

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros

Dissertação de Mestrado Nº 148

CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS MELHORADORES
DE ÍNDICE DE VISCOSIDADE E ESTUDO REOLÓGICO
DE LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

N.Cham. Q-148 ALM 2012 T

Autor: Almeida, Ana Paula Pena.

Título: Caracterização de aditivos polim



246981310

Ac. 558181

Ana Paula Pena Almeida

2012



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

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

Ana Paula Pena Almeida

CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS MELHORADORES
DE ÍNDICE DE VISCOSIDADE E ESTUDO REOLÓGICO
DE LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Belo Horizonte

Outubro/2012

Ana Paula Pena Almeida

12/10
11/11
2012
LEIDO DIREITO AUTORAL

Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.

Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

**CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS MELHORADORES
DE ÍNDICE DE VISCOSIDADE E ESTUDO REOLÓGICO
DE LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS**

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

U.F.M.G. - BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA



246981310

NÃO DANIFIQUE ESTA ETIQUETA

558181

Belo Horizonte

Outubro/2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof.^a Maria Elisa Scarperlli Ribeiro e Silva pelo acolhimento, dedicação e orientação ao longo de toda a jornada.

Ao Prof. Roberto Freitas, em especial, pelo convite e oportunidade de estudar e realizar o mestrado no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP/UFMG).

À toda equipe do LCTP pelo auxílio na realização dos experimentos e descobertas feitas em muitas horas de estudo e de discussão sobre o tema na busca de fazer sempre o melhor. Especialmente à Ana Gabriella Alves, Ana Paula Lelis e Tatiana Martins pela ajuda e companheirismo sempre que precisei.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, por estarem sempre ao meu lado me incentivando e me orientando com sabedoria ímpar que lhes é peculiar.

RESUMO

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
emitido sem a permissão dos seus autores, mecânicos,
engenheiros ou qualquer outros.

Melhoradores do índice de viscosidade (MIVs) estão entre os aditivos mais importantes utilizados para a formulação de óleos lubrificantes automotivos. Neste trabalho, oito MIVs comerciais, à base de poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado - série comercial A - e de poli(metacrilato de alquila) - série comercial B, foram caracterizados por Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Observou-se que os MIVs à base de poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado apresentaram estabilidade térmica superior aos MIVs à base de poli(metacrilato de alquila), sendo ambos adequados para utilização em motores automotivos. Entretanto, deve-se ressaltar que os MIVs da série comercial B foram fornecidos diluídos em óleo, cuja presença pode ter influenciado no valor da temperatura de degradação das amostras. As análises por FTIR permitiram a identificação das principais bandas de absorção dos MIVs estudados. A influência dos MIVs nas características de óleos lubrificantes foi avaliada por meio de ensaios de viscosidade cinemática, índice de viscosidade e ensaios reológicos. Para estes ensaios foram preparadas amostras de óleo parafínico neutro leve (PNL) e neutro médio (PNM) aditivados com dois tipos de MIVs da série A, sendo eles denominados A2 e A5, em diferentes concentrações. A viscosidade cinemática dos óleos aditivados aumentou com o aumento da concentração de MIV, sendo que o A5 apresentou o maior efeito espessante, efeito esse atribuído à diferenças na estrutura molecular do polímero, em especial ao número de blocos de estireno presentes. Para todas as concentrações estudadas, houve um aumento significativo no índice de viscosidade (IV) das amostras em comparação com os dos óleos puros. O MIV A5 apresentou desempenho superior ao MIV A2, possibilitando a utilização de uma menor quantidade desse aditivo para obtenção de um mesmo IV. As amostras de PNL e PNM aditivadas com A2 e A5 a diferentes concentrações apresentaram um comportamento predominantemente viscoso e boa estabilidade à deformação. Por meio de testes de fluxo, observou-se que as amostras aditivadas apresentaram comportamento não-Newtoniano. As curvas de fluxo obtidas melhor se ajustaram ao modelo de Ostwald de Waele (Lei de Potência). A partir do teste de Creep/Recovery foi possível verificar que um aumento na concentração do aditivo, para um mesmo valor de tempo, acarretou uma diminuição no valor

da compliancia. Esse comportamento foi atribuído à presença do polímero que, mesmo a baixas concentrações, oferece maior resistência à deformação para uma tensão aplicada. A viscosidade complexa (η^*) das amostras dos PNL e PNM aditivados diminuiu com o aumento da temperatura, principalmente em amostras com maior concentração de aditivo. Entretanto, manteve-se, para todas as concentrações de polímeros estudadas, no intervalo de temperatura considerado, em valores superiores aos dos óleos puros, atestando a eficácia dos aditivos da série A como MIVs.

Palavras-chave: MIV, lubrificantes automotivos, aditivos poliméricos.

ABSTRACT

Viscosity Index Improvers (VIIs) are among the most important additives used for automotive lubricant oil formulation. In this study, eight commercial VIIs based on poly(styrene-co-isoprene) hydrogenated - viscosity modifiers serie A - and poly(alkyl methacrylate) - viscosity modifiers serie B, have been characterized by Thermogravimetric Analysis (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It was observed that the VIIs, based on poly(styrene-co-isoprene) hydrogenated, have higher thermal stability than the VIIs based on poly(alkyl methacrylate), but both are suitable for use in automotive engines. However, it should be noted that the commercial MIVs series B were supplied in diluted oil. This fact could have influenced the degradation temperature of the samples. The main absorption bands of the VIIs analyzed were identified by FTIR analysis. The influence of VIIs on the characteristics of lubricating oils was evaluated through kinematic viscosity tests, calculation of viscosity index and study of the rheological behavior. Light and medium paraffinic base oil were additivated with two types of VIIs, from serie A, A2 and A5 types, at different concentrations. It was observed that the paraffinic oils are good solvents for both additives. The kinematic viscosity of additivated paraffinic base oils increased with increasing concentration of VII. A5 showed the greatest thickening effect due to its polymer molecular structure, specially the number of styrene blocks. For all the studied concentrations, there was a significantly increase on the viscosity index (VI) of the samples in comparison with the pure oils. MIV A5 showed better performance than MIV A2, allowing the use of a smaller amount of additive to achieve the same IV. Light and medium paraffinic base oil additivated with A2 and A5, in different concentrations, showed, predominantly, viscous behavior, and good stability to deformation. It was observed that additivated paraffinic base oils exhibited non-Newtonian behavior. This behavior was better described by the Power Law of Ostwald de Waele. From Creep / Recovery tests, it was verified that an increase in additive concentration, for a given time value, caused a decrease in the value of compliance.

This fact was attributed to the presence of polymer, that even at low concentrations, provides increased resistance to deformation to an applied stress. It was observed the dependence of complex viscosity (η^*) on temperature for additivated paraffinic base oils. The complex viscosity decreased with increasing temperature, particularly in samples with high concentration of additive. However, it remained, for all polymer concentrations studied, in the temperature range considered, in amounts exceeding those of pure oils, attesting the effectiveness of the additives serie A as MIVs.

Keywords: MIV, automotive lubricants, polymer additives.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS.....	24
2.1.1	<i>Classificação dos óleos parafínicos quanto à origem e ao processo de obtenção</i>	25
2.1.2	<i>Natureza da lubrificação</i>	28
2.1.3	<i>Classificação dos lubrificantes automotivos</i>	29
2.2	ADITIVOS PARA ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS	34
2.2.1	<i>Melhoradores de índice de viscosidade (MIVs)</i>	36
2.3	VISÃO GERAL SOBRE REOLOGIA	54
2.3.1	<i>Viscosidade</i>	54
2.3.2	<i>Comportamento do escoamento</i>	59
2.3.3	<i>Modelos matemáticos usados para descrever o comportamento do escoamento</i>	64
2.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS REOLÓGICOS.....	66
2.4.1	<i>Ensaio de caracterização</i>	67
2.4.2	<i>Ensaio reológico</i>	70
3	OBJETIVOS	81
4	METODOLOGIA	82
4.1	DEFINIÇÃO DOS MATERIAIS E AMOSTRAS.....	82
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS (TG, DSC, FTIR).....	82
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS PARAFÍNICOS ADITIVADOS COM MIVS.....	83
4.4	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA.....	84
4.5	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE (IV).....	85
4.6	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	85
4.6.1	<i>Determinação da região de viscoelasticidade linear</i>	85
4.6.2	<i>Teste de fluxo</i>	85
4.6.3	<i>Teste de fluência e recuperação (Creep/Recovery)</i>	85
4.6.4	<i>Teste oscilatório de rampa de temperatura</i>	86

LEIDO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sem que sejam tomados os meios
de proteção eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR TG E DSC	87
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR FTIR.....	98
5.3	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA E DO IV	102
5.4	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	107
5.4.1	<i>Determinação da região de viscoelasticidade linear</i>	107
5.4.2	<i>Teste de fluxo</i>	109
5.4.3	<i>Testes de fluência e recuperação (Creep/Recovery)</i>	112
5.4.4	<i>Testes oscilatórios de rampa de temperatura</i>	114
6	CONCLUSÕES	117
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
	ANEXO I – CURVAS TG/DTG	125
	ANEXO II – DETERMINAÇÃO DA REGIÃO DE VISCOELASTICIDADE LINEAR....	128
	ANEXO III – TESTE DE FLUXO.....	132
	ANEXO IV – TESTE DE CREEP/RECOVERY.....	142
	ANEXO V - TESTE OSCILATÓRIO DE RAMPA DE TEMPERATURA	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de óleos minerais e sua estrutura molecular.	26
Figura 2: Opções de viscosidade de óleos em função da temperatura ambiente.....	32
Figura 3: Variação da viscosidade de óleos automotivos com a temperatura	33
Figura 4: Estrutura química dos principais polímeros utilizados como MIVs.....	40
Figura 5: Relação viscosidade cinemática com temperatura para óleos minerais puros com diferentes SAE.	49
Figura 6: Alterações na cadeia polimérica quando submetida ao cisalhamento.	51
Figura 7: Definição de viscosidade absoluta.	55
Figura 8: Modelo Cannon Fenske para banho e capilares de vidro usado para medir viscosidade cinemática.....	57
Figura 9: Curvas de fluxo de um líquido Newtoniano.	58
Figura 10: Comportamento reológico dos materiais: (1) fluido Newtoniano, (2) fluido pseudoplástico, (3) fluido dilatante, (4) fluido pseudoplástico, com limite de escoamento (fluido plástico).	60
Figura 11: Moléculas entrelaçadas de polímero, apresentando nós temporários devido às interações intermoleculares.....	61
Figura 12: Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo.....	63
Figura 13: Efeito da temperatura na viscosidade de óleos lubrificantes com diferentes IVs ...	73
Figura 14: Etapas metodológicas do trabalho.....	82
Figura 15: Curvas TG/DTG para o A1.....	87
Figura 16: Curvas TG/DTG para o A2.....	87
Figura 17: Curvas TG/DTG para o A3.....	88
Figura 18: Curvas TG/DTG para o A4.....	88
Figura 19: Curvas TG/DTG para o A5.....	89
Figura 20: Curvas TG/DTG para o B1.	89
Figura 21: Curvas TG/DTG para o B2.	90

Figura 22: Curvas TG/DTG para o B3.	90
Figura 23: Curvas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve.	91
Figura 24: Curvas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio.	91
Figura 25: Temperatura de degradação máxima das amostras (°C).....	92
Figura 26: Curva DSC para o A1.	93
Figura 27: Curva DSC para o A2.	94
Figura 28: Curva DSC para o A3.	94
Figura 29: Curva DSC para o A4.	95
Figura 30: Curva DSC para o A5.	95
Figura 31: Curva DSC para o B1.....	96
Figura 32: Curva DSC para o B2.....	96
Figura 33: Curva DSC para o B3.....	97
* Desvio padrão ± 2	97
Figura 34: Espectro FTIR para o A1.	98
Figura 35: Espectro FTIR para o A2.	98
Figura 36: Espectro FTIR para o A3.	99
Figura 37: Espectro FTIR para o A4.	99
Figura 38: Espectro FTIR para o A5.	100
Figura 39: Espectro FTIR para o B1.	100
Figura 40: Espectro FTIR para o B2.	101
Figura 41: Espectro FTIR para o B3.	101
Figura 42 (a): Viscosidade cinemática média das amostras a 40°C em função da concentração dos MIVs.....	103
Figura 42 (b): Viscosidade cinemática média das amostras a 100°C em função da concentração dos MIVs.....	104
Figura 43: Índice de viscosidade em função da concentração de MIVs..	106

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura 44: Curva G^* em função da tensão para as amostras estudadas.	108
Figura 45: Curva (G') e (G'') para o PNL + A2 a 2%.	108
Figura 46: Curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento para as amostras analisadas.	110
Figura 47: Curvas de fluxo para tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento para as amostras analisadas.	111
Figura 48: Curvas de viscosidade em função do tempo para as amostras analisadas.	112
Figura 49: Curvas de compliancia para amostras de PNL puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.	113
Figura 50: Curvas de compliancia para amostras de PNM puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.	113
Figura 51: Curva de deformação <i>versus</i> tempo para PNL + A2 a 2%, com tensão de cisalhamento 1 Pa.	114
Figura 52: Curva de (G'), (G'') e (η^*) para PNL + A2 a 2% em função do tempo.	114
Figura 53 (a): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNL puro e aditivado.	115
Figura 53 (b): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNL puro e aditivado, com ênfase na faixa de temperatura de 100°C a 150°C.	115
Figura 54 (a): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNM puro e aditivado.	115
Figura 54 (b): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNM puro e aditivado, com ênfase na faixa de temperatura de 100°C a 150°C.	116
Figura A1.1: Curvas comparativas TG/DTG para os óleos parafínicos.	125
Figura A1.2: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve e aditivos da série A.	125
Figura A1.3: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio e aditivos da série A.	126
Figura A1.4: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve e aditivos da série B.	126

Figura A1.5: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio e aditivos da série B. 127

Figura A2.1: Curva (G') e (G'') para o PNL puro. 128

Figura A2.2: Curva (G') e (G'') para o PNL + A2 a 2%. 128

Figura A2.3: Curva (G') e (G'') para o PNL + A2 a 4%. 129

Figura A2.4: Curva (G') e (G'') para o PNL + A5 a 2%. 129

Figura A2.5: Curva (G') e (G'') para o PNL + A5 a 4%. 129

Figura A2.6: Curva (G') e (G'') para o PNM puro. 130

Figura A2.7: Curva (G') e (G'') para o PNM + A2 a 2%. 130

Figura A2.8: Curva (G') e (G'') para o PNM + A2 a 4%. 130

Figura A2.9: Curva (G') e (G'') para o PNM + A5 a 2%. 131

Figura A2.10: Curva (G') e (G'') para o PNM + A5 a 4%. 131

Figura A3.1: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL puro. 132

Figura A3.2: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL puro. 132

Figura A3.3: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 2%. 133

Figura A3.4: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 2%. 133

Figura A3.5: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 4%. 134

Figura A3.6: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 4%. 134

Figura A3.7: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 2%. 135

Figura A3.8: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 2%. 135

Figura A3.9: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 4%. 136

Figura A3.10: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 4%. 136

Figura A3.11: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM puro. 137

Figura A3.12: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM puro. 137

Figura A3.13: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 2%. ... 138

Figura A3.14: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 2%. 138

LEIDO DIREITO AUTORA
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A3.15: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 4%. ... 139

Figura A3.16: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 4%. 139

Figura A3.17: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 2%. ... 140

Figura A3.18: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 2%. 140

Figura A3.19: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 4%. ... 141

Figura A3.20: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 4%. 141

Figura A4.1: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 0,1Pa.. 142

Figura A4.2: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 1Pa..... 142

Figura A4.3: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 10Pa... 142

Figura A4.4: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento
0,1Pa..... 143

Figura A4.5: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento
1Pa..... 143

Figura A4.6: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento
10Pa..... 143

Figura A4.7: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento
0,1Pa..... 144

Figura A4.8: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento
1Pa..... 144

Figura A4.9: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento
10Pa..... 144

Figura A4.10: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 2% com tensão de cisalhamento
1Pa..... 145

Figura A4.11: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 2% com tensão de cisalhamento
10Pa..... 145

Figura A4.12: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 4% com tensão de cisalhamento
1Pa..... 145

Figura A4.13: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.....	146
Figura A4.14: Teste de Creep/Recovery para PNM puro com tensão de cisalhamento 1Pa.	146
Figura A4.15: Teste de Creep/Recovery para PNM puro com tensão de cisalhamento 10Pa.	146
Figura A4.16: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 0,1Pa.....	147
Figura A4.17: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.....	147
Figura A4.18: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.....	147
Figura A4.19: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.....	148
Figura A4.20: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.....	148
Figura A4.21: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.....	148
Figura A4.22: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.....	149
Figura A4.23: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.....	149
Figura A4.24: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.....	149
Figura A5.1: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL puro.....	150
Figura A5.2: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A2 a 4%.	150
Figura A5.3: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A5 a 2%.	151
Figura A5.4: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A5 a 4%.	151
Figura A5.5: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM.	151

Figura A5.6: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A2 a 2%. 152

Figura A5.7: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A2 a 4%. 152

Figura A5.8: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A5 a 2%. 152

Figura A5.9: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A5 a 4%. 153

LEI DO DIREITO AUTOREAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Graus de Viscosidade SAE J300 Janeiro/2001 para óleos de motor.....	31
Tabela 2: Tipos de aditivos usados em óleos lubrificantes automotivos.....	35
Tabela 3: Índice de viscosidade conforme o grupo de lubrificante.....	37
Tabela 4: Tabela utilizada para cálculo do IV	72
Tabela 5: Materiais selecionados para caracterização e estudo do comportamento reológico.	82
Tabela 6 (a): Amostras de óleos parafínicos aditivados com MIVs.....	84
Tabela 6 (b): Amostras diluídas de PNL aditivadas com MIV A2.	84
Tabela 6 (c): Amostras diluídas de PNM aditivada com MIV A5.	84
Tabela 7: Resultados obtidos a partir da termogravimetria.	92
Tabela 8: Viscosidade cinemática média a 40°C para óleos parafínicos puros e aditivados.	102
Tabela 9: Viscosidade cinemática média a 100°C para óleos parafínicos puros e aditivados.	103
Tabela 10: Índice de viscosidade médio para os óleos parafínicos neutro leve e neutro médio puros e aditivados.....	105
Tabela 11: Valores de G* para as amostras estudadas.	109
Tabela 12: Parâmetros obtidos do modelo matemático da Lei de Potência para as amostras analisadas.	110

LEIDO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido, sejam quais forem os meios
empregados, eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

NOTAÇÃO

API	-	American Petroleum Institute
APFs	-	Abaixadores do ponto de fusão
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CCS	-	Cold Cranking Simulator
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPDM	-	Etileno Propileno Dieno Modificado
FTIR	-	Espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho
G'	-	Módulo de armazenamento
G''	-	Módulo de perda
G*	-	Módulo complexo
EPC	-	Poli(etileno-co-propileno) modificado
HD	-	Heavy Duty
HRI	-	Poliisopreno hidrogenado
HSI	-	Poliisopreno hidrogenado radial
HSD	-	Poli(estireno-co-butadieno)
HTHS	-	High Temperature High Shear
IV	-	Índice de Viscosidade
MIVs	-	Melhoradores de Índice de Viscosidade
Mn	-	Massa molar numérica média
MRV	-	Mini Rotary Viscometer
Mw	-	Massa molar ponderal média
Mw/Mn	-	Índice de polidispersão
OCP	-	Copolímeros de olefinas
PAMA	-	Poli(metacrilato de alquila)
PDDMA	-	Poli(metacrilato de dodecila)
PNL	-	Óleo parafínico neutro leve
PNM	-	Óleo parafínico neutro médio
OS	-	Poliestireno
PVL	-	Permanent Viscosity Loss (perda permanente de viscosidade)
RMN	-	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SAE	-	Society of Automotive Engineers

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

SIP	-	Poli(estireno-co-isopreno)
SSI	-	Shear Stability Index (índice de estabilidade ao cisalhamento)
TG	-	Termogravimetria
T_g	-	Temperatura de transição vítrea
T_c	-	Temperatura de cristalização
T_m	-	Temperatura de fusão
T_d	-	Temperatura de degradação
X	-	Grau de cristalinidade dos polímeros
ν	-	Viscosidade cinemática original do óleo, sem sofrer cisalhamento
ν_b	-	Viscosidade cinemática do óleo parafínico
ν_c	-	Viscosidade cinemática do óleo cisalhado
γ	-	Taxa de cisalhamento
$\gamma(t)$	-	Tensão de deformação
γ_e	-	Deformação elástica
γ_v	-	Deformação viscosa
η	-	Viscosidade absoluta ou dinâmica
η^*	-	Viscosidade complexa
η'	-	Componente elástica da viscosidade complexa
η''	-	Componente imaginária da viscosidade complexa
η_a	-	Viscosidade aparente
η_p	-	Viscosidade plástica
P	-	Densidade
T	-	Tensão de cisalhamento
τ_0	-	Tensão no ponto de escoamento
τ_r	-	Tensão residual
ω	-	Frequência angular

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por inovações tecnológicas na área de óleos lubrificantes tem sido cada vez mais crescente com a evolução dos motores automotivos. Atualmente muitas propriedades dos lubrificantes têm sido reforçadas ou criadas por meio de aditivos químicos poliméricos, em busca constante de aumento de desempenho, rendimento, durabilidade e na redução das emissões e dos custos de operação dos motores automotivos.

O Brasil tem se destacado neste setor tanto por possuir tecnologia de ponta para exploração e refino de petróleo, quanto por ser um mercado promissor para venda de óleos lubrificantes. Em 2009, o país consumiu 3,2% de todo o volume do produto comercializado no mundo e, segundo pesquisas recentes, é esperado que a demanda nacional registre crescimentos expressivos até 2019 (BARROS, 2010). Diante deste cenário, o país tem a oportunidade de desenvolver seu conhecimento em tecnologia de aditivos químicos poliméricos para óleos lubrificantes automotivos.

Essa dissertação foi, portanto, motivada pela necessidade de se conhecer melhor as características dos polímeros usados como aditivos melhoradores de índice de viscosidade em óleo parafínico. Engloba a caracterização dos aditivos poliméricos, assim como o estabelecimento de correlações entre diferentes tipos e concentrações desses no comportamento reológico de óleos lubrificantes.

Dentre os principais tipos de aditivos utilizados em formulações de óleos lubrificantes automotivos encontram-se os melhoradores de índice de viscosidade (MIVs) (KRAGULJAC *et al.*, 2009). Conforme citado por VERDIER *et al.* (2009), 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 parafínicos e lubrificantes. Para óleos lubrificantes de petróleo, um IV ligeiramente acima de 100 é quase o limite máximo atingível por processos econômicos de refino (TEIXEIRA, 1994). Qualquer aumento adicional no IV só poderá ser conseguido com a adição de polímeros conhecidos como Melhoradores de Índice de Viscosidade (MIVs).

Segundo MORTIER e ORSZULIK (2010) e JUKIĆ *et al.* (2009), dentre os MIV's mais usados, destacam-se os copolímeros de olefinas (OCPs), poli(metacrilatos de alquila) (PAMAs), os copolímeros de poli(estireno-co-butadieno ou isopreno) hidrogenados e suas modificações, chamados de HSD ou, no caso do isopreno, HSI, juntamente com polímeros em forma de estrela com base em poliisopreno hidrogenado radial (HRI) (LYNCH, 1994).

No presente trabalho, oito melhoradores de índice de viscosidade comerciais foram caracterizados por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por termogravimetria (TG). Para o estudo das propriedades reológicas, foram preparadas amostras de óleos parafínico neutro leve (PNL) e neutro médio (PNM) aditivadas com MIVs nas concentrações de 0,5%, 1% e 2% em massa. Foram determinadas as viscosidades cinemáticas das misturas a 40°C e 100°C e avaliados os respectivos índices de viscosidade (IV). Usando o Reômetro ARG2 da TA Instruments foi possível analisar o comportamento reológico das misturas por meio de testes de fluxo, de fluência e recuperação (creep/recovery) e testes oscilatórios de rampa de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica, pertinente ao tema estudado, caracterização de aditivos poliméricos melhoradores de índice de viscosidade (MIVs) e ao estudo reológico de lubrificantes automotivos, encontra-se dividida em quatro partes:

- Óleos lubrificantes automotivos;
- Aditivos MIVs para lubrificantes automotivos;
- Visão geral sobre reologia;
- Ensaios de caracterização de aditivos poliméricos usando termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e ensaios reométricos para estudo do comportamento reológico dos lubrificantes.

TODOS DIREITOS RESERVADOS
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.274 de 1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

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. Segundo LASTRES (2002), na época da Segunda Guerra Mundial, observou-se um desenvolvimento acelerado de novos lubrificantes e de novas técnicas de ensaios para sua aprovação.

Atualmente muitas propriedades dos lubrificantes têm sido reforçadas ou criadas por meio de aditivos químicos, possibilitando ampliar seu uso de modo a acompanhar a evolução dos motores automotivos, em busca constante de aumento de desempenho, rendimento, durabilidade e na redução das emissões e dos custos de operação.

Dentre as alterações que mais interferem no desempenho dos lubrificantes, tem-se:

- A implementação de sistemas eletrônicos de gerenciamento, visando melhorar a dirigibilidade em condições variadas de trabalho: temperaturas extremas, tipo de vias usadas (rodovias, trânsito rápido, urbanas, rurais), tipo de transporte (passeio x carga);
- O uso de injeção eletrônica;
- A redução do tamanho dos motores com a conseqüente redução da carga de óleo;
- A elevada potência média efetiva e rotação dos motores;
- O aumento do tempo de troca dos óleos lubrificantes.

De acordo com CARRETEIRO e BELMIRO (2006), os óleos lubrificantes têm sido produzidos visando principalmente:

- Garantir que todas as peças móveis do sistema de lubrificação funcionem sem que as superfícies, com movimento relativo, possuam um grande atrito entre si;
- Reduzir o desgaste e as perdas mecânicas;
- Colaborar com a refrigeração do motor, absorvendo parte do calor e evitando o seu superaquecimento;
- Trabalhar em larga faixa de temperatura permitindo uma partida rápida;
- Evitar a formação de depósitos na câmara de combustão;
- Limpar e manter o motor limpo, dispersando os produtos da combustão;

- Prevenir contra ferrugem e corrosão e neutralizar os ácidos gerados na combustão.

Embora as substâncias usadas como lubrificantes não sejam, necessariamente, produtos derivados do petróleo, o seu emprego é tão comum que se torna praticamente impossível deixar de associar a ideia de lubrificação ao petróleo. Em 1990, estimativas do total da demanda mundial de óleos de base de petróleo foram de 35 milhões de toneladas, mantendo-se praticamente estável desde então, conforme citado por MORTIER e ORSZULIK (2010). Tido como um mercado promissor para as vendas de óleos lubrificantes, o Brasil consumiu, em 2009, 3,2% de todo o volume do produto comercializado no mundo e, segundo pesquisa anual da consultoria Kline&Company, é esperado que a demanda nacional registre crescimentos entre 2% e 3% até 2019, conforme citado por BARROS (2010).

As razões para o predomínio de óleos de base de petróleo refinado são simples e óbvias - desempenho, disponibilidade e preço. Operações de refino de petróleo em larga escala produzem óleos parafínicos com excelente desempenho em formulações de lubrificantes modernos e a preços econômicos.

2.1.1 Classificação dos óleos parafínicos quanto à origem e ao processo de obtenção

Os óleos lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou sintetizados (óleos sintéticos), podendo ainda ser constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

Os óleos graxos foram os primeiros a serem utilizados e atualmente são pouco recomendados, principalmente por não suportarem temperaturas elevadas, oxidando-se facilmente, tornando-se rançosos e formando ácidos. A industrialização progressiva dos centros de produção tornou imperativa sua substituição por produtos derivados do petróleo. Ressalta-se, porém, que existe uma crescente demanda recente de óleos biodegradáveis e o emprego de óleos graxos poderá se elevar significativamente em um futuro próximo.

Os óleos minerais são os mais utilizados e os mais importantes em lubrificação atualmente, sendo obtidos a partir da destilação e do refino do petróleo. Eles podem ser classificados como naftênicos ou parafínicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante em sua

- Prevenir contra ferrugem e corrosão e neutralizar os ácidos gerados na combustão.

Embora as substâncias usadas como lubrificantes não sejam, necessariamente, produtos derivados do petróleo, o seu emprego é tão comum que se torna praticamente impossível deixar de associar a ideia de lubrificação ao petróleo. Em 1990, estimativas do total da demanda mundial de óleos de base de petróleo foram de 35 milhões de toneladas, mantendo-se praticamente estável desde então, conforme citado por MORTIER e ORSZULIK (2010). Tido como um mercado promissor para as vendas de óleos lubrificantes, o Brasil consumiu, em 2009, 3,2% de todo o volume do produto comercializado no mundo e, segundo pesquisa anual da consultoria Kline&Company, é esperado que a demanda nacional registre crescimentos entre 2% e 3% até 2019, conforme citado por BARROS (2010).

As razões para o predomínio de óleos de base de petróleo refinado são simples e óbvias - desempenho, disponibilidade e preço. Operações de refino de petróleo em larga escala produzem óleos parafínicos com excelente desempenho em formulações de lubrificantes modernos e a preços econômicos.

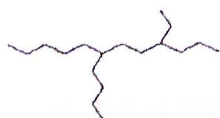
2.1.1 Classificação dos óleos parafínicos quanto à origem e ao processo de obtenção

Os óleos lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou sintetizados (óleos sintéticos), podendo ainda ser constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

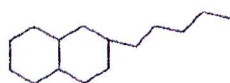
Os óleos graxos foram os primeiros a serem utilizados e atualmente são pouco recomendados, principalmente por não suportarem temperaturas elevadas, oxidando-se facilmente, tornando-se rançosos e formando ácidos. A industrialização progressiva dos centros de produção tornou imperativa sua substituição por produtos derivados do petróleo. Ressalta-se, porém, que existe uma crescente demanda recente de óleos biodegradáveis e o emprego de óleos graxos poderá se elevar significativamente em um futuro próximo.

Os óleos minerais são os mais utilizados e os mais importantes em lubrificação atualmente, sendo obtidos a partir da destilação e do refino do petróleo. Eles podem ser classificados como naftênicos ou parafínicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante em sua

composição. Possuem em média de 20 a 50 átomos de carbono por molécula, podendo ser de cadeias parafínicas (alcanos lineares ou ramificados), naftênicas (cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticas (principalmente alquil benzenos), conforme Figura 1.



Parafínicos



Naftênicos



Aromáticos

Figura 1: Tipos de óleos minerais e sua estrutura molecular.

A maioria dos óleos parafínicos produzidos no mundo são parafínicos e estão disponíveis em uma ampla faixa de viscosidade. Estes óleos apresentam elevado IV, em torno de 80 a 120, baixo ponto de fluidez, em torno de -3°C , adequadas propriedades a baixas temperaturas e boa estabilidade à oxidação. Seu processo de obtenção envolve etapas de desasfaltação, desaromatização e desparafinação, geralmente realizadas por meio de solventes.

Sendo os compostos aromáticos os causadores das maiores flutuações de viscosidade, com a sua retirada, espera-se que o óleo lubrificante apresente um comportamento o mais uniforme possível em relação à viscosidade, em diferentes condições de temperatura. A remoção de parafinas, que ocorre na etapa seguinte à desaromatização, tem como objetivo promover uma redução no ponto de fluidez dos óleos lubrificantes, possibilitando um escoamento adequado a baixas temperaturas, além de reduzir significativamente compostos indesejáveis de nitrogênio e enxofre (PETROBRÁS, 2002). Entretanto, mesmo havendo a etapa de desparafinação durante o processo de obtenção dos óleos lubrificantes, é necessário aditivá-los com um abaixador de ponto de fluidez para evitar a cristalização, em baixas temperaturas, de eventuais parafinas residuais.

Os óleos naftênicos apresentam teores relativamente mais altos de carbonos em cadeias cíclicas (naftênicas) do que os parafínicos. Estes óleos não precisam passar pelo processo de desparafinação por possuírem teores mais baixos de parafinas lineares. Possuem ponto de fluidez naturalmente baixo, podendo chegar a -51°C . Apesar de terem excelente poder de solvência, os naftênicos possuem baixa estabilidade a processos de oxidação, e, além disto, por apresentarem baixos valores de IV, em torno de 50 a 60, sua aplicação em motores torna-

se difícil. Diante de tais características e limitações, este tipo de óleo é utilizado na formulação de óleos de amortecedor, de compressor de refrigeração, como óleos isolantes e em outras aplicações.

De acordo com LASTRES (2002), os óleos parafínicos minerais também podem ser classificados pelo tipo de processo de obtenção. O mais tradicional, extração por solvente, é chamado de processo convencional, onde compostos indesejáveis, como aromáticos, naftênicos e nitrogênio, são removidos, aumentando o IV do produto e melhorando sua estabilidade em diferentes condições de temperatura. Este processo também inclui etapas de desparafinação e de hidroacabamento, pois somente a extração por solvente não é suficiente para a remoção de todos os compostos indesejáveis.

O outro processo de obtenção de óleos parafínicos minerais é chamado de não-convencional e inclui etapas mais severas de hidrocraqueamento, nas quais as moléculas são craqueadas e saturadas, obtendo-se produtos de elevado IV e boa estabilidade à oxidação. Os óleos parafínicos parafínicos de elevado IV são produzidos por estes processos.

Dependendo da origem do petróleo e das condições de processamento, as propriedades dos óleos minerais podem diferir entre si e, conseqüentemente, serem utilizados para finalidades distintas. Contudo, 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 a temperaturas extremas e suas variações, melhor resistência à oxidação, menor volatilidade, estabilidade química e maior vida útil, com conseqüente 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 lubrificantes classificados como semi-sintéticos empregam mistura, em proporções variáveis, de óleos parafínicos minerais e sintéticos, buscando reunir as melhores propriedades de cada tipo associada à otimização de custo, uma vez que as matérias-primas sintéticas possuem custo mais elevado.

2.1.2 Natureza da lubrificação

Existem cinco formas distintas de lubrificação: hidrodinâmica, hidrostática, elastohidrodinâmica, limite e de filme sólido. Contudo, de acordo com LASTRES (2002), pode-se considerar que a lubrificação segue basicamente dois tipos de comportamentos distintos, baseados nas condições de operação definidas pela carga e velocidade do equipamento e pela viscosidade do lubrificante, sendo elas lubrificação hidrodinâmica e lubrificação limítrofe. A lubrificação é denominada hidrodinâmica quando as superfícies, separadas por um filme, não entram em contato entre si, não contribuindo para as forças de fricção. A lubrificação limítrofe ocorre quando há um contato intermitente entre as superfícies, resultando em forças de fricção.

A lubrificação hidrodinâmica mantém uma película líquida, suficientemente espessa e intacta, entre as superfícies com movimento relativo, através do bombeamento de óleo lubrificante para as folgas entre as peças. A espessura de equilíbrio do filme de óleo pode ser alterada por:

- Aumento da carga, que expulsa o óleo da folga;
- Aumento da temperatura, causando maior escoamento do óleo;
- Mudança do tipo de óleo por outro de viscosidade diferente;
- Redução na velocidade do eixo, gerando uma película mais fina de óleo.

Segundo SHIGLEY *et al.* (2004), a lubrificação hidrostática é obtida pela introdução do lubrificante na área de suporte de carga, a uma pressão alta o suficiente para separar as superfícies com um filme relativamente espesso de lubrificante. Assim, ao contrário da lubrificação hidrodinâmica, a lubrificação hidrostática não requer o movimento de uma superfície em relação à outra.

A lubrificação elastohidrodinâmica ocorre com o aumento da pressão e consequente aumento da viscosidade do óleo. Quando o lubrificante é comprimido em uma região convergente

LEI DO DIREITO AUTOMÁTICO
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

próxima da área de contato, sua viscosidade aumenta e as superfícies de contato se deformam elasticamente devido à pressão do lubrificante. Esse aumento de viscosidade é suficiente para separar as superfícies na área de contato e dificultar o escoamento, mantendo o filme de óleo.

No caso da lubrificação limítrofe, esta ocorre quando há uma alteração mais significativa de uma ou mais condições de operação, como aumento excessivo da pressão, da temperatura ou redução acentuada da velocidade do fluido ou da viscosidade. Nessa situação, a lubrificação hidrodinâmica não se mantém e há um contato intermitente entre as superfícies, tendo como resultado um aumento significativo da temperatura e a destruição das superfícies de contato. Sob estas circunstâncias, algumas alternativas devem ser empregadas para proteção adequada das superfícies metálicas, como por exemplo a adição de aditivos antidesgaste ao lubrificante, (HAMROCK *et al.*, 2004).

A lubrificação por filme sólido é usada em condições operacionais de temperaturas extremas, quando a ação dos óleos lubrificantes é ineficaz devido à queda da viscosidade devido à temperatura. Como exemplo de lubrificantes sólidos, tem-se grafita, bissulfeto de molibdênio, talco.

Segundo LASTRES (2002), há também situações em que podem ocorrer simultaneamente mais de um dos regimes de lubrificação citados anteriormente, sendo denominadas de lubrificação mista. Diversos trabalhos recentes resumem os avanços das pesquisas sobre a fase de transição entre a lubrificação elastohidrodinâmica e a lubrificação limítrofe, denominada lubrificação de película fina, apresentando seu conceito, suas características, o avanço das técnicas de medição e as teorias de investigação sobre o seu mecanismo. Dentre estes citam-se a investigação do comportamento reológico de óleos lubrificantes na zona de vedação de selos mecânicos por TOSCANO (2005) e o estudo da influência dos tipos de superfície nos processos de lubrificação feito por SAHLIN *et al.* (2005).

2.1.3 Classificação dos lubrificantes automotivos

Para melhor compreensão e identificação dos lubrificantes automotivos por parte dos usuários, fabricantes e órgãos de fiscalização e regulação, foram criados sistemas de classificação que possibilitaram importantes vantagens, tais como:

- Comunicar de forma mais eficaz informações sobre os óleos automotivos aos fabricantes de equipamentos, à indústria de petróleo e ao consumidor;
- Elaborar definições exatas sobre a qualidade do óleo lubrificante para motores a gasolina e a diesel;
- Minimizar a necessidade de definições complementares;
- Permitir a introdução de novas categorias de óleos, sem alterar ou eliminar as já existentes.

Dentre os sistemas de classificação, os principais são por viscosidade (SAE) e por desempenho (API), conforme apresentado a seguir.

2.1.3.1 Classificação por viscosidade - SAE J300

A viscosidade é uma das mais importantes propriedades de um lubrificante, e sua importância foi reconhecida no início do século XX, quando a SAE (*Society of Automotive Engineers*), em 1911, estabeleceu o primeiro sistema de classificação para óleos de motor baseado, única e exclusivamente, na viscosidade. Em 1933, a SAE introduziu os primeiros graus “W”, inicial de *Winter* (inverno), cujas viscosidades eram determinadas a 0°F por extrapolação de dados de temperaturas elevadas. Somente em 1950 foram introduzidos oficialmente os graus 5W, 10W e 20W (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Em 1955, os óleos multiviscosos passaram a fazer parte da classificação e, em 1962, a norma SAE J300 tornou-se oficial, sendo mundialmente utilizada. Desde então, a SAE J300 vem sendo atualizada sempre que existe uma percepção do mercado de que alguma especificação deva ser alterada. Em 1999, por exemplo, houve uma revisão da versão de 1997, considerando alterações significativas nos limites do teste de viscosidade a baixas temperaturas *Cold Cranking Simulator* (CCS) para óleos multiviscosos. Este padrão foi modificado baseando-se em dados reais que mostraram que os motores de automóveis modernos de passageiros dão a partida a temperaturas mais baixas e com viscosidades mais altas do que aquelas utilizadas pelos motores que estabeleceram os limites anteriores para o CCS.

Na Tabela 1 é apresentada a classificação SAE J300/Dezembro de 1999, para óleos lubrificantes automotivos. Quanto maior o número na classificação SAE, mais viscoso é o

lubrificante (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006). Importante ressaltar que a classificação SAE refere-se apenas à viscosidade dos óleos, independentemente do seu tipo, qualidade ou serviço para o qual foi projetado. Nesta tabela observa-se dois agrupamentos de óleos, sendo um classificado segundo viscosidades a altas temperaturas e o outro segundo ensaios a baixas temperaturas.

Tabela 1: Graus de Viscosidade SAE J300 Janeiro/2001 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.) $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $1 \text{ cSt} = 2 \text{ mm}^2/\text{s}$;

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.

Sobre a classificação SAE é importante fazer as seguintes observações:

- Todos os graus de viscosidade SAE apresentam limites de viscosidade cinemática a 100°C, que está relacionada à temperatura normal de funcionamento do motor após o aquecimento;
- As especificações de viscosidade em temperaturas baixas são medidas nos simuladores de partida a frio e de bombeabilidade do óleo, cujos objetivos são avaliar a facilidade em se dar a partida no motor e em manter o fluxo de óleo em climas muito frios;

Segundo TEIXEIRA (1994), um óleo é considerado inadequado se sua viscosidade se elevar ou reduzir de 25-35% do valor inicial, sendo que uma faixa maior ou menor é permitida em casos especiais.

Os óleos lubrificantes que atendem a apenas um grau de viscosidade, como por exemplo, SAE 30, 10W, etc., são chamados de monograu, enquanto outros que atendem a dois graus, como SAE 20W-40, 10W-30, etc., são denominados multiviscoso ou multigrau. Uma importante propriedade dos óleos multiviscosos é a sua boa fluidez a baixas temperaturas, fornecendo proteção necessária com viscosidade adequada, na temperatura de operação do motor. Segundo CARRETEIRO e BELMIRO (2006), essa propriedade é conseguida com óleos de alto IV, que apresentam uma pequena variação da viscosidade com a mudança de temperatura. Na Figura 2 apresenta-se uma ilustração da classificação SAE para óleos de motor relacionada à temperatura ambiente.

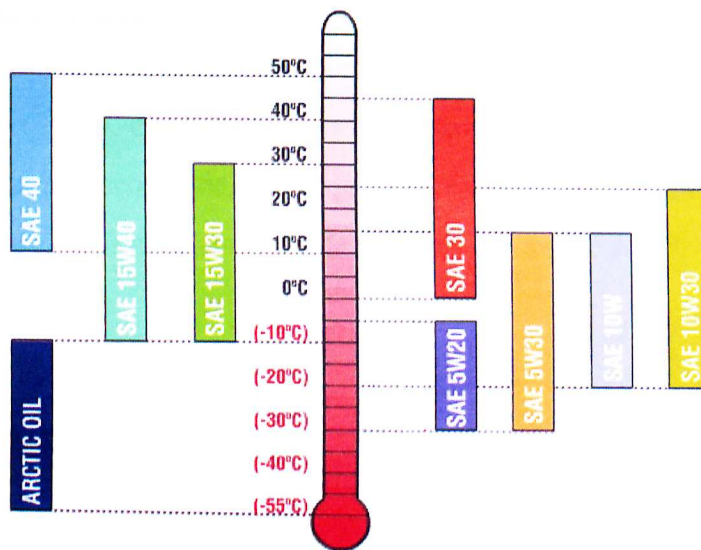


Figura 2: Opções de viscosidade de óleos em função da temperatura ambiente (Viscosidade de Óleos).

Como exemplo de óleo multiviscoso, cita-se o óleo de viscosidade 15W-40. Este apresenta as características de um óleo 15W a baixas temperaturas (máx. 7000 cP a -20°C), mas, ao ser levado à temperatura de 150°C, sua viscosidade a alta temperatura (High Temperature High Shear – HTHS) não diminui abaixo de 3,7cP. Na Figura 3, pode-se observar comparativamente o comportamento do óleo multiviscoso 15W-40 e os seus correspondentes óleos monograus com a variação da temperatura.

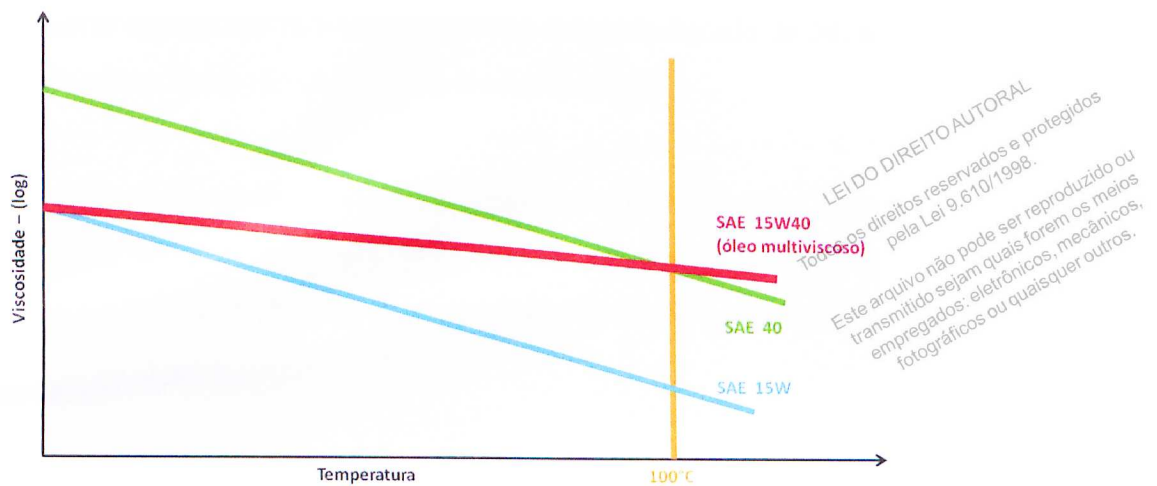


Figura 3: Variação da viscosidade de óleos automotivos com a temperatura (Índice de Viscosidade).

Pode-se concluir que óleos multigrados, obtidos pela aditivação de óleos parafínicos com polímeros MIVs, possuem uma melhor estabilidade da viscosidade com a variação da temperatura quando comparados com óleos de grau simples, apresentando menor variação da viscosidade com a temperatura, mesmo com elevada viscosidade relativa a altas temperaturas.

Segundo LASTRES (2002), em regiões com invernos rigorosos, em geral, recomenda-se o uso de óleos com baixa viscosidade, como por exemplo o 5W-30, enquanto que em países tropicais recomenda-se óleos com viscosidade mais alta, como 15W-40.

2.1.3.2 Classificação por desempenho - API

A qualidade dos óleos para motor era definida inicialmente, e exclusivamente, pela sua viscosidade, sem considerar o projeto do motor, seu ambiente operacional e o tipo e qualidade do combustível utilizado. Em 1947, o *American Petroleum Institute* (API) regulamentou uma classificação dos óleos para motor, baseada em condições operacionais, estabelecendo três categorias de desempenho *Regular*, *Premium* e *Heavy Duty (HD)* e, em 1952, introduziu categorias de desempenho separadas para motores a gasolina e motores a diesel.

Sua classificação se dá sempre pela sigla API seguida da letra S (*Service*) e uma segunda letra representando o desempenho do óleo. Quanto mais avançada for a segunda letra, melhor é o lubrificante em termos de serviço e mais caro também. Como exemplo da classificação API, tem-se API SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SI, SJ, SL, SM e SN. Os óleos SA não possuem

aditivação e atendem apenas aos motores fabricados antes da década de 50, enquanto que os óleos SN são indicados a todos os motores fabricados até hoje.

A classificação API, para motores a diesel, é mais complexa que para motores a gasolina, álcool e GNV (Gás Natural Veicular), pois, devido às evoluções que sofreram, foram acrescentados números, para indicar o tipo de motor (2 ou 4 tempos) a que se destina o lubrificante.

Apesar das várias revisões do sistema API que ocorreram posteriormente, havia uma consciência de que as definições da qualidade dos óleos para motor não estavam precisas. Em 1969/1970, um trabalho conjunto, que envolveu o API, a SAE e a ASTM (American Society for Testing Materials) instalou um novo sistema de classificação, que relacionava não só as categorias anteriores, como também as categorias futuras. Desta forma, a SAE passou a definir as necessidades de qualidade do lubrificante, a ASTM a desenvolver e selecionar os testes a serem realizados e o API a definir a linguagem para o usuário final.

2.2 ADITIVOS PARA ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Os aditivos são produtos químicos adicionados aos óleos parafínicos para melhorar as propriedades já existentes ou para introduzir novas propriedades ao lubrificante, especialmente quando este for submetido a severas condições de trabalho. Características como a capacidade de formar um filme lubrificante, pequena variação da viscosidade com a temperatura e resistência à oxidação são alguns exemplos de propriedades dos óleos parafínicos que podem ser melhoradas pela presença de certos aditivos (PETROBRÁS, 2005).

Por outro lado, características como a capacidade de neutralizar ácidos, inibir ferrugem/corrosão, limpar o motor e evitar o desgaste metal-metal são exemplos de propriedades necessárias aos óleos lubrificantes que só podem ser obtidas com a inclusão de aditivos.

Existem três mecanismos parafínicos de atuação dos aditivos nos óleos lubrificantes automotivos:

- Proteção à superfície do motor com a adição de agentes tribológicos, de inibidores de ferrugem e corrosão, de detergentes e dispersantes;
- Modificação das propriedades do óleo parafínico com a adição de melhoradores de índice de viscosidade (MIVs), anti-espumantes e abaixadores do ponto de fluidez (APF);
- Proteção aos óleos parafínicos com a adição de antioxidantes, inibidores de espuma e desativadores de metais.

Na Tabela 2, é apresentada uma breve descrição dos tipos de aditivos automotivos de acordo com sua função.

Tabela 2: Tipos de aditivos usados em óleos lubrificantes automotivos.

Aditivos	Descrição
Anticorrosivos	Reagem com superfícies metálicas, formando um composto que atua como uma película protetora, evitando, assim, o ataque químico pela água ou algum outro contaminante.
Antidesgaste	Em temperaturas pontuais de até 300°C, formam um filme protetor nas superfícies metálicas, evitando o rompimento da película lubrificante, quando o óleo é submetido a cargas elevadas.
Antiespumantes	Têm a propriedade de fazer com que a espuma formada na circulação normal do óleo se desfaça o mais rapidamente possível.
Antioxidantes	Retardam a reação com o oxigênio presente no ar, evitando a formação de ácidos e borras, prolongando a vida útil do óleo. Ao evitar a oxidação, minimizam o aumento da viscosidade e o espessamento do óleo.
Detergentes	Têm a propriedade de manter limpas as partes do motor. Também têm basicidade para neutralizar os ácidos formados durante a combustão.
Dispersantes	Impedem a formação de depósitos de produtos indesejáveis de combustão (fuligem) e oxidação (borra) no motor, mantendo-os em suspensão e facilitando sua retenção no filtro e remoção quando da troca de óleo.
Extrema pressão	Em temperaturas pontuais elevadas (cerca de 500°C), esses aditivos reagem com o metal das superfícies sob pressão superficial muito elevada, formando um composto químico que reduz o atrito entre as peças. Minimizam o contato direto entre as partes, evitando o rompimento da película lubrificante, quando o óleo é submetido a cargas elevadas.
Melhoradores do Índice de Viscosidade	Têm a função de reduzir a tendência dos óleos lubrificantes variarem a sua viscosidade com a variação da temperatura. Uma característica bastante importante dos óleos lubrificantes automotivos é seu comportamento com o aumento da temperatura, uma vez que eles não são usados na temperatura ambiente. De acordo com HSU (2004), os óleos sofrem alteração com o aumento da temperatura, sendo a sua degradação sob condições de operação um problema que envolve significativas perdas econômicas.
Abaixadores do Ponto de Fluidez	Melhoram a fluidez dos óleos quando submetidos à baixas temperaturas, evitando a formação de cristais que restringem o fluxo dos mesmos.
Modificadores de Atrito	São empregados em óleos de motores para aumento de eficiência. Reduzem a energia necessária para deslizar partes móveis entre si, formando uma película que se rompe com o movimento, mas que se recompõe automaticamente.
Outros aditivos	Outros aditivos de uso corrente como corantes e agentes de adesividade.

Dentre os principais tipos de aditivos utilizados em formulações de óleos lubrificantes automotivos têm-se os antioxidantes, detergentes, dispersantes, inibidores de corrosão e ferrugem, antiespumantes, MIVs e APFs. Com exceção dos dois últimos, todos os outros aditivos são geralmente fornecidos em forma de “pacote”, cuja constituição depende da aplicação pretendida. Os dois últimos aditivos são especialmente empregados em óleos multiviscosos, onde é exigido um bom desempenho tanto a altas quanto a baixas temperaturas. As quantidades relativas destes componentes variam conforme a aplicação, o grau de viscosidade e o desempenho requerido para o óleo lubrificante.

De acordo com LASTRES (2002), além de prover as propriedades específicas a que cada aditivo se propõe, esses compostos devem atender a alguns requisitos parafínicos para um bom desempenho da formulação final:

- Compatibilidade entre si e com os óleos parafínicos,
- Boa solubilidade nos óleos parafínicos,
- Estabilidade química,
- Baixa toxicidade e baixa volatilidade,
- Outras propriedades como cor e odor que, apesar de não serem fundamentais, são também importantes.

2.2.1 Melhoradores de índice de viscosidade (MIVs)

Conforme citado por VERDIER *et al.* (2009) e MORTIER e ORSZULIK (2010), 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 parafínicos e lubrificantes. 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.

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 aumentavam substancialmente o IV, mas, altos níveis de insaturação do polímero

levavam 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 atender 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 uma rápida exploração dos MIVs para o desenvolvimento de óleos multigrados de motor.

Na Tabela 3, apresenta-se um resumo dos IVs para diferentes tipos de óleos parafínicos, sem aditivos. Sobre a classificação tem-se que os grupos I, II e III referem-se a lubrificantes obtidos por meio do refino e destilação do petróleo. Tais grupos classificam os óleos parafínicos em função do teor de enxofre (% peso), da saturação (% volume) e do índice de viscosidade. Essa classificação foi criada pelo API para facilitar a intercambiabilidade dos óleos parafínicos nas formulações.

Tabela 3: Índice de viscosidade conforme o grupo de lubrificante.

	Grupo I	Grupo II	Grupo III
Índice de Viscosidade	80 – 120	80 - 120	≥ 120
Saturação (%)	< 90	≥ 90	≥ 90
Enxofre (%)	> 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03

Segundo TEIXEIRA (1994), para óleos lubrificantes de petróleo, um IV ligeiramente acima de 100 é quase o limite máximo atingível por processos econômicos de refino. Qualquer aumento adicional no IV só poderá ser conseguido com uma perda substancial no rendimento do óleo acabado. Assim, para suprir a demanda crescente de óleos com elevado IV, são usados os Melhoradores de Índice de Viscosidade (MIVs).

Conforme pode ser visto, a principal função dos MIVs é, portanto, melhorar as propriedades reológicas dos óleo lubrificantes (características de escoamento), minimizando as variações de viscosidade com a temperatura. Contudo, segundo MORTIER e ORSZULIK (2010), outras funções também podem ser atribuídas a esses compostos, tais como, reduzir o consumo de

combustível, manter baixo o consumo de óleo, melhorar a partida a baixas temperaturas e reduzir o ponto de fluidez e/ou melhorar a dispersão de contaminantes.

Devido a questões ambientais, o estudo de MIVs tem ganhado destaque especial com o objetivo de aumentar a eficiência de óleos lubrificantes em motores automotivos, tornando-os mais econômicos e menos poluentes. Segundo DIMITRAKIS (2008), uma melhoria significativa na eficiência dos equipamentos pode ser alcançada com o aumento do índice de viscosidade dos fluidos, promovido por compostos de polimetacrilato. Em seu estudo, foram preparadas duas amostras de fluidos com diferentes índices de viscosidade. O fluido de baixo índice de viscosidade continha um polimetacrilato comum e o fluido de alto IV continha um polimetacrilato de estrutura-estrela. Resultados obtidos por meio de testes de eficiência dos óleos indicaram um aumento significativo da eficiência dos equipamentos com o aumento do IV dos fluidos, especialmente quando usados polimetacrilatos com estrutura-estrela.

Apesar de óleos lubrificantes de motor serem a principal aplicação comercial para os MIVs, estes também são amplamente usados em formulações de outros lubrificantes, incluindo fluidos de transmissão automática, fluidos de transmissão de trator multiuso, fluidos amortecedor de choque, outros fluidos hidráulicos (industrial, automotivo, fora de estrada, avião), fluidos de transmissão manual, lubrificantes industriais, óleos para engrenagens, óleos de motor de turbina e óleos de motor a pistão de aeronaves.

A seguir é apresentada uma visão geral sobre as características dos MIVs comerciais.

2.2.1.1 Visão geral sobre as características dos MIVs comerciais

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 parafínicos, sob todas as condições práticas de temperatura. A solubilidade do polímero varia muito com a viscosidade e o tipo de óleo considerado. Para facilitar a mistura e dissolução no óleo lubrificante, os polímeros são, geralmente, comercializados como concentrados em óleo leve. Outros são comercializados na forma de grânulos, flocos ou fardos. Segundo TEIXEIRA (1994), uma formulação de óleo lubrificante automotivo contendo de 10 a 40% de aditivos totais, pode apresentar cerca de 1 a 20% (v) de MIV comercial ou de 1 a 4% de polímeros.

Espera-se, ainda, que os MIVs satisfaçam requisitos gerais de estabilidade à oxidação e ao cisalhamento e compatibilidade com outros aditivos presentes no óleo. Contudo, é importante ressaltar que, quando um MIV é usado para promover um aumento considerável no IV, é necessário utilizar um óleo parafínico de viscosidade menor que a desejada para a mistura final, considerando-se o aumento da viscosidade a ser promovido pela adição do polímero.

Segundo KRAGULJAC *et al.* (2009), dentre os polímeros mais eficientes usados como MIVs estão os poli(etileno-co-propileno) modificado (EPC), os copolímeros butadieno/estireno hidrogenado e estireno/isopreno em bloco, copolímeros e terpolímeros de cadeia longa de ésteres do ácido metacrílico (C_1 , C_{10} , ..., C_{18}), copolímeros de éster metacrílico com ácido anídrico maleico, estireno e outros monômeros de vinil, poliestireno alquilados, copolímeros de ácido anídrico maleico com estireno esterificados e poli(alquil-vinil éter).

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

- 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.

O efeito produzido por esses aditivos depende da natureza do óleo parafínico, da massa molar do aditivo, da constituição do polímero, do cisalhamento no motor e da concentração do aditivo. Na Figura 4, são apresentadas as estruturas químicas dos principais polímeros utilizados como MIVs.

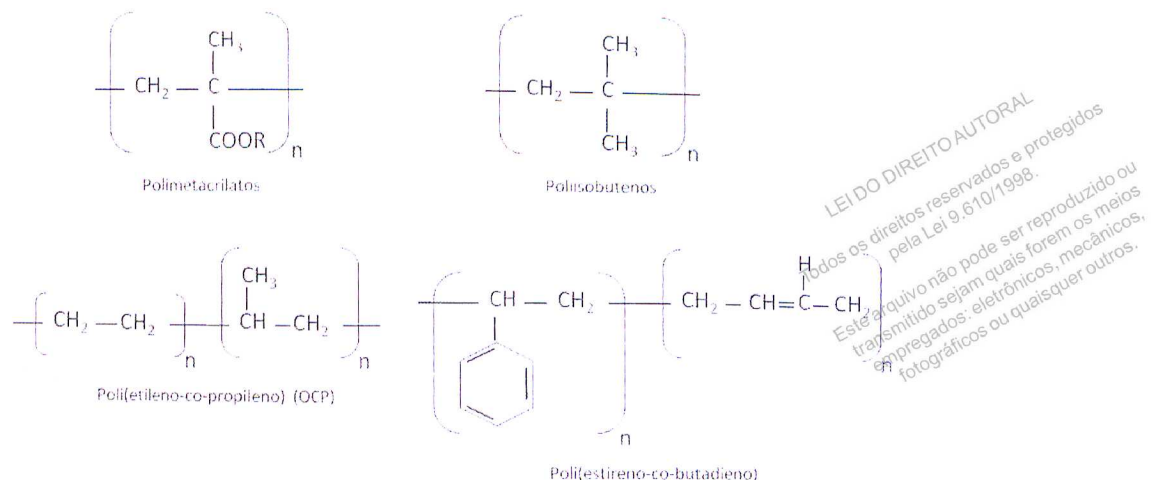


Figura 4: Estrutura química dos principais polímeros utilizados como MIVs.

Segundo JUKIĆ *et al.* (2005), para avaliar a ação dos MIVs em óleos lubrificantes são realizados ensaios em estado estacionário, que, juntamente com as equações de Flory-Huggins, Krigbaum e Wall e Catsiff Hewett, dão informações específicas das soluções poliméricas diluídas, como o volume hidrodinâmico e a viscosidade intrínseca.

Dentre as diversas patentes existentes sobre o desenvolvimento de polímeros usados como aditivos de óleo lubrificante citam-se:

- *Lubricating oil compositions*, que relata a composição de óleos lubrificantes e MIVs contendo uma combinação de copolímeros amorfos de etileno- α -olefínicos e polímeros estrela derivados de dieno, usados para promover melhorias nas propriedades viscométricas, particularmente a baixas temperaturas, e melhor estabilidade ao cisalhamento (TSE, 2008);
- *Viscosity additives for lubricating oils, process for its preparation and lubricating compositions based on the said additives*, que descreve o processo de obtenção de aditivos melhoradores de viscosidade à base de OCP e PAMA (GABILLET *et al.*, 1992);
- *Lubricating Oil Additives*, que relata o desenvolvimento de emulsões concentradas de OCP e PAMA como aditivos de óleos lubrificantes (PENNEWISS *et al.*, 1980);
- *Viscosity index improvers*, que relata a descoberta de copolímeros em bloco de hidrocarbonetos usados como MIVs, apresentando suas características e uso em óleos lubrificantes (SHEPHERD e HOPEWELL, 1970);
- *Lubricating oil additive concentrate*, que descreve a compatibilidade de mais de um aditivo usado como MIVs em óleo lubrificante (FIELDS e OHIO, 1961);

- *Lubricating oils and fuels containing graft copolymers*, que relata o método de obtenção de copolímeros grafitizados para serem usados como aditivos em óleo lubrificante como antidispersantes, MIVs e abaixadores do ponto de fluidez (STAMBAUGH, 1970).

A seguir serão apresentadas algumas características dos principais sistemas poliméricos usados como MIVs em óleos lubrificantes automotivos.

Polimetacrilatos (PAMAs)

MIVs tendo como base o polimetacrilato têm sido amplamente estudados para uso em óleos de motor e geralmente envolvem copolímeros de três ésteres de ácido metacrílico: metacrilatos de alquila de cadeias curta, média e longa. MIVs de PAMA usados em lubrificantes automotivos geralmente apresentam massa molar ponderal média, M_w , entre 250.000 e 750.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e índice de polidispersão (razão entre a massa molar ponderal média e a massa molar numérica média, M_w/M_n) entre 3 e 4 (MORTIER e ORSZULIK, 2010).

Por apresentarem ampla variedade de massa molar e de composição, os polimetacrilatos podem ser adicionados tanto em óleos minerais como sintéticos, ampliando o uso dos lubrificantes automotivos a diversas temperaturas.

Segundo AKHMEDOV *et al.* (2007), MIVs a base de PAMAs apresentam vantagens sobre outros tipos de aditivos na medida em que são preparados por métodos simples e ambientalmente seguros e por garantirem uma melhor relação da variação da viscosidade com a temperatura em comparação com óleos modificados com outros aditivos. Em estudos feitos por JUKIĆ *et al.* (2005), observou-se que além de atuarem como MIVs, os PAMAs também são bastante eficientes na redução do ponto de fluidez de óleos lubrificantes.

Por outro lado, são necessárias concentrações elevadas de PAMA para formulação dos óleos multiviscosos de ampla faixa de operação, tais como óleo SAE 10W-50, observando-se ainda uma tendência à formação de depósitos nos motores devido à sua baixa resistência à degradação.

Alguns pesquisadores, contudo, têm desenvolvido aditivos altamente estáveis derivados de PAMAs. Um exemplo deste estudo é a copolimerização de metacrilatos de alquila com monômeros alila, possibilitando um aumento na resistência destes aditivos por meio da adição de fragmentos fenólicos na cadeia polimérica desenvolvido por AKHMEDOV *et al.* (2007).

Apesar de terem sido os aditivos mais importantes durante duas décadas, os PAMAs têm sido substituídos pelos OCPs, por questões econômicas, restringindo-se a usos especiais apenas.

Copolímeros Olefínicos (OCPs)

Conforme mencionado anteriormente, os OCPs constituem uma das classe mais importantes de polímeros utilizados como MIVs solúveis em óleo. Embora o copolímero etileno-propileno represente o caso mais simples de copolímeros de vinila, a estrutura desses copolímeros pode ser extremamente complexa, apresentando propriedades comerciais diferentes.

Em alguns MIVs comerciais, com base OCP, por exemplo, pode ser constatada também a presença de Etileno Propileno Dienos Modificados (EPDMs). Os dienos promovem a ramificação de cadeias longas de OCP, contribuindo para a melhoria do IV de óleos aditivados. Entretanto, apresentam como desvantagem a redução da eficiência de lubrificação do óleo (espessamento e estabilidade ao cisalhamento) em relação ao copolímero simples (sem dieno) de similar massa molar e composição (POURHOSSAINI *et al.*, 2005).

As principais características a serem analisadas para MIVs de OCP são massa molar, razão etileno/propileno e sequência de distribuição, sendo o entendimento de sua natureza química fundamental para sua formulação efetiva como aditivo para óleos multigravos. Com relação à massa molar ponderal média (M_w), geralmente os OCPs encontram-se entre 50.000 a 200.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e índice de podispersão, M_w/M_n , de 2,0 a 2,5 aproximadamente.

Segundo MORTIER e ORSZULIK (2010), a razão etileno/propileno para MIVs é um compromisso entre a eficiência da espessura e a solubilidade a baixa temperatura. O melhor efeito de espessamento é conseguido com um alto teor de etileno, o que pode levar à cristalização do polímero e insolubilidade em baixas temperaturas. Copolímeros com excessiva quantidade de etileno podem interagir com o óleo mineral a baixas temperaturas,

aumentando a possibilidade de cisalhamento dos polímeros. Uma outra consideração importante na escolha da razão etileno/propileno é a otimização da quantidade de propileno para obter melhor estabilidade à oxidação.

De acordo com POURHOSSAINI *et al.* (2005), outro fator que deve ser analisado para esses aditivos é o seu grau de polidispersão. Em geral para MIVs, quanto menor o grau de polidispersão, maior é a sua estabilidade ao cisalhamento. OCPs de elevada massa molar e alto grau de polidispersão são capazes de intensificar a queda da viscosidade, devido ao aumento da possibilidade de cisão da cadeia molecular por stress mecânico. Além disso, a quantidade de ramificação também pode ser crítica para o comportamento do polímero, aumentando a possibilidade de cisalhamento.

Importante ressaltar que a adição de OCP provoca uma mudança no ponto de fluidez de óleos lubrificantes, que diminui com o aumento do grau de ramificação do copolímero. Para maximizar o desempenho desses MIVs, a distribuição dos monômeros no copolímero deve ser o mais aleatória possível.

Para minimizar efeitos indesejáveis, os MIVs de OCP geralmente são obtidos por meio de técnicas que maximizam a distribuição aleatória das duas unidades de monômeros etileno e propileno. Atualmente, existem tecnologias que permitem controlar a distribuição dos monômeros, possibilitando excelentes propriedades espessantes e evitando interações indesejáveis.

Devido à sua excelente estabilidade à oxidação e capacidade de espessamento, os MIVs de OCP tornaram-se amplamente utilizados como aditivos de óleos de motor, tanto a diesel como a gasolina. No entanto, por serem relativamente pouco resistentes ao cisalhamento, estes aditivos possuem limitações significativas quanto ao uso em lubrificantes especiais.

Poli(estireno-co-butadieno ou isopreno) hidrogenado e suas modificações (HSD, SIP, HRI)

Poli(estireno-co-dieno) hidrogenado é uma classe de MIV que compreende várias subclasses de acordo com a unidade de dienos incorporados (butadieno ou isopreno) ou de acordo com a arquitetura molecular (aleatório, em blocos, em forma de estrela). De acordo com JUKIĆ *et*

al. (2009), as características químicas e de desempenho dos HSD como MIVs têm sido relatadas em diversos estudos sobre a variação da viscosidade com a temperatura, ressaltando inclusive a dependência do seu comportamento com a natureza do solvente (óleo parafínico parafínico ou naftênico).

Os HRIs encontraram sua maior utilidade em óleos para motores a gasolina e a diesel, podendo também ser usados em outras aplicações com requisitos de moderada estabilidade ao cisalhamento, tais como em fluidos de transmissão de trator e em óleos de motores de aeronaves a pistão. No entanto, a demanda por elevada estabilidade ao cisalhamento impede o uso desses aditivos em muitas aplicações especiais. Esse tipo de MIV geralmente apresenta massa molar M_w na faixa de 75.000 a 200.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com índice de polidispersão M_w/M_n menor que 1,5 (MORTIER e ORSZULIK, 2010).

Na prática, os aditivos poliméricos são frequentemente combinados por razões de economia, mas também com o intuito de se obter propriedades ideais para os lubrificantes. Estudo feito por JUKIĆ *et al.* (2009) envolvendo HSD e diversos MIVs poliméricos, tais como poli(etileno-co-propileno) (EPC), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli-(metacrilato de dodecila) (PDDMA) e poliestireno (PS), em solução diluída de xileno, usado para representar o óleo parafínico mineral, mostrou a importância de se estudar as interações moleculares para formulação de lubrificantes com bom desempenho.

Outro importante estudo feito por JUKIĆ *et al.* (2007) sobre a combinação de polímeros para obtenção de melhores propriedades para os lubrificantes, considerou amostras de terpolímero de metacrilato de estireno/dodecila e de metacrilato de octadecila. Terpolímeros de diferentes composições e massa molares foram preparados por polimerização em óleo mineral. Por terem apresentado índice de viscosidade acima de 100, as soluções de terpolímeros comprovaram sua eficiência de espessamento e de estabilidade com a variação da temperatura. Foi observado ainda que um aumento do teor de estireno no terpolímero proporcionou uma melhoria quanto à estabilidade ao cisalhamento, apesar da redução do seu índice de viscosidade.

al. (2009), as características químicas e de desempenho dos HSD como MIVs têm sido relatadas em diversos estudos sobre a variação da viscosidade com a temperatura, ressaltando inclusive a dependência do seu comportamento com a natureza do solvente (óleo parafínico parafínico ou naftênico).

Os HRIs encontraram sua maior utilidade em óleos para motores a gasolina e a diesel, podendo também ser usados em outras aplicações com requisitos de moderada estabilidade ao cisalhamento, tais como em fluidos de transmissão de trator e em óleos de motores de aeronaves a pistão. No entanto, a demanda por elevada estabilidade ao cisalhamento impede o uso desses aditivos em muitas aplicações especiais. Esse tipo de MIV geralmente apresenta massa molar M_w na faixa de 75.000 a 200.000 $g \cdot mol^{-1}$, com índice de polidispersão M_w/M_n menor que 1,5 (MORTIER e ORSZULIK, 2010).

Na prática, os aditivos poliméricos são frequentemente combinados por razões de economia, mas também com o intuito de se obter propriedades ideais para os lubrificantes. Estudo feito por JUKIĆ *et al.* (2009) envolvendo HSD e diversos MIVs poliméricos, tais como poli(etileno-co-propileno) (EPC), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli-(metacrilato de dodecila) (PDDMA) e poliestireno (PS), em solução diluída de xileno, usado para representar o óleo parafínico mineral, mostrou a importância de se estudar as interações moleculares para formulação de lubrificantes com bom desempenho.

Outro importante estudo feito por JUKIĆ *et al.* (2007) sobre a combinação de polímeros para obtenção de melhores propriedades para os lubrificantes, considerou amostras de terpolímero de metacrilato de estireno/dodecila e de metacrilato de octadecila. Terpolímeros de diferentes composições e massa molares foram preparados por polimerização em óleo mineral. Por terem apresentado índice de viscosidade acima de 100, as soluções de terpolímeros comprovaram sua eficiência de espessamento e de estabilidade com a variação da temperatura. Foi observado ainda que um aumento do teor de estireno no terpolímero proporcionou uma melhoria quanto à estabilidade ao cisalhamento, apesar da redução do seu índice de viscosidade.

intermoleculares e sua miscibilidade têm se intensificado ao longo dos anos, mostrando efeitos complementares e sinérgicos quando diferentes polímeros são usados em conjunto, seja na forma de blendas ou por simples adição conjunta em óleos parafínicos minerais.

2.2.1.2 Mecanismos de ação dos MIVs

Os MIVs, compostos poliméricos de alta massa molar, geralmente entre 50.000 e 100.000 g.mol⁻¹, formam estruturas do tipo “novelo” no lubrificante, promovendo a redução da variação de viscosidade do óleo em função da temperatura. À medida que a temperatura do óleo se eleva, os “novelos de MIV” incham, dificultando o escoamento do fluido e elevando a viscosidade. Graças a eles, o óleo do motor se mantém com viscosidade adequada nas partidas, quando ainda está frio, e após horas de funcionamento, quando atinge elevadas temperaturas (LASTRES, 2002).

De acordo com TEIXEIRA (1994), o mecanismo de ação dos MIVs pode ser explicado considerando os seguintes fatores:

- Em baixas temperaturas, a molécula do polímero assume uma configuração enovelada, tendo um efeito muito pequeno na viscosidade do fluido. Em temperaturas mais elevadas o emaranhado incha, resultando em um espessamento do óleo;
- O óleo parafínico é um melhor solvente para o polímero a temperaturas elevadas, resultando em um maior espessamento do óleo nessa condição do que em temperaturas baixas, nas quais o polímero é menos solúvel;
- As vibrações, rotações e translações das macromoléculas aumentam a temperaturas elevadas, tornando-se um maior obstáculo para o escoamento livre das moléculas do óleo, resultando em um aumento da viscosidade.

Apesar de distintas explicações para o comportamento de um polímero em relação ao óleo parafínico, deve-se reconhecer que a combinação dos três fatores citados pode ser responsável pelos efeitos causados por tais aditivos.

O desempenho dos MIVs depende, portanto, do comportamento do polímero na solução do óleo. A viscosidade de uma solução de polímero depende do tamanho das cadeias poliméricas, da extensão das interações intra e intermoleculares das macromoléculas, da

extensão da interação entre as moléculas do polímero e as do solvente, da concentração de polímero e da natureza do solvente.

De acordo com TEIXEIRA (1994), à medida que o polímero se dissolve no óleo, a viscosidade do fluido aumenta em função, principalmente, do volume ocupado pelas moléculas de polímero e de solvente associadas, conhecido como volume hidrodinâmico. O volume hidrodinâmico é influenciado pelo tamanho da molécula do polímero (massa molar), pela estrutura química do polímero e do solvente (óleo parafínico), pela temperatura, pressão e taxa de cisalhamento na operação. Em soluções poliméricas diluídas nas quais o polímero se comporta como uma esfera rígida e interpenetrante, o volume hidrodinâmico pode ser calculado pela equação de Flory, Equação 1.

$$V_e = \frac{M[\eta]}{\nu N}$$

Equação 1

onde, M é a massa molar do polímero; N é o número de Avogadro; ν é o fator de Flory para esferas que é igual a 2,5 e η é a viscosidade intrínseca da solução, definida como a viscosidade inerente à diluição infinita.

O estudo da viscosidade intrínseca como uma função da temperatura permite a obtenção de informações sobre a variação das dimensões do novelo polimérico, pois os tamanhos das cadeias do polímero variam, da mesma forma que a viscosidade intrínseca, como uma função das forças de atração ou repulsão solvente/soluto. A viscosidade intrínseca do polímero em um mau solvente é menor do que em um bom solvente. Já a sua variação com a temperatura em um bom solvente é pequena, enquanto que em um mau solvente ocorre um aumento considerável com o aumento da temperatura.

JUKIĆ *et al.* (2005) em estudos com OCP e PAMA, relataram que os dois polímeros são eficazes na melhoria do índice de viscosidade, porém o copolímero de alquil metacrilato apresenta uma viscosidade intrínseca menor do que a do copolímero de olefinas de massas molares próximas, devido ao seu menor volume hidrodinâmico apresentado em solução. Esse fato se deve às fracas interações PAMA/solvente, sendo o óleo mineral considerado um solvente pobre para esse polímero.

Ainda segundo os mesmos autores, com o aumento da temperatura de 40°C para 100°C, as interações do PAMA com o solvente apresentam um aumento significativo, elevando o valor do volume hidrodinâmico e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade do óleo mineral.

Segundo TEIXEIRA (2004), o OCP possui certa afinidade com os óleos lubrificantes. Em um bom solvente, as moléculas do polímero já estão em uma configuração expandida e envolvida em conchas de solvatação que impedem o contato polímero/polímero. Uma elevação da temperatura causa o enfraquecimento das fortes interações polímero/solvente, provocando um aumento das interações intra e inter moleculares no polímero, tendo como consequência o enovelamento das moléculas poliméricas. Isso resulta na diminuição da viscosidade intrínseca com elevação da temperatura. Nesse caso, o aditivo não compensa a perda de viscosidade do óleo com o aumento da temperatura.

A eficiência no espessamento ocasionado pelo polímero (melhoria da viscosidade a temperaturas elevadas por grama de polímero adicionado) aumenta com o incremento da massa molar do polímero. Entretanto, à medida que se aumenta o tamanho da molécula polimérica, sua susceptibilidade ao cisalhamento mecânico também aumenta, diminuindo sua viscosidade (MARSDEN, 1986).

Em trabalho com terpolímeros de estireno e alquilmetacrilados, JUKIĆ *et al.* (2007) concluíram que o terpolímero sintetizado poderia ser utilizado como melhorador do índice de viscosidade de óleos minerais, e suas propriedades eram totalmente comparáveis aos aditivos convencionais da classe dos metacrilatos. No entanto, o teor de estireno foi limitado a 25% em massa devido à sua baixa solubilidade no óleo parafínico. Os autores concluíram, ainda, que o aumento da massa molar do terpolímero, provocou um incremento na viscosidade e no índice de viscosidade. Porém, a estabilidade ao cisalhamento diminuiu nesta condição.

Para se avaliar a influência dos MIVs em óleo automotivos aditivados, é importante também analisar a variação da viscosidade de óleos minerais puros com a temperatura. Na Figura 5, pode-se observar que quanto mais elevado o grau SAE para um óleo monograu, maior é a variação da viscosidade com a temperatura. Desta forma, constata-se que os óleos de menor grau são mais estáveis, com relação à viscosidade, a variações de temperatura.

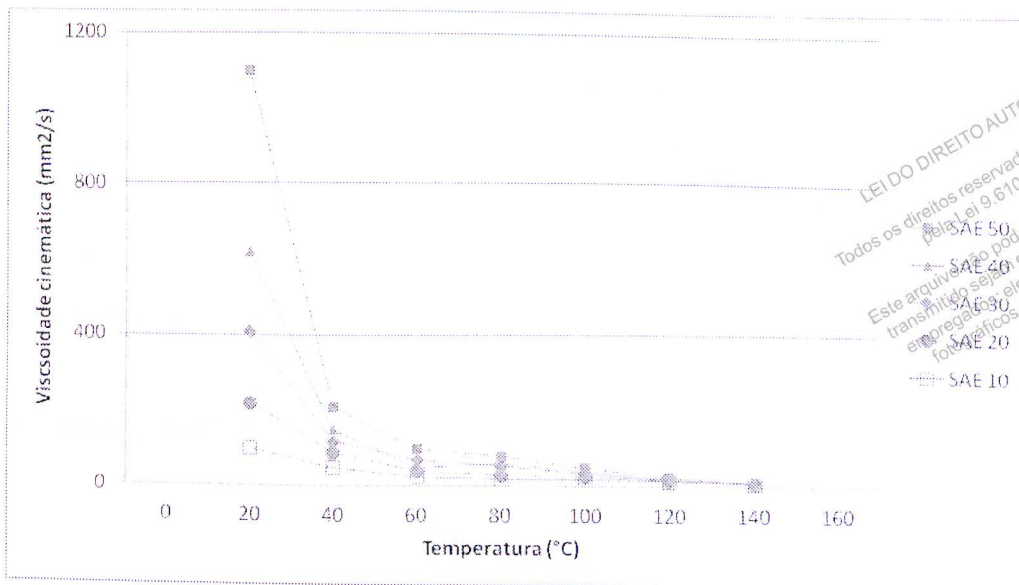


Figura 5: Relação viscosidade cinemática com temperatura para óleos minerais puros com diferentes SAE (TEIXEIRA, 1994).

De acordo com STRATE e STRUGLINSKI (1991), como o polímero é adicionado em pequenas concentrações no óleo parafínico, geralmente em torno de 0,5 a 2% em massa, dificilmente ele afeta a relação viscosidade/temperatura do óleo parafínico, exceto quando ocorre alguma forte interação ou mudança de fase. No entanto, a adição do polímero contribui para o aumento da viscosidade do óleo parafínico tanto a baixas quanto a altas temperaturas.

2.2.1.3 Estabilidade dos MIVs ao cisalhamento

A estabilidade ao cisalhamento se refere à resistência mecânica de um material ao ser submetido a uma tensão de cisalhamento e está relacionada à viscosidade, no caso de óleos lubrificantes. Sob taxas elevadas 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, e há, de fato, um valor limite que suporta uma determinada tensão de cisalhamento sem sofrer degradação.

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, à medida que aumenta o tamanho da macromolécula, 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 na ação do polímero no óleo, pois sua degradação é maior quanto maior for a massa molar e sua polidispersão.

Em testes de estabilidade ao cisalhamento feitos por SKLEPIĆ *et al.* (2008), considerando diferentes tipos de MIVs mais importantes comercialmente (polimetacrilatos, OCPs e copolímeros hidrogenados de estireno-dieno), observou-se que é possível obter óleos lubrificantes de mesma viscosidade alterando-se a concentração e a composição de MIVs. Contudo, MIVs à base de OCP apresentaram melhor estabilidade ao cisalhamento, enquanto aqueles com base estireno-isopreno apresentaram significativa perda de viscosidade.

Conforme pode ser visto na Figura 6, 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.

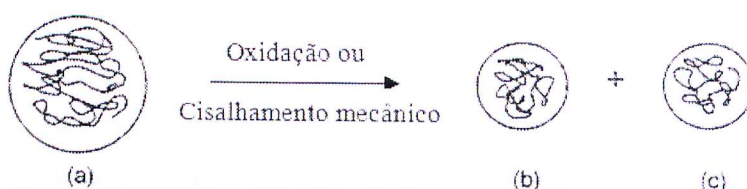


Figura 6: Alterações na cadeia polimérica quando submetida ao cisalhamento.

É importante observar que o termo estabilidade ao cisalhamento pode se referir tanto à capacidade de um óleo acabado manter sua viscosidade em serviço quanto à estabilidade ao cisalhamento inerente ao MIV.

A estabilidade ao cisalhamento de óleos acabados é caracterizada pela “perda permanente de viscosidade” (*Permanent Viscosity Loss – PVL*), sendo determinada pela medida da viscosidade antes e após o cisalhamento em testes de bancada ou em testes de motor. A PVL é expressa, portanto, como um percentual da viscosidade do óleo novo (não cisalhado), conforme apresentado na Equação 2 (TEIXEIRA, 1994).

$$PVL = \frac{v - v_c}{v} \cdot 100$$

Equação 2

onde: v é a viscosidade original do óleo e v_c é a viscosidade do óleo cisalhado ambos a 100°C .

A determinação da PVL não é adequada para caracterizar a estabilidade ao cisalhamento do próprio MIV, porque a PVL depende da concentração do MIV no óleo e, em menor extensão, da viscosidade do óleo.

A estabilidade ao cisalhamento do MIV é freqüentemente caracterizada pelo índice de estabilidade ao cisalhamento (*Shear Stability Index – SSI*). O SSI é, portanto, a perda da viscosidade do óleo relativa à viscosidade fornecida pelo MIV, que foi cisalhado. É uma medida da capacidade do MIV de suportar as forças cisalhantes, sendo definido pela Equação 3.

$$SSI = \frac{v - v_c}{v - v_b} \cdot 100$$

Equação 3

onde: v é a viscosidade original do óleo antes de sofrer cisalhamento, v_c é a viscosidade do óleo cisalhado e v_b é a viscosidade do óleo parafínico, ambos a 100°C.

O SSI, portanto, é determinado misturando-se um MIV a um óleo parafínico de viscosidade conhecida e medindo-se a viscosidade antes e após o cisalhamento. Quanto mais elevado for o valor de SSI, maior o grau de quebra das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, menos estável ao cisalhamento é o MIV.

JUKIĆ *et al.* (2005) estudaram óleos minerais parafínicos aditivados com misturas de polímeros à base de OCP e PAMA, mostrando que estes têm efeitos complementares. O OCP contribui para um aumento da viscosidade e da estabilidade ao cisalhamento, enquanto o PAMA contribui para o aumento do índice de viscosidade e para a diminuição da temperatura do ponto de fluidez. No mesmo trabalho, os autores relataram que o SSI para o óleo aditivado com PAMA é menor que o SSI da solução com OCP, uma vez que o óleo é melhor solvente para as poliolefinas, quando comparados aos polimetacrilatos. As moléculas de OCP possuem um volume hidrodinâmico suficientemente elevado para ter suas moléculas mais expostas ao cisalhamento, e, conseqüentemente, apresentar uma maior quebra das ligações entre carbonos se comparados às moléculas de PAMA.

Ainda segundo os autores, foi mostrado que o valor do SSI para um MIV depende da viscosidade do óleo parafínico utilizado, da concentração do aditivo, do cisalhamento

aplicado e do tempo ao qual a solução foi submetida à tensão. Portanto, para otimizar a aplicação dos MIVs, é importante fazer uma análise do comportamento reológico dos óleos parafínicos sob condições de temperatura e taxa de cisalhamento semelhantes às de uso em serviço do óleo aditivado.

JUKIĆ *et al.* (2007) concluíram que o índice de estabilidade ao cisalhamento aumenta com o incremento da massa molar dos terpolímeros metacrilato de alquila e estireno estudados, uma vez que moléculas maiores são mais suscetíveis à clivagem em cisalhamento a altas tensões. A massa molar do polímero diminuiu após o teste de estabilidade, evidenciado pela redução da viscosidade da solução.

Como visto, há um interesse científico e tecnológico no estudo e desenvolvimento de MIVs que minimizem o antagonismo existente entre o efeito no índice de viscosidade e na estabilidade ao cisalhamento em óleos lubrificantes.

A seguir será apresentada uma visão geral sobre reologia com ênfase nos aspectos mais abordados em estudos do comportamento reológico de óleos parafínicos aditivados com MIVs.

2.3 VISÃO GERAL SOBRE REOLOGIA

A reologia descreve a deformação de um corpo, sólido ou fluido, sob a influência de tensões. Os sólidos ideais se deformam elasticamente, ou seja, a energia requerida para sua deformação é completamente recuperada após a remoção da tensão. No caso dos fluidos ideais, estes se deformam irreversivelmente, ou seja, a energia requerida para sua deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

Contudo, os corpos reais não são nem sólidos ideais nem fluidos ideais. Alguns materiais, ao se deformarem, podem sofrer simultaneamente deformações elásticas e viscosas, sendo chamados de viscoelásticos. Viscoelásticos são, portanto, materiais que apresentam tanto comportamento elástico quanto viscoso.

Essa classificação do comportamento reológico dos materiais relacionado com as respostas a uma tensão aplicada deve ser estendida para a escala de tempo do processo de deformação. Para todos os materiais, é possível fazer uma correlação entre o seu tempo natural de relaxação (λ), ou seja, o tempo necessário para ocorrer algum movimento molecular, e o tempo de aplicação da tensão ou deformação (t). A correlação λ/t é chamada de número de Deborah (De), sendo este um fator adimensional que representa a relação entre as forças elásticas e viscosas que atuam nos materiais. Altos valores para o número de Deborah definem um comportamento semelhante ao de um sólido, enquanto que valores baixos definem comportamento semelhante ao de um líquido (SCHRAMM, 2006).

A seguir serão apresentados alguns conceitos parafínicos e terminologias específicas importantes em medidas reológicas.

2.3.1 Viscosidade

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.

Para óleos lubrificantes esta é uma das propriedades mais importantes. 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.

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.

2.3.1.1 Viscosidade absoluta (ou dinâmica)

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal. Newton definiu a viscosidade absoluta (ou dinâmica) de um líquido como a relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de deformação resultante. Se duas placas de área igual são separadas por um filme líquido de espessura D , conforme apresentado na Figura 7, a tensão de cisalhamento é igual à força F aplicada à placa superior, fazendo com que ela se movimente em relação à placa inferior, dividida pela área da placa A . A taxa de deformação é o gradiente de velocidade V da placa superior, dividida pela distância D (MORTIER e ORSZULIK, 2010; SCHRAMM, 2006).

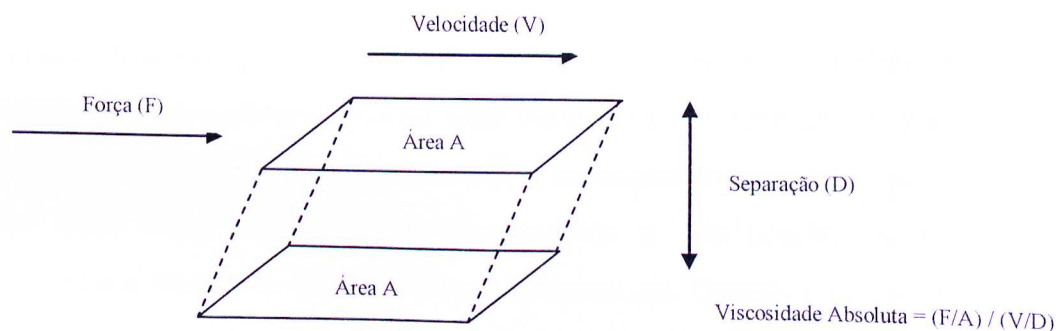


Figura 7: Definição de viscosidade absoluta.

Desta forma, a viscosidade pode ser expressa conforme Equação 4.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Equação 4

onde τ representa a tensão de cisalhamento dada por Pascal (N.m^{-2}) e a taxa de cisalhamento γ , é dada por (s^{-1}). Logo, a viscosidade é dada por Pa.s^{-1} , unidade que substituiu a antiga centipoise (cP).

Enquanto nos sólidos a tensão de cisalhamento causa uma deformação elástica, nos líquidos ela causa uma taxa de deformação fazendo com que eles fluam.

Esta viscosidade é geralmente medida por meio de viscosímetros rotativos onde um rotor gira em um recipiente contendo o fluido a ser avaliado, medindo-se a rotação e a resistência ao torque.

2.3.1.2 Viscosidade aparente

A viscosidade aparente é definida da mesma forma que a viscosidade absoluta, ou seja, razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Contudo, ela representa como o valor da viscosidade de um fluido newtoniano hipotético em condição permanente de fluxo.

2.3.1.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática pode ser definida como sendo a resistência do fluido ao escoamento a uma determinada temperatura. Quanto mais viscoso for um lubrificante, mais espesso será, apresentando maior resistência ao escoamento, e, conseqüentemente, terá maior capacidade de se manter entre duas peças móveis promovendo a lubrificação. A viscosidade dos lubrificantes não é constante, variando com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade.

A viscosidade cinemática geralmente é determinada utilizando-se viscosímetros capilares, como, por exemplo, o Cannon Fenske, conforme modelo apresentado na Figura 8. Para a realização do ensaio, coloca-se um volume fixo de amostra de óleo lubrificante em um viscosímetro calibrado e este em banhos com temperaturas rigorosamente controladas a 40°C e a 100°C . Após o período de ambientação da amostra, inicia-se o experimento com a determinação do tempo para que a amostra escoe por gravidade através do capilar do

onde τ representa a tensão de cisalhamento dada por Pascal (N.m^{-2}) e a taxa de cisalhamento γ , é dada por (s^{-1}). Logo, a viscosidade é dada por Pa.s^{-1} , unidade que substituiu a antiga centipoise (cP).

Enquanto nos sólidos a tensão de cisalhamento causa uma deformação elástica, nos líquidos ela causa uma taxa de deformação fazendo com que eles fluam.

Esta viscosidade é geralmente medida por meio de viscosímetros rotativos onde um rotor gira em um recipiente contendo o fluido a ser avaliado, medindo-se a rotação e a resistência ao torque.

2.3.1.2 Viscosidade aparente

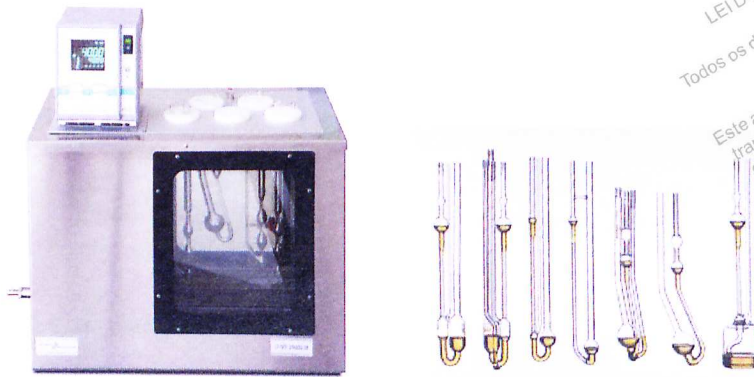
A viscosidade aparente é definida da mesma forma que a viscosidade absoluta, ou seja, razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Contudo, ela representa como o valor da viscosidade de um fluido newtoniano hipotético em condição permanente de fluxo.

2.3.1.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática pode ser definida como sendo a resistência do fluido ao escoamento a uma determinada temperatura. Quanto mais viscoso for um lubrificante, mais espesso será, apresentando maior resistência ao escoamento, e, conseqüentemente, terá maior capacidade de se manter entre duas peças móveis promovendo a lubrificação. A viscosidade dos lubrificantes não é constante, variando com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade.

A viscosidade cinemática geralmente é determinada utilizando-se viscosímetros capilares, como, por exemplo, o Cannon Fenske, conforme modelo apresentado na Figura 8. Para a realização do ensaio, coloca-se um volume fixo de amostra de óleo lubrificante em um viscosímetro calibrado e este em banhos com temperaturas rigorosamente controladas a 40°C e a 100°C . Após o período de ambientação da amostra, inicia-se o experimento com a determinação do tempo para que a amostra escoe por gravidade através do capilar do

viscosímetro à temperatura constante. A viscosidade cinemática é obtida pelo produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura 8: Modelo Cannon Fenske para banho e capilares de vidro usado para medir viscosidade cinemática.

A relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade absoluta é dada pela Equação 5:

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

Equação 5

A unidade de viscosidade cinemática mais utilizada é o Stoke (St), que tem as dimensões $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. É prática comum na indústria do petróleo exprimir a viscosidade cinemática em centistokes (cSt). No sistema SI, essa viscosidade é apresentada em milímetro quadrado por segundo ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), e $1 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{cSt}$. Para o uso desta equação, deve-se considerar a unidade de $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{N} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-4}$ para a densidade.

2.3.1.4 Curvas de fluxo e de viscosidade

A correlação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento que define o comportamento de fluxo de um líquido é representada graficamente por meio do diagrama de curvas de fluxo. Outro diagrama comumente utilizado é o de curva de viscosidade, sendo representado por η versus γ . Na Figura 9, são apresentados ambos os diagramas a título de exemplo (SCHRAMM, 2006).

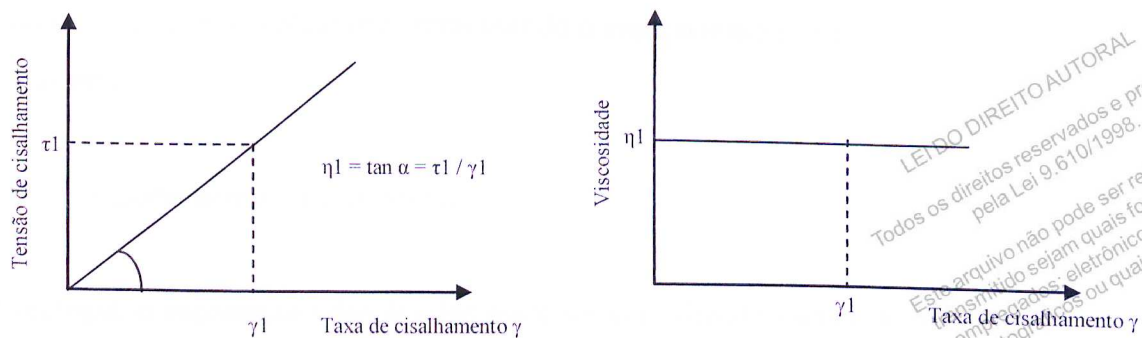


Figura 9: Curvas de fluxo de um líquido Newtoniano.

2.3.1.5 Parâmetros de viscosidade

A viscosidade, a qual descreve a propriedade física de um líquido de resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento, pode depender de seis parâmetros independentes (SCHRAMM, 2006):

$$\eta = f(S, T, P, \gamma, t, E)$$

onde: S denota a natureza físico-química da substância;

T está relacionado à temperatura da substância;

P refere-se à pressão, não sendo tão freqüentemente testado quanto a temperatura, mas contribui para a compressão de fluidos, aumentando sua resistência intermolecular e, conseqüentemente, sua viscosidade;

γ , refere-se à taxa de cisalhamento, sendo este um fator decisivo que influencia, aumentando ou diminuindo, a viscosidade de muitos líquidos;

t, expressa a variável tempo, indicando a dependência da viscosidade de algumas substâncias, geralmente dispersões, com o tempo, quando submetidas ao cisalhamento contínuo ou mantidas em repouso antes de ser analisadas;

E, representa a variável campo elétrico, aplicando-se a uma família de suspensões cujo comportamento de fluxo é fortemente influenciado pela magnitude de campo elétrico atuante.

Dentre as variáveis citadas, a temperatura é a variável mais importante que afeta a viscosidade de óleos lubrificantes. A baixas temperaturas, as moléculas de óleo estão empacotadas, com baixa energia e movem-se lentamente devido à sua elevada resistência ao movimento. À medida que o óleo é aquecido, as moléculas ganham energia, passando a se movimentar mais

rapidamente e de forma aleatória, aumentando o espaço entre si e reduzindo sua resistência ao escoamento.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

2.3.2 Comportamento do escoamento

Em reologia, o escoamento dos fluidos pode ser classificado quanto à deformação, em fluido elástico ou viscoso, e quanto à relação entre a sua taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, sendo classificado em fluido Newtoniano ou não-Newtoniano.

Quanto à deformação, os fluidos podem ser classificados em:

- Reversíveis ou elásticos: as deformações elásticas são reversíveis sob aplicação de uma tensão, não permitindo o escoamento dos materiais. Ao cessar a tensão, o material retorna à sua forma e volume originais, recuperando sua energia de deformação. Considerando a deformação proporcional à tensão aplicada (Lei de Hooke), a razão entre tensão e deformação é denominada módulo de elasticidade ou módulo de Young;
- Irreversíveis ou viscosos: as deformações viscosas são contínuas e irreversíveis sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento, permitindo o escoamento dos materiais.

Também podem ser classificados quanto à relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento:

- Fluidos Newtonianos: apresentam viscosidade dinâmica constante, independentemente de mudanças na taxa de cisalhamento. Ou seja, em fluidos Newtonianos a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos, como, por exemplo, água, leite, soluções de sacarose e óleos vegetais;
- Fluidos não-Newtonianos: todos os outros fluidos que não exibem esse comportamento de fluido “ideal” são chamados de não-Newtonianos. Em quantidade, eles excedem, e muito, aos líquidos ideais e apresentam a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não constante. Como consequência, fluidos não-Newtonianos podem não ter uma viscosidade bem definida. Estes podem ainda ser classificados em viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo (SCHRAMM, 2006).

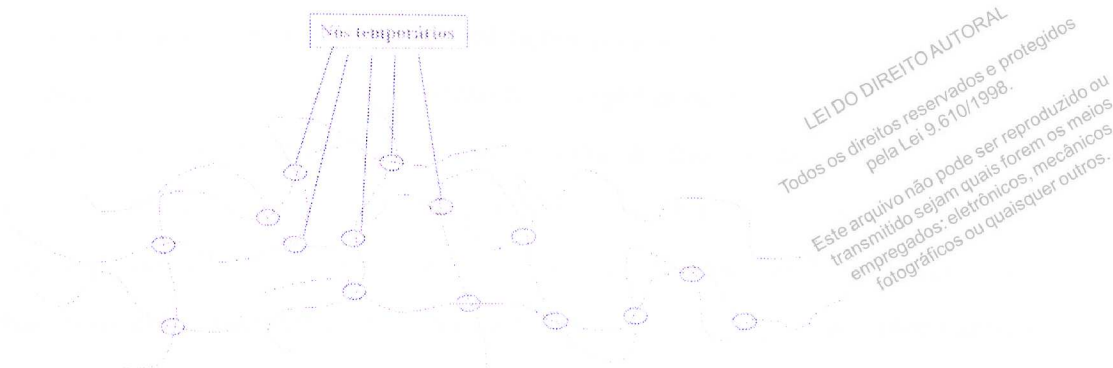


Figura 11: Moléculas entrelaçadas de polímero, apresentando nós temporários devido às interações intermoleculares (SCHRAMM, 2006).

Se o fluido for repentinamente submetido a altas forças de cisalhamento, ele inicialmente demonstra certa resistência à deformação, apresentando comportamento similar ao de materiais sólidos. Na segunda fase, as forças intermoleculares são desfeitas dando início à deformação elástica e ao final, com as moléculas alinhadas, o fluido passa a escoar de forma irreversível na direção da força cisalhante. Este modelo de polímero líquido torna compreensível sua resposta viscosa e elástica e também induz o fator tempo, no qual inicialmente a resposta é mais dependente da elasticidade e posteriormente passa a depender da viscosidade.

Segundo SCHRAMM (2006), outro importante fenômeno também deve ser mencionado sobre o comportamento de polímeros líquidos. Se pequenas forças são aplicadas, as moléculas têm bastante tempo para se alinhar e fluir lentamente. Desta forma, em baixas taxas de deformação, os polímeros líquidos mostram um fluxo com comportamento predominantemente viscoso e, por isso, a elasticidade normalmente não se torna aparente. Em altas taxas de deformação, uma grande parte da energia de deformação é absorvida por uma deformação elástica intramolecular e intermolecular, enquanto que a massa não tem tempo suficiente para fluir como fluido viscoso. Juntamente com a deformação elástica, parte da energia de deformação é estocada e, durante a fase de relaxação, ela é recuperada.

Três classes de fluidos apresentam comportamento não-Newtoniano independente do tempo, sendo eles denominados como pseudoplásticos, plásticos e dilatantes.

Os fluidos pseudoplásticos se caracterizam pela diminuição de sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Diversas substâncias como emulsões, suspensões ou

dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a este grupo. As causas mais comuns desse comportamento são o fracionamento de agregados de partículas e a orientação de partículas assimétricas provocadas pelo aumento da taxa de cisalhamento. Para a maioria dos líquidos pseudoplásticos, o efeito de cisalhamento é reversível e, a baixas taxas de cisalhamento, estes líquidos se comportam de forma similar aos líquidos Newtonianos. Em taxas de cisalhamento extremamente altas, a viscosidade irá se aproximar assintoticamente para um nível finito constante.

Os fluidos dilatantes apresentam viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, sendo um comportamento raro em líquidos. Tais fluidos se comportam como um líquido, escoando livremente a baixas tensões de cisalhamento, mas podem se tornar tão rígidos quanto um sólido quando submetidos a elevadas tensões de cisalhamento. Esse efeito pode ser encontrado, por exemplo, em suspensões altamente concentradas de partículas sólidas como emulsões de PVC com plastificantes para formar plastissol.

Plasticidade descreve os líquidos pseudoplásticos com limite de escoamento, permitindo classificar os fluidos plásticos tanto como líquidos quanto como sólidos, dependendo da tensão aplicada. Se a tensão aplicada for menor que as forças ligantes para formação da rede intermolecular/interpartículas, os líquidos plásticos se comportarão como sólidos devido à sua alta resistência a escoamento (alta viscosidade). Com o aumento da tensão de cisalhamento, estes passam a se comportar como líquidos, não apresentando mais resistência ao escoamento. Importante ressaltar que os líquidos plásticos têm curvas de fluxo que interceptam a ordenada não na origem, mas no ponto τ_0 . Dentre as substâncias com limite de escoamento citam-se lamas de perfuração de poços de petróleo, graxas, massas de batom, pastas de dentes e borrachas naturais.

Com relação aos fenômenos dependentes do tempo que ocorrem em sistemas não-Newtonianos citam os comportamentos tixotrópico e reopético.

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, à uma taxa de cisalhamento constante, sendo um fenômeno reológico de grande importância industrial. Como na pseudoplasticidade, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é também devida à quebra de uma estrutura organizada no fluido. Se um sistema

tixotrópico for deixado em repouso durante algum tempo, a viscosidade aparente aumentará devido à formação de uma estrutura mais organizada das partículas em suspensão que “imobiliza” o líquido entre as partículas. Se, a seguir, submetemos o sistema ao cisalhamento, a uma velocidade de agitação constante, a viscosidade aparente decrescerá com o tempo até se atingir o equilíbrio entre quebra e reconstrução da estrutura. Soluções de polímeros de massa molar elevada são, em geral, tixotrópicas.

A reopexia é o fenômeno do aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante. Quando estes líquidos são deixados em repouso, eles recuperam sua forma original, ou seja, de baixo nível de viscosidade. Líquidos reopéticos podem permanecer num ciclo infinito entre o aumento de viscosidade dependente do tempo de cisalhamento e a diminuição de viscosidade relacionada com o tempo de repouso.

A reopeticidade e a tixotropia são propriedades de fluxo opostas. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, enquanto a reopexia verdadeira é, de fato, muito rara, conforme pode ser visto na Figura 12.

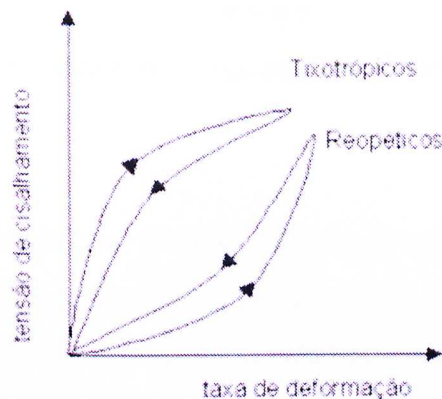


Figura 12: Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo.

Importante ressaltar que a lei de Newton da reometria somente é válida dentro das seguintes condições de contorno para a medida da viscosidade:

- Fluxo laminar;
- Fluxo estacionário;
- Não pode haver deslizamento da superfície de medição sobre a amostra;
- As amostras devem ser homogêneas, não podendo ocorrer mudanças químicas ou físicas durante a medição.

2.3.3 Modelos matemáticos usados para descrever o comportamento do escoamento

O comportamento do escoamento de um fluido pode ser descrito por modelos matemáticos com base nos parâmetros reológicos apresentados anteriormente. Os modelos matemáticos mais usuais são o de Newton, usado para descrever o comportamento de fluidos Newtonianos, e o de Potência (Ostwald de Waele), o de Bingham e o de Herschel Bulkley usados para descrever o comportamento de fluidos não-Newtoniano, onde as propriedades reológicas do fluido independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento.

Os fluidos Newtonianos apresentam como principal característica a proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento em regime laminar. Desta forma, sua representação gráfica, conforme apresentado anteriormente na Figura 8, é uma reta com início na origem dos eixos, resultando em um valor único para a viscosidade do fluido. A relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento é uma reta paralela ao eixo das taxas de cisalhamento.

A equação matemática para os fluidos Newtonianos é dada pela Equação 6.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento; η = viscosidade dinâmica ou absoluta; $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento.

O modelo de Potência (ou modelo de Ostwald de Waele) aplica-se a fluidos que apresentam comportamento pseudoplástico, cuja relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) é não linear, sendo representado pela Equação 7.

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 7}$$

Onde η_a é a viscosidade aparente e n é o índice da Lei de Potência. Para $n > 1$, o fluido é considerado dilatante, para $n = 1$, Newtoniano e $n < 1$, pseudoplástico.

Já o modelo de Bingham representa fluidos com tensão residual de cisalhamento para iniciar um fluxo viscoso, sendo descrito pela Equação 8.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad \text{Equação 8}$$

Onde τ_y é a tensão residual e η_p , a viscosidade plástica, sendo esta última definida como sendo uma medida da resistência interna ao fluxo de um plástico de Bingham.

O modelo de Herschel Bulkley é uma modificação do modelo de Bingham para explicar o comportamento de compósitos particulados de alta concentração, sendo descrito pela Equação 9. Segundo este modelo, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}^n$$

Equação 9

Onde τ_y é a tensão residual, η_p a viscosidade plástica e n o índice da Lei de Potência.

2.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS REOLÓGICOS

Os lubrificantes são formulados misturando óleos parafínicos e aditivos para atender a uma série de especificações exigidas pelo mercado. Estas especificações referem-se às propriedades químicas e físicas do óleo lubrificante, visando garantir o funcionamento e a proteção do motor.

Uma ampla gama de propriedades dos óleos parafínicos pode ser medida e usada para prever o desempenho do lubrificante. Muitas dessas propriedades são utilizadas como itens de controle de qualidade e, embora sejam modificadas ou reforçadas pela utilização de aditivos, o seu conhecimento é de suma importância para a efetiva formulação de qualquer lubrificante.

Os testes para análise de óleos lubrificantes foram desenvolvidos por várias empresas de diferentes países desde o início da indústria do petróleo. Muitos destes são internacionalmente padronizados e regulamentados por organizações como:

- Estados Unidos/American Society for Testing and Materials, ASTM;
- Inglaterra/Institute of Petroleum, IP (Energy Institute);
- Alemanha/Deutsches Institut für Normung, DIN;
- Europa/Association des Constructeurs Européens d'Automobiles, ACEA;
- Japão/Japanese Automotive Standards Organization, JASO;
- International Organization for Standards, ISO.

Além dos testes de padronização e regulamentação, existem outras metodologias para avaliar as propriedades térmicas e determinação de contaminantes de óleos parafínicos e aditivados conforme citado por BORIN (2003), STANCIU (2009) e SANTOS *et al.* (2004). Essas metodologias baseadas em espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), medidas reométricas, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), dentre outras, tem sido amplamente empregadas no controle de qualidade de lubrificantes.

De acordo com MORTIER e ORSZULIK (2010) e CARRETEIRO e BELMIRO (2006), muitos dos testes são empíricos e usados apenas para prever ou fazer correlações com o

desempenho real do lubrificante. Isto porque os ensaios de laboratório apenas simulam condições de uso do lubrificante, sem, entretanto, garantir um bom desempenho nas condições reais de uso. Somente através da aplicação prática é possível avaliar o real desempenho do lubrificante. Mesmo assim, embora não sejam rigorosamente científicos, a importância de tais testes não deve ser subestimada.

Para a realização deste trabalho, foram selecionados ensaios de caracterização dos aditivos poliméricos e lubrificantes, com foco especial no estudo do seu comportamento reológico.

2.4.1 Ensaios de caracterização

Dentre as técnicas de caracterização de polímeros, foram utilizadas neste trabalho: termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2.4.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma das principais técnicas de análise térmica, sendo usada para determinação da taxa de decomposição de substâncias e estudos de eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos, quando se deseja avaliar sua estabilidade térmica e oxidativa, segundo CARNEIRO *et al.* (2005).

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).

De acordo com AZEVEDO *et al.* (2005), por meio da técnica de termogravimetria, foi possível avaliar o processo de degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos. Em seu estudo foram usadas amostras de óleos de duas classes distintas, mineral e sintético, recolhidos de automóveis, e suas propriedades termogravimétricas avaliadas no estado não degradado e degradado em função da quilometragem de uso. No estado degradado as amostras de óleo mineral apresentaram estabilidade térmica inferior à do óleo mineral virgem. Apesar de apresentar uma temperatura final de decomposição térmica inferior à do óleo

mineral, o óleo lubrificante sintético apresentou um perfil de decomposição mais uniforme e sua temperatura inicial de perda de massa, determinada no ensaio termogravimétrico, não foi afetada nas amostras degradadas após uso automotivo.

Os resultados obtidos por AZEVEDO *et al.* (2005) mostram a ocorrência de uma maior quantidade de resíduo a 550°C para amostras degradadas de ambos os tipos de óleo, indicando uma maior presença de compostos de alto peso molecular carbonizados nesta amostra. Os valores de resíduo antes e após a utilização dos óleos lubrificantes foram respectivamente 0,36% e 2,24% para óleo mineral e 1,48% e 3,84% para óleo sintético.

Conforme citado por ERBETTA (2010) e SANTANA (2009), para análise de sistemas poliméricos, geralmente são utilizados programas de aquecimento, com razão de aquecimento de 5 a 10°C/min. O resultado da análise é mostrado graficamente tendo-se na abscissa os registros de temperatura e na ordenada os registros do percentual de variação da massa.

Neste trabalho, a termogravimetria é utilizada com o objetivo de se verificar a temperatura de degradação dos aditivos poliméricos usados como MIVs em lubrificantes automotivos. Esta temperatura é um indicativo da temperatura máxima que o lubrificante aditivado poderá ser utilizado, sem perda das propriedades do MIV por degradação térmica.

2.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Outra técnica de significativa importância em análise térmica é a calorimetria exploratória diferencial, comumente chamada de DSC. Esta técnica mede a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma amostra em função da temperatura ou tempo.

Análises por DSC permitem investigar as propriedades térmicas dos materiais através da medição da quantidade de calor envolvido na transformação do material. Quando uma transição térmica ocorre na amostra, a energia térmica é transferida tanto para a amostra como para a referência com o objetivo de mantê-las à mesma temperatura. Como esta energia transferida é exatamente equivalente à quantidade de energia absorvida ou liberada na transição, o balanceamento fornece uma medida direta desta energia envolvida no processo, à temperatura na qual ocorreu a transição (ERBETTA, 2010).

A curva obtida, tendo a energia fornecida versus a temperatura, permite a determinação de diversas temperaturas importantes, como temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de degradação (T_d), assim como o grau de cristalinidade dos polímeros (χ), quando pertinente.

Usando FTIR, TG-DTA e DSC, STANCIU (2009) avaliou dois copolímeros comerciais disponíveis no mercado. O foco da análise foi demonstrar que a viscosidade do óleo mineral SAE 10W foi melhorada usando poli(estireno-co-isopreno) (Infineum UK Limited), com nome comercial Infineum SV 260, e poli(etileno-co-propileno) (DSM Elastomers Europe B.V.), nome comercial Keltan 4200. A curva DSC permitiu a avaliação da temperatura de transição vítrea e as curvas de TG-DTA, a resistência ao calor e os parâmetros cinéticos dos dois copolímeros, demonstrando que ambos os copolímeros são bastante convenientes no uso como MIV.

No presente trabalho são determinadas as temperaturas T_g , T_c , T_m e χ por serem características de fundamental importância na caracterização dos aditivos poliméricos.

2.4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O objetivo da FTIR é a determinação de grupos funcionais de um dado material, devido à absorção de cada grupo em frequências características de radiação na região do IR. O gráfico de intensidade de radiação versus frequência obtido das análises de FTIR permite caracterizar os grupos funcionais de um material desconhecido ao comparar seu espectro com o espectro de amostras padrão conhecidas. A correção pico a pico das bandas obtidas constitui boa prova de identificação, visto ser pouco provável a coincidência de espectros de dois compostos diferentes. A identificação de polímeros no FTIR é auxiliada por meio da utilização de um banco de dados ou biblioteca de espectros (SANTANA, 2009).

BORIN (2003), em seu estudo sobre o controle de qualidade de lubrificantes, usou a quimiometria e a espectroscopia no infravermelho para avaliar o grau de degradação e o tipo de lubrificante, além de determinar a viscosidade e eventuais contaminantes tais como água, etileno glicol e gasolina. Como resultado, pode-se observar uma tendência de diminuição da viscosidade do óleo de transmissão à medida que se eleva o tempo de utilização do óleo

lubrificante, passando de 6,56 para 4,38 cSt após aproximadamente 700 horas com motor em funcionamento em quinta marcha. As metodologias apresentaram erros inferiores a 10%.

No presente trabalho, esta técnica é utilizada para conhecer os principais grupos funcionais dos aditivos poliméricos usados comercialmente como MIV.

2.4.2 Ensaios reológicos

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

- Viscosidade cinemática - ASTM D 445;
- Índice de viscosidade – ASTM D 2270;
- Ensaios utilizando o reômetro, conforme metodologia fornecida pelo fabricante TA Instruments.

2.4.2.1 Aparelhos de medição de viscosidade

Para se medir a viscosidade de um óleo lubrificante, é necessária a utilização de aparelhos específicos chamados viscosímetros, que podem ser classificados em dois tipos principais: dinâmicos (rotativos) e cinamáticos (geralmente capilares).

Os viscosímetros dinâmicos são normalmente usados para a determinação da viscosidade absoluta. Utilizam o torque em um eixo rotativo para medir a resistência do fluido ao escoamento. Dentre os equipamentos para medir esse tipo de viscosidade, citam-se: Mini Rotary Viscometer (MRV), Brookfield Viscometer e o CCS (Cold Cranking Simulator), que determina a viscosidade aparente numa faixa de 500 a 200.000 cP, operando numa faixa de temperatura de 0° C a -40° C. O CCS, normatizado pela ASTM D-5293, tem demonstrado excelente correlação com os dados práticos em motores e é utilizado pela classificação SAE J300 para determinar os limites de viscosidade dos óleos de motor que atendem às especificações de baixas temperaturas (LASTRES, 2002).

Os viscosímetros capilares, por sua vez, medem a taxa de escoamento de um determinado volume de fluido através de um pequeno orifício a uma determinada temperatura. Esse

escoamento pode ocorrer por força da gravidade, como no método de determinação normalmente utilizado para viscosidade cinemática a 40° C e 100° C e regulado pelo ASTM D-445, ou por aplicação de pressão de gás, como na determinação de viscosidade a alta temperatura, também chamada de HTHS (High Temperature High Shear), regulada pelo ASTM D-4624 (LASTRES, 2002).

2.4.2.2 Cálculo do Índice de Viscosidade (IV)

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

O IV é um número adimensional e empírico, sendo obtido ao se comparar a taxa de variação da viscosidade de dois diferentes tipos de óleo. Seu cálculo é baseado nas medidas da viscosidade cinemática nas temperaturas de 40°C e 100°C e a alteração da viscosidade é comparada com uma escala de referência empírica.

A Norma Brasileira NBR 14358 de 2005, baseada no método ASTM 2270, indica a metodologia para se obter o IV de um produto, por meio de tabelas padronizadas que indicam os parâmetros adotados pelo método em questão.

Para efeito de composição das tabelas para o cálculo do IV foram tomados como referência dois óleos parafínicos padrão: um proveniente da Pensilvânia e outro do Golfo do México, aos quais foram conferidos os valores arbitrários de 0 (zero) e 100 (cem) respectivamente para os seus IVs. A partir daí, elaborou-se uma tabela com os valores de viscosidade a 40° C dos dois óleos parafínicos medidos em centistokes ou milímetro quadrado por segundo. Para o óleo com IV=0, esses valores situam-se na coluna nomeada pela letra L e para o óleo com IV=100 esses valores estão na coluna denominada pela letra H. A Tabela 4 só é aplicada a produtos de petróleo com viscosidade cinemática a 100°C entre 2 cSt e 70 cSt. O cálculo do IV é dado pela Equação 10, sendo U a viscosidade cinemática em cSt a 40°C do material cujo IV se deseja calcular.

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

LEIDO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei nº 5.767/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Equação 10

Tabela 4: Tabela utilizada para cálculo do IV (Índice de Viscosidade).

Visc. Cinemática 100°C mm ² /s (cSt)	L	H	Visc. Cinemática 100°C mm ² /s (cSt)	L	H	Visc. Cinemática 100°C mm ² /s (cSt)	L	H
5,6	50,87	34,32	9,2	128,0	73,42	12,8	225,70	118,70
5,7	52,64	35,29	9,3	130,4	74,57	12,9	228,80	120,10
5,8	54,42	36,26	9,4	132,8	75,73	13,0	231,90	121,50
5,9	56,20	37,23	9,5	135,3	76,91	13,1	235,00	122,90
6,0	57,97	38,19	9,6	137,7	78,08	13,2	238,10	124,20
6,1	59,74	39,17	9,7	140,1	79,27	13,3	241,20	125,60
6,2	61,52	40,15	9,8	142,7	80,46	13,4	244,30	127,00
6,3	63,32	41,13	9,9	145,2	81,64	13,5	247,40	128,40
6,4	65,18	42,14	10,0	147,7	82,87	13,6	250,60	129,80
6,5	67,12	43,18	10,1	150,3	84,08	13,7	253,80	131,20
6,6	69,16	44,24	10,2	152,9	85,30	13,8	257,00	132,60
6,7	71,29	45,33	10,3	155,4	86,51	13,9	260,10	134,00
6,8	73,48	46,44	10,4	158,0	87,72	14,0	263,30	135,40
6,9	75,72	47,51	10,5	160,6	88,95	14,1	266,60	136,80
7,0	78,00	48,57	10,6	163,2	90,19	14,2	269,80	138,20
7,1	80,25	49,61	10,7	165,8	91,40	14,3	273,00	139,60
7,2	82,39	50,69	10,8	168,5	92,65	14,4	276,30	141,00
7,3	84,53	51,78	10,9	171,2	93,92	14,5	279,60	142,40
7,4	86,66	52,88	11,0	173,9	95,19	14,6	283,00	143,90
7,5	88,85	53,98	11,1	176,6	96,45	14,7	286,40	145,30
7,6	91,04	55,09	11,2	179,4	97,71	14,8	289,70	146,80
7,7	93,20	56,20	11,3	182,1	98,97	14,9	293,00	148,20
7,8	95,43	57,31	11,4	184,9	100,20	15,0	296,50	149,70
7,9	97,72	58,45	11,5	187,6	101,50	15,1	300,00	151,20
8,0	100,00	59,60	11,6	190,4	102,80	15,2	303,40	152,60
8,1	102,30	60,74	11,7	193,3	104,10	15,3	306,00	154,10
8,2	104,60	61,89	11,8	196,2	105,40	15,4	310,30	155,60
8,3	106,90	63,05	11,9	199,0	106,70	15,5	313,90	157,00
8,4	109,20	64,18	12,0	201,9	108,00	15,6	317,50	158,60
8,5	111,50	65,32	12,1	204,8	109,40	15,7	321,10	160,10
8,6	113,90	66,48	12,2	207,8	110,70	15,8	324,60	161,60
8,7	116,20	67,64	12,3	210,7	112,00	15,9	328,30	163,10
8,8	118,50	68,79	12,4	213,6	113,30	16,0	331,90	164,60
8,9	120,90	69,94	12,5	216,6	114,70	16,1	335,50	166,10
9,0	123,30	71,10	12,6	219,6	116,00	16,2	339,20	167,70
9,1	125,70	72,27	12,7	222,6	117,40	16,3	342,90	169,20

* A tabela completa pode ser encontrada na norma ASTM D2270.

Se a viscosidade cinemática a 100° C for superior a 70 cSt, o valor de L e H deve ser determinado de acordo com as Equações 11 e 12, respectivamente:

$$L = 0,8353 Y^2 + 14,67 Y - 216 \quad \text{Equação 11}$$

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97 \quad \text{Equação 12}$$

onde Y é a viscosidade cinemática, em centistokes a 100° C, do produto cujo índice de viscosidade se deseja calcular.

Para óleos com IV maior ou igual a 100, o índice de viscosidade deverá ser calculado pela

Equação 13:

$$IV = \frac{(\text{antilog } N) - 1}{0,00715} + 100$$

LEIDO DIREITO AUTOMÁTICO
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

Equação 13

Onde N é dado pela Equação 14:

$$N = \frac{(\log H - \log U)}{\log Y}$$

Equação 14

Um baixo IV significa uma variação relativamente alta da viscosidade com a temperatura, enquanto um elevado IV indica uma variação relativamente baixa, conforme mostrado na Figura 13 (TEIXEIRA, 1994).

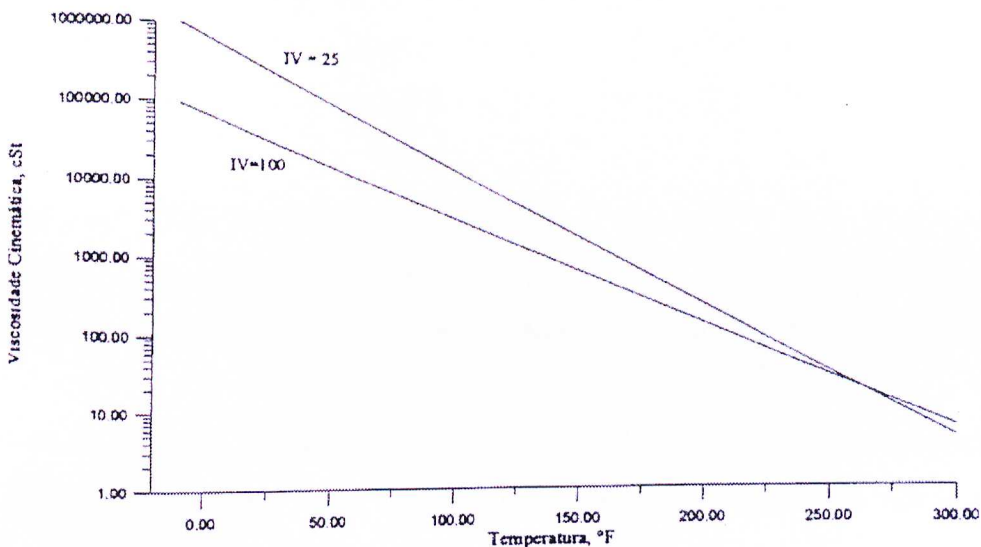


Figura 13: Efeito da temperatura na viscosidade de óleos lubrificantes com diferentes IVs (TEIXEIRA, 1994).

O IV é de uso corrente nos EUA e no Brasil, embora apresente desvantagens e limitações. BONDI (1952) afirmou que "Devido à sua natureza arbitrária, o índice de viscosidade mostra alguns inconvenientes que poderão levá-lo ao desuso. Os inventores do índice de viscosidade provavelmente serão os primeiros a reconhecer que, em vista do atual estágio da tecnologia, o IV tem perdido sua utilidade e deverá ser substituído por conceitos mais fundamentados".

Recentemente, LYNCH (2008) revisou algumas destas questões e indicou novos problemas tais como a descontinuidade do IV em baixas viscosidades.

Segundo VERDIER (2009), outros problemas com as medições IV e deficiências desses sistemas são:

- O método para obtenção do IV possui baixas repetibilidade e reprodutibilidade. O método de ensaio ASTM D 445 (relacionados com a mensuração de viscosidade cinemática) tem um limite de repetibilidade declarado de 0,35% e um limite de reprodutibilidade de 0,70%. Em termos de IV, isso daria uma repetibilidade de 0,8% e uma reprodutibilidade de 4,5%, levando a uma grande incerteza da mensuração;
- A determinação do IV exige que a viscosidade seja medida a 40°C e 100°C. No entanto, para algumas amostras é impossível medir a viscosidade à 40°C, sendo necessário usar de correlações ASTM ou API, aumentando o erro da determinação;
- Não é uma propriedade aditiva que permita, por simples operações aritméticas, a determinação do valor do IV para uma mistura, sendo conhecidos os IVs dos seus componentes;
- Para valores muito elevados o IV torna-se falho, podendo dois óleos de mesmo IV e viscosidades iguais a 40°C, terem viscosidades muito diferentes a 100°C;
- São obtidos resultados anômalos de IV na faixa de viscosidade de 8 cSt.

Em uma abordagem crítica sobre a determinação do IV, VERDIER *et al.* (2009) propuseram um método alternativo e robusto para sua determinação, correlacionando o IV e a energia de ativação de fluxo, por meio de análises de ressonância magnética nuclear.

Vários sistemas têm sido propostos para medir a dependência da viscosidade de um lubrificante com a temperatura, mas, apesar das críticas ao IV, este tem sido amplamente utilizado pela indústria do petróleo.

2.4.2.3 Ensaio reológico

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).

O sistema de aquisição e processamento dos dados adquiridos por meio de um computador consiste numa vantagem inquestionável do reômetro em relação à maioria dos viscosímetros de mesma geometria, visto que isto permite o acompanhamento *on line* do comportamento da amostra e não apenas a obtenção de medidas pontuais.

A partir das propriedades reológicas podem ser obtidas informações sobre a estrutura de um material, bem como o seu comportamento durante um determinado processo. Para tanto, na metodologia aplicada nos testes devem ser consideradas as condições de processo, se possível, reproduzindo condições tais como temperatura e taxa de cisalhamento, entre outras.

A validade dos resultados obtidos no reômetro depende do atendimento a duas condições básicas, sendo elas (i) aderência da camada de fluido que está em contato direto com a superfície do reômetro e (ii) fluxo laminar (ausência de turbulências).

De acordo com a informação desejada, as medidas reológicas podem ser feitas em:

- Regime permanente ou estacionário: quando o rotor gira num único sentido com velocidade constante, de tal modo que o fluxo seja laminar, ou seja, a camada de material que está em contato com o rotor possui a mesma velocidade deste elemento e a camada em contato com o corpo possui velocidade zero;
- Regime oscilatório ou dinâmico: quando o rotor gira alternadamente nos dois sentidos e, na maioria das vezes, não é desejável que haja fluxo, mas apenas a deformação do material. Os ensaios oscilatórios são utilizados na determinação das propriedades viscoelásticas do material.

A seguir serão descritos os testes realizados no presente trabalho, de acordo com a descrição de NASCIMENTO (2007).

Determinação da região de viscoelasticidade linear

De acordo com GRAESSLEY (1974), "se a deformação é pequena, ou aplicada com suficiente lentidão, os arranjos moleculares nunca estarão longe do equilíbrio. A resposta mecânica é então apenas um reflexo de processos dinâmicos em nível molecular que ocorrem constantemente, mesmo para um sistema em equilíbrio. Este é o fundamento da viscoelasticidade linear. As magnitudes de tensão e taxa de cisalhamento estão relacionadas linearmente, e o comportamento de qualquer líquido é descrito completamente por uma única função de tempo."

A avaliação do comportamento reológico de materiais desconhecidos inicia-se, portanto, com a determinação da região de viscoelasticidade linear, obtida por meio de testes oscilatórios de tensão ou deformação. Este teste preliminar tem como objetivo determinar a amplitude máxima (em termos de tensão ou deformação) em que as propriedades viscoelásticas não variam em função da tensão de cisalhamento ou da deformação, cujo valor não deverá ser excedido quando forem realizados outros testes oscilatórios.

Contudo, como a amplitude máxima também é função da frequência, deve ser escolhido um valor de amplitude que seja satisfatório para qualquer valor de frequência a ser utilizado. O tamanho da faixa de viscoelasticidade linear também é um indicativo da estabilidade da amostra. Uma ampla faixa significa que o material tolera uma deformação mais elevada antes de sua estrutura se romper.

Teste de fluxo

Este teste consiste na variação da tensão (τ) ou da taxa de cisalhamento (γ) durante um período, com temperatura constante para obtenção das curvas de fluxo e de viscosidade como resultado. 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 outro modelo matemático que se ajuste melhor à curva experimental.

Testes de fluência e recuperação (Creep/Recovery)

Este teste é especialmente útil na avaliação de materiais viscoelásticos, podendo ser dividido em duas etapas: (i) o material é submetido a uma tensão de cisalhamento (τ) constante por um período t_1 ; (ii) a tensão é revertida instantaneamente por um período t_2 e a recuperação do fluido é observada. Durante todo o teste a deformação em função do tempo $\gamma(t)$ é medida.

Quando a tensão é retirada, o material tende a retomar parte da sua posição inicial (γ_e , deformação elástica), contudo sua característica viscosa faz com que uma parte da deformação permaneça (γ_v , deformação viscosa). A deformação elástica (recuperável) e a deformação viscosa (irrecuperável) são, portanto, medidas. Ligações e interações fortes na microestrutura do material aumentam a característica de elasticidade, contudo a aplicação de tensões excessivas pode acarretar o rompimento total da estrutura e a não detecção da deformação elástica.

Testes de varredura de temperatura

Nestes testes, a variação da temperatura pode ser feita por meio de uma rampa (variação contínua) ou em degraus (variação em etapas). São testes oscilatórios, onde devem ser definidos o modo de operação (variação da tensão de cisalhamento ou da deformação), a amplitude, a frequência e o tempo do teste. Pelo comportamento do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') ao longo da análise, é possível verificar a influência da temperatura nestas propriedades, servindo para a avaliação das modificações estruturais na amostra. Este ensaio deve ser feito quando a dependência da viscosidade em relação à temperatura for uma informação relevante como, por exemplo, no caso dos óleos para lubrificação automotiva.

Um outro modo de se apresentar resultados experimentais dinâmicos é por meio do uso da viscosidade complexa η^* , que está relacionada com suas componentes elástica (η') e viscosa (η''), conforme apresentado na Equação 15 (BRETAS e D'AVILA, 2000).

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad \text{Equação 15}$$

As componentes individuais são dadas pelas Equações 16 e 17:

$$\eta' = G''/\omega \quad \text{Equação 16}$$

$$\eta'' = G'/\omega \quad \text{Equação 17}$$

Onde ω é a frequência angular.

A componente real da viscosidade complexa (η') é chamada de viscosidade dinâmica, e está relacionada à contribuição viscosa ou de dissipação em cada ciclo. Com o aumento da frequência η' decai uniformemente. A parte imaginária da energia está associada à contribuição elástica da η^* , isto é, com a energia armazenada. Para um fluido Newtoniano $\eta' = \mu$ e $\eta'' = 0$, onde μ é o atrito interno (WASILKOSKI, 2006).

A determinação das propriedades elásticas de um fluido, sem negligenciar as propriedades viscosas, permite uma excelente elucidação da estrutura molecular deste fluido. A partir de resultados de testes reológicos é possível estudar a estrutura molecular de polímeros e de que forma eventuais modificações na sua estrutura influenciam seu comportamento reológico. Por meio da reometria também é possível avaliar as propriedades reológicas mais importantes de óleos lubrificantes.

Observa-se que a viscosidade dos lubrificantes diminui logo no início do seu uso devido ao cisalhamento das cadeias poliméricas e, dependendo do tipo de serviço, devido à diluição do óleo aditivado com o combustível. Existem vários estudos relatados na literatura sobre os efeitos da estrutura química dos MIVs quando submetidos a taxas de cisalhamento e como a viscosidade de óleos aditivados é afetada com a variação de temperatura.

Conforme relatado por COVITCH *et al.* (1999), em seu estudo com os principais MIVs comerciais usados mundialmente, incluindo OCP, estireno/butadieno, estireno/isopreno e polímeros radiais de isopreno, observou-se que a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, tanto a altas quanto a baixas temperaturas, são características intrínsecas de MIVs.

TOSCANO (2005) desenvolveu uma metodologia, por meio de testes de bancada, para estudar o comportamento reológico dos lubrificantes utilizados em zona de vedação e determinar importantes propriedades reológicas como curvas de fluxo, de viscosidade aparente e a curva de atrito viscoso para cada lubrificante. A metodologia usada e os resultados obtidos mostraram-se eficazes na análise do comportamento dos fluidos, demonstrando que, a partir de uma determinada taxa de cisalhamento, os fluidos apresentaram comportamento não-Newtoniano. Observou-se que os óleos aditivados com antidesgaste e extrema pressão possuem um maior limite de tensão de cisalhamento para uma mesma pressão, apresentando valores de tensão de cisalhamento próximas de 7×10^{-4} Pa.

Em seu trabalho, SKLEPIĆ *et al.* (2008) apresentaram resultados de testes de estabilidade ao cisalhamento realizados para importantes tipos comerciais de MIVs, sendo eles PAMA, OCP e copolímeros hidrogenados de estireno-dieno. Os testes ocorreram em injetores de diesel para avaliar a estabilidade ao cisalhamento prorrogado de 30 para 90 ciclos, de acordo com as novas especificações internacionais ACEA e API. O estudo concluiu que MIVs à base de OCP apresentaram melhor estabilidade após os 90 ciclos de teste, enquanto que MIVs à base de estireno-isopreno apresentaram significativa perda de viscosidade após o teste. Também foi possível observar que diferentes concentrações de MIVs são necessárias para produzir óleos de motor multissérie de mesma viscosidade, sendo necessária uma maior concentração de OCP para obtenção de um mesmo IV para amostras aditivadas de óleo lubrificante.

Por meio de testes reológicos, YEONG *et al.* (2004) estudaram as propriedades de fluxo e as propriedades viscoelásticas da graxa em função de diferentes concentrações de um espessante contendo hidroxisteroato de lítio em óleo mineral. A graxa pode ser usada em várias situações para reduzir o desgaste e o atrito entre peças móveis de metal. Devido ao seu caráter semi-sólido, a perda de graxa por escoamento em sistemas lubrificantes é insignificante, sem necessidade de reposição de material, e age como um selo, prevenindo que contaminantes sólidos e líquidos entrem no sistema durante a operação.

Os autores observaram que as graxas podem ser utilizadas ao longo de uma ampla faixa de temperatura, uma vez que não se cristalizam a baixa temperatura e possuem boa fluidez a altas temperaturas. Suas propriedades físicas ocupam posição intermediária entre as de óleos lubrificantes líquidos (minerais ou sintéticos) e lubrificantes sólidos (como grafite e bissulfeto

de molibdênio), possuindo vantagens de ambos, mas com natureza e propriedades reológicas essencialmente diferentes. Por meio de testes reométricos, constatou-se que a graxa é um fluido não-Newtoniano e a concentração crítica de espessante para sua aditivação é em torno de 5%, abaixo do qual a graxa pode não funcionar bem devido a partículas em suspensão.

KÖK *et al.* (1997) também usaram testes de viscosidade e de ponto de fluidez e técnicas de DSC e termomicroscopia para avaliar as características térmicas de oito tipos de petróleo e seu tratamento com diferentes aditivos. Embora alguns aditivos tenham sido mais efetivos em alguns tipos de óleo, devido à quantidade de parafina contida no óleo, em geral, os óleos parafínicos mostraram uma redução considerável no seu ponto de fluidez após serem aditivados. À temperatura constante, observou-se que a viscosidade aparente dos óleos parafínicos diminuiu significativamente a baixas taxas de cisalhamento.

3 OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivo o estudo da utilização de polímeros como aditivos melhoradores de índice de viscosidade em óleo parafínicos. Engloba a caracterização dos aditivos poliméricos, assim como o estabelecimento de correlações entre diferentes tipos e concentrações desses no comportamento reológico de óleos lubrificantes.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
por Lei 9.610/1998.
Este trabalho não pode ser reproduzido ou
transmitido em qualquer forma ou por qualquer meio
eletrônico, mecânico, fotocópia, gravador, ou qualquer outro.

4 METODOLOGIA

A metodologia foi estruturada para permitir a caracterização dos aditivos poliméricos melhoradores de índice de viscosidade e o estudo do comportamento reológico de óleos parafínicos puros e aditivados com MIVs, conforme apresentado de forma resumida, na Figura 14.

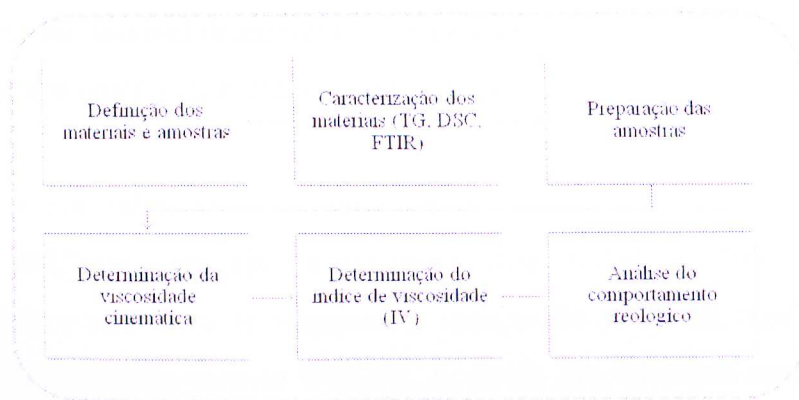


Figura 14: Etapas metodológicas do trabalho.

4.1 DEFINIÇÃO DOS MATERIAIS E AMOSTRAS

Os materiais selecionados para caracterização e estudo do comportamento reológico são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Materiais selecionados para caracterização e estudo do comportamento reológico.

Caracterização dos materiais	Estudo do comportamento reológico
<ul style="list-style-type: none">Óleos parafínicos neutro leve e neutro médio;MIVs comerciais à base de poli(isopreno-co-estireno) hidrogenado, denominados série A, tipos A1, A2, A3, A4 e A5;MIVs comerciais à base de PAMA, denominados série B, tipos B1, B2 e B3.	<ul style="list-style-type: none">Óleos parafínicos neutro leve e neutro médio;Óleos aditivados com MIVs à base de poli(isopreno-co-estireno) hidrogenado, tendo sido selecionados os MIVs comerciais A2 e A5 a diversas concentrações.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS (TG, DSC, FTIR)

Os óleos parafínicos e aditivos poliméricos foram caracterizados por meio de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram selecionados MIVs comerciais,

LEI DO DIREITO AUTUAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
emitido sem a autorização dos seus autores, mecânicos,
fotógrafos ou qualquer outros.

normalmente usados por companhias de lubrificantes, sendo cinco à base de poli-(isopreno-co-estireno) – série A - e três à base de PAMA – série B.

A análise por termogravimetria foi realizada a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando à temperatura ambiente ($\pm 20^{\circ}\text{C}$) até 750°C , em recipiente de platina não selado e atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O equipamento empregado foi um Shimadzu modelo TGA-50. A massa das amostras analisadas variou em torno de 5 mg. Por meio dessa técnica foi possível determinar a temperatura de início da degradação térmica e a variação de massa em função do aumento da temperatura.

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial foi realizada a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando à temperatura de -100°C até 50°C , em recipiente de alumínio não selado e atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O equipamento empregado foi um Shimadzu modelo DSC-60. A massa das amostras analisadas variou em torno de 5 mg. Por meio dessa técnica foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos MIVs estudados.

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} .

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS PARAFÍNICOS ADITIVADOS COM MIVs

O procedimento adotado para a preparação das amostras foi dissolução dos MIVs em óleo parafínico, neutro leve e neutro médio, com agitação manual, sem aquecimento, utilizando bastão de vidro para homogeneização inicial da mistura. Em seguida usou-se agitação mecânica (agitador IKA-MOD. RW 20n) a 960 rpm, por 20 minutos, aumentando, em seguida para 2.400 rpm por 60 minutos, sem aquecimento.

Os materiais utilizados na preparação das amostras foram:

- Óleos parafínicos neutro leve e neutro médio;

- Aditivo polimérico comercial à base de poli(isopreno-co-estireno) hidrogenado – série A, tendo sido selecionados os MIVs A2 e A5.

Na Tabela 6 (a e b) são apresentadas as quantidades utilizadas de cada material na preparação das amostras de óleos parafínicos minerais, neutro leve e neutro médio, aditivados com MIVs.

Tabela 6 (a): Amostras de óleos parafínicos aditivados com MIVs.

Amostras	Óleo parafínico neutro leve (PNL)			Óleo parafínico neutro médio (PNM)		
	MIV (g)	Óleo (g)	Concentração	MIV (g)	Óleo (g)	Concentração
Branco	0	410	0%	0	410	0%
A2	8,0710	392,10	2,0%	8,0150	392,23	2,0%
	16,0307	384,09	4,0%	16,0223	384,05	4,0%
A5	8,0086	392,24	2,0%	8,0266	392,14	2,0%
	16,0143	384,37	4,0%	16,0298	384,23	4,0%

* Desvio padrão ± 2 .

As amostras de 1% foram obtidas pela diluição das amostras de concentração 2% de MIV, conforme apresentado na Tabela 6 (b e c).

Tabela 6 (b): Amostras diluídas de PNL aditivadas com MIV A2.

Amostras originais	Amostras diluídas
PNL + A2 1,0%	45,02 g PNL concentrado a 2% + 45,06 g PNL puro
PNM + A2 1,0%	45,12 g PNM concentrado a 2% + 45,10 g PNM puro

* Desvio padrão ± 2 .

Tabela 6 (c): Amostras diluídas de PNM aditivada com MIV A5.

Amostras originais	Amostras diluídas
PNL + A5 1,0%	44,98 g PNL concentrado a 2% + 45,00 g PNL puro
PNM + A5 1,0%	45,09 g PNM concentrado a 2% + 45,12 g PNM puro

* Desvio padrão ± 2 .

4.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática dos óleos parafínicos e aditivados foi determinada de acordo com as normas ASTM D-445 e ASTM D-446, utilizando-se um viscosímetro automático HVM Herzog, a 40°C e a 100°C.

4.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE (IV)

O índice de viscosidade dos óleos parafínicos e aditivados foi calculado com base nos resultados obtidos para a viscosidade cinemática, de acordo com a norma ASTM D-2270.

4.6 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

O estudo do comportamento reológico dos óleos parafínicos puros e aditivados foi feito usando-se o Reômetro AR-G2 da TA Instruments.

4.6.1 Determinação da região de viscoelasticidade linear

A avaliação do comportamento reológico de materiais desconhecidos inicia-se com a determinação da região de viscoelasticidade linear, obtida por meio de testes oscilatórios de varredura de tensão ou de deformação. No presente trabalho, optou-se pelo teste oscilatório de varredura de tensão na faixa de 0,001 a 1063 Pa a 25°C e frequência de 1 Hz, usando-se cilindros concêntricos como geometria.

4.6.2 Teste de fluxo

As curvas de fluxo e de viscosidade foram obtidas por meio do ensaio de fluxo em regime permanente ("steady state flow") a temperatura de 25°C. Nesse ensaio a taxa de deformação variou entre $5,316 \times 10^{-3}$ a 600 Pa e a geometria utilizada foi a de cilindros concêntricos.

4.6.3 Teste de fluência e recuperação (Creep/Recovery)

O teste de fluência e recuperação para avaliação do comportamento viscoelástico das amostras, foi realizado em duas etapas: (i) o material foi submetido a tensões de cisalhamento (τ) constante de 1 e 10 Pa, por um período t_1 de 15 minutos; (ii) a tensão foi retirada instantaneamente e manteve-se nula por um período t_2 de 10 minutos para observação da recuperação da amostra. Os valores para a tensão de cisalhamento foram selecionados (dentro do platô Newtoniano), a partir dos ensaios de fluxo em regime permanente. Durante todo o teste, foi medida a deformação (γ) em função do tempo. Geometria utilizada: cilindros concêntricos.

4.6.4 Teste oscilatório de rampa de temperatura

Para avaliar o comportamento viscoelástico das amostras, quando submetida a uma elevação contínua de temperatura, foi realizado o ensaio oscilatório de rampa de temperatura (“*temperature ramp*”). A faixa de temperatura dos ensaios variou de 25°C a 150°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, mantendo-se constantes a tensão a 1 Pa e a frequência a 1 Hz e geometria de cilindros concêntricos. A partir desse ensaio obteve-se a variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') e a viscosidade complexa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR TG E DSC

Nas Figuras 15 a 24 são mostradas as curvas TG/DrTG para as amostras estudadas.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este trabalho não pode ser reproduzido ou
transmitido em quaisquer meios
empregados eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

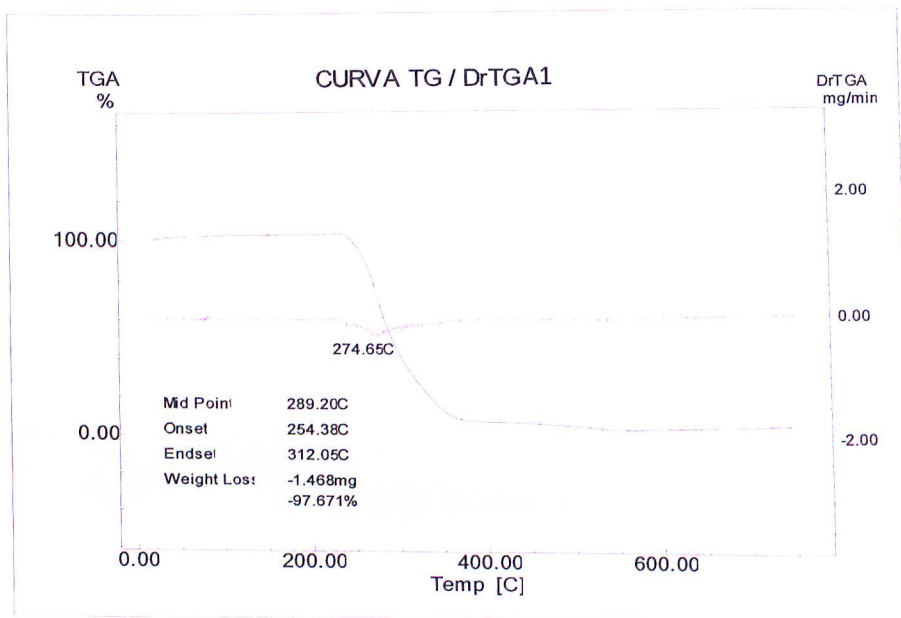


Figura 15: Curvas TG/DTG para o A1.

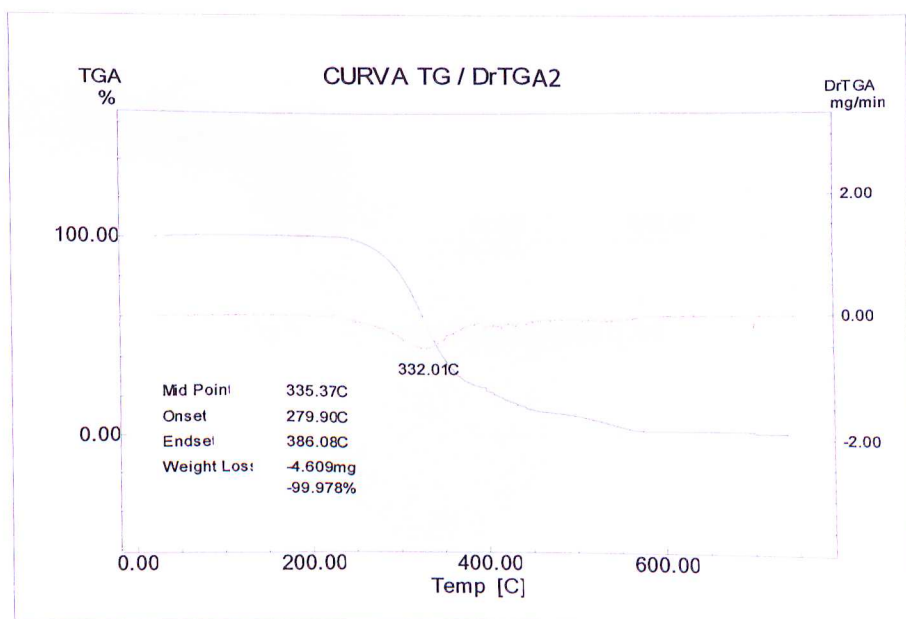


Figura 16: Curvas TG/DTG para o A2.

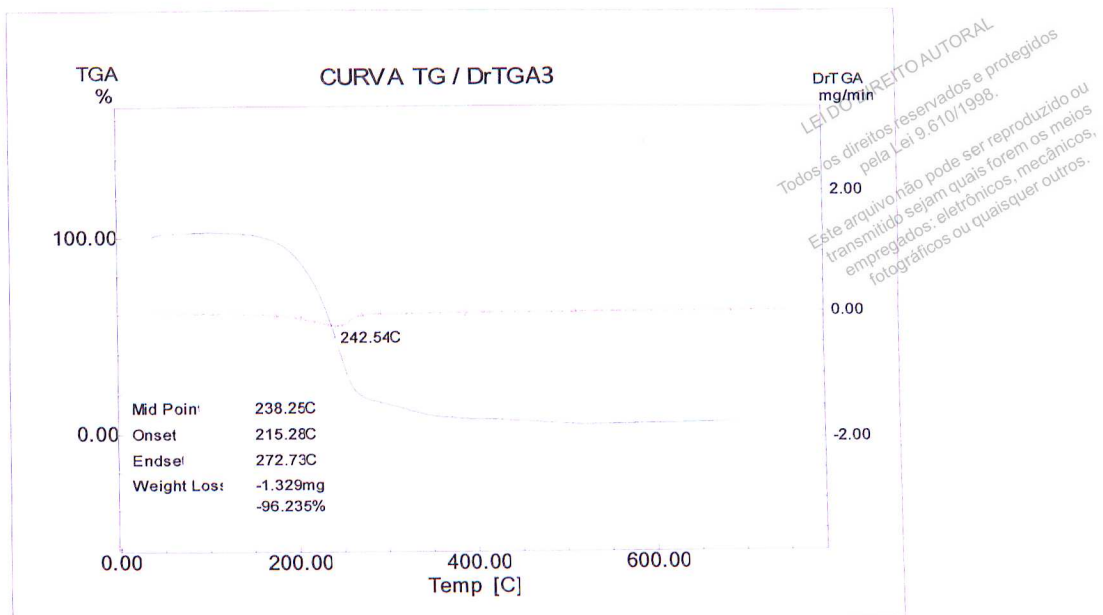


Figura 17: Curvas TG/DTG para o A3.

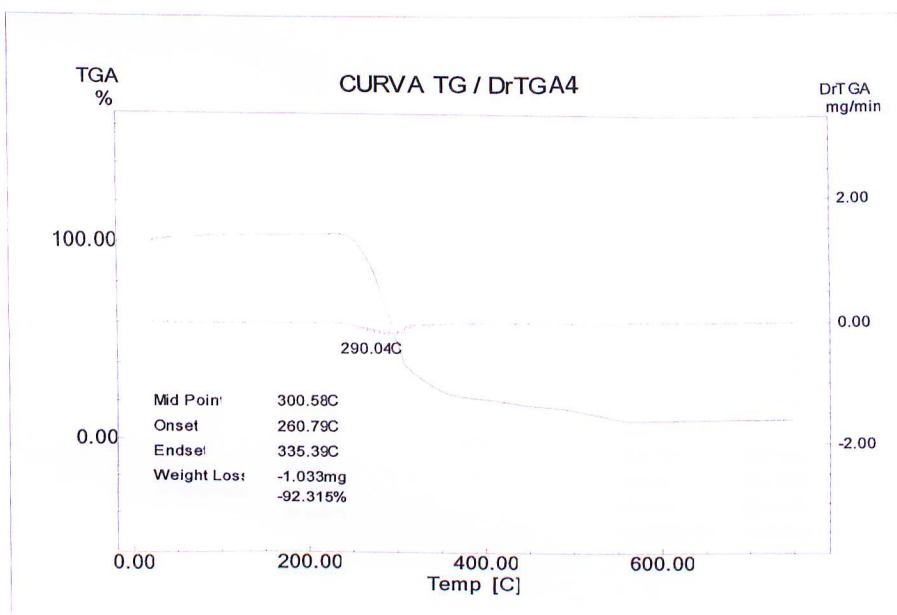


Figura 18: Curvas TG/DTG para o A4.

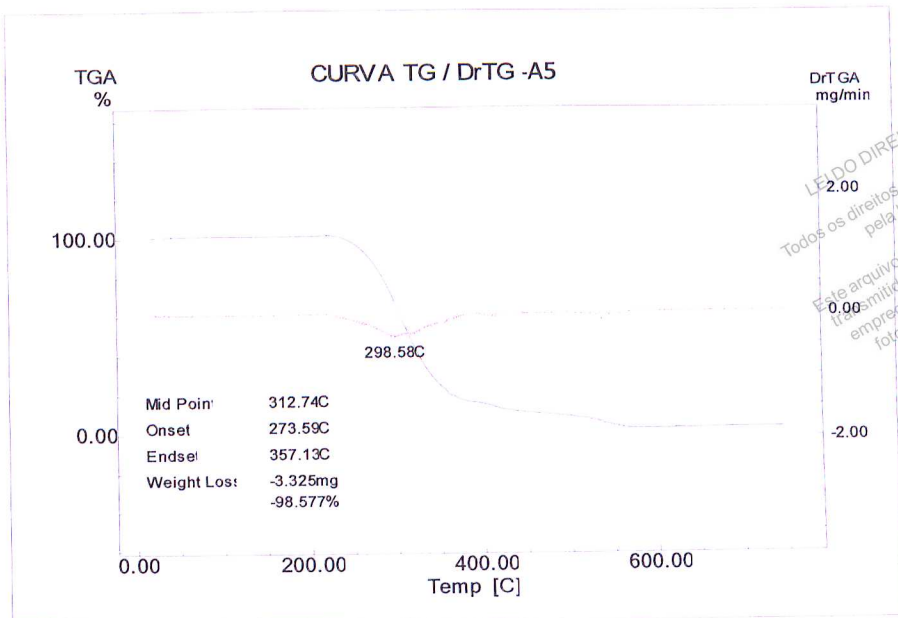


Figura 19: Curvas TG/DTG para o A5.

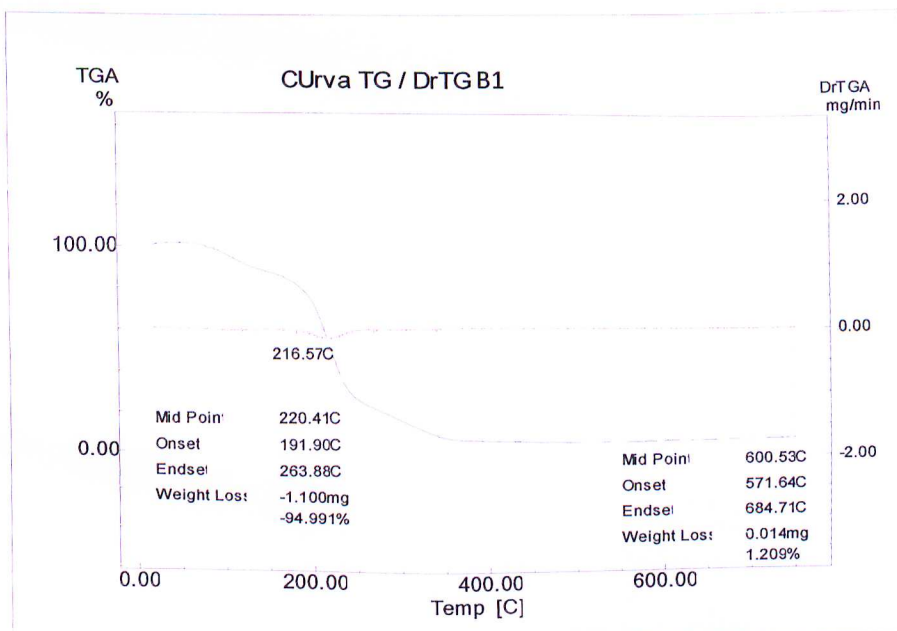


Figura 20: Curvas TG/DTG para o B1.

LEIDO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

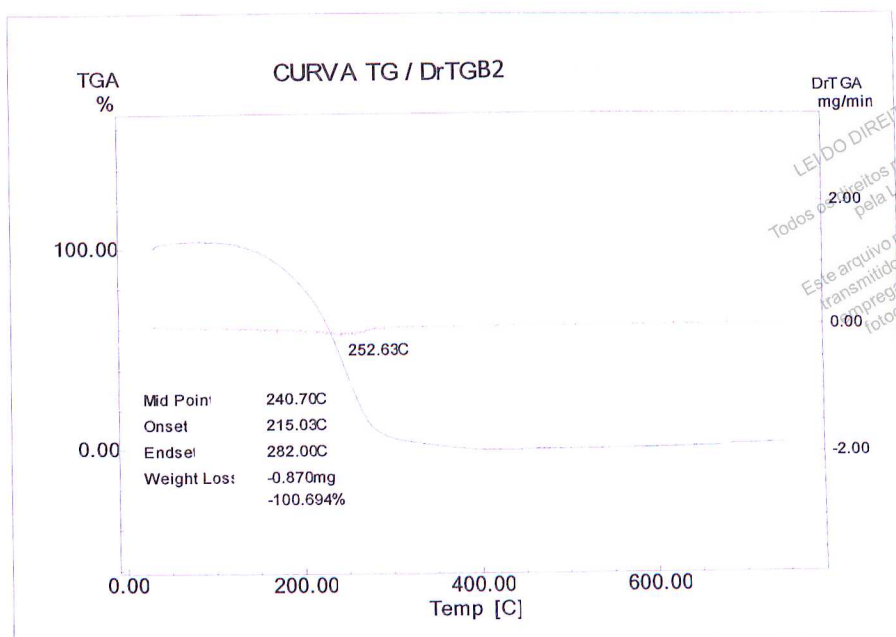


Figura 21: Curvas TG/DTG para o B2.

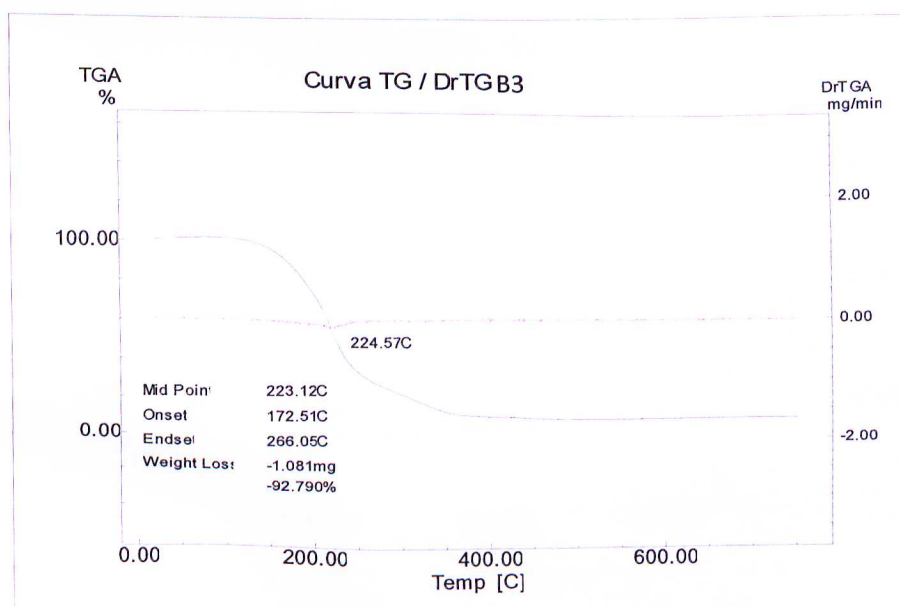


Figura 22: Curvas TG/DTG para o B3.

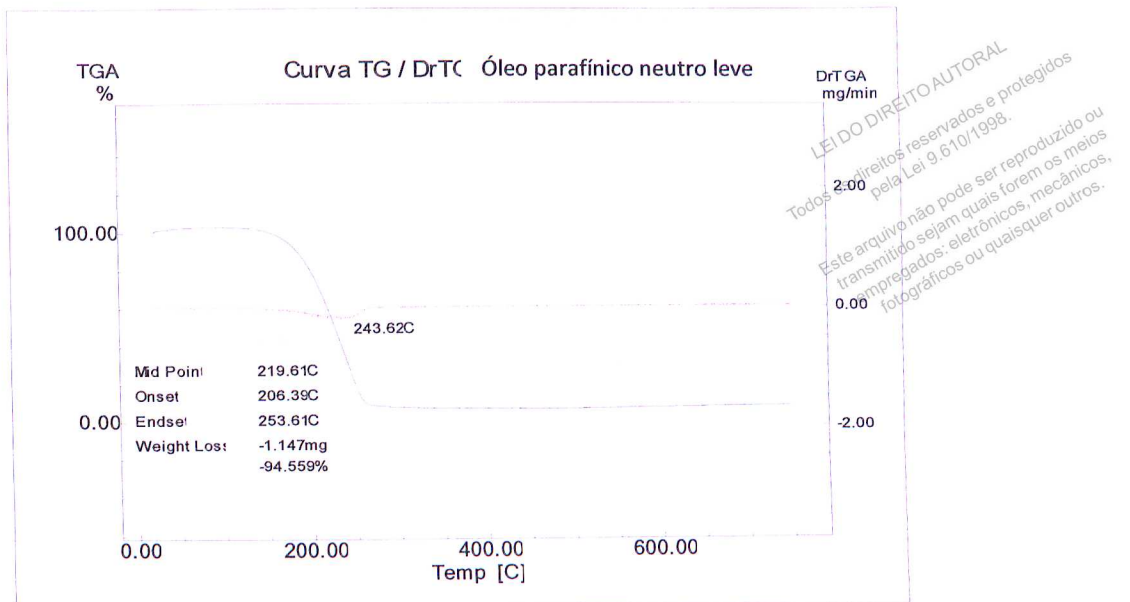


Figura 23: Curvas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve.

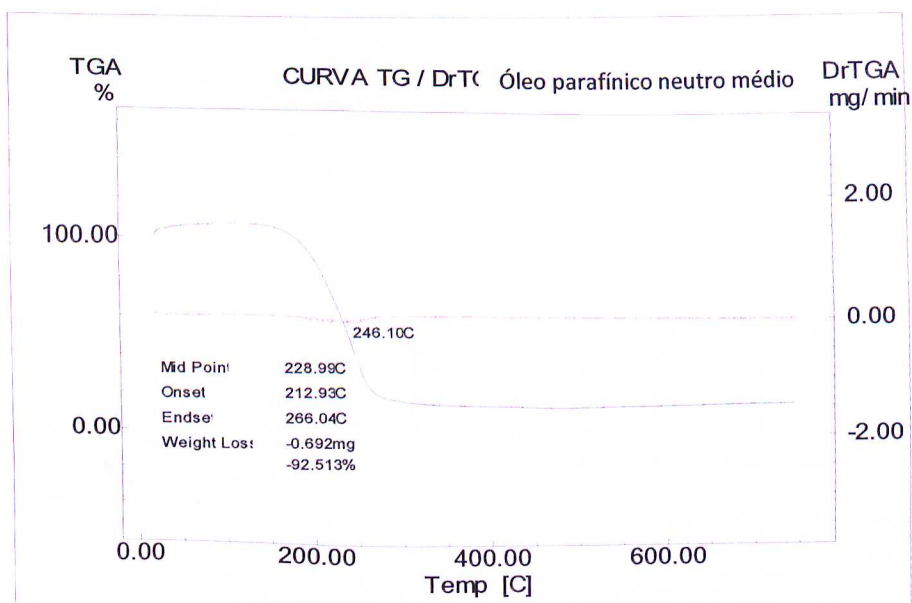


Figura 24: Curvas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio.

As curvas TG/DrTG comparativas dos MIVs, óleos parafínicos neutro leve e médio, óleo parafínico neutro leve e aditivos da série A, óleo parafínico neutro médio e aditivos da série A, óleo parafínico neutro leve e aditivos da série B, óleo parafínico neutro médio e aditivos da série B são mostradas no Anexo I.

Na Tabela 7 são apresentados os dados obtidos a partir da termogravimetria das amostras e na Figura 25 é mostrado o gráfico comparativo da temperatura de degradação máxima das amostras ($T_{D.máx}$) obtidas a partir das curvas DrTG.

Tabela 7: Resultados obtidos a partir da termogravimetria.

Amostras	ΔT (°C) ($T_{endset} - T_{onset}$)	$T_{D.max}$ (°C)	Perda de massa (%)
A1	58	275	98
A2	106	332	100
A3	58	243	96
A4	74	290	92
A5	83	299	99
B1	72	217	95
B2	67	253	100
B3	93	225	92
PNL	48	244	95
PNM	53	246	93

* Desvio padrão ± 2 .

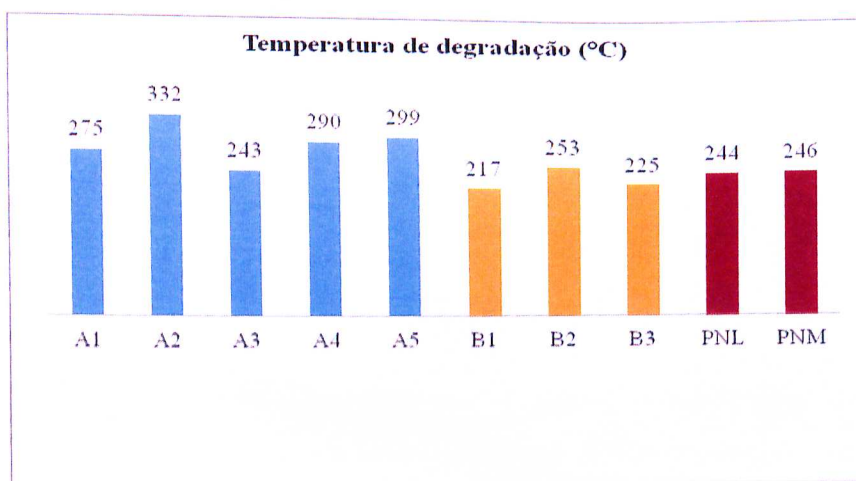


Figura 25: Temperatura de degradação máxima das amostras (°C), com desvio padrão de ± 2 .

Analisando a temperatura de degradação máxima das amostras, observa-se que, em geral, os MIVs da série A, a base de poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado, apresentam estabilidade térmica superior aos da série B, a base de poli(metacrilato de alquila). Pelo fato de os MIVs da série B e MIV A3 estarem diluídos em óleo, pode ter havido interferência do solvente na identificação da temperatura de degradação destas amostras.

As $T_{D.max}$ dos óleos parafínicos neutro leve e neutro médio não apresentaram diferenças significativas entre si, situando-se em valores próximos aos dos MIVs da série B e inferiores

aos dos MIVs da série A. Todos os melhoradores do índice de viscosidade se mostraram adequados termicamente para serem utilizados em motores automotivos, cuja temperatura de trabalho é em torno de 90°C a 150°C.

Observando-se as curvas TG/DrTG para os MIVs estudados, nota-se que a perda de massa não se dá em estágio único, possivelmente refletindo a presença de aditivos nos mesmos. Dentre os aditivos da série A, o A1 se destaca dos demais, apresentando uma $T_{D,max}$ significativamente superior (332°C) e um amplo intervalo de temperatura de degradação (106°C).

Nas Figuras 26 a 33 são mostradas as curvas DSC para as amostras de MIVs estudadas.

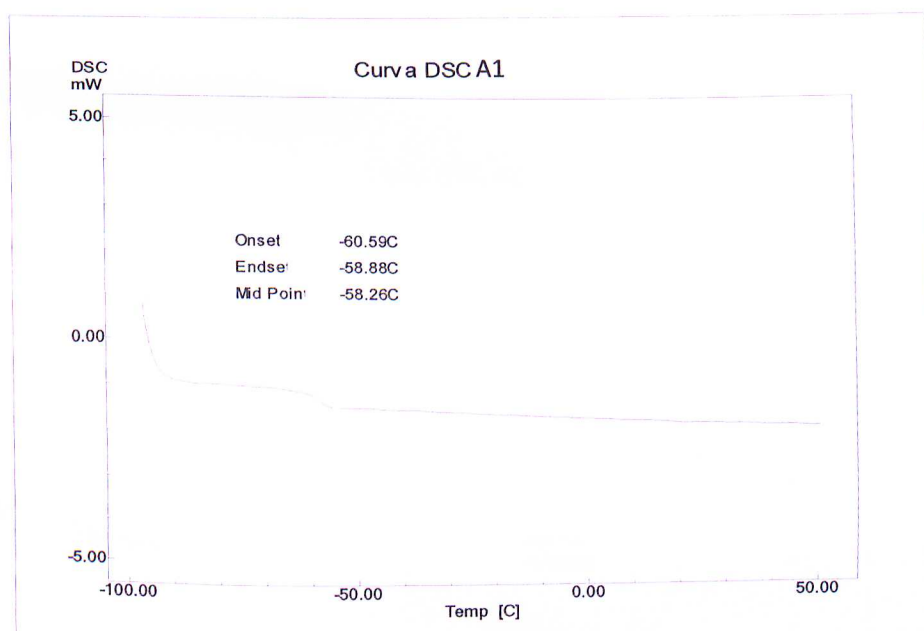


Figura 26: Curva DSC para o A1.

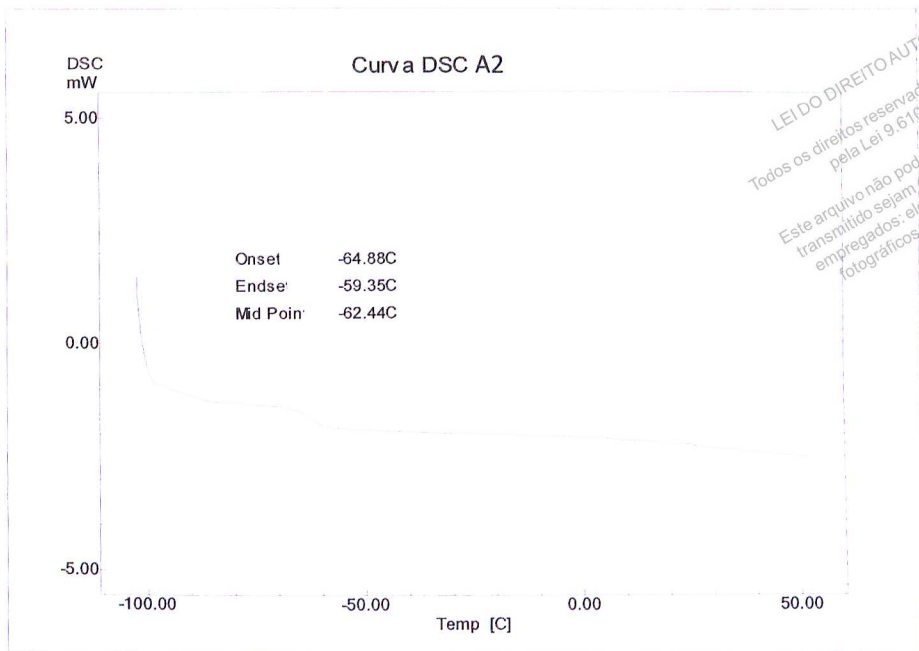


Figura 27: Curva DSC para o A2.

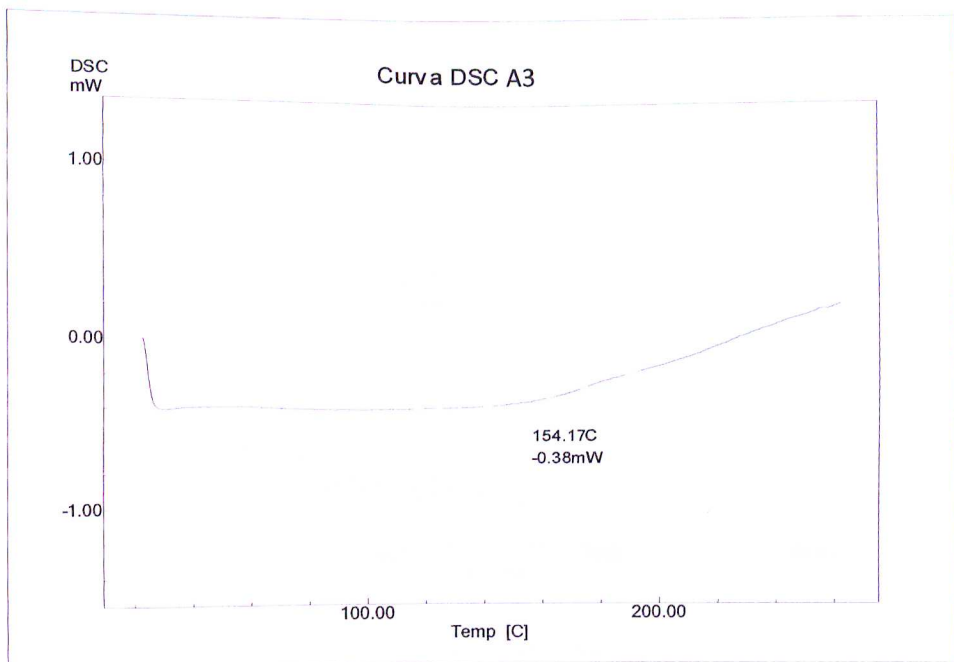


Figura 28: Curva DSC para o A3.

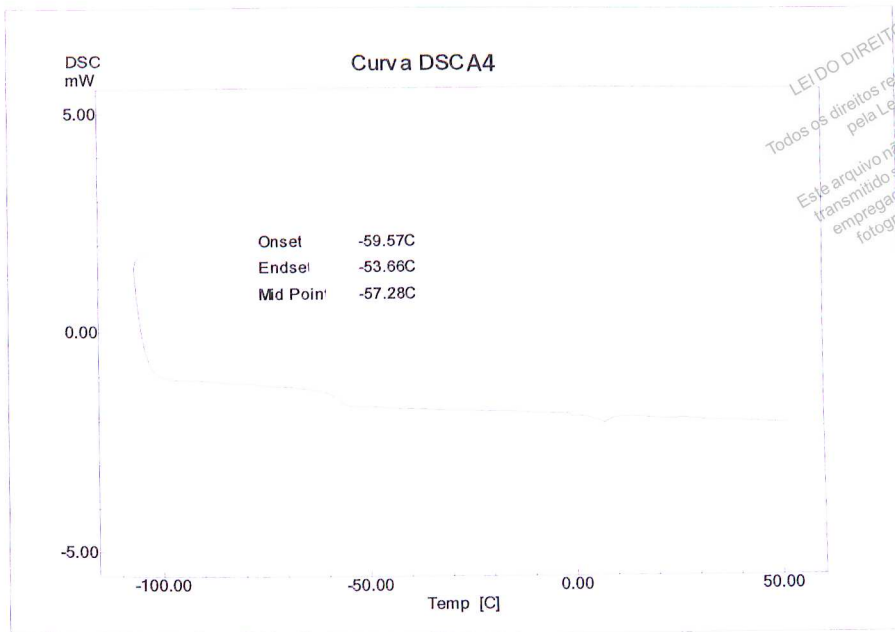


Figura 29: Curva DSC para o A4.

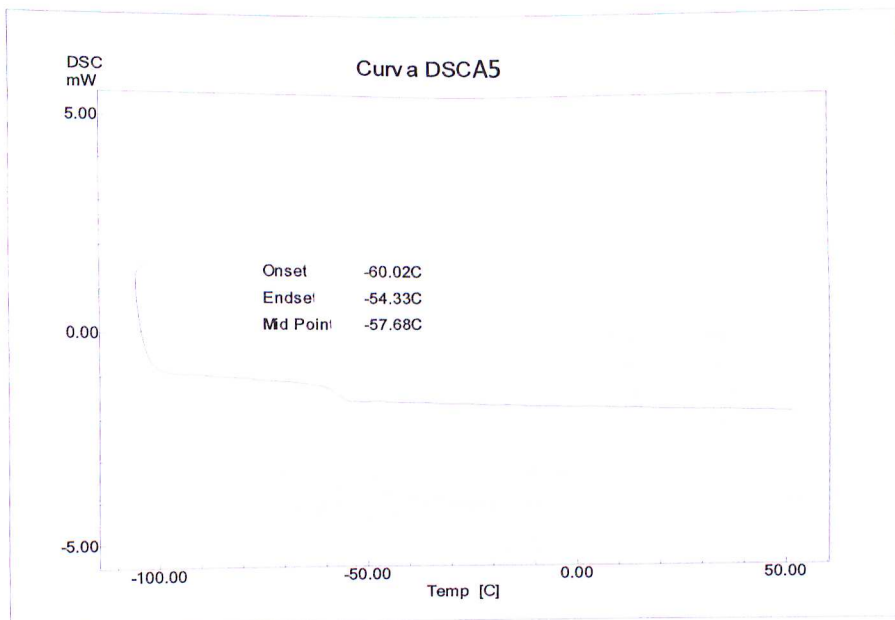


Figura 30: Curva DSC para o A5.

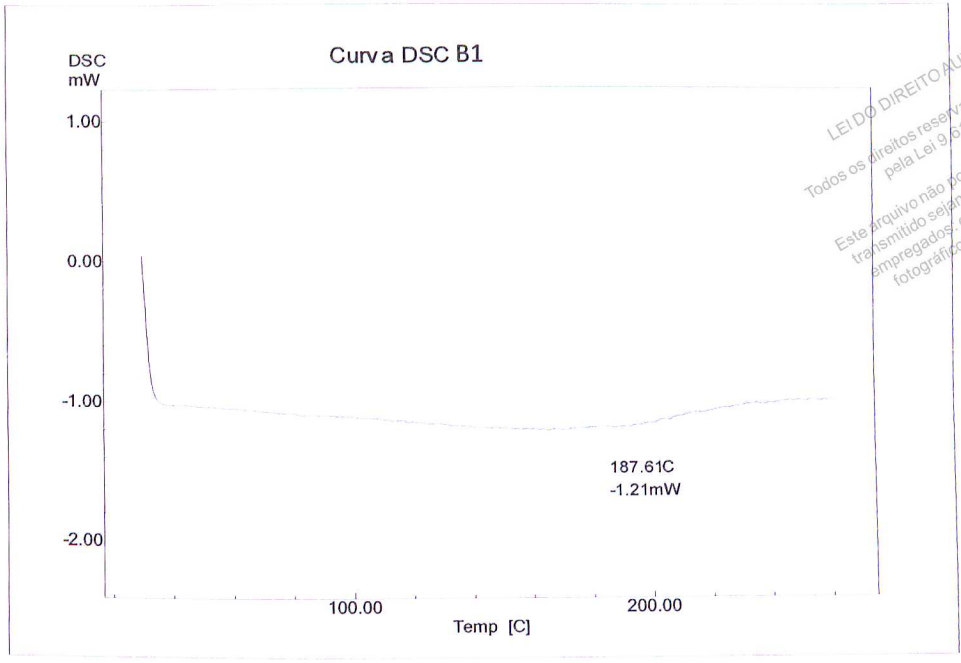


Figura 31: Curva DSC para o B1.

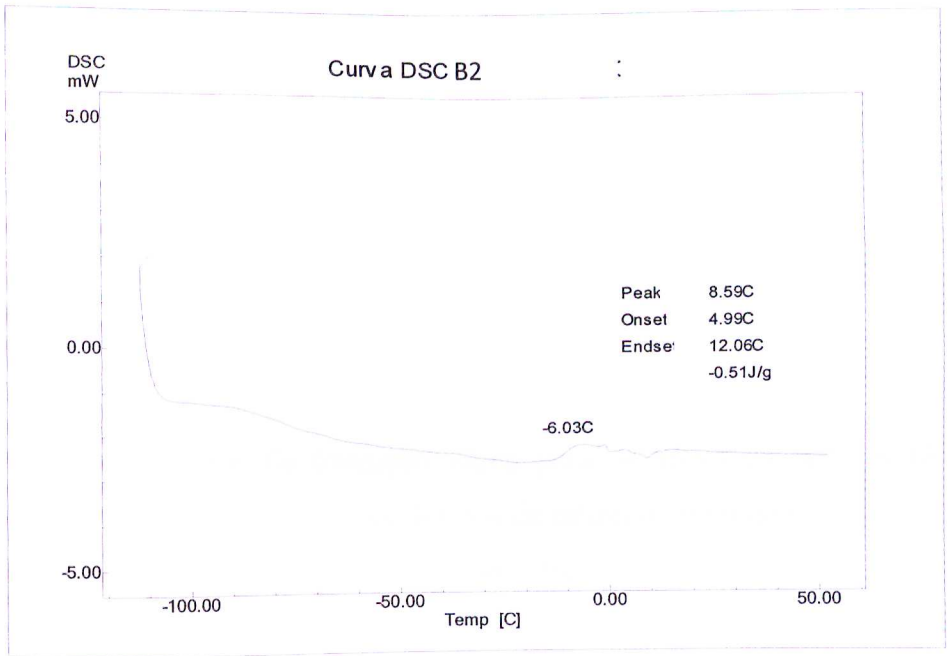


Figura 32: Curva DSC para o B2.

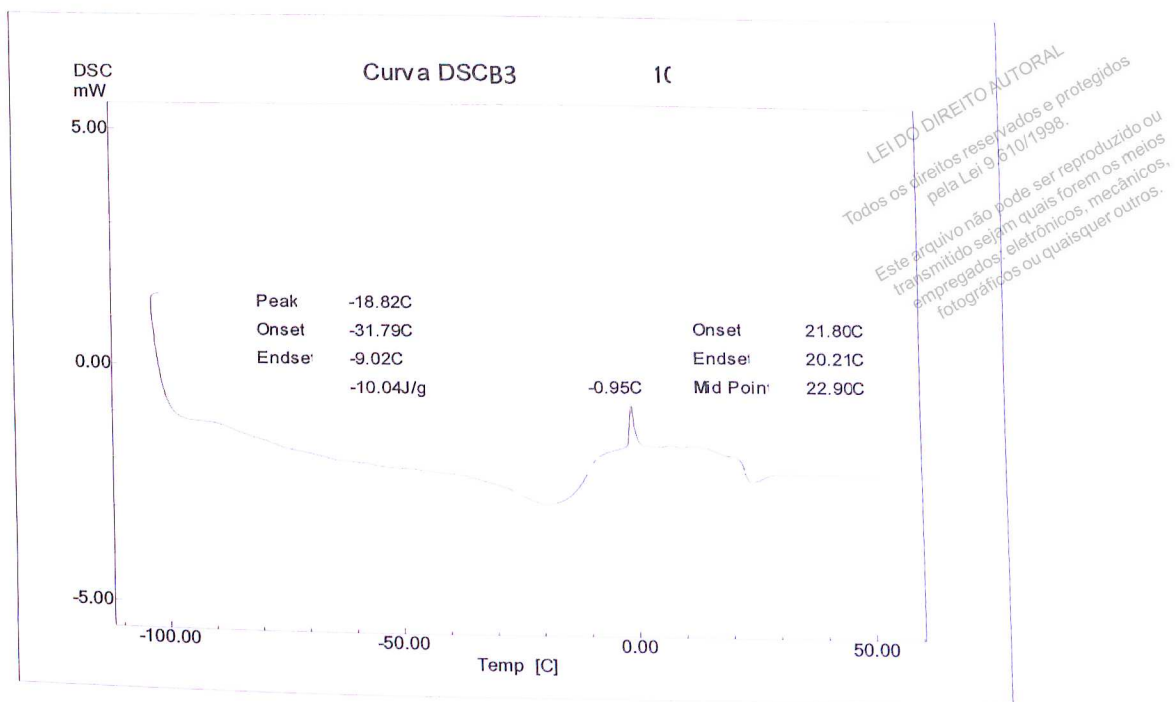


Figura 33: Curva DSC para o B3.

A Tabela 8 sumariza os valores da temperatura de transição vítrea (Tg) para os MIVs das séries A e B analisados.

Tabela 8: Valores da temperatura vítrea (Tg) para os MIVs das séries A e B.

MIVS	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3
Tg (°C)	-58	-62	---	-57	-58	---	---	---

* Desvio padrão ± 2 .

Os valores das temperaturas de transição vítrea para os MIVs da série A são negativos conforme relatado na literatura para copolímeros de estireno-isopreno hidrogenado (LYNCH, 1994), não apresentando diferenças significativas entre si.

Não foi possível a visualização da Tg para os aditivos A3 e para todos da série B, provavelmente devido ao fato de não serem puros, sendo comercializados como um concentrado em óleo mineral.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR FTIR

Nas Figuras 34 a 41 são apresentados espectros obtidos por FTIR para os MIVs das séries A e B estudados.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei nº 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

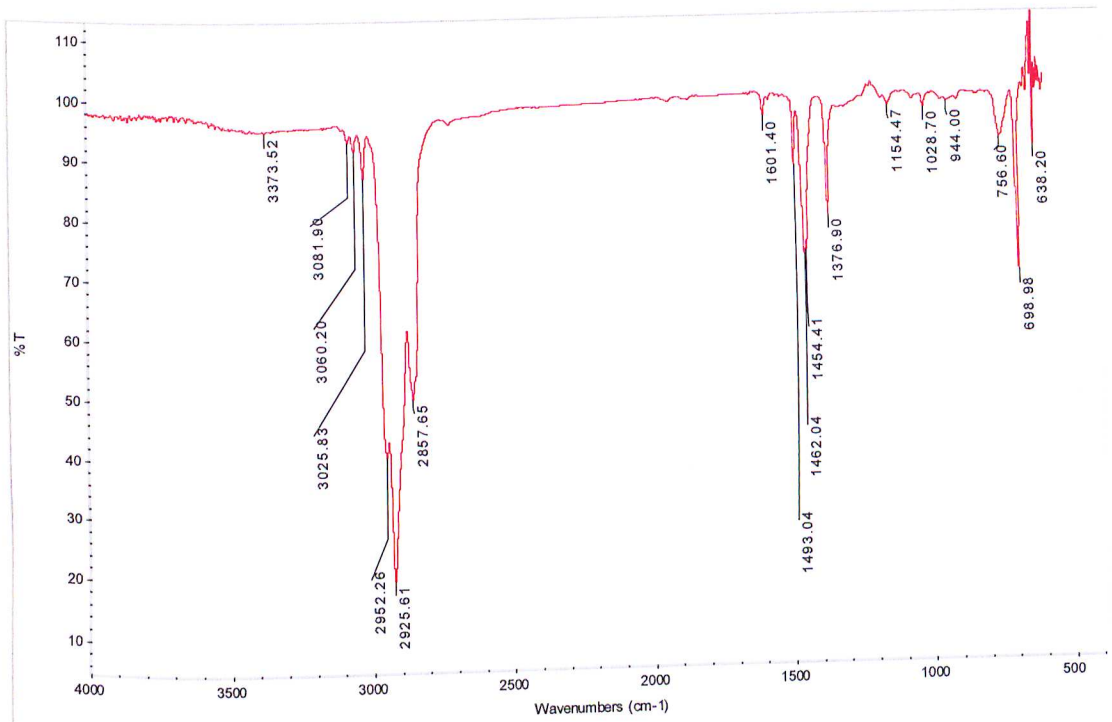


Figura 34: Espectro FTIR para o A1.

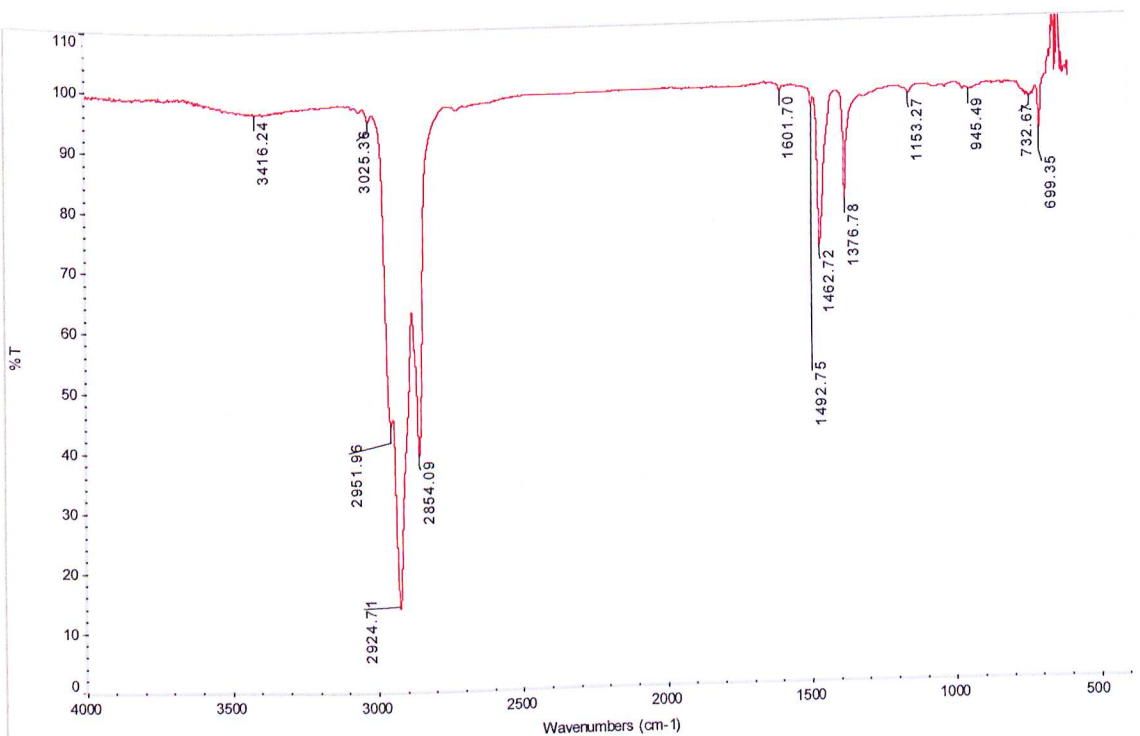


Figura 35: Espectro FTIR para o A2.

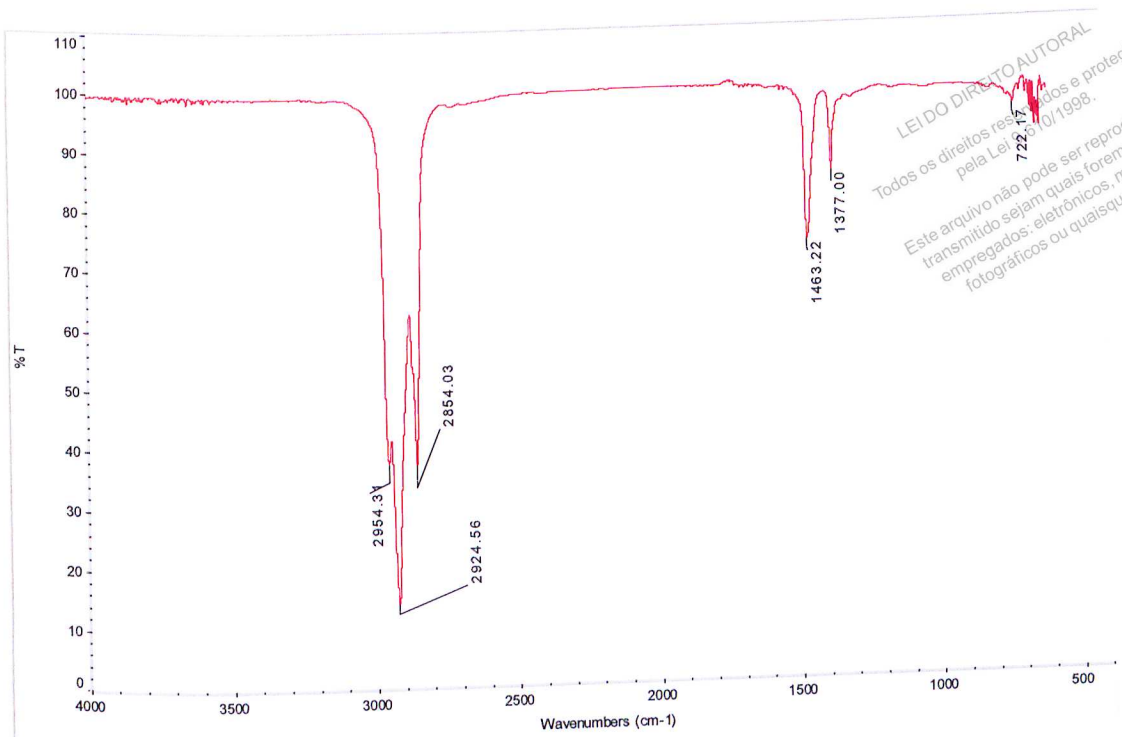


Figura 36: Espectro FTIR para o A3.

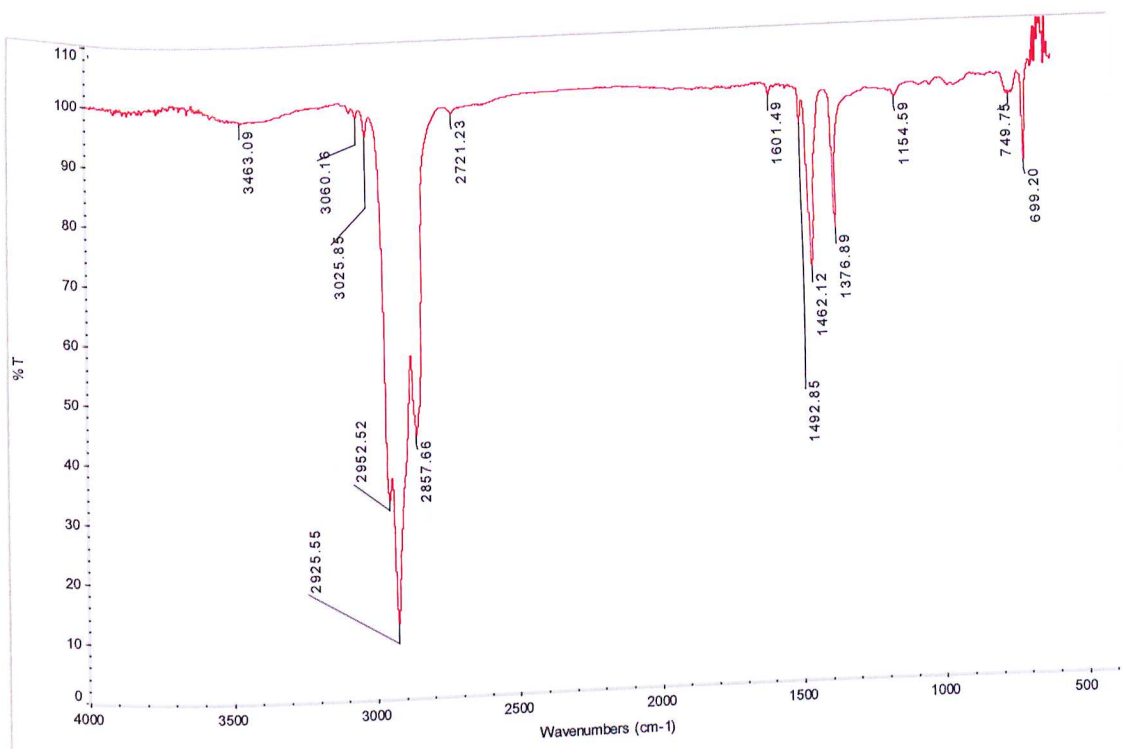


Figura 37: Espectro FTIR para o A4.

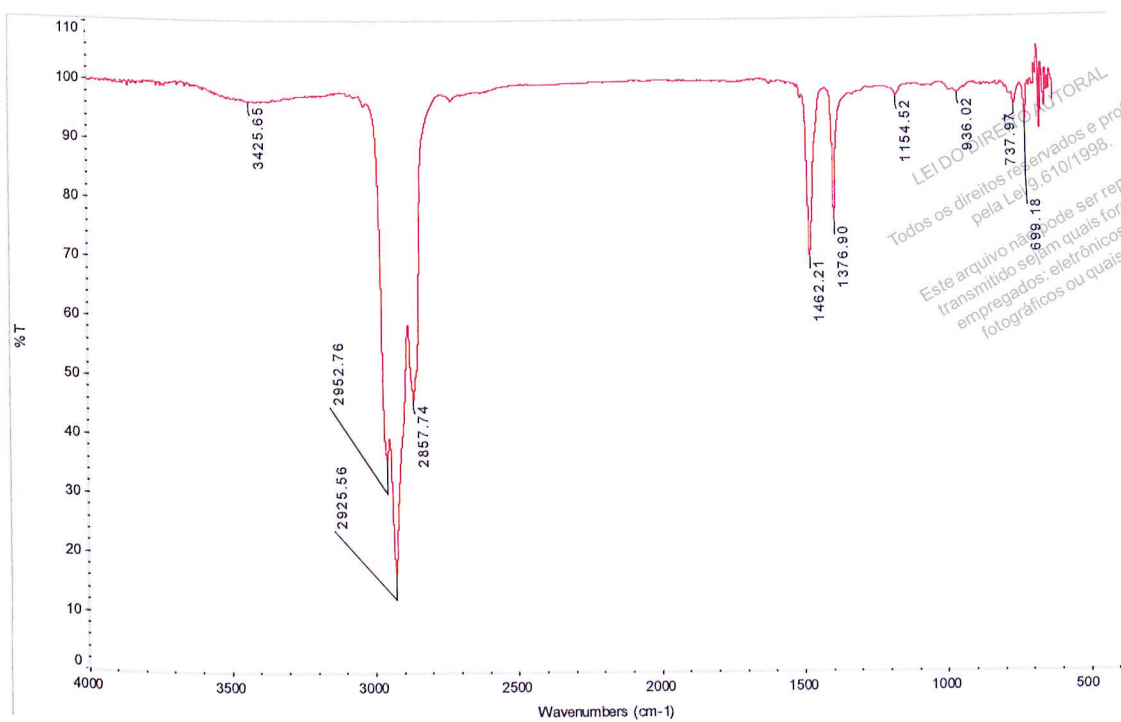


Figura 38: Espectro FTIR para o A5.

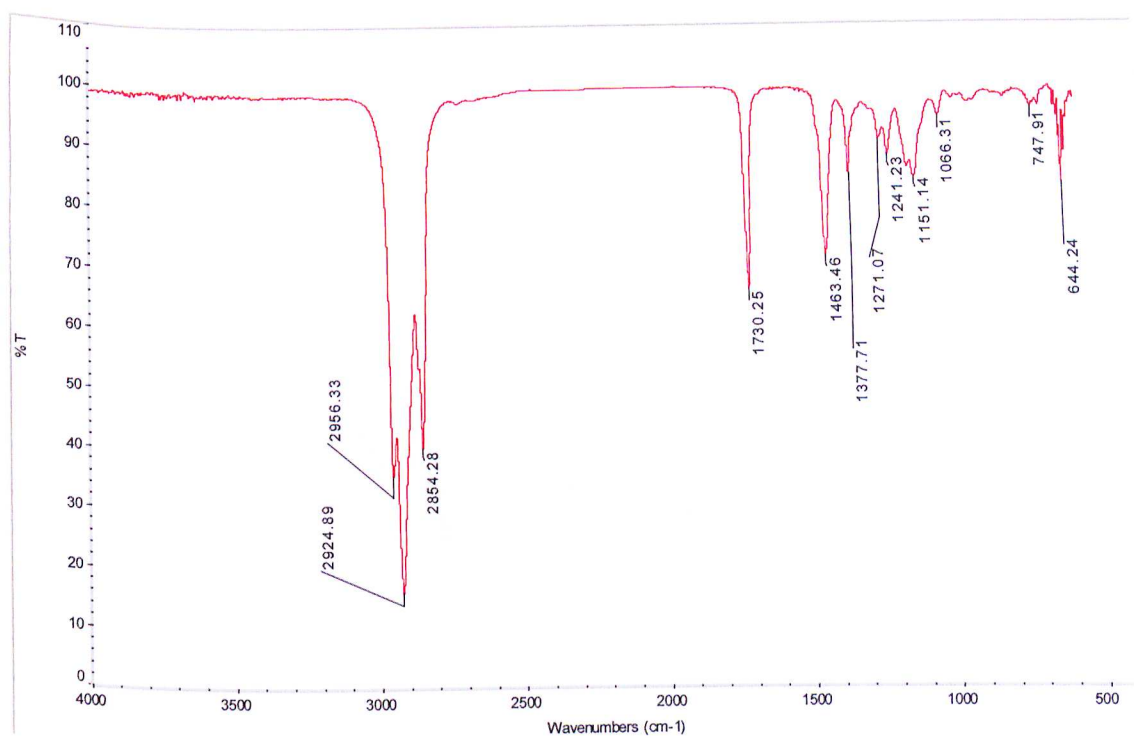


Figura 39: Espectro FTIR para o B1.

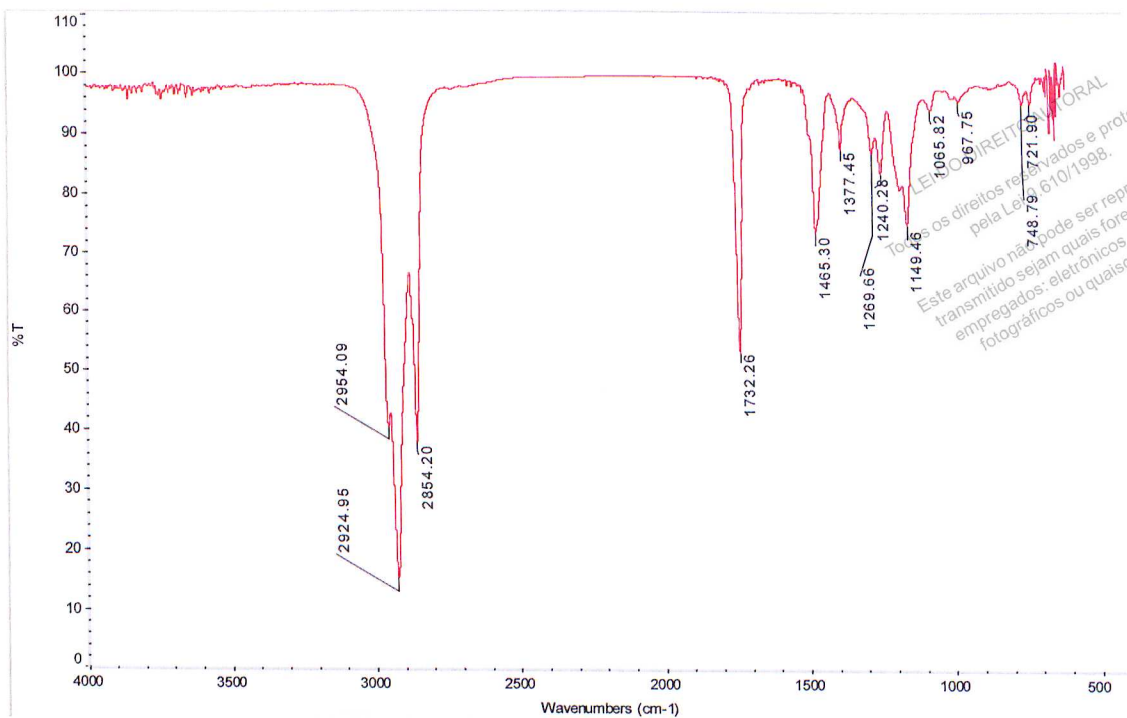


Figura 40: Espectro FTIR para o B2.

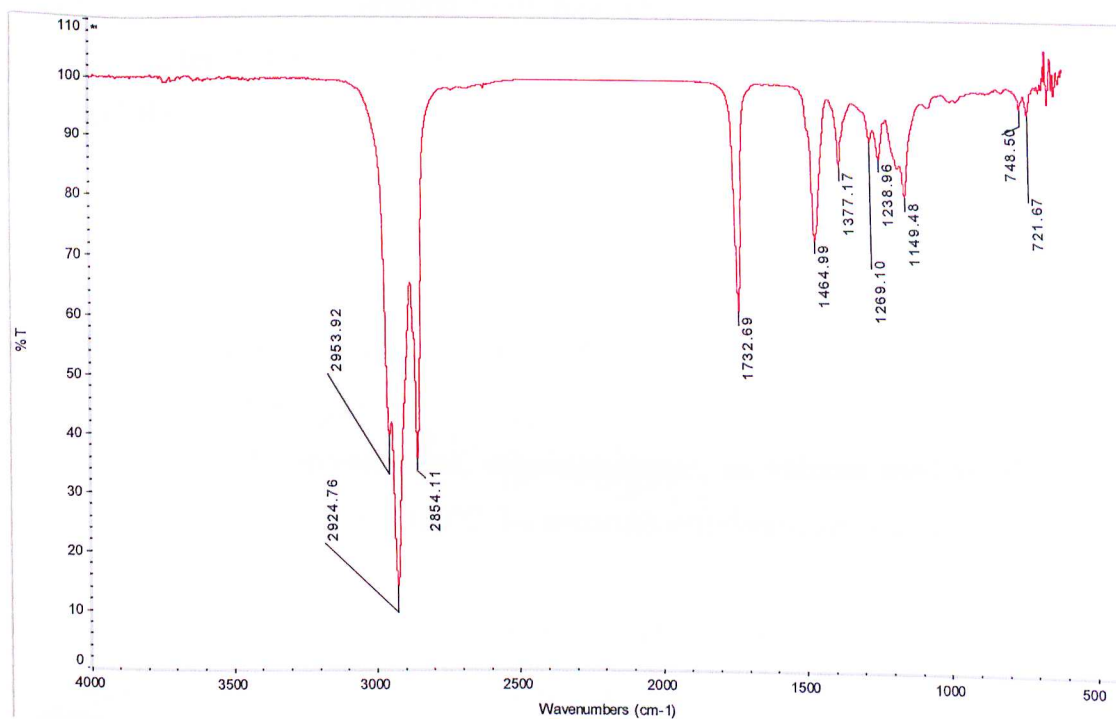


Figura 41: Espectro FTIR para o B3.

Nos espectros relativos aos aditivos da série A pode-se observar bandas de absorção entre 3100 e 3000 cm^{-1} , características do estiramento (C-H) do anel aromático e entre 3000 e 2800 cm^{-1} , bandas características do estiramento (C-H) assimétrico e simétrico dos grupos CH_3 , CH_2 e CH . A banda de absorção referente ao estiramento (C=C) do anel aromático foi observada em 1601 cm^{-1} . Às bandas de absorção entre 1500 e 1300 cm^{-1} atribuiu-se a deformação angular simétrica (C-H) dos grupos CH_3 , CH_2 e CH e em 749 e 699 cm^{-1} foram observadas as bandas referentes à deformação angular fora do plano do anel aromático.

Para os MIVs da série B foi possível identificar as bandas de absorção características do estiramento (C-H) assimétrico e simétrico dos grupos CH_3 , CH_2 e CH , entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} . Em 1730 cm^{-1} observou-se a banda referente ao estiramento (C=O) em éster. As bandas características da deformação angular simétrica (C-H) dos grupos CH_3 , CH_2 e CH foram observada entre 1500 e 1300 cm^{-1} . Foram identificadas, também, as seguintes bandas de absorção: em 1271 cm^{-1} característica da deformação axial (C-O); entre 1250 e 1100 cm^{-1} características da deformação angular (C-H) fora do plano; em 1066 cm^{-1} característica da deformação angular (C-C) e entre 800 e 600 cm^{-1} características da deformação angular fora do plano (C-H). As principais bandas de absorção no infravermelho características dos polímeros derivados dos poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado e poli(metacrilato de alquila) foram verificadas, conforme esperado (STANCIU, 2009).

5.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA E DO IV

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados, respectivamente, os valores médios obtidos para a viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C das amostras estudadas, analisadas em duplicata.

Tabela 8: Viscosidade cinemática média a 40°C para óleos parafínicos puros e aditivados.

Concentração do aditivo	PNL + A2 ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	PNL + A5 ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	PNM + A2 ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	PNM + A5 ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
0,0%	30,27	30,27	52,58	52,58
1,0%	79,75	91,66	125,80	132,10
2,0%	203,90	257,20	341,60	434,90
4,0%	858,40	1207,00	1415,00	2026,00

* PNL: Óleo parafínico neutro leve; PNM: Óleo parafínico neutro médio. Desvio padrão ± 2 .

Tabela 9: Viscosidade cinemática média a 100°C para óleos parafínicos puros e aditivados.

Concentração do aditivo	PNL + A2 (mm ² .s ⁻¹)	PNL + A5 (mm ² .s ⁻¹)	PNM + A2 (mm ² .s ⁻¹)	PNM + A5 (mm ² .s ⁻¹)
0,0%	5,21	5,21	7,30	7,30
1,0%	12,45	14,20	15,92	16,73
2,0%	28,65	35,47	38,85	48,51
4,0%	99,78	137,20	136,30	187,10

* PNL: Óleo parafínico neutro leve; PNM: Óleo parafínico neutro médio. Desvio padrão ± 2.

Como pode ser notado, o PNM possui valores de viscosidade a 40°C e 100°C superiores aos do PNL, estando de acordo com as especificações para esses produtos (WANDERLEY, 2002).

Os ensaios de viscosidade das amostras dos óleos minerais neutro leve e neutro médio a 4% de MIV apresentaram desvios-padrão muito elevados, comprometendo a confiabilidade da medida. Atribui-se esta variação à elevada viscosidade das amostras e a consequente dificuldade na leitura dos valores da mesma, considerando a técnica utilizada. Assim sendo, os referidos dados foram desprezados nas análises do índice de viscosidade.

Na Figura 42 (a e b) são mostradas as curvas de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C versus concentração dos MIVs.

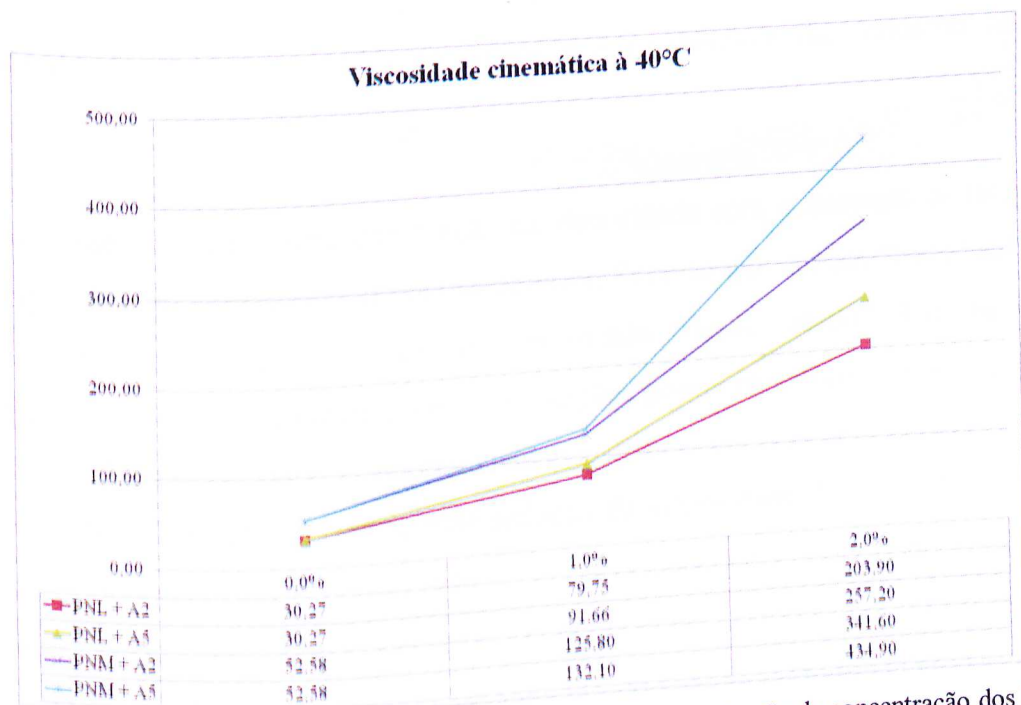


Figura 42 (a): Viscosidade cinemática média das amostras a 40°C em função da concentração dos MIVs.

Desvio padrão ± 2.

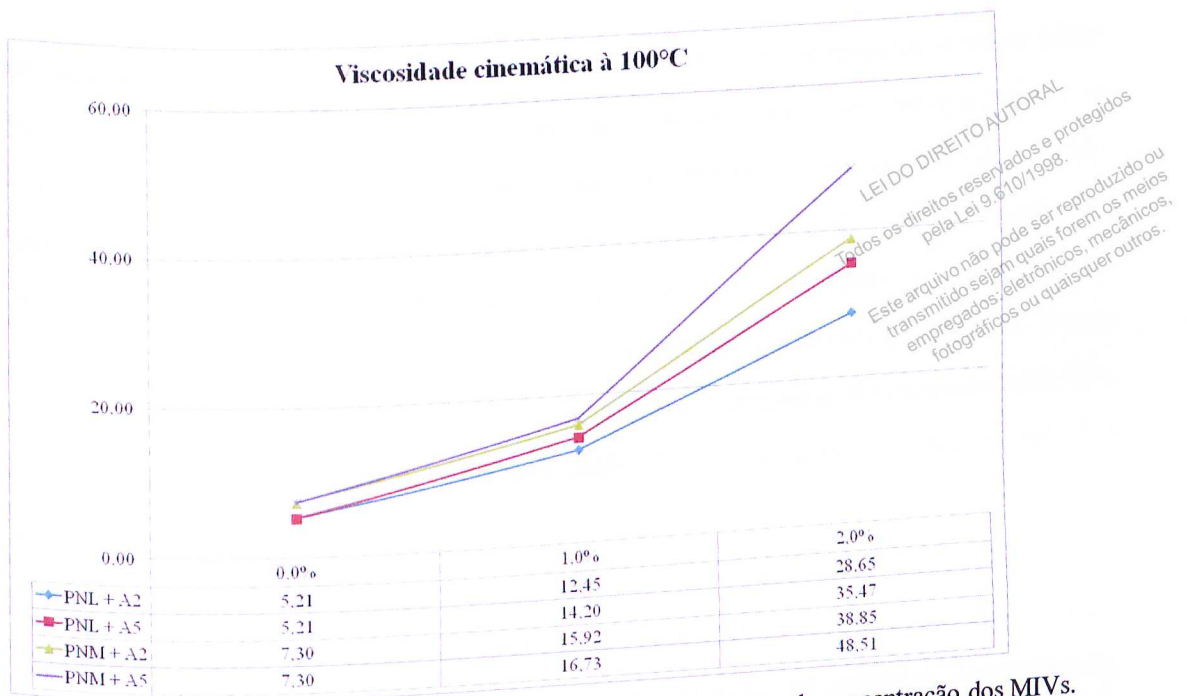


Figura 42 (b): Viscosidade cinemática média das amostras a 100°C em função da concentração dos MIVs.
 Desvio padrão ± 2 .

Pela análise da Figura 42 (a e b), verifica-se um aumento da viscosidade com o aumento da concentração do MIV. Conforme citado por TEIXEIRA (1994), a viscosidade de uma solução polimérica depende do tamanho das cadeias dos polímeros, da extensão de suas interações intra e intermoleculares, da extensão das interações entre as moléculas do polímero e do solvente, da concentração do polímero e da natureza do solvente. No presente caso, constata-se que, tanto o PNL como o PNM são “bons” solventes para os aditivos A2 e A5, devido à facilidade de dissolução dos MIVs nos óleos e à estabilidade das amostras aditivadas, observada ao longo do tempo.

Adicionalmente, verifica-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. Este comportamento corrobora a afirmativa anterior. Sabe-se que em um “bom” solvente, as cadeias poliméricas já se encontram 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 conseqüente redução da viscosidade. No caso de um solvente “pobre”, 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.

Nas concentrações estudadas para os dois tipos de óleo, o MIV A5 apresentou o maior efeito espessante. É sabido que nos copolímeros de estireno-isopreno hidrogenados, as macromoléculas estão associadas por meio dos blocos de estireno, e que em solução não são muito bem solvatadas pelo óleo, formando uma espécie de rede ("loose network") (COUTINHO & TEIXEIRA, 1993). O efeito da formação da rede se traduz no espessamento do óleo, sendo este tanto maior quanto maior for a proporção de blocos de estireno. Dessa maneira, é possível inferir que a diferença encontrada na capacidade de espessamento dos óleos esteja associada a diferenças na estrutura molecular do polímero, no que se refere à quantidade de blocos de estireno.

Pode ser observada, ainda, nas curvas mostradas na Figura 42 (a e b), a existência de duas inclinações distintas e crescentes à medida que a concentração do polímero é aumentada, evidenciando a dependência cada vez maior da viscosidade da mistura com a quantidade de MIV adicionado.

A partir dos dados de viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C foram calculados os índices de viscosidade das amostras, mostrados na Tabela 10, a seguir.

Tabela 10: Índice de viscosidade médio para os óleos parafínicos neutro leve e neutro médio puros e aditivados.

Concentração de MIV	PNL + A2	PNL + A5	PNM + A2	PNM + A5
0,0%	102	102	98	98
1,0%	154	160	134	137
2,0%	180	187	164	172

* PNL: Óleo parafínico neutro leve; PNM: Óleo parafínico neutro médio. Desvio padrão ± 2 .

Os índices de viscosidade obtidos para os PNL e PNM estão de acordo com os valores esperados para os óleos lubrificantes (petróleo parafínico), C₂₄ a C₅₀, desparafinado, desaromatizado por solvente e hidrogenado (SILVA, 2011; WANDERLEY, 2002).

A Figura 43 mostra a variação do IV com a concentração para as amostras estudadas.

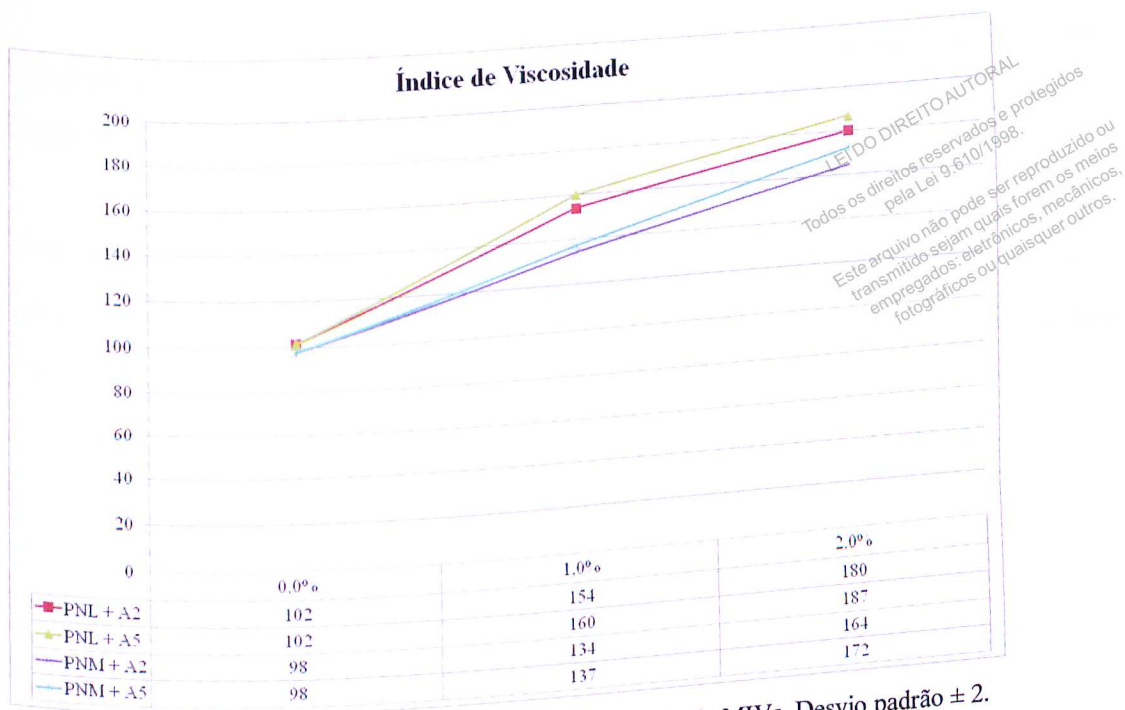


Figura 43: Índice de viscosidade em função da concentração de MIVs. Desvio padrão ± 2 .

Pela análise da Figura 43, observa-se que, para todas as concentrações estudadas, nos dois tipos de óleo, houve um aumento no valor do IV com o aumento da concentração do aditivo, conforme esperado para MIVs comerciais.

De acordo com STRATE e STRUGLINSKI (1989), quando o polímero é adicionado em pequenas concentrações no óleo parafínico, geralmente em torno de 0,5 a 2% em massa, dificilmente ele afeta a relação viscosidade/temperatura do óleo parafínico, exceto quando ocorre alguma forte interação ou mudança de fase. No entanto, conforme pode ser visto nas Figuras 42 (a e b) e Figura 43, a adição dos MIVs contribuiu para o aumento da viscosidade do óleo parafínico tanto a baixas quanto a altas temperaturas, podendo-se inferir uma forte interação entre os MIVs e os óleos para os sistemas estudados.

Segundo JUKIĆ *et al.* (2005), os óleos lubrificantes aditivados com copolímeros de OCP e de PAMA apresentam menor variação da viscosidade com o aumento da temperatura quando comparados ao óleo parafínico puro. O IV dos óleos aditivados foram maiores que 140, chegando a um valor máximo de 154 quando adicionado 2% de PAMA.

JUKIĆ *et al.* (2007) estudaram o efeito do aumento do índice de viscosidade de óleo parafínico aditivado com terpolímeros de metacrilato de estireno/dodecil e octadecil

metacrilato e observaram que todos os sistemas terpolímero / óleo de parafínico mineral, com concentração 5% em massa, apresentaram IV maior que 150.

No presente caso, foram verificados aumentos significativos nos IVs, principalmente em PNL, atingindo valores elevados para óleos aditivados a 1 e 2%. Nota-se que os aditivos A2 e A5 têm um melhor desempenho como MIV quando solubilizados em óleo parafínico neutro leve.

Dentre os dois MIV's estudados, o desempenho do A5 se mostrou superior ao do A2, possibilitando a utilização de uma menor quantidade desse aditivo para um mesmo IV arbitrado.

5.4 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

De acordo com a literatura (TEIXEIRA, 1994), uma formulação de óleo lubrificante automotivo pode apresentar cerca de 1 a 4%, em massa, de polímeros. Com base nessa referência, optou-se por iniciar o estudo do comportamento reológico das amostras de PNL e PNM aditivados com 2% e 4% de A2 e A5. A análise do comportamento reológico das amostras com 0,5% e 1% dos referidos aditivos está sendo efetuada pela equipe do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) e já se encontra em fase final.

5.4.1 Determinação da região de viscoelasticidade linear

A região de viscoelasticidade linear foi determinada por testes oscilatórios de varredura de tensão. Segundo SCHRAMM (2006), nesta região é necessário que a tensão aplicada conduza a uma resposta de deformação proporcional. A mudança nas condições de teste, por exemplo, modificando intensamente a tensão, conduzindo a deformações não proporcionais, produz dados de elasticidade e viscosidade que serão bastante influenciados pelos parâmetros de teste escolhidos. O tamanho da sua faixa é um indicativo da tolerância do material à deformação até o rompimento de sua estrutura.

A determinação da região de viscoelasticidade linear é importante para execução dos testes de rampa de temperatura. Na Figura 44 são mostradas as curvas do módulo complexo (G^*) em

função da tensão para os óleos parafínicos neutro leve e neutro médio puros e aditivados. As amostras de PNL e PNM aditivadas com A2 e A5 a diferentes concentrações apresentaram uma significativa faixa de viscoelasticidade linear, possibilitando inferir que os mesmos possuem boa estabilidade à deformação até o rompimento da sua estrutura.

Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sem que sejam os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

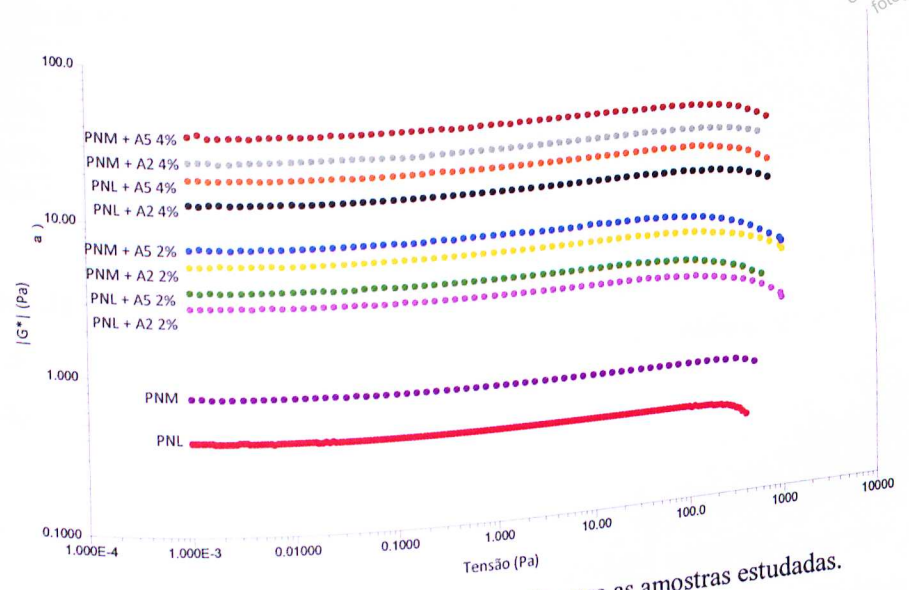


Figura 44: Curva G^* em função da tensão para as amostras estudadas.

Na Figura 44 é mostrada uma curva típica dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da tensão, obtida no ensaio de varredura de tensão. O mesmo comportamento foi verificado para as outras amostras analisadas, cujas curvas são mostradas no Anexo II. É possível notar, pela análise da Figura 45, somente a existência do módulo viscoso. Esse comportamento pode ser justificado considerando-se a grande quantidade de óleo presente nas amostras relativamente à quantidade de polímero adicionado.

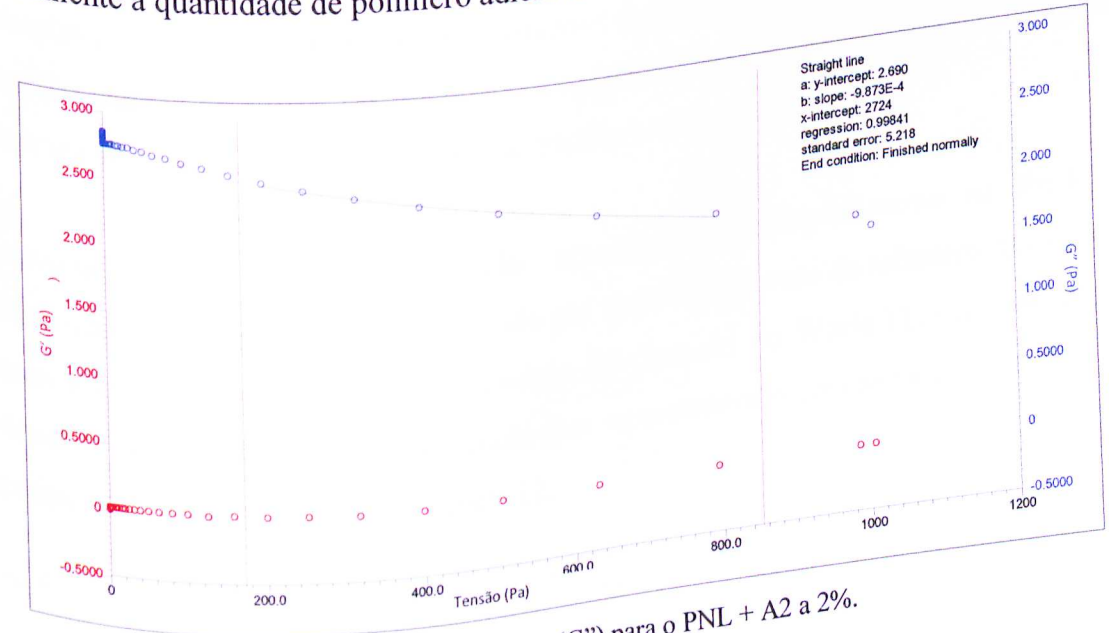


Figura 45: Curva (G') e (G'') para o PNL + A2 a 2%.

Na Tabela 11 são mostrados os valores médios de G^* , obtidos a partir das curvas do anexo II (intercepto Y), para as amostras estudadas.

Tabela 11: Valores de G^* para as amostras estudadas.

Concentração de MIV	PNL + A2	PNL + A5	PNM + A2	PNM + A5
0,0%	0,4	0,4	0,7	0,7
2,0%	3	4	5	7
4,0%	12	18	23	33

* Desvio padrão ± 2 .

Pela análise da Tabela 11, é possível verificar a influência dos polímeros no módulo complexo ao se comparar o aumento significativo nos valores de G^* em função das concentrações dos aditivos.

Adicionalmente, verifica-se que, independentemente do tipo de óleo parafínico utilizado, a uma mesma concentração de polímero, o valor do módulo complexo é maior para amostras aditivadas com A5 do que para amostras com A2. Esse resultado corrobora os dados de viscosidade obtidos anteriormente, evidenciando mais uma vez, que o MIV A5 possui maior efeito espessante para óleos parafínicos estudados.

5.4.2 Teste de fluxo

As curvas de fluxo para as amostras analisadas de óleo parafínico neutro leve e neutro médio aditivadas com MIVs a diferentes concentrações são apresentadas no Anexo III. A partir dos dados das curvas de fluxo, foi possível identificar o tipo de comportamento reológico das amostras e obter o modelo matemático que melhor o representa.

Observa-se que as amostras analisadas apresentaram comportamento de fluido não-Newtoniano e o modelo matemático, obtido por meio do software do reômetro, que melhor se ajustou a este comportamento foi o modelo de Ostwald de Waele (Lei de Potência). Os parâmetros do modelo da Lei de Potência que representam o comportamento reológico das amostras analisadas encontram-se Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros obtidos do modelo matemático da Lei de Potência para as amostras analisadas.

Amostras	Parâmetros			Fator de ajuste
	b: viscosidade (Pa.s)	c: índice da Lei de Potência	Erro padrão	
PNL	0,07371	0,9640	3,3280	3,32809
PNL + A2 2%	0,58230	0,9325	3,4800	3,47999
PNL + A2 4%	2,21100	0,9619	2,5190	2,51940
PNL + A5 2%	1,04300	0,8651	6,5320	6,53175
PNL + A5 4%	4,50600	0,8649	8,1980	8,19813
PNM	0,12230	0,9858	1,1560	1,15578
PNM + A2 2%	1,40400	0,8810	6,1090	6,10924
PNM + A2 4%	6,53100	0,8434	8,9170	8,91724
PNM + A5 2%	4,41600	0,7055	16,7900	16,78880
PNM + A5 4%	5,68800	0,9587	2,9230	2,92332

* Desvio padrão ± 2 .

Pode ser verificado na tabela acima que os índices da Lei de Potência foram menores que 1, estando de acordo com o esperado para fluidos pseudoplásticos.

A partir das curvas de fluxo foi possível obter as respectivas curvas de viscosidade, conforme apresentado nas Figuras 46 e 47. Observa-se que a viscosidade das amostras permanece constante a baixos valores de tensão de cisalhamento, decrescendo com o aumento desta.

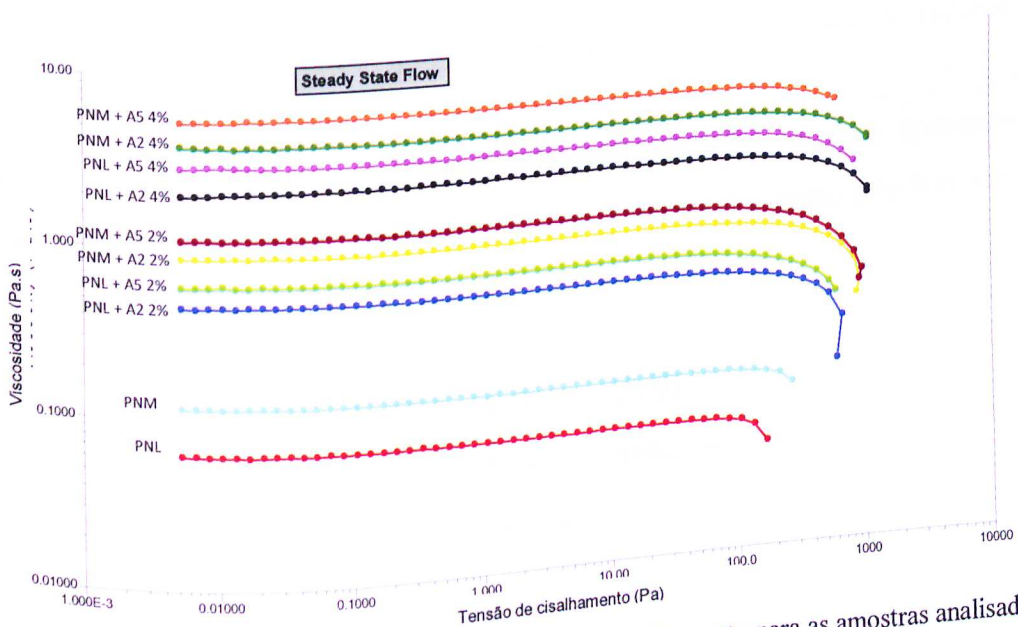
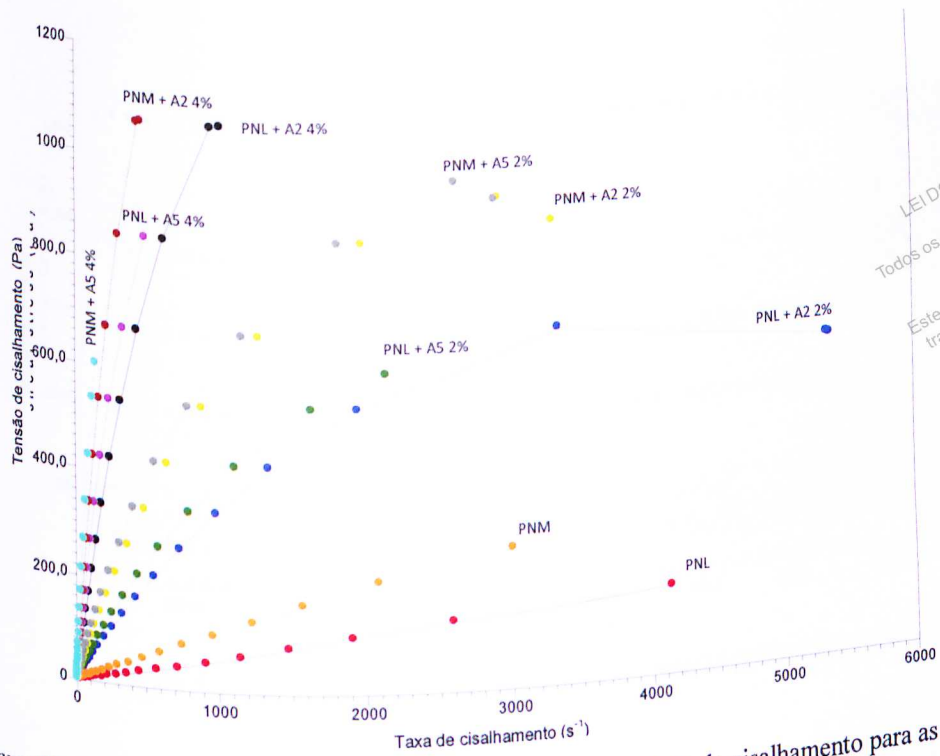


Figura 46: Curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento para as amostras analisadas.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura 47: Curvas de fluxo para tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento para as amostras analisadas.

Esse 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 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.

Na Figura 48, têm-se as curvas de viscosidade em função do tempo, onde se observa uma redução do valor da viscosidade ao final do experimento, evidenciando, mais uma vez, o comportamento não-Newtoniano das amostras analisadas.

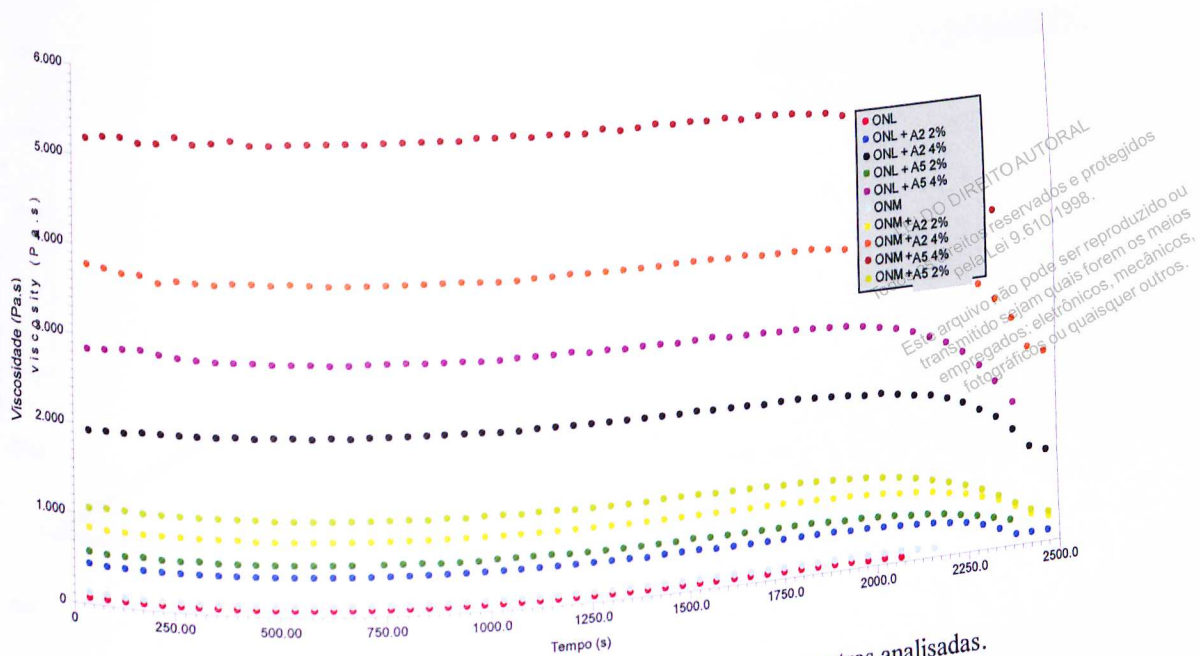


Figura 48: Curvas de viscosidade em função do tempo para as amostras analisadas.

5.4.3 Testes de fluência e recuperação (Creep/Recovery)

A partir do teste de Creep/Recovery, foram obtidos gráficos de compliancia - razão entre a deformação e a tensão - das amostras analisadas. Nas Figuras 49 e 50 são apresentadas, respectivamente, as curvas de compliancia para amostras de óleo parafínico neutro leve e neutro médio puros e aditivados a tensões de 1 e 10 Pa. Como pode-se observar, a compliancia é independente da tensão aplicada, conforme esperado para a região de viscoelasticidade linear.

Adicionalmente é possível notar que um aumento na concentração do aditivo (tanto para o A2 como para o A5), para um mesmo valor de tempo, acarreta uma diminuição no valor da compliancia. Esse comportamento pode ser explicado pela presença do polímero que, mesmo a baixas concentrações, oferece maior resistência à deformação para uma tensão aplicada. A diferença de comportamento entre os sistemas fica ainda mais evidente quando se compara os valores da compliancia dos óleos aditivados com os dos óleos puros, para um mesmo valor arbitrário de tempo.

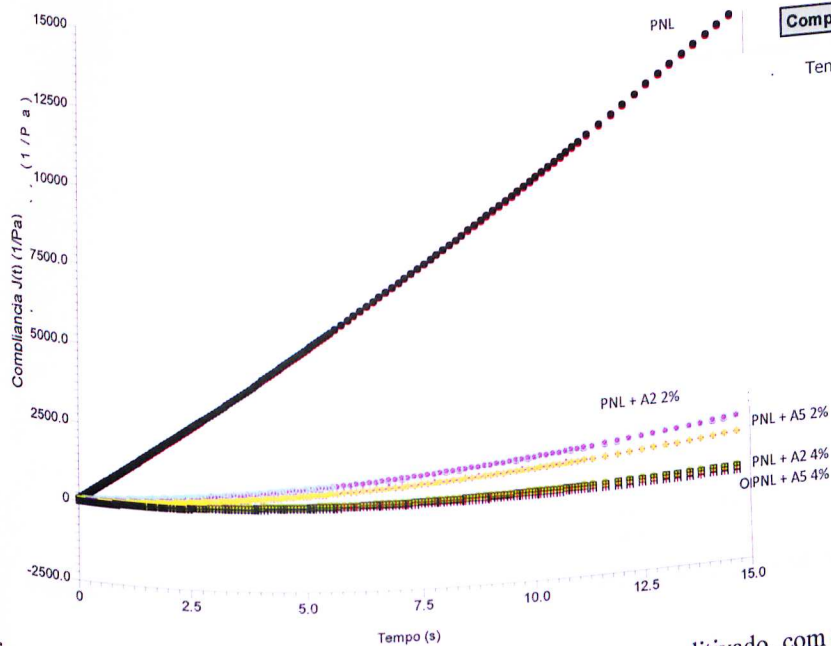


Figura 49: Curvas de compliância para amostras de PNL puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.

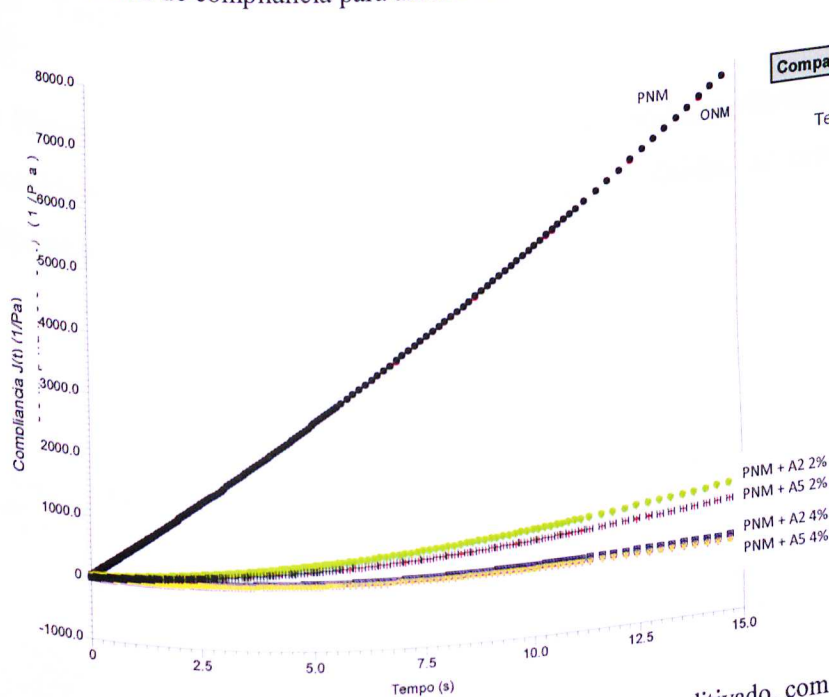
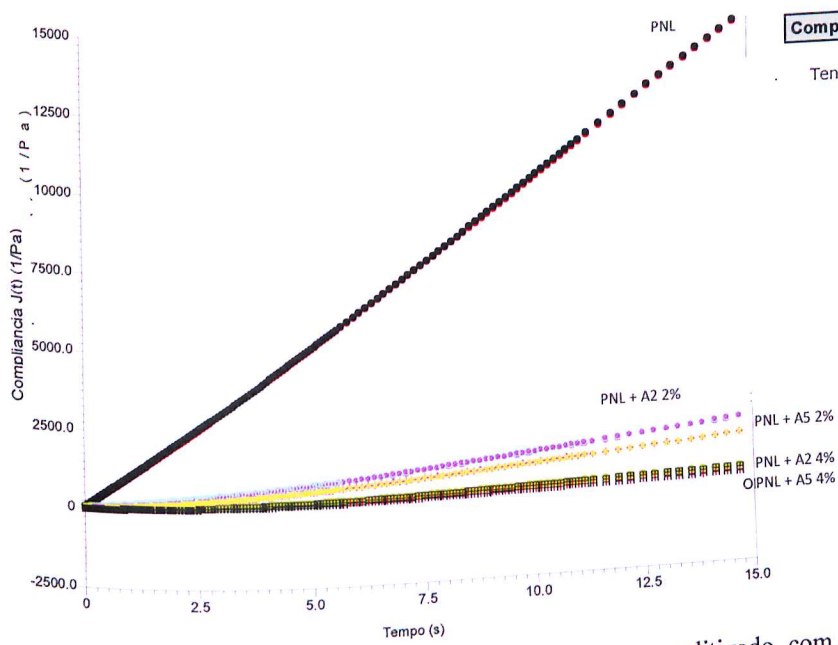


Figura 50: Curvas de compliância para amostras de PNM puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.

Representando a resposta de deformação como função do tempo, a curva de deformação mostrou um rápido crescimento, seguido de um patamar. Este comportamento é típico de materiais que não apresentaram a componente elástica. Ao se retirar a tensão, a deformação se manteve constante e irreversível, conforme pode ser visto na curva para o sistema PNL com A2 a 2%, mostrada na Figura 51. Todos os demais sistemas estudados apresentaram o mesmo comportamento (curvas mostradas no Anexo IV).



LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

Figura 49: Curvas de compliança para amostras de PNL puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.

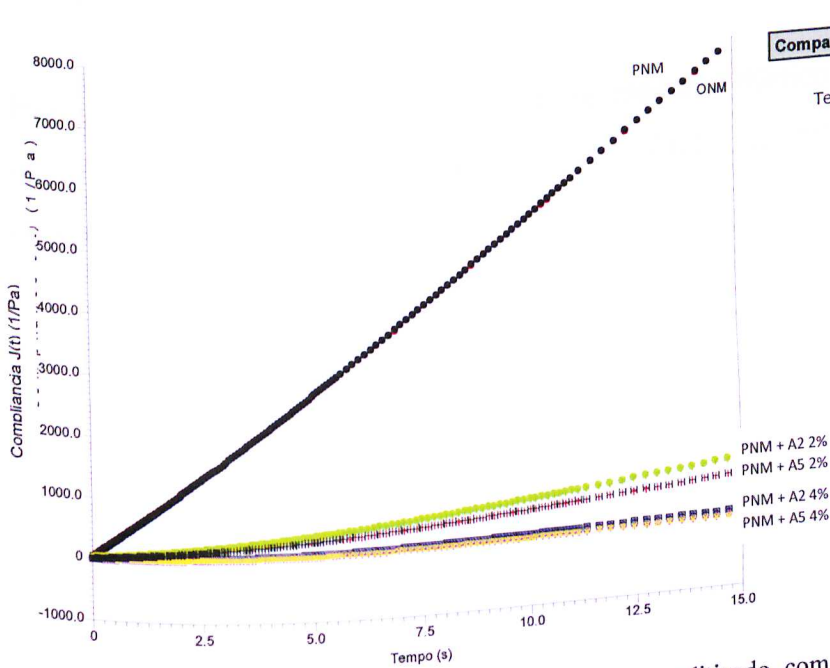


Figura 50: Curvas de compliança para amostras de PNM puro e aditivado, com aplicação de tensão de 1 e 10 Pa.

Representando a resposta de deformação como função do tempo, a curva de deformação mostrou um rápido crescimento, seguido de um patamar. Este comportamento é típico de materiais que não apresentaram a componente elástica. Ao se retirar a tensão, a deformação se manteve constante e irreversível, conforme pode ser visto na curva para o sistema PNL com A2 a 2%, mostrada na Figura 51. Todos os demais sistemas estudados apresentaram o mesmo comportamento (curvas mostradas no Anexo IV).

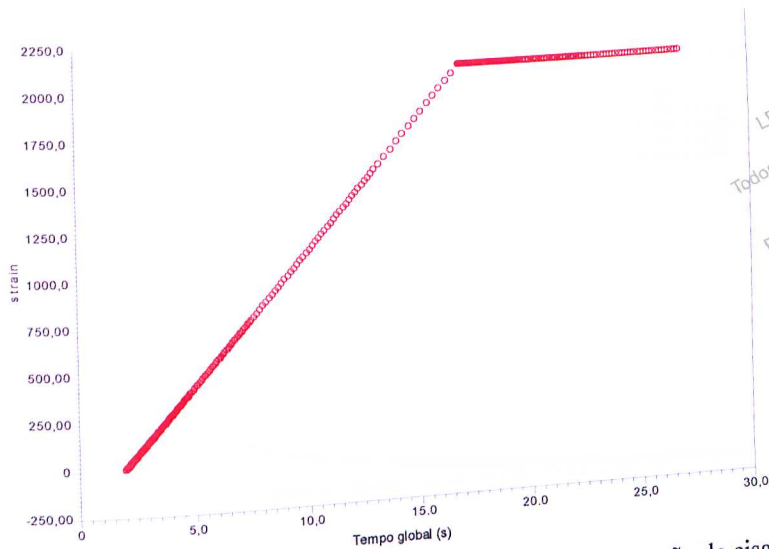


Figura 51: Curva de deformação versus tempo para PNL + A2 a 2%, com tensão de cisalhamento 1 Pa.

5.4.4 Testes oscilatórios de rampa de temperatura

Na Figura 52 é mostrada uma curva típica dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e da viscosidade complexa (η^*) em função do tempo, obtidos no teste oscilatório de rampa de temperatura.

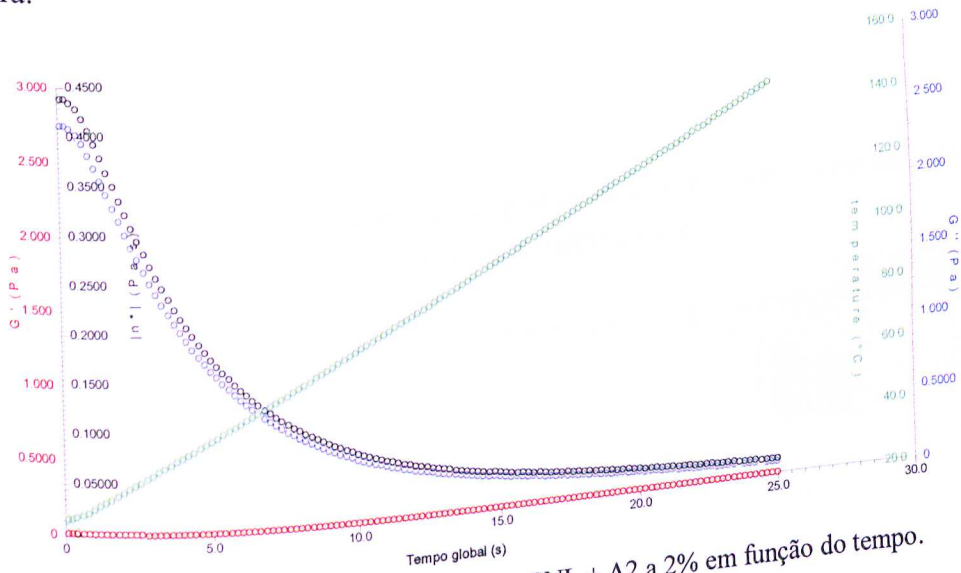


Figura 52: Curva de (G'), (G'') e (η^*) para PNL + A2 a 2% em função do tempo.

Observa-se pela Figura 52, a existência somente do efeito viscoso, resultado que corrobora aqueles obtidos por meio dos ensaios de varredura de tensão. Comportamento semelhante foi verificado para as outras amostras analisadas, cujas curvas são mostradas no Anexo V.

As Figuras 53 (a e b) e 54 (a e b) mostram a dependência da viscosidade complexa com a temperatura para as amostras estudadas.

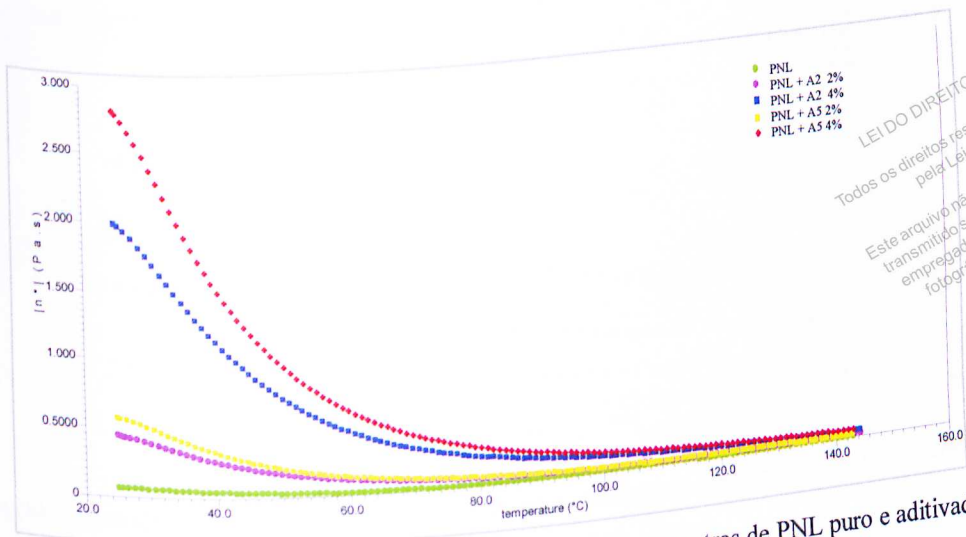


Figura 53 (a): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNL puro e aditivado.

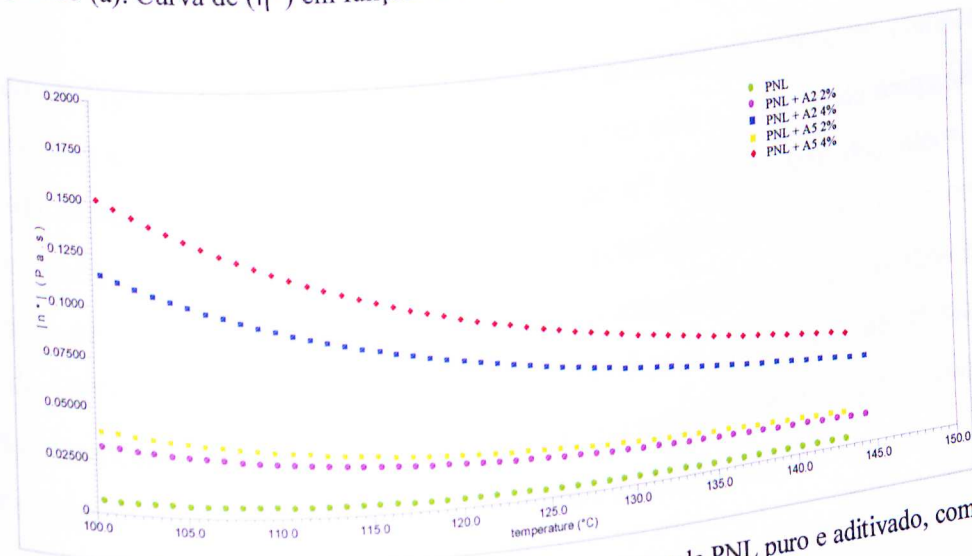


Figura 53 (b): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNL puro e aditivado, com ênfase na faixa de temperatura de 100°C a 150°C.

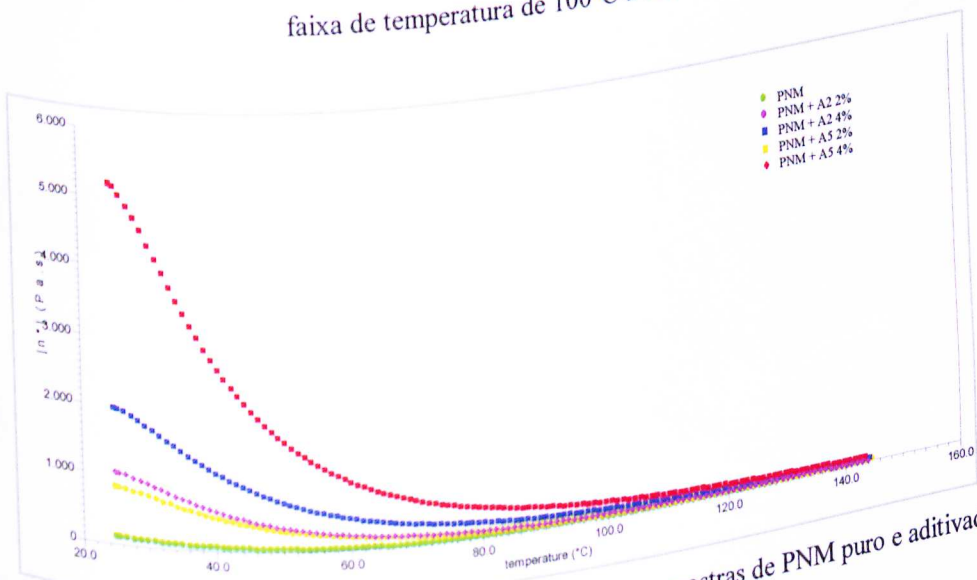


Figura 54 (a): Curva de (η^*) em função da temperatura para amostras de PNM puro e aditivado.

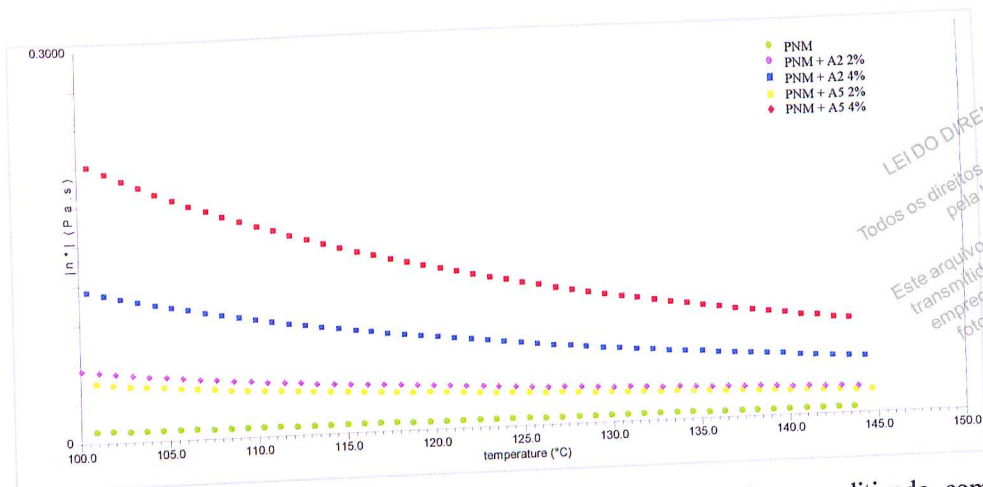


Figura 54 (b): Curva de η^* em função da temperatura para amostras de PNM puro e aditivado, com ênfase na faixa de temperatura de 100°C a 150°C.

Analisando as Figuras 53 (a e b) verifica-se que as amostras apresentaram comportamento semelhante para a dependência da viscosidade complexa com a variação de temperatura. Um aumento da temperatura provocou uma redução de η^* das amostras dos óleos minerais parafínicos neutro leve e neutro médio aditivados, principalmente em amostras com maior concentração de aditivo. Ao se observar em detalhe o comportamento das amostras estudadas na faixa de 100°C a 150°C - Figuras 54 (a e b) - verifica-se que o valor de η^* manteve-se, para todas as concentrações de polímeros estudadas, no intervalo de temperatura considerado, em valores superiores aos dos óleos puros, atestando a eficácia dos aditivos da série A como MIVs.

6 CONCLUSÕES

- Por meio das análises termogravimétricas foi possível observar que tanto os MIVs da série A, à base de poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado, quanto os da série B, à base de poli(metacrilato de alquila), apresentaram boa estabilidade térmica, mostrando-se adequados para serem utilizados em motores automotivos, cuja temperatura de trabalho se situa em torno de 90°C a 150°C.
- Análises por FTIR permitiram a identificação das principais bandas de absorção características dos polímeros derivados dos poli(estireno-co-isopreno) hidrogenados (série A), e dos poli(metacrilatos de alquila), série B.
- A viscosidade cinemática dos óleos minerais parafínicos aditivados com A2 e A5, aumentou progressivamente com o aumento da concentração dos MIVs. O maior efeito espessante foi verificado para o A5, efeito esse atribuído à diferenças na estrutura molecular do polímero, em especial ao número de blocos de estireno presentes.
- A viscosidade das amostras diminuiu com o aumento da temperatura de 40°C para 100°C, corroborando a observação inicial de que tanto o PNL como o PNM são "bons" solventes para os aditivos A2 e A5.
- Para todas as concentrações estudadas de A2 e A5 em PNL e em PNM, houve um aumento significativo no valor do índice de viscosidade (IV) dos óleos aditivados relativamente ao óleo puro.
- Adicionalmente, foi possível verificar que os aditivos A2 e A5 têm um melhor desempenho como MIV quando solubilizados em PNL, apresentando, neste caso, um maior valor de IV.
- As amostras de PNL e PNM aditivadas com A2 e A5 a diferentes concentrações apresentaram boa estabilidade à deformação até o rompimento da sua estrutura, evidenciada pela ampla faixa de viscoelasticidade linear verificada.

- Por meio de ensaios de varredura de tensão, verificou-se a predominância do módulo viscoso sobre o módulo elástico, sendo esse comportamento justificado pela a grande quantidade de óleo presente nas amostras relativamente à quantidade de polímero adicionado. Observou-se que, independentemente do tipo de óleo parafínico utilizado, a uma mesma concentração de polímero, o valor do módulo complexo é maior para amostras aditivadas com A5, evidenciando sua maior capacidade como agente espessante.
- Por meio de testes de fluxo, observou-se que as amostras analisadas de PNL e PNM aditivados com A2 e A5 a diferentes concentrações apresentaram comportamento não-Newtoniano. As curvas de fluxo obtidas melhor se ajustaram ao modelo de Ostwald de Waele (Lei de Potência).
- A partir do teste de fluência e recuperação foi possível verificar que um aumento na concentração do aditivo, para um mesmo valor de tempo, acarretou uma diminuição no valor da compliancia. Esse comportamento foi atribuído à presença do polímero que, mesmo a baixas concentrações, oferece maior resistência à deformação para uma tensão aplicada.
- As curvas obtidas nos testes oscilatórios de rampa de temperatura mostraram uma predominância do efeito viscoso sobre o elástico para as amostras aditivadas, corroborando os resultados obtidos nos ensaios de varredura de tensão para determinação da região de viscoelasticidade linear.
- A viscosidade complexa (η^*) das amostras dos PNL e PNM aditivados diminuiu com o aumento da temperatura, principalmente em amostras com maior concentração de aditivo. Entretanto, manteve-se, para todas as concentrações de polímeros estudadas, no intervalo de temperatura considerado, em valores superiores aos dos óleos puros, atestando a eficácia dos aditivos da série A como MIVs.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHMEDOV, A. I.; GASANOVA, E. I.; GAMIDOVA, D. Sh.; ISAKOV, E. I. Viscosity Additives to Lubricating Oils, Based on Alkyl Methacrylates and Alkyl Monomers. **Russian Journal of Applied Chemistry**, vol. 80, n° 8, p. 1441-1442, 2007.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; FONSECA, V. M. Efeito da degradação em motor automotivo nas propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais sintéticos. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005.

BARROS, G. **Mercado e Economia**. Acesso em Outubro de 2010, 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/>

BONDI, A. Physical chemistry of lubricating oils. **J. Chem. Educ.**, vol. 29, n° 2, p. 107, 1952.

BORIN, A. Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle da qualidade de lubrificantes. **Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química**. Campinas: UNICAMP: Programa de Pós-Graduação em Química, 2003.

BRETAS, R.E.S; D'ÁVILA, M.A **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2000.

CARNEIRO, E. A.; LOPES, A. A. S.; FILHO, J. J. H.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B. Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fonte natural e renovável. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005.

CARRETEIRO, R.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

COATES J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

COUTINHO, F. M. B. & TEIXEIRA, S. C. S. Polymer Used as Viscosity Index Improvers: A Comparative Study. **Polymer Testing**, Vol. 12, p.415-422, 1993.

COVITCH, M. J.; WEISS, J.; KREUTZER, I. M. Low-Temperature Rheology of Engine Lubricants Subjected to Mechanical Shear: Viscosity Modifier Effects. **Lubrication Science**, DOI: 10.1002/lis.3010110403, vol. 11, n° 4, p. 337-364, 1999.

DIMITRAKIS, B. Not too thick, not too thin. What viscosity index improvers can do for ATFs. **Lubes'n'Greases**, n° 10, 1-5, 2008.

EIRICH, F. R. **Rheology : Theory and Applications**, New York, Academic Press, vol. 1, 1956.

ERBETTA, C. Síntese e caracterização do copolímero PLGA visando sua aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos. **Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia Química**. Belo Horizonte: UFMG, 2010.

FARZALIEV, V. M.; DZHAVADOVA, A. A.; AZIMOV, E. V.; MAMEDKERIMOVA, S. B.; BABASHLY, A. A. Rheological properties of lubricants for diesel engines. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, vol. 44, n° 5, p. 334-338, 2008.

FIELDS, J.; OHIO, D. **United States Patent, N° 2,992,987**, 1961.

GABILLET, P.; WILLEMIN, C.; CHAUVEL, B. **United States Patent, N° 5,108,635**, 1992.

GRAESSLEY, W. The Entanglement Concept in Polymer Rheology. **Advances in Polymer Science**, vol. 16, p. 1-179, 1974.

HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of Fluid Film Lubrication**. Second Edition. Marcel Dekker, Inc., 2004.

LEIDO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sem a autorização dos meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

HORNE, W. L. V. Polymethacrylates as viscosity index improvers and pour point depressants. **Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications)**, vol. 41, nº 5, p. 952-959, 1949.

HSU, S. Nano-lubrication: concept and design. **Tribology International**, vol. 37, nº 7, p. 537-545, 2004.

Índice de Viscosidade. (s.d.). Acesso em Setembro de 2010, disponível em Lubes em Foco: <http://www.lubes.com.br/revista/ed07n04.html>

JUKIĆ, A.; TOMAŠEK, L. J.; JANOVIĆ, Z. Polyolefine and poly(alkyl methacrylate) mixed additives as mineral lubricant oil rheology modifiers. **Lubrication Science**, vol. 17, nº 4, p. 431-449, 2005.

JUKIĆ, A.; ROGOŠIĆ, M.; JANOVIĆ, Z. Miscibility and interactions of polystyrene/polyolefine and polystyrene/poly(n-alkyl methacrylate) mixtures in dilute xylene solutions. **European Polymer Journal**, vol. 42, nº 5, p. 1105-1112, 2006.

JUKIĆ, A.; VIDOVIĆ, E.; JANOVIĆ, Z. Alkyl methacrylate and styrene terpolymers as lubricating oil viscosity. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, vol. 43, nº 5, p. 386-394, 2007.

JUKIĆ, A.; ROGOŠIĆ, M.; FRANKJIĆ, I.; ŠOLJIĆ, I. Molecular interaction in some polymeric additive solutions containing styrene-hydrogenated butadiene copolymer. **European Polymer Journal**, vol. 45, nº 9, p. 2594-2599, 2009.

KÖK, M.; LETOFFE, J. M.; CLAUDY, P.; MARTIN, D.; GARCIN, M. VOLLE, J. Z. Thermal characteristics of crude oils treated with rheology modifiers. **Journal of Thermal Analysis**, vol. 49, p. 727-736, 1997.

KRAGULJAC, K.; ŠOLJIĆ, I.; VIDOVIĆ, E.; JUKIĆ, A. Miscibility and interactions of rheology improvers based on funcional polymethacrylate in toluene solutions. **Chemical**

LEIDO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido em quaisquer meios
empregados, eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

Engineering Transactions, vol. 17, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, 2009.

LASTRES, L. F. Lubrificantes e lubrificação em motores de combustão interna. **Rio de Janeiro: Petrobrás/CENPES/PDAB/LPE**, 2002.

LYNCH, T.R. **Process chemistry of lubricant base stocks**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

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

NASCIMENTO, C. Ensaio em reômetros rotacional tipo cilindros coaxiais. In: C. R. Nascimento, **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**, p. 425. Rio de Janeiro: CETEM, 2007.

PENNEWISS, H.; BENDA, R.; HEINZ JOST, M.; HELMUTH KNOELL, L. **Patente N° 4,290,925**. Federal Republic of Germany, 1980.

PETROBRÁS. **Processos de Refino**. Curitiba: Petrobrás Abastecimento, 2002.

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

POURHOSSAINI, M. R.; VASHEGHANI-FARAHANIL, E.; GHOLAMIAN, M.; GHOLAMIAN, M. Synthesis and characterization of olefin copolymers as viscosity modifiers for engine oils. **Iranian Polymer Journal**, vol. 14, n° 6, p. 549-557, 2005.

SANTANA, R. C. **Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros**. Projeto UFRGS EAD, 2009.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G., SOBRINHO, E. V., FERNANDER JR., V. J., SILVA, A. J. N. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. **Fuel**, vol. 83, p. 2393-2399, 2004.

TOSCANO, B. **Investigação do comportamento reológico de óleos lubrificantes na zona de vedação de selos mecânicos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Mecânica. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005.

TSE, K. *et al.* **Patente N° US 2008/0085847 A1**. United States, 2008.

WANDERLEY, A.M.R.F., **Caracterização Toxicológica dos óleos parafínicos produzidos pela Petrobras, Relatório Externo, CENPES/Lubrificantes e Produtos Especiais**, Rio de Janeiro, 2002.

VERDIER, S.; COUTINHO, J. A. P; SILVA, A. M. S.; ALKILDE, O. F.; HANSEN, J. A. A critical approach to viscosity index. **Fuel**, vol. 88, p. 2199-2206, 2009.

YEONG, S. K.; LUCKHAM, P. F.; & TADROS, T. F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 274, n° 1, p. 285-293, 2004.

WASILKOSKI, C.M. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Universidade Federal do Paraná: Engenharia e Ciência dos Materiais**. Curitiba/PR. 2006.

ZHANG, C. Research on thin film lubrication: state of the art. **Tribology International**, vol. 38, p. 443-448, 2005.

LEI DO DIREITO AUTORAL

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 9.610/1998.

Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

ANEXO I – CURVAS TG/DTG

Nas Figuras A1.1 a A1.5 são apresentadas curvas comparativas TG/DTG das amostras estudadas.

LEI DE DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/98.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

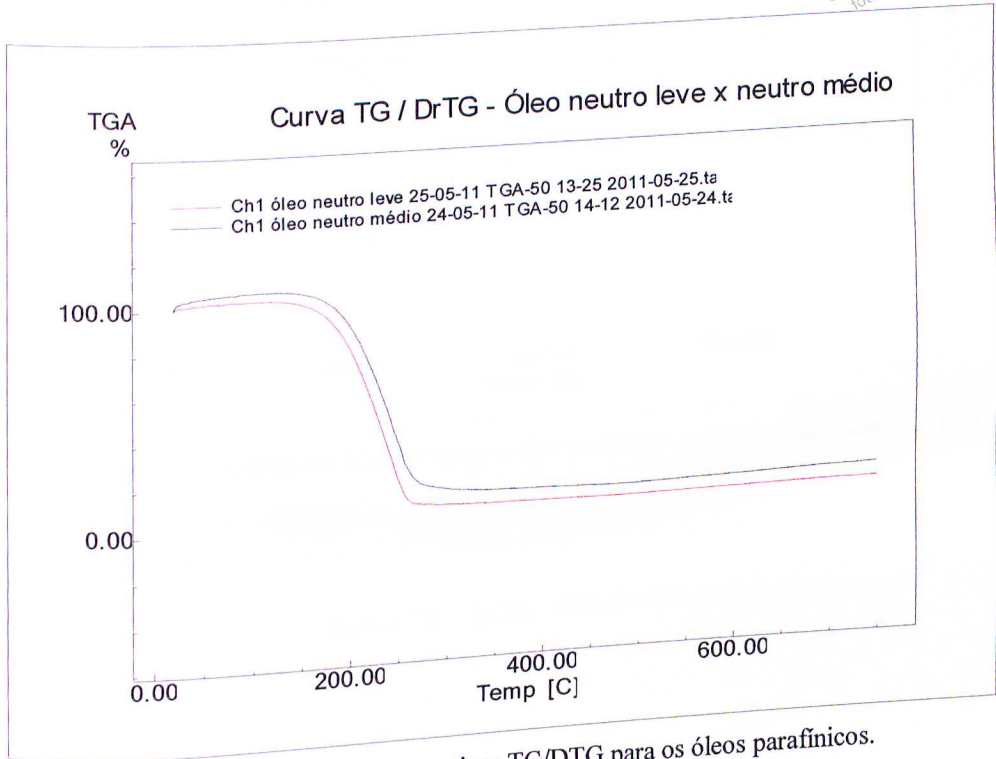


Figura A1.1: Curvas comparativas TG/DTG para os óleos parafínicos.

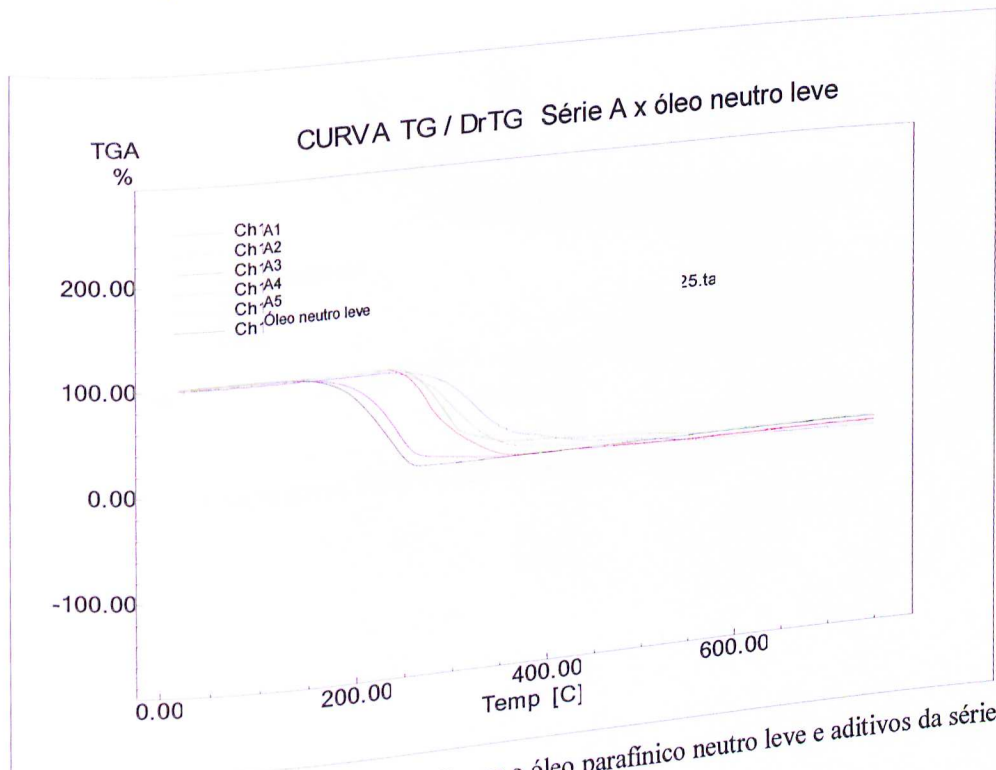


Figura A1.2: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve e aditivos da série A.

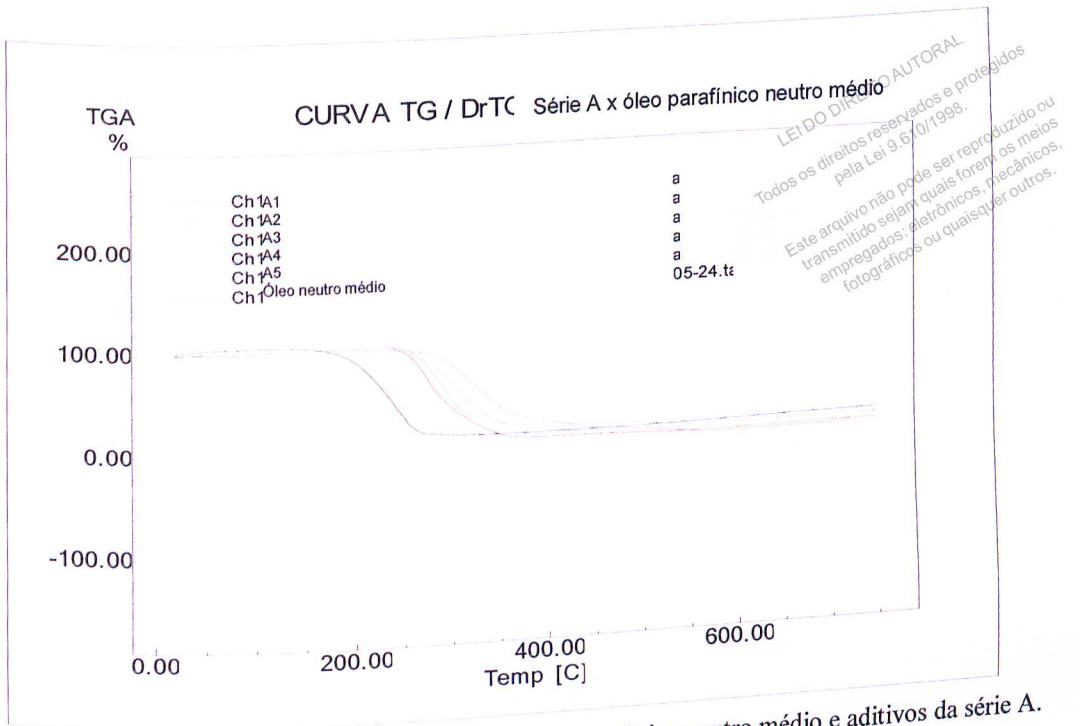


Figura A1.3: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio e aditivos da série A.

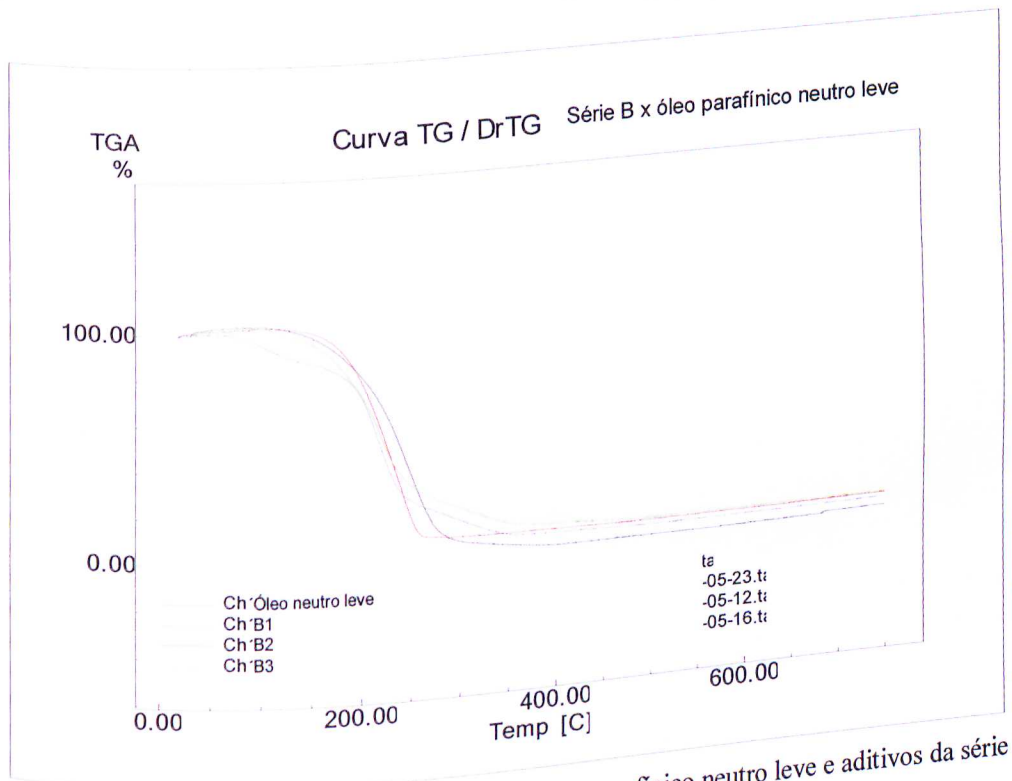
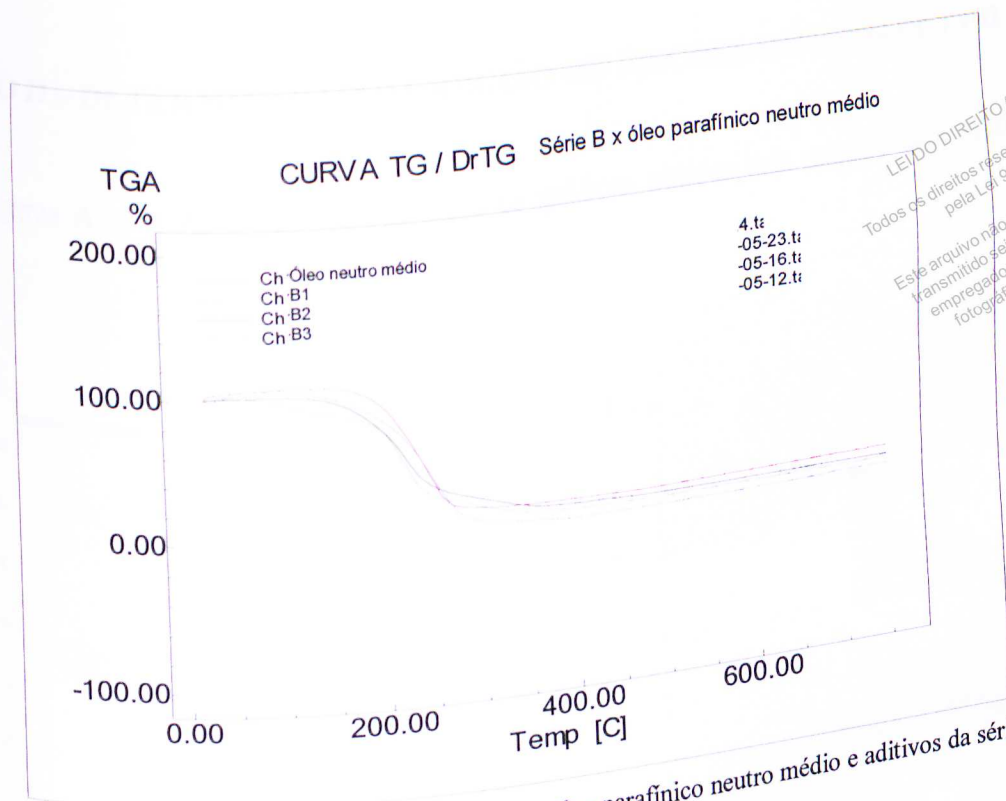


Figura A1.4: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro leve e aditivos da série B.



LEIDO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A1.5: Curvas comparativas TG/DTG para o óleo parafínico neutro médio e aditivos da série B.

ANEXO II – DETERMINAÇÃO DA REGIÃO DE VISCOELASTICIDADE LINEAR

Nas Figuras A2.1 a A2.9 são apresentados os gráficos obtidos nos ensaios de varredura de tensão.

LEIDO DIREITO
 Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

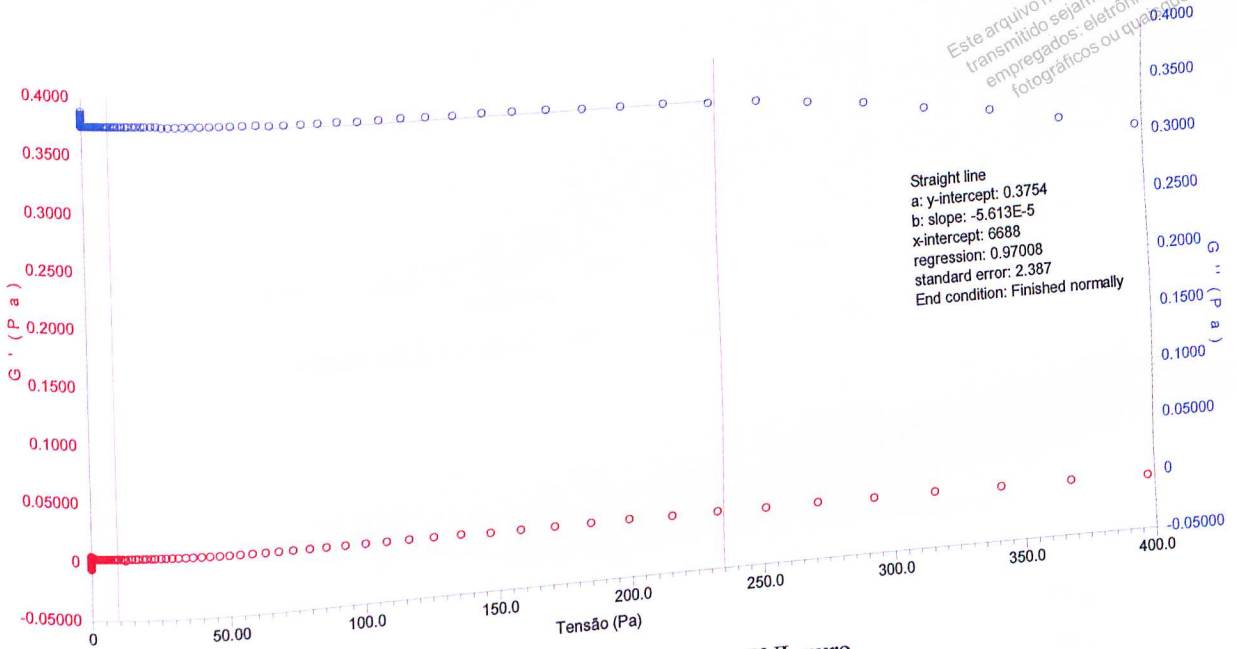


Figura A2.1: Curva (G') e (G'') para o PNL puro.

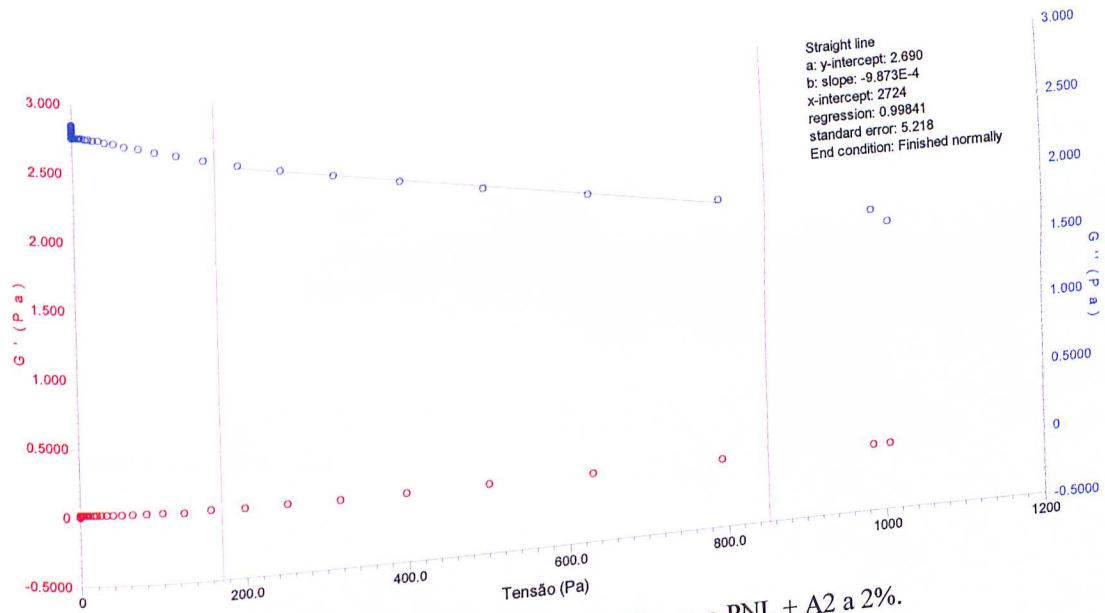


Figura A2.2: Curva (G') e (G'') para o PNL + A2 a 2%.

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei nº 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido seja por meios eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

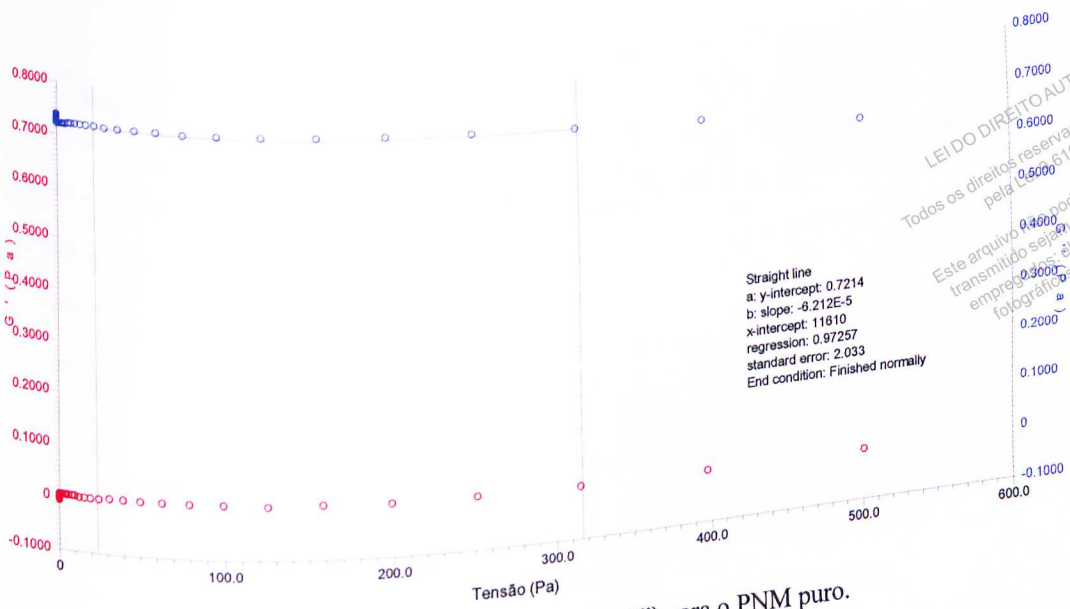


Figura A2.6: Curva (G') e (G'') para o PNM puro.

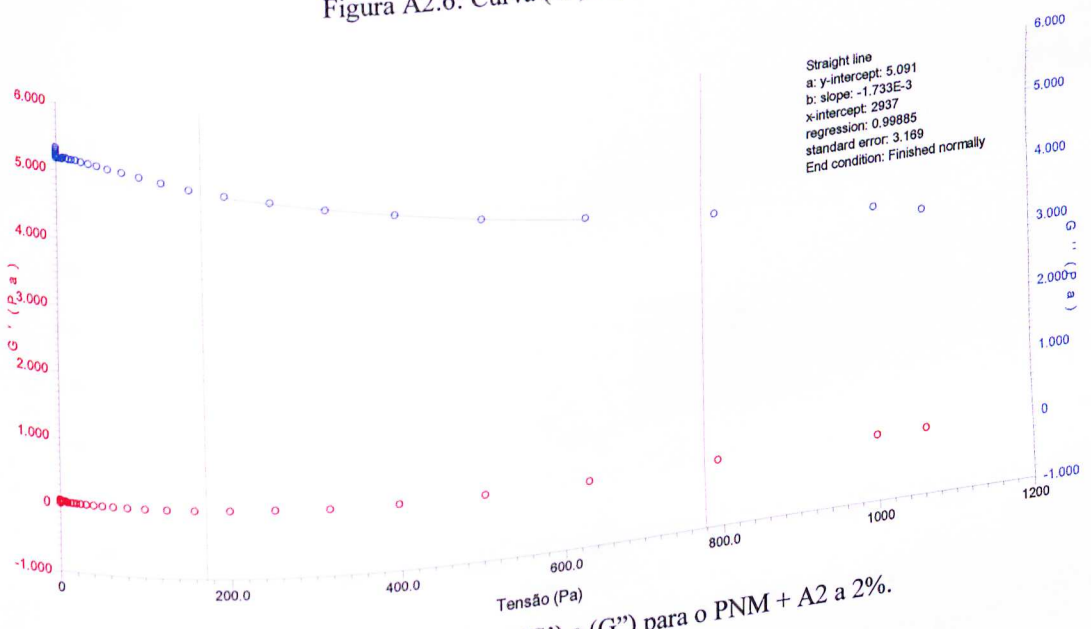


Figura A2.7: Curva (G') e (G'') para o PNM + A2 a 2%.

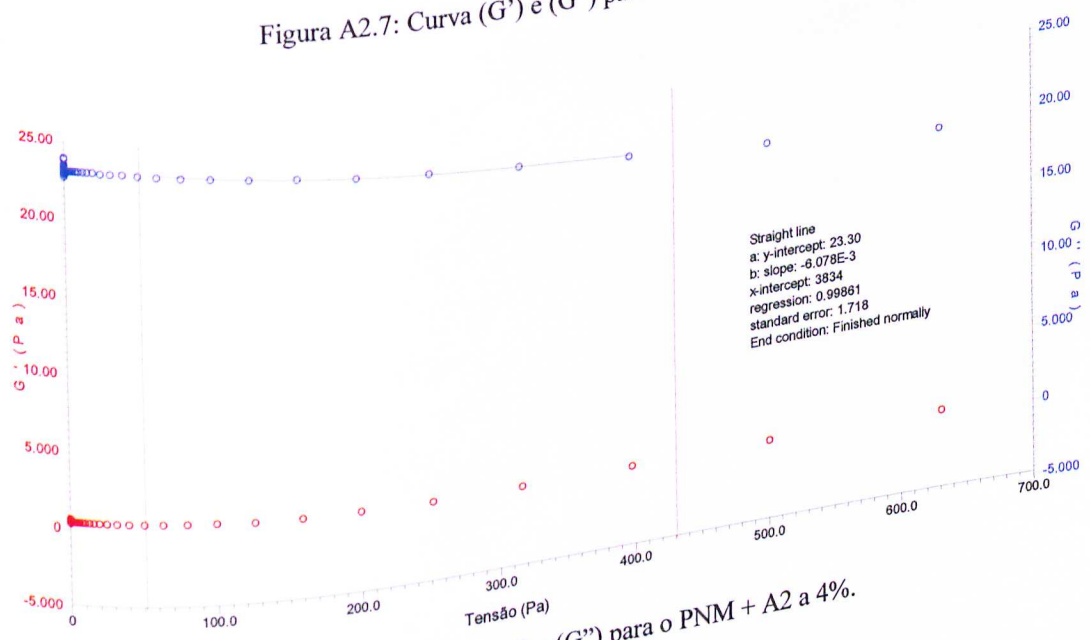


Figura A2.8: Curva (G') e (G'') para o PNM + A2 a 4%.

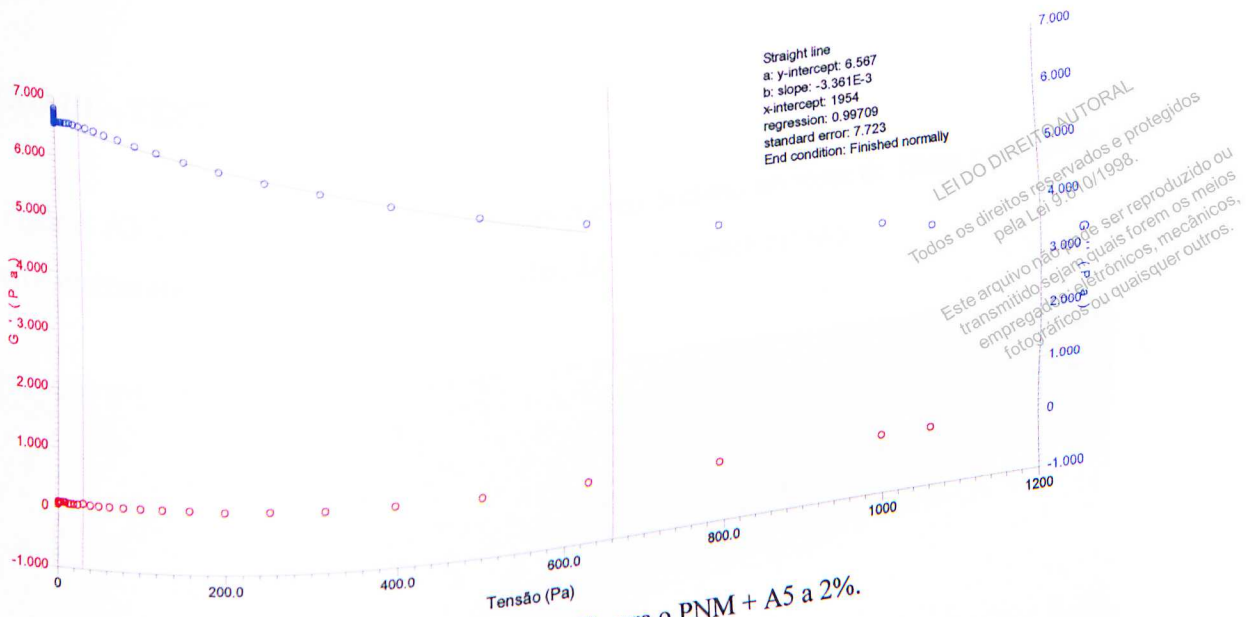


Figura A2.9: Curva (G') e (G'') para o PNM + A5 a 2%.

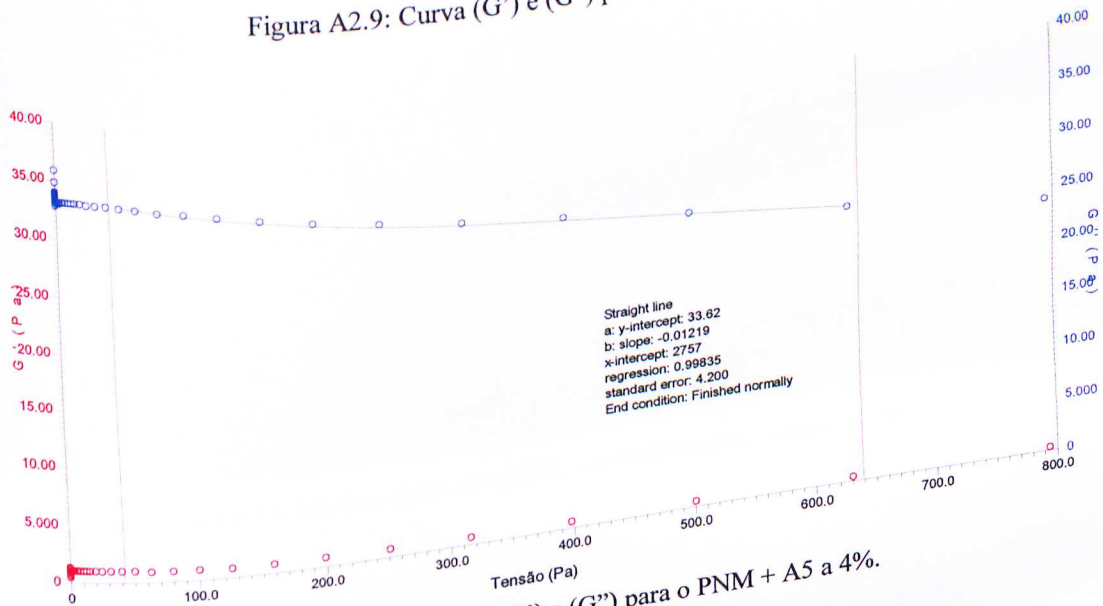


Figura A2.10: Curva (G') e (G'') para o PNM + A5 a 4%.

ANEXO III – TESTE DE FLUXO

Nas Figuras A3.1 a A3.20 são apresentados as curvas obtidas no teste de fluxo para ajuste dos modelos matemáticos para cada amostra analisada no presente estudo.

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei nº 9.610 de 1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou transmitido sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos ou quaisquer outros.

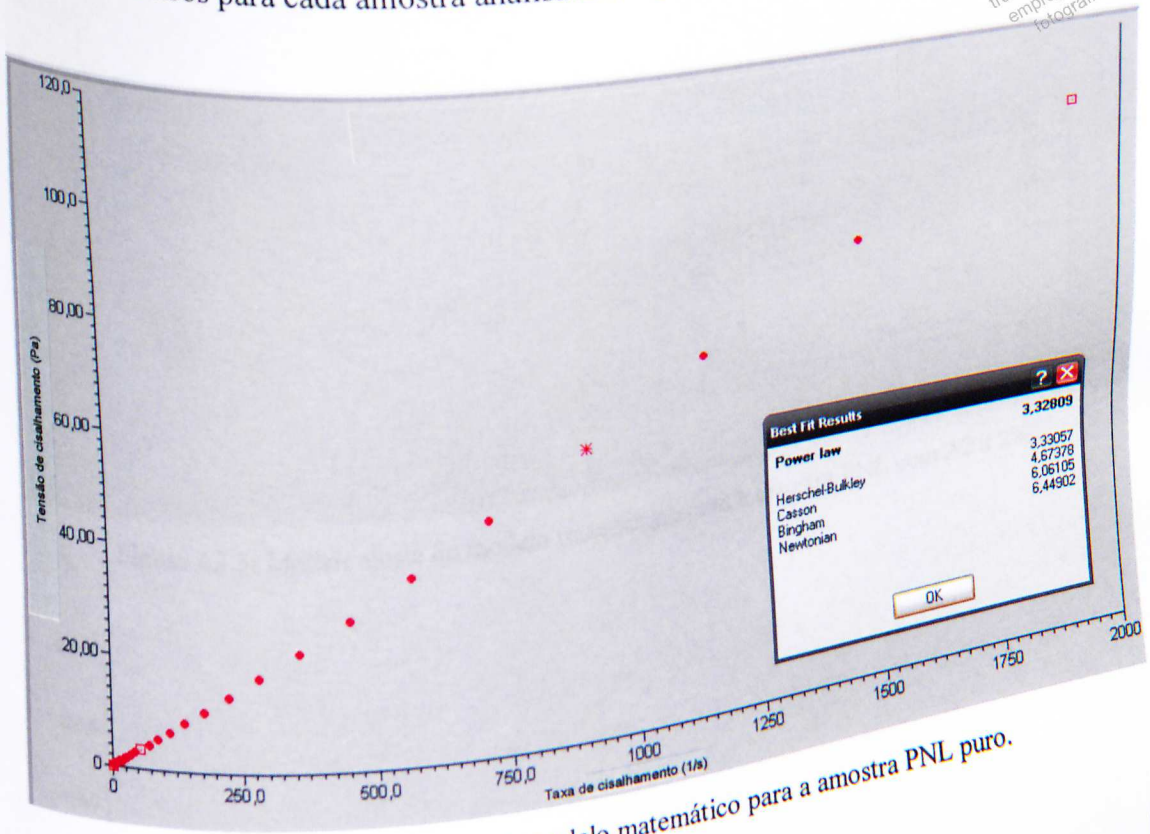
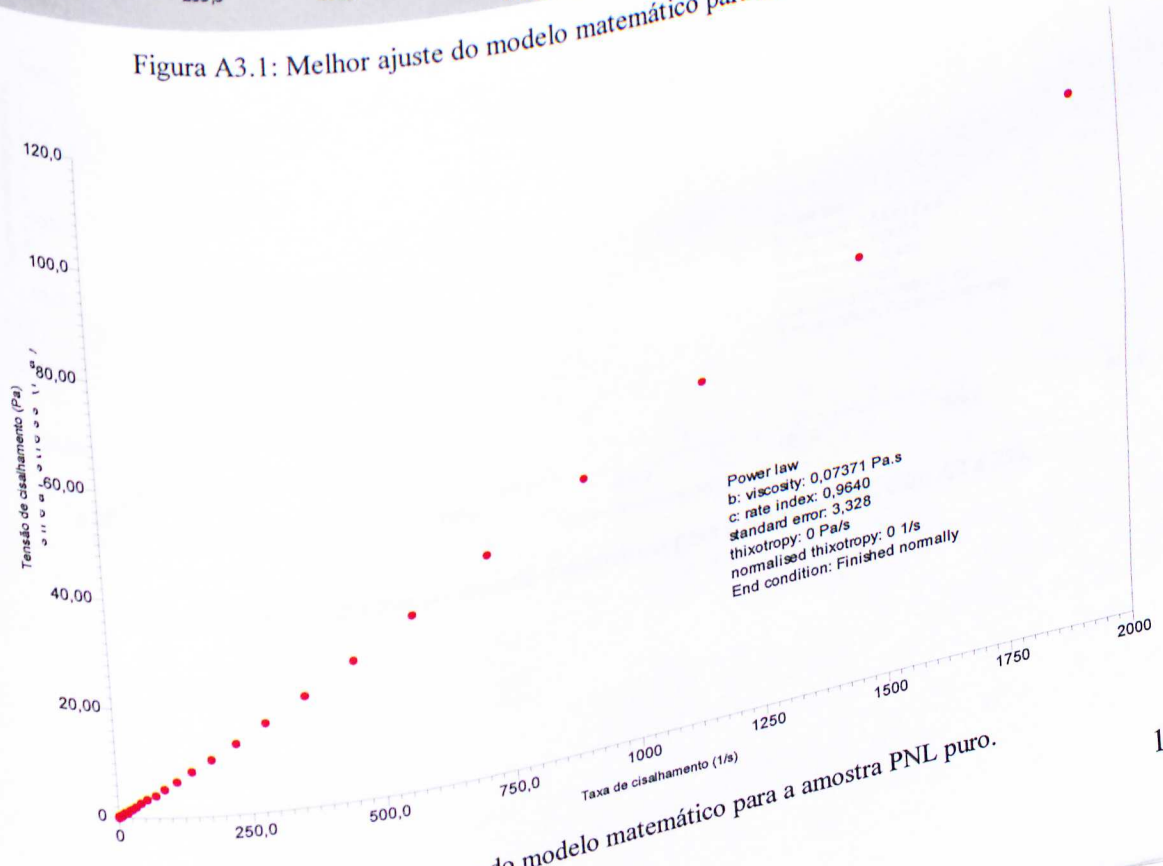


Figura A3.1: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL puro.



... do modelo matemático para a amostra PNL puro.

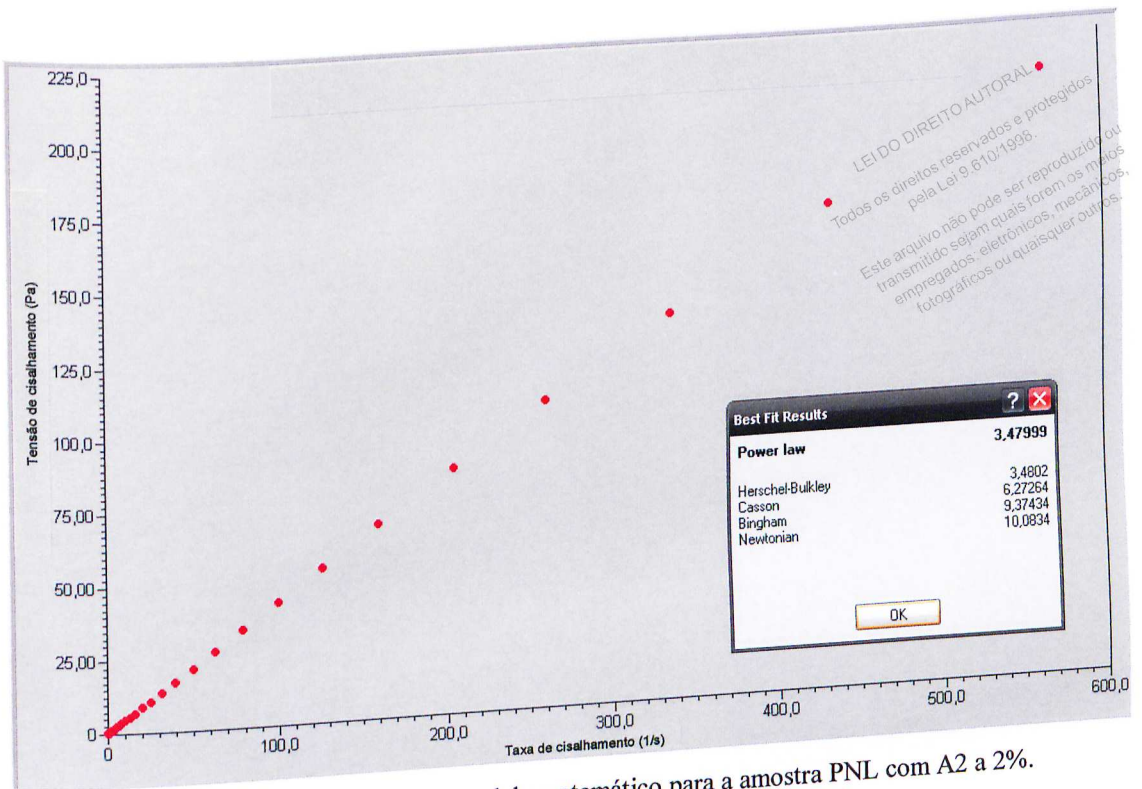


Figura A3.3: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 2%.

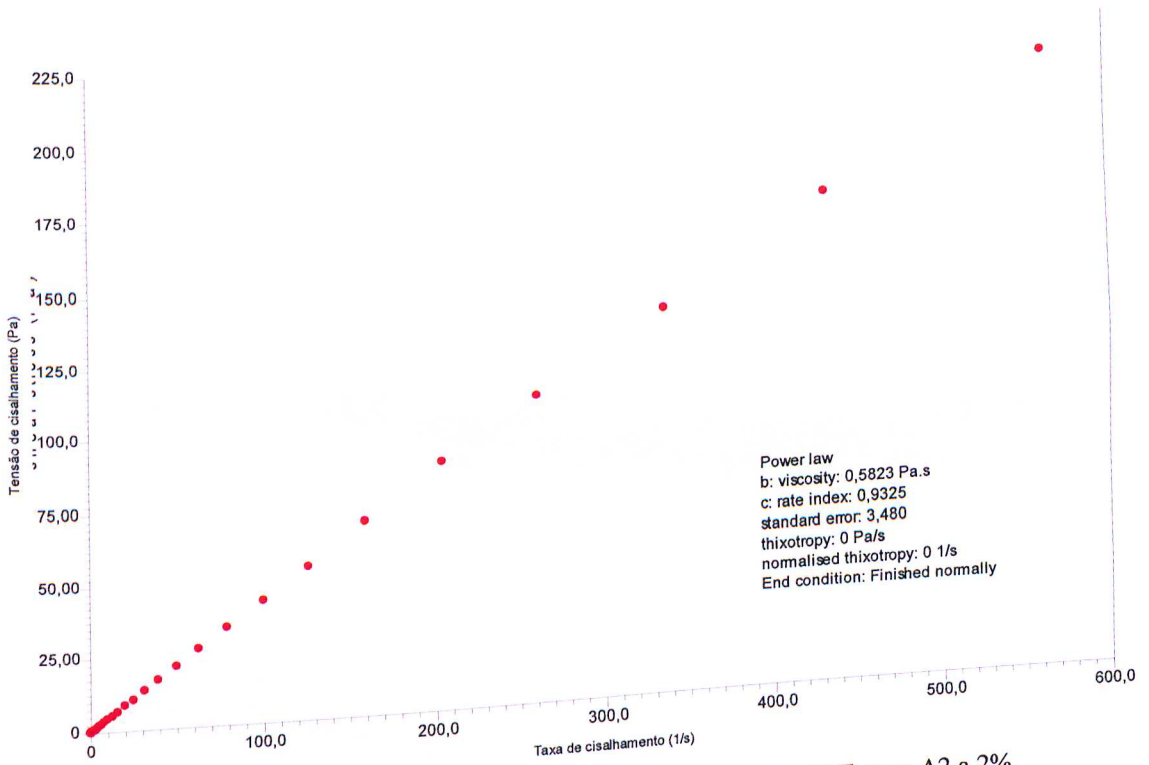


Figura A3.4: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A2 a 2%.

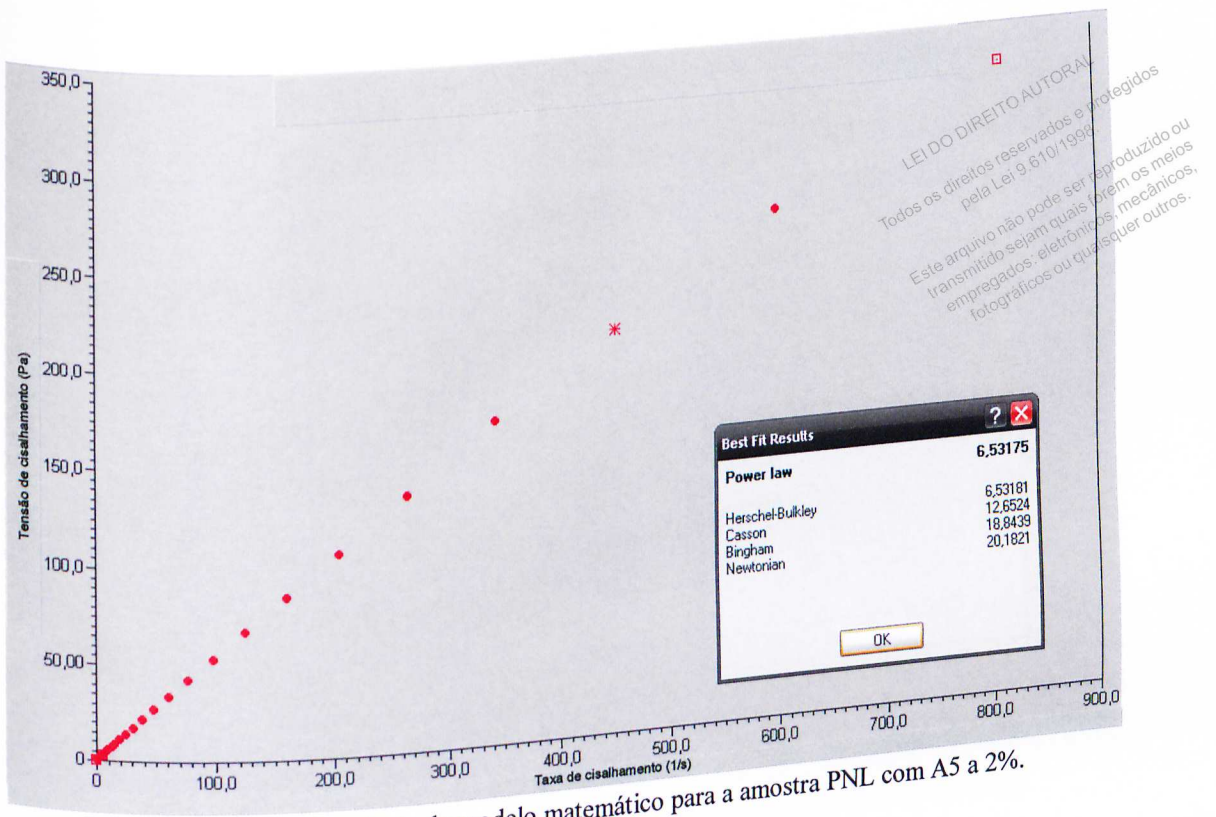


Figura A3.7: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 2%.

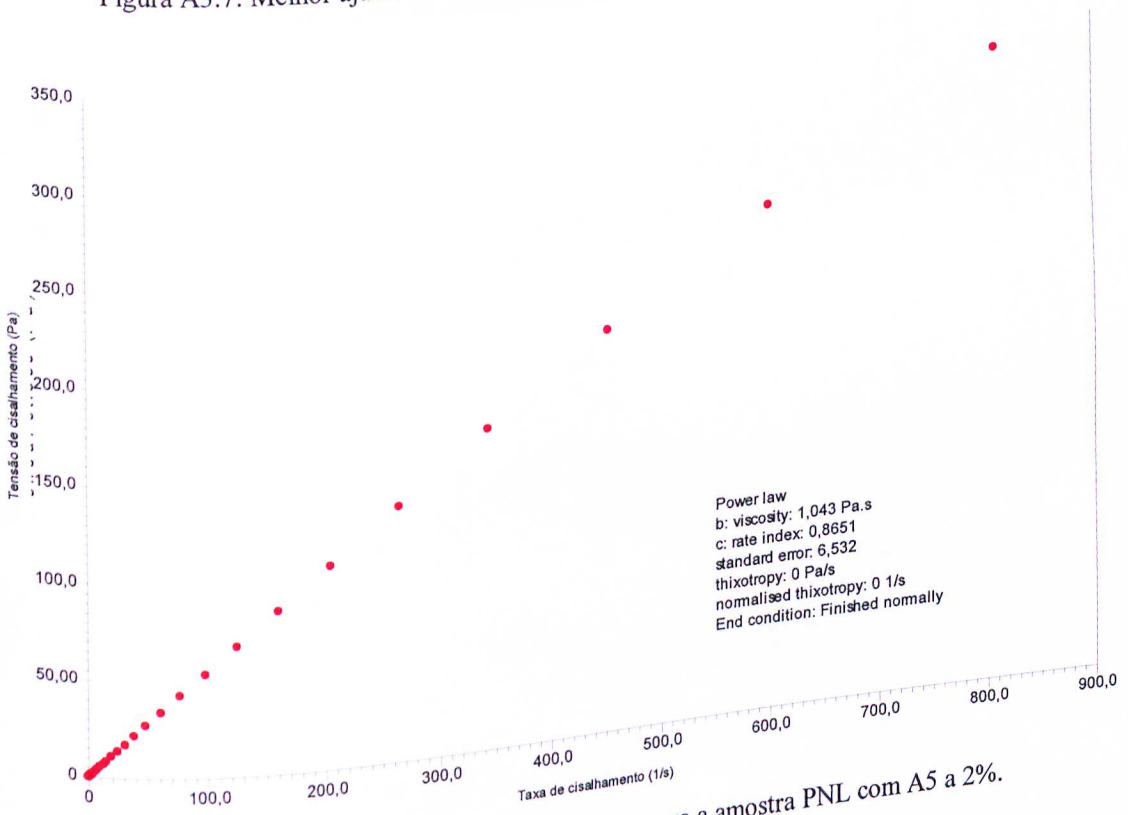


Figura A3.8: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 2%.

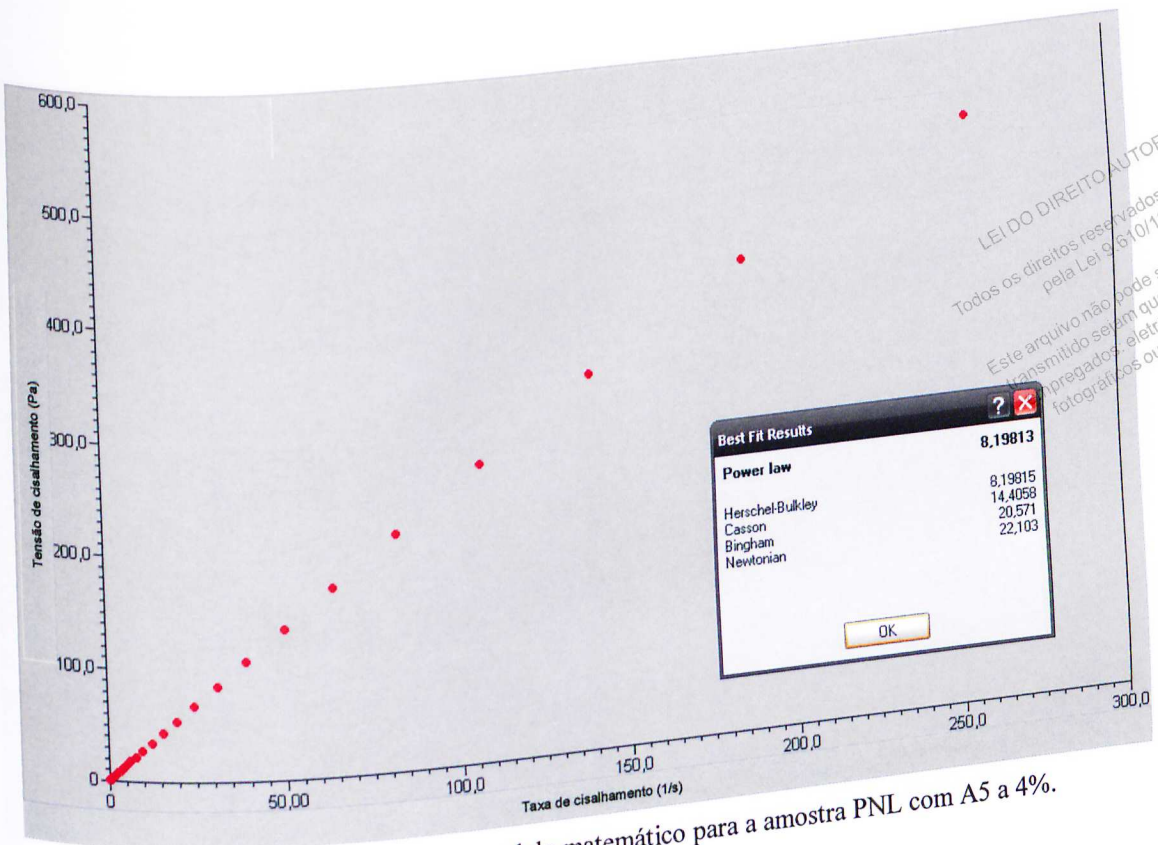


Figura A3.9: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 4%.

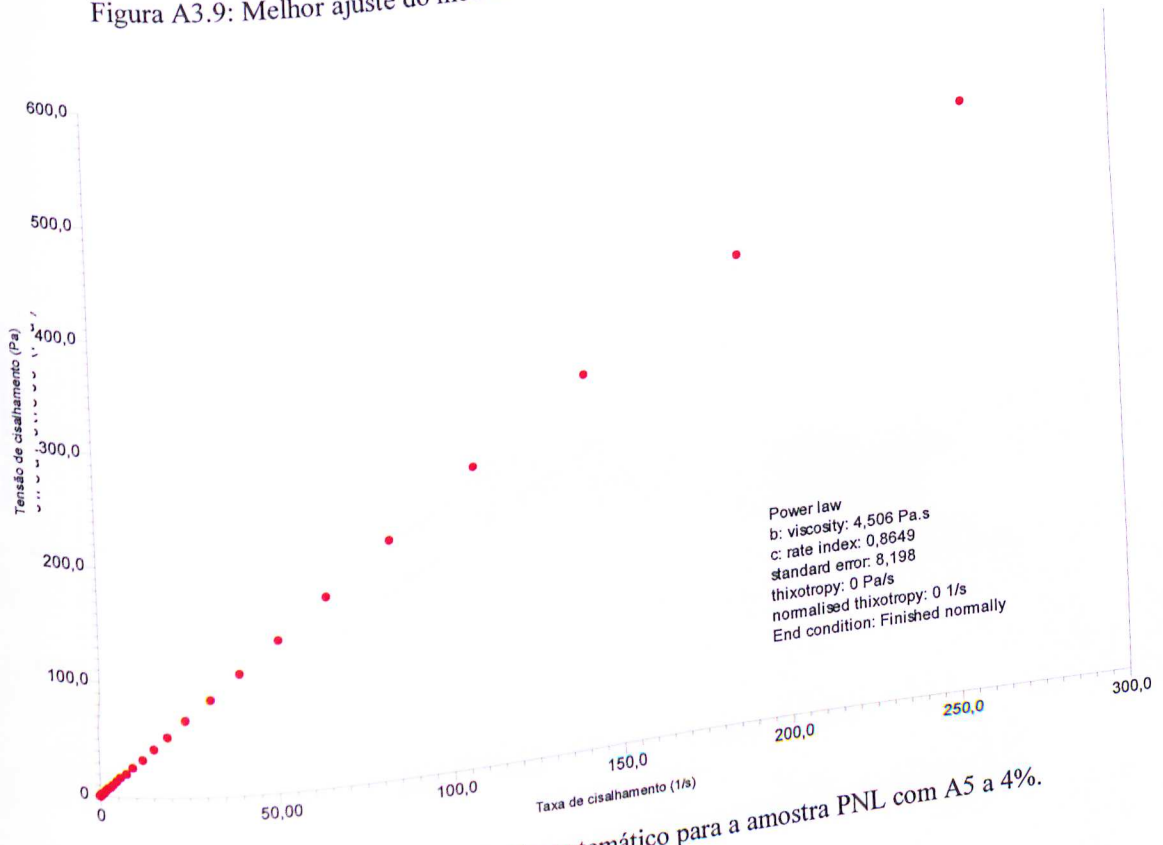


Figura A3.10: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNL com A5 a 4%.

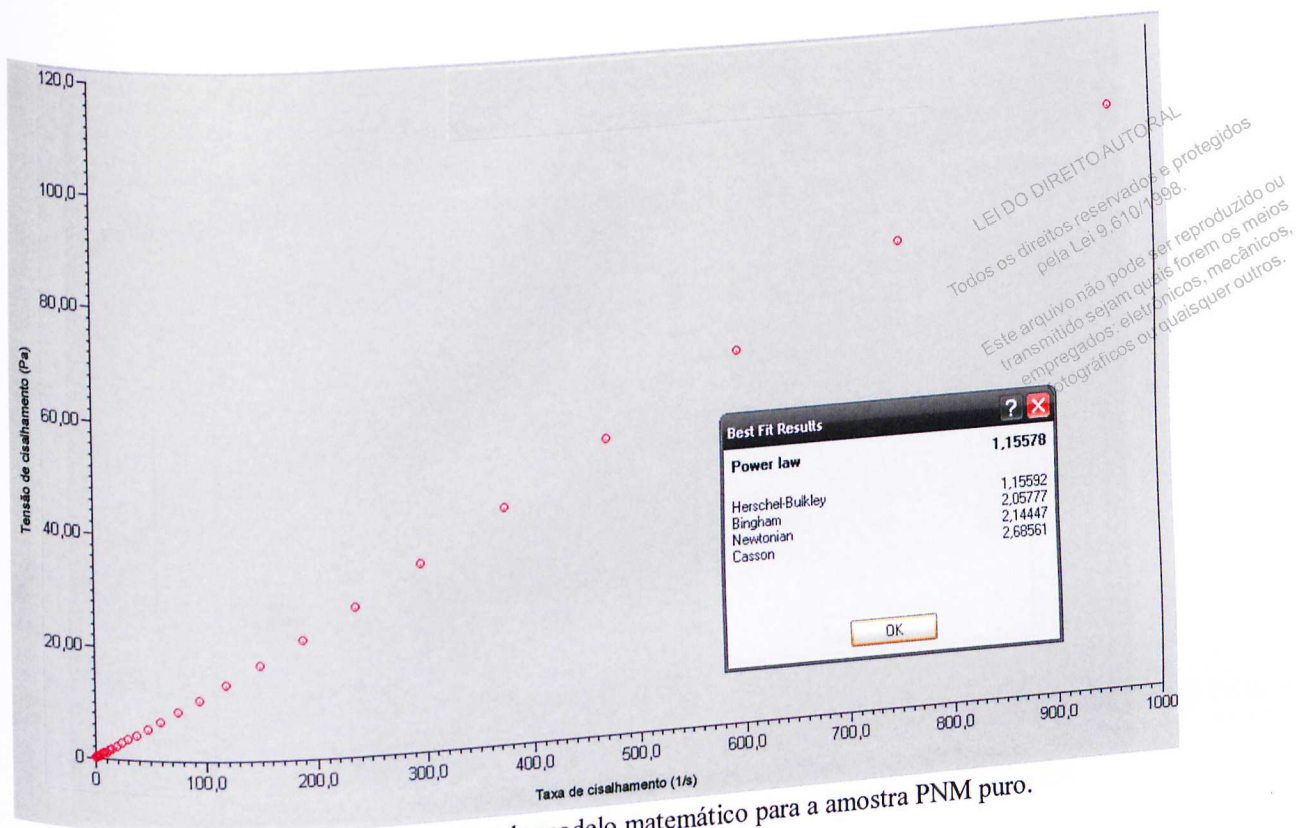


Figura A3.11: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM puro.

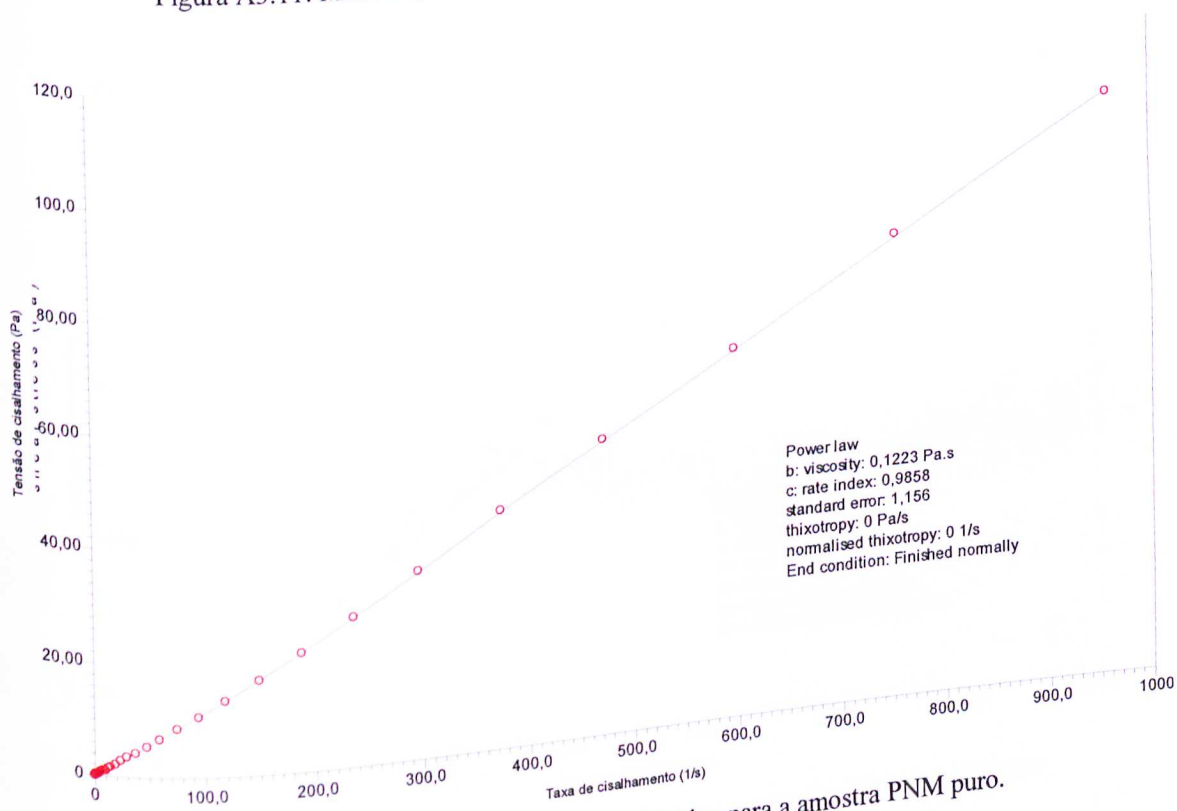


Figura A3.12: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM puro.

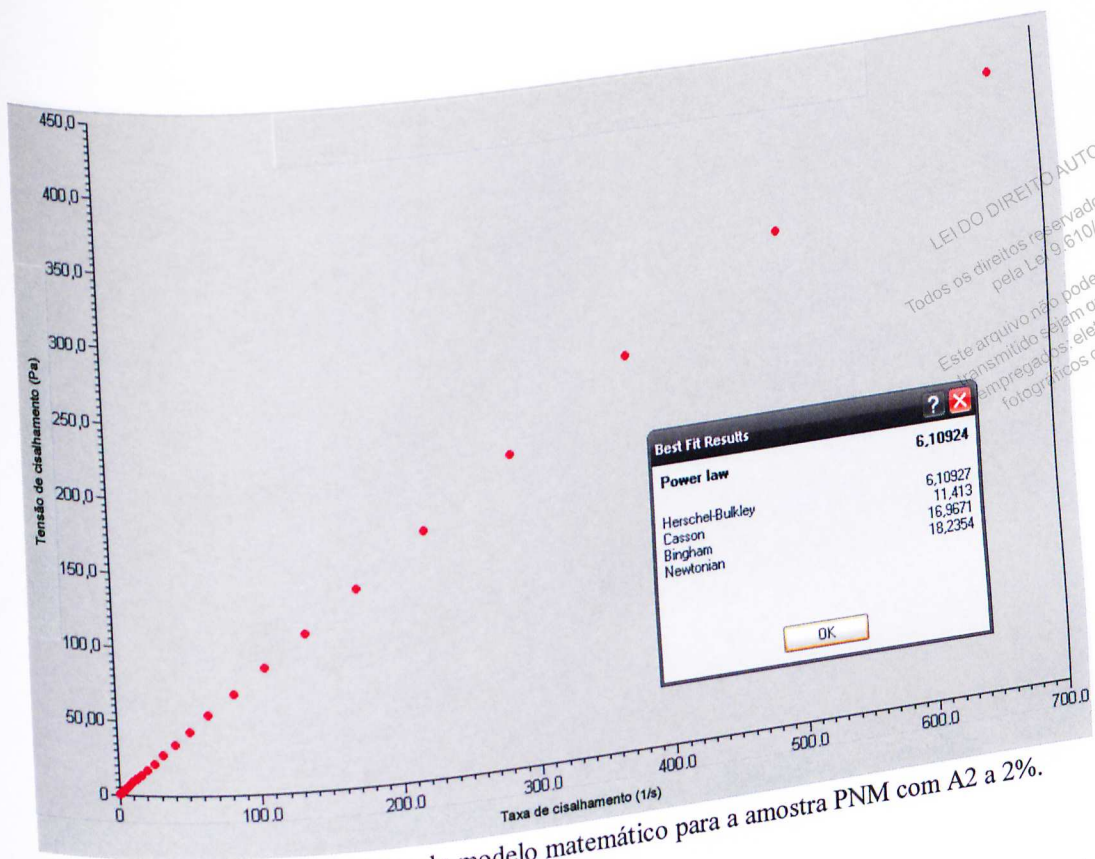


Figura A3.13: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 2%.

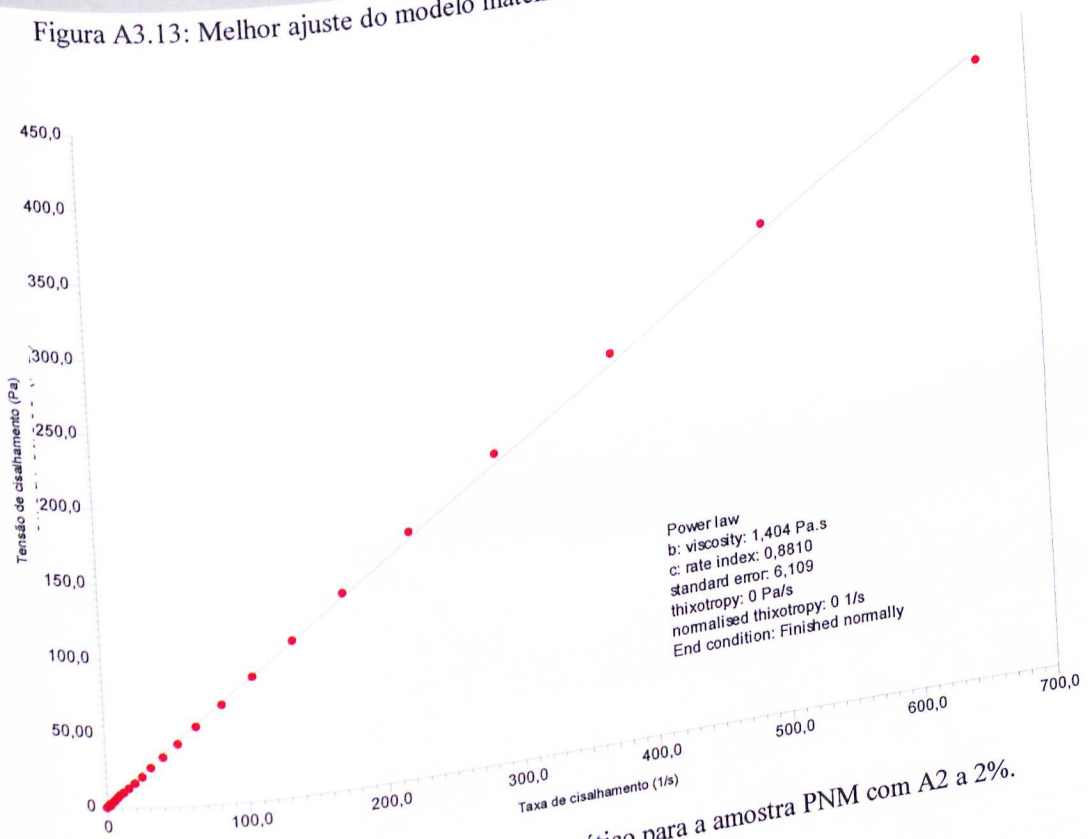


Figura A3.14: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 2%.

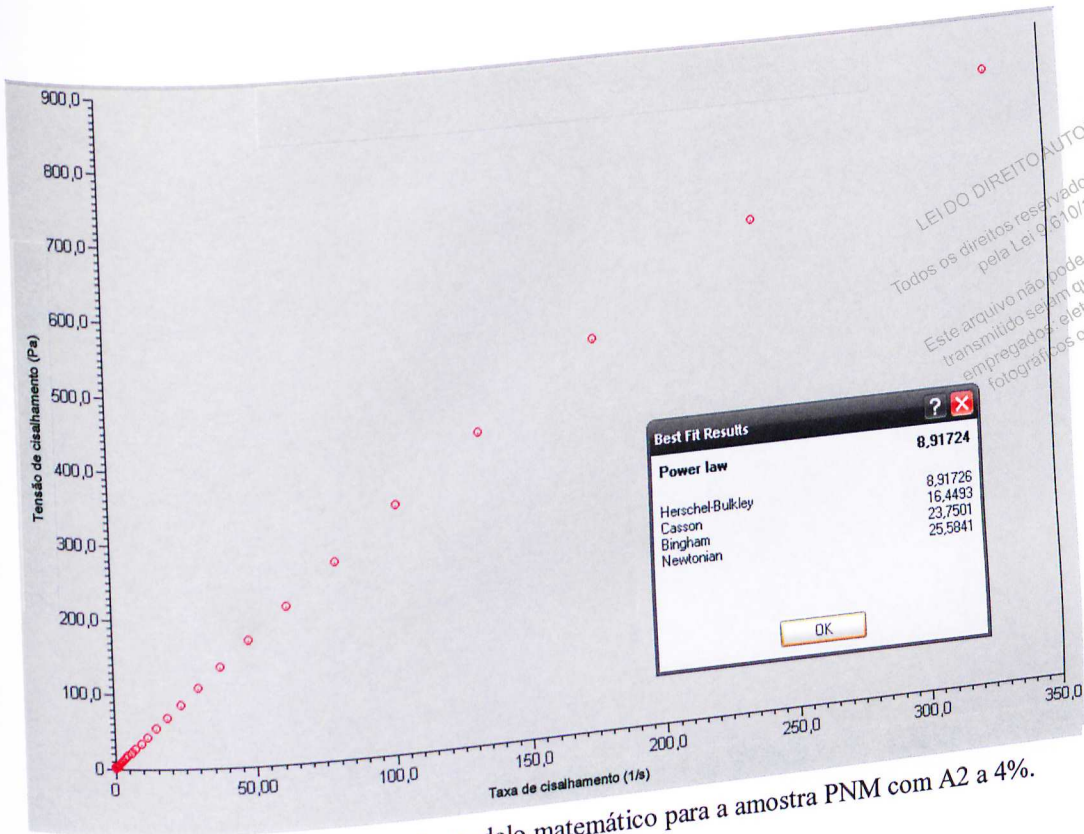


Figura A3.15: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 4%.

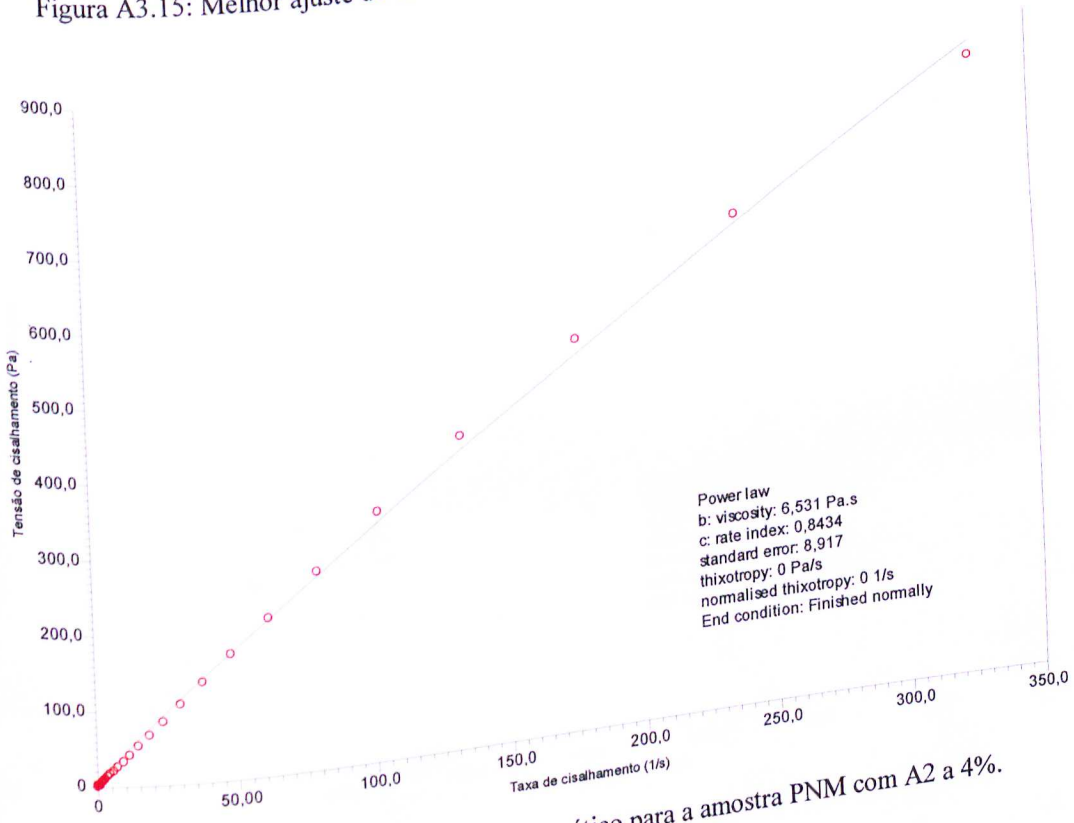


Figura A3.16: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A2 a 4%.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido seja em quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

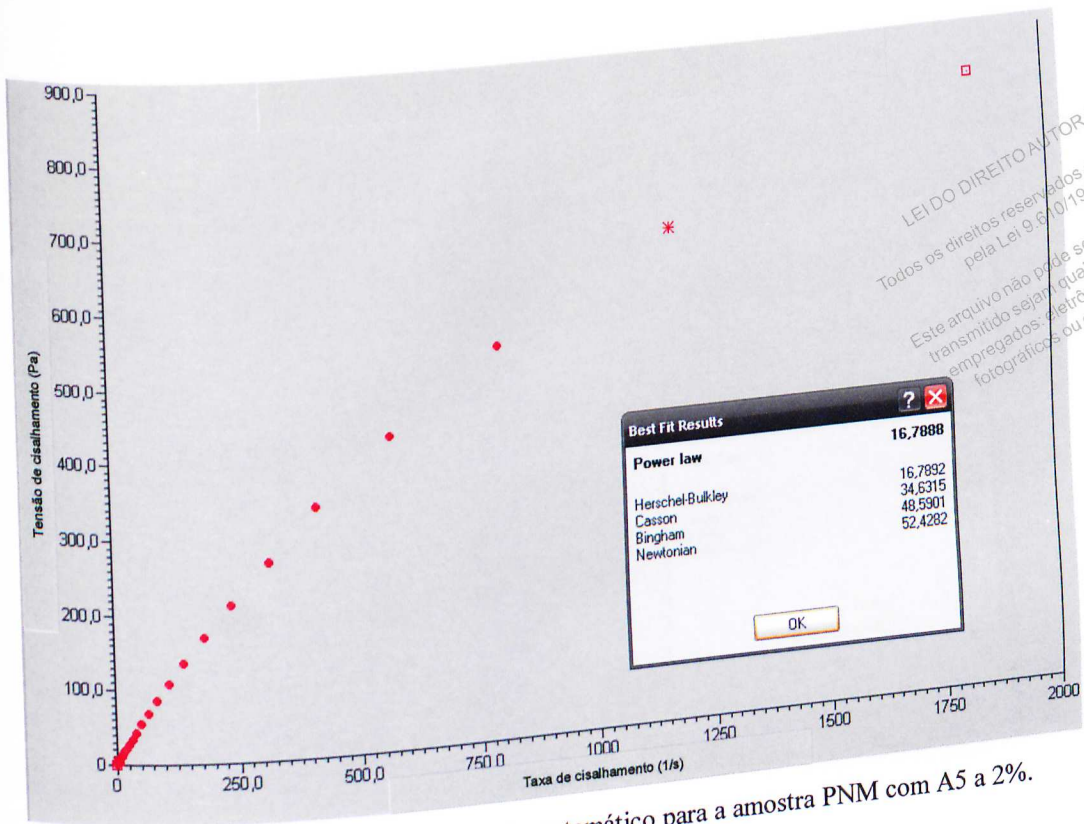


Figura A3.17: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 2%.

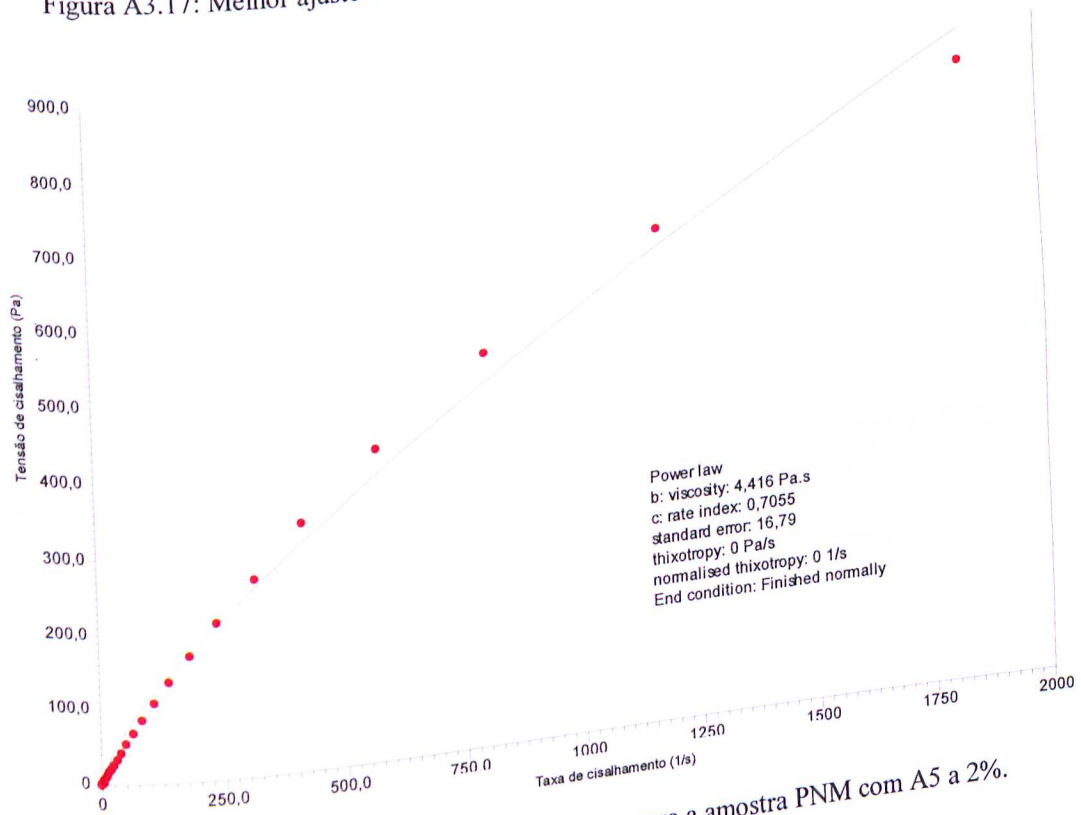


Figura A3.18: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 2%.

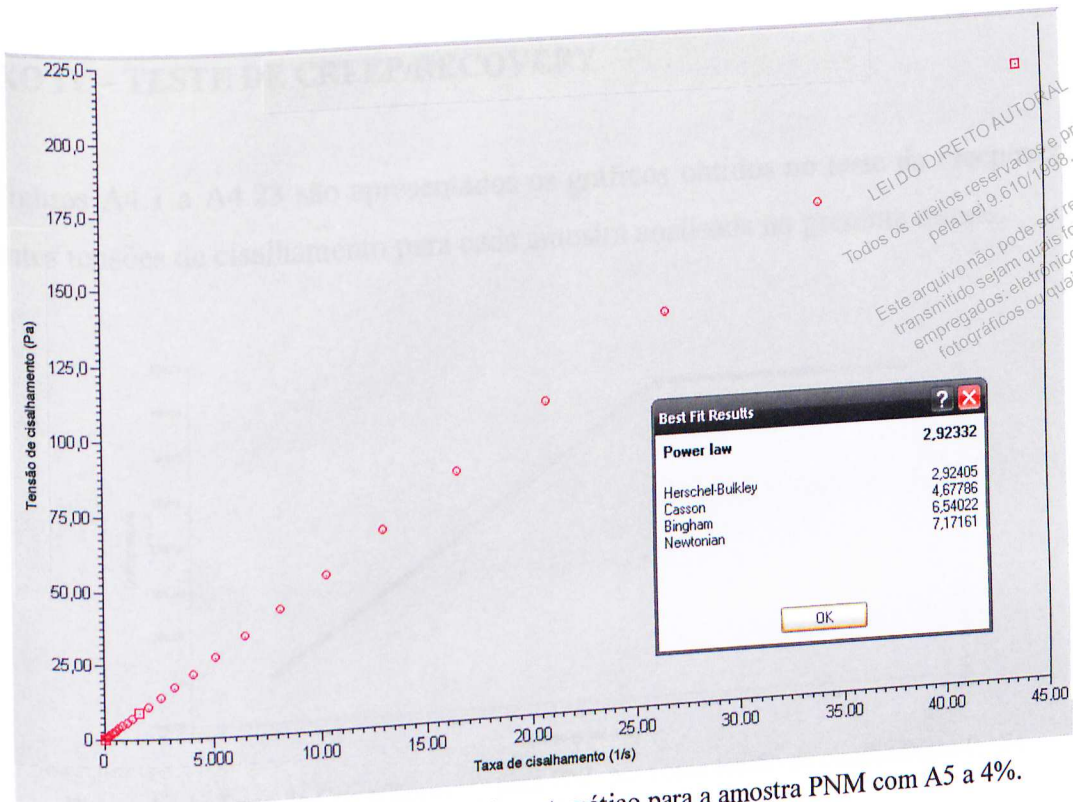


Figura A3.19: Melhor ajuste do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 4%.

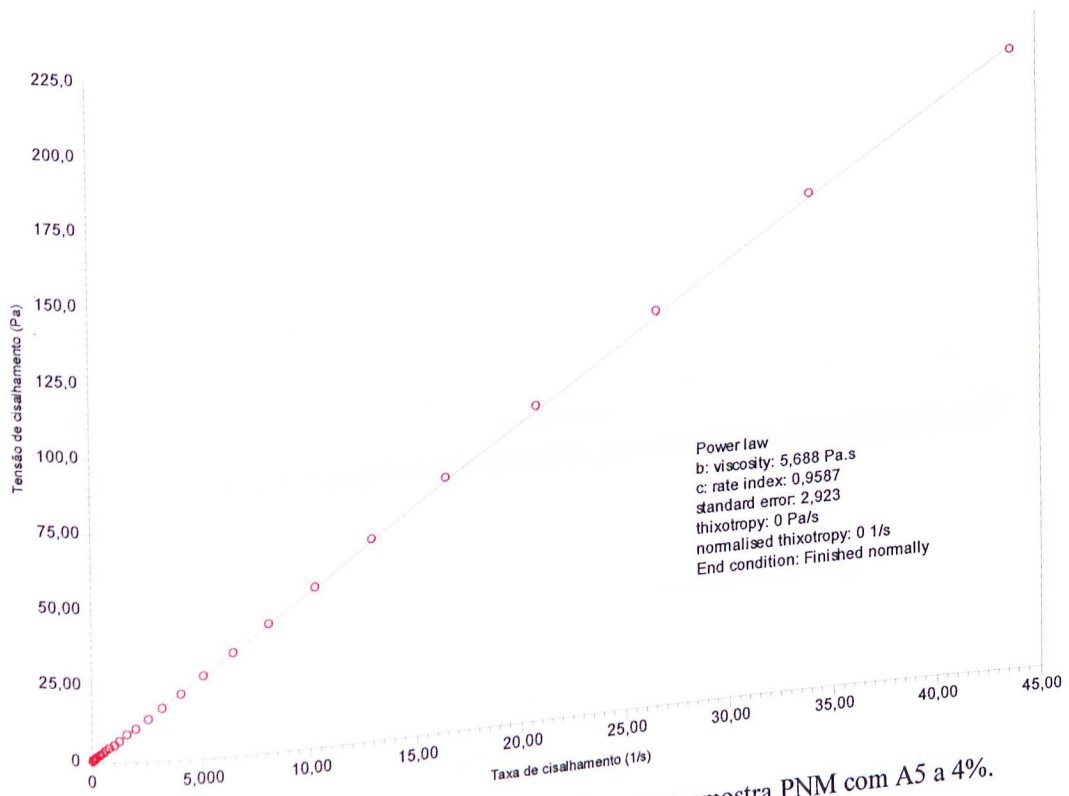


Figura A3.20: Parâmetros do modelo matemático para a amostra PNM com A5 a 4%.

ANEXO IV – TESTE DE CREEP/RECOVERY

Nas Figuras A4.1 a A4.23 são apresentados os gráficos obtidos no teste de creep/recovery a diferentes tensões de cisalhamento para cada amostra analisada no presente estudo.

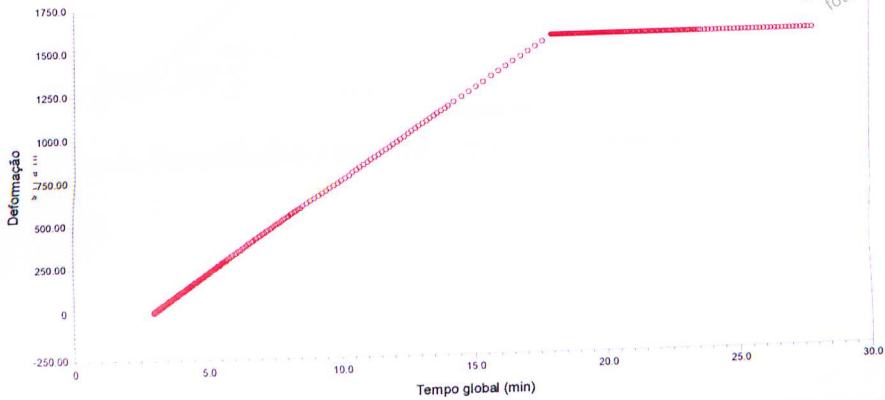


Figura A4.1: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 0,1 Pa.

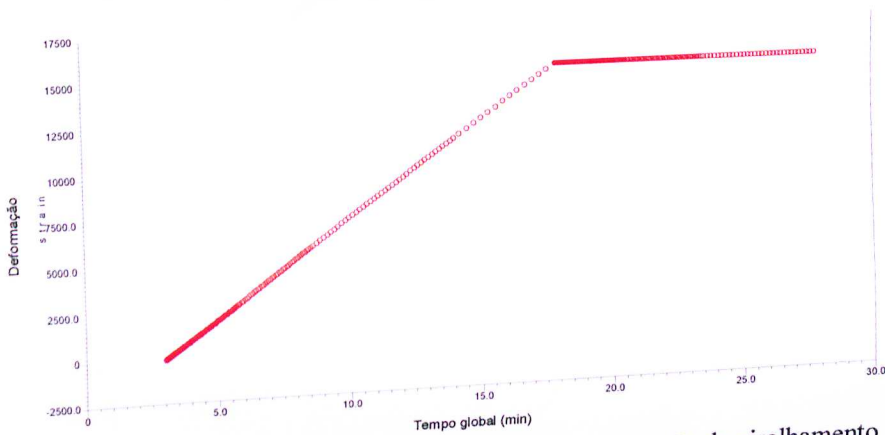


Figura A4.2: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 1 Pa.

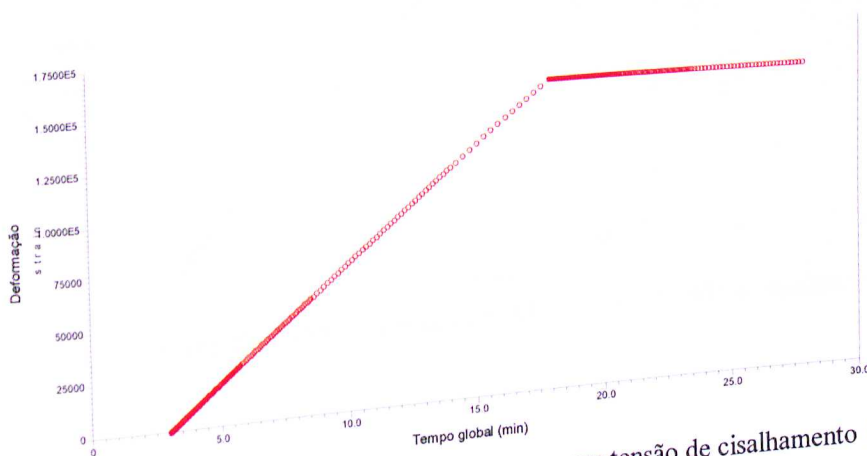
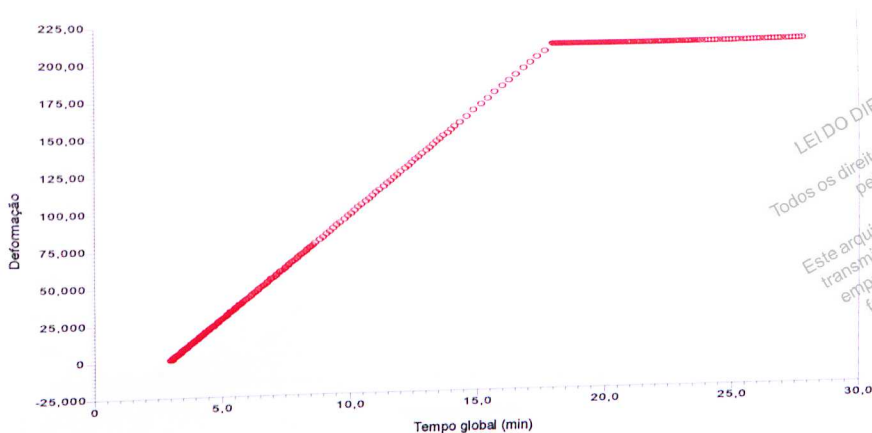


Figura A4.3: Teste de Creep/Recovery para PNL puro com tensão de cisalhamento 10 Pa.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A4.4: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 0,1Pa.

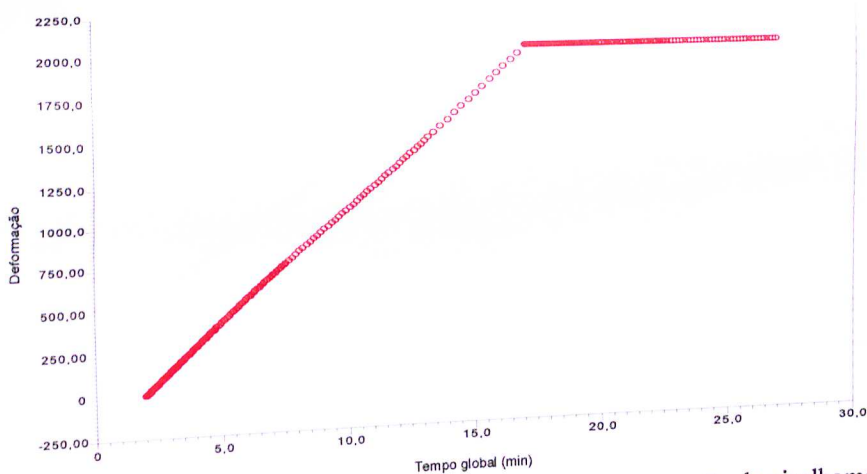


Figura A4.5: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.

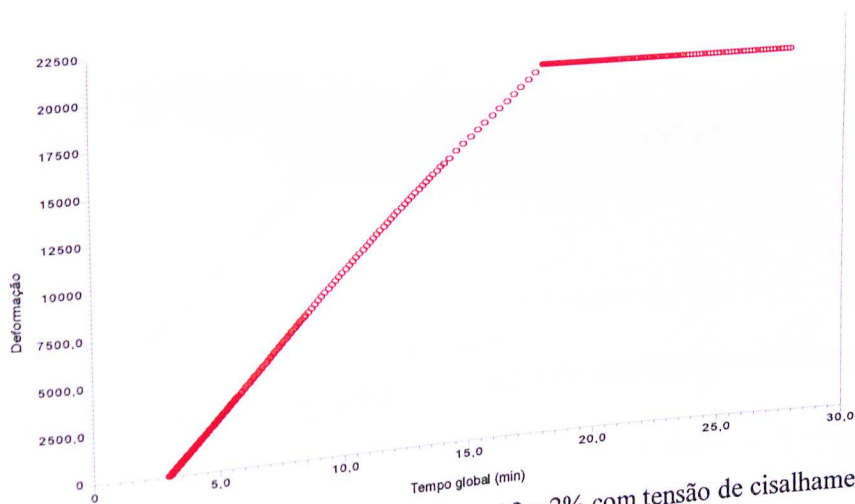
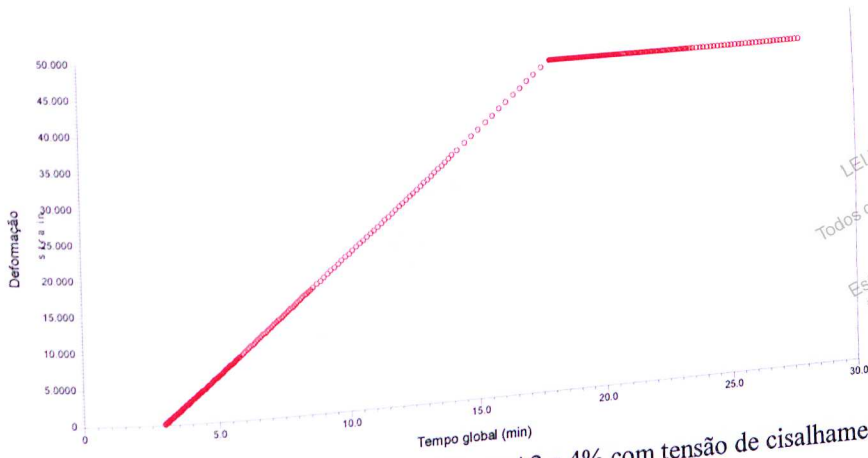


Figura A4.6: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A4.7: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 0,1Pa.

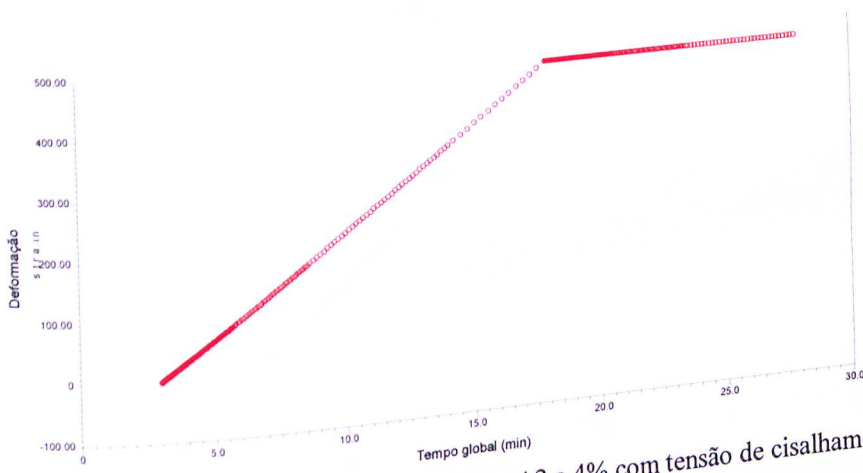


Figura A4.8: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.

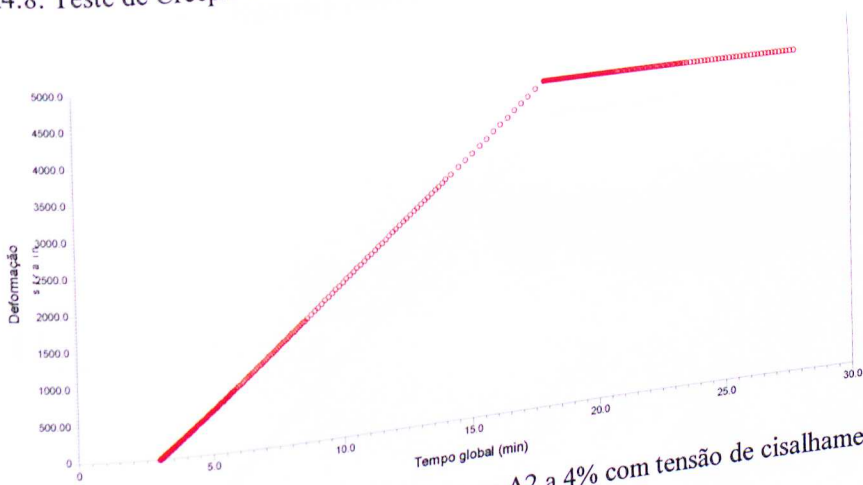
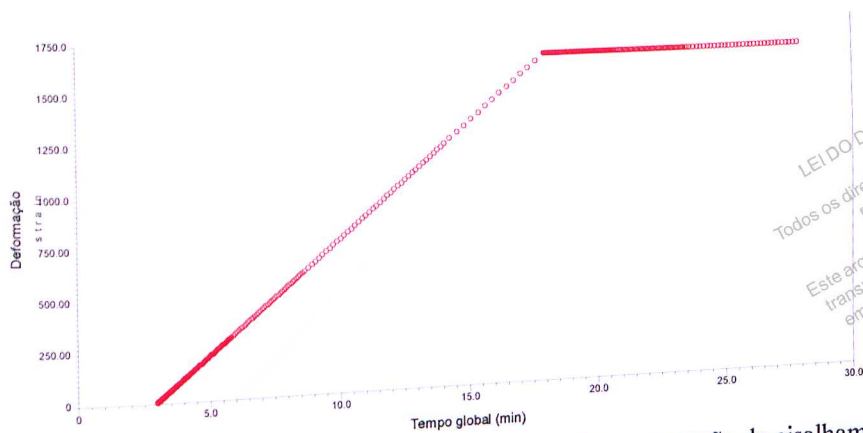


Figura A4.9: Teste de Creep/Recovery para PNL com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A4.10: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.

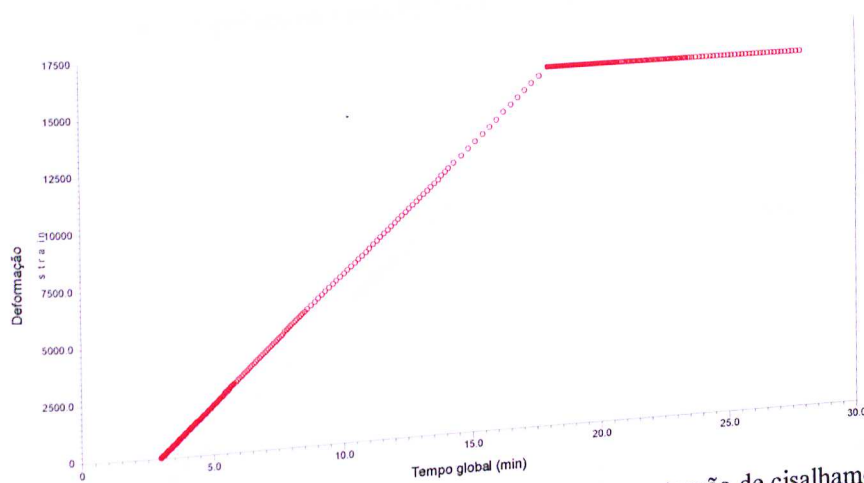


Figura A4.11: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.

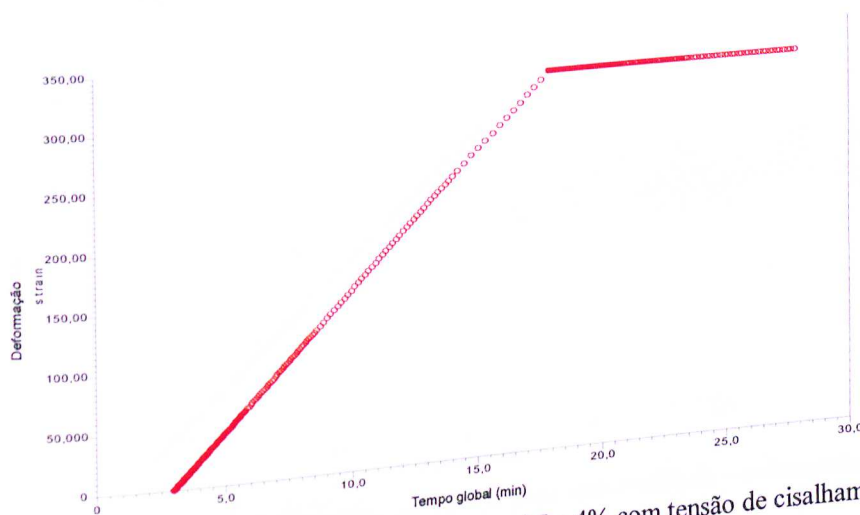


Figura A4.12: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.

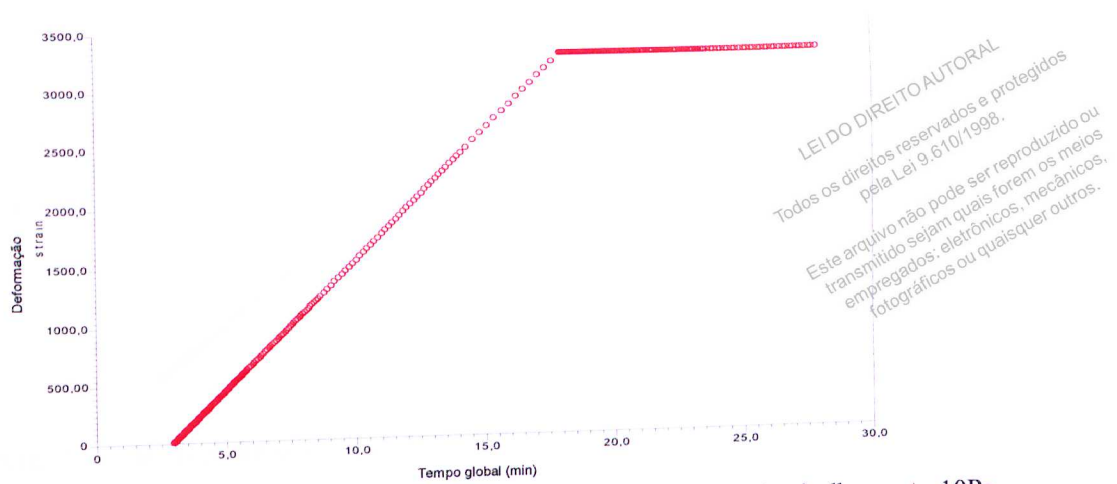


Figura A4.13: Teste de Creep/Recovery para PNL com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.

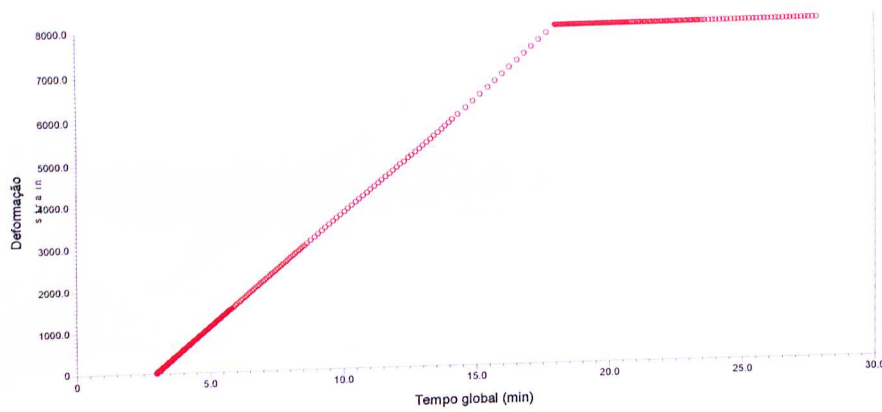


Figura A4.14: Teste de Creep/Recovery para PNM puro com tensão de cisalhamento 1Pa.

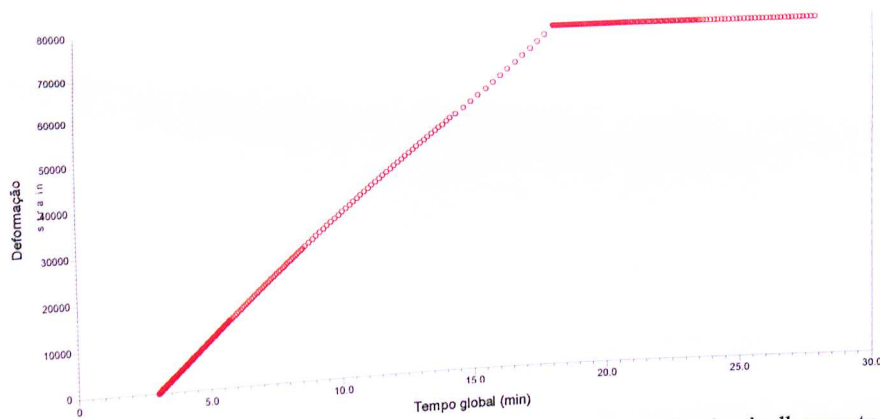


Figura A4.15: Teste de Creep/Recovery para PNM puro com tensão de cisalhamento 10Pa.

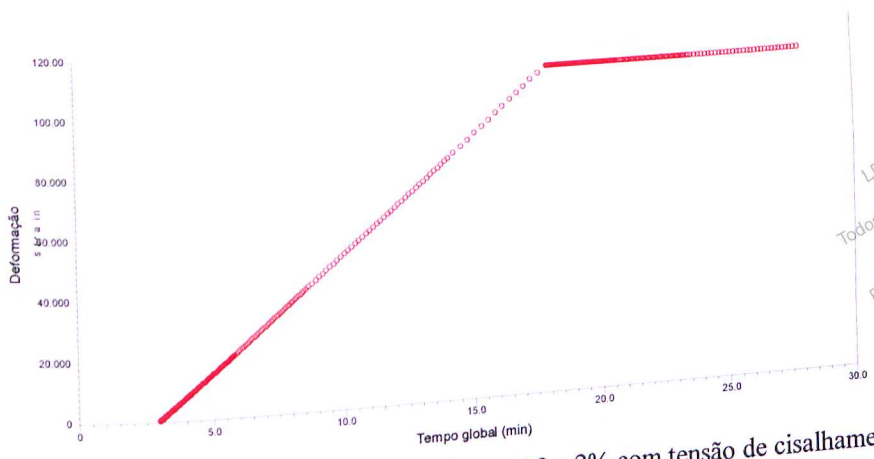


Figura A4.16: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 0,1Pa.

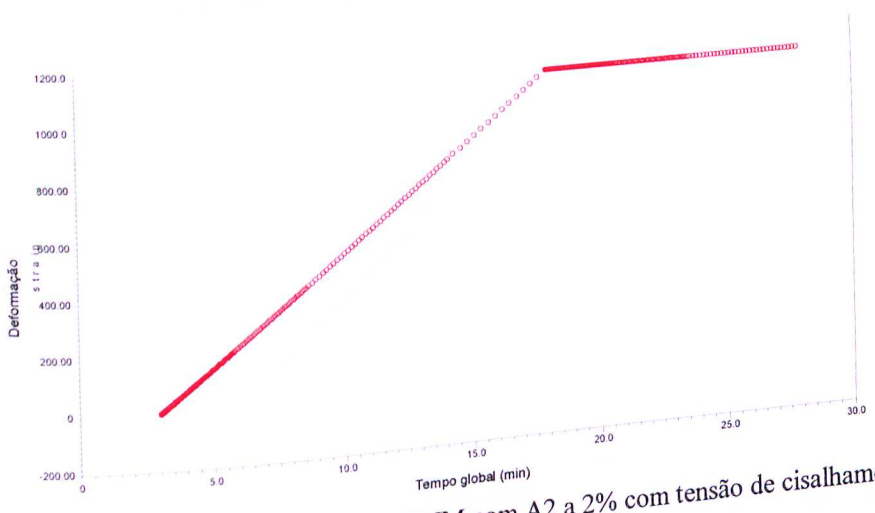


Figura A4.17: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.

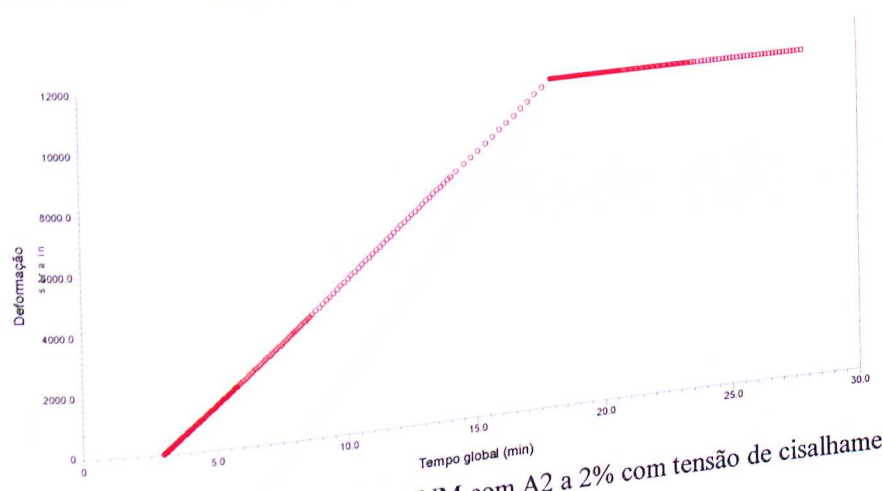
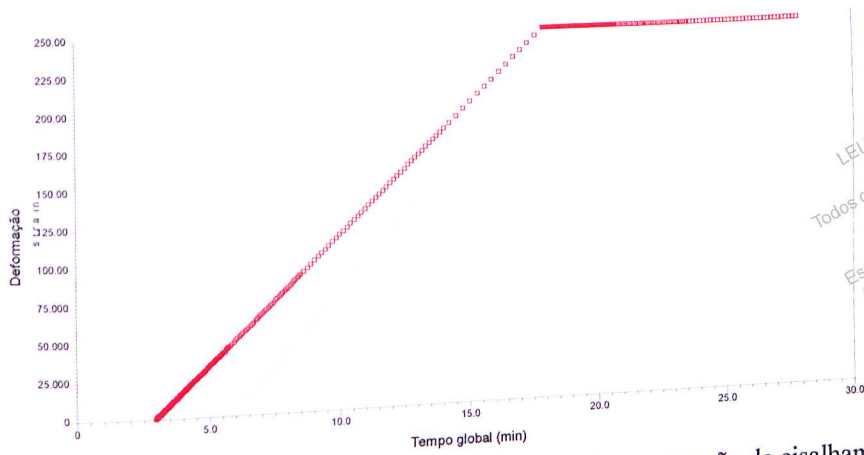


Figura A4.18: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A4.19: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.

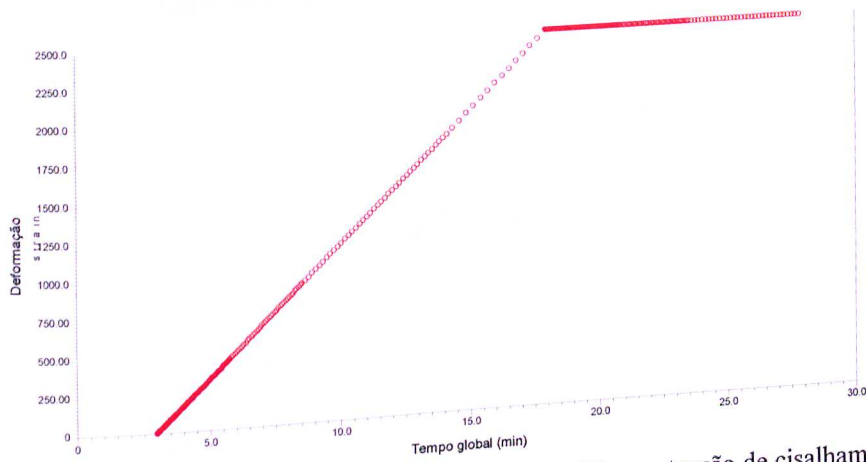


Figura A4.20: Teste de Creep/Recovery para PNM com A2 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.

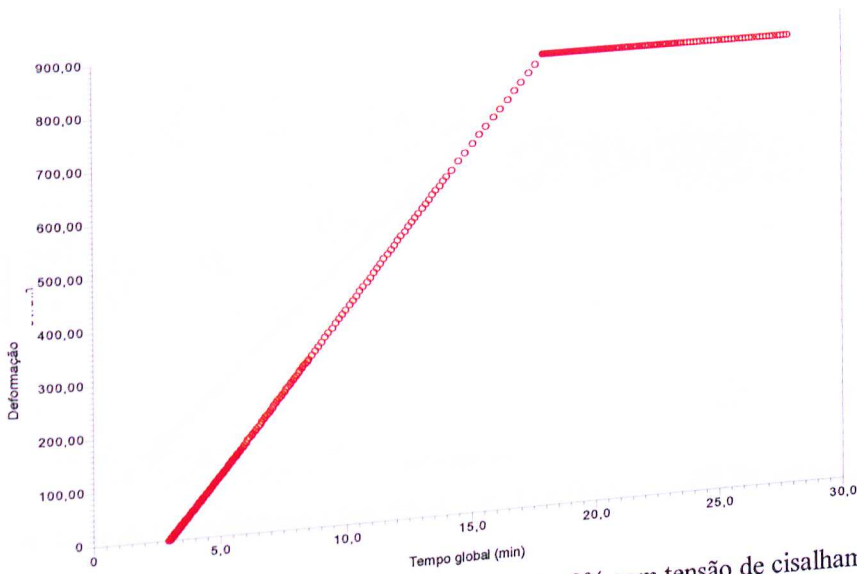
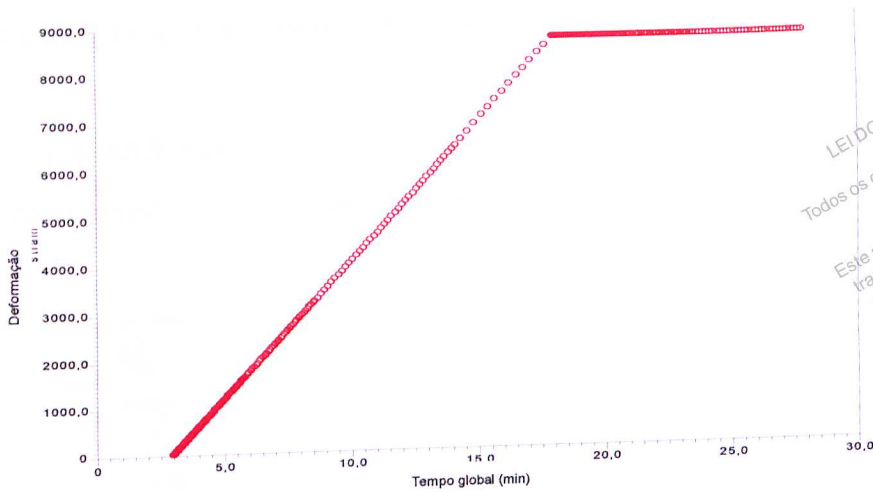


Figura A4.21: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 1Pa.



LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Figura A4.22: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 2% com tensão de cisalhamento 10Pa.

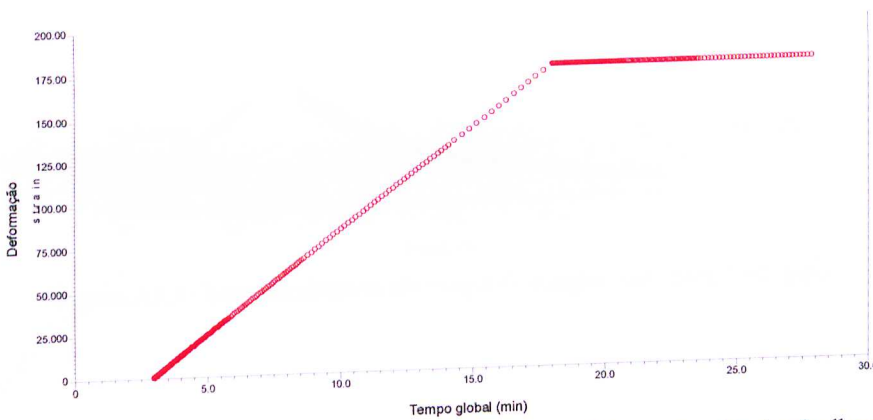


Figura A4.23: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 1Pa.

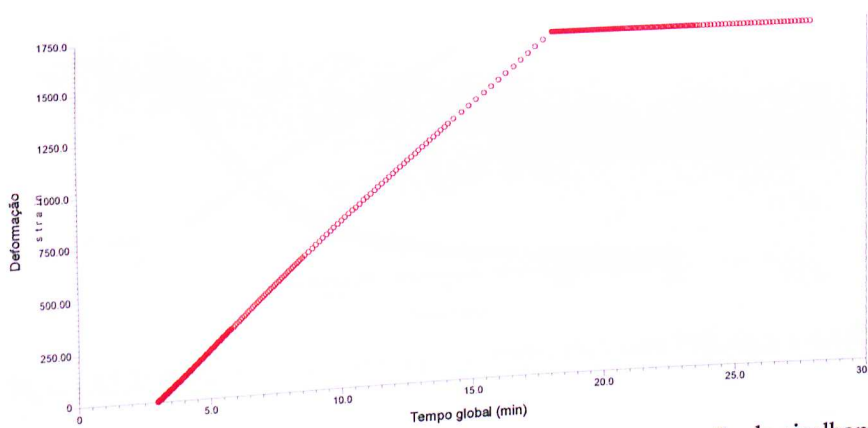


Figura A4.24: Teste de Creep/Recovery para PNM com A5 a 4% com tensão de cisalhamento 10Pa.

ANEXO V - TESTE OSCILATÓRIO DE RAMPA DE TEMPERATURA

Nas Figuras A5.1 a A5.9 são apresentadas curvas obtidas no teste oscilatório de rampa de temperatura para as amostras analisadas no presente estudo.

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

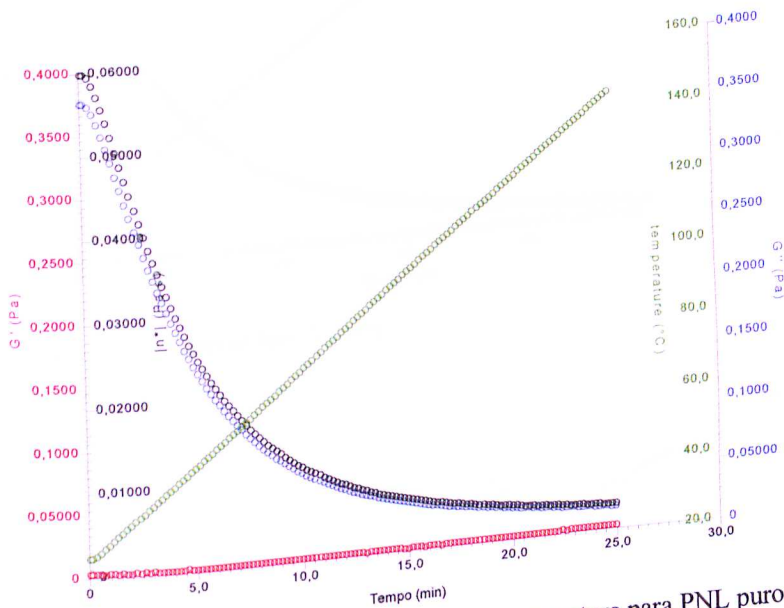


Figura A5.1: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL puro.

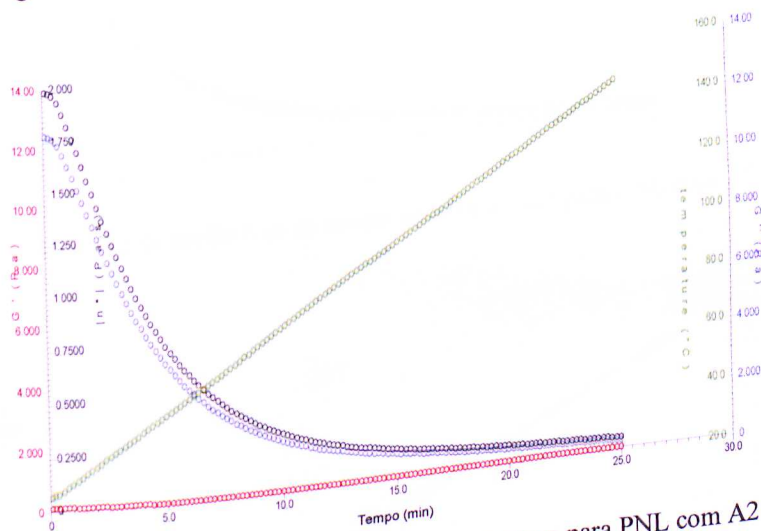


Figura A5.2: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A2 a 4%.

LEI DO DIREITO AUTORAL
Todos os direitos reservados e protegidos
pela Lei 9.610/1998.
Este arquivo não pode ser reproduzido ou
transmitido sejam quais forem os meios
empregados: eletrônicos, mecânicos,
fotográficos ou quaisquer outros.

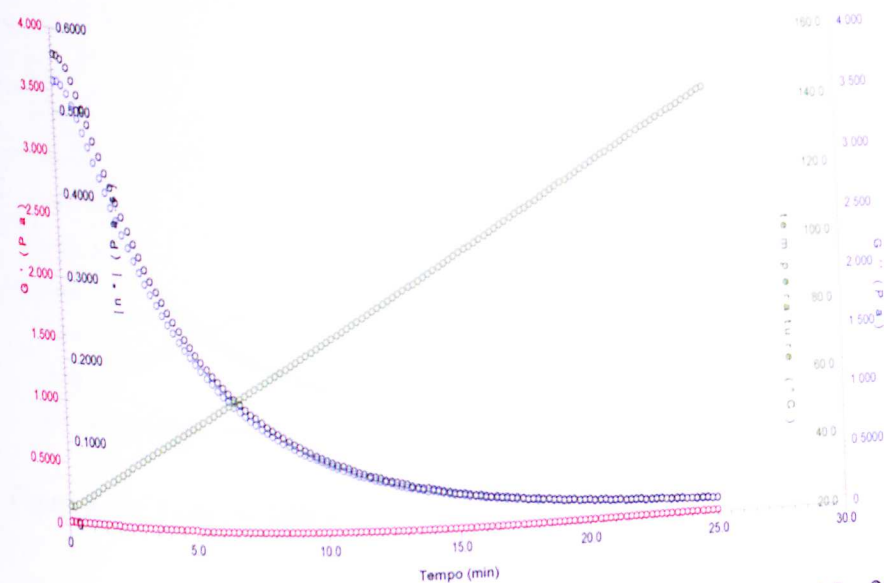


Figura A5.3: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A5 a 2%.

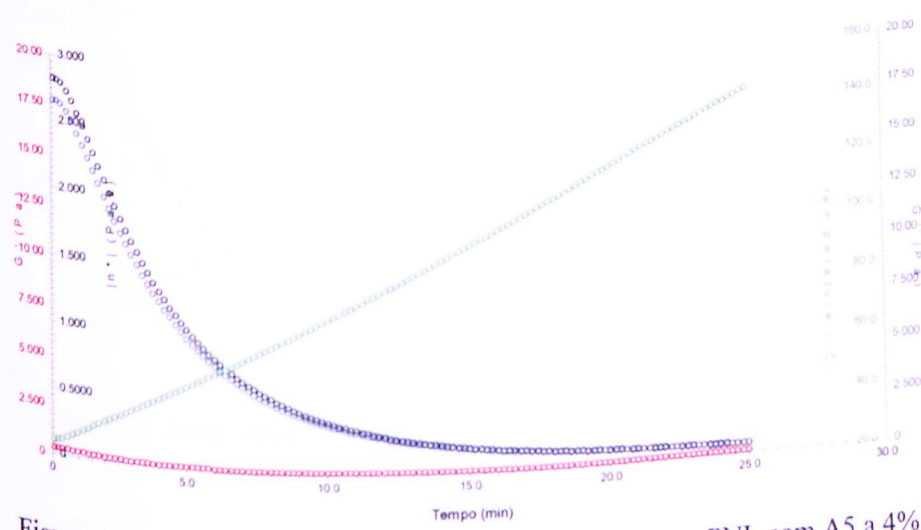


Figura A5.4: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNL com A5 a 4%.

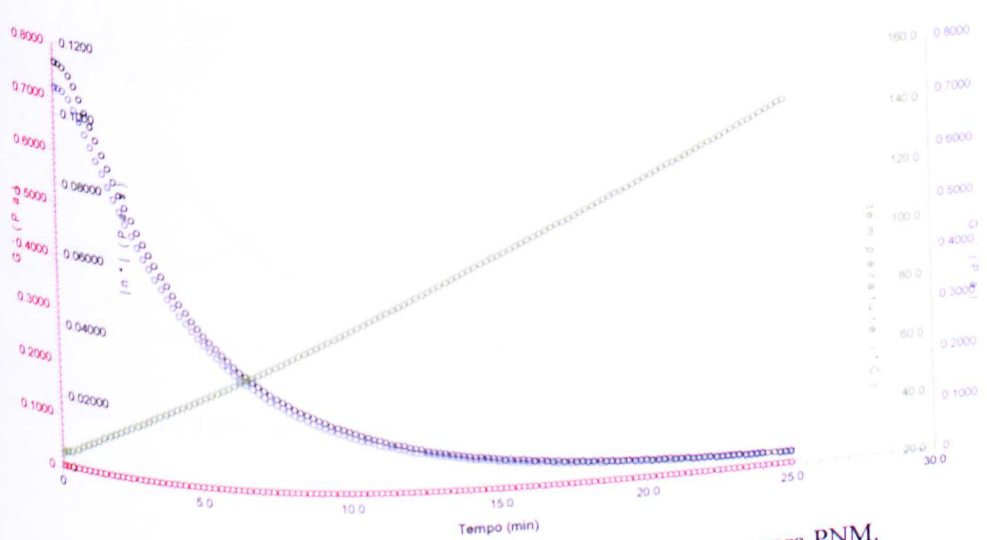


Figura A5.5: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM.

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

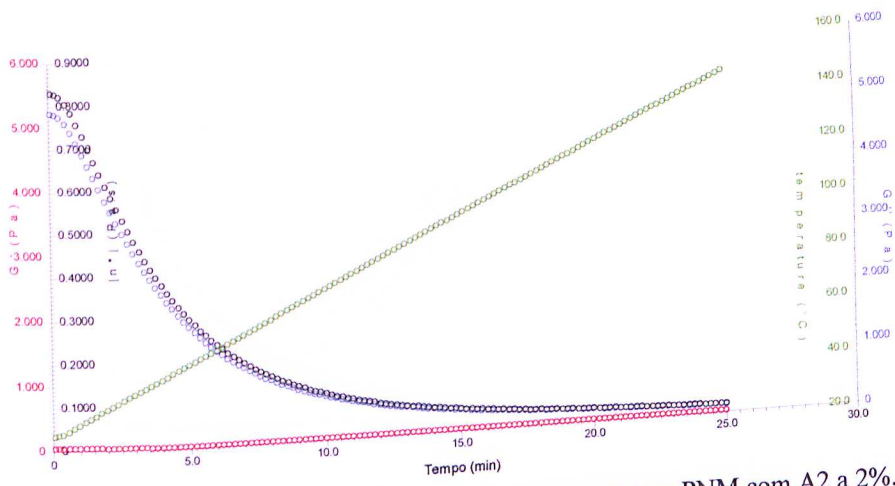


Figura A5.6: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A2 a 2%.

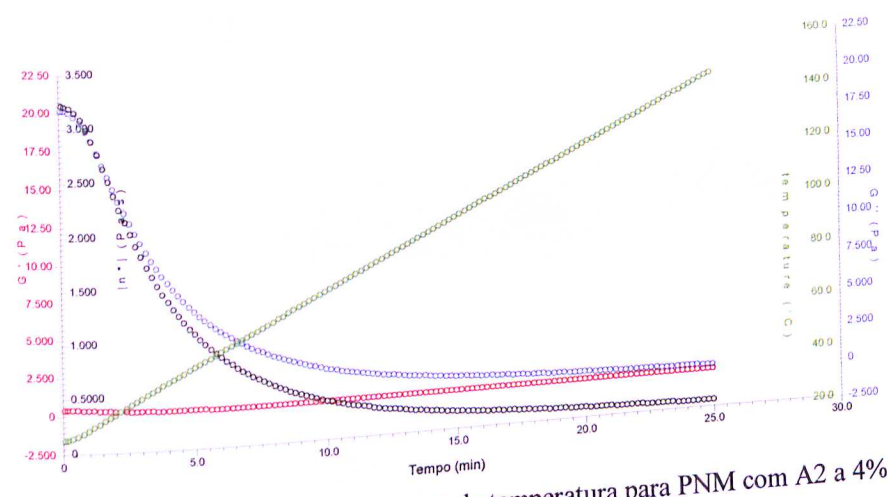


Figura A5.7: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A2 a 4%.

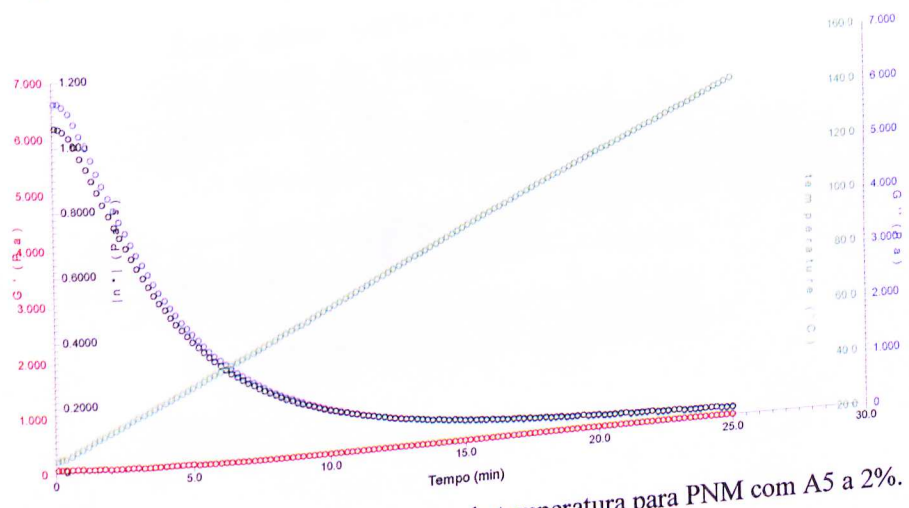


Figura A5.8: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A5 a 2%.

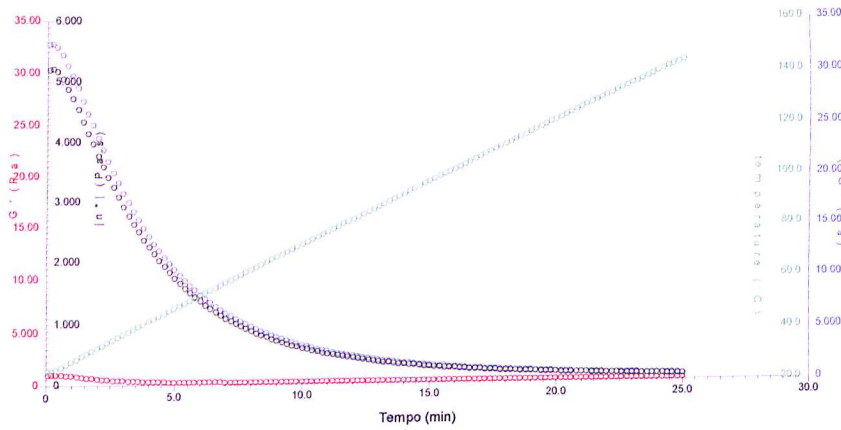


Figura A5.9: Teste oscilatório de rampa de temperatura para PNM com A5 a 4%.

LEI DO DIREITO AUTORAL
 Todos os direitos reservados e protegidos
 pela Lei 9.610/1998.
 Este arquivo não pode ser reproduzido ou
 transmitido sejam quais forem os meios
 empregados: eletrônicos, mecânicos,
 fotográficos ou quaisquer outros.

Esta obra pertence à Biblioteca
 da Escola de Engenharia da UFMG
 Doação de Col. Pós-grad. em
 Engenharia Química
 R\$ 80,00
 Recebida em: 13/08/2013