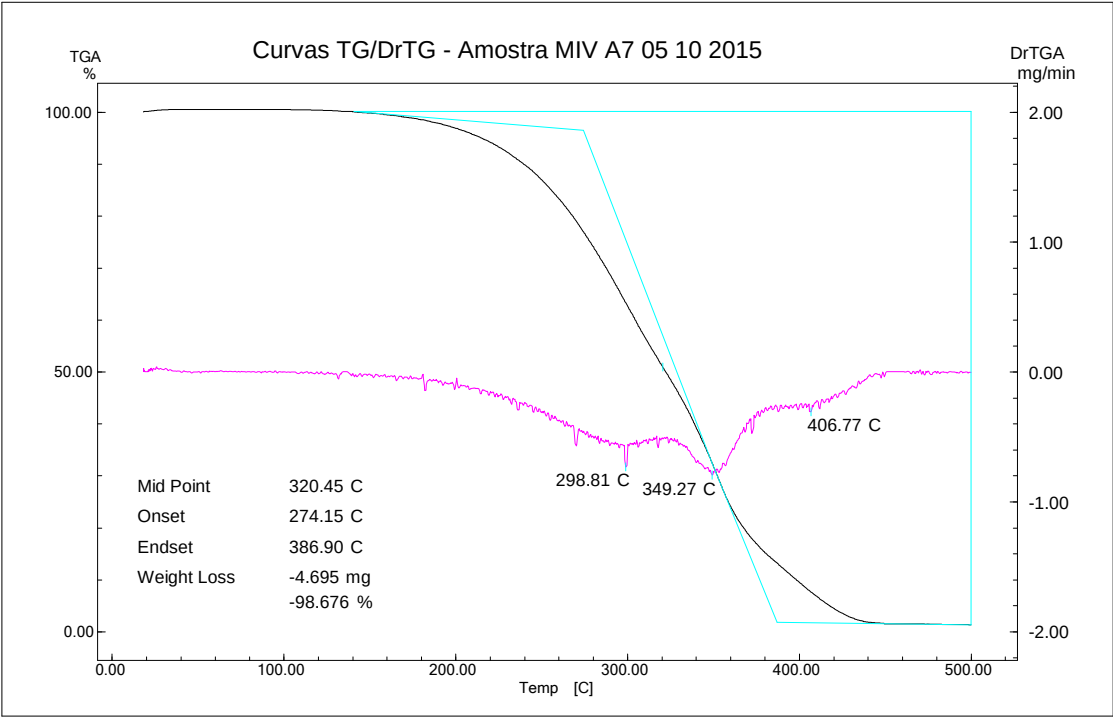


Figura A.1.9 - Curva TG/DrTG para amostra A8

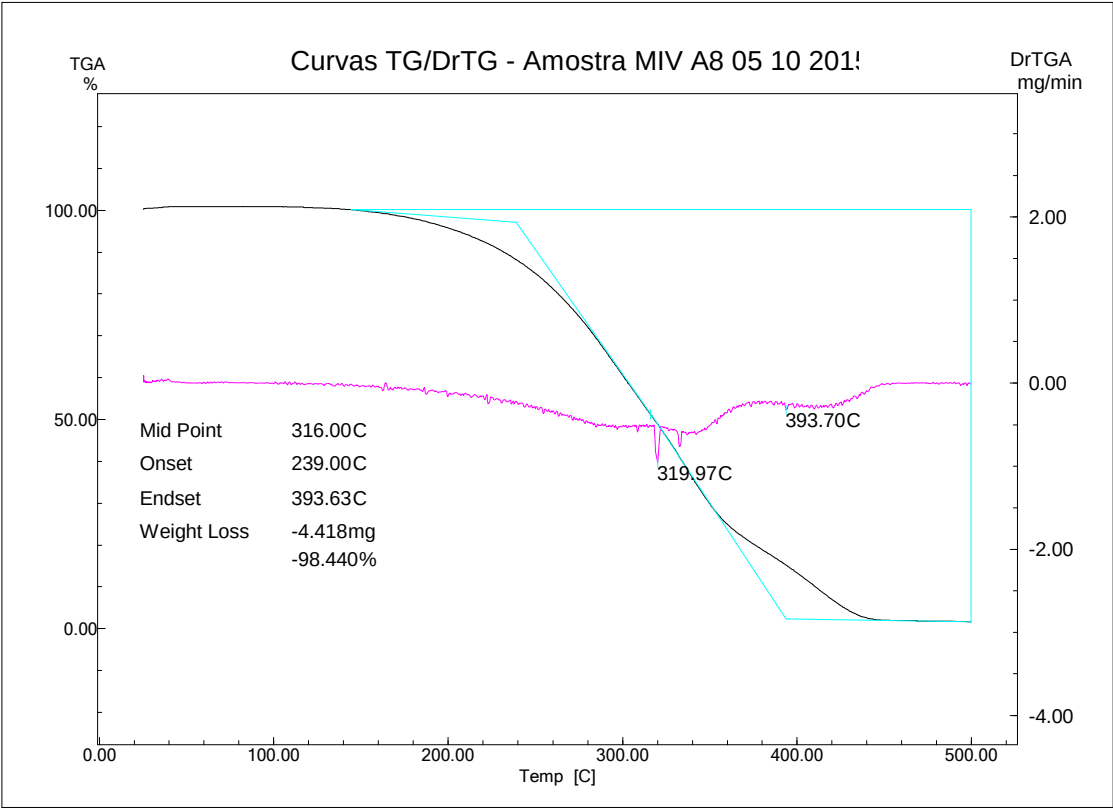


Figura A.1.10 - Curva TG/DrTG para amostra A9

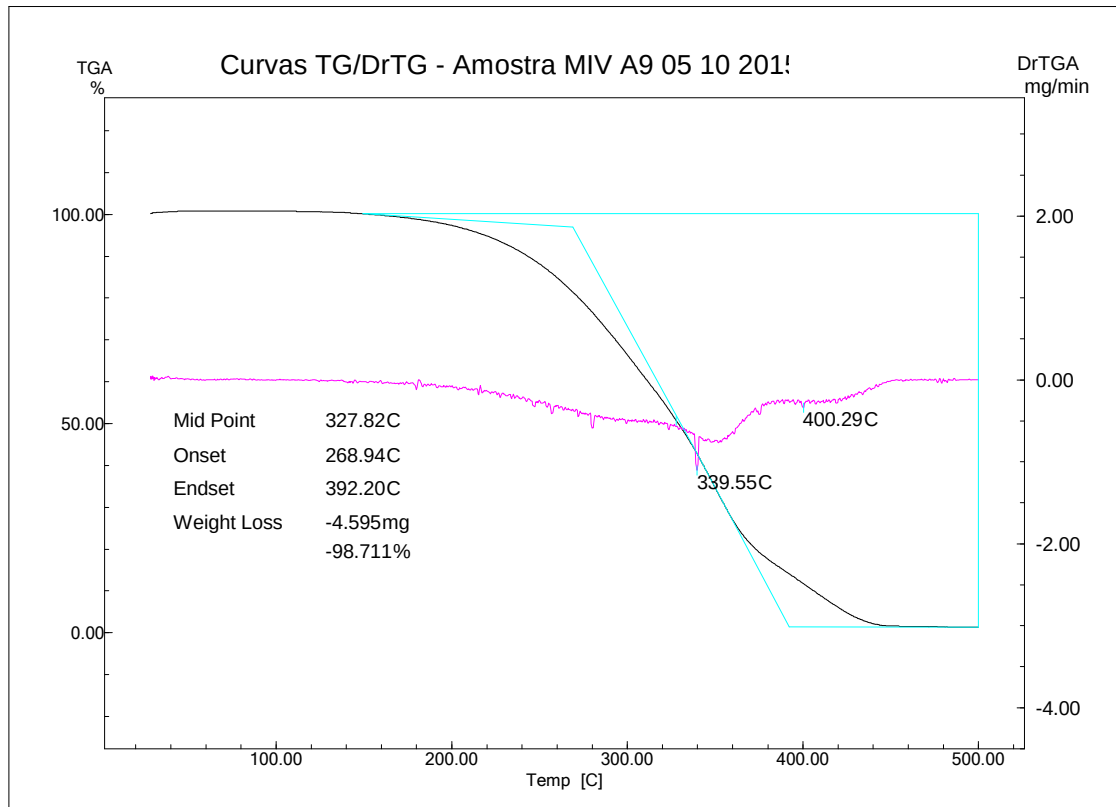


Figura A.1.11 - Curva TG/DrTG para amostra A10

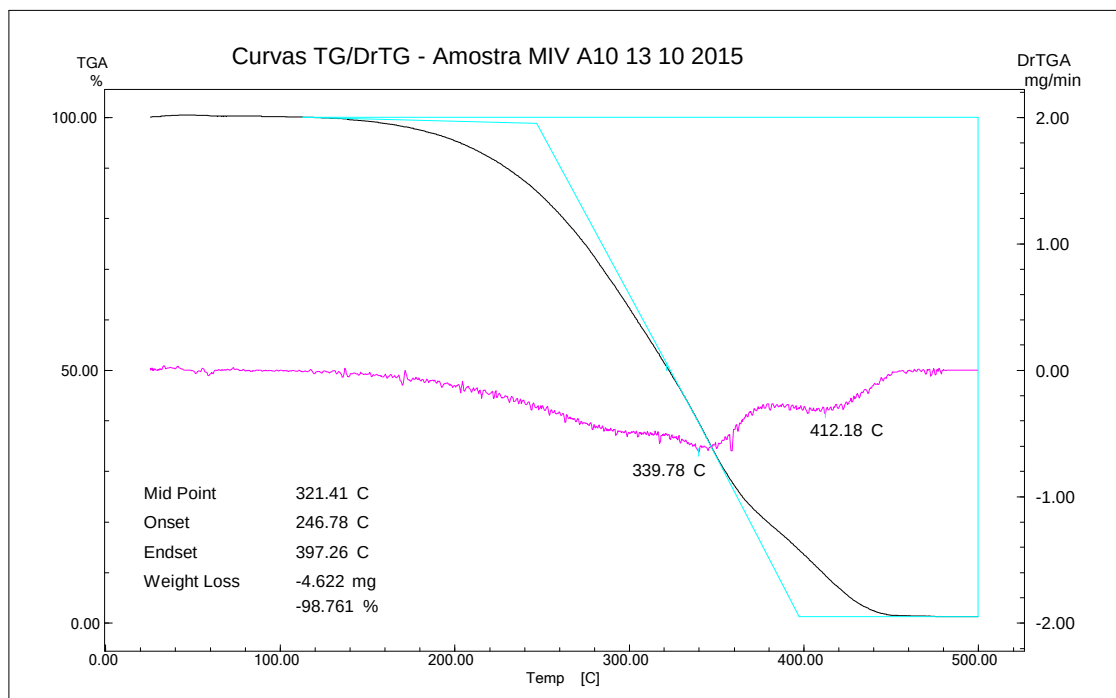


Figura A.1.12 - Curva TG/DrTG para amostra A11

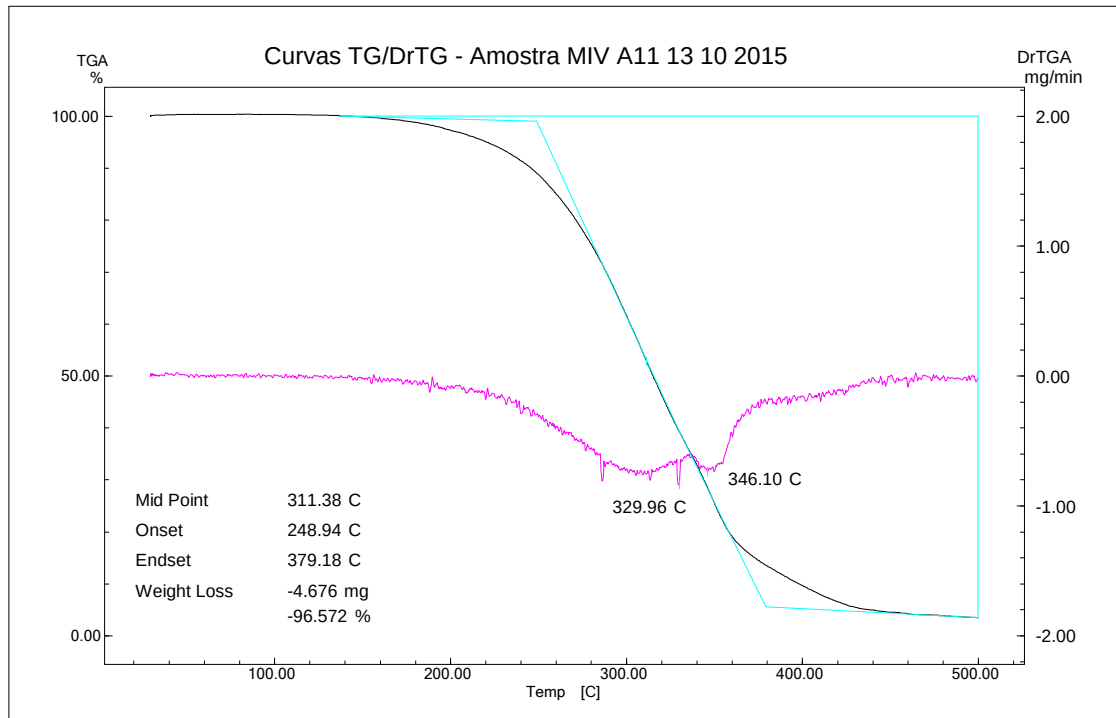


Figura A.1.13 - Curva TG/DrTG para amostra A12

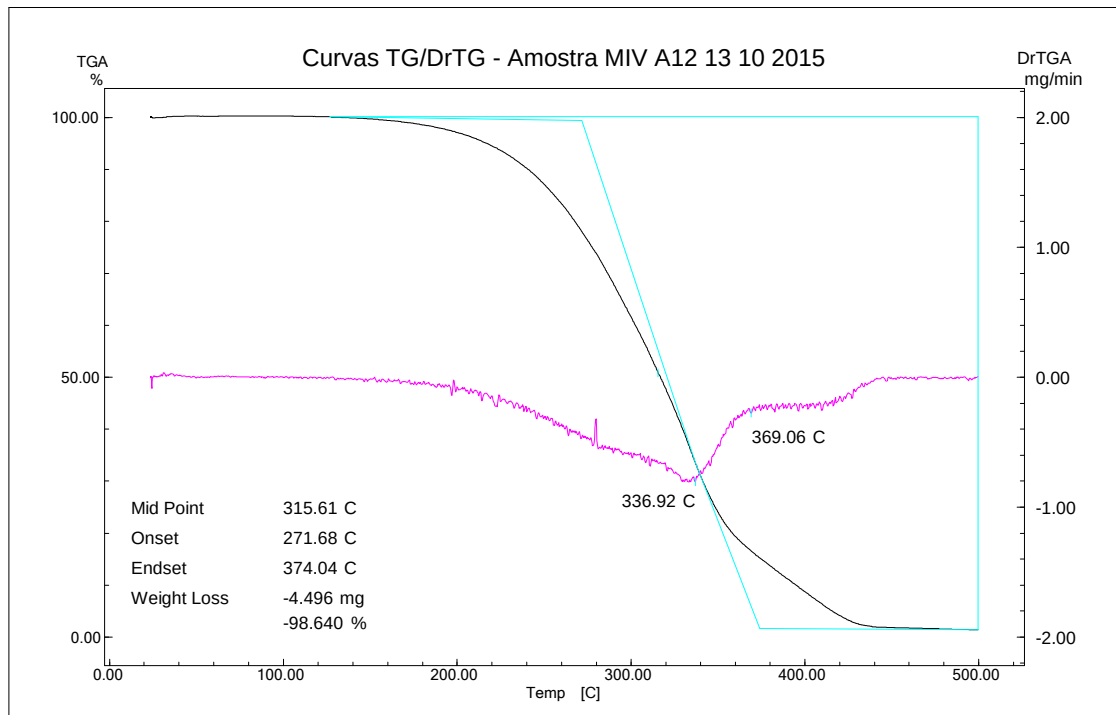


Figura A.1.14 - Curva TG/DrTG para amostra B1

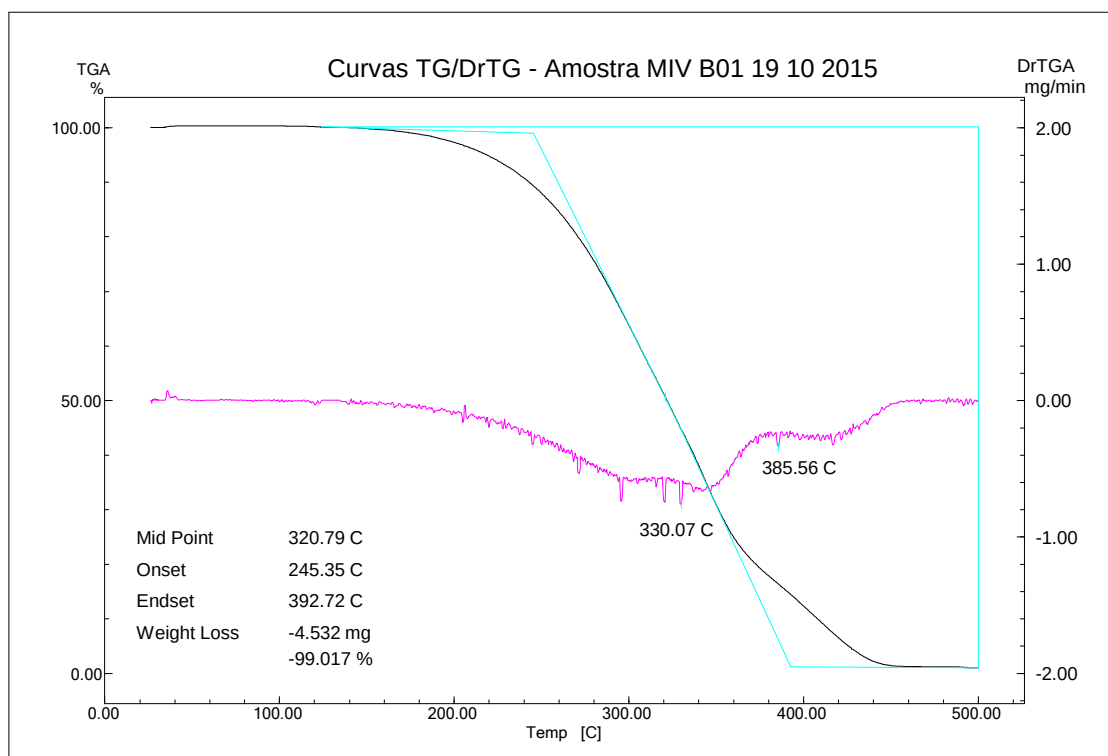


Figura A.1.15 - Curva TG/DrTG para amostra B2

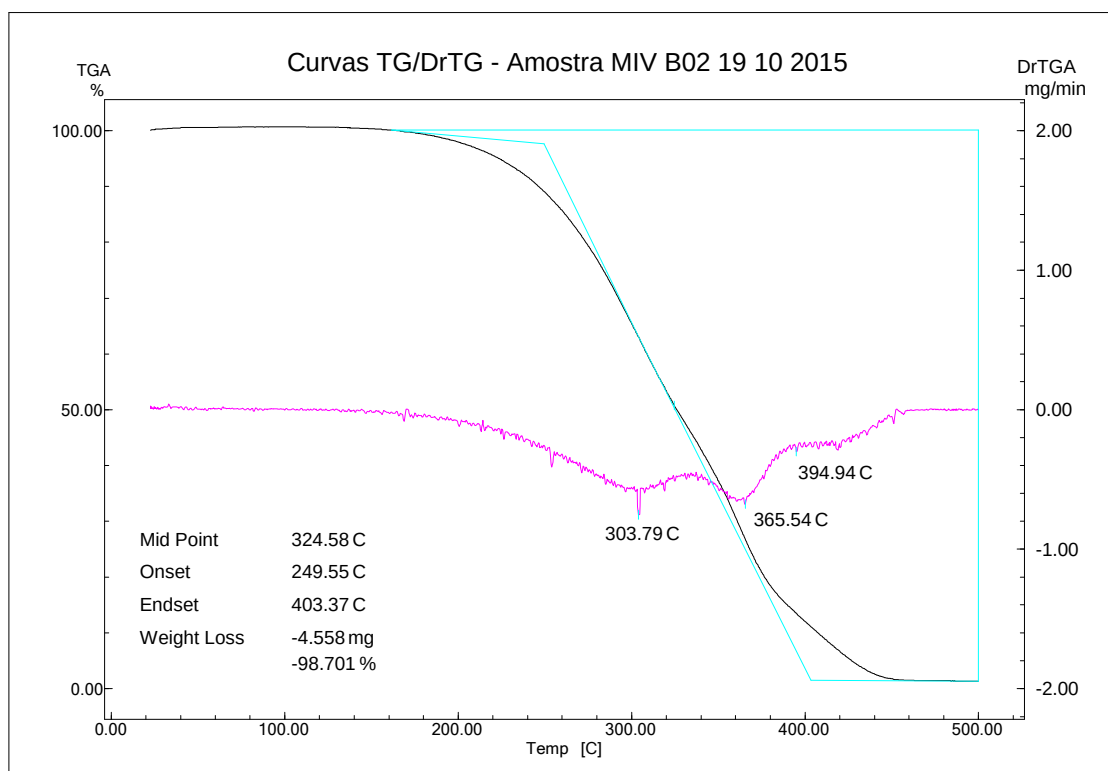


Figura A.1.16 - Curva TG/DrTG para amostra B3

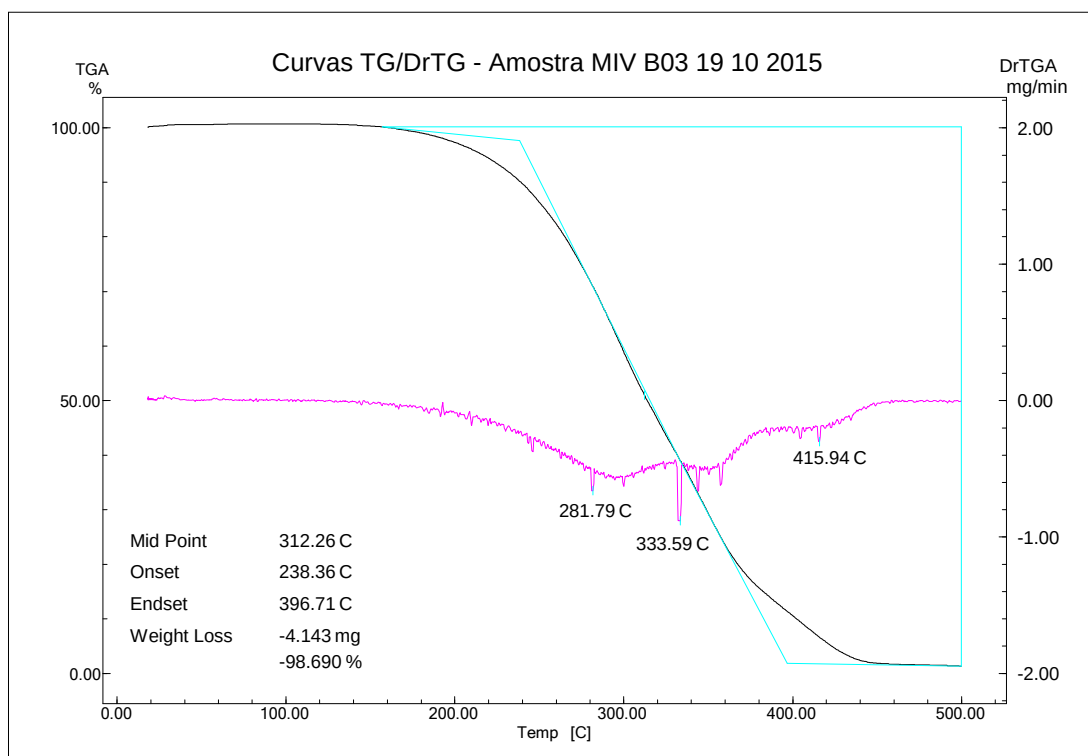


Figura A.1.17 - Curva TG/DrTG para amostra B4

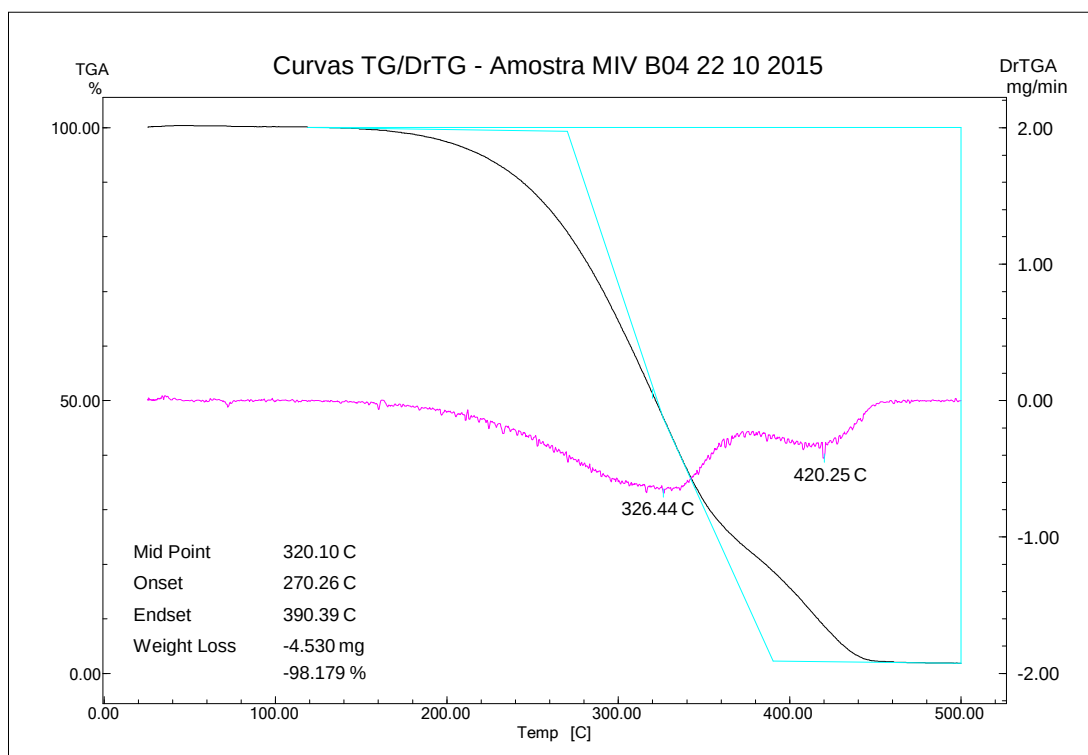


Figura A.1.18 - Curva TG/DrTG para amostra B5

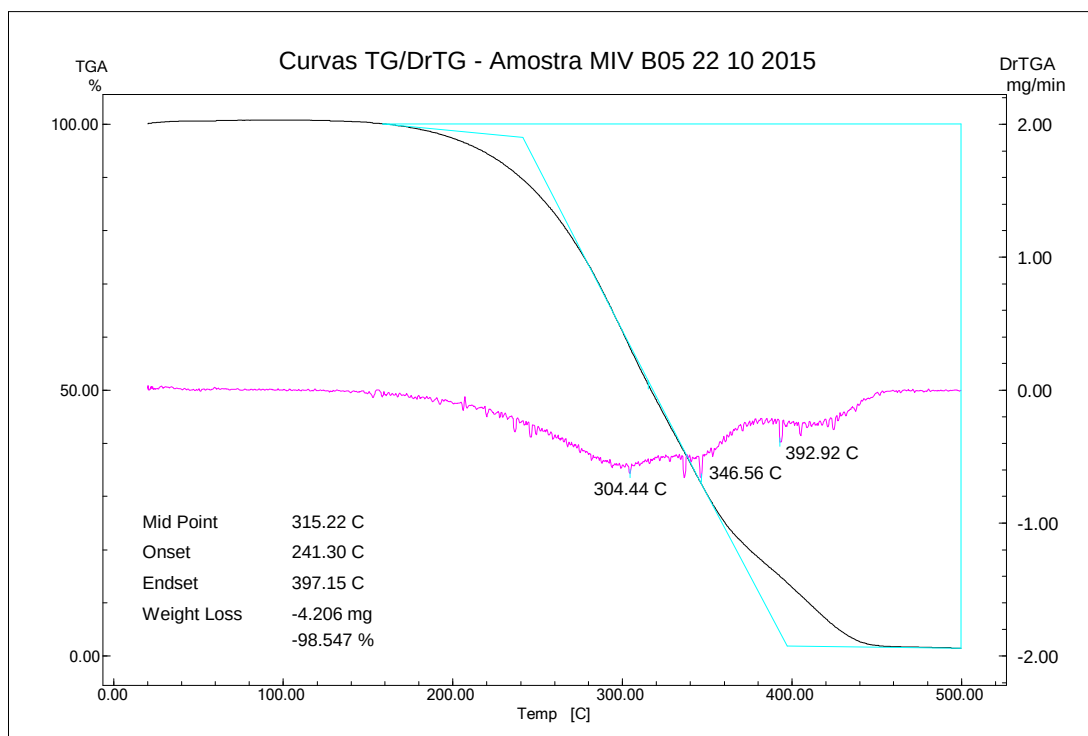


Figura A.1.19 - Curva TG/DrTG para amostra B6

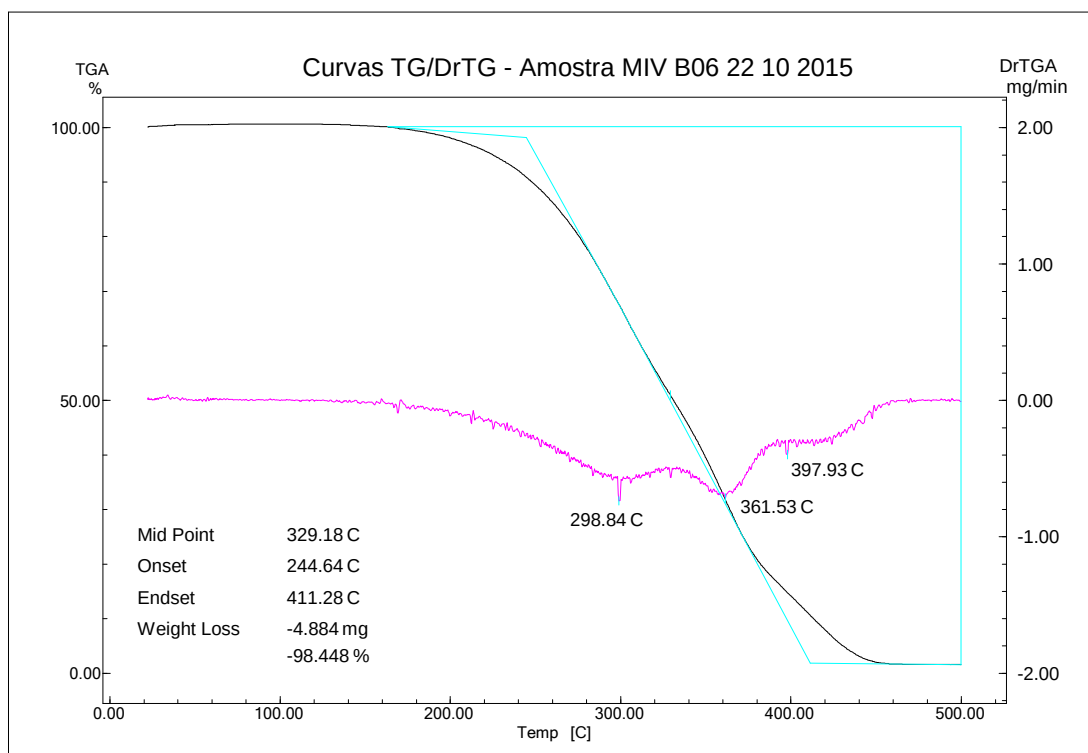


Figura A.1.20 - Curva TG/DrTG para amostra B7

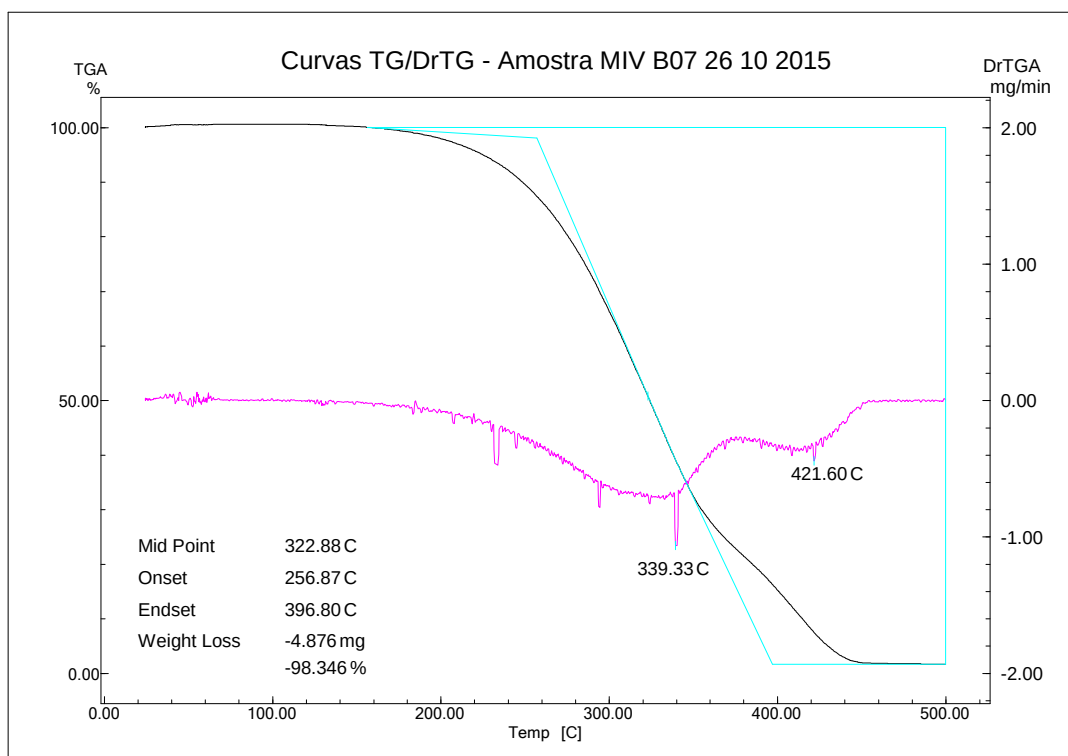


Figura A.1.21 - Curva TG/DrTG para amostra B8

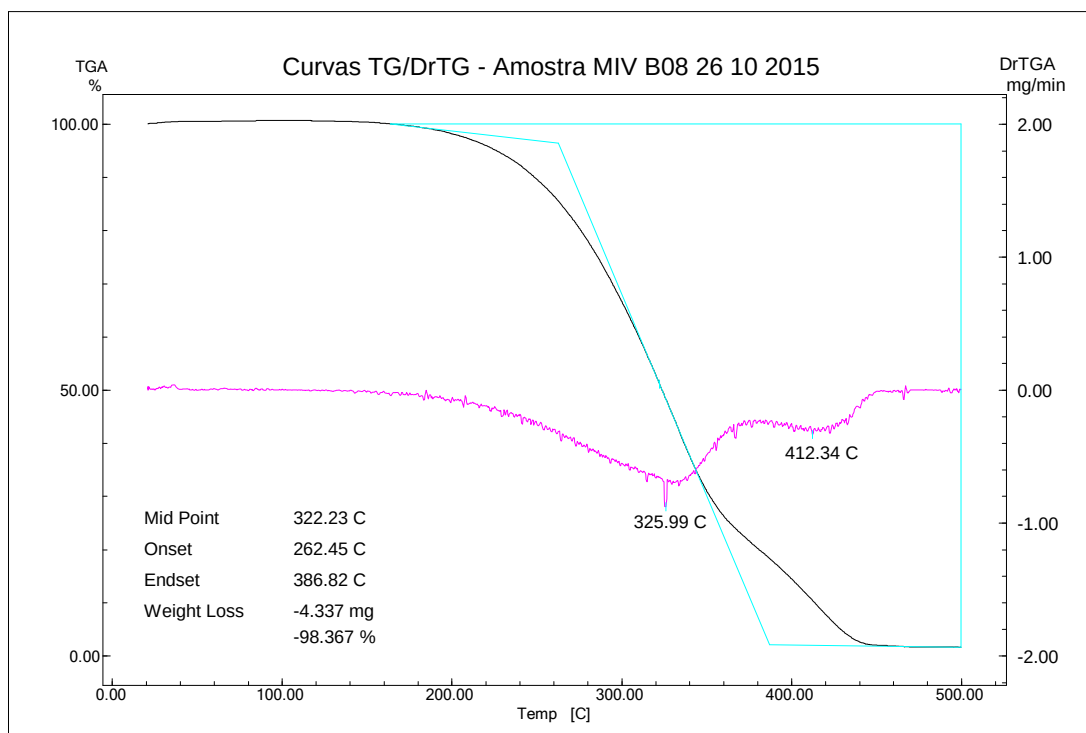


Figura A.1.22 - Curva TG/DrTG para amostra B9

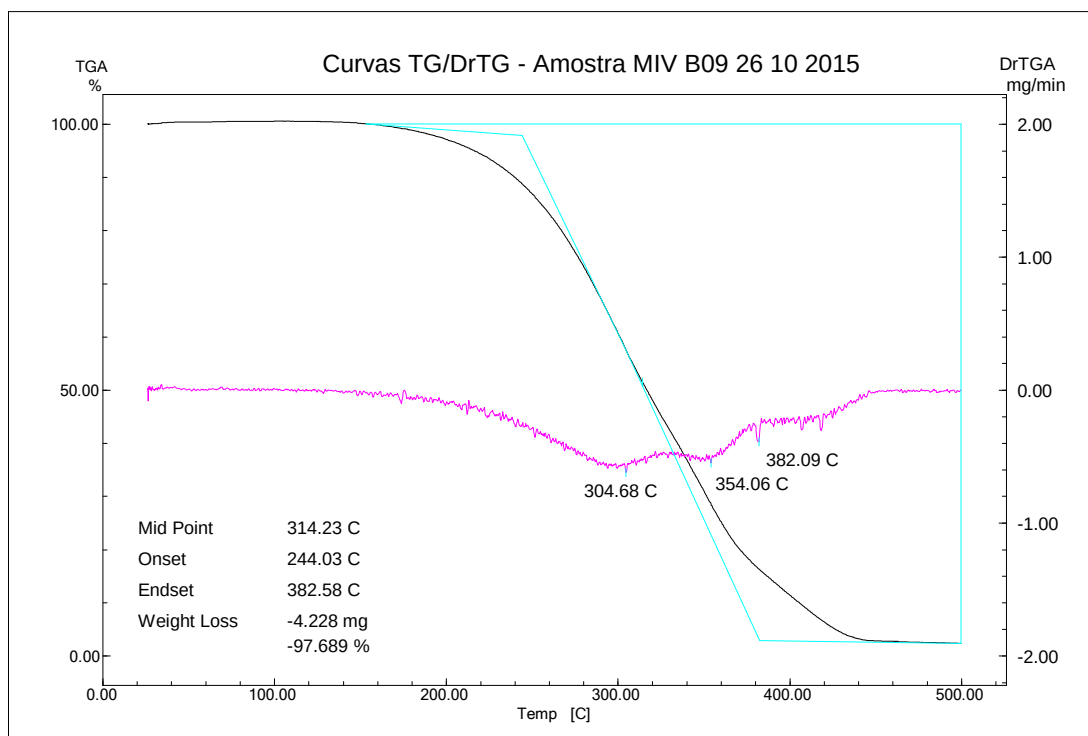


Figura A.1.23 - Curva TG/DrTG para amostra B10

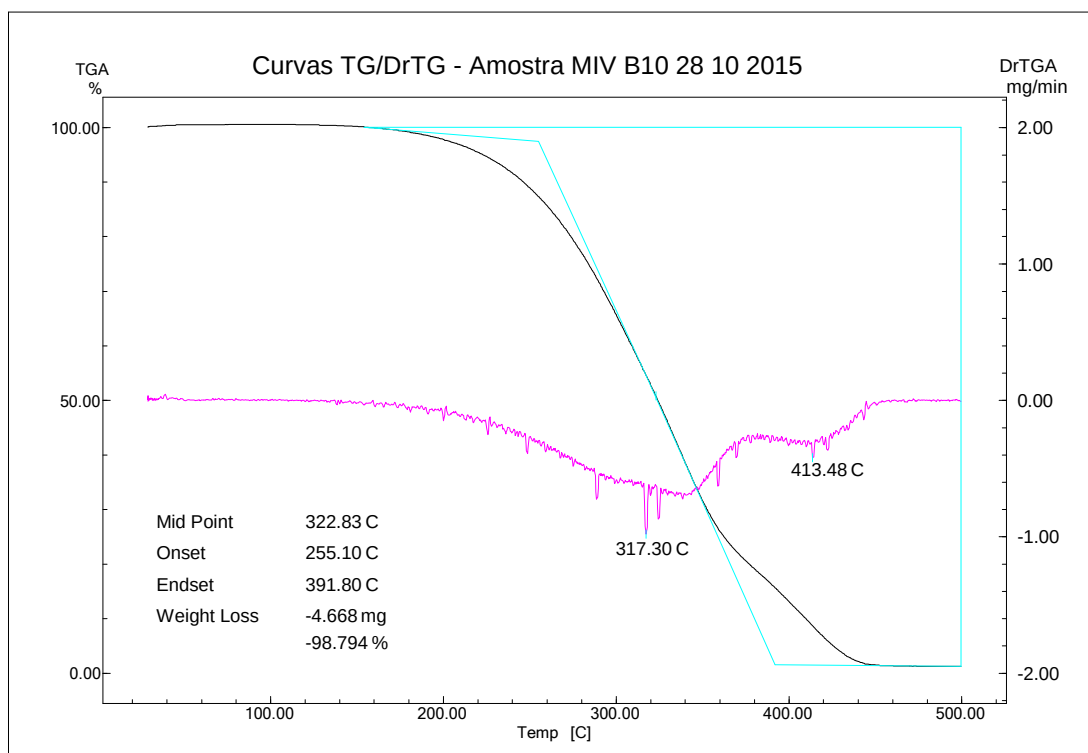


Figura A.1.24 - Curva TG/DrTG para amostra B11

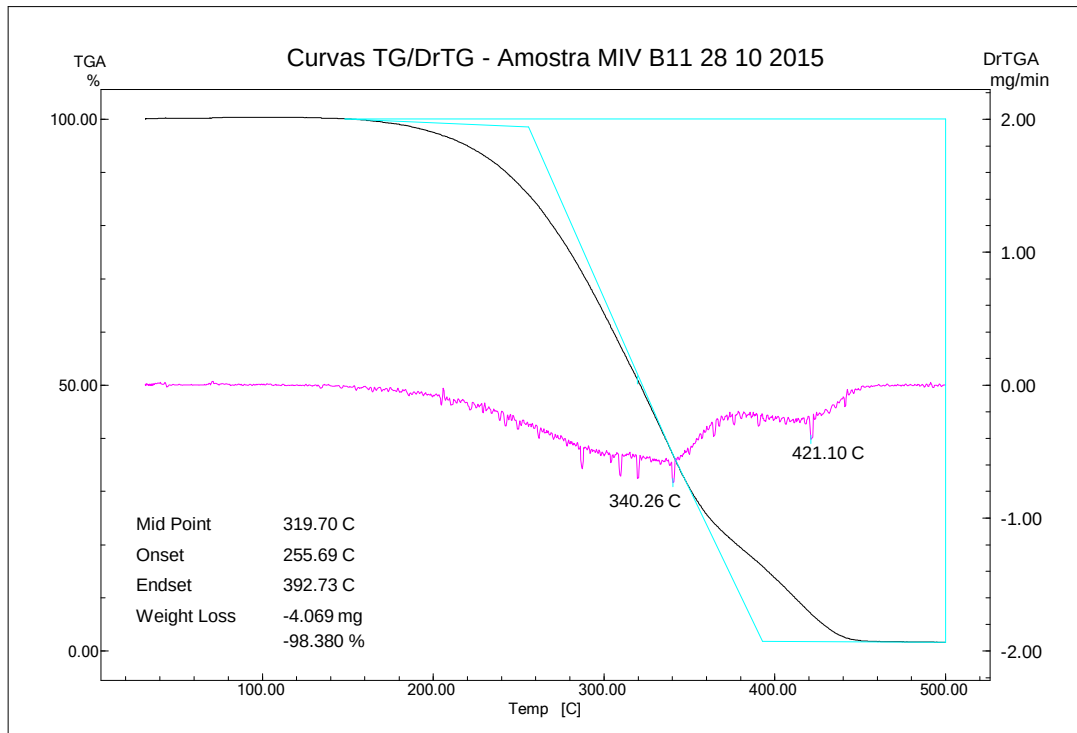
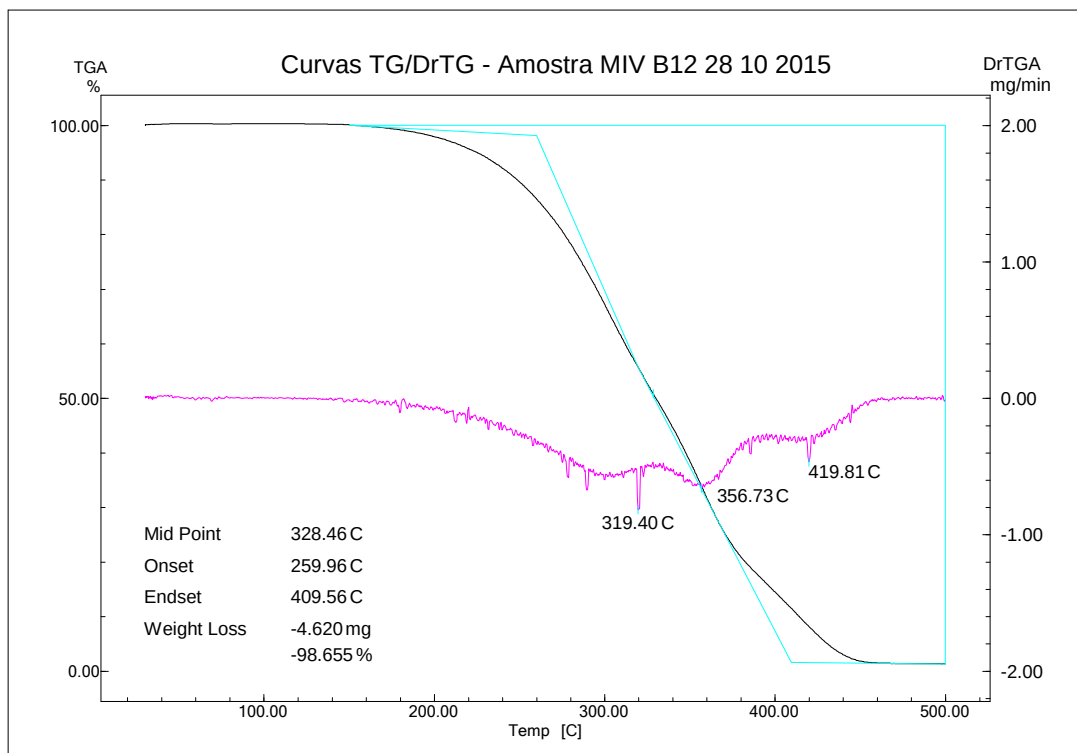


Figura A.1.25 - Curva TG/DrTG para amostra B12



9.2 ANEXO 2 – RESULTADOS FTIR – ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o óleo puro, das amostras sintetizadas, dos monômeros, agente de transferência de cadeia e do iniciador estão representadas nos espectros seguintes.

Figura A.2.1 - Espectro de FTIR do Óleo Mineral Parafínico SN-150

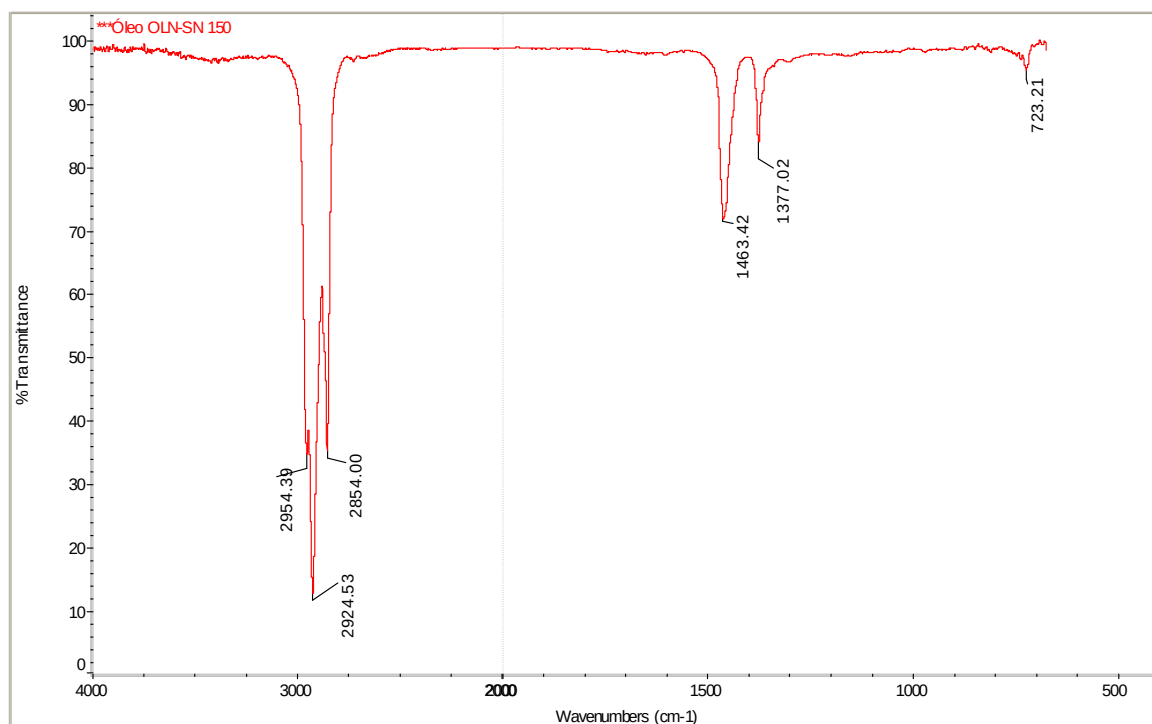


Figura A.2.2 - Espectro de FTIR da Amostra A1

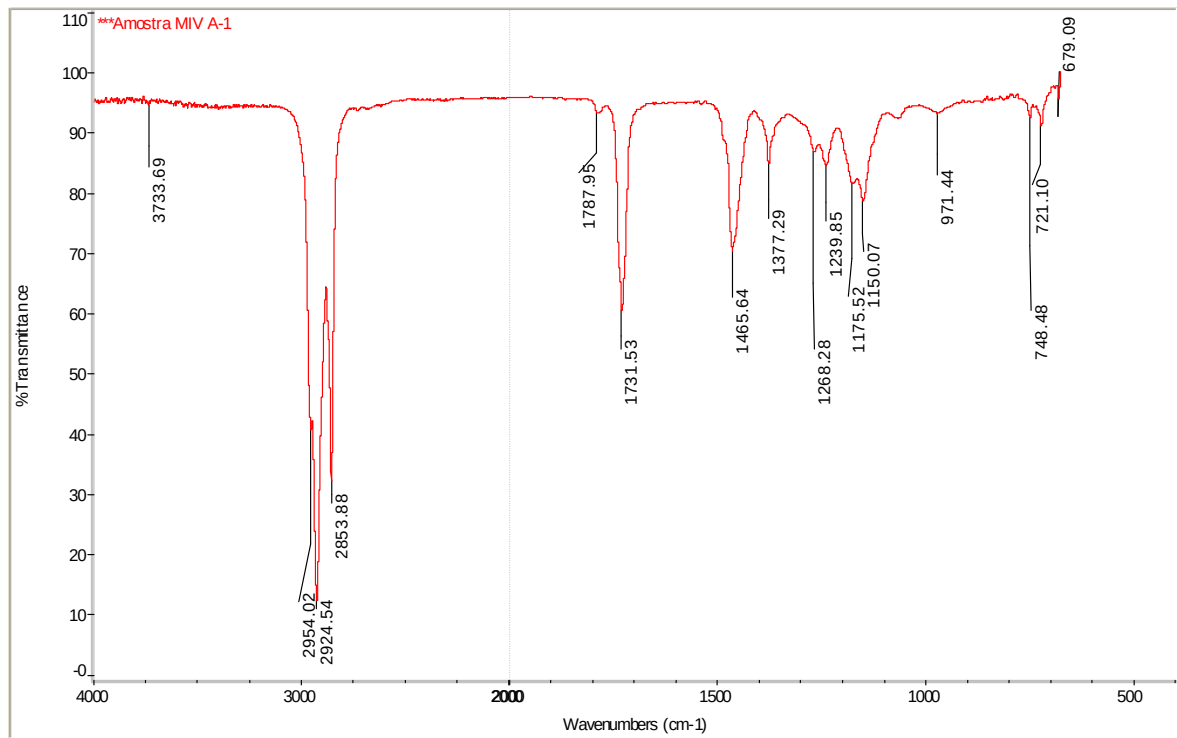


Figura A.2.3 - Espectro de FTIR da Amostra A2

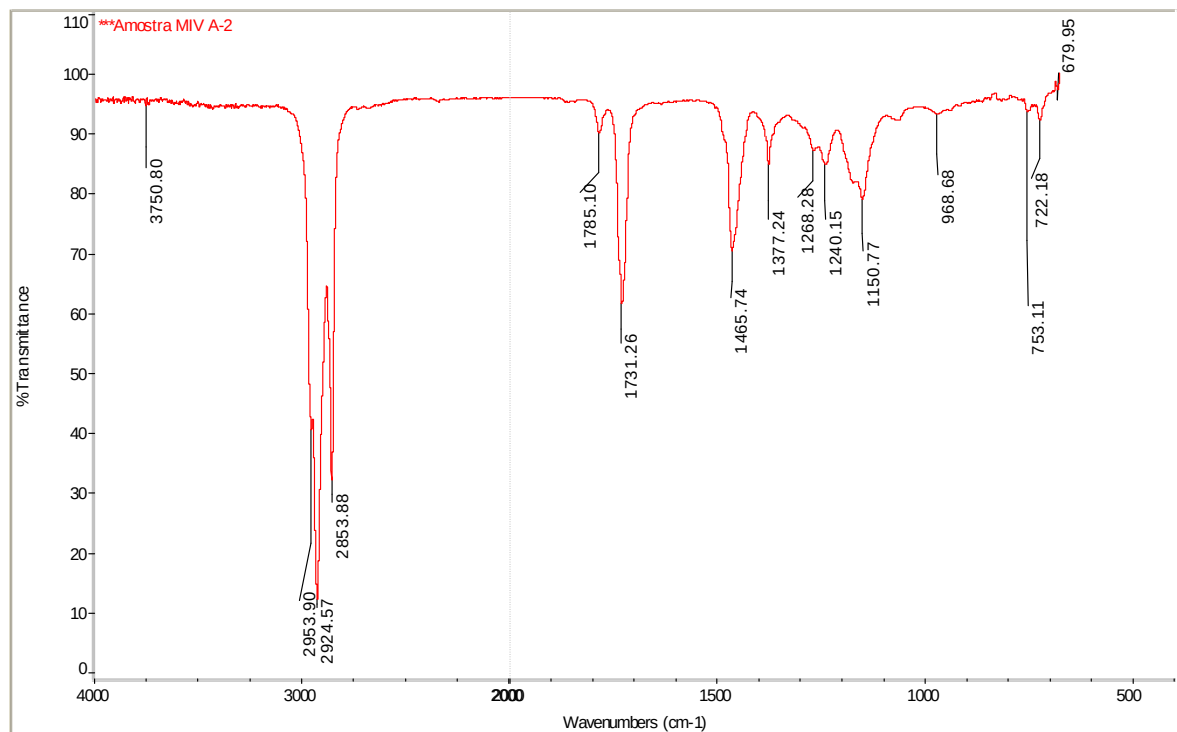


Figura A.2.4 - Espectro de FTIR da Amostra A3

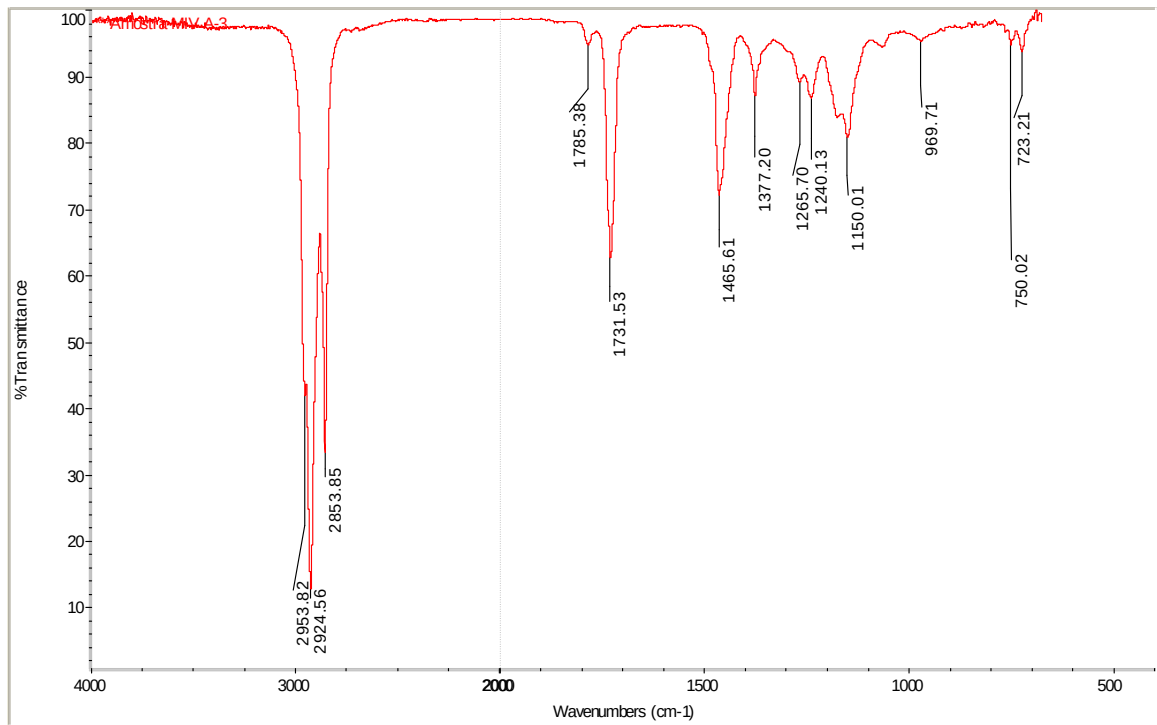


Figura A.2.5 - Espectro de FTIR da Amostra A4

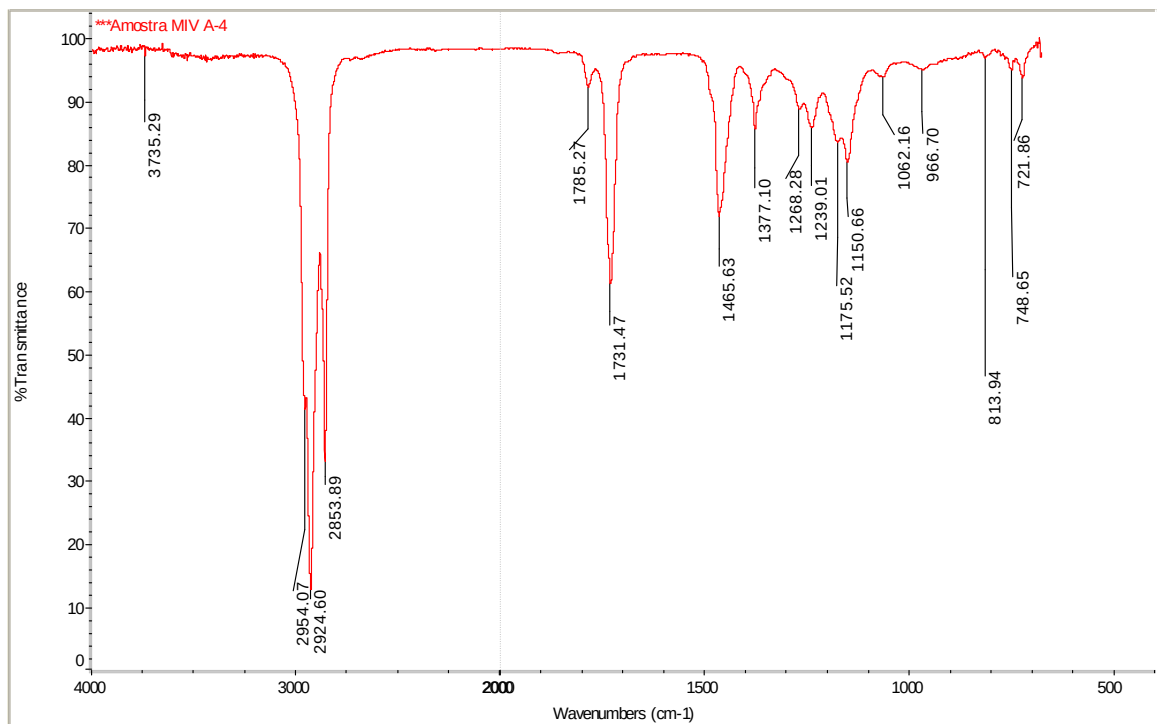


Figura A.2.6 - Espectro de FTIR da Amostra A5

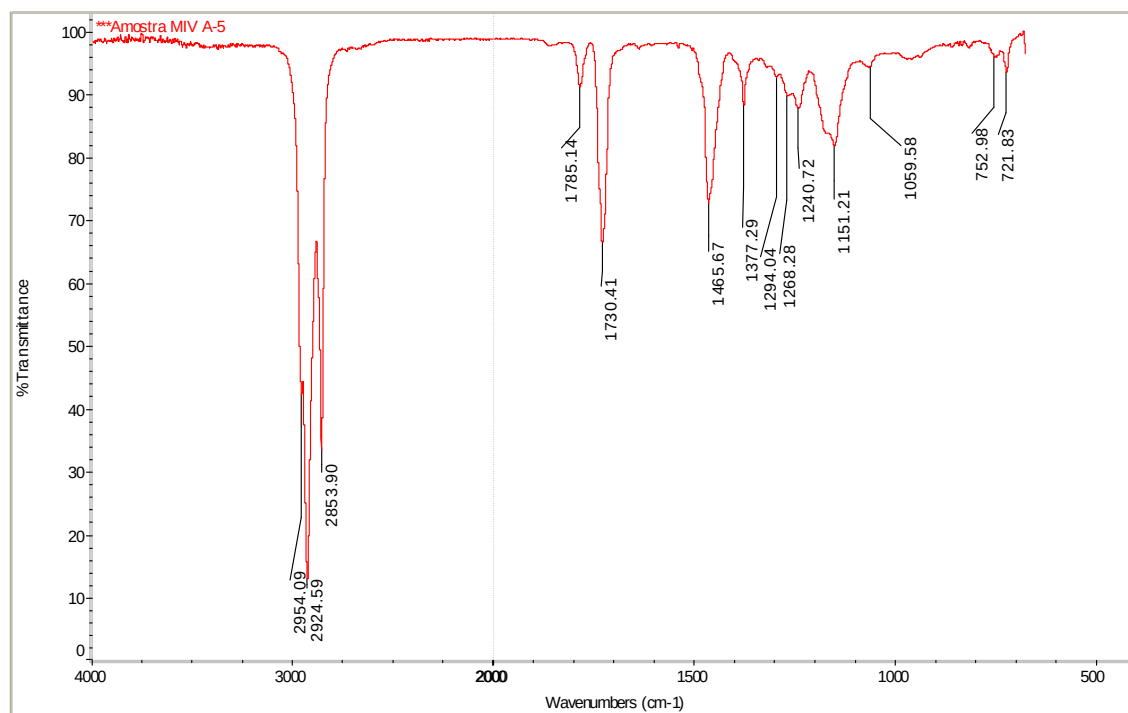


Figura A.2.7 - Espectro de FTIR da Amostra A6

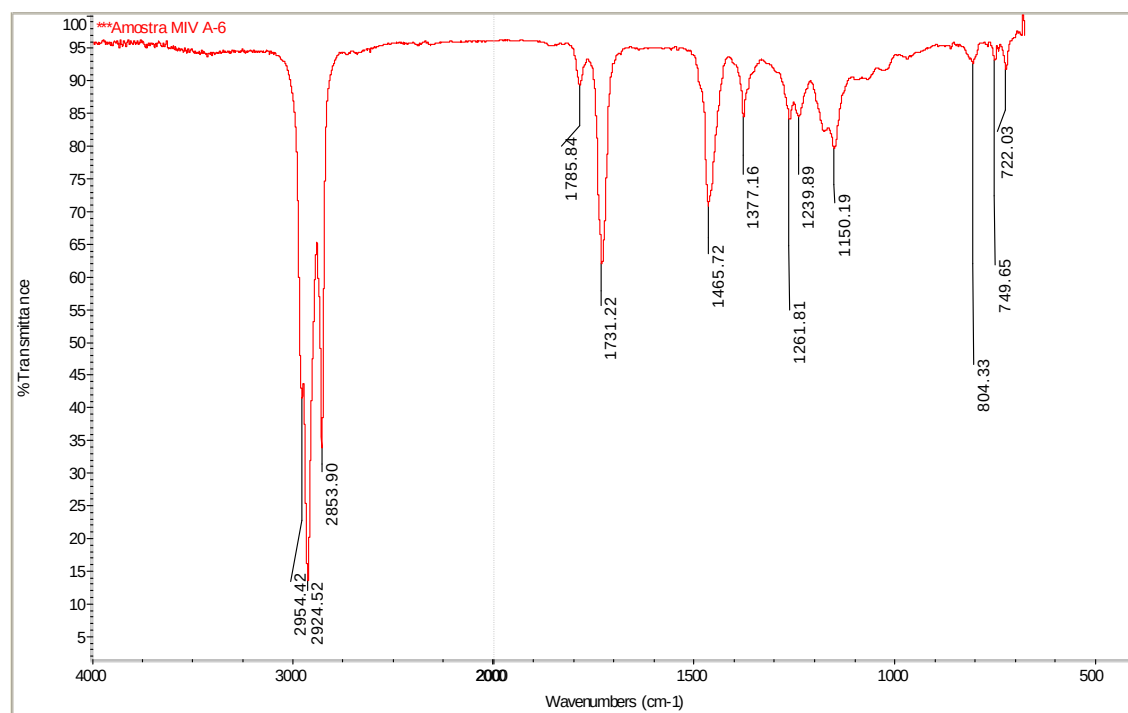


Figura A.2.8 - Espectro de FTIR da Amostra A7

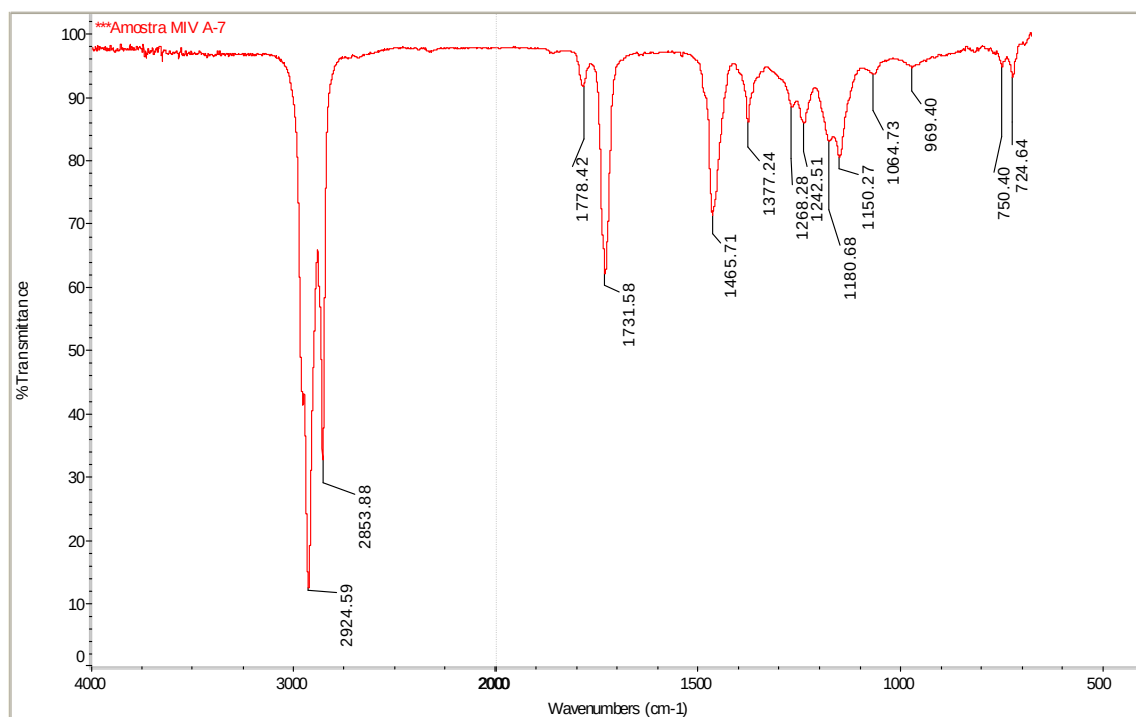


Figura A.2.9 - Espectro de FTIR da Amostra A8

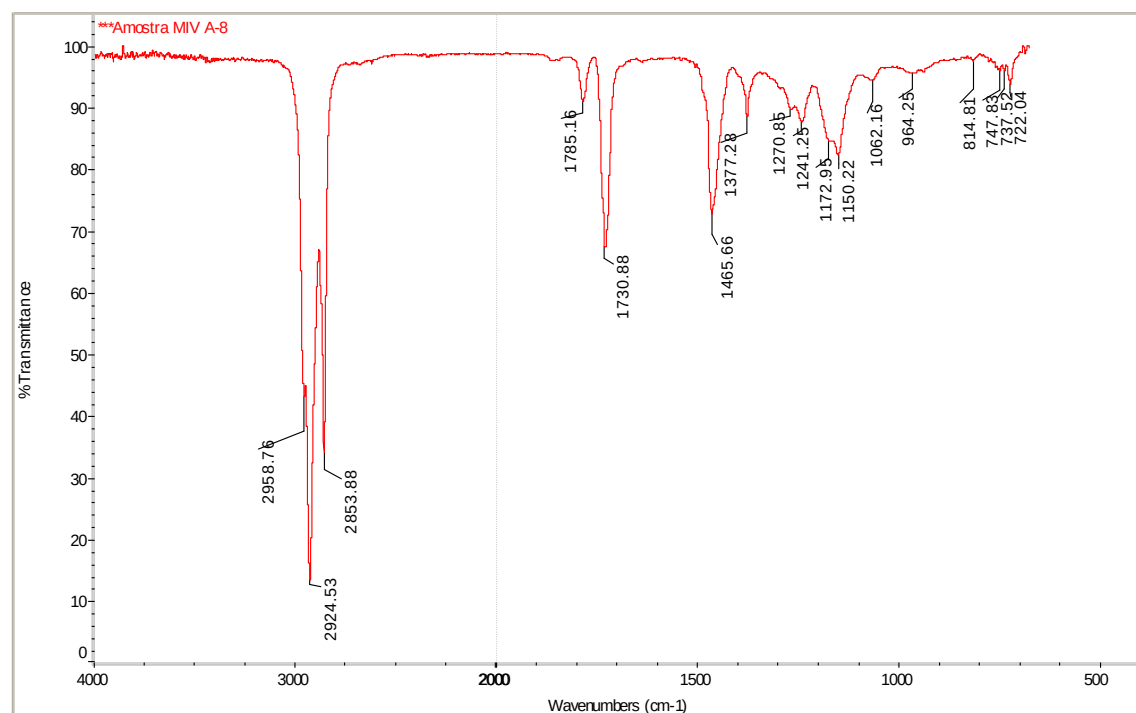


Figura A.2.10 - Espectro de FTIR da Amostra A9

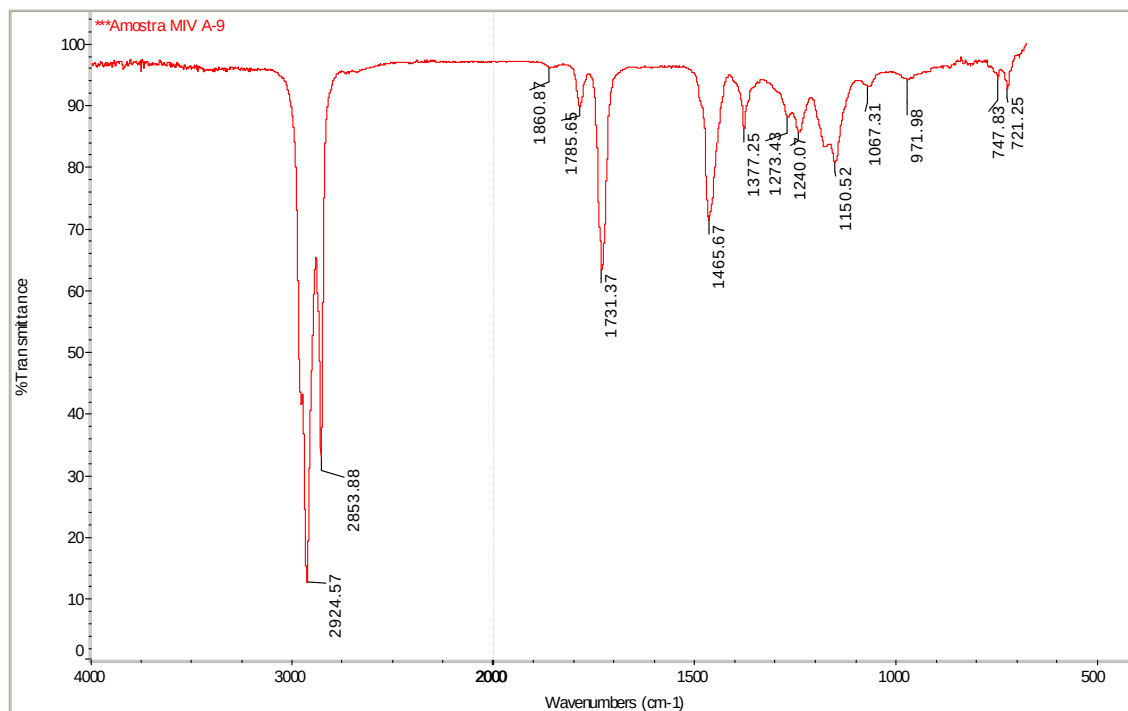


Figura A.2.11 - Espectro de FTIR da Amostra A10

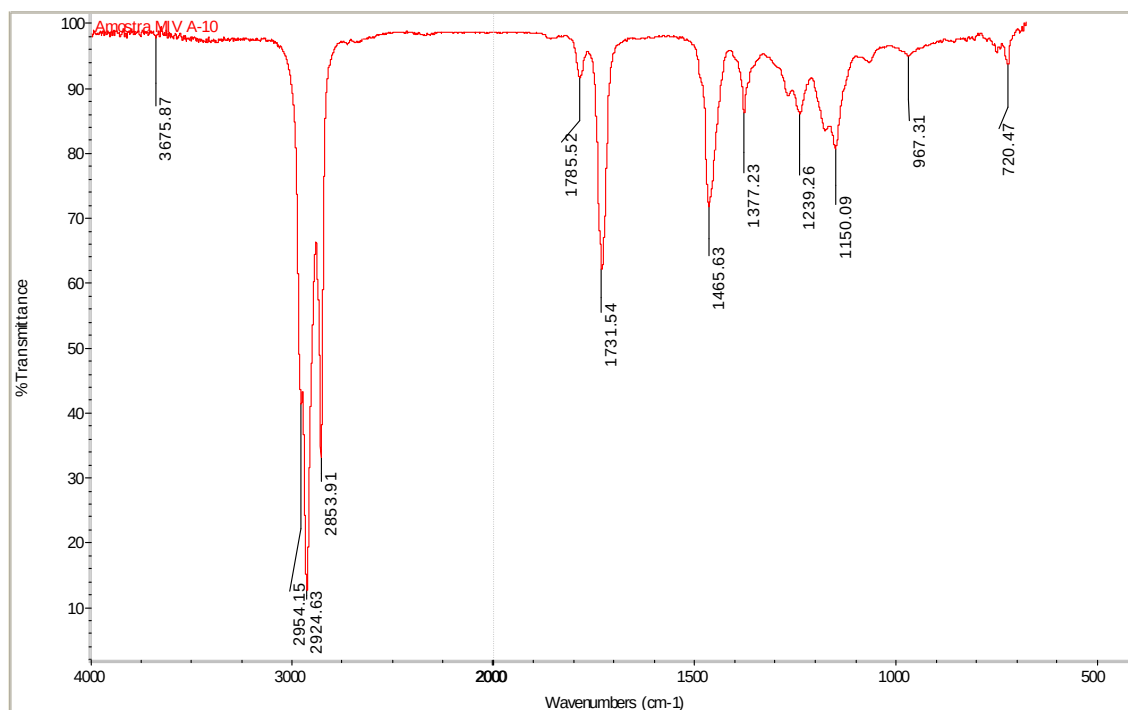


Figura A.2.12 - Espectro de FTIR da Amostra A11

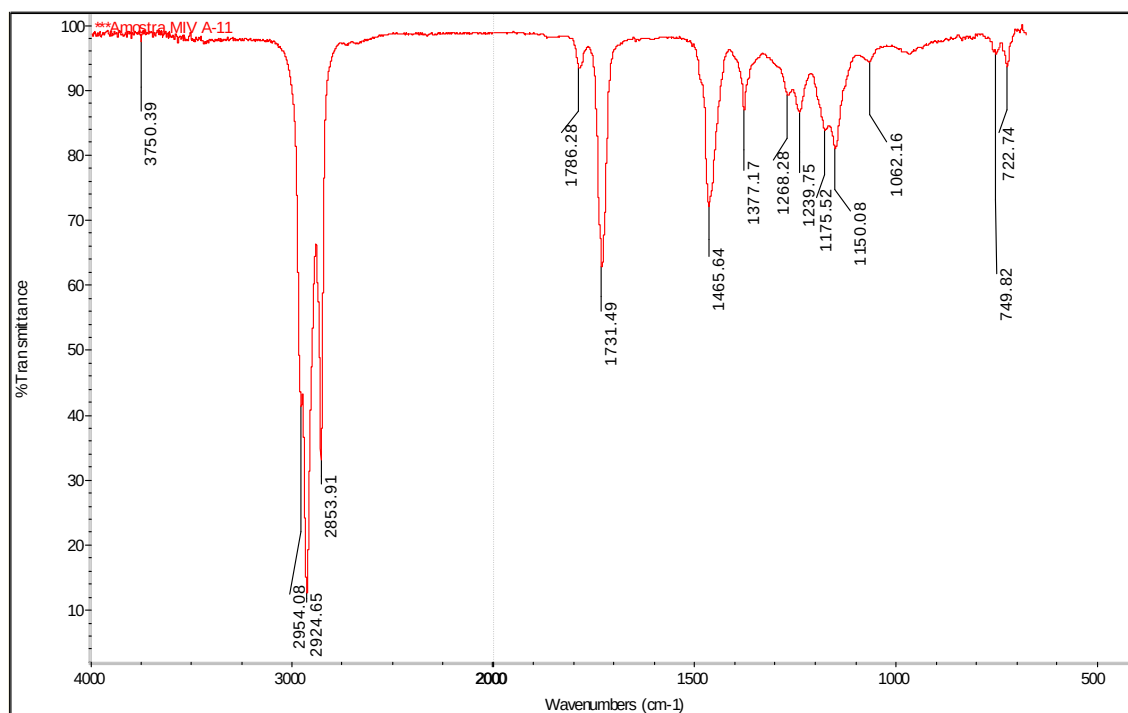


Figura A.2.13 - Espectro de FTIR da Amostra A12

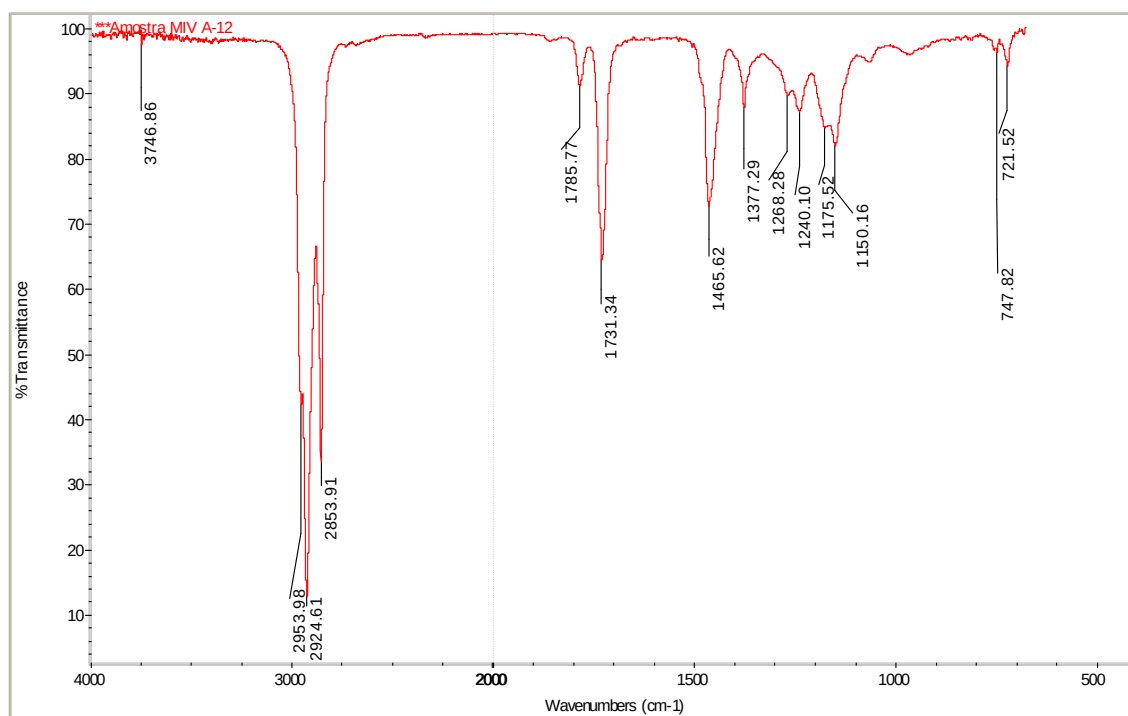


Figura A.2.14 - Espectro de FTIR da Amostra B1

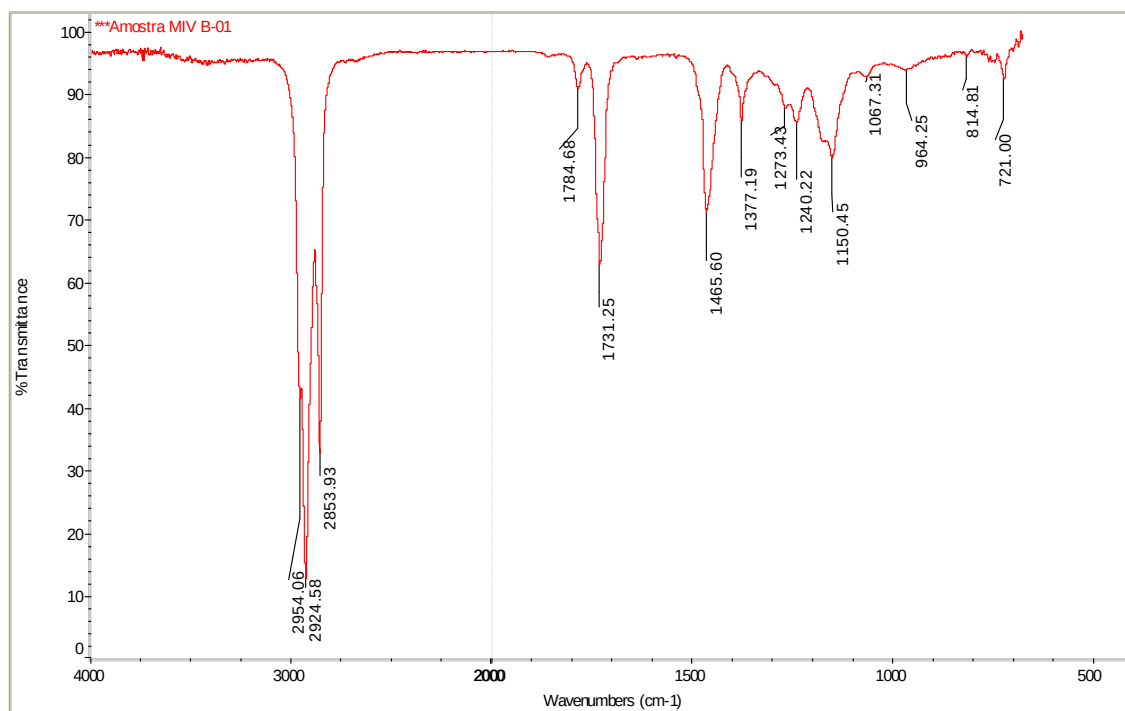


Figura A.2.15 - Espectro de FTIR da Amostra B2

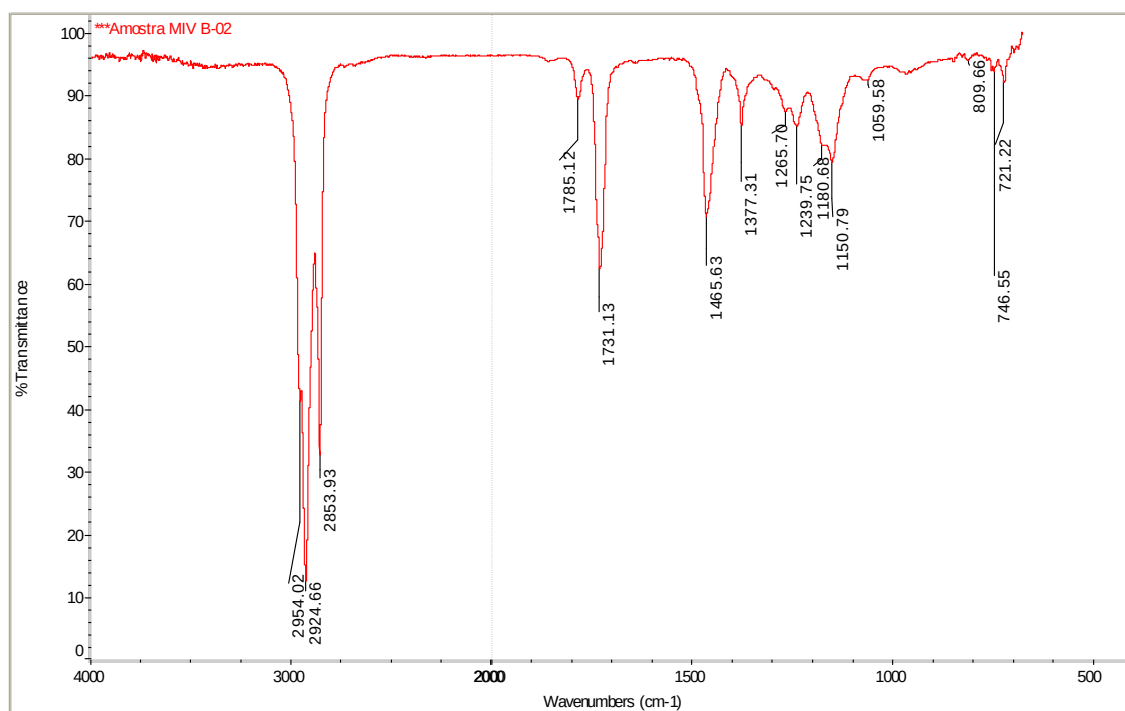


Figura A.2.16 - Espectro de FTIR da Amostra B3

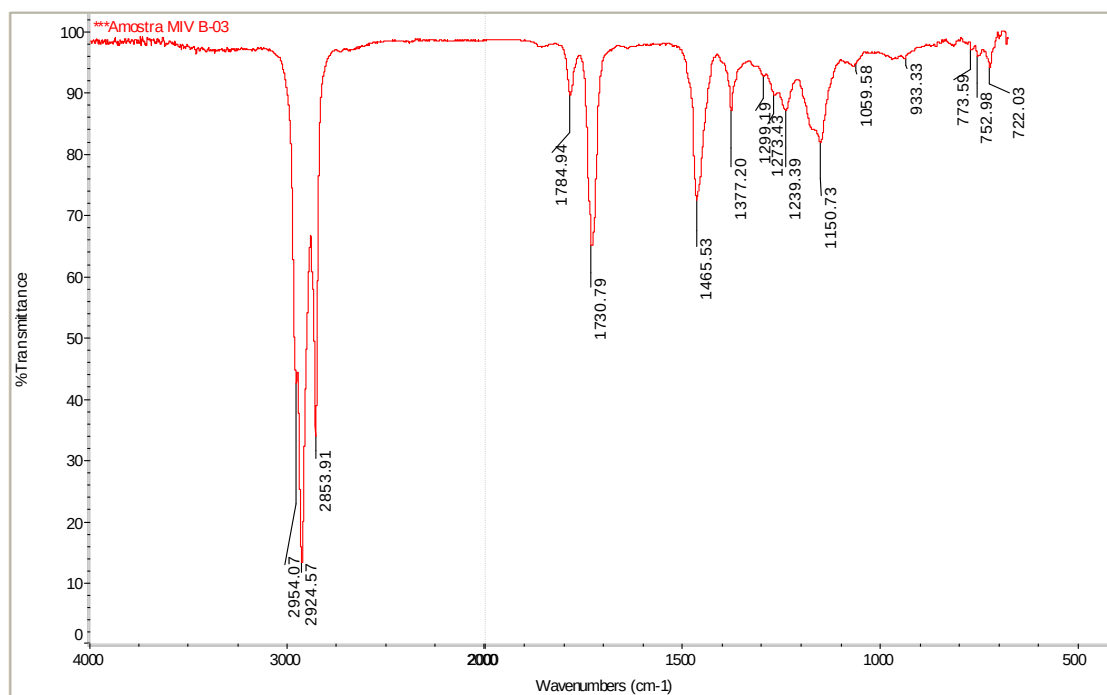


Figura A.2.17 - Espectro de FTIR da Amostra B4

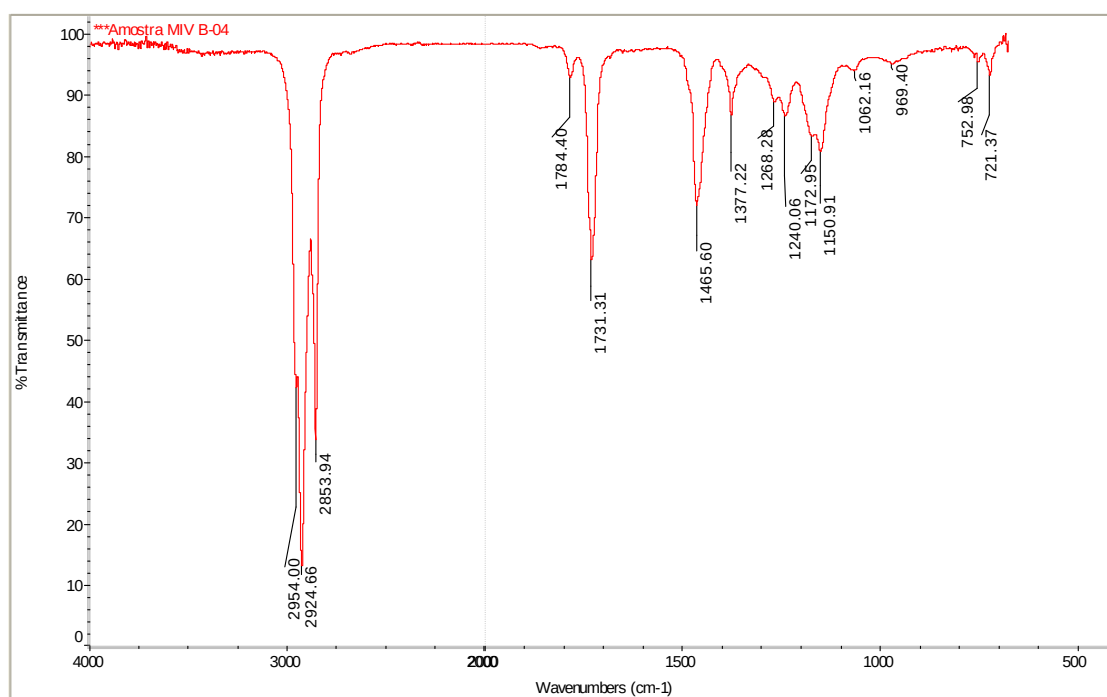


Figura A.2.18 - Espectro de FTIR da Amostra B5

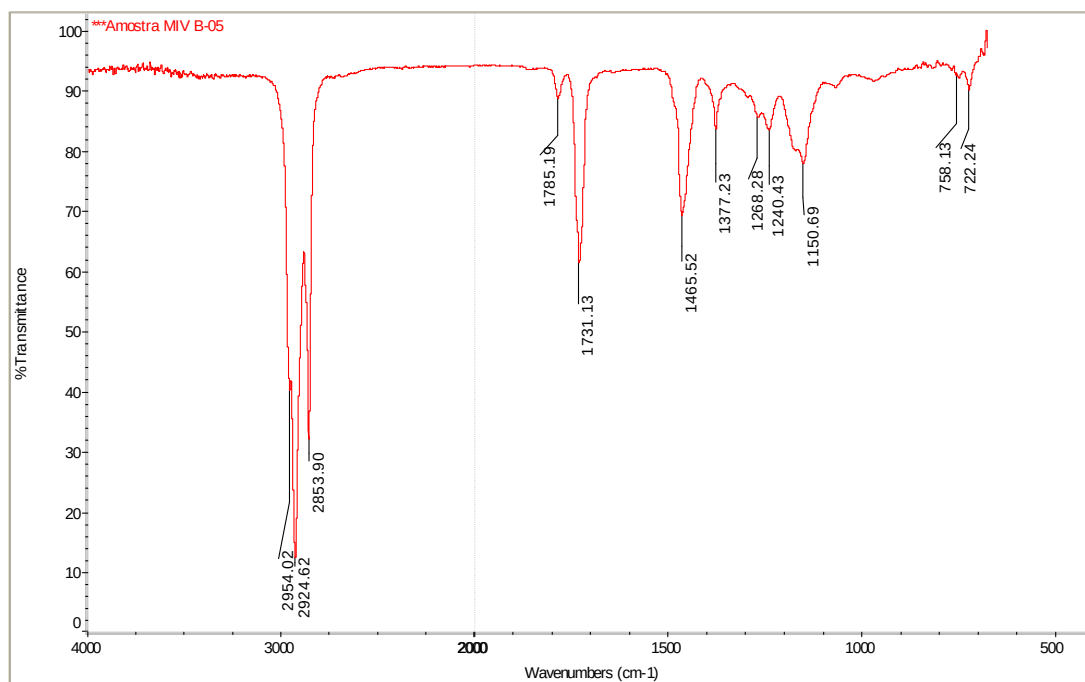


Figura A.2.19 - Espectro de FTIR da Amostra B6

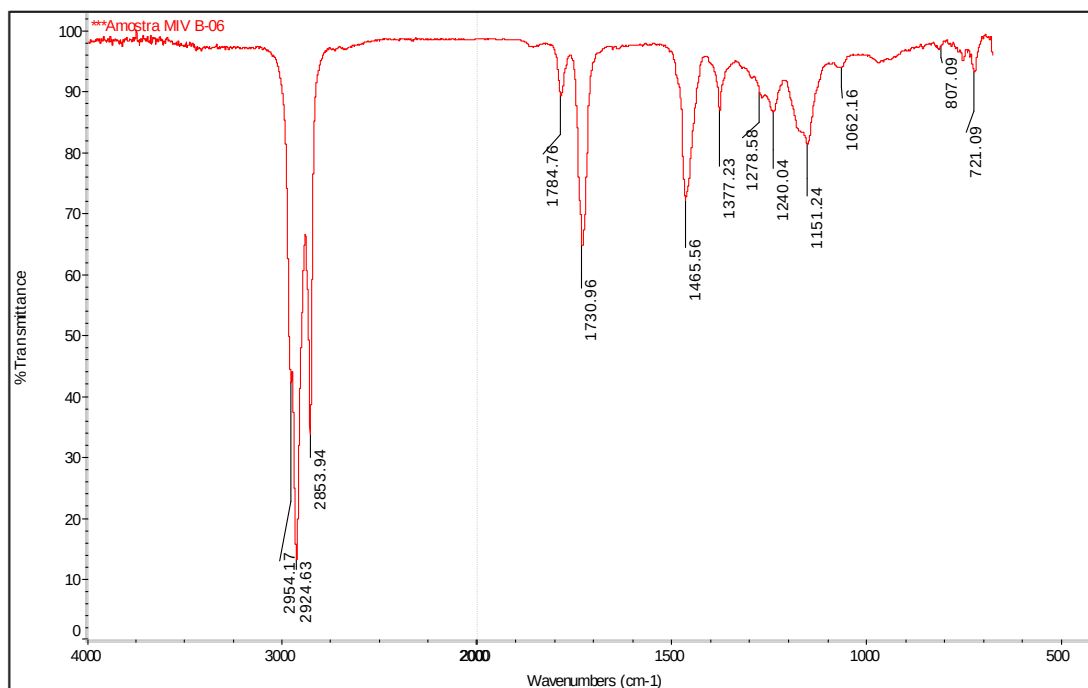


Figura A.2.20 - Espectro de FTIR da Amostra B7

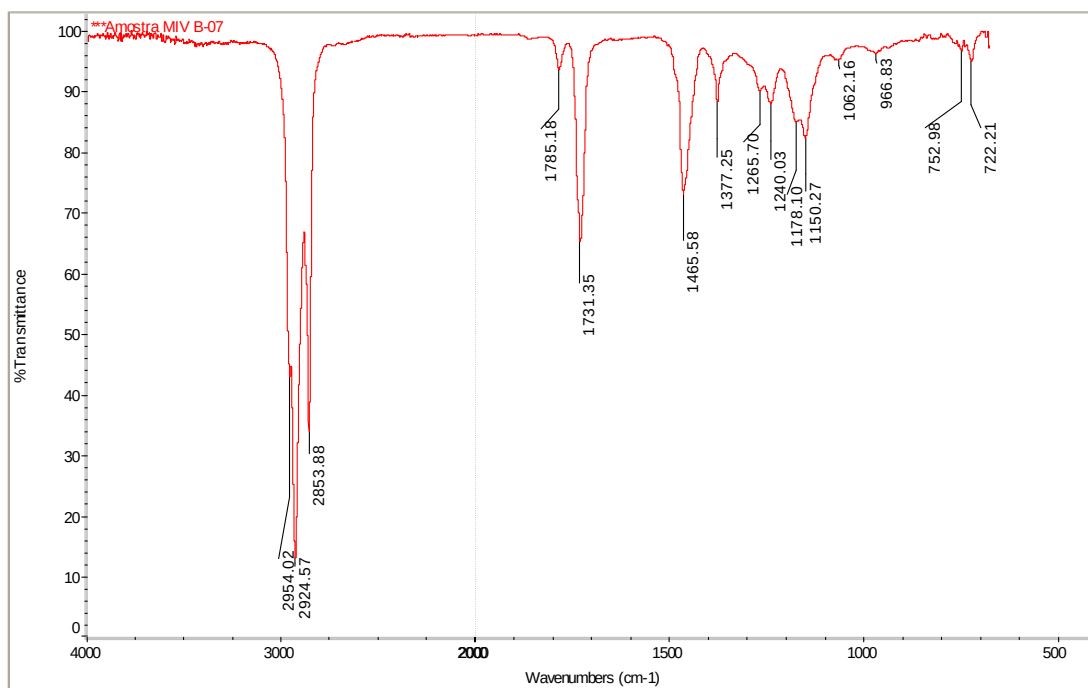


Figura A.2.21 - Espectro de FTIR da Amostra B8

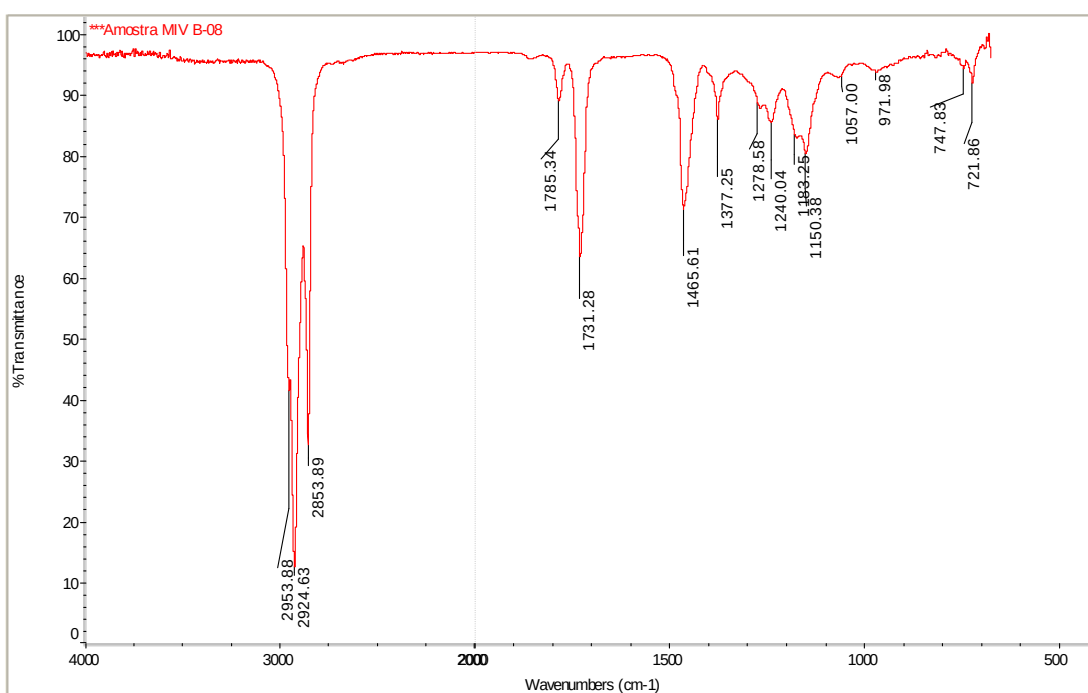


Figura A.2.22 - Espectro de FTIR da Amostra B9

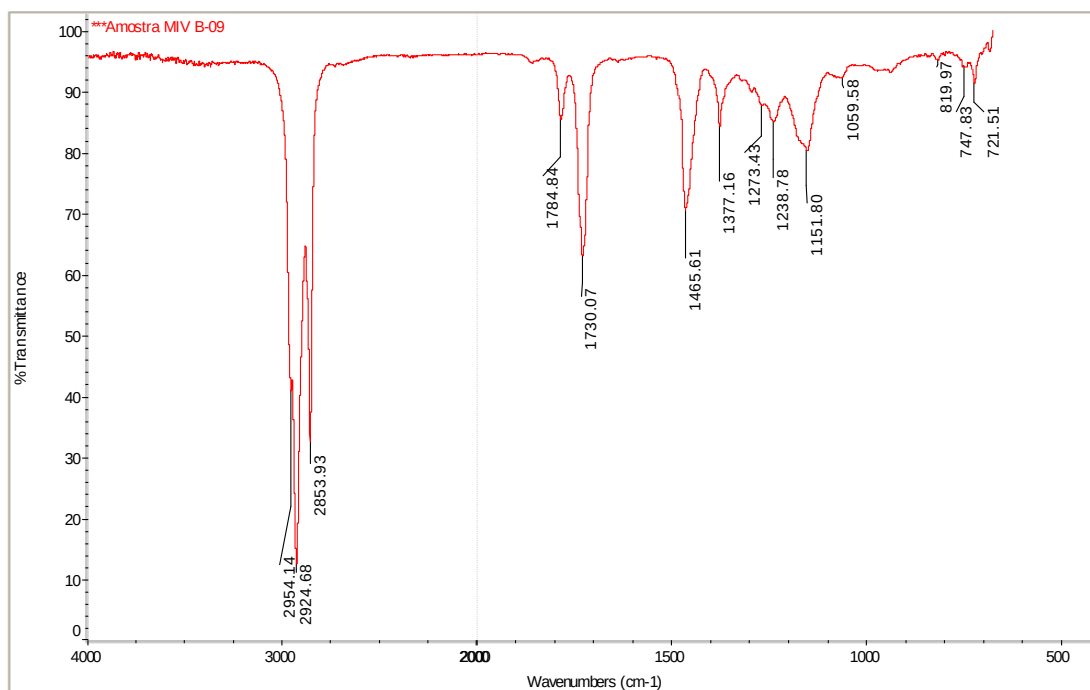


Figura A.2.23 - Espectro de FTIR da Amostra B10

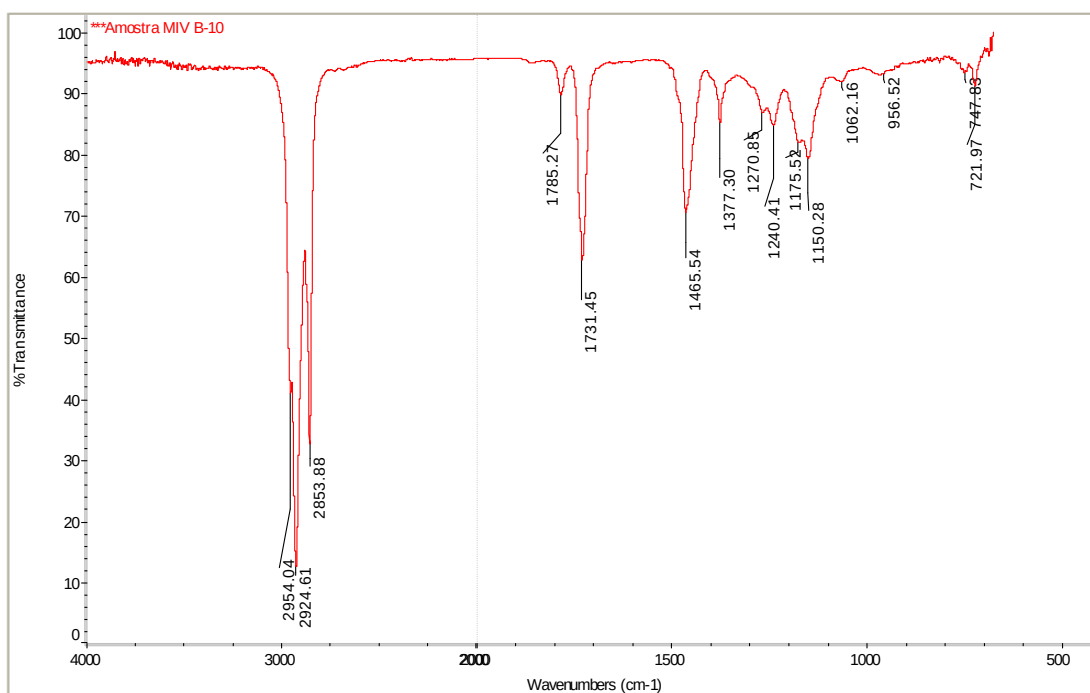


Figura A.2.24 - Espectro de FTIR da Amostra B11

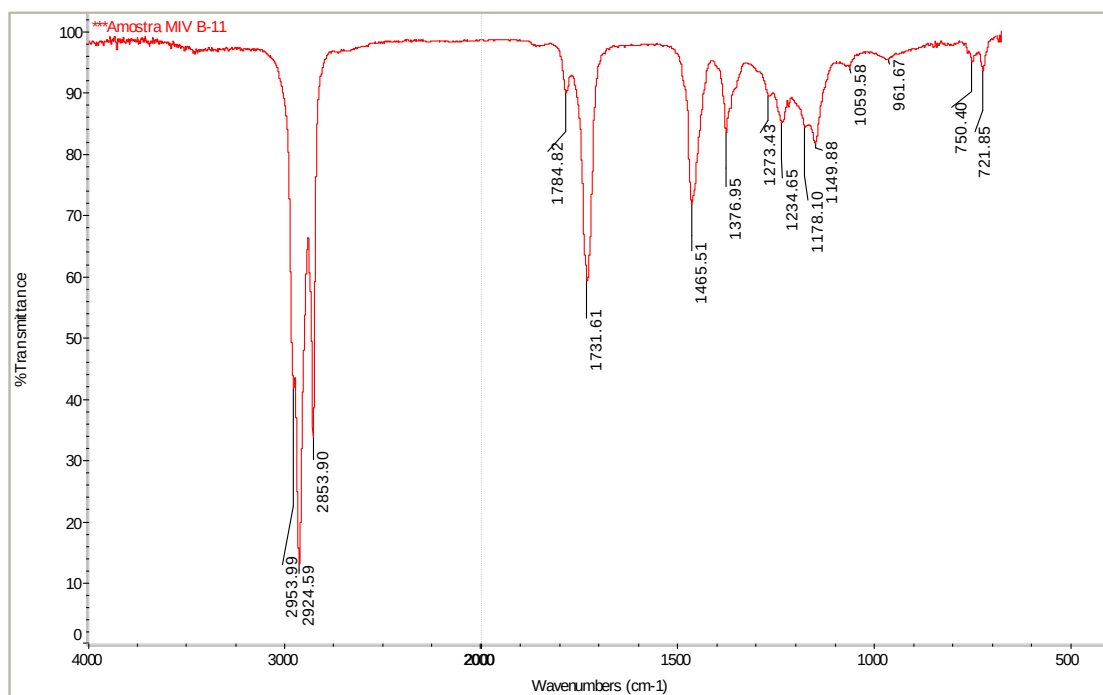


Figura A.2.25 - Espectro de FTIR da Amostra B12

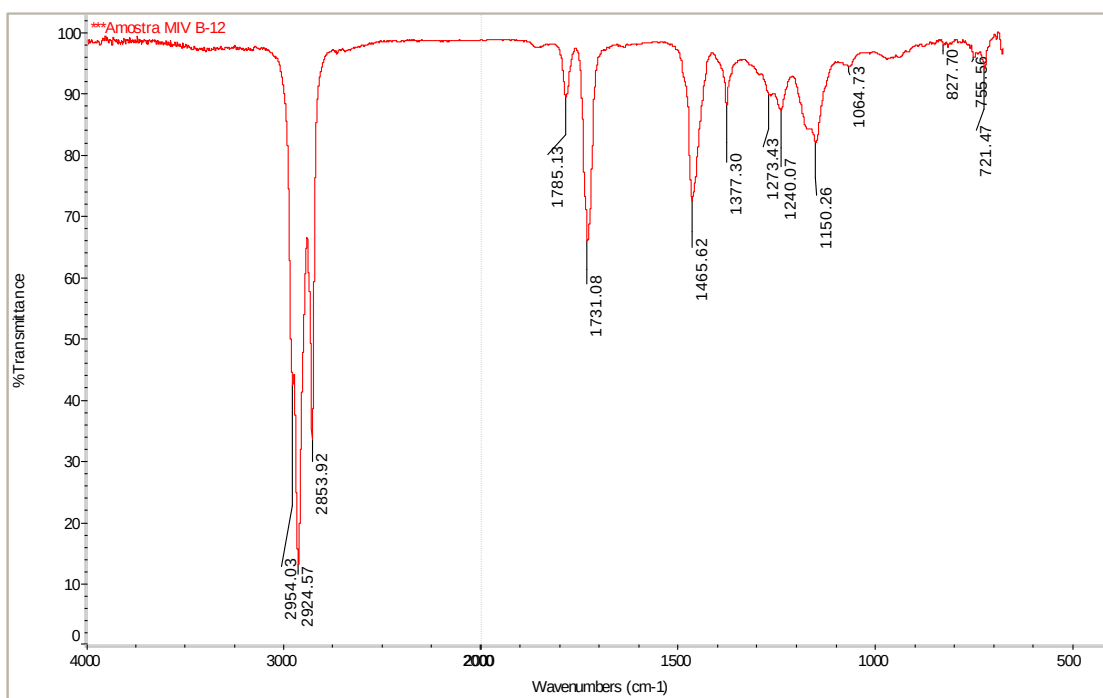


Figura A.2.26 - Espectro de FTIR do dodecilmetacrilato

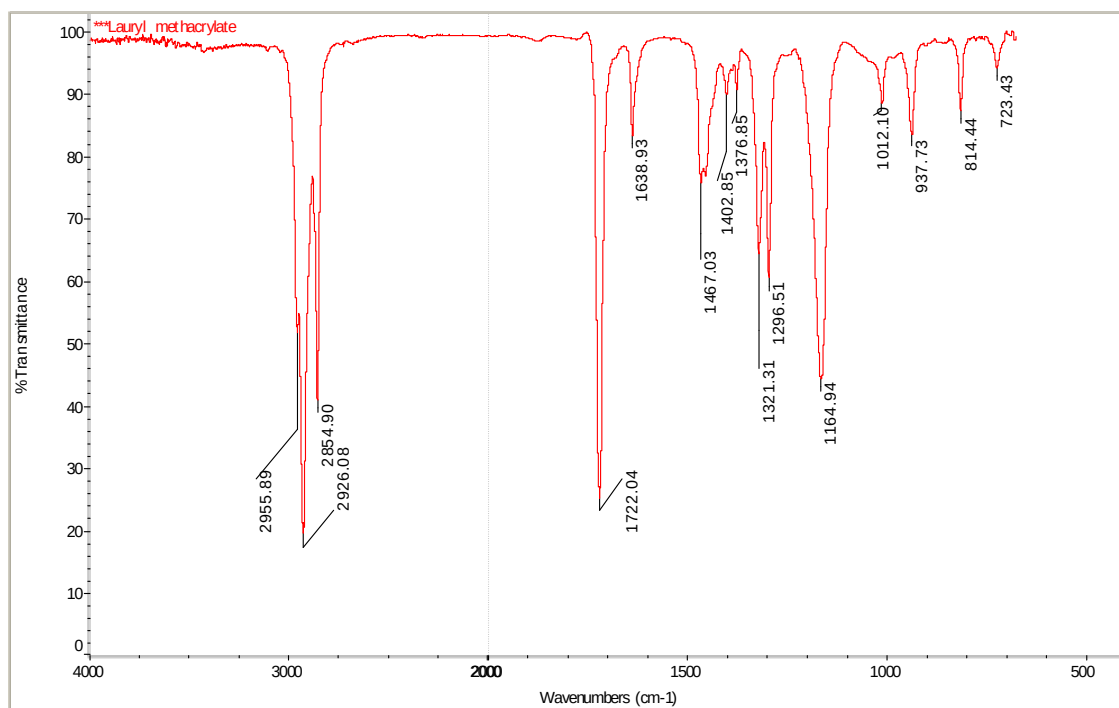


Figura A.2.27 - Espectro de FTIR do octadecilmetacrilato

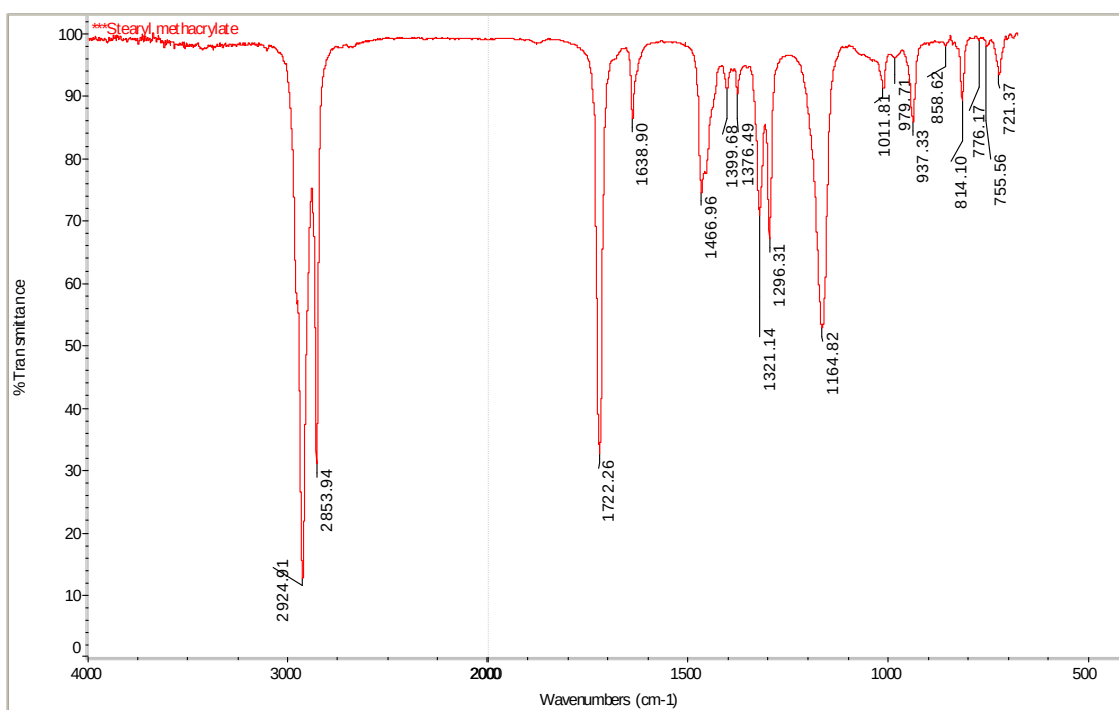


Figura A.2.28 - Espectro de FTIR do Iniciador –Luperox® TBEC

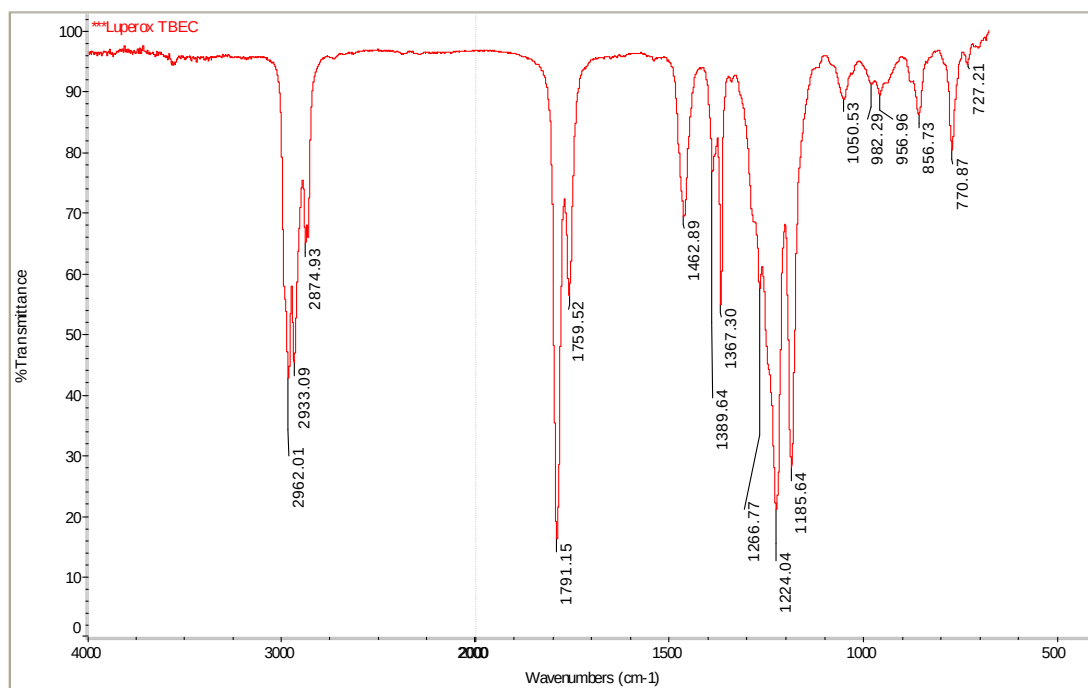
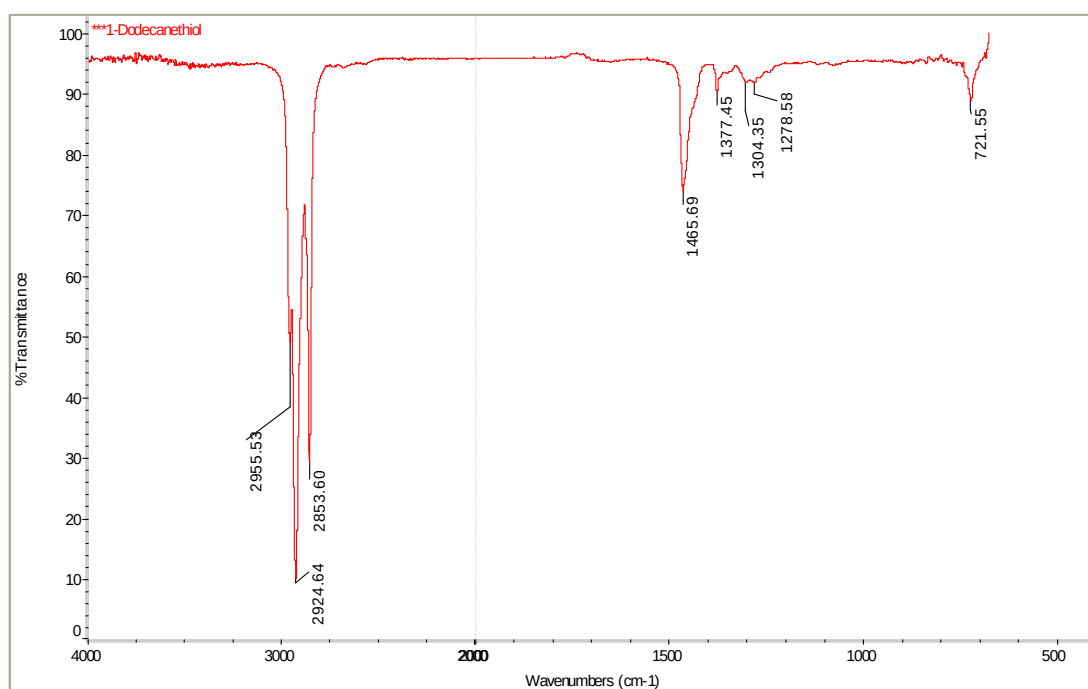


Figura A.2.29 - Espectro de FTIR do agente de transferência de cadeia – 1-Dodecantiol



9.3 ANEXO 3 – RESULTADOS DAS CURVAS DA TAXA DE CISALHAMENTO VERSUS TENSÃO DE CISALHAMENTO PARA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS

Figura A.3.1 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do Óleo mineral leve neutro SN-150

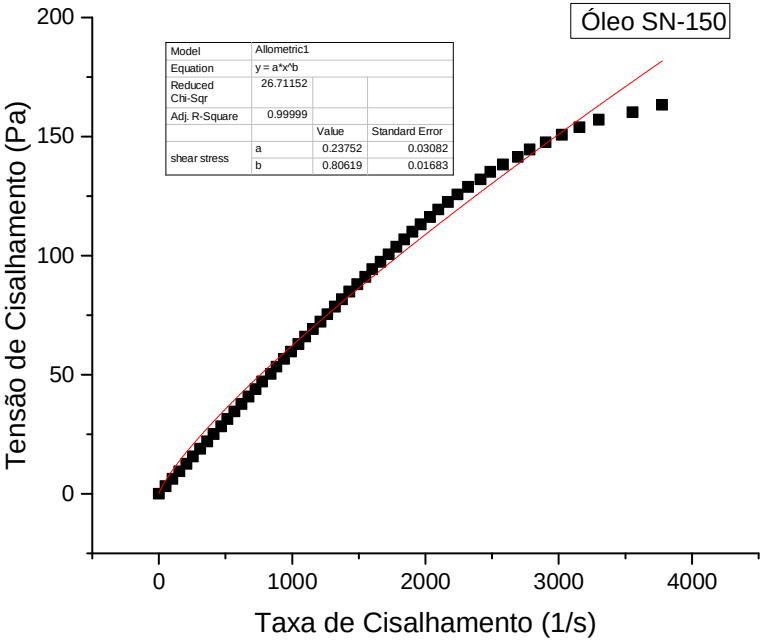


Figura A.3.2 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A1

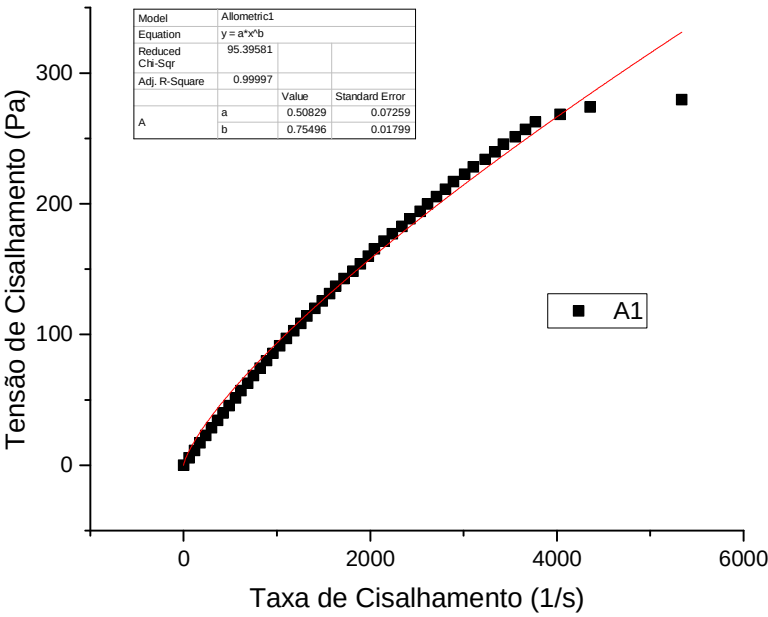


Figura A.3.3 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A2

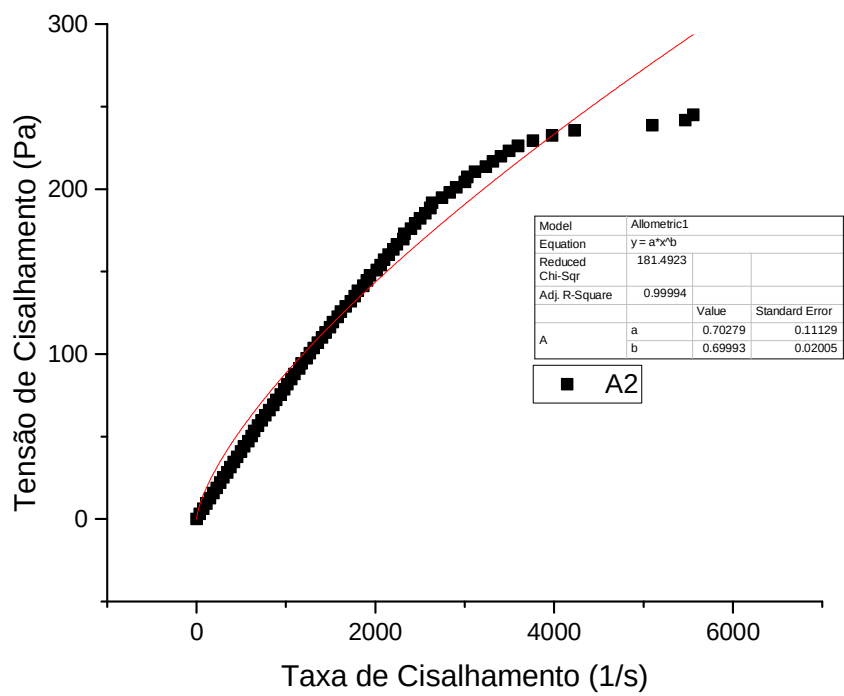


Figura A.3.4 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A3

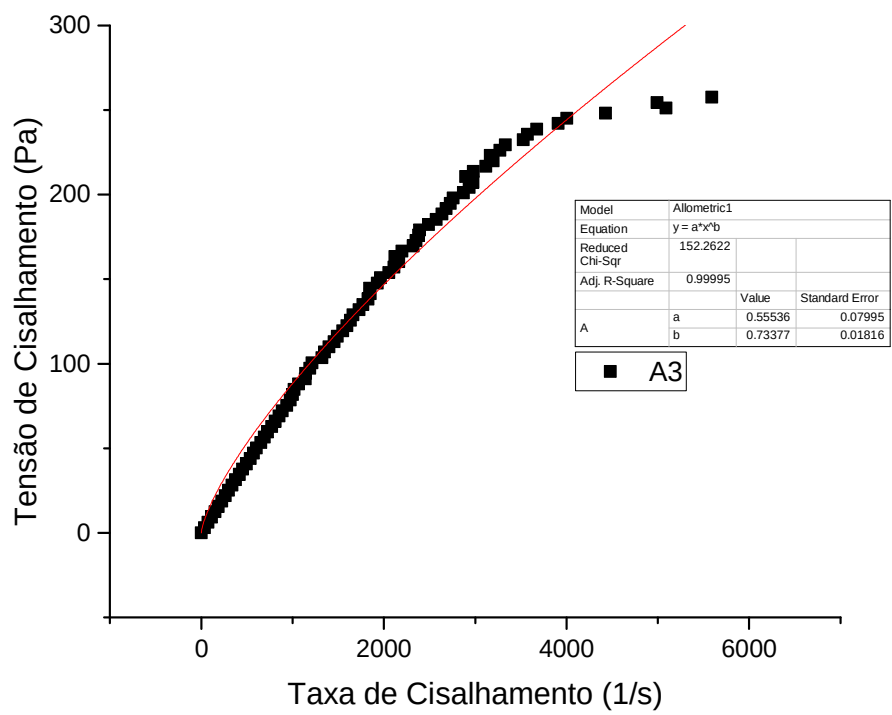


Figura A.3.5 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A4

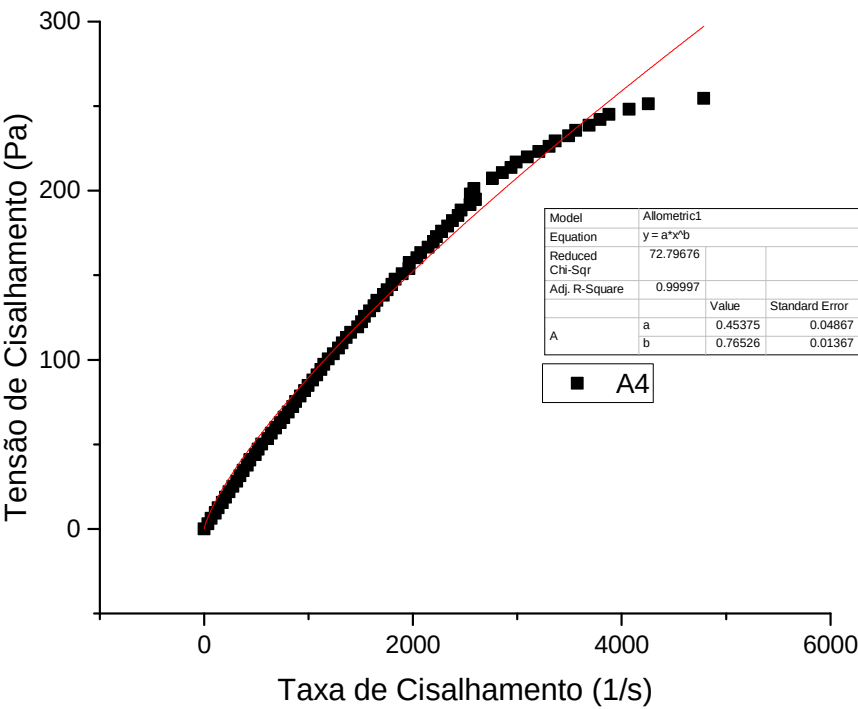


Figura A.3.6 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A5

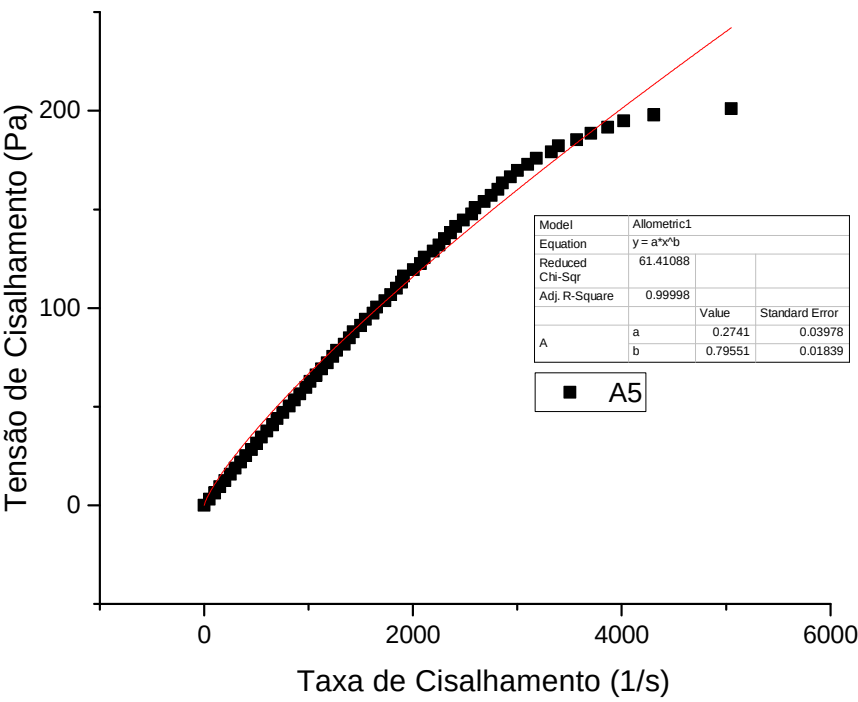


Figura A.3.7 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A6

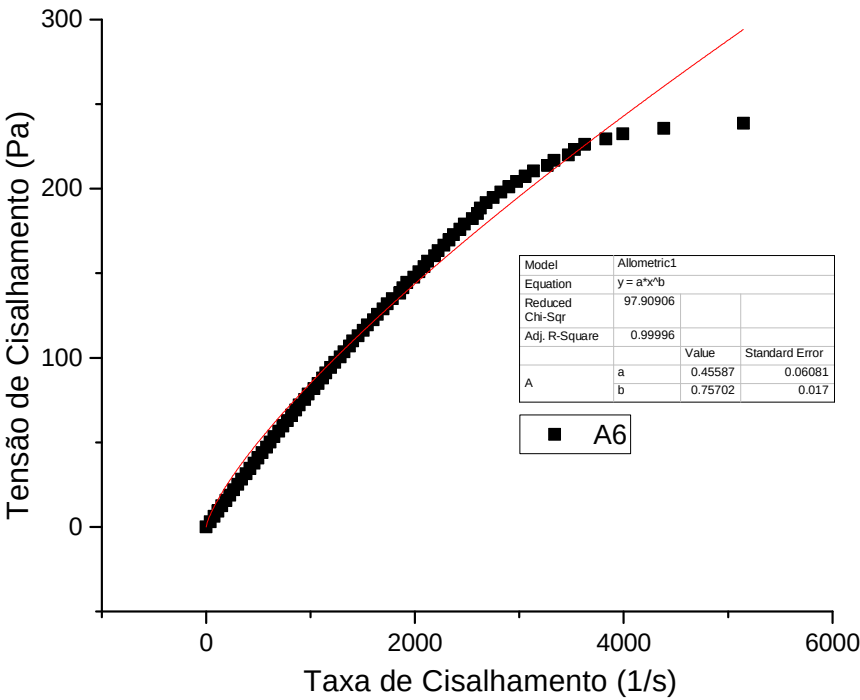


Figura A.3.8 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A7

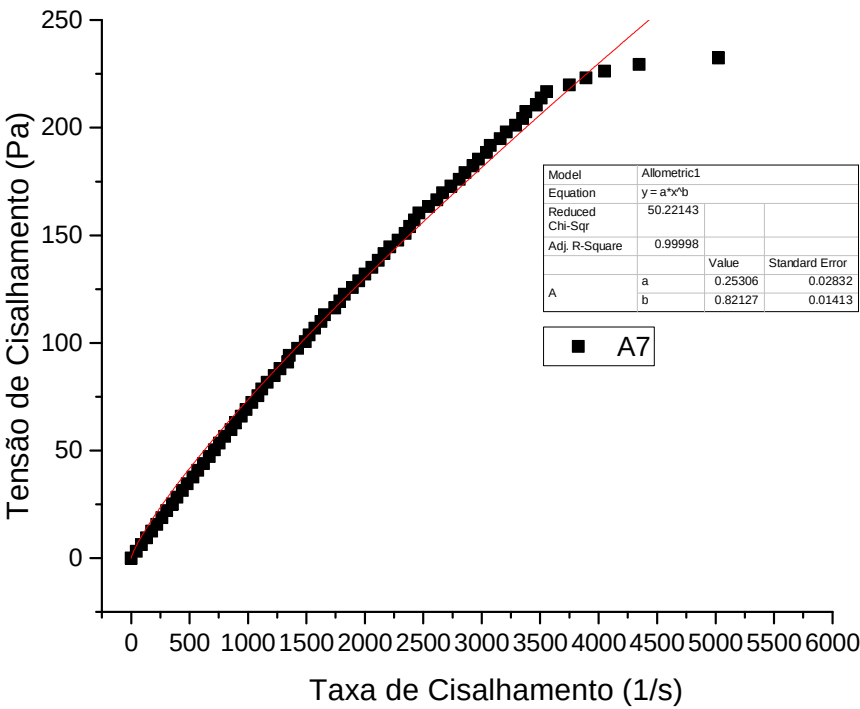


Figura A.3.9 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A8

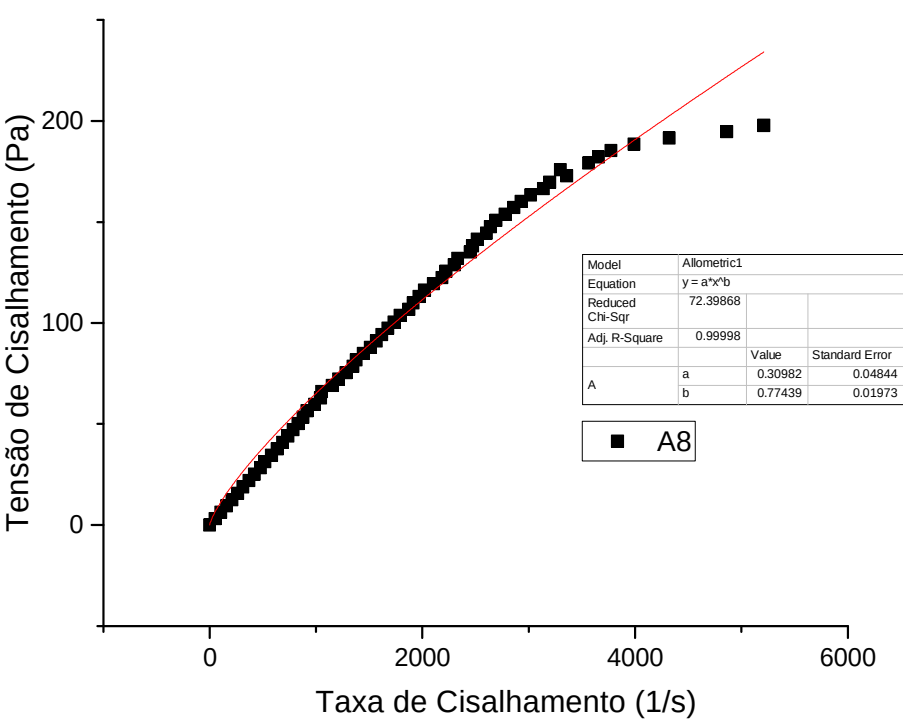


Figura A.3.10 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A9

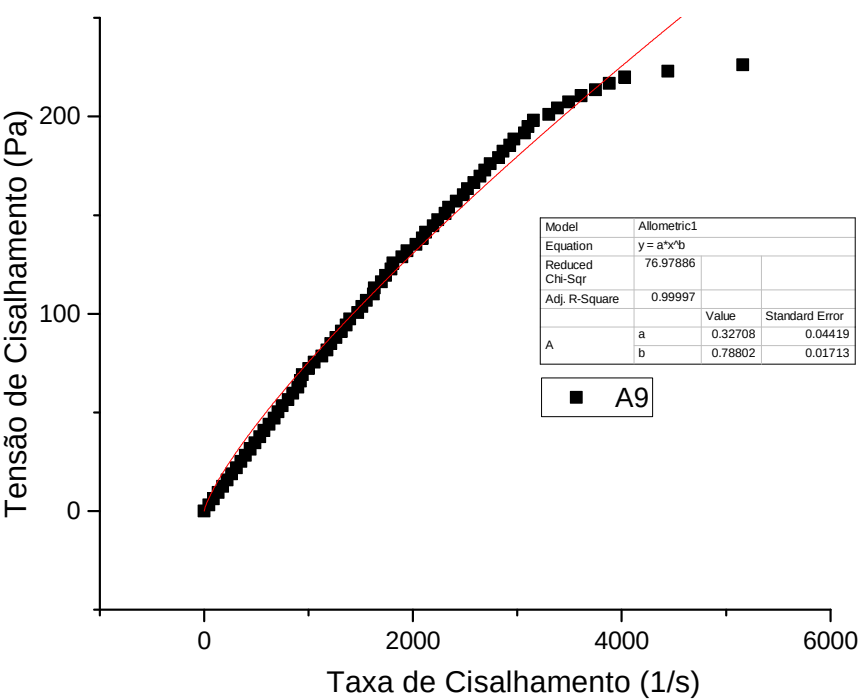


Figura A.3.11 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A10

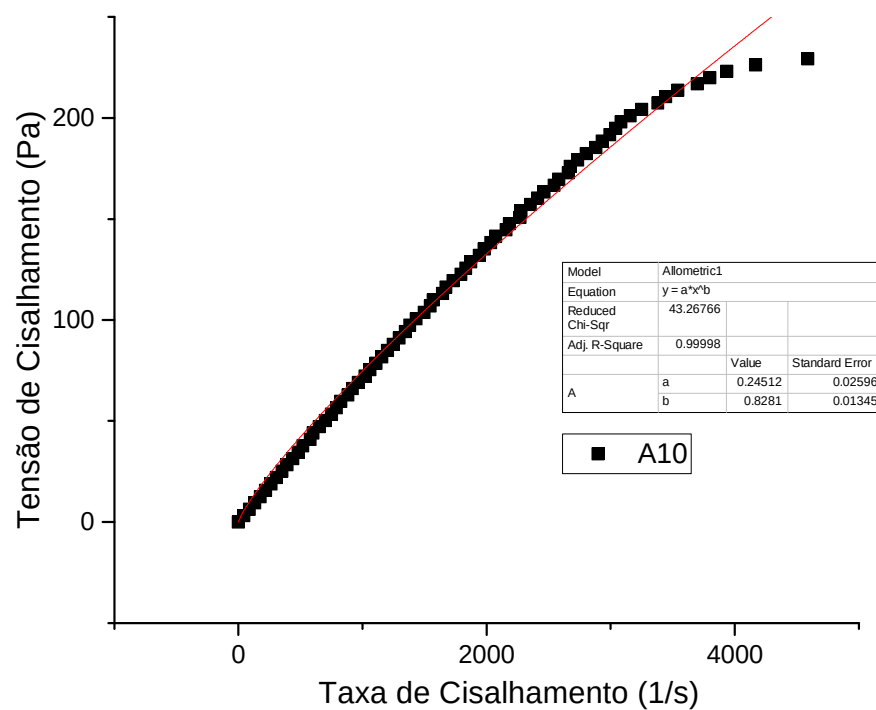


Figura A.3.12 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A11

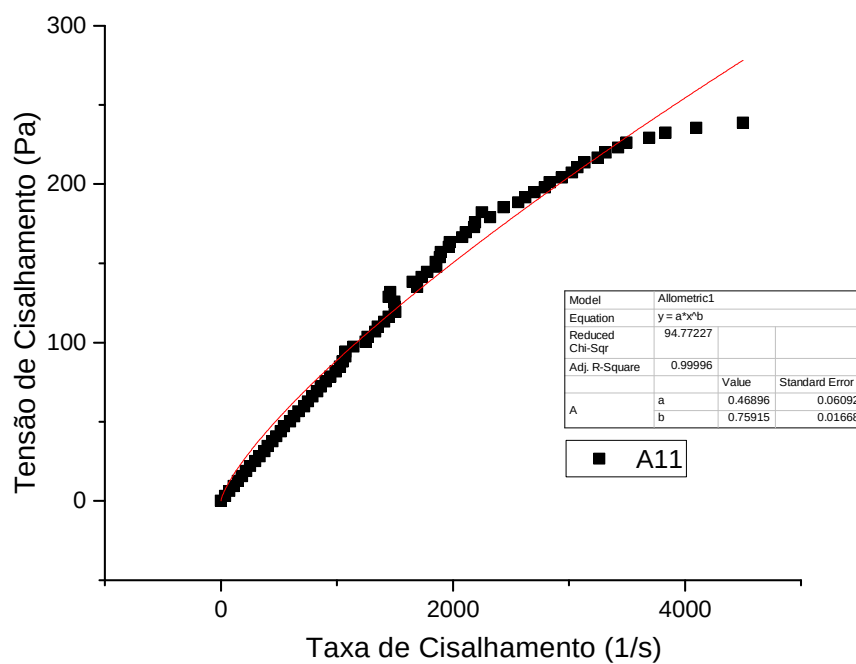


Figura A.3.13 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV A12

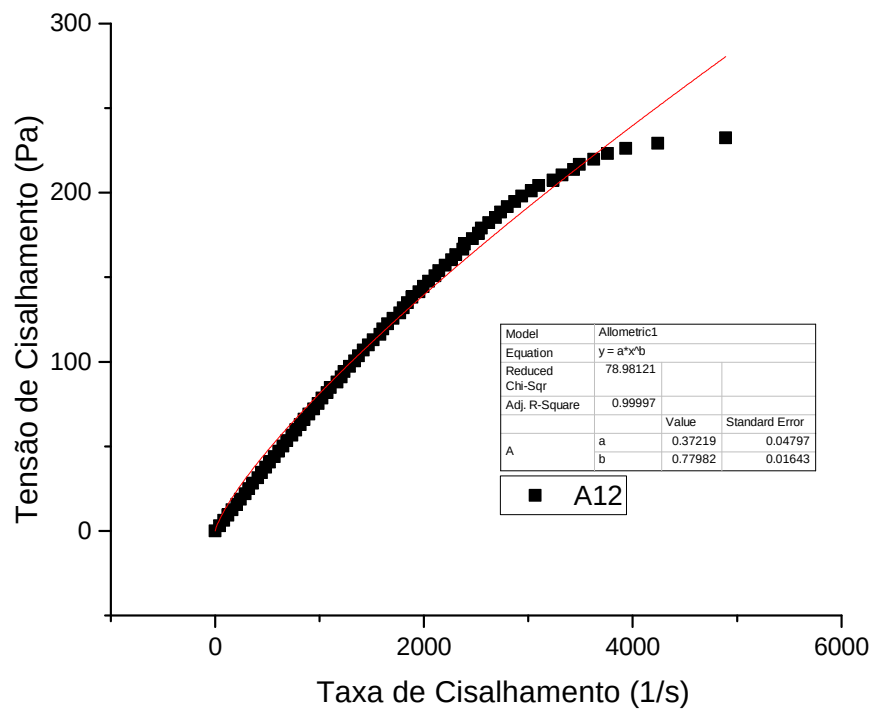


Figura A.3.14 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B1

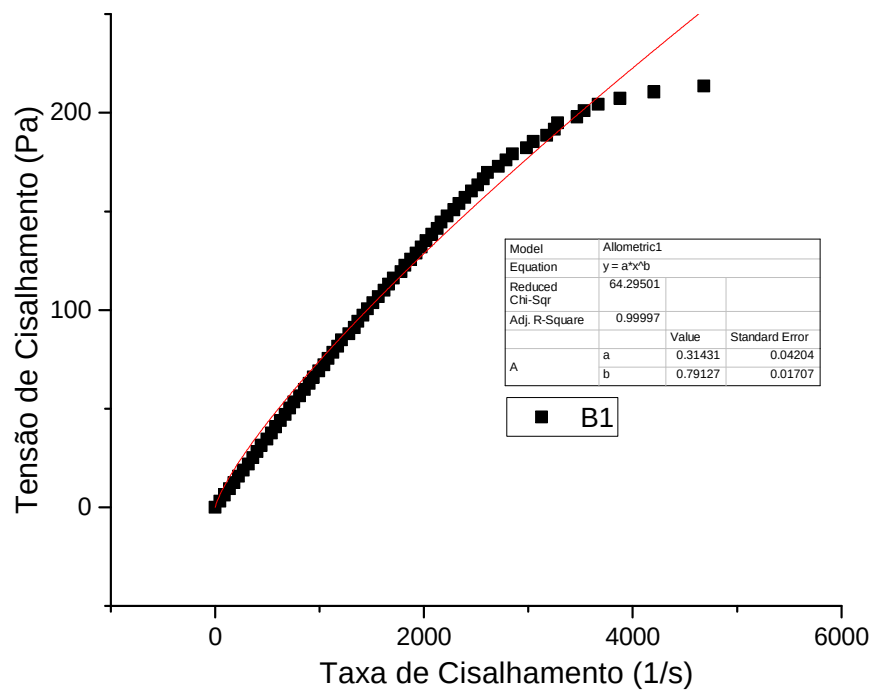


Figura A.3.15 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B2

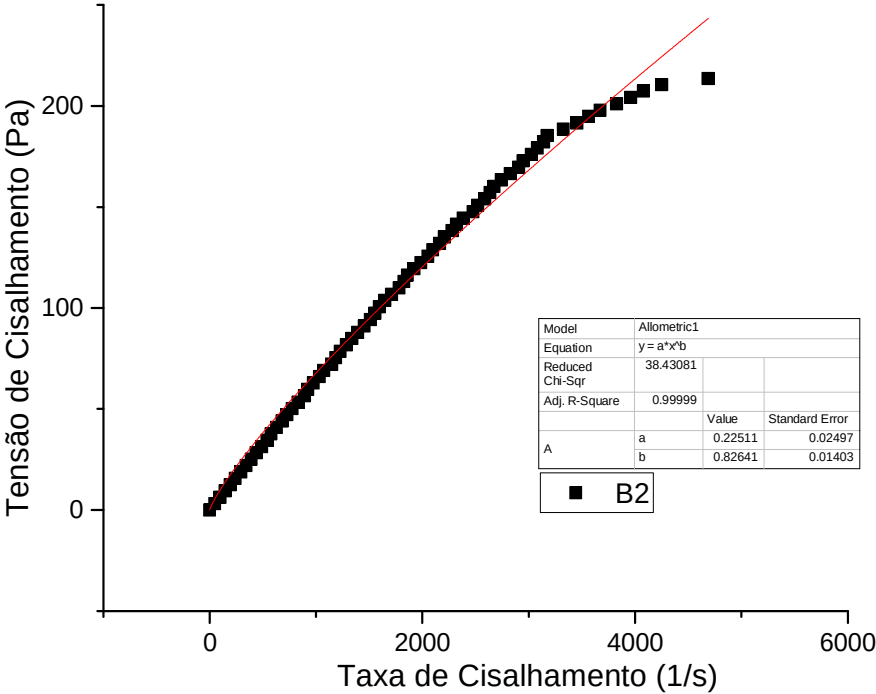


Figura A.3.16 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B3

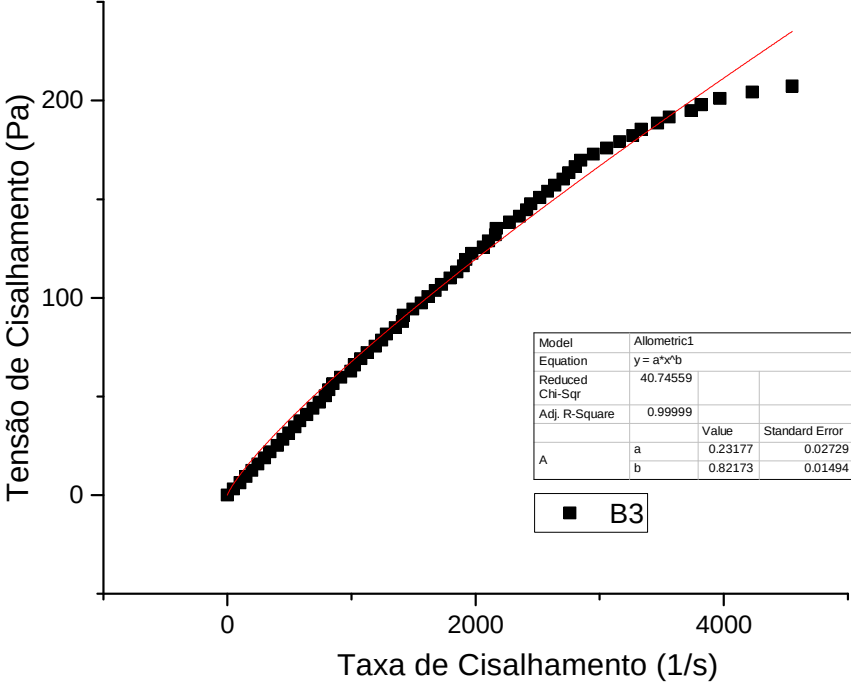


Figura A.3.17 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B4

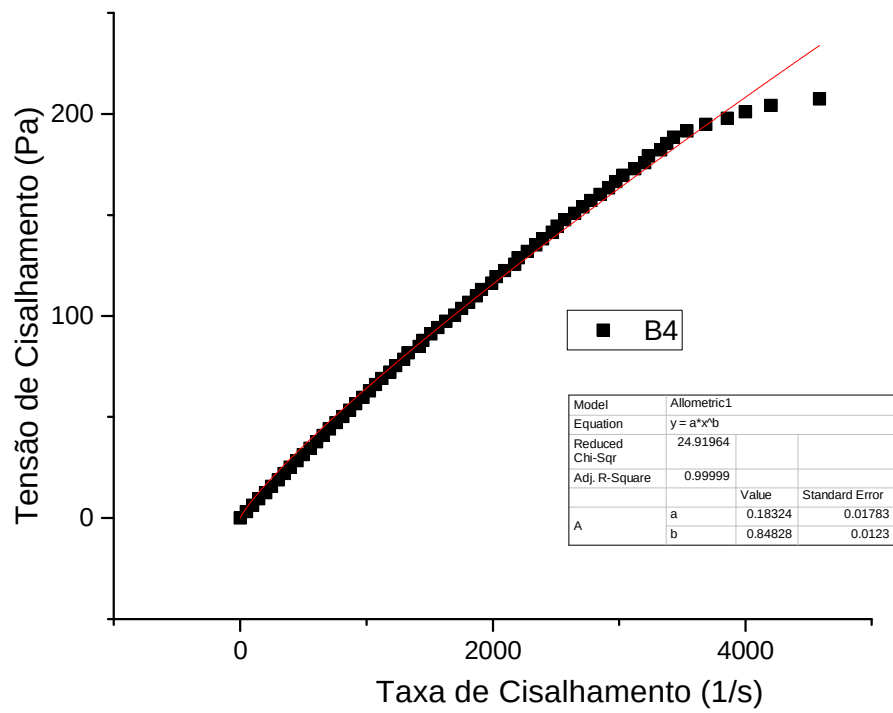


Figura A.3.18 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B5

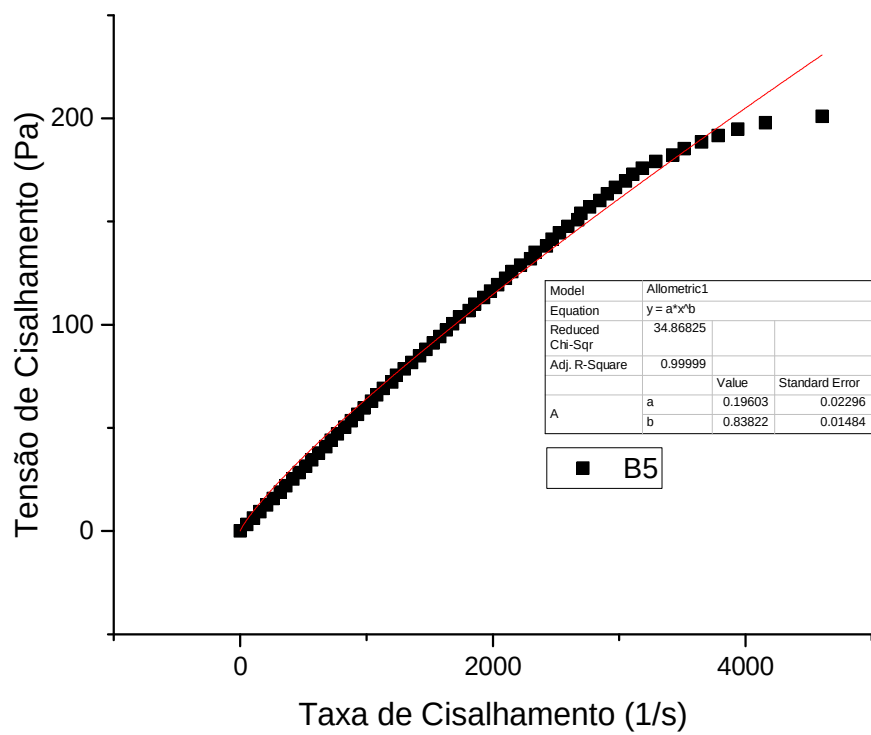


Figura A.3.19 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B6

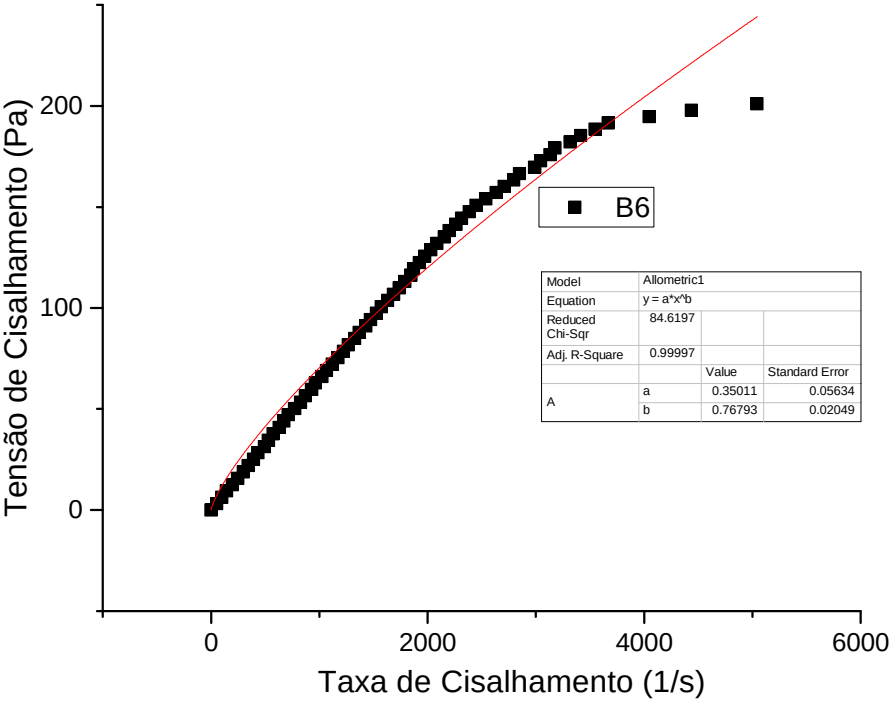


Figura A.3.20 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B7

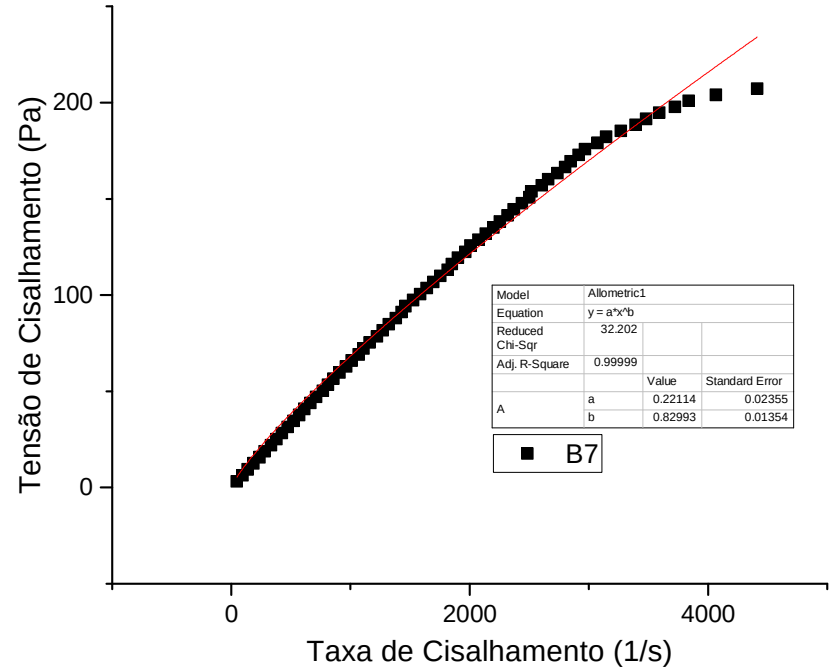


Figura A.3.21 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B8

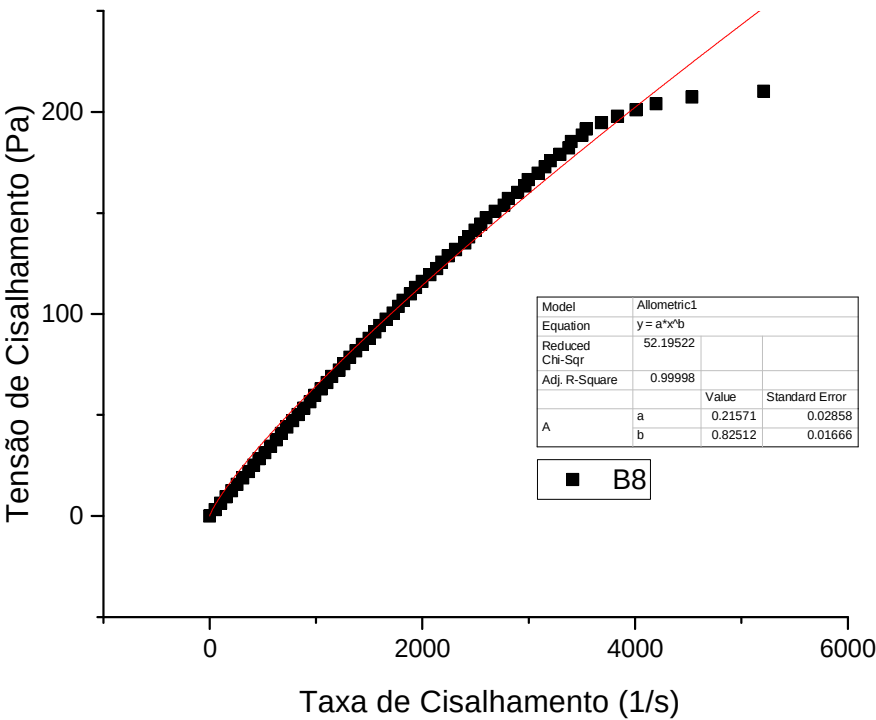


Figura A.3.22 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B9

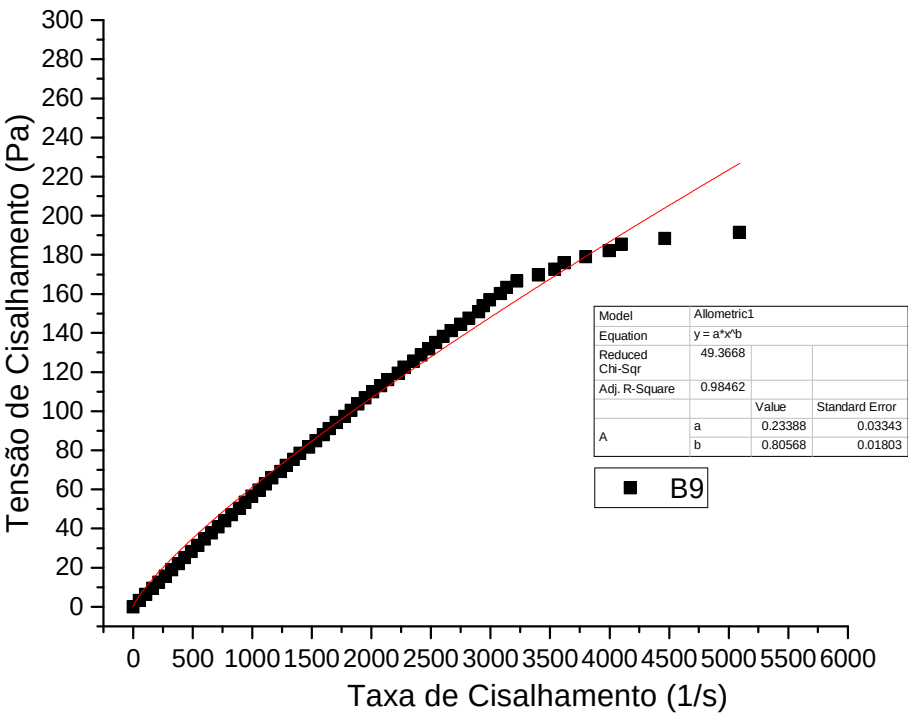


Figura A.3.23 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B10

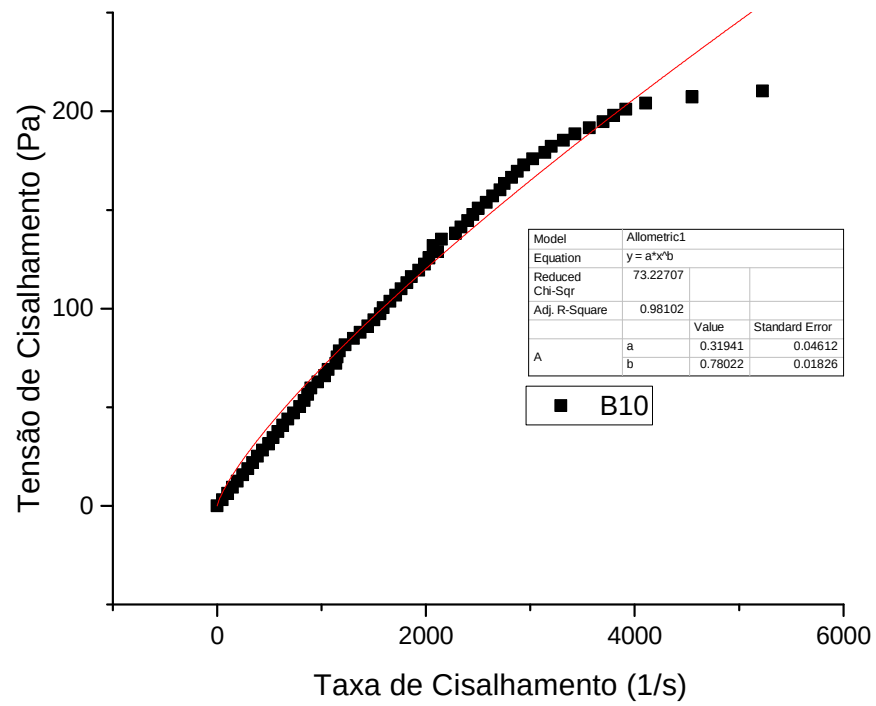


Figura A.3.24 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B11

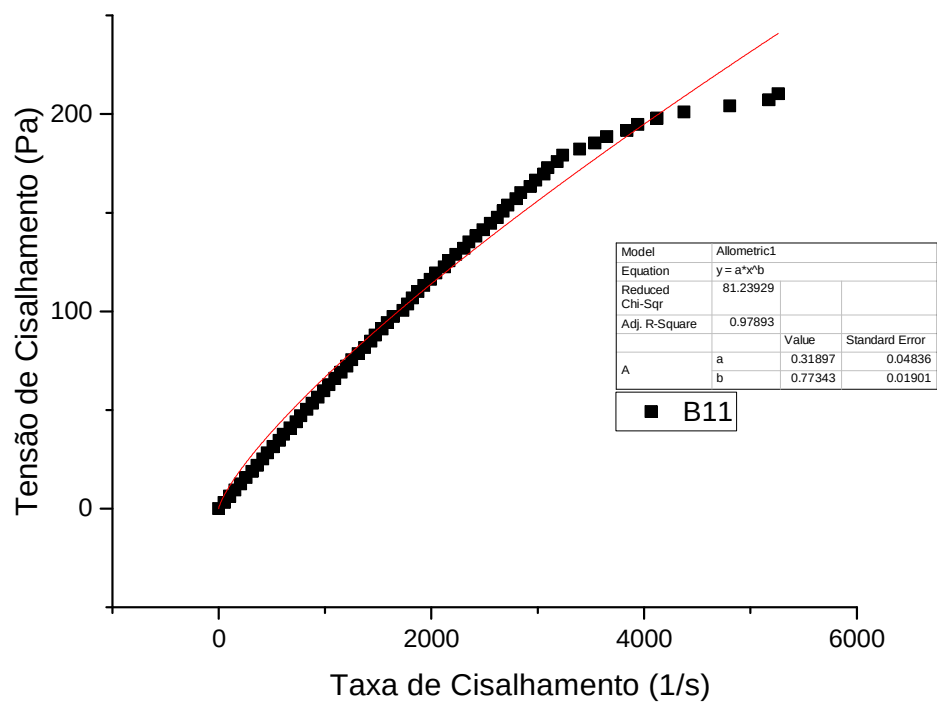


Figura A.3.25 - Curva da taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento do MIV B12

