



Pâmela Fernandes de Oliveira Barreto

**Estudo e caracterização de polímeros
modificadores de viscosidade e os seus
impactos em bases lubrificantes**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Pâmela Fernandes de Oliveira Barreto

**Estudo e caracterização de polímeros
modificadores de viscosidade e os seus
impactos em bases lubrificantes**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Dr^a. Roberta Miranda Teixeira

ICONIC Lubrificantes S.A.

Rio de Janeiro, 25 de Setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Pâmela Fernandes de Oliveira Barreto

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2014, Rio de Janeiro, Brasil.

Ficha Catalográfica

Barreto, Pâmela Fernandes de Oliveira

Estudo e caracterização de polímeros modificadores de viscosidade e os seus impactos em bases lubrificantes / Pâmela Fernandes de Oliveira Barreto ; orientador: José Roberto Moraes D'Almeida. – 2019.

137 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Copolímeros. 3. modificadores de viscosidade. 4. Reologia. 5. Termogravimetria. 6. Lubrificantes. I. D'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Para meus pais, Francisco e Dirlene, e meu marido, André,
por todo apoio do mundo.

Agradecimentos

Àquele que me criou e me amou por meio de seu filho Jesus, Deus!

Gratidão eterna aos meus pais, Dirlene e Francisco, por tudo que eles fizeram e fazem por mim, por me amarem e por me apoiarem em todas as minhas escolhas acadêmicas. Agradeço a eles por todo esforço e abdicação para eu chegar até aqui. Agradeço imensamente ao meu marido, André, por sempre apoiar minhas loucuras e aturar minha insanidade mental. Obrigada por me incentivar sempre. “ILYFE”.

Ao Professor D’Almeida, pois não poderia ter tido melhor orientador na vida. Sua paciência, experiência, incentivos e persistência me fizeram chegar ao final. Seu enorme conhecimento fez total diferença para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do trabalho que me ajudaram de todas as formas, seja me auxiliando em alguma análise ou me incentivando, esse trabalho também é de vocês. À melhor formuladora Beatriz que me auxiliou com as diluições dos polímeros e com vários ensaios. Ao meu grande amigo Alex por toda paciência com DSC e TGA. Ao Hugo por todos os conhecimentos em reologia. Ao meu amigo Fagner por todos os empréstimos de livros e palavras motivacionais. À Laila, Daiane e Roberta por permitirem minha ausência para assistir às aulas. À Vanessa pelo incentivo lá no início. Aos queridos Bruno, Cintia, Amanda, Renata e time de Controle de Qualidade por todo apoio, compreensão, incentivo e análises.

À minha amiga mais intensa e de coração enorme, Andréia, muito obrigada por todas as análises feitas e por todas as palavras de incentivo, jamais esquecerei o que você fez por mim.

Aos doutores Luiz e Marli, por serem tão maravilhosos e tão queridos. Não teria conseguido sem o profissionalismo de vocês.

Aos amigos, familiares, primas, tias e tios que contribuíram de alguma forma, muito obrigada por me aturar e me ouvir falar só de mestrado.

À divisão de tecnologia da ICONIC Lubrificantes S.A. por todo suporte nesta pesquisa.

Aos demais membros da banca examinadora, Dr. Florian Alain Yannick Pradelle e Dra. Roberta Miranda Teixeira, pelas contribuições.

A PUC-Rio pelo acesso ao Programa de Pós-graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Barreto, Pâmela Fernandes de Oliveira; D’Almeida, José Roberto Moraes (Orientador). **Estudo e caracterização de polímeros modificadores de viscosidade e os seus impactos em bases lubrificantes**. Rio de Janeiro, 2019. 137p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Dentre os aditivos empregados nas formulações de óleos lubrificantes, cabe destacar os de natureza polimérica, utilizados como melhoradores de viscosidade. Atualmente, testes complexos e de alto custo são empregados para avaliação de novos componentes nos óleos lubrificantes. Portanto, análises preliminares para estudo e caracterização de aditivos são de extrema relevância. Este trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes polímeros, utilizados como modificadores de viscosidade, empregando métodos de análise térmica e reológica, e ainda avaliar o impacto destes aditivos em bases lubrificantes. Os resultados encontrados permitem avaliar o comportamento das borrachas poliméricas frente à degradação térmica, influenciada pelo processo de polimerização e estrutura química, e frente ao seu comportamento reológico mostrando ser uma metodologia eficiente para diferenciação destes materiais. As bases lubrificantes avaliadas mostraram um comportamento de fluido newtoniano clássico e quando os polímeros modificadores foram adicionados, em determinadas concentrações, observou-se uma alteração deste comportamento de fluido. As análises e técnicas empregadas permitiram avaliar o impacto no comportamento reológico dos óleos básicos bem como das soluções preparadas com diferentes concentrações de polímeros. Foi possível concluir que os aditivos poliméricos empregados em bases lubrificantes são capazes de alterar o comportamento térmico e reológico das bases lubrificantes estudadas. As metodologias empregadas se mostraram eficientes para avaliação preliminar destes polímeros e das bases lubrificantes contendo estes aditivos.

Palavras-chave

Copolímeros; modificadores de viscosidade; reologia; termogravimetria; óleos lubrificantes; óleos básicos.

Abstract

Barreto, Pâmela Fernandes de Oliveira; D’Almeida, José Roberto Moraes (Advisor). **Study and Characterization of viscosity modifiers and their impacts on base oils**. Rio de Janeiro, 2019. 137p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The most important additives used in lubricant formulas are polymeric in nature, which play an important role in the performance of the fluid and act as a viscosity modifier. Due to the fact that lubricants with lower viscosities are higher in demand, the viscosity modifier function has become increasingly important and differential in lubricant formulas. In order to develop new components of technology for lubricants, complex tests, which are high in cost, are necessary. Therefore, preliminary analyses of new studies and the characterization of new data are extremely relevant and important for the customization of the process and timing. The intention is to characterize polymers available on the market as viscosity modifiers using thermal and rheological methodologies, as well as to have a better understanding of the influence of these additives on base oils used in lubricants. The results showed the polymers’ behaviors on thermal degradation, which are influenced by the polymerization process as well as chemical structure. Rheological analyses demonstrated to be an efficient methodology for the differentiation of these materials. Base oil study results showed the Newtonian fluid behavior and this was modified when substantial amount of polymers were added. The rheological and thermal behaviors of base oils as well as solutions with polymers in different treatment rates were realized by the analyses and techniques executed. For the preliminary evaluations of polymer additives and base oils with them, the methodologies used in this study proved to be efficient.

Keywords

Copolymers; viscosity modifiers; rheology; thermogravimetry; lubricants; base oils.

Sumário

1 Introdução	17
1.1. Objetivo Geral	18
1.2. Objetivos Específicos	18
2 Revisão Bibliográfica	20
2.1 Óleos lubrificantes	20
2.1.1. Óleos básicos	20
2.1.2. Viscosidade e índice de viscosidade (IV)	22
2.2 Materiais Poliméricos	23
2.2.1 Classificação de polímeros	24
2.2.2 Solubilização de polímeros [9]	26
2.2.3 Modificadores do índice de viscosidade (MIV) – polímeros usados na indústria de lubrificantes	28
2.3 Caracterização de Polímeros	32
2.3.1 Comportamento térmico dos polímeros	32
2.4 Reologia e Viscometria	37
2.4.1 Conceitos básicos [22]	39
2.4.2 Parâmetros viscoelásticos [22]	40
2.4.3 Viscosímetros e Reômetros	41
2.4.4 Comportamentos reológicos observados	43
3 Materiais e Métodos	45
3.1. Materiais	45
3.1.1 Borrachas poliméricas e óleos básicos	45
3.1.2 Amostras diluídas em 8,5 % MQM	47
3.1.3 Amostras diluídas em diferentes concentrações de borracha	48
3.2. Métodos	49
3.2.1 Caracterização das borrachas	49
3.2.2 Caracterização dos óleos básicos	51
3.2.3 Preparo das amostras diluídas com concentração de 8,5%	54
3.2.4 Caracterização das amostras aditivadas em 8,5%	54
3.2.5 Preparo das amostras aditivadas em diferentes concentrações de polímeros	56

3.2.6 Caracterização das amostras aditivadas em diferentes concentrações de polímeros	56
4 Resultados e discussão	58
4.1 Caracterização das Borrachas	58
4.1.1 Caracterização das Borrachas por TGA	58
4.1.2 Caracterização das Borrachas por DSC	60
4.1.3 Caracterização reológica das Borrachas por fluxo oscilatório	61
4.2 Caracterização dos óleos básicos	65
4.2.1 Análises físico-químicas dos óleos básicos	65
4.2.2 Análises de TGA dos óleos básicos	67
4.2.3 Análises de DSC dos óleos básicos	68
4.2.4 Curvas de fluxo dos óleos básicos	70
4.3 Caracterização das amostras aditivadas em 8,5%.	72
4.3.1 Análise de TGA das amostras aditivadas em 8,5%.	72
4.3.2 Análise de DSC nas amostras aditivadas em 8,5%.	75
4.3.3 Análise de reologia nas amostras aditivadas em 8,5%.	77
4.4 Caracterização das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros	83
4.4.1 Análises de TGA das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros	84
4.4.2 Análise de DSC das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros	86
4.4.3 Reologia das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros	88
5 Conclusão e trabalhos futuros	98
5.1 Conclusões	98
5.2 Trabalhos futuros	101
6 Referências Bibliográficas	102
Anexos	107
Anexo I – Análises de TGA das borrachas	107
Anexo II – Análises de DSC das borrachas	110
Anexo III – Análises reológicas das borrachas	112
Anexo IV – Análise de TGA dos óleos básicos.	115
Anexo V – Curvas de Fluxo dos Óleos Básicos	116

Anexo VI – Análise de termogravimetria das amostras diluídas em 8,5% m/m.	117
Anexo VII – Análise de DSC das amostras diluídas em 8,5% m/m.	120
Anexo VIII – Reogramas das amostras diluídas em 8,5% m/m.	123
Anexo IX – Testes oscilatórios das amostras diluídas em 8,5% m/m.	127
Anexo X – Análises termogravimétricas das diferentes diluições da Borracha E em óleo Básico 1.	131
Anexo XI – Análises de DSC das diferentes diluições da Borracha E em óleo Básico 1.	133
Anexo XII – Curvas de fluxo das diferentes diluições da Borracha BO_35_E em BAS1.	135
Anexo XIII – Curvas oriundas dos testes oscilatórios para as amostras com diferentes diluições da Borracha BO_35_E em BAS1.	137

Lista de Figuras

Figura 1 - Comparação de algumas propriedades entre os grupos I e II [6].	22
Figura 2 – Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.....	26
Figura 3 – Efeito do peso molecular sobre o espessamento (A) e a estabilidade ao cisalhamento (B) [2].	29
Figura 4 – Planejamento de Procedimento Experimental.	45
Figura 5 – Planejamento de Caracterização das borrachas.....	50
Figura 6 – Planejamento experimental para os óleos básicos.	52
Figura 7 – Esquema representativo para preparo de amostras.	54
Figura 8 – Planejamento de preparo das amostras diluídas.....	54
Figura 9 – Planejamento experimental para as amostras aditivadas em 8,5%.	55
Figura 10 – Planejamento experimental para preparo das diluições com diferentes concentrações.....	56
Figura 11 – Planejamento experimental para as amostras aditivadas em 8,5%. ...	57
Figura 12 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_25_A.....	58
Figura 13 – Curva de TG de todas as amostras de borracha.	59
Figura 14 – Curva de DSC e derivativa da amostra BO_25_A.....	60
Figura 15 – Curva de fluxo da amostra BO_25_A.....	62
Figura 16 – Relação da Viscosidade Complexa inicial com frequência de crossover.....	64
Figura 17 – Gráfico combinado que indica a combinação dos fatores SSI, temperatura de início de degradação e frequência de crossover.	65
Figura 18 – Curvas de TG e de DTG do óleo básico BAS1.....	67
Figura 19 – Curvas de TG de todos os óleos básicos.....	67
Figura 20 – Curvas de DSC do óleo básico BAS1.....	69
Figura 21 – Curvas de DSC do óleo básico BAS2.....	69
Figura 22 – Curvas de DSC do óleo básico BAS3.....	70
Figura 23 – Reograma do óleo básico BAS1.	70
Figura 24 – Reogramas dos 3 óleos básicos.....	71
Figura 25 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_A.....	72
Figura 26 – Curvas de TG das amostras LU_BAS1_A, BO_25_D e BAS1.....	73

Figura 27 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS1 frente às amostras diluídas em 8,5%.....	74
Figura 28 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS2 frente às amostras diluídas em 8,5%.....	74
Figura 29 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS3 frente às amostras diluídas em 8,5%.....	74
Figura 30 – Curvas de DSC da amostra LU_BAS1_A.....	76
Figura 31 – Reograma da amostra LU_BAS1_A.....	78
Figura 32 – Reograma de todas as amostras diluídas em 8,5%.....	78
Figura 33 – Comportamento da viscosidade de todas as amostras diluídas em 8,5%.....	79
Figura 34 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_A.....	80
Figura 35 – Frequência de ponto de crossover das borrachas em relação as amostras diluídas.....	81
Figura 36 – Gráfico considerando espessamento, cisalhamento e SSI.....	83
Figura 37 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E0,5.....	84
Figura 38 – Curvas de TG das amostras, com porcentagem de borracha variando entre 0,5 e 10%.....	84
Figura 39 – Influência da concentração de borracha na amostra de óleo básico em termos da temperatura inicial e em relação a temperatura de degradação máxima do óleo básico.....	85
Figura 40 – Influência da concentração de borracha na amostra de óleo básico em relação à temperatura de degradação máxima do polímero.....	86
Figura 41 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E0,5.....	87
Figura 42 – Reograma da amostra LU_BAS1_E0,5.....	89
Figura 43 – Comportamento da tensão do cisalhamento versus a taxa de cisalhamento para as amostras LU_BAS1_E0,5 e BAS1.....	89
Figura 44 – Reograma da amostra LU_BAS1_E1, mostrando o comportamento pseudoplástico.....	90
Figura 45 – Curva de fluxo das amostras testadas com diferentes concentrações.....	91

Figura 46 – Comportamento da viscosidade das amostras testadas com diferentes concentrações.....	92
Figura 47 – Análise da viscosidade frente o percentual de polímeros presente em solução.....	93
Figura 48 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E0,5.	94
Figura 49 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E1.	95
Figura 50 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E3.	95
Figura 51 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E5.	96

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos óleos básicos [1].....	21
Tabela 2 – Polímeros usados como VM [13].	29
Tabela 3 – Identificação das amostras de polímeros usadas.	46
Tabela 4 – Identificação das amostras de óleos básicos.....	46
Tabela 5 – Amostras de Lubrificantes diluídas com 8,5% de borracha.	47
Tabela 6 – Amostras de Lubrificantes com diferentes concentrações.....	49
Tabela 7 – Parâmetros do TGA.	50
Tabela 8 – Equipamentos e Normas utilizadas.....	53
Tabela 9 – Resultados de TG das borrachas.....	58
Tabela 10 – Resultados de Tg a partir das análises de DSC das borrachas.....	61
Tabela 11 – Resultados da Curva de fluxo das borrachas.	63
Tabela 12 – Características do óleo BAS1.	65
Tabela 13 – Características do óleo BAS2.	66
Tabela 14 – Características do óleo BAS3.	66
Tabela 15 – Resultados de TGA obtidos para os óleos básicos.	68
Tabela 16 – Valores de R^2 e viscosidade para os óleos básicos.....	71
Tabela 17 – Resultados de Ponto de Fulgor das amostras diluídas.	75
Tabela 18 – Resultados de Fluides das amostras diluídas.....	77
Tabela 19 – Parâmetros viscoelásticos para as amostras diluídas em 8,5%.....	81
Tabela 20 – Características de Viscosidade das amostras diluídas e dos óleos básicos.	82
Tabela 21 – Resultados de TGA para as amostras com diferentes concentrações de polímeros.	85
Tabela 22 – Resultados de fluides das amostras diluídas com diferentes concentrações de borracha.....	87
Tabela 23 – Comportamento das viscosidades cinemática e dinâmica das amostras com diferentes concentrações de polímeros.	92
Tabela 24 – Parâmetros viscoelásticos para as amostras com concentração maior ou igual a 5 % de polímero em óleo básico BAS1.	97

Abreviaturas e Termos

3D	Tridimensional
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATIEL	<i>Association Technique de L'Industrie European nedes Lubrifiants</i>
CCS	<i>Cold Cranking Simulator</i>
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de viscosidade
MIV	Melhorador de índice de viscosidade
MRV	<i>Mini-RotaryViscometer</i>
MV	Modificador de viscosidade
NBR	Borracha nitrílica
NBR	Norma brasileira
NR	Borracha natural
OCP	Copolímero de olefina
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>
PAMA	Polialquilmetacrilato
PAO	Polialfaolefinas
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PIB	Poliisobutileno
PIO	Polinternoalefina
PP	Polipropileno
ppm	Parte por milhão
PVC	Policloreto de vinila
RBC	Rede brasileira de calibração
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SAN	Estireno-acrilonitrila
SBR	Copolímero aleatório de butadieno-estireno
SSI	<i>Shear Stability Index</i>
TBS	<i>Tapered Bearing Simulator</i>
Tc	Temperature de cristalização
TG	Termogravimetria
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
Tm	Temperatura de fusão cristalina

*“Não fiz o melhor, mas fiz tudo para que o melhor
fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou
o que era antes”*

Martin Luther King

1

Introdução

Juntamente com as novas tecnologias na indústria automotiva, surge a necessidade da evolução de óleos lubrificantes; eficiência energética, motores menores, condições mais severas de operação e outros fatores requerem cada vez mais óleos lubrificantes com elevada performance e com viscosidades cada vez menores.

Os óleos básicos constituem a maior parte dos óleos lubrificantes, cerca de 90% [1]. Porém, geralmente não conseguem satisfazer os requisitos de alta performance de lubrificantes sem utilizar as modernas tecnologias de aditivos. Segundo Carreteiro e Belmiro [1], aditivos são compostos químicos que são adicionados aos óleos básicos para reforçar suas qualidades, ou ceder novas propriedades ou eliminar características indesejáveis, e são usados em taxas de tratamento que variam de poucos ppm a 20 ou mais por cento.

Os aditivos possuem uma grande influência na performance do lubrificante possibilitando alcançar novos e elevados níveis de performance. Porém, existem propriedades que não podem ser influenciadas pela ação dos aditivos, como por exemplo: volatilidade, ponto de fulgor, compressibilidade e outros. Por esses motivos, uma formulação balanceada e otimizada com um sistema de aditivos adequados e com uma qualidade elevada do básico, um óleo lubrificante consegue atingir uma elevada performance [2].

Um dos aditivos cruciais em formulações de óleos para motor e óleos lubrificantes, dependendo da aplicação, são os melhoradores de índice de viscosidade (MIV). Frequentemente, é o maior componente seguido do óleo básico e apresentam um enorme impacto na performance do fluido. Os melhoradores do índice de viscosidade compreendem uma classe de produtos que alteram as propriedades reológicas do óleo básico, melhorando suas características de viscosidade em relação à temperatura [1].

Os modificadores de índice de viscosidade são de natureza polimérica, são moléculas descritas como cadeias moleculares cuja solubilidade depende do comprimento da cadeia, estrutura e composição química. Em 1958, T.W. Selby explicou o mecanismo de ação do MIV: por conta da baixa solubilidade em baixas temperaturas, a cadeia da molécula de MIV se enrola, formando uma espécie de

caracol de baixo volume e, quando a temperatura aumenta, esta molécula se expande e se desenrola, resultando em um efeito benéfico na viscosidade a alta temperatura [2].

Juntamente com a necessidade de aumento da performance do lubrificante, a função do MIV tem evoluído cada vez mais. No passado, algumas de suas funções eram melhorar o índice de viscosidade em óleos “multi-graus”, oferecer estabilidade oxidativa e limpeza. Em um futuro/presente, além dessas funções o MIV tem de ter as seguintes características: cisalhamento prolongado, fricção e tração, reologia avançada, habilidade de formação de filme e estabilidade [3].

Desta forma, a função do polímero passou de apenas controlar a viscosidade, para um componente essencial, que juntamente com o pacote de aditivos e óleo básico adequados formam um óleo lubrificante que excedem a expectativa da indústria atual e as especificações de OEM (*Original Equipment Manufacturer*).

1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes polímeros disponíveis no mercado, utilizados como modificadores de viscosidade (MV) através de análises inovadores nesta aplicação, como análises térmicas e reológicas com o intuito de identificar, num primeiro momento, moléculas de MVs com alta performance de maneira mais rápida e mais saudável economicamente.

1.2. Objetivos Específicos

Avaliar a influência dos polímeros, MVs, em diferentes óleos básicos.

Avaliar diferentes moléculas de copolímeros de olefinas, OCPs, frente suas características térmicas e reológicas, comparando com suas aplicações em diferentes óleos básicos.

Avaliar concentrações diferentes de polímeros em relação às suas características térmicas e reológicas, correlacionando com as concentrações usualmente aplicadas em óleos lubrificantes.

Avaliar a interferência dos polímeros, MVs, nas propriedades a frio (fluidez) e ponto de fulgor.

Avaliar a análise termogravimétrica (TGA) como forma de caracterização, diferenciação e quantificação de polímeros.

Avaliar a solubilidade dos polímeros em óleos básicos.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Óleos lubrificantes

Lubrificantes são utilizados em todos os setores da indústria para lubrificação de máquinas e materiais. Pesquisas indicam que cerca de 38 milhões de toneladas de lubrificantes foram utilizados em 2005 [4]. Nos tempos em que redução de energia e recursos, e cortes de emissões são temas centrais de problemas ambientais, os lubrificantes cada vez mais estão atraindo a consciência pública [2].

A função mais importante de um óleo lubrificante é reduzir o atrito e desgaste, e, em alguns casos, o movimento entre duas superfícies só é possível com a presença do óleo [2]. Um lubrificante atua também na proteção à corrosão, no resfriamento, na limpeza e manutenção da mesma, na vedação, e dentre outras aplicações [5].

Os óleos lubrificantes possuem em sua composição essencialmente óleos básicos e aditivos. Estes por sua vez funcionam como melhoradores do desempenho das bases lubrificantes, de acordo com a necessidade da aplicação do lubrificante.

2.1.1.

Óleos básicos

Os óleos básicos compõem uma significativa parcela dos óleos lubrificantes, variando entre 70%, para óleos automotivos, e 99%, em alguns óleos industriais. Os óleos básicos contribuem de maneira importante em algumas características finais dos óleos lubrificantes em áreas como estabilidade térmica, viscosidade, volatilidade, habilidade de dissolução de aditivos e contaminantes, propriedades a baixa temperatura, demulsibilidade, estabilidade a oxidação e outras. Com isso, pode-se perceber a importância do processo de refino e seleção, para performance e aplicação do óleo lubrificante [3].

O Instituto Americano de Petróleo (API – *American Petroleum Institute*) define 5 categorias de óleos básicos a fim de separá-los e classificá-los, de acordo com a característica de cada óleo básico e não do processo de refino usado. O grupo I, II e III são compostos por óleos minerais que se diferenciam entre si de acordo com o percentual de compostos saturados, enxofre e índice de viscosidade. O grupo

IV é reservado para as Polialfaolefinas (PAO) e o grupo V é composto pelos ésteres e outras bases (PAG, POE) que não se enquadram nas características dos demais grupos. De acordo com a Classificação ATIEL (*Association Technique de L'Industrie European nedes Lubrifiants*) na Europa, há ainda o Grupo VI, criado exclusivamente para abrigar um tipo de oligômero de olefina fabricado na Europa, chamado de Polinternalolefina (PIO's), afim de simplificar os processos de aprovação [2].

Por questões comerciais e para atender uma demanda de mercado, algumas refinarias melhoram seus processos visando melhorar o índice de viscosidade de alguns dos seus produtos, o que foi bem aceito no mercado, mas tratam-se de categorias não oficiais. São eles o Grupo I+, II+ e III+, todos com as mesmas características de enxofre e saturados, porém com índices de viscosidade superiores. As categorias determinadas pela API/ATIEL e as categorias não oficiais estão listadas na Tabela 1 [3].

Tabela 1 – Classificação dos óleos básicos [1]

<i>Categoria</i>	% Saturados (%massa)	%Enxofre (%massa)	Índice de viscosidade
<i>Grupo I</i>	< 90	> 0,03	80 - 120
<i>Grupo II</i>	> 90	< 0,03	80 - 120
<i>Grupo III</i>	> 90	< 0,03	> 120
<i>Grupo IV</i>	Polialfaolefinas (PAO's)		
<i>Grupo V</i>	Outros, ésteres, poliglicóis, etc.		
<i>Grupo VI</i>	Polinternalolefina (PIO's)		
<i>Grupo I plus</i>	< 90	> 0,03	100 – 110
<i>Grupo II plus</i>	> 90	< 0,03	110 – 120
<i>Grupo III plus</i>	> 90	< 0,03	> 140

De acordo com a formulação escolhida para o óleo lubrificante, um grupo de óleo básico se torna mais interessante frente a outro. Algumas características relevantes podem ser observadas, tais como melhor solvência dos aditivos, maior estabilidade à oxidação, índice de viscosidade, partida a frio e outros. Na figura 1, pode-se observar esta comparação de propriedades entre o grupo I e II [6].



Figura 1 - Comparação de algumas propriedades entre os grupos I e II [6].

Ou seja, quanto maior o grupo do básico, melhor sua estabilidade à oxidação, propriedades a frio, como por exemplo ponto de fluidez e CCS, e maior o índice de viscosidade. Porém pior a solvência dos aditivos.

2.1.2.

Viscosidade e índice de viscosidade (IV)

Uma das propriedades mais importantes de um óleo lubrificante é a viscosidade, que mede a fricção interna de um fluido, ou seja, quando um fluido é exposto a forças externas este apresenta uma resistência ao fluxo devido ao atrito interno [7].

A viscosidade é um parâmetro fundamental para a eficiência da lubrificação e aplicação de lubrificantes. A viscosidade é um fator importante na formação de filmes de lubrificação, afeta a geração de calor em rolamentos, cilindros e engrenagens, governa o efeito de vedação e a taxa de consumo/perda do óleo e determina a facilidade com que as máquinas podem ser iniciadas sob condições a frio. Para qualquer equipamento, o essencial e primeiro passo para resultados satisfatórios, é usar um óleo com a viscosidade adequada para atender às condições de operação do equipamento [8].

A viscosidade dinâmica é usualmente reportada em Pa.s (unidade no SI) ou P (poise); é uma função somente da fricção interna do fluido e é usada com maior frequência em cálculos de fluxo de óleo. Por ser mais conveniente medir a viscosidade em função da densidade do óleo, a viscosidade cinemática normalmente é usada na caracterização dos lubrificantes, uma vez que é o resultado

do quociente entre a viscosidade dinâmica e a densidade, ambas medidas na mesma condição de temperatura e em unidades consistentes.

Há inúmeras especificações que regulamentam valores de viscosidade para os óleos dependendo de sua aplicação. Por exemplo, para um óleo automotivo, utilizado em motor de combustão interna, normalmente adota-se a norma SAE J300, que regulamenta que um óleo SAE 5W30, deve apresentar uma viscosidade cinemática a 100 °C entre 9,3 a 12,5 mm²/s e uma viscosidade dinâmica a -30°C de no máximo 6600 mPa.s [7].

A viscosidade de qualquer líquido é influenciada pela ação da temperatura, diminuindo significativamente com o aumento da temperatura. Porém cada óleo, de acordo com sua natureza química, tem uma taxa de variação da viscosidade com a temperatura [8]. O índice de viscosidade (IV) é um número adimensional que mede esta taxa de variação, com base na comparação da viscosidade cinemática nas temperaturas de 40 °C e 100 °C.

Um alto IV indica uma taxa baixa de mudança de viscosidade com a temperatura; enquanto um baixo IV indica uma elevada diferença da viscosidade do óleo com a mudança de temperatura. O IV é de extrema relevância quando se trabalha em situações que a variação de temperatura de operação do óleo é relativamente importante. Por exemplo, quando um óleo de motor inicia sua operação em um automóvel ao ser ligado, este está à temperatura ambiente e após a operação do motor a temperatura pode atingir mais de 100°C, sendo o IV um fator de extrema importância para esta situação, pois o óleo não pode ter uma grande variação da viscosidade nestas temperaturas distintas de operação.

2.2

Materiais Poliméricos

O contato do homem com materiais resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas aconteceu na Antiguidade, com os egípcios e romanos que os usaram para carimbar, colar documentos e vedar frascos. Desde então, o contato com materiais destes tipos só foi aumentando e descobertas nesta área foram sendo feitas por meio de regras empíricas até o aparecimento da teoria da macromolécula proposta por Hermann Staudinger em 1920. Novos estudos, descobertas e síntese de catalisadores foram e são realizados até os dias atuais para estes materiais [9].

O mercado de plástico/polímeros no Brasil e no mundo é imenso; e o consumo de material plástico per capita é uma forma de avaliar o grau de desenvolvimento dos países. Apesar de estar se tornando um vilão nos dias atuais, pelo seu uso desenfreado e descarte inadequado, o uso do petróleo para a produção de plásticos é e continuará sendo atraente economicamente, por produzir um bem de consumo leve, versátil e reciclável; sendo esta última característica de extrema relevância.

“A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição).” Assim, um polímero é uma macromolécula formada por muitas unidades de repetição denominadas mero, composto por ligações primárias fortes – normalmente ligações covalentes, chamadas de ligações intramoleculares. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos da mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares [10].

Muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes da massa molar, que está ligada ao comprimento da molécula. Como polímeros apresentam largas faixas de massa molar, há uma grande variação de suas propriedades, o que traz uma vantagem para estes materiais, que podem ser produzidos em diferentes tipos para atender às necessidades particulares de cada aplicação [9].

2.2.1 **Classificação de polímeros**

Uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias formas, tais como: cadeias lineares; cadeias ramificadas, nas quais, a partir da cadeia principal partem prolongamentos longos e/ou curtos; cadeias com ligações cruzadas, onde as cadeias poliméricas ficam ligadas entre si por meio de ligações primárias fortes. Estas diferenças estruturais acarretam uma diversidade nas características físico-químicas e mecânicas de cada polímero [9].

Há ainda os copolímeros, que são polímeros que apresentam mais de um mero diferente na cadeia polimérica, onde o modo de distribuição destes diferentes meros na cadeia também traz diversidade nas funções destes copolímeros.

Uma classificação realizada é quanto à estrutura química do mero, existindo duas subdivisões possíveis: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. Outra classificação possível é quanto ao método de síntese, podendo ser polímeros por adição ou por condensação. E por fim, os polímeros podem ser

classificados quanto ao comportamento mecânico e quanto ao desempenho mecânico [9]. Nem todas as classificações serão abordadas neste capítulo, mas serão enfatizadas as classificações dos polímeros que fazem parte do estudo desta tese.

2.2.1.1

Classificação quanto à estrutura química

Nesta classificação, é analisada a estrutura química do mero, podendo ser subdividida em polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea.

Dentre os polímeros de cadeia carbônica, há as poliolefinas, que são polímeros contendo hidrocarboneto alifático insaturado com uma dupla ligação carbono-carbono reativa, como os polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliisobutileno e outros. Ainda neste grupo de polímeros de cadeia carbônica existem: os polímeros de dienos, como o polibutadieno (BR), policloropreno, borracha nitrílica (NBR), borracha natural (NR); os polímeros estirênicos, tais como estireno-acrilonitrila (SAN), copolímero aleatório de butadieno-estireno (SBR); e os polímeros clorados, como o policloreto de vinila (PVC), dentre outros [9].

Na classe de polímeros de cadeia heterogênea, estão os poliéteres, poliésteres, policarbonato, poliamidas, poliuretanos, aminoplásticos, siliconas e outros [9].

Neste trabalho, serão utilizados os os copolímeros de olefinas, polímeros de cadeia carbônica, formados por etileno e propileno.

2.2.1.2

Classificação quanto às ligações químicas

Os polímeros podem ser classificados quanto às ligações químicas presentes nas cadeias poliméricas conforme o fluxograma na Figura 2.

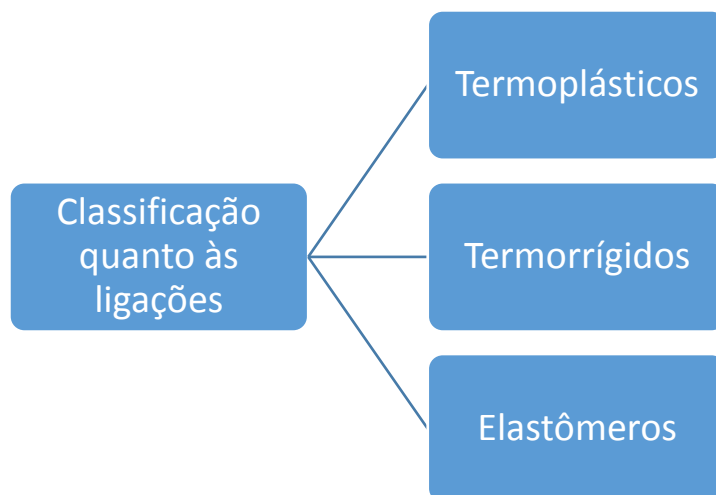


Figura 2 – Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.

Os polímeros classificados como termoplásticos são polímeros que contém ligações covalentes ao longo da cadeia e ligações secundárias, por forças de Van der Waals entre as cadeias. Por isso, são sólidos na temperatura de utilização, normalmente à temperatura ambiente ou próxima dela. Porém, quando aquecidos escoam e se deformam, comportamento característico de moléculas sem ligações covalentes entre as cadeias. Quando retiradas as condições de aquecimento, tornam a ser rígidos, o que os torna recicláveis [11].

Por outro lado, os termorrígidos não se tornam maleáveis com aplicação da temperatura, uma vez que possuem ligações cruzadas entre as cadeias que formam redes 3D de ligações covalentes. Podem ser reciclados, mas sem possibilidade de adquirir nova forma por aquecimento.

Os elastômeros são polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento ideal, retornando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço. Normalmente, possuem cadeias flexíveis, que possuem ligações cruzadas entre si, porém com uma baixa densidade de ligação cruzada. Podem ser reciclados de maneira semelhante aos termorrígidos[11].

Os polímeros de estudo nesta tese são considerados polímeros termoplásticos.

2.2.2 Solubilização de polímeros [9]

Devido à conformação usual das macromoléculas, ou seja, a facilidade e grande quantidade de enrosocos nos quais as moléculas de alto peso molecular se

conformam, uma prática que pode ser realizada é a solubilização do polímero em uma solução/solvente adequado, para um melhor manuseio, e/ou separação das cadeias.

A conformação de uma cadeia polimérica define o arranjo geométrico espacial dos átomos que formam a molécula. A mais estável conformação em solução é em novelo. Ou seja, na presença de um bom solvente e/ou em altas temperaturas, o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica aumenta. O comportamento contrário pode ser observado na presença de um solvente pobre e/ou em baixas temperaturas [9].

Segundo Canavaloro Jr. [9], a solubilização de um polímero é um processo físico reversível, que não altera a estrutura química da cadeia do polímero e que acontece em um processo lento com dois estágios. O primeiro estágio compreende o inchamento do polímero sólido ao entrar em contato com o solvente, uma vez que acontece a difusão do solvente para dentro da massa polimérica. Já no segundo estágio, a entrada de mais solvente para dentro da massa polimérica faz com que haja a desintegração do gel inchado, formando assim uma solução do polímero.

Alguns fatores podem prejudicar e interferir a ocorrência dos dois estágios mencionados acima. Para o primeiro estágio, as estruturas químicas do polímero e do solvente precisam ser semelhantes e não deve haver alta densidade de ligações cruzadas e, por fim, as interações polímero-solvente devem ser maiores que as interações polímero-polímero. Caso algum destes fatores não seja satisfeito, este estágio não ocorrerá. Já para o segundo estágio, todos estes fatores são relevantes, além da cristalinidade e pontes de hidrogênio, mas apenas prejudicam o segundo estágio, não inviabilizam o processo [9].

Conforme os fatores acima, algumas regras empíricas foram estabelecidas para a solubilização de um polímero. Sendo assim, para que ocorra a solubilização de um polímero deve: existir uma semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente, a solubilidade pode ser acrescida com aumento da temperatura e/ou redução da massa molar do polímero; e, para polímeros termoplásticos altamente cristalinos, a solubilidade só é possível em temperaturas próximas à temperatura de fusão cristalina [9].

2.2.3

Modificadores do índice de viscosidade (MIV) – polímeros usados na indústria de lubrificantes

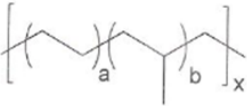
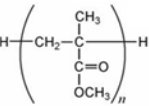
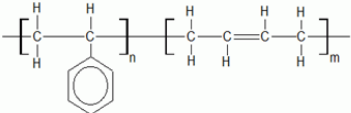
Os modificadores do índice de viscosidade são normalmente polímeros de alto peso molecular, sintetizados através de um processo controlado para obtenção de produtos com estreita distribuição de peso molecular [12]. A alteração do índice de viscosidade de óleos básicos através destes aditivos poliméricos permitiu largos intervalos de temperatura de operação dos lubrificantes, uma vez que os modificadores de viscosidade atuam minimizando a variação da viscosidade com a variação da temperatura.

O MIV funciona essencialmente através de um fenômeno de solubilidade. Em baixas temperaturas as moléculas grandes de polímero ficam bem enroscadas; à medida que a temperatura aumenta, as moléculas vão gradualmente desenrolando assumindo um maior volume no óleo básico. Causam, assim, uma maior resistência ao fluxo (aumento da viscosidade). Por se tratar de um fenômeno de solubilidade, a eficiência do MIV varia de acordo com os tipos de óleos básicos na qual é diluído [12].

Desde 1950, os modificadores de índice de viscosidade são utilizados em óleos lubrificantes de motor, a fim de proporcionar elevadas viscosidades a altas temperaturas para prevenir o desgaste do motor quando este estiver em operação (elevada temperatura) e baixas viscosidades em baixas temperaturas para facilitar a bombeabilidade do óleo no momento de partida a frio [8].

Novos tipos de polímeros foram sendo desenvolvidos com o tempo. Os metacrilatos surgiram em 1938; na era pós-guerra, surgiu o polialquilestireno; na década de 1970 foram sendo introduzidos os copolímeros de etileno e propileno, poliisobutilenos e os estirenobutadienos [13]. A Tabela 2 apresenta a estrutura dos principais polímeros empregados como modificadores de viscosidade.

Tabela 2 – Polímeros usados como VM [13].

Tipos de polímeros	Estrutura	Monômeros	Algumas características
Copolímero de olefina		Etileno Propileno	Boa solubilidade em óleo e estabilidade térmica; baixo custo
Polimetacrilatos		Metacrílico Ácido Álcoois	Baixo cisalhamento; alto custo
Copolímero de estireno-butadieno		Estireno Butadieno	Baixa estabilidade

A atuação do MIV no aumento da viscosidade e do índice de viscosidade (IV) dependerá do tipo, do peso molecular e da concentração deste na formulação do óleo lubrificante. Seu efeito de espessamento e sua estabilidade ao cisalhamento, isto é, resistência à degradação mecânica quando submetido a altas tensões de cisalhamento, é diretamente influenciado pela sua estrutura química, como mostrado na figura 3 [2].

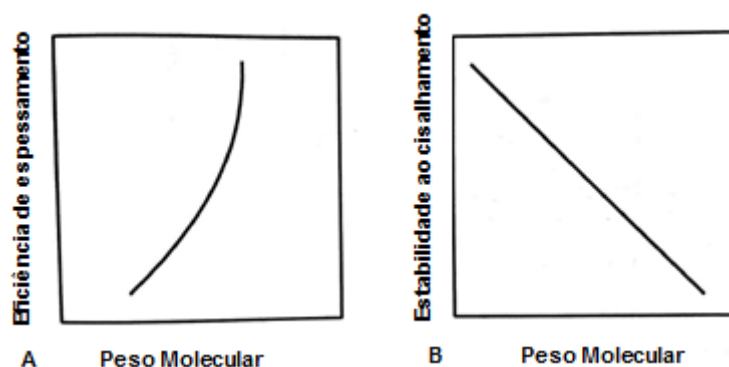


Figura 3 – Efeito do peso molecular sobre o espessamento (A) e a estabilidade ao cisalhamento (B) [2].

A medida que o peso molecular aumenta, menor é a sua estabilidade ao cisalhamento, o contrário ocorre com o espessamento, considerando-se a mesma concentração [2].

Quando um óleo com MIV é submetido a tensões de alto cisalhamento, as moléculas de polímero tendem a alinhar-se com a direção do fluxo. A orientação molecular resulta em uma perda temporária de viscosidade, mas o fluido reverte para o seu estado normal assim que cessarem as tensões de cisalhamento. Este fenômeno pode ocorrer, por exemplo, quando o fluido é forçado em folgas estreitas em válvulas hidráulicas e bombas. Excepcionalmente, tensões de cisalhamento elevadas também podem resultar em ruptura das cadeias do polímero, ocasionando em uma perda permanente da viscosidade, uma vez que cadeias menores são menos efetivas quanto ao espessamento do óleo. Estas perdas de viscosidade permanentes e temporárias, ou seja, a estabilidade ao cisalhamento do polímero é uma característica de extrema importância para a qualidade do óleo lubrificante final [12]. Um número adimensional, comumente utilizado para caracterização de polímeros e desta perda de viscosidade após situação de aplicação de tensão, é o índice de estabilidade ao cisalhamento (SSI – *Shear Stability Index*), equação 1 [2].

$$SSI = \frac{\text{Viscosidade antes do cisalhamento} - \text{Viscosidade após cisalhamento}}{\text{Viscosidade antes do cisalhamento} - \text{Viscosidade do óleo básico}} \quad \text{Equação 1}$$

Este valor, juntamente com o percentual de perda de viscosidade no óleo lubrificante, são valores de suma importância para óleos lubrificantes, especialmente para os óleos de motor, hidráulicos e de engrenagens porque a viscosidade é crucial para a boa performance não somente do óleo novo, mas também durante o intervalo de troca do óleo.

Na prática, a redução do peso molecular pode mascarar a oxidação e outros efeitos de degradação. Desta forma, há uma série de testes laboratoriais que auxiliam na caracterização da estabilidade ao cisalhamento. Uns mais severos e mais apropriados dependendo da aplicação do óleo.

2.2.4

Polímeros disponíveis no mercado de lubrificantes

Comercialmente, há diferentes tipos químicos de modificadores de viscosidade. Devido as suas naturezas poliméricas, estruturas, resistência ao cisalhamento, espessamento e custos alguns são mais indicados para uma determinada aplicação. Devido à alta viscosidade e da consequente dificuldade de solução em óleo básico, alguns polímeros já são fornecidos diluídos em óleo básico.

2.2.4.1 **Copolímeros de olefina (OCP)**

Os copolímeros de olefina, OCP, possuem monômeros compostos por etileno e propileno. Podem ser amorfos, com 50% ou menos de etileno, ou semi-cristalinos e cristalinos, com 70% ou mais de etileno [14]. Comumente, possuem uma longa cadeia principal com poucas ramificações, o que confere um alto poder de espessamento atrelado a uma baixa estabilidade ao cisalhamento e possuem baixo custo. São facilmente dissolvidos em óleos básicos minerais e normalmente são aplicados em óleos de motor.

2.2.4.2 **Polialquilmetacrilato (PAMA)**

Os polialquilmetacrilatos são polímeros extremamente estáveis ao cisalhamento. Possuem elevada viscosidade devido a sua estrutura, podendo ser insolúveis ou solúveis em óleo dependendo do número de carbonos do radical ligados ao oxigênio. Normalmente, são disponibilizados diluídos em óleos básicos a uma taxa de 30 a 100%, dependendo das limitações e condições de manipulação dos mesmos [14]. São muito empregados para óleos de transmissão e hidráulicos, onde há a necessidade de uma elevada estabilidade ao cisalhamento, pois a severidade de operação é bem maior, quando comparada a um de um motor.

2.2.4.3 **PIB**

O poliisobutileno é uma molécula simples cuja polimerização ocorre num sistema catalítico em um processo contínuo controlado. Os pesos moleculares podem variar de 300 a 4200 g/mol. Trata-se de uma molécula quimicamente estável, resistente a oxidação e que possui boas propriedades dielétricas. Esses

polímeros possuem diversas aplicações, desde selantes, adesivos a aditivos modificadores de viscosidade. São muito empregados na indústria de óleos lubrificantes em formulações de óleos de transmissão com elevada viscosidade, pois possuem um alto peso molecular e baixa taxa de cisalhamento [14].

2.3

Caracterização de Polímeros

Inúmeras técnicas são empregadas na caracterização das moléculas de polímeros, variando desde caracterização por técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho a técnicas de análise térmica, como a termogravimetria.

2.3.1

Comportamento térmico dos polímeros

As características físicas de um polímero estão diretamente ligadas à mobilidade das moléculas, que por sua vez é diretamente proporcional à temperatura. Desta forma, a compreensão das temperaturas de transição características em polímeros é de extrema relevância para entendimento do comportamento mecânico e aplicação dos polímeros [9].

A princípio, os polímeros apresentam três temperaturas de transição importantes: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização. Temperaturas estas que podem sofrer interferências devido à presença de impurezas, à simetria, rigidez da cadeia principal, polaridade, ramificações ou presença de aditivos [9].

A temperatura de transição vítrea, T_g , é dada pelo valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Desta forma, abaixo da T_g , o polímero não possui energia interna suficiente para permitir mudanças conformacionais [9].

A temperatura de fusão cristalina, T_m , é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias, destruindo a estrutura regular de empacotamento [9].

Por fim, destaca-se a temperatura de cristalização, T_c , que é uma média das temperaturas em que ocorre o processo de cristalização. Ou seja, ao ocorrer o resfriamento de um polímero entre a T_m e T_g , este atingirá uma temperatura para que um número suficiente de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Este fenômeno ocorrerá em diversos pontos da massa polimérica, formando assim a cristalização de toda a massa fundida.

A teoria do volume livre permite explicar o diferente comportamento da viscosidade dos polímeros frente a temperatura, uma vez que um aglomerado de moléculas por mais empacotada que esteja, não consegue ocupar absolutamente todo o espaço nos quais se localizam. Uma pequena fração do espaço ficará livre, desta forma quanto maior o volume livre dentro de um fluido mais fácil será suas moléculas mudarem de conformação, refletindo em uma redução da viscosidade.

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, seja por transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. Trata-se de uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros, permitindo obter o perfil do comportamento da resistência ou estabilidade térmica quando submetido à uma varredura de temperatura [15].

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que mede o comportamento da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Seleciona-se uma velocidade de aquecimento e no final da análise obtém-se um gráfico com os registros da temperatura, ou tempo versus a variação de massa da amostra. Para um sistema polimérico, entende-se que ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis [10].

Os equipamentos de termogravimetria possuem uma conformação bem simples e são constituídos em sua maioria por uma microbalança de elevada precisão, um forno, um programador de temperatura e um receptor de dados, computador. Os detalhes de cada componente variam de acordo com a aplicação e precisão necessárias para cada trabalho. Além disso, alguns fatores podem interferir os resultados obtidos por termogravimetria, sendo eles: a amostra (massa, volume, forma), a velocidade de aquecimento/resfriamento, a atmosfera da câmara de análise (tipo, natureza e fluxo de gás de arraste) entre outras condições operacionais, como tamanho e geometria da porta amostra e posicionamento do sensor de temperatura, dentre outras [10].

A TG possui inúmeras aplicações, desde a indústria de alimentos até a indústria de cigarros. Para materiais poliméricos é uma técnica empregada para identificação de polímeros bem como para entender a degradação de materiais poliméricos.

2.3.2. Análise térmica

Conceitualmente, análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura ou tempo. Podem ser aplicadas a diferentes áreas como decomposição térmica, oxidação térmica, determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento e outras [15].

Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada no ambiente de ensaio no qual é possível observar variações em função da temperatura e tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor que produz um sinal elétrico referente à mudança física ou química, então o sinal é amplificado e registrado [15].

Recentemente, calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análises termogravimétricas (TGA) têm sido usadas para estudar a combustão de compostos fósseis, além de serem aplicadas para estudo de eventos térmicos como fusão, recristalização, transição vítrea e decomposições de básicos e óleos lubrificantes [16].

2.3.2.1 Degradação térmica dos polímeros - TGA

Polímeros são materiais que podem apresentar certa instabilidade química sob a ação de radiações eletromagnéticas, cisalhamento e calor. Sendo este último, de maior interesse e estudo, uma vez que há inúmeras aplicações em que materiais poliméricos são submetidos a temperaturas elevadas, como é o caso de aditivos poliméricos utilizados em lubrificantes automotivos. As moléculas dos polímeros quando submetidas a altas temperaturas podem apresentar mudanças estruturais que impactam o desempenho destes materiais.

Segundo Lucas *et al.* [10], a resistência dos materiais poliméricos é influenciada tanto por fatores químicos, como pelas forças de ligação primária, secundária ou de van der Waals, mecanismo de clivagem da ligação, simetria molecular, rigidez da estrutura intramolecular, grau de ligações cruzadas e ramificações; tanto por fatores físicos como a massa molar e sua distribuição, cristalinidade, interações moleculares e pureza. Dependendo dos produtos voláteis gerados pelos materiais poliméricos quanto submetidos a determinadas variações de temperatura é feita uma classificação separando os polímeros que despolimerizam, os que não despolimerizam e os que sofrem reações intra e intermoleculares.

Para os polímeros que despolimerizam, o processo de degradação ocorre através da ruptura aleatória da cadeia, seguida de despolimerização. Processo este caracterizado por rendimentos elevados de monômero nos produtos de degradação e decréscimo lento na massa molar do polímero. Esse é basicamente o processo inverso da reação de polimerização. Este processo de degradação aparece na curva de TG em um único estágio, como observado para o PMMA, poliestireno, polimetacrilonitrila, poli(cianeto de vinilideno) e poli(tetrafluoroetileno), que apresentam este tipo de degradação [10].

A degradação para os polímeros que não despolimerizam ocorre por meio da quebra aleatória da cadeia, seguida por outras clivagens ao acaso, que levam a uma baixa produção de monômeros e a um rápido decréscimo na massa molar. Como exemplos podem ser citadas as poliolefinas, como PEAD, PEBD e PP.

Os polímeros que sofrem reações intra e intermoleculares para degradação, sofrem uma reação química intramolecular, seguida de uma reação de reticulação e ruptura aleatória da cadeia gerando um alto teor de voláteis. Este mecanismo de degradação é observado na curva de TG como um processo em dois estágios. Como exemplo desta classe há o poli(cloreto de vinila), PVC.

É importante ressaltar, conforme descrito por Lucas *et al.* [10], que curvas de TG com apenas 1 estágio ou dois estágios não estão relacionadas à degradação de homopolímeros ou copolímeros e sim com os mecanismos de degradação da amostra, como citado acima.

A estabilidade térmica de polímeros pode variar também em função da sua massa molar. Desta forma, polímeros com massa molar menor, podem apresentar uma menor estabilidade térmica. Fato este que pode ser explicado pela maior

presença de terminais de cadeia que são mais suscetíveis à degradação em moléculas menores. Porém, existe uma tendência da massa molar não interferir diretamente na estabilidade térmica, principalmente quando o tamanho da cadeia já é grande o suficiente para tornar quase que desprezível a influência dos terminais de cadeia. Essa influência varia de molécula para molécula e é determinada experimentalmente.

2.3.2.2

Comportamento de polímeros observados por TG

Após síntese de 06 amostras de MIVs e diluição em óleo básico, Ribeiro e Silva [17] analisaram as amostras obtidas usando a técnica de termogravimetria a fim de avaliar a estabilidade térmica dos óleos puros e aditivados por meio das temperaturas de início e de máxima degradação. Observou-se uma degradação em dois estágios das amostras aditivadas, possivelmente associada a degradação dos MIVs em altas temperaturas, mostrando que é uma técnica apropriada para avaliação destas moléculas.

Abdelkhalik *et al.* [18] identificaram duas etapas de decomposição de óleos lubrificantes a partir da análise de TGA. Para os óleos básicos, observaram apenas uma etapa de decomposição principal, não restando nenhum resíduo após esta etapa. Os autores concluíram que nas condições empregadas em seus experimentos, o Ponto de fulgor está localizado próxima a T17,5%, concluindo que a técnica de TGA pode ser usada para estimar o ponto de fulgor de óleos básicos e óleos lubrificantes.

Ao analisar as propriedades térmicas para três amostras de polipropilenos com diferentes estruturas moleculares, Araujo [19] obteve curvas de TG em apenas 1 estágio. Porém, com temperaturas de início e término de degradação, e a temperatura máxima de degradação bem diferentes. O autor concluiu que a estrutura química do PP foi um fator relevante, uma vez que a presença de ramificações pode contribuir para retardar o início da cisão dos carbonos da cadeia principal, resultando em uma maior estabilidade térmica.

2.3.2.3 Calorimetria diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo, fornecendo medidas tanto sobre características físicas quanto químicas. Pode proporcionar resultados relevantes sobre medidas específicas como transição vítrea, oxidação, calor específico, estabilidade térmica e outros. O DSC é uma das técnicas mais empregadas para medição da temperatura de transição vítrea, sendo que para um polímero, esta informação revela a temperatura na qual as moléculas começam a adquirir energia suficiente para vencer as forças atrativas e mover-se de forma translacional e vibracional [15].

Abdelkhalik *et al.* [18] também observaram a partir das curvas de DSC que os óleos lubrificantes possuem mais de uma etapa de decomposição sendo que a primeira etapa é a mais ampla, começando em temperatura ambiente e indo até 340 °C para alguns óleos. Durante esta etapa de decomposição, o fluxo de calor vai se tornando mais negativo à medida que as temperaturas aumentam. Outras etapas foram observadas na faixa de temperatura entre 340 e 500 °C com picos exotérmicos e endotérmicos com intensidades bem menores às observadas na primeira etapa, provavelmente atribuídos aos aditivos inseridos nos óleos lubrificantes, que podem afetar o processo de decomposição do óleo. Para todos os óleos básicos analisados, os valores de temperatura dos picos observados (área endotérmica) foram entre 187 e 334 °C. Os autores conseguiram correlacionar o ponto de fulgor dos óleos com as curvas obtidas por DSC, de maneira que todos os resultados de ponto de fulgor estavam localizados na primeira etapa de decomposição. E a primeira etapa de decomposição sempre inicia antes do ponto de fulgor e finaliza em temperaturas bem acima do Ponto de fulgor.

2.4 Reologia e Viscometria

A reologia visa estudar o escoamento de materiais, fazendo parte deste estudo a análise das viscosidades do fluido. Sendo a viscosidade um parâmetro de suma importância para garantir um processo de operação estável. O relacionamento da

estrutura do material com a reologia é a chave para o desenvolvimento de fluidos/polímeros para um determinado processo. Uma modificação na estrutura pode fornecer um melhor desempenho de processamento sem alterar o desempenho final do produto. Dependendo da aplicação do material, a reologia também pode ser utilizada para controle do processo, garantindo a qualidade do produto e reduzindo o tempo de inatividade da linha de operação, bem como a quantidade de material fora de especificação [20].

Segundo Scharrmann, em seu livro sobre reologia e reometria [20], a reologia descreve a deformação de um corpo sob influência de tensões. Sendo corpos, neste contexto, sólidos, líquidos ou gases. Sólidos ideais se deformam elasticamente, ou seja, a energia empregada para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é retirada. Já os fluidos ideais, apresentam comportamento contrário, deformam-se irreversivelmente, a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada. Os corpos reais não são nem sólidos ideais nem fluidos ideais. A grande maioria dos líquidos apresenta um comportamento reológico que os classifica em uma região entre os sólidos e os líquidos, região viscoelástica [20].

Os materiais poliméricos sólidos, fundidos ou em solução devido ao elevado peso molecular, apresentam características ao mesmo tempo de materiais viscosos e elásticos, sendo considerados como materiais especiais [21]. Para macromoléculas, a fricção interna e conseqüentemente a resistência ao escoamento é muito maior devido ao tamanho das cadeias e ao enovelamento entre elas, aumentando assim a viscosidade [20].

Segundo, Lucas *et al.* [10], quando uma tensão é aplicada a um fluido constituído por macromoléculas, as cadeias poliméricas destacam-se de forma a se orientar no fluxo. Esta orientação é, entretanto, perturbada pela mobilidade térmica das cadeias. Quanto maior for a mobilidade térmica, maior será o número de colisões entre as cadeias e maior será a resistência ao fluxo, ou seja, maior será a viscosidade. Aumentando a tensão ou a velocidade aplicada ao sistema, o grau de orientação das cadeias aumentará, diminuindo o efeito da mobilidade térmica e, conseqüentemente, a viscosidade será menor. Quando se aumenta muito a tensão de cisalhamento, a conformação das cadeias atinge um máximo de orientação. A partir deste ponto, a viscosidade atinge o seu mínimo, não sendo mais influenciada pelo aumento da tensão de cisalhamento [10]. Ao trabalhar com soluções de

polímeros, o efeito da orientação das moléculas diminui, tornando-se mais relevante o efeito de mobilidade térmica. Significando que o efeito da tensão e da velocidade de cisalhamento é bem menor em soluções diluídas de polímeros e o sistema comporta-se como um fluido newtoniano [10].

2.4.1

Conceitos básicos [22]

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, definindo o comportamento de um líquido ideal pela equação [22]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 2}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação. Esta equação mostra que a tensão de cisalhamento é igual ao produto da viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Para auxílio na definição do comportamento de fluxo de um líquido, o diagrama curva de fluxo é amplamente utilizado [22]. Neste, plota-se a tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento e a equação matemática que reflete a relação entre estas duas variáveis é a equação de fluxo. Além das curvas de fluxo, existem as “curvas de viscosidade” que podem ser utilizadas para caracterização dos fluidos, que determinam a relação da viscosidade frente a taxa de cisalhamento, para uma mesma temperatura e pressão.

Considerando o comportamento observado, os fluidos podem ser classificados em newtonianos ou não-newtonianos, em função do seu comportamento de fluxo.

Os fluidos newtonianos possuem a curva de fluxo mais simples, pois apresentam uma relação linear, partindo da origem, entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. De acordo com a equação 2, a inclinação desta reta é igual a viscosidade do fluido. Já a sua “curva de viscosidade” é uma reta paralela ao eixo da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade de um fluido Newtoniano não é influenciada pela taxa de cisalhamento, somente pela temperatura e pressão, apresentando um valor constante.

Já os fluidos não-newtonianos apresentam uma relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não constante e são classificados de acordo com o aspecto da curva de fluxo. Desta forma, a viscosidade dos fluidos não-

Newtonianos não é constante, mas varia de acordo com a taxa de cisalhamento empregada, sendo expressa como uma viscosidade aparente.

Os fluidos não-newtonianos podem ser subdivididos em dilatantes ou pseudo-plásticos, dependendo do comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Um elevado número de fluidos não-Newtonianos possuem o comportamento de um pseudo-plástico, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Em termos práticos, isto pode significar que uma maior massa de fluido pode escoar para determinada força ou pressão. O comportamento contrário é observado para os fluidos dilatantes, em que a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

2.4.2

Parâmetros viscoelásticos [22]

Para entendimento do comportamento de materiais viscoelásticos, como as macromoléculas poliméricas, o entendimento de alguns parâmetros viscoelásticos se faz necessário. São eles: G^* , $\tau_{\text{máx}}$, $\gamma_{\text{máx}}$, G' , G'' , μ^* , μ' e μ'' .

O módulo complexo, G^* é definido como a resistência total de um material a uma deformação aplicada, engloba as componentes viscosa e elástica do material.

O módulo complexo G^* é descrito a partir das componentes viscosa e elástica, a saber: o módulo de armazenamento, G' , e o módulo de perda ou cisalhamento, G'' . O módulo de armazenamento, G' , indica o quanto de energia vinda da tensão aplicada é temporariamente armazenada, mas pode ser revertida depois do teste. Quando este é zero, diz-se que o fluido é puramente viscoso. Já o módulo de perda, G'' , indica a quantidade de energia usada para o escoamento e irreversivelmente transformada em calor. Consequentemente, quando este módulo é igual a zero, a substância é puramente elástica.

Já a viscosidade complexa, μ^* , é definida como a “resistência total ao cisalhamento dinâmico” e também possui duas componentes: a componente elástica, que é a viscosidade de armazenamento μ' , e a viscosidade dinâmica, μ'' , a componente viscosa.

Machado [22] descreve que há uma correlação sugerida por Cox-Merz, onde a velocidade medida nos viscosímetros convencionais sob cisalhamento constante pode ser correlacionada com a viscosidade complexa medida nos reômetros. Essa

correlação facilita a medida da viscosidade de soluções de polímeros ou até mesmo de polímeros fundidos.

2.4.3

Viscosímetros e Reômetros

O conceito de viscosidade foi estabelecido, em princípio, por Isaac Newton. Louis Navier, na França, e George Stokes, na Inglaterra, no início do século XIX estudaram matematicamente o equilíbrio dinâmico dos fluidos viscosos. Hagen e Poiseville estudaram o escoamento dos líquidos em condutos circulares capilares, enquanto Boussinesq e Reynolds se notabilizaram nos estudos do escoamento turbulento [1]. Atualmente, há diferentes equipamentos para se determinar a viscosidade dos materiais.

Os equipamentos usados para medidas de viscosidade são chamados de viscosímetros e/ou reômetros. Enquanto os reômetros são utilizados para medição das propriedades viscoelásticas dos materiais, os viscosímetros são utilizados para medição dos parâmetros viscosos de fluidos, sob cisalhamento contínuo. Os viscosímetros mais comuns possuem como base o escoamento laminar com fluxo permanente através de geometrias bem definidas. Neste trabalho, foram usados viscosímetros que se baseiam em escoamentos entre placas paralelas (reômetro) e através de tubos de seção circular, conforme será abordado no tópico 3.2 de Materiais e Métodos.

Há inúmeros métodos padronizados por normas técnicas nacionais (NBR) e internacionais (ASTM/ISO) para se determinar diferentes tipos de viscosidade de derivados de petróleo, como óleos básicos, polímeros e óleos lubrificantes.

2.4.3.1

Análise de viscosidade cinemática

A viscosidade do óleo tem importância fundamental na lubrificação hidrodinâmica. A ASTM D445 descreve um procedimento específico para a determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de escoamento de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado [23].

Este método é basicamente composto por um tubo capilar de vidro, cujo diâmetro é determinado para cada gama de viscosidade e relaciona-se ao tempo t de escoamento do líquido entre duas referências por uma constante K . A viscosidade cinemática em cSt (centiStoke) é dada pelo produto Kt . A taxa de cisalhamento é normalmente menor do que $10s^{-1}$ [1].

2.4.3.2

Viscosidade aparente

A viscosidade aparente pode ser medida através de viscosímetros rotativos, que utilizam o torque de um eixo rotativo para medir a resistência do fluido ao escoamento. Os tipos mais comuns de viscosímetros rotativos são o *Cold Cranking Simulator* (CCS), *Mini-Rotary Viscometer* (MRV), *Brookfield Viscometer* e *Tapered Bearing Simulator* (TBS). A taxa de cisalhamento pode ser modificada alterando-se as dimensões do rotor, a folga entre o rotor e a parede do estator e a velocidade de rotação.

O CCS é um simulador de partida a frio termoelectricamente arrefecido, que consiste em um estator de aço inox dentro de uma câmara de cobre. A resistência da amostra à rotação do estator é convertida em viscosidade em mPas. Este ensaio tem demonstrado excelente correlação com os dados obtidos em motores operando a baixas temperaturas e é utilizado no método ASTM D5293 [24].

2.4.3.3

Viscosidade cinemática após cisalhamento

A viscosidade cinemática após o cisalhamento é uma propriedade extremamente importante para óleos lubrificantes automotivos. Esta medida é relevante principalmente para óleos lubrificantes que contenham materiais poliméricos como modificadores de viscosidade, para verificação de degradação do polímero e conseqüente perda de viscosidade do óleo lubrificante após cisalhamento e quebra, ou não, das moléculas poliméricas.

Atualmente, diversas especificações e OEMs avaliam esta propriedade por meio do ensaio realizado através de um bico injetor de alto cisalhamento em uma Bomba Bosch, conforme indicado nas normas NBR 14325 [25], ASTM D7109 [26] e outras. A avaliação da perda percentual de viscosidade resultante da degradação

física dos modificadores de viscosidade após alto cisalhamento permite identificar a capacidade do óleo lubrificante de manter a viscosidade em determinada faixa durante todo o uso do óleo lubrificante no automóvel. Uma perda de viscosidade do óleo lubrificante ao longo do uso pode ocasionar uma lubrificação ineficiente e permitir o contato entre as superfícies a serem lubrificadas, possivelmente aumentando o atrito e conseqüentemente o desgaste das peças. Este ensaio também permite o cálculo de SSI dos polímeros conforme citado no tópico 2.4 [25,26].

2.4.3.4

Testes oscilatórios e curvas de fluxo - reômetros

Os reômetros, diferentemente dos viscosímetros acima citados, são os equipamentos completos que permitem avaliar o comportamento reológico sob condição de fluxo pleno e também determinar o comportamento viscoelástico de um fluido. Eles seguem basicamente os mesmos princípios dos viscosímetros rotativos com algumas diferenças mecânicas que permitem movimentos oscilatórios e controle de tensão ou taxa de cisalhamento como diferencial [21].

De uma forma geral, para se determinar parâmetros reológicos considerando modelos viscoelásticos, convém aplicar tensões ou deformações oscilatórias, denominando-se esses testes de testes dinâmicos. A amostra por sua vez presente no *gap* do equipamento é forçada a se deformar segundo uma função senoidal, provocando tensões cuja amplitude está relacionada com a natureza do material [21].

2.4.4

Comportamentos reológicos observados

Holtzinger *et al.* [27] reportou sobre o comportamento da viscosidade de um lubrificante contendo modificadores de viscosidade. Foram reportadas duas regiões Newtonianas separadas por uma região de transição, mostrando o impacto da perda de viscosidade permanente. A viscosidade foi reduzida ao longo de toda a taxa de cisalhamento, e no caso de altas perdas de viscosidade permanente, a região de transição é deslocada para uma maior taxa de cisalhamento à medida que o peso molecular do polímero é reduzida.

Freitas *et al.* [28] utilizam o ensaio reométrico em estado estacionário com variação de tensão para classificação de óleos lubrificantes de acordo com a viscosidade. Esses autores observaram diferenças nas curvas de viscosidade de acordo com a diferença na viscosidade cinemática do óleo, de acordo com a Classificação SAE. Todos os óleos estudados tiveram uma viscosidade diminuída com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada.

3

Materiais e Métodos

O desenvolvimento experimental desta dissertação teve como base 4 fases principais. O planejamento de procedimento experimental adotado está mostrado na Figura 4. A primeira fase compreendeu a seleção de 7 materiais poliméricos disponíveis atualmente no mercado para uso como modificadores de viscosidade (MV) em óleos lubrificantes e na seleção de 3 óleos básicos oriundos do refino do petróleo utilizados por empresas produtoras de óleos básicos. A segunda fase do estudo teve como objetivo caracterizar todos os materiais selecionados na fase 1. Enquanto na fase 3 foram preparadas amostras de óleos básicos aditivadas com polímeros selecionados na fase 2 e foi feita a caracterização destas amostras. Já a fase 4 foi composta por escolher 1 polímero e 1 óleo básico e realizar diluições com diferentes concentrações. Após preparo destas amostras diluídas as mesmas foram também caracterizadas.

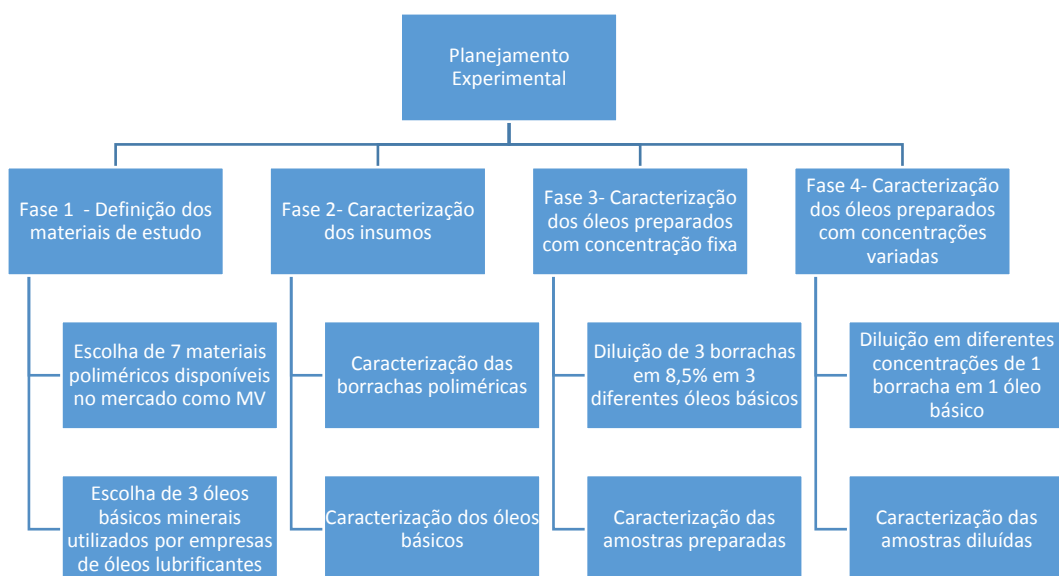


Figura 4 – Planejamento de Procedimento Experimental.

3.1.

Materiais

3.1.1

Borrachas poliméricas e óleos básicos

Foram utilizados 7 copolímeros de olefinas (OCP), borrachas disponíveis no mercado para atuarem como modificadores de viscosidade, de 4 fornecedores diferentes. Os OCPs escolhidos possuem diferentes estabilidades ao cisalhamento (SSI). A Tabela 4 lista como os polímeros foram identificados em função das suas estabilidades ao cisalhamento e em função do fornecedor. Por serem produtos comerciais, a identificação dos fornecedores não pode ser revelada e, por isso, estão apenas diferenciados entre si por números.

Tabela 3 – Identificação das amostras de polímeros usadas.

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	DESCRIÇÃO NA TESE
BO_25_A	BORRACHA DE OCP A DO FORNECEDOR 1 DE 25 SSI
BO_25_B	BORRACHA DE OCP B DO FORNECEDOR 2 DE 25 SSI
BO_25_C	BORRACHA DE OCP C DO FORNECEDOR 3 DE 25 SSI
BO_25_D	BORRACHA DE OCP D DO FORNECEDOR 4 DE 25 SSI
BO_35_E	BORRACHA DE OCP E DO FORNECEDOR 4 DE 35 SSI
BO_35_F	BORRACHA DE OCP F DO FORNECEDOR 3 DE 35 SSI
BO_50_G	BORRACHA DE OCP G DO FORNECEDOR 3 DE 50 SSI

Os óleos básicos adotados foram escolhidos de acordo com o uso na indústria de lubrificantes, sendo estes os mais usuais para diluição de borrachas devido às suas características físico-químicas e condições comerciais (custo e disponibilidade no mercado). Foi escolhido um óleo básico de cada grupo, de acordo com a classificação API (Tabela 1, tópico 2.1.1, pág. 22) de 3 fornecedores distintos, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das amostras de óleos básicos.

IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS	COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS
BAS1	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO I DO FORNECEDOR 5
BAS2	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO II DO FORNECEDOR 6
BAS3	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO III DO FORNECEDOR 7

3.1.2

Amostras diluídas em 8,5 % MQM

As amostras dos óleos lubrificantes (óleo básico + borracha) foram sintetizadas utilizando a composição descrita na Tabela 5. As amostras de polímeros utilizadas foram escolhidas com base nos resultados prévios encontrados nas análises reológicas e de TGA realizadas nas borrachas puras, conforme descrito no Item 3.2; aspectos comerciais também foram considerados para a escolha.

Tabela 5 – Amostras de Lubrificantes diluídas com 8,5% de borracha.

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DILUIDAS	FORMULAÇÃO DAS AMOSTRAS
LU_BAS1_A	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO I DO FORNECEDOR 5 + 8,5% m/m de BORRACHA D DO FORNECEDOR 4 DE 25 SSI
LU_BAS1_B	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO I DO FORNECEDOR 5 + 8,5% m/m de BORRACHA E DO FORNECEDOR 4 DE 35 SSI
LU_BAS1_C	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO I DO FORNECEDOR 5 + 8,5% m/m de BORRACHA C DO FORNECEDOR 3 DE 25 SSI
LU_BAS2_A	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO II DO FORNECEDOR 6 + 8,5% m/m de BORRACHA D DO FORNECEDOR 4 DE 25 SSI
LU_BAS2_B	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO II DO FORNECEDOR 6 + 8,5% m/m de BORRACHA E DO FORNECEDOR 4 DE 35 SSI
LU_BAS2_C	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO II DO FORNECEDOR 6 + 8,5% m/m de BORRACHA C DO FORNECEDOR 3 DE 25 SSI
LU_BAS3_A	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO III DO FORNECEDOR 7 + 8,5% m/m de BORRACHA D DO FORNECEDOR 4 DE 25 SSI
LU_BAS3_B	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO III DO FORNECEDOR 7 + 8,5% m/m de BORRACHA E DO FORNECEDOR 4 DE 35 SSI
LU_BAS3_C	ÓLEO BÁSICO PARAFINICO GRUPO III DO FORNECEDOR 7 + 8,5% m/m de BORRACHA C DO FORNECEDOR 3 DE 25 SSI

O percentual de polímero escolhido para diluição tomou como base a média indicada para dissolução pelos fornecedores das borrachas para preparo dos

polímeros diluídos. O percentual indicado varia de acordo com a viscosidade cinemática final do produto desejada, por limitações de produção (bombas, temperatura de trabalho) e em função da logística dos produtos, onde escolhe-se trabalhar com viscosidades mais baixas possíveis, sem impactar no custo de produção e do produto. Uma vez que quanto maior a viscosidade do polímero diluído, menos produto se faz necessário para atingir as especificações do óleo lubrificante acabado. Porém, bombas mais robustas são necessárias para transferência do polímero diluído e uma temperatura maior de trabalho se faz necessária. Desta forma, usualmente trabalha-se com viscosidades a 100°C em torno de 400 a 900 cSt. Como neste trabalho, estuda-se diferentes borrachas com diferentes tamanhos de moléculas e com diferentes “eficiências de espessamento”, não será fixada a viscosidade final do polímero diluído e sim o percentual de borracha utilizado. Será usado um valor de 8,5% m/m, com base na média normalmente empregada na indústria.

3.1.3

Amostras diluídas em diferentes concentrações de borracha

A fim de observar o impacto de diferentes concentrações de borrachas no comportamento do óleo básico, foram realizadas inúmeras diluições da borracha BO_35_E, Borracha E do fornecedor 4 de 35 SSI, em um óleo básico escolhido. Os percentuais utilizados foram escolhidos de maneira empírica, partindo de uma concentração baixa que pode ser encontrada em óleos lubrificantes automotivos de baixo grau de viscosidade até concentrações elevadas que podem ser utilizadas para preparo do polímero diluído para manuseio no processo fabril. O óleo básico utilizado foi o mesmo óleo básico parafínico Grupo I, BAS1, utilizado nas amostras anteriores. Este foi escolhido devido a sua característica de melhor solvência e ampla utilização na indústria. As amostras foram preparadas conforme indicado na Tabela 6.

Tabela 6 – Amostras de Lubrificantes com diferentes concentrações.

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	FORMULAÇÃO DAS AMOSTRAS	
	% M/M DO POLÍMERO BO_35_E	% M/M DO BÁSICO 1
LU_BAS1_E0,5	0,5	99,5
LU_BAS1_E1	1,0	99,0
LU_BAS1_E3	3,0	97,0
LU_BAS1_E5	5,0	95,0
LU_BAS1_E7	7,0	93,0
LU_BAS1_E10	10,0	90,0

3.2. Métodos

Realizada a primeira fase planejamento de procedimento experimental com a seleção dos materiais e misturas a serem realizadas, partiu-se para as demais fases do procedimento experimental. A segunda etapa consistiu na caracterização das amostras de borracha e dos óleos básicos, a terceira etapa foi realizada para caracterização e síntese de modificadores de viscosidade diluídos em diferentes óleos básicos e a quarta etapa consistiu em caracterização de modificadores de viscosidade com diferentes concentrações de borracha em um mesmo óleo básico, como descrito na figura 4 na página 46.

3.2.1 Caracterização das borrachas

Para caracterização das borrachas, foram escolhidas as metodologias de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e reologia, conforme representado no esquema expresso na Figura 5.

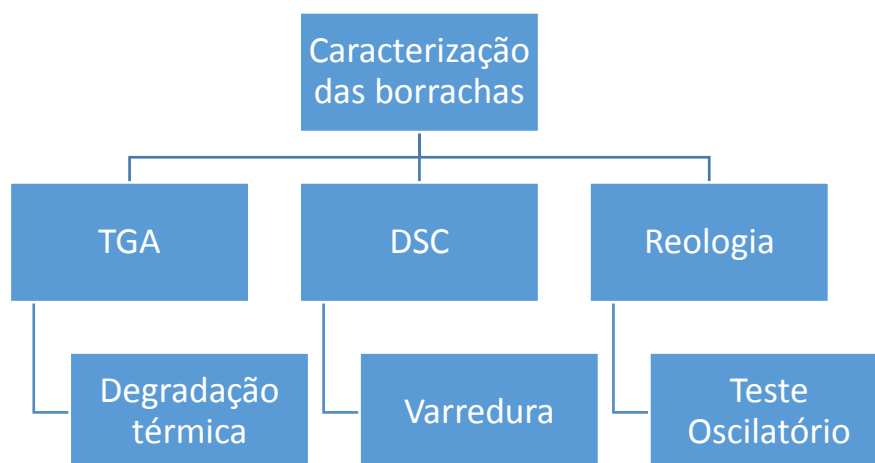


Figura 5 – Planejamento de Caracterização das borrachas.

3.2.1.1

Caracterização das borrachas por análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento da TA Instruments Q500, em atmosfera inerte de Nitrogênio utilizando os parâmetros listados na Tabela 7. Os parâmetros e metodologia escolhida tiveram como base limitações do equipamento e escolha dos autores.

Tabela 7 – Parâmetros do TGA.

Parâmetros	Valor
Gás inerte	Nitrogênio 6.0
Fluxo na Balança	40 mL/min
Fluxo de trabalho	60 mL/min
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Massa de amostra	5 mg \pm 0,5
Temperatura máxima alcançada	600 °C

Para análise dos resultados, levou-se em consideração a derivada do percentual de massa com a temperatura para o cálculo da temperatura inicial de degradação e para cálculo da temperatura máxima de degradação.

O percentual máximo de perda de massa foi obtido diretamente pelo equipamento pela diferença de massa inicial frente à massa final obtida.

3.2.1.2

Caracterização das borrachas por DSC

As análises de calorimetria foram realizadas no equipamento Q2000 da TA Instruments, utilizando a Tzero que possui uma alta precisão de detecção. Todas as corridas foram realizadas em atmosfera de Nitrogênio a 50 mL/min utilizando panelinhas de alumínio comercializadas pela TA Instruments. As amostras foram resfriadas até -80 °C onde ficaram por 5 minutos. Feito isto foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 200 °C. A metodologia escolhida teve como base as limitações do equipamento e características das amostras, a fim de evitar a degradação das amostras no equipamento de DSC.

Os resultados e gráficos foram avaliados utilizando o software disponível no equipamento TA Universal Analysis.

3.2.1.3

Caracterização reológica das borrachas por fluxo oscilatório

Os estudos reológicos foram realizados no reômetro Discovery HR 2 da TA Instruments utilizando a geometria de placas paralelas com 40 mm de diâmetro, com folga de 0,5 mm. Por conta da característica pouco fluida das borrachas, foram realizados testes oscilatórios a temperatura de 100 °C, temperatura próxima à temperatura de dissolução, com varredura de frequência entre 0,1 a 100 Hz e taxa de cisalhamento de 2%.

3.2.2

Caracterização dos óleos básicos

A caracterização dos óleos básicos seguiu o planejamento experimental conforme mostrado na figura 6.

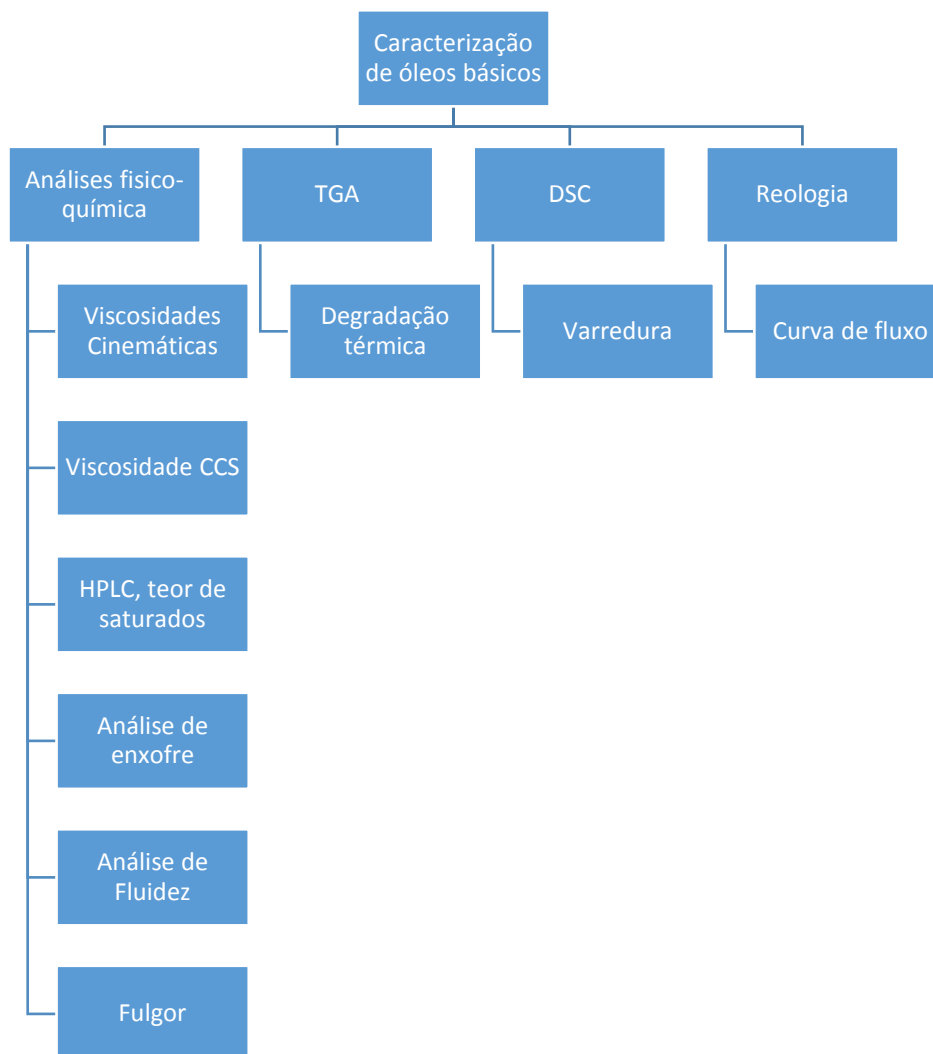


Figura 6 – Planejamento experimental para os óleos básicos.

3.2.2.1

Análises físico-químicas dos óleos básicos

A análise físico-química dos óleos básicos foi realizada com base na Resolução nº669 da ANP [29], tendo-se escolhido os ensaios que são relacionados com o comportamento reológico e com as características moleculares dos óleos. Os testes foram realizados com base em normas regulamentadas pela ASTM ou NBR nos equipamentos disponíveis no Centro de Tecnologia e da Qualidade da ICONIC Lubrificantes S.A. conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8 – Equipamentos e Normas utilizadas.

Características	Normas	Equipamentos
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445:2017 ^a [23]	CAV 2200, Cannon
Viscosidade cinemática a 100°C	ASTM D445:2017 ^a [23]	CAV 2200, Cannon
Índice de viscosidade	ASTM D2270:2010(2016) [30]	Não aplicável
Viscosidade CCS	ASTM D5293:2017 ^a [24]	CCS 2100, Cannon
Teor de Saturados, HPLC	ASTM D7419:2013 [31]	HPLC, Waters Alliance
Teor de Enxofre	ASTM D6481:2014 [32]	EDX 7000, Shimadzu
Ponto de Fluidez	ASTM D7346:2015 [33]	MPP5GS, ISL
Ponto de Fulgor	ASTM D92:2018 [34]	ACO-7, Tanaka

3.2.2.2

Análises termogravimétricas dos óleos básicos

Realizaram-se análises termogravimétricas nos óleos básicos nas mesmas condições e equipamento citados no tópico 3.2.1.1.

As análises de calorimetria foram realizadas no equipamento Q2000 da TA Instruments, utilizando a Tzero que possui uma alta precisão de detecção. Todas as corridas foram realizadas em atmosfera de Nitrogênio a 50 mL/min utilizando panelinhas de alumínio comercializadas pela TA Instruments. As amostras foram submetidas a temperatura de 25 °C por 5 minutos, feito isto foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até -80 °C onde ficaram por 5 minutos. Após, foram aquecidas até 180 °C a 10°C/min.

3.2.2.4

Análises reológicas dos óleos básicos

Para as análises reológicas dos óleos básicos, utilizou-se o reômetro Discovery HR 2 da TA Instruments utilizando a geometria de placas paralelas com 40 mm de diâmetro, com folga de 0,5 mm. Por conta das características dos óleos básicos, foram realizadas curvas de fluxo a 25 °C a uma taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s⁻¹.

3.2.3

Preparo das amostras diluídas com concentração de 8,5%

O preparo das amostras foi realizado de acordo com as formulações informadas no tópico 3.1.2 e esquema representado nas Figuras 7 e 8. As quantidades de polímero necessárias foram pesadas utilizando-se uma balança analítica BEL M3200, calibrada pela Rede Brasileira de Calibração (RBC), com precisão de 0,01 g. Em seguida, aqueceu-se o óleo básico em chapas de aquecimento com temperatura controlada em 120°C. Após atingir esta temperatura, adicionou-se o polímero pesado mantendo uma agitação controlada, 750 rpm, com o auxílio de um agitador mecânico por 4 horas até completa dissolução do polímero no óleo básico.

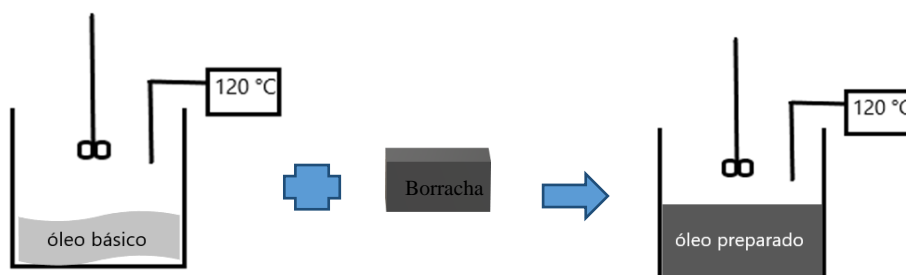


Figura 7 – Esquema representativo para preparo de amostras.



Figura 8 – Planejamento de preparo das amostras diluídas.

3.2.4

Caracterização das amostras aditivadas em 8,5%

As amostras aditivadas com 8,5% de modificadores de viscosidade foram analisadas conforme representado na Figura 9. As análises de fluidez e ponto de fulgor foram realizadas seguindo respectivamente a ASTM D7346:2015 [33] e

ASTM D92:2018 [34], utilizando os equipamentos citados no tópico 3.2.2 na Tabela 9.

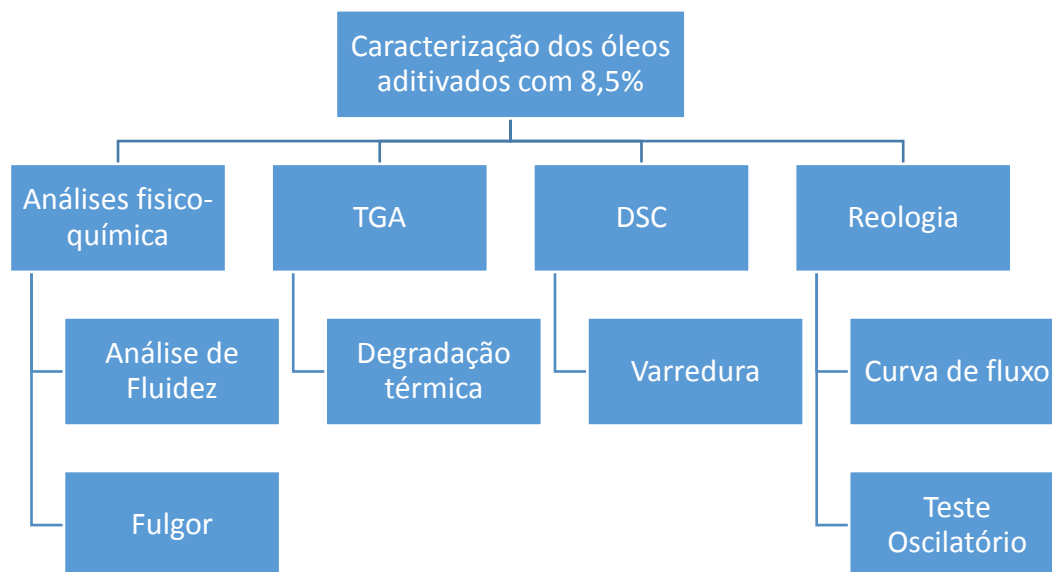


Figura 9 – Planejamento experimental para as amostras aditivadas em 8,5%.

3.2.4.1

Análise de TGA dos óleos aditivados em 8,5%

Para caracterização das amostras diluídas utilizou-se os mesmos métodos e critérios descritos em 3.2.1.1.

3.2.4.2

Análise de DSC dos óleos aditivados em 8,5%

Para caracterização das amostras diluídas utilizou-se os mesmos métodos e critérios descritos em 3.2.2.3.

3.2.4.3

Caracterização reológica dos óleos aditivados em 8,5%

Os estudos reológicos dos óleos aditivados foram realizados no reômetro Discovery HR 2 da TA Instruments. Foram realizadas curvas de fluxo a uma temperatura de 25 °C a uma taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s⁻¹. Os testes oscilatórios foram realizados à temperatura 25°C para as amostras diluídas, com varredura de frequência entre 0,1 a 100 Hz e taxa de cisalhamento de 2%.

3.2.5

Preparo das amostras aditivadas em diferentes concentrações de polímeros

O preparo das amostras foi realizado de acordo com as formulações informadas no tópico 3.1.3 e representado na Figura 10. Utilizou-se a mesma metodologia de preparo descrita no tópico 3.2.3.

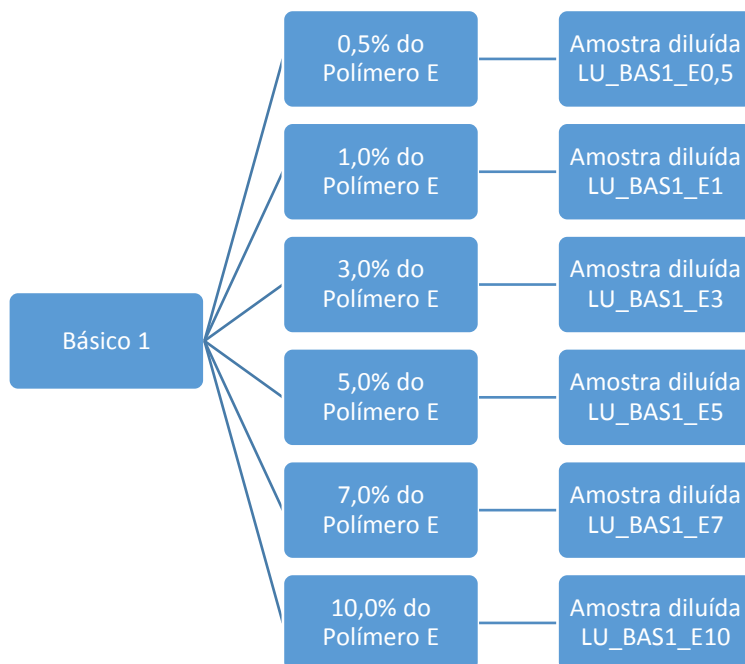


Figura 10 – Planejamento experimental para preparo das diluições com diferentes concentrações.

3.2.6

Caracterização das amostras aditivadas em diferentes concentrações de polímeros

As amostras diluídas com diferentes concentrações foram analisadas conforme mostrado na Figura 11. As análises de fluidez, ponto de fulgor e viscosidade cinemática foram realizadas conforme as normas e equipamentos citados na Tabela 9 no tópico 3.2.2.

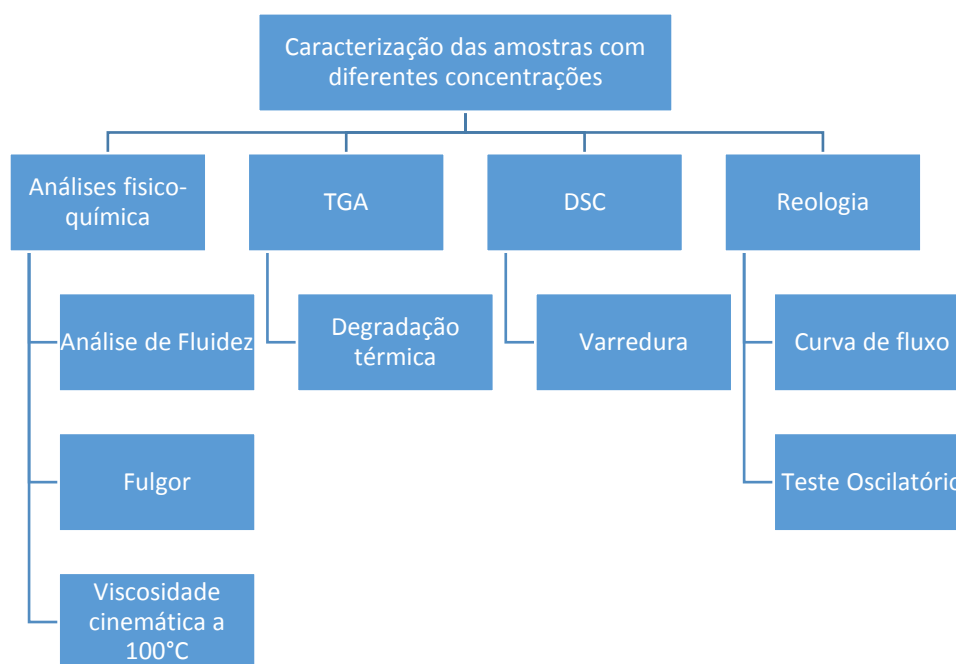


Figura 11 – Planejamento experimental para as amostras aditivadas em 8,5%.

3.2.6.1

Análise de TGA das amostras aditivadas em diferentes concentrações

Para caracterização das amostras diluídas utilizou-se os mesmos métodos e critérios descritos em 3.2.1.1.

3.2.6.2

Análise de DSC das amostras aditivadas em diferentes concentrações

Para caracterização das amostras diluídas utilizou-se os mesmos métodos e critérios descritos em 3.2.2.3.

3.2.6.3

Caracterização reológicas das amostras aditivadas em diferentes concentrações

Para caracterização das amostras diluídas utilizou-se os mesmos métodos e critérios descritos em 3.2.4.3.

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização das Borrachas

4.1.1 Caracterização das Borrachas por TGA

A Figura 12 mostra, como exemplo, o resultado da análise termogravimétrica para a borracha BO_25_A.

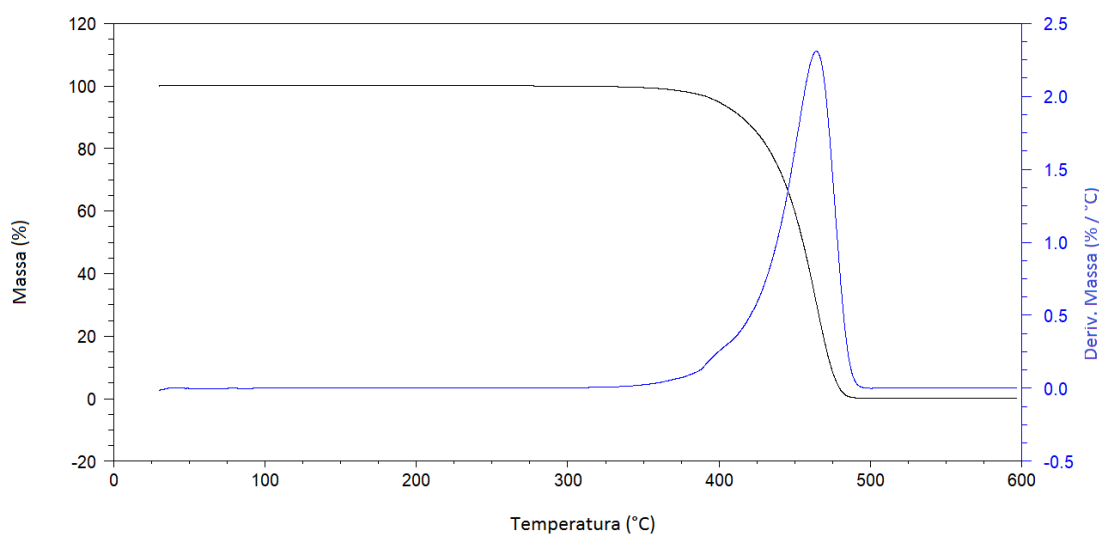


Figura 12 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_25_A.

Os resultados para as outras borrachas foram semelhantes e estão mostrados no Anexo I. A partir da análise dos gráficos, foram determinadas a temperatura inicial de degradação de cada borracha e a temperatura na máxima taxa de degradação, bem como o resíduo resultante. Os valores encontrados estão listados na Tabela 9. A Figura 13 mostra uma comparação dos resultados obtidos para as sete borrachas analisadas.

Tabela 9 – Resultados de TG das borrachas.

Amostras	T inicial (°C)	T dmáx (°C)	Massa final (%m)
BO_25_A	332	464	0,10
BO_25_B	338	468	0,50
BO_25_C	344	468	0,00
BO_25_D	382	472	0,01
BO_35_E	272	444	0,04
BO_35_F	332	466	0,00
BO_50_G	340	466	0,00

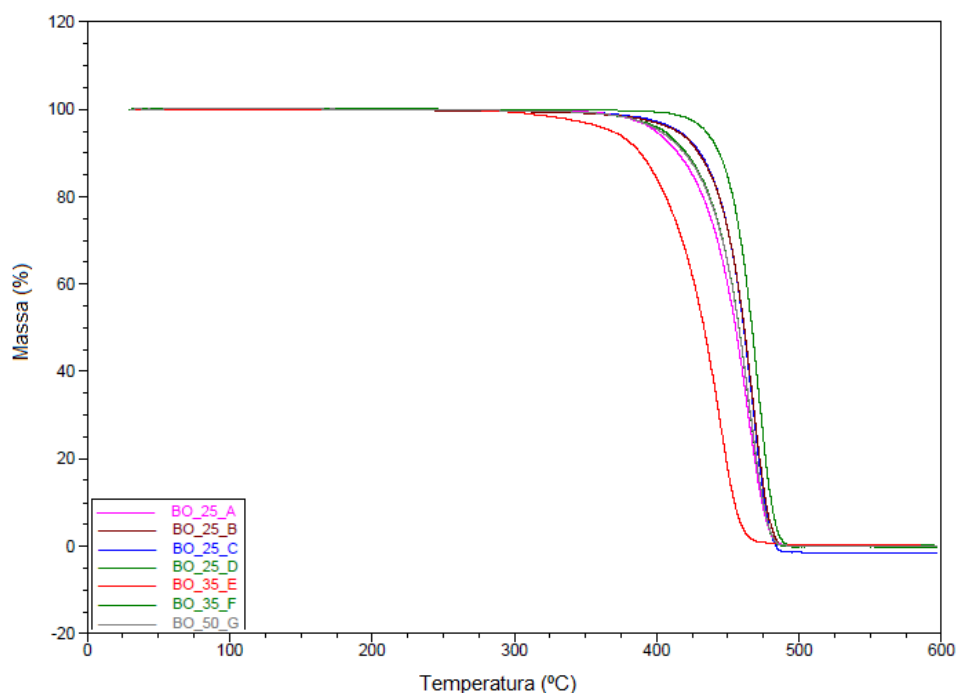


Figura 13 – Curva de TG de todas as amostras de borracha.

Pela análise dos resultados das amostras de borracha analisadas, observa-se que todas as amostras tiveram uma decomposição em apenas um patamar, o que implica em homogeneidade da composição dessas amostras, e que houve a completa degradação para todas as borrachas nas condições empregadas. Esse resultado indica que todos os materiais são puramente poliméricos (ou seja, não contém cargas) e que na degradação ocorreram apenas processos de despolimerização, assim como observado por Mothé *et al.* [35].

A amostra BO_25_D teve a melhor resistência térmica, com a temperatura inicial de degradação de 382 °C. Enquanto que a amostra BO_35_E, teve um desempenho inferior frente as demais amostras, com uma temperatura inicial de degradação de 272 °C. As amostras BO_25_B e BO_25_C mostraram comportamentos bem similares e resultados semelhantes à amostra BO_25_A, conforme os valores expressos na Tabela 10.

Não foi possível obter uma correlação entre o SSI das amostras analisadas e o desempenho frente à degradação térmica nas condições estabelecidas. De fato, a amostra BO_35_E obteve um resultado inferior ao da BO_25_A enquanto a amostra BO_35_F obteve um resultado semelhante em relação a mesma amostra de 25 SSI (BO_25_A). As amostras BO_35_F e BO_50_G tiveram comportamentos

similares, com uma diferença de 8 °C apenas na temperatura inicial de degradação. É sabido que estas amostras são formuladas com a mesma molécula oriunda do mesmo processo de polimerização, porém a amostra BO_35_F sofre mais um processo de “quebra” de moléculas para redução do SSI. Assim, confirma-se que a degradação das amostras de polímero com a temperatura não é afetada pelo SSI e sim pelo processo de polimerização e características químicas das moléculas.

4.1.2 Caracterização das Borrachas por DSC

As curvas de DSC das borrachas apresentaram um perfil bem parecido ao apresentado pela amostra BO_25_A, mostrado na figura 14. As demais curvas encontram-se no Anexo II.

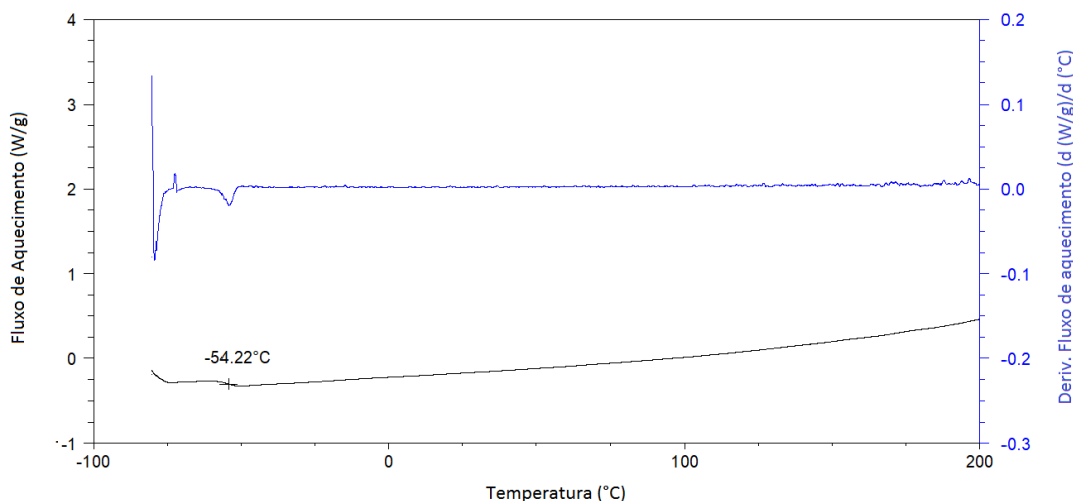


Figura 14 – Curva de DSC e derivativa da amostra BO_25_A.

Nas curvas de DSC obtidas, foi possível observar um pequeno pico em temperaturas próximas a -50 °C, exceto para a amostra BO_25_D que apresentou um pico próximo a 45 °C.

Esse pico está relacionado à transição vítrea. Por exemplo, para a borracha natural não vulcanizada o valor da Tg é de - 72 °C [36]. Porém, a Tg vai ser influenciada pela composição da borracha e, ainda, por possível entrecruzamento devido a vulcanização. Assim, para uma borracha de estireno-butadieno a Tg foi calculada como variando entre - 53°C até - 30°C em função da densidade de ligações cruzadas e do tipo de aditivo [37]. A Tabela 10 mostra os valores de Tg das borrachas analisadas. Com exceção da borracha BO_25_D, todos os resultados

concordam com os valores reportados por diversos autores, como sendo característicos da faixa de temperaturas de transição para de borrachas não-vulcanizadas [37-39].

Tabela 10 – Resultados de Tg a partir das análises de DSC das borrachas.

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	Tg (°C)
BO_25_A	-54
BO_25_B	-57
BO_25_C	-57
BO_25_D	46
BO_35_E	-55
BO_35_F	-55
BO_50_G	-58

Não foi possível estabelecer, a partir dos ensaios realizados, o motivo do resultado anômalo obtido para a amostra BO_25_D, mesmo após reanálise deste ensaio. Pode-se observar, entretanto que essa amostra foi aquela que teve as maiores temperaturas de início e de pico no ensaio de TGA (Tabela 9). Seria interessante fazer uma análise para avaliar se essa amostra tinha algum percentual de vulcanização, como descrito por Bandzierz *et al.* [37]. Mesmo assim, o valor observado para a Tg está acima daqueles normalmente encontrados para a temperatura de transição vítrea de borrachas vulcanizadas [37, 40].

4.1.3

Caracterização reológica das Borrachas por fluxo oscilatório

As curvas de fluxo obtidas mostraram o comportamento das borrachas frente ao aumento da frequência, conforme observado na Figura 15 para a amostra BO_25_A. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras, conforme mostrado no ANEXO III.

Todas as borrachas apresentaram um comportamento visco-elástico. O ponto de crossover indica onde há inversão da predominância de certo comportamento do material. Foi observado que em baixas frequências, antes do ponto de crossover, os valores de G'' foram significativamente maiores em relação a G' , revelando um comportamento predominantemente viscoso do material. Porém, em altas

freqüências, o comportamento foi alterado e a resposta elástica G' predominou sobre G'' .

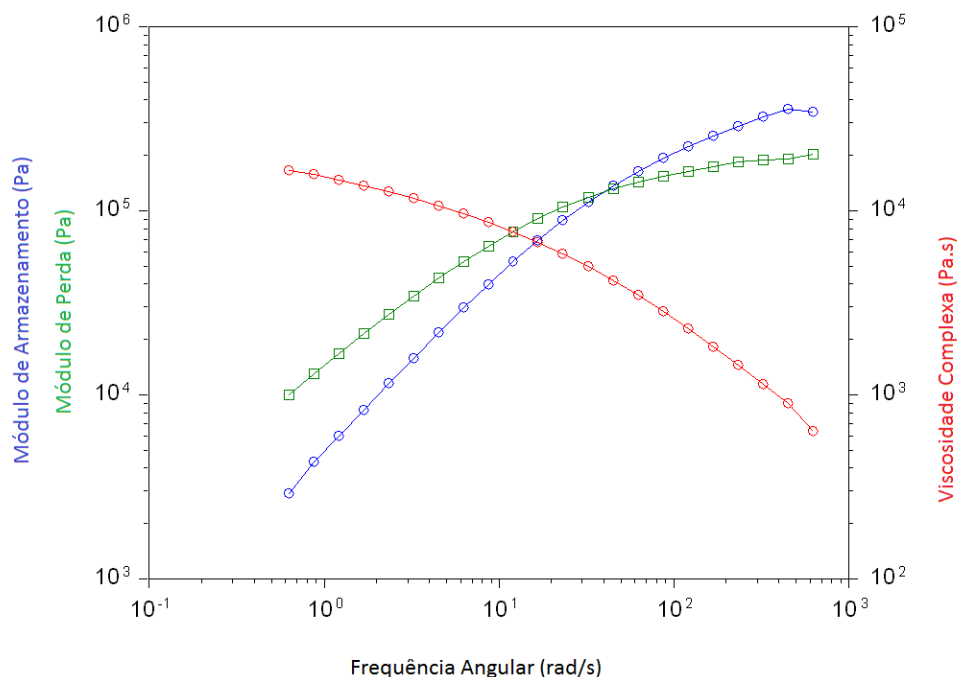


Figura 15 – Curva de fluxo da amostra BO_25_A.

Para todas as amostras, a viscosidade complexa μ^* diminuiu com o aumento da frequência, conforme esperado, uma vez que o aumento da frequência promove um “cisalhamento” das moléculas de polímero e, assim, diminui sua viscosidade. Este resultado permite uma analogia com os ensaios convencionais para cisalhamento de materiais poliméricos utilizados em óleos lubrificantes, como o de cisalhamento por Bomba Bosch [25,26] no qual à medida que o óleo passa por um bico injetor de uma bomba, o polímero é cisalhado, e com isso a viscosidade cinemática do óleo diminui.

Para uma análise comparativa dos resultados das borrachas foram utilizados alguns pontos da curva de fluxo, que estão listados na Tabela 11. O percentual (%) de cisalhamento foi calculado considerando a viscosidade inicial complexa e a viscosidade final complexa conforme a equação 3.

% de cisalhamento

$$= \frac{\text{Viscosidade inicial complexa} - \text{Viscosidade final complexa}}{\text{Viscosidade inicial complexa}}$$

* 100

Equação

3

Por conta da alta viscosidade da amostra BO_50_G, não foi possível realizar o teste reológico nesta amostra na temperatura avaliada de 100 °C, uma vez que ela não se tornou fluida a esta temperatura e não foi possível preencher o gap.

Tabela 11 – Resultados da Curva de fluxo das borrachas.

Amostras	Ponto de crossover (Pa)	Frequência de crossover (rad/s)	Variação da Viscosidade Complexa	Viscosidade complexa inicial (Pa.s)	% de cisalhamento
BO_25_A	126.313	40,0	15.896,7	16.532	96,2
BO_25_B	152.376	73,6	9.132,6	9.692.1	94,2
BO_25_C	137.843	92,4	6.627,5	7.125	93,0
BO_25_D	114.294	33,3	20.370,8	20.962	97,2
BO_35_E	246.461	16,9	54.086,6	55.137	98,1
BO_35_F	156.709	20,8	31.251,0	31.965	97,8
BO_50_G	-				

Através da análise do ponto do crossover, percebe-se a frequência necessária para alteração da predominância dos módulos de armazenamento frente ao de perda e vice e versa. Observa-se que a amostra BO_25_C obteve o melhor comportamento frente as demais, uma vez que o módulo de perda prevalece em frequências de até 92,48 rad/s, tanto que para esta borracha foi observado a menor queda na viscosidade complexa.

Correlacionando a viscosidade complexa inicial com a frequência de crossover, percebe-se uma tendência de quanto maior a viscosidade complexa do polímero, menor será a frequência de crossover, conforme observado na figura 16. Ou seja, quanto maiores as cadeias poliméricas, maior a tendência de perda de viscosidade em frequências mais baixas. Utilizando uma regressão do tipo potência, como pode-se observar na figura 16, obtem-se uma correlação com R^2 igual a 0,9782, podendo ser utilizada essa correlação para quantificar essa correlação da viscosidade complexa com a frequência de crossover.

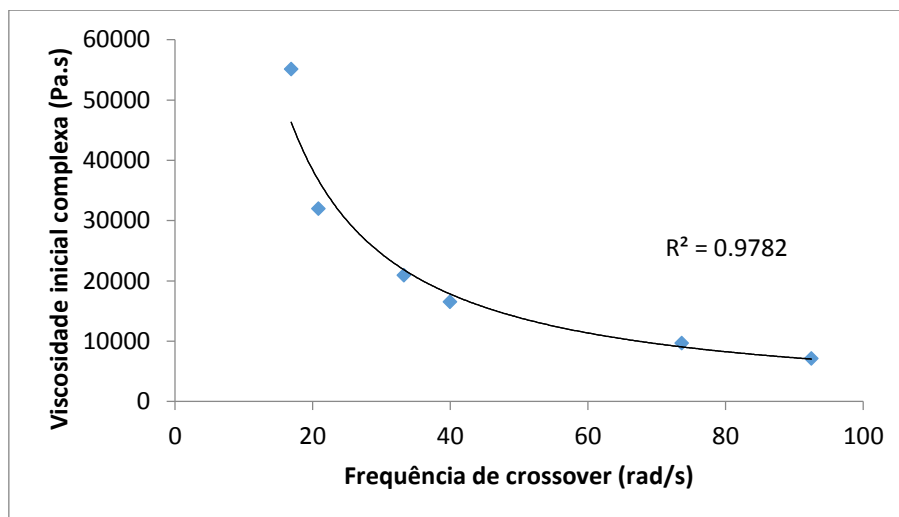


Figura 16 – Relação da Viscosidade Complexa inicial com frequência de crossover.

Correlacionando os resultados de degradação térmica apresentados no tópico 4.1.1, não foi possível fazer uma correlação direta entre melhor desempenho na degradação térmica com o ponto de crossover e a perda de viscosidade, uma vez que a amostra BO_25_D, apresentou alto cisalhamento e baixa frequência para o ponto de crossover, enquanto apresentou melhor resultado de degradação térmica.

Foi possível, entretanto correlacionar o SSI com o percentual de perda na viscosidade complexa, uma vez que os polímeros com maior SSI apresentaram maior perda de viscosidade complexa e menores frequências para o ponto de crossover. Assim, a metodologia empregada se mostrou eficiente para caracterização e diferenciação das borrachas, uma vez que polímeros de mesmo SSI apresentaram ponto de crossover diferentes.

A Figura 17 mostra um gráfico combinado, no qual se pode perceber que polímeros com menor SSI apresentam melhor desempenho se o par, temperatura de início de degradação – frequência de crossover for considerado.

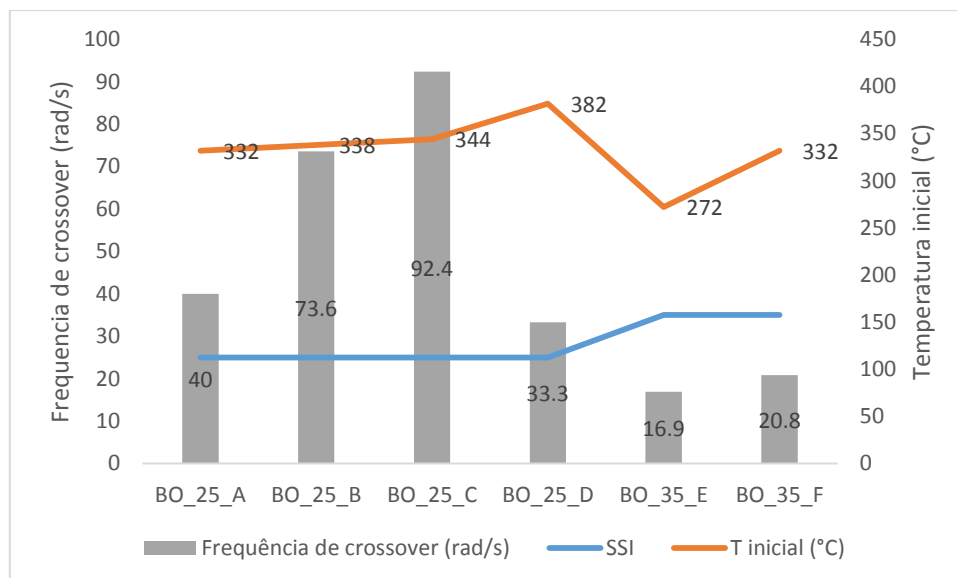


Figura 17 – Gráfico combinado que indica a combinação dos fatores SSI, temperatura de início de degradação e frequência de crossover.

4.2 Caracterização dos óleos básicos

4.2.1 Análises físico-químicas dos óleos básicos

Os óleos utilizados para dissolução das borrachas foram inicialmente analisados quanto às suas características físico-químicas, em duplicata, tendo como referência a resolução da ANP n°669 [29] de 17/02/2017, conforme mostrado nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12 – Características do óleo BAS1.

Características físico-químicas	BAS1		
	Resultado 1	Resultado 2	Média
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	28,48	28,49	28,48
Viscosidade cinemática a 100°C (mm ² /s)	5,020	5,021	5,020
Índice de viscosidade	102	102	102
Viscosidade CCS, -20 °C (mPa.s)	1911	1905	1908
Teor de Saturados, HPLC (% m/m)	76,7	76,6	76,6
Teor de Enxofre (% m/m)	0,391	0,390	0,390
Ponto de Fluidez (°C)	-6	-6	-6

Tabela 13 – Características do óleo BAS2.

Características físico-químicas	BAS1		
	Resultado 1	Resultado 2	Média
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	41,48	41,49	41,48
Viscosidade cinemática a 100°C (mm ² /s)	6,336	6,335	6,335
Índice de viscosidade	100	100	100
Viscosidade CCS, -20 °C (mPa.s)	3130	3120	3125
Teor de Saturados, HPLC (% m/m)	99,9	99,8	99,8
Teor de Enxofre (% m/m)	<0,05	<0,05	<0,05
Ponto de Fluidez (°C)	-18	-18	-18

Tabela 14 – Características do óleo BAS3.

Características físico-químicas	BAS1		
	Resultado 1	Resultado 2	Média
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	20,12	20,10	20,11
Viscosidade cinemática a 100°C (mm ² /s)	4,304	4,304	4,304
Índice de viscosidade	122	122	122
Viscosidade CCS, -20 °C (mPa.s)	631	645	638
Teor de Saturados, HPLC (% m/m)	100,0	100,0	100,0
Teor de Enxofre (% m/m)	<0,05	<0,05	<0,05
Ponto de Fluidez (°C)	-15	-15	-15

Todos os itens analisados encontram-se dentro das especificações dos fornecedores e apropriados para uso de acordo com as regras de classificação da API/ATIEL mencionadas no tópico 2.2.1. Vale a pena destacar dois parâmetros, que serão importantes na discussão dos resultados da análise térmica, a saber: o teor de saturados e a viscosidade cinemática. Em relação ao teor de saturados, os resultados mostrados nas Tabelas 13 a 14 mostram que o óleo básico do grupo I (BAS1) é aquele com menor valor, indicando que o número de insaturações nas cadeias é maior que os dos outros dois óleos (BAS2 e BAS3), que basicamente não contém insaturações. Em relação a viscosidade cinemática, observa-se que o óleo básico do grupo II (BAS2) apresenta o maior valor entre os três óleos analisados.

4.2.2 Análises de TGA dos óleos básicos

A figura 18 apresenta a análise termogravimétrica obtida para o óleo básico BAS1, os demais óleos básicos obtiveram o mesmo comportamento conforme mostrado no Anexo IV e na figura 19, que mostra todas as curvas compiladas.

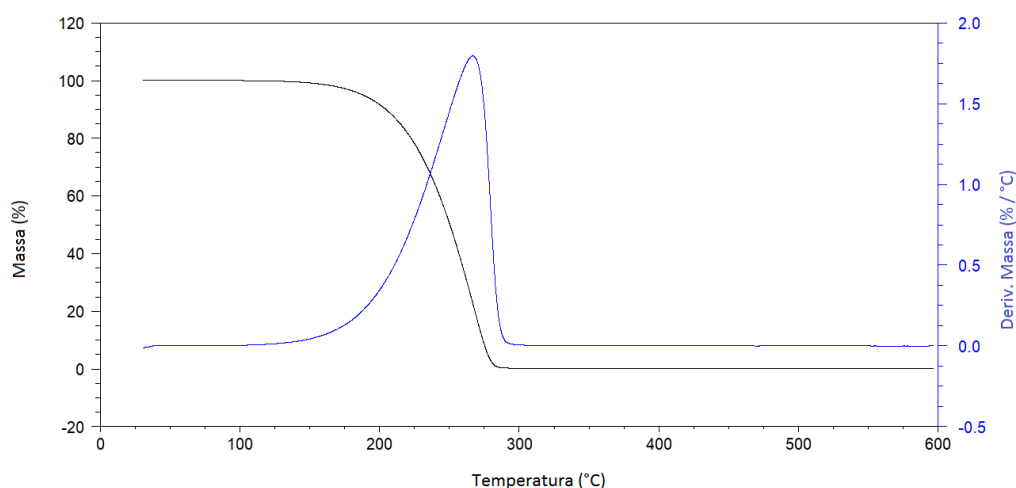


Figura 18 – Curvas de TG e de DTG do óleo básico BAS1.

Foi possível observar que a degradação dos óleos básicos ocorreu em apenas 1 patamar assim como encontrado por Ribeiro e Silva [17] e Abdelkhalik *et al.* [18]. Esse comportamento comprova a homogeneidade dos materiais utilizados.

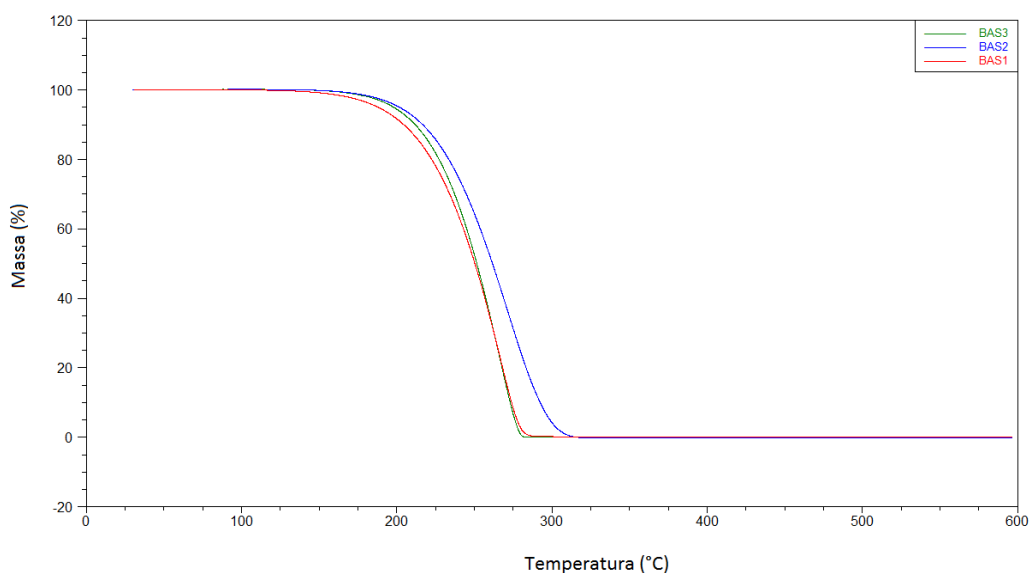


Figura 19 – Curvas de TG de todos os óleos básicos.

Os resultados obtidos por TGA demonstraram um comportamento similar para os três óleos, com diferenças bem pequenas entre os resultados e curvas. Os

valores para as temperaturas de início de degradação e de pico, bem como o resíduo final estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados de TGA obtidos para os óleos básicos.

Ensaio/Básicos	BAS1	BAS2	BAS3
T inicial (°C)	120	138	137
T d_{máx} (°C)	269	271	266
% massa final	0,10	0,00	0,06

Pode-se observar que o óleo básico 1 (BAS1) tem uma temperatura de início de degradação cerca de 20°C inferior aos outros dois óleos básicos, que são dos Grupos II e III. Esse resultado confirma que por ser um óleo básico do Grupo I, começa a se degradar antes. Porém, observou-se um comportamento contrário ao esperado para a amostra de BAS2 em relação ao BAS3, uma vez que o óleo básico de Grupo II apresentou uma dT_{máx} superior ao básico de Grupo III. Essa diferença de comportamento provavelmente está relacionada à presença de cadeias maiores, uma vez que a viscosidade cinemática do BAS2 é 2 mm²/s maior que a viscosidade cinemática a 100 °C do BAS3.

Logo, pode-se concluir com estes resultados de TGA, que nas condições testadas, o impacto na degradação dos óleos básicos é influenciado tanto pela presença de insaturações nas moléculas de óleos básicos e também no tamanho das moléculas presentes. Ou seja, quanto maior o teor de insaturados no óleo básico, menor será sua temperatura inicial de degradação e degradação máxima e quanto maior a viscosidade cinemática do óleo básico, maior o tamanho das moléculas, e maior será a temperatura inicial de degradação e de degradação máxima do óleo básico.

4.2.3 **Análises de DSC dos óleos básicos**

As curvas de DSC dos óleos básicos apresentaram perfis semelhantes conforme mostrado nas figuras 20, 21 e 22.

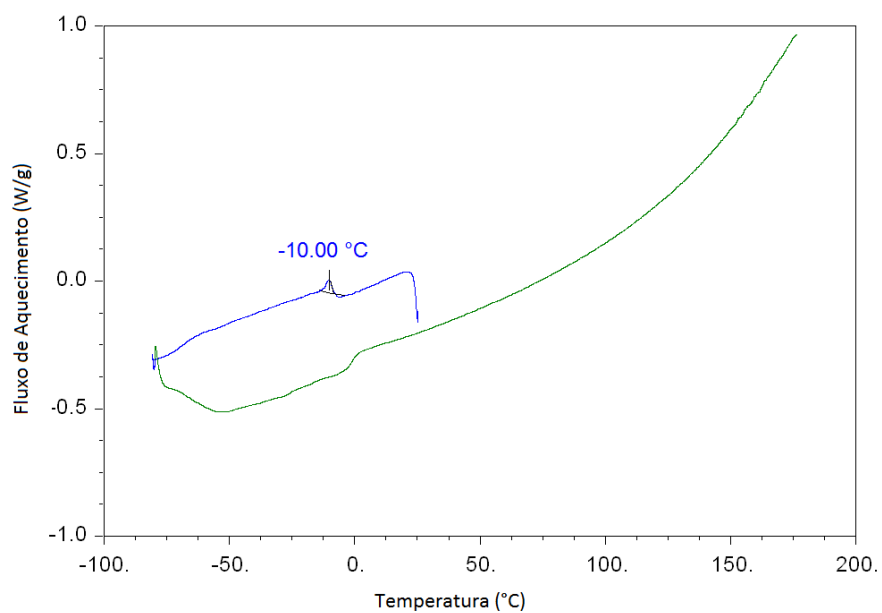


Figura 20 – Curvas de DSC do óleo básico BAS1.

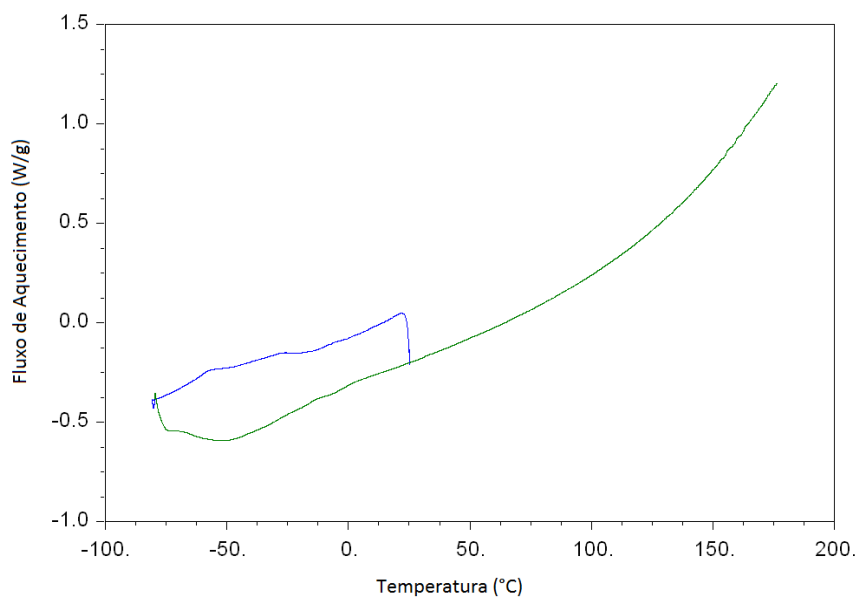


Figura 21 – Curvas de DSC do óleo básico BAS2.

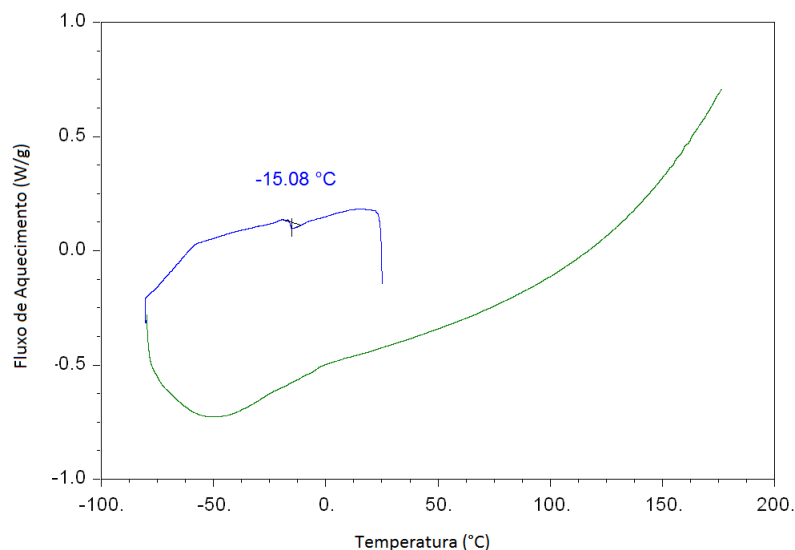


Figura 22 – Curvas de DSC do óleo básico BAS3.

Foi observado um pico a baixa temperatura para os óleos básicos BAS1 e BAS3, valores esses bem próximos ao ponto de fluidez reportado nas Tabelas de 12 e 14, pico esse não observado claramente para a amostra BAS2.

4.2.4 Curvas de fluxo dos óleos básicos

Todos os óleos básicos analisados apresentaram o mesmo comportamento reológico conforme expresso na figura 23 para o BAS1. As demais curvas obtidas encontram-se no anexo V e compiladas na figura 24.

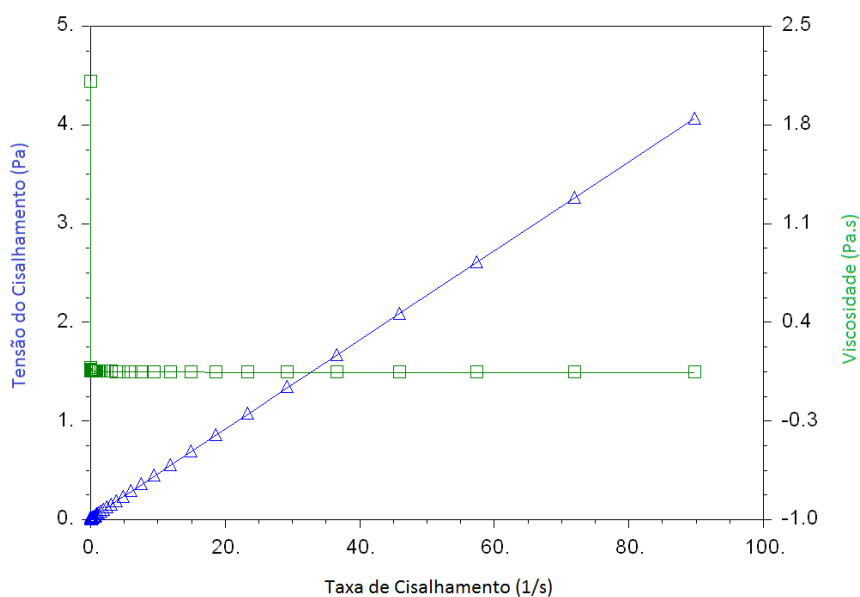


Figura 23 – Reograma do óleo básico BAS1.

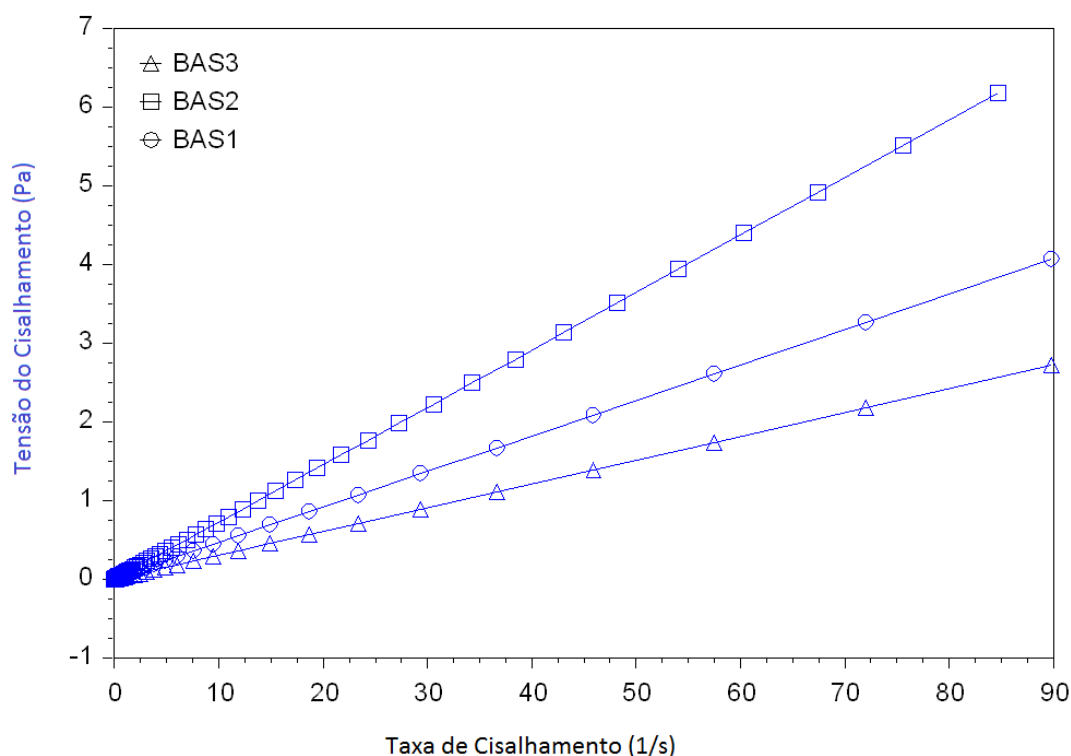


Figura 24 – Reogramas dos 3 óleos básicos.

Ao analisar as curvas de fluxo obtidas para os óleos básicos, observa-se um típico comportamento de um fluido newtoniano, ou seja, observa-se uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Para um fluido newtoniano, a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão, e, de fato, a partir dos reogramas obtidos foi possível observar a relação linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento. A Tabela 16 mostra os valores obtidos de viscosidade dinâmica e o índice de correlação dos pontos experimentais com a equação de uma reta. Os valores para o coeficiente de correlação (R^2) obtidos indicam a validação do modelo, pois se aproximam de 1.

Tabela 16 – Valores de R^2 e viscosidade para os óleos básicos.

Amostras	Viscosidade (Pa.s)	R^2
BAS1	0,045	0,999914
BAS2	0,072	0,999999
BAS3	0,030	0,999996

Os valores de viscosidade encontrados encontram-se coerentes quando comparados com os valores de viscosidade cinemática reportados nas tabelas 12 a 14.

4.3

Caracterização das amostras aditivadas em 8,5%.

As amostras de borracha diluídas nas amostras de óleos básicos foram preparadas utilizando uma concentração de 8,5% m/m e foram analisadas conforme os resultados apresentados a seguir.

4.3.1

Análise de TGA das amostras aditivadas em 8,5%.

O resultado da análise termogravimétrica para a Amostra LU_BAS1_A está mostrado na Figura 25.

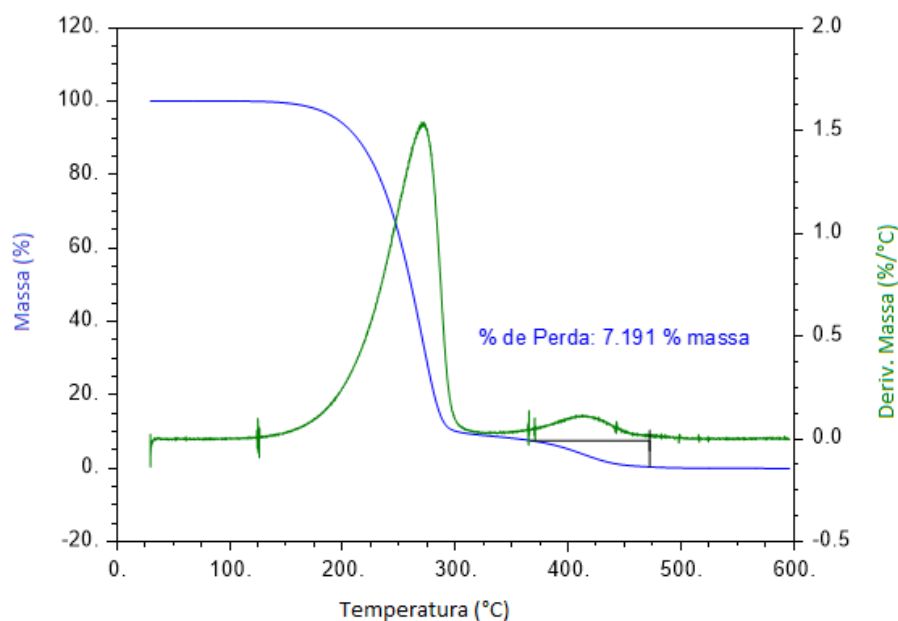


Figura 25 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_A.

Para as amostras diluídas, diferentemente das curvas obtidas para as borrachas puras e para os óleos básicos, foi possível observar uma curva com dois patamares. O primeiro patamar é referente à degradação do óleo básico utilizado para diluição e o segundo refere-se à degradação da borracha, conforme pode-se observar na figura 26, onde as curvas da borracha, do óleo e da amostra diluída estão plotadas no mesmo gráfico. Ao se calcular a área do segundo pico, chega-se

a um valor bem próximo ao da concentração da borracha usada para o preparo da diluição, de 8,5% m/m, como pode-se observar nos gráficos gerados. O mesmo comportamento foi encontrado por Ribeiro e Silva *et al.* [17], para os 6 polímeros avaliados.

As demais amostras, independente do óleo básico utilizado para a diluição, demonstraram o mesmo comportamento, conforme observado no anexo VI. Desta forma, a análise de termogravimetria se mostrou eficiente na caracterização das amostras diluídas testadas, conseguindo ser empregada para quantificação do percentual de borracha em amostras diluídas de polímeros.

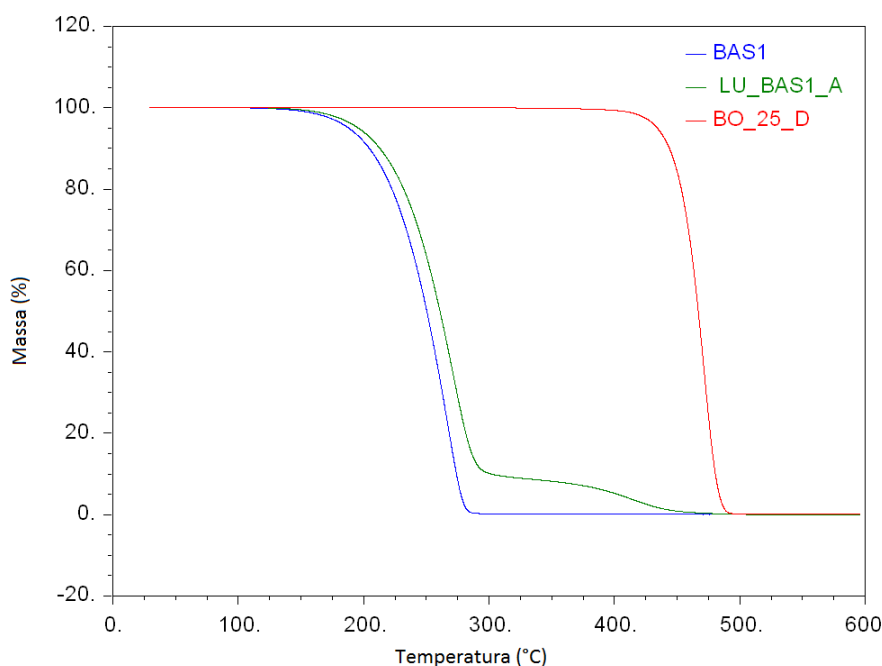


Figura 26 – Curvas de TG das amostras LU_BAS1_A, BO_25_D e BAS1.

Observa-se também que a adição dos polímeros no óleo básico não interfere significativamente na temperatura inicial dos óleos básicos puros, conforme mostrado nas figuras 27, 28 e 29. Ou seja, a adição de polímero, na proporção testada de 8,5%, não necessariamente aumenta a resistência à degradação térmica dos óleos básicos.

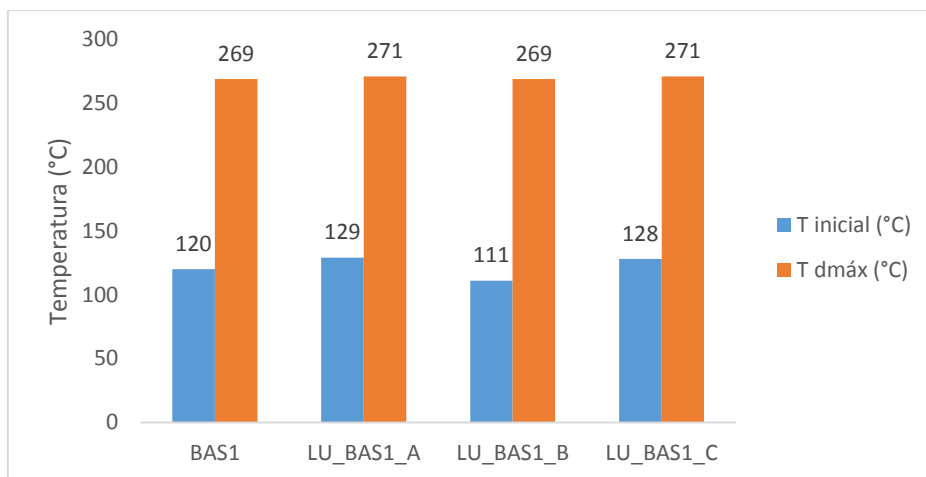


Figura 27 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS1 frente às amostras diluídas em 8,5%.

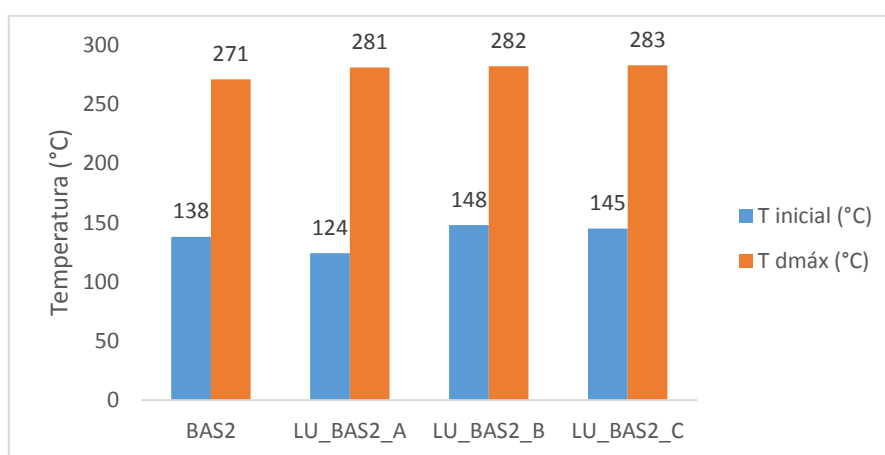


Figura 28 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS2 frente às amostras diluídas em 8,5%.

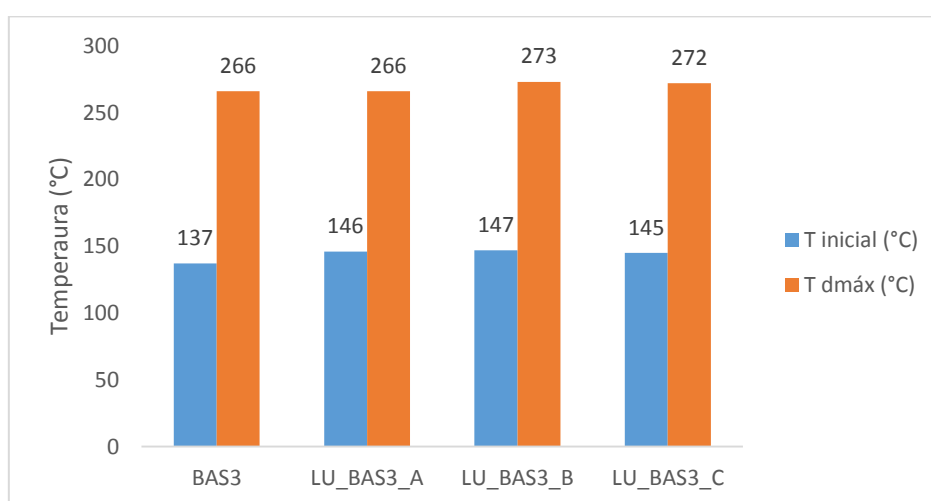


Figura 29 – Comparação da temperatura inicial de degradação e da temperatura na taxa máxima de degradação do óleo BAS3 frente às amostras diluídas em 8,5%.

4.3.1.1

Análise de TGA frente ao Ponto de fulgor das amostras aditivadas em 8,5%.

Abdelkhalik *et al.* [18] observou uma correlação dos resultados de TGA com o ponto de fulgor para óleos lubrificantes, conforme relatado no tópico 2.6.1.2. Desta forma, foi determinado o ponto de fulgor das amostras preparadas para verificar se era possível encontrar a mesma relação descrita pelos autores nas condições de TGA empregadas nesse trabalho, que foram diferentes das condições empregadas pelos referidos autores.

Os resultados encontrados tanto a partir da análise de ponto de fulgor pela norma ASTM D92 [34] quanto pela técnica de TGA a T17,5% estão dispostos na Tabela 17. Os valores encontrados foram diferentes e fora dos desvios encontrados por Abdelkhalik *et al.* [18]. Porém, a técnica se mostrou eficiente para ser usada como ponto de partida para análises de ponto de fulgor, que precisa de um valor esperado para início do teste. Possivelmente valores mais próximos poderiam ter sido encontrados caso as condições experimentais empregadas, tais como a taxa de aquecimento e o fluxo de nitrogênio, tivessem sido mais próximas às usadas pelos autores mencionados.

Tabela 17 – Resultados de Ponto de Fulgor das amostras diluídas.

Amostras	Ponto de Fulgor (°C) (ASTM D93)	Ponto de Fulgor (°C) T17,5% por TGA
LU_BAS1_A	206	227
LU_BAS1_B	198	227
LU_BAS1_C	208	225
LU_BAS2_A	220	236
LU_BAS2_B	220	239
LU_BAS2_C	230	239
LU_BAS3_A	222	231
LU_BAS3_B	212	233
LU_BAS3_C	210	231
BAS1	226	218
BAS2	224	229
BAS3	218	223

4.3.2

Análise de DSC nas amostras aditivadas em 8,5%.

Os resultados da análise utilizando a técnica de DSC mostraram um comportamento similar entre as amostras diluídas. O resultado para a amostra LU_BAS1_A está mostrado na Figura 30. As demais curvas obtidas encontram-se no anexo VII.

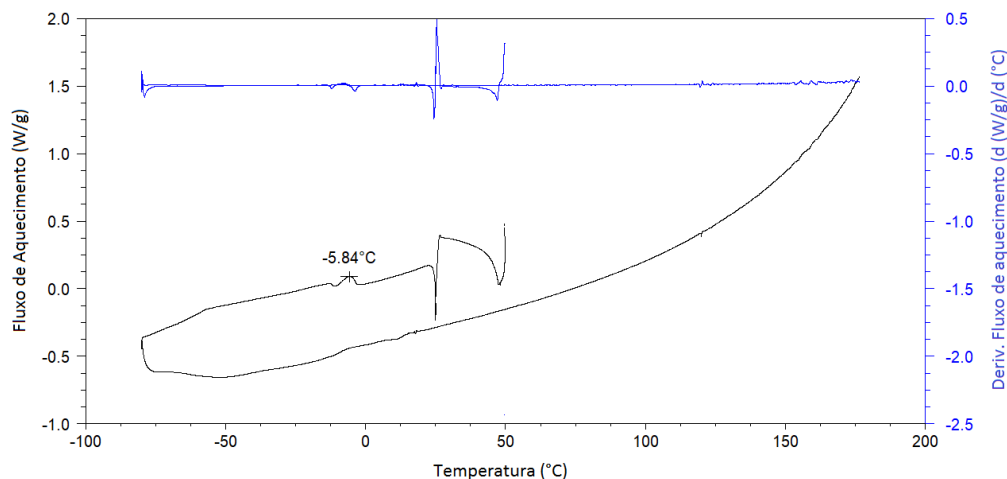


Figura 30 – Curvas de DSC da amostra LU_BAS1_A.

Observou-se um pico em baixa temperatura para algumas amostras. Os valores de temperatura encontrados nestes picos estão próximos aos valores do ponto de fluidez conforme listado na Tabela 19. Esse resultado mostra que é possível assim, relacionar o DSC com a norma de fluidez empregada para óleos lubrificantes para algumas amostras. Entretanto, em alguns casos não foi possível identificar claramente as temperaturas, sendo um ensaio não conclusivo para algumas amostras.

Observa-se que em alguns casos, o polímero influenciou a fluidez do óleo básico, aumentando a temperatura em que o óleo deixa de fluir. Tal fenômeno provavelmente ocorre devido à presença das moléculas de polímero de alta massa molar. Esses resultados permitem concluir que os polímeros empregados, na porcentagem de 8,5%, atuam como modificadores de viscosidade e não como melhoradores do ponto de fluidez.

Tabela 18 – Resultados de Fluidez das amostras diluídas

Amostras	Fluidez (°C)	Temperaturas a partir da análise de DSC (°C)
LU_BAS1_A	-6	-6
LU_BAS1_B	0	-3
LU_BAS1_C	-6	-5
LU_BAS2_A	-3	-9 / -22
LU_BAS2_B	0	-
LU_BAS2_C	-3	-
LU_BAS3_A	-12	-
LU_BAS3_B	0	-
LU_BAS3_C	-18	-
BAS1	-6	-10
BAS2	-15	-
BAS3	-18	-15

4.3.3

Análise de reologia nas amostras aditivadas em 8,5%.

Foram realizadas análises para obtenção de curvas de fluxo e testes oscilatórios para avaliação de comportamento das amostras preparadas.

4.3.3.1

Curvas de fluxo nas amostras aditivadas em 8,5%.

Para as amostras diluídas em 8,5%, observou-se um comportamento diferente em relação às amostras de óleos básicos analisadas, conforme mostrado na figura 31 para a amostra LU_BAS1_A. As demais amostras apresentaram comportamento similar. As curvas para cada uma estão colocadas no Anexo VIII e o comportamento de todas juntas está mostrado na Figura 32.

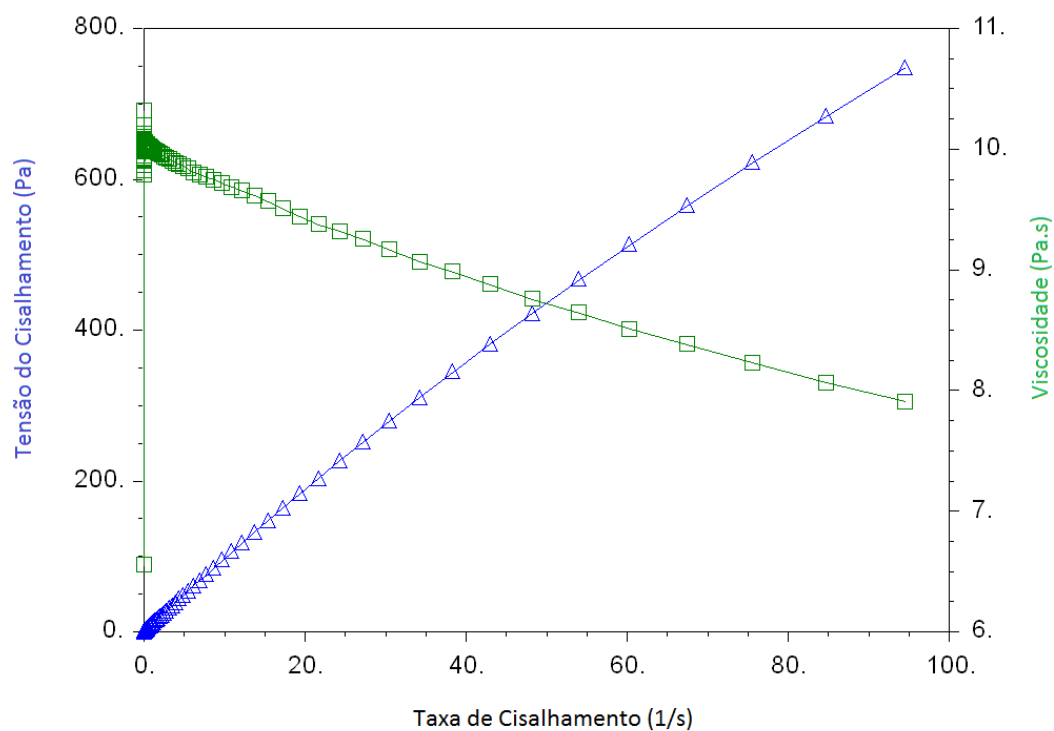


Figura 31– Reograma da amostra LU_BAS1_A.

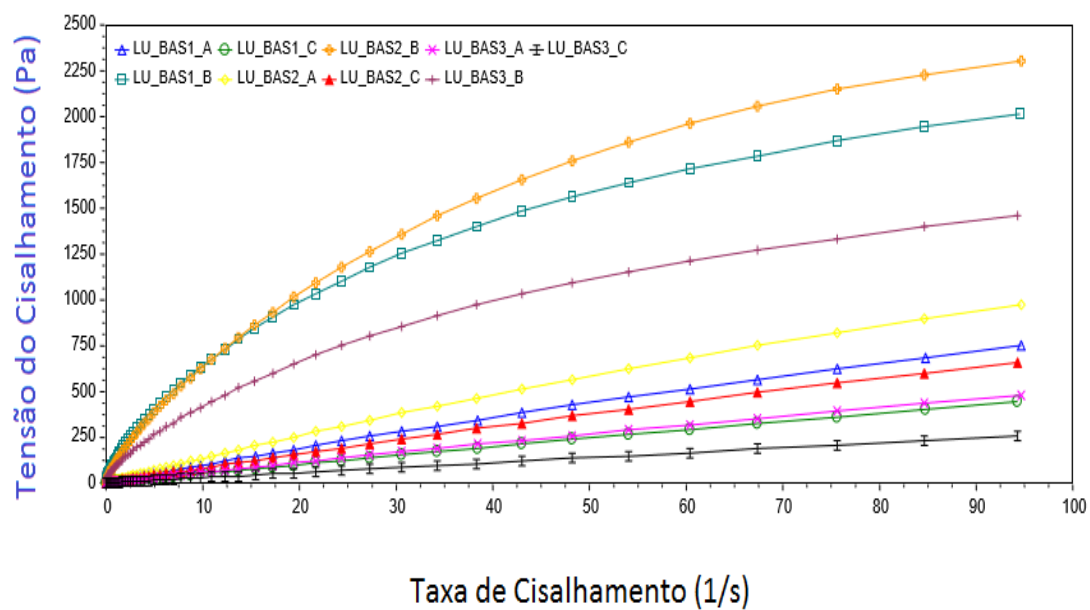


Figura 32 – Reograma de todas as amostras diluídas em 8,5%.

Para todas as análises observou-se um comportamento de fluido não-newtoniano, ou seja, não foi possível observar uma linearidade da tensão do cisalhamento frente à taxa de cisalhamento. A Figura 33 mostra para todas as amostras a variação da viscosidade com a taxa de deformação, onde fica claro o comportamento não-newtoniano.

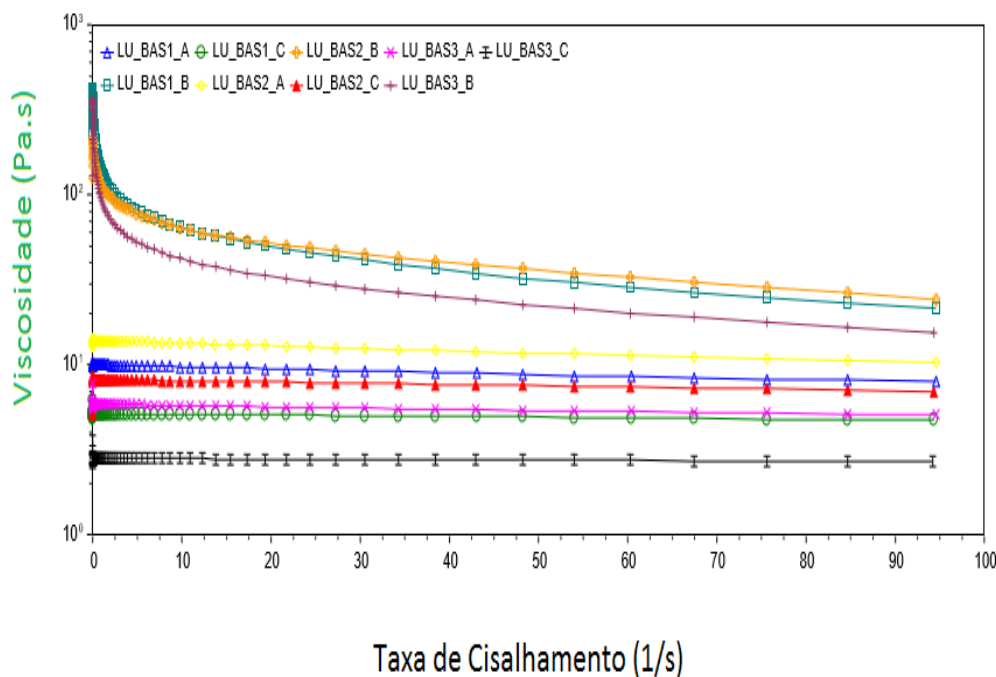


Figura 33 – Comportamento da viscosidade de todas as amostras diluídas em 8,5%.

Como citado por Lucas *et al.* [10], polímeros em soluções diluídas se comportam como fluidos newtonianos. Assim, a partir dos resultados obtidos é possível concluir que a adição de 8,5% de polímero nos óleos básicos testados não produz soluções diluídas, pois observou-se comportamentos de fluidos não newtonianos.

Desta forma, 8,5% das 3 borrachas testadas foram suficientes para alterar a característica de fluido newtoniano dos óleos básicos e realçar a influência destes aditivos poliméricos em formulações de óleos lubrificantes. Esses resultados corroboram com o comportamento não linear, observado em escala de produção na indústria de lubrificantes, quando esses aditivos são utilizados para correções de viscosidade em óleos lubrificantes.

4.3.3.2

Testes oscilatórios nas amostras aditivadas em 8,5%.

Como obtido para as borrachas poliméricas, os módulos de perda e de armazenamento foram determinados nas análises oscilatórias para as amostras diluídas. As curvas para amostra LU_BAS1_A estão mostradas na figura 34. As demais amostras apresentaram um comportamento similar conforme mostrado no Anexo IX.

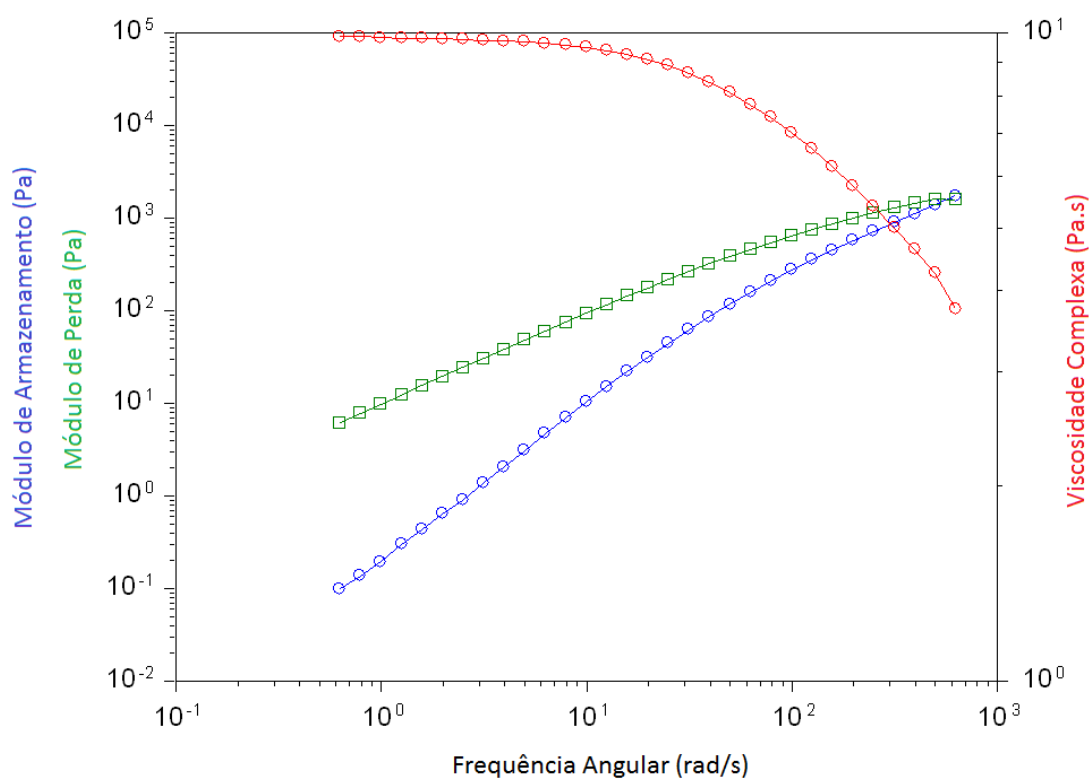


Figura 34 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_A.

Comparando os comportamentos reológicos obtidos nas borrachas inicialmente analisadas com os comportamentos observados nas amostras diluídas, pode-se observar algumas similaridades. Na Tabela 19, estão listados os parâmetros viscoelásticos obtidos para as amostras diluídas analisadas.

Tabela 19 – Parâmetros viscoelásticos para as amostras diluídas em 8,5%.

Identificação das Amostras	Ponto de crossover (Pa)	Frequência de crossover (rad/s)	Variação da Viscosidade Complexa	Viscosidade complexa inicial (Pa.s)	% de cisalhamento
LU_BAS1_A	1.609	578,4	6,1	9,8	61,9
LU_BAS1_B	1.973	119,4	147,6	156,4	94,4
LU_BAS1_C	>1.352	>628	2,4	5,0	48,3
LU_BAS2_A	1.834	463,7	8,1	13,3	61,1
LU_BAS2_B	2.054	93,6	102,8	112,1	91,7
LU_BAS2_C	1.408	422,1	3,1	7,7	41,3
LU_BAS3_A	>1.163	>628	3,3	5,7	59,3
LU_BAS3_B	1.683	182,6	116,6	124,3	93,8
LU_BAS3_C	840	489,0	0,22	2,7	8,4

A borracha BO_35_E que antes apresentou a menor frequência de ponto de crossover (Tabela 12), ao ser diluída nos óleos básicos (LU_BAS1_B, LU_BAS2_B e LU_BAS3_B), levou a frequências de crossover mais baixas. O mesmo comportamento em relação à frequência de crossover foi observado para as borrachas BO_25_C e BO_25_D quando diluídas no óleo básico do Grupo I. Ou seja, uma maior frequência é requerida quando a borracha BO_25_C é empregada. Porém, a borracha BO_25_C ao ser diluída nos óleos básicos dos grupos II e III que possuem naturalmente uma pior solvência por conta do menor teor de insaturados e enxofre quando comparados com os óleos básicos do Grupo I [29], apresentou um comportamento inverso, conforme pode ser observado na figura 35.

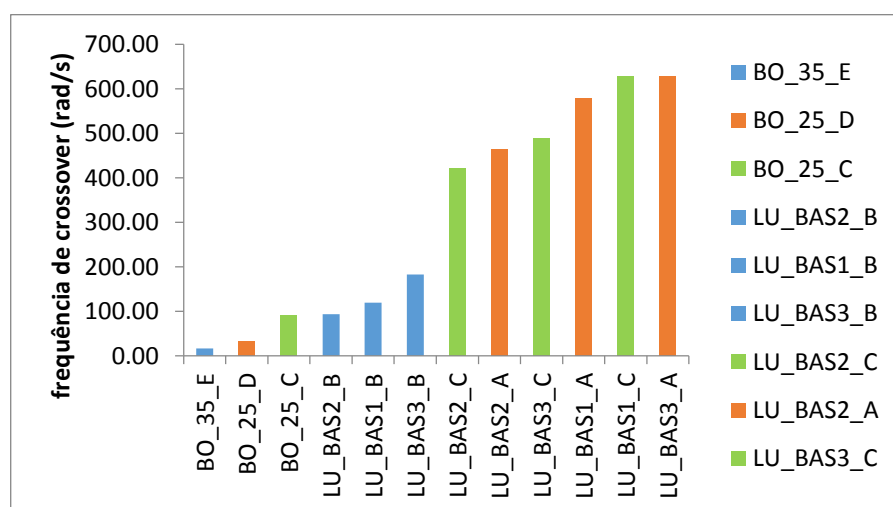


Figura 35 – Frequência de ponto de crossover das borrachas em relação as amostras diluídas.

Tal fenômeno observado com a amostra BO_25_C pode ser explicado por uma dissolução não completa, pois isto também explicaria a diferença encontrada na Tabela 20, no valor tão discrepante encontrado para a amostra LU_BAS3_C para a variação da viscosidade complexa e conseqüentemente para o percentual de cisalhamento, calculada pela equação 3.

Para as amostras diluídas de polímeros foi também possível observar uma correlação entre o SSI dos polímeros, a frequência de crossover e o percentual de cisalhamento, assim como para as borrachas, como citado no tópico 4.1.3. Ou seja, quanto maior o SSI do polímero, maior será o percentual de cisalhamento; quanto maior o percentual de cisalhamento, menor será a frequência do ponto de crossover. Ou seja, frequências mais baixas são necessárias para a resposta viscosa do material predominar. Para reforçar a evidência da dissolução ineficiente da borracha BO_25_C, foi calculada a capacidade dos polímeros em espessar os óleos básicos. O percentual de espessamento compara os valores de viscosidade dinâmica das amostras diluídas versus a viscosidade das amostras de óleos básicos e foi calculado utilizando a equação 4.

$$\% \text{ de espessamento} = \frac{\text{Viscosidade inicial da amostra}}{\text{Viscosidade do Básico}} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20 – Características de Viscosidade das amostras diluídas e dos óleos básicos.

Identificação das amostras diluídas	Viscosidade complexa inicial (Pa.s)	% de cisalhamento	SSI do Polímero	Viscosidade Inicial do Óleo Básico (Pa.s)	% de espessamento
LU_BAS1_A	9,8	61,9	25	0,045	2,19E+02
LU_BAS1_B	156,4	94,4	35	0,045	3,48E+03
LU_BAS1_C	5,0	48,3	25	0,045	1,13E+02
LU_BAS2_A	13,3	61,1	25	0,072	1,85E+02
LU_BAS2_B	112,1	91,7	35	0,072	1,56E+03
LU_BAS2_C	7,7	41,3	25	0,072	1,07E+02
LU_BAS3_A	5,7	59,3	25	0,030	1,91E+02
LU_BAS3_B	124,3	93,8	35	0,030	4,14E+03
LU_BAS3_C	2,70	8,4	25	0,030	9,02E+01

Os valores encontrados para o percentual de espessamento estão de acordo com o esperado considerando o SSI dos polímeros empregados. Ou seja, maior é o percentual de espessamento para o polímero com maior SSI (amostras diluídas B). Foi possível observar que o percentual de espessamento é sensível ao percentual de cisalhamento, ou seja, para polímeros de mesmo SSI, o maior percentual de espessamento ocorre quando há maior percentual de cisalhamento, conforme observado na Tabela 21 e mostrado na figura 36.

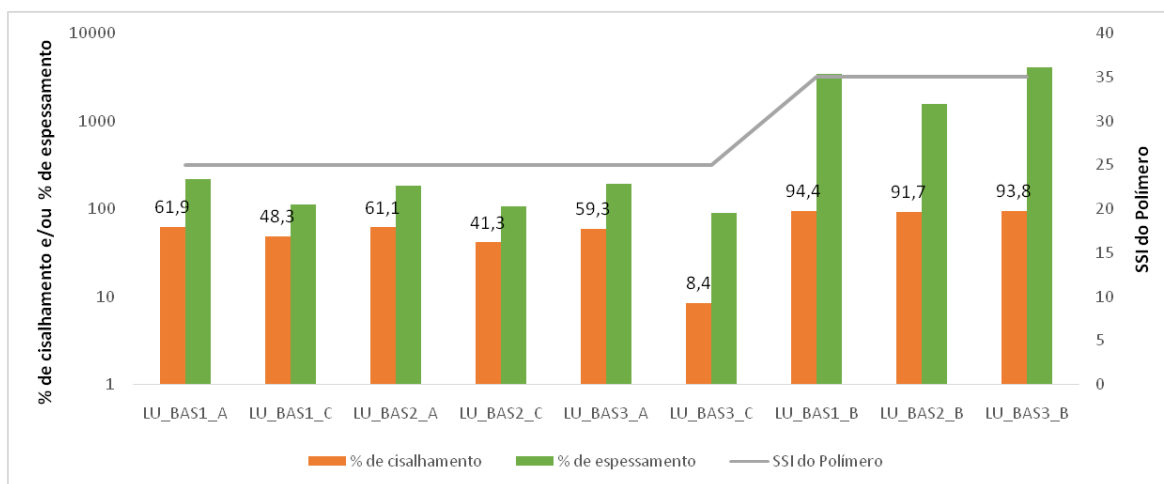


Figura 36 – Gráfico considerando espessamento, cisalhamento e SSI.

A partir destes resultados, conclui-se que os óleos básicos não interferem nas propriedades viscoelásticas dos polímeros, e que as soluções preparadas com estas borrachas nesta proporção de 8,5% seguiram a mesma tendência das borrachas, salvo algumas exceções comentadas acima. As técnicas reológicas empregadas foram capazes de correlacionar o comportamento dos polímeros com técnicas convencionais já empregadas atualmente pelas indústrias de óleos lubrificantes.

4.4

Caracterização das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

A partir dos resultados anteriores encontrados, devido ao seu maior uso na indústria e à competitividade comercial escolheu-se o óleo básico BAS1 para preparar amostras com concentrações diferentes da borracha BO_35_E com o intuito de avaliar o impacto de diferentes concentrações da borracha no óleo básico. Os resultados encontrados estão descritos nos tópicos abaixo.

4.4.1

Análises de TGA das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

Todas as amostras analisadas apresentaram um comportamento semelhante ao encontrado para a amostra LU_BAS1_E0,5 (figuras 37 e 38), tomada como exemplo. Os resultados para cada amostra estão mostrados no anexo X. O perfil encontrado também foi semelhante ao perfil observado para as amostras diluídas em 8,5%, conforme apresentado no item 4.3.1.

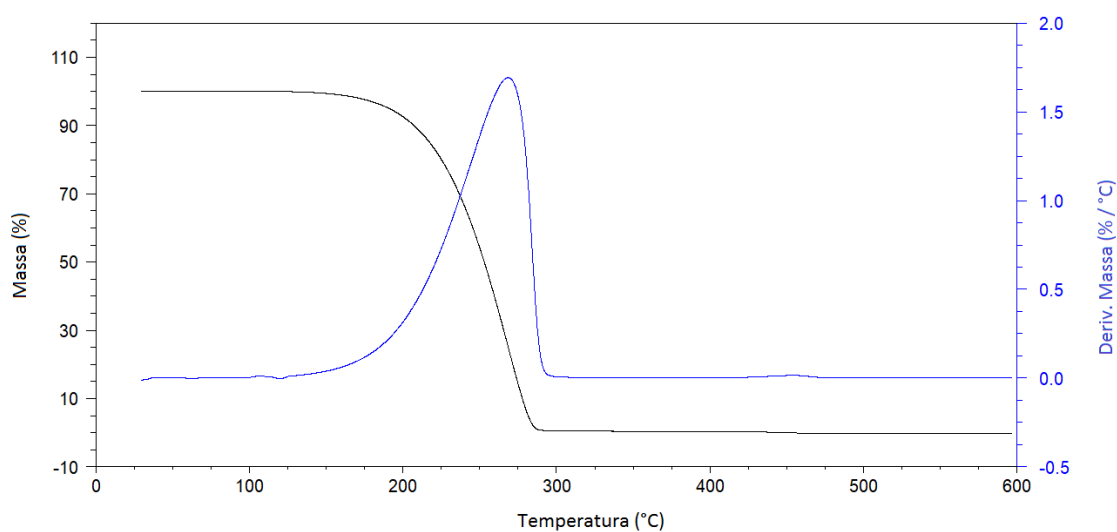


Figura 37 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E0,5.

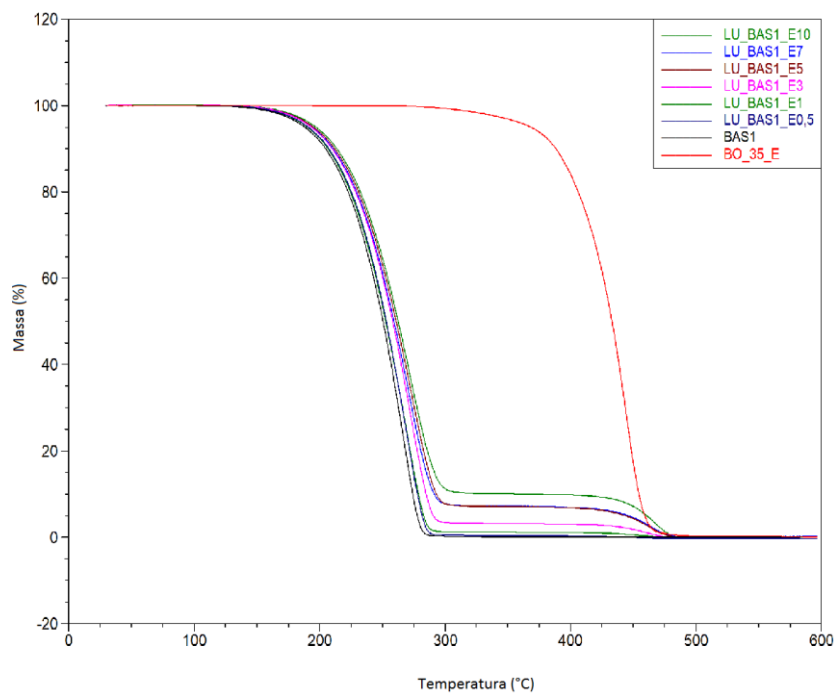


Figura 38 – Curvas de TG das amostras, com porcentagem de borracha variando entre 0,5 e 10%.

Observa-se uma curva com 2 patamares, ao se comparar as curvas obtidas para a borracha, óleo básico e as amostras diluídas. O primeiro patamar foi identificado como a degradação do óleo básico e o segundo como a degradação da borracha. De modo semelhante ao apresentado para as diluições em 8,5%, independente da concentração de borracha presente na amostra de óleo básico, as análises de TGA nas condições empregadas foram eficazes para identificar a presença e a concentração aproximada de borracha na amostra.

A partir das análises das curvas de TGA para as amostras preparadas com diferentes concentrações de polímero, Tabela 21, foi possível observar uma influência da porcentagem de borracha em relação à temperatura inicial de degradação e à temperatura onde ocorre a primeira degradação máxima, conforme observado na figura 39.

Tabela 21 – Resultados de TGA para as amostras com diferentes concentrações de polímeros.

Ensaios/Básicos	T inicial (°C)	T dmáx (°C)	T dmáx2 (°C)	% massa final
BAS1	120	269	-	0,1
BO_35_E	272	444	-	0,0
LU_BAS1_E0,5	126	269	455	0,0
LU_BAS1_E1	124	270	456	0,1
LU_BAS1_E3	127	272	460	0,1
LU_BAS1_E5	129	273	460	0,2
LU_BAS1_E7	128	270	465	0,2
LU_BAS1_E10	131	272	467	0,0

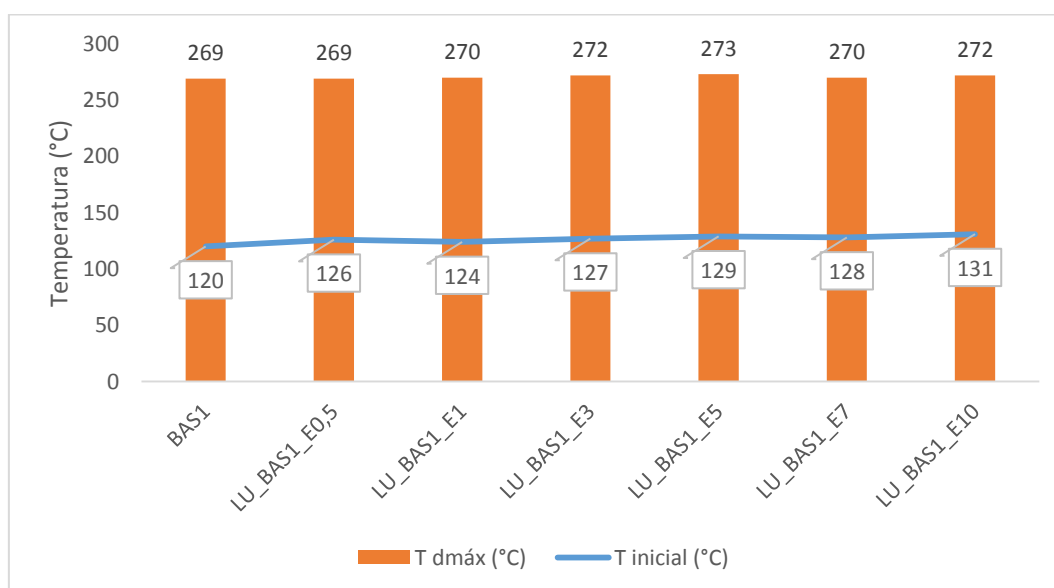


Figura 39 – Influência da concentração de borracha na amostra de óleo básico em termos da temperatura inicial e em relação a temperatura de degradação máxima do óleo básico.

Porém, observou-se que a temperatura em que ocorre a degradação máxima da borracha em solução foi maior que a temperatura de degradação máxima encontrada para a borracha pura (Tabela 22 e figura 40). Sendo assim, percebeu-se uma influência positiva em termos de degradação térmica da borracha quando presente em solução, independente da concentração [15]. Tal fato deve-se a interação das moléculas do polímero com as moléculas da solução de óleo básico, alterando a conformação da molécula em solução [10].

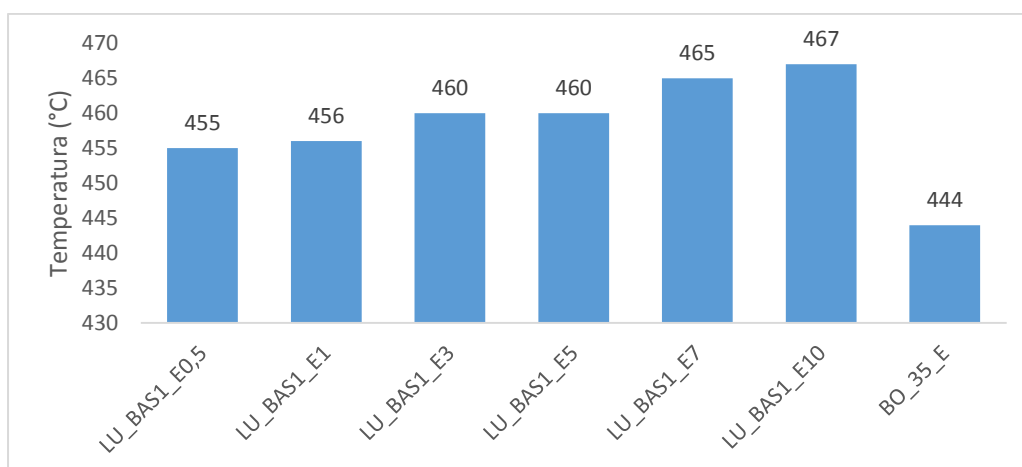


Figura 40 – Influência da concentração de borracha na amostra de óleo básico em relação à temperatura de degradação máxima do polímero.

Conclui-se, então, que a temperatura inicial de degradação não é dependente apenas do óleo básico, sendo que o polímero em solução, independente da concentração, altera a temperatura inicial de degradação da amostra. Em solução, o polímero apresenta aumento na temperatura de degradação máxima. Ou seja, o polímero em solução, independente da concentração, possui a temperatura de degradação máxima maior que a temperatura observada para o polímero puro.

A análise de termogravimetria se mostrou eficiente na caracterização das amostras diluídas testadas, conseguindo ser empregada para quantificação do percentual de borracha em amostras diluídas de polímeros, independente da concentração de polímero empregada em solução.

4.4.2

Análise de DSC das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

Todas as amostras analisadas apresentaram comportamentos similares e, novamente, a amostra LU_BAS1_E0,5 (figura 41) foi usada como exemplo. As demais curvas estão mostradas no Anexo XI.

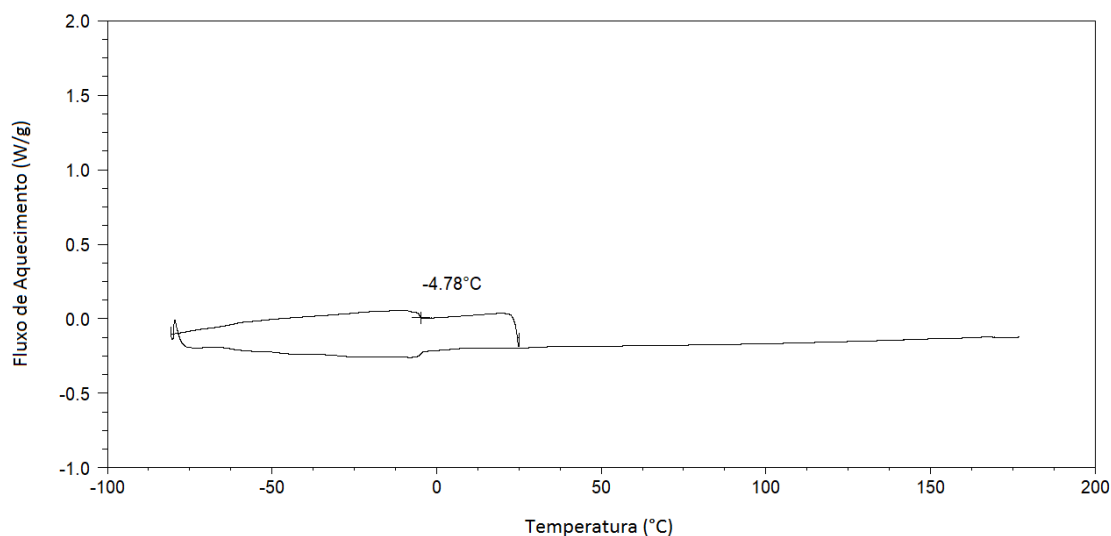


Figura 41 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E0,5

A partir das análises de DSC foi possível correlacionar o pico encontrado em baixa temperatura com os resultados de fluidez encontrados para as amostras, conforme listado na Tabela 22. Foi possível, assim, relacionar o DSC com a norma de fluidez já empregada para óleos lubrificantes, destacando-se que a análise de DSC é mais precisa e mais facilmente empregada para este tipo de amostra. De fato, dependendo da concentração de borracha, a amostra fica muito viscosa o que dificulta o seu manuseio para alguns equipamentos/normas de fluidez. Dada a semelhança entre os resultados, o emprego de análise de DSC mostrou-se uma ferramenta eficaz e de grande importância para determinação da temperatura em que a amostra deixa de fluir, principalmente quando se trabalha com amostras altamente viscosas.

Tabela 22 – Resultados de fluidez das amostras diluídas com diferentes concentrações de borracha

Amostras	Fluidez (°C)	Temperaturas a partir da análise de DSC (°C)
BAS1	-6	-6
LU_BAS1_E0,5	-6	-4
LU_BAS1_E1	-6	-6
LU_BAS1_E3	-3	-4
LU_BAS1_E5	-3	-3
LU_BAS1_E7	0	-3
LU_BAS1_E10	0	-3

Pode-se perceber que a presença das moléculas de polímeros em solução influenciou a fluidez do óleo básico, aumentando a temperatura em que o óleo deixa de fluir, provavelmente devido à adição de moléculas de polímeros com alto peso molecular, como comentado em 4.3.2. Conclui-se que os polímeros empregados como modificadores de viscosidade, principalmente em concentrações superiores a 1%, atuam de maneira inversa aos polímeros melhoradores de fluidez, piorando o ponto de fluidez dos óleos básicos [14].

4.4.3

Reologia das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

As amostras preparadas com diferentes concentrações de polímeros foram analisadas no reômetro a fim de obter curvas de fluxos e parâmetros em testes oscilatórios.

4.4.3.1

Curvas de fluxo das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

Os reogramas obtidos para as amostras analisadas permitiram avaliar o comportamento reológico das amostras. A amostra LU_BAS1_E0,5 foi a única que apresentou comportamento de fluido newtoniano, conforme pode-se observar na figura 42, onde observa-se que não há variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. A correlação obtida entre a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento foi linear, da mesma forma que foi encontrado para a amostra contendo apenas óleo básico, BAS1, figura 43. Na figura 43, observa-se que, como esperado, a adição de borracha, mesmo em uma pequena concentração, aumenta o valor da viscosidade.

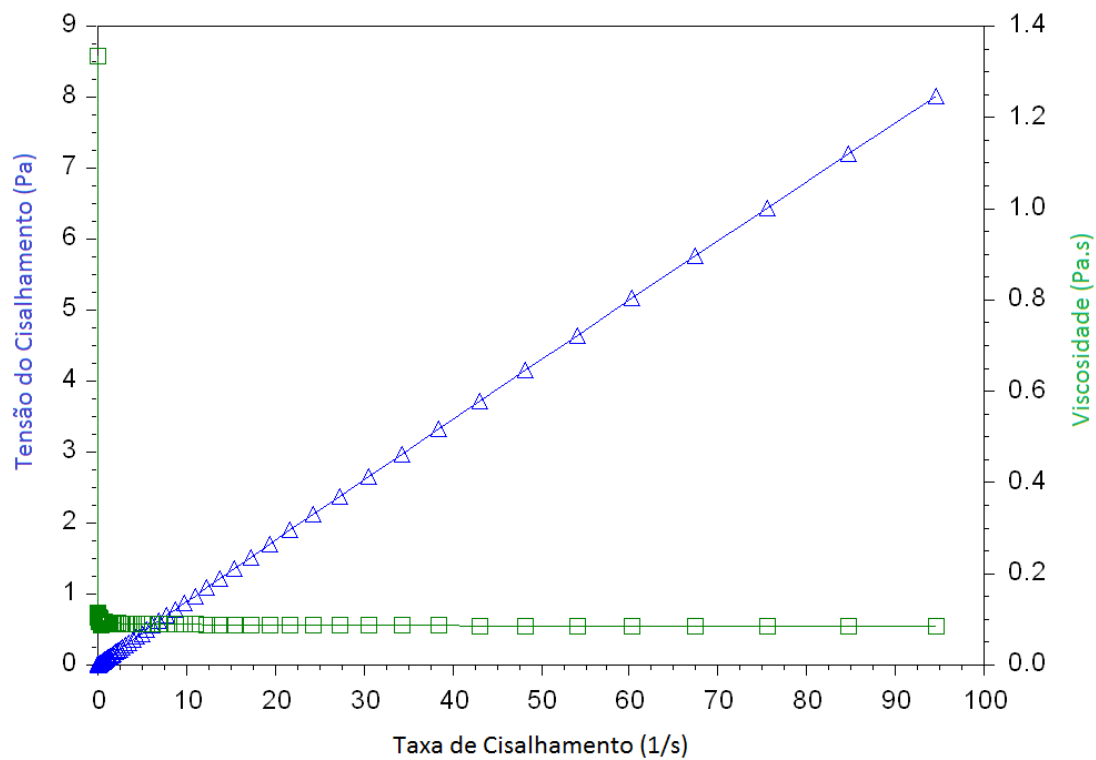


Figura 42 – Reograma da amostra LU_BAS1_E0,5.

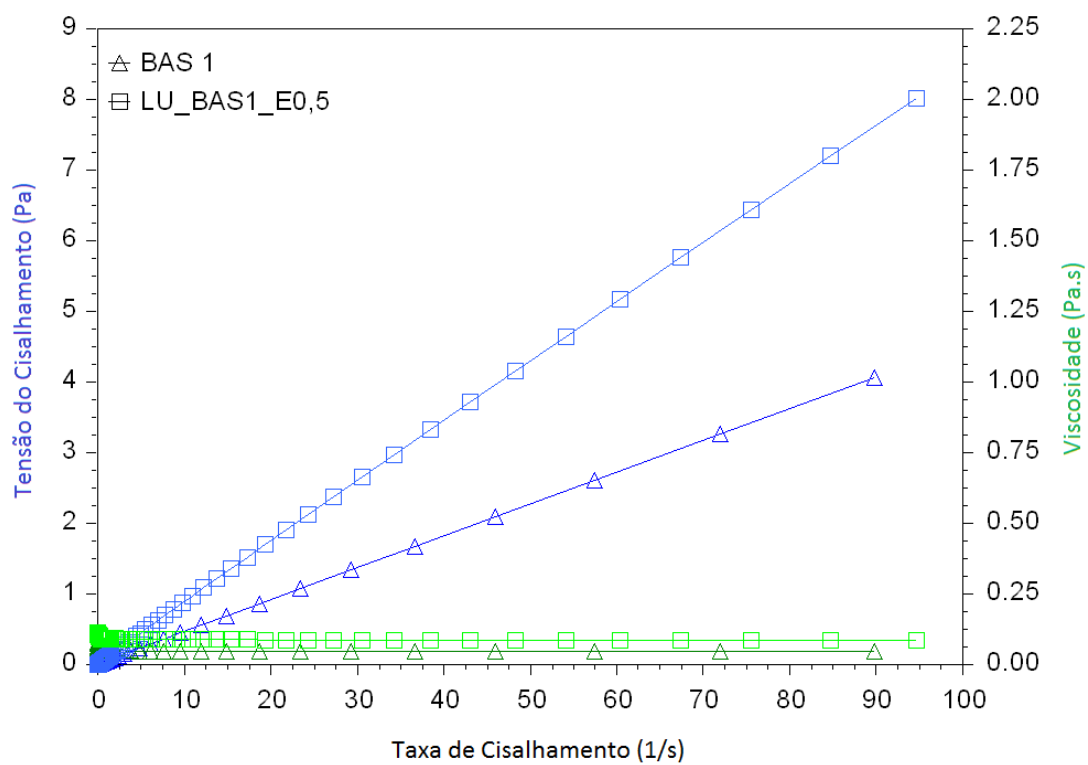


Figura 43 – Comportamento da tensão do cisalhamento versus a taxa de cisalhamento para as amostras LU_BAS1_E0,5 e BAS1.

As demais amostras apresentaram comportamento não newtoniano, pseudoplástico, similar ao apresentado na figura 44, onde se mostra o comportamento para a amostra LU_BAS1_E1. A figura 45 consegue retratar a diferença das curvas de fluxo encontradas para as amostras com o aumento da concentração de polímero na solução. Conforme se aumenta a concentração de polímero presente na solução maior é a tensão necessária para se alcançar uma dada taxa de deformação. Deve-se destacar que devido à diferença de valores entre as tensões de cisalhamento para as diferentes amostras parece que as amostras LU_BAS1_E1 e LU_BAS1_E3 apresentam comportamento newtoniano. Não é o caso, como já pode ser observado na Figura 44. Esses resultados mostram que as propriedades viscoelásticas dos polímeros interferem nas propriedades reológicas dos óleos básicos. As curvas de fluxo das demais amostras estão disponíveis no Anexo XII.

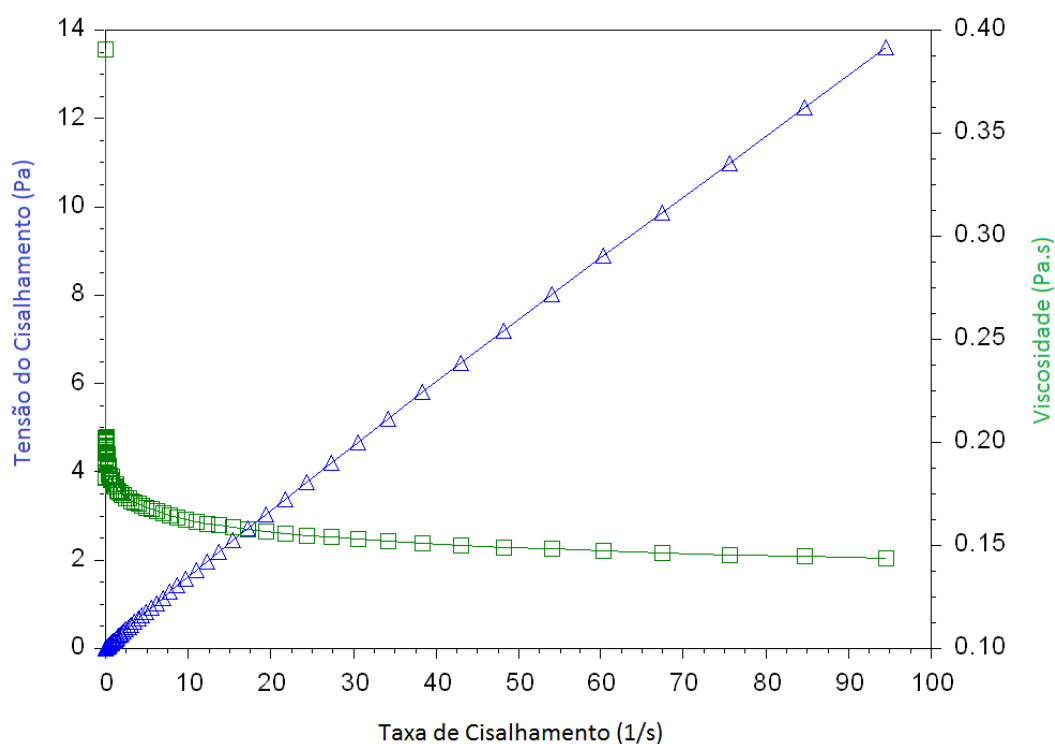


Figura 44 – Reograma da amostra LU_BAS1_E1, mostrando o comportamento pseudoplástico.

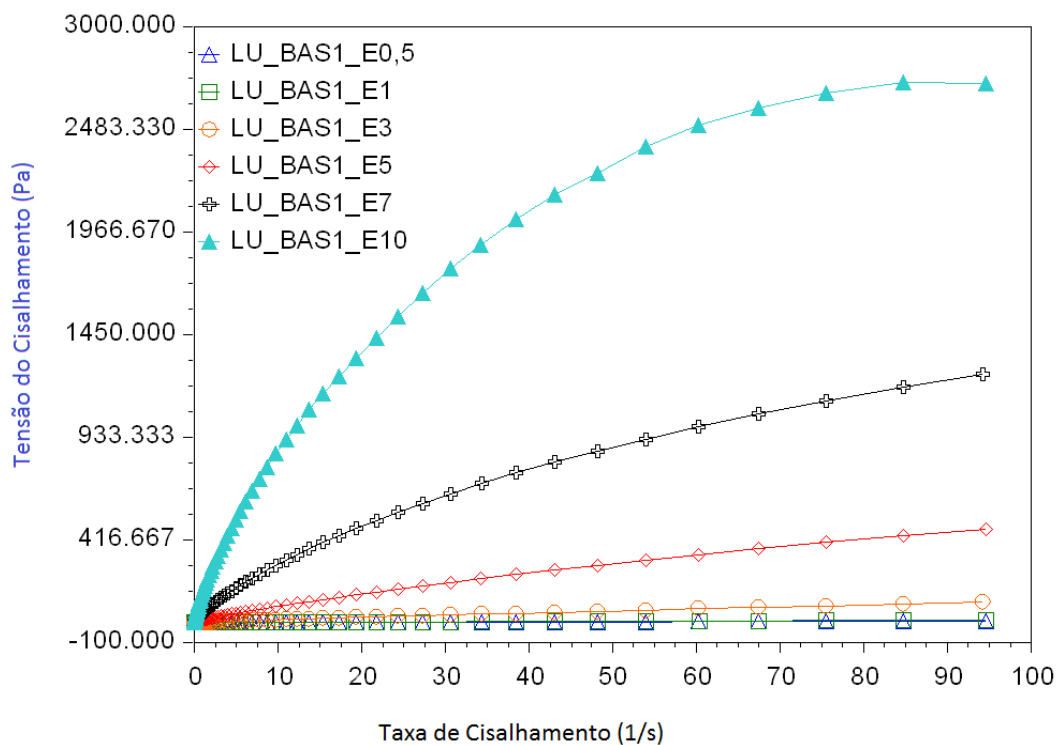


Figura 45 – Curva de fluxo das amostras testadas com diferentes concentrações.

Na figura 46, pode-se observar claramente a função dos polímeros modificadores de viscosidade nos óleos básicos. Observa-se que quanto maior a concentração de polímero presente na solução maior a viscosidade observada, como seria esperado devido a alta massa molar das borrachas.

Em função desses resultados, foram realizadas algumas análises de viscosidade cinemática a fim de comparar os resultados encontrados por equipamentos convencionalmente utilizados com os resultados obtidos pelas análises reológicas.

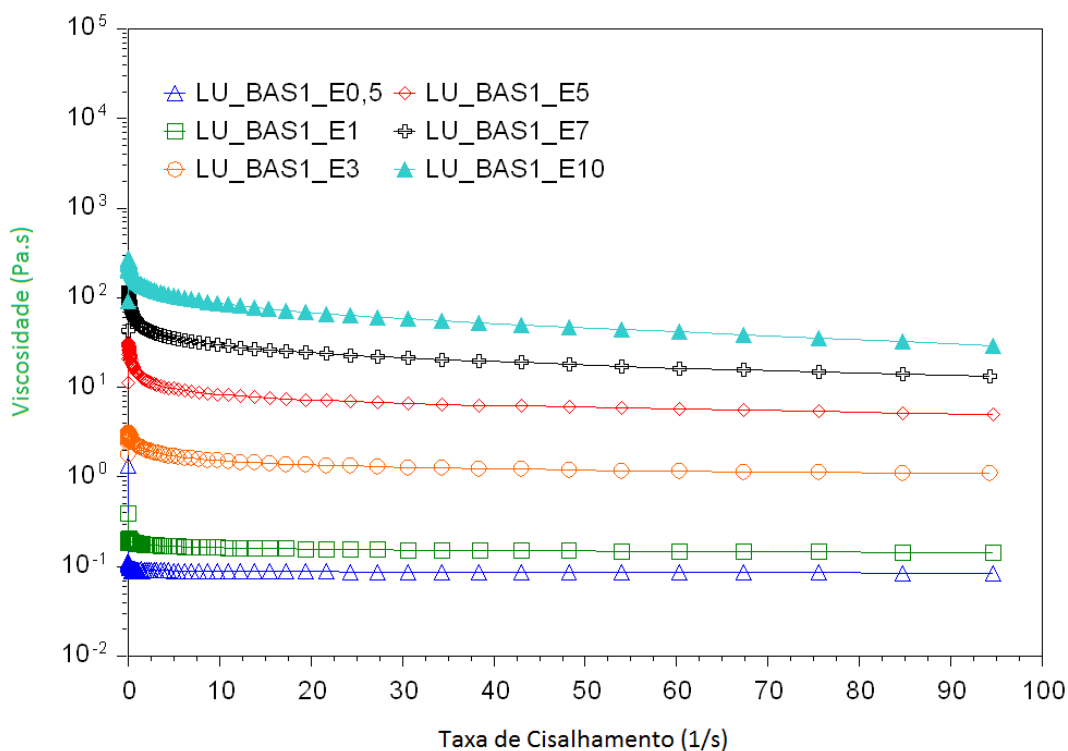


Figura 46 – Comportamento da viscosidade das amostras testadas com diferentes concentrações.

A Tabela 23 contém os resultados obtidos pela análise de viscosidade cinemática, utilizando a ASTM D445 [23] frente aos resultados de viscosidade dinâmica encontrados pelo reômetro.

Tabela 23 – Comportamento das viscosidades cinemática e dinâmica das amostras com diferentes concentrações de polímeros.

Amostras	Concentração de Polímero (%m/m)	Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² /s)	Viscosidade dinâmica a 25 °C (Pa.s)
BAS1	0,0	5,021	0,045
LU_BAS1_E0,5	0,5	7,641	0,09
LU_BAS1_E1	1,0	12,8	0,14
LU_BAS1_E3	3,0	71,2	3,11
LU_BAS1_E5	5,0	300,6	31,20
LU_BAS1_E7	7,0	850,0	127,60
LU_BAS1_E10	10,0	Amostra muito viscosa, não foi possível fazer a leitura	271,90

A figura 47 permite realizar uma melhor comparação do efeito da presença dos polímeros nas amostras de óleo básico, confirmando a função dos aditivos melhoradores de viscosidade. Claramente, é possível observar que a concentração do polímero presente na solução não possui uma relação linear com a viscosidade.

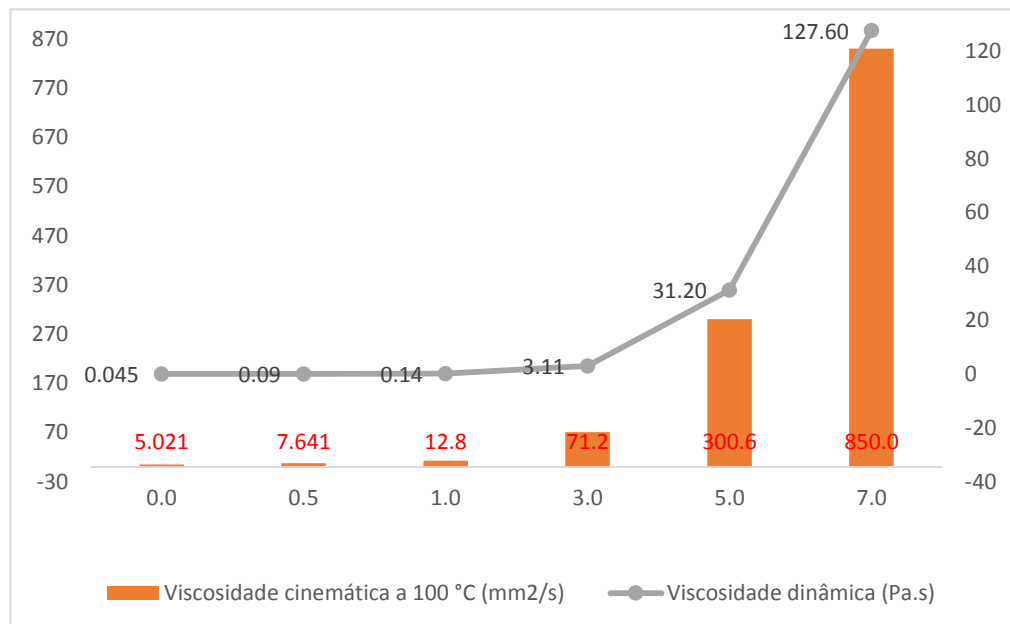


Figura 47 – Análise da viscosidade frente o percentual de polímeros presente em solução.

4.4.3.2

Testes oscilatórios das amostras diluídas em diferentes concentrações de polímeros

Os testes oscilatórios das amostras analisadas apresentaram comportamentos diferentes dependendo da concentração de polímero em óleo básico. Para as amostras contendo até 3% de polímero, observou-se um comportamento próximo aos comportamentos esperados para soluções diluídas, sendo observado um aumento da viscosidade complexa em altas frequências. Enquanto para as amostras contendo mais de 5% de polímero em sua composição, apresentaram comportamento de soluções concentradas de polímeros.

Devido ao comportamento newtoniano observado na curva de fluxo para a amostra LU_BAS1_E0,5 (figura 42), esperava-se uma curva sem variação da viscosidade complexa, ou seja, os módulos de armazenamento e perda com a mesma inclinação. Porém, este comportamento não foi observado, conforme mostrado na figura 48, em que as linhas dos módulos possuem inclinações

diferentes e em uma determinada frequência, se cruzam (frequência de crossover). A partir deste ponto, observa-se um aumento da viscosidade complexa, uma vez que o módulo de armazenamento se sobrepõe ao módulo de perda.

Segundo Tager [41], em uma solução polimérica dita diluída, cada molécula se comporta como se fosse uma molécula independente das outras, pois não interagem entre si. Porém, em soluções poliméricas acontecem os movimentos de rotação, translação e térmico. Enquanto o movimento de translação resulta em uma orientação das macromoléculas no sentido do escoamento, esta orientação também depende da razão entre o movimento térmico e a tensão cisalhante. Para uma temperatura constante, quanto mais diluída for a solução, maior será a influência do movimento térmico. E também em soluções diluídas, os movimentos de rotação e translação geram um atrito entre as moléculas poliméricas e as moléculas do solvente o que gera um aumento da viscosidade da solução em relação a viscosidade do solvente. Assim, em soluções concentradas o grau de orientação é maior [42]. Desta forma, considerou-se que a amostra LU_BAS1_E0,5 é uma solução diluída que, em baixas frequências, se comporta como um fluido newtoniano. Porém, com o aumento da frequência, as moléculas começam a interagir mais entre si, gerando um aumento da viscosidade.

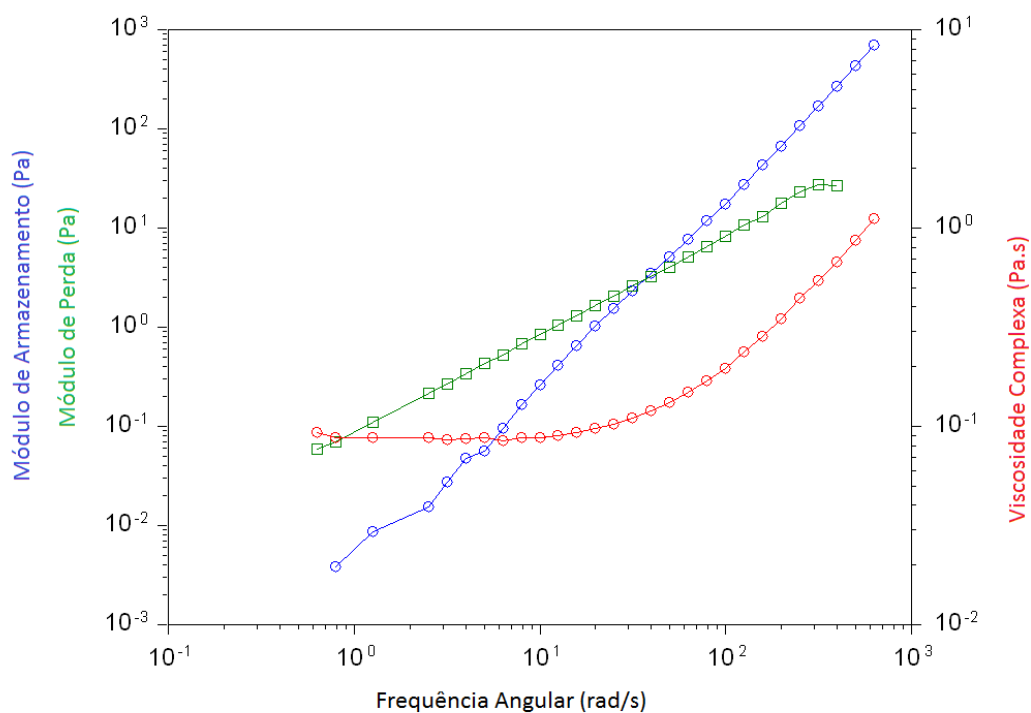


Figura 48 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E0,5.

Para a amostra contendo 1% de borracha, LU_BAS_E1, um comportamento similar foi observado, figura 49. Observou-se que após o ponto de crossover a viscosidade complexa aumentou com o aumento da frequência.

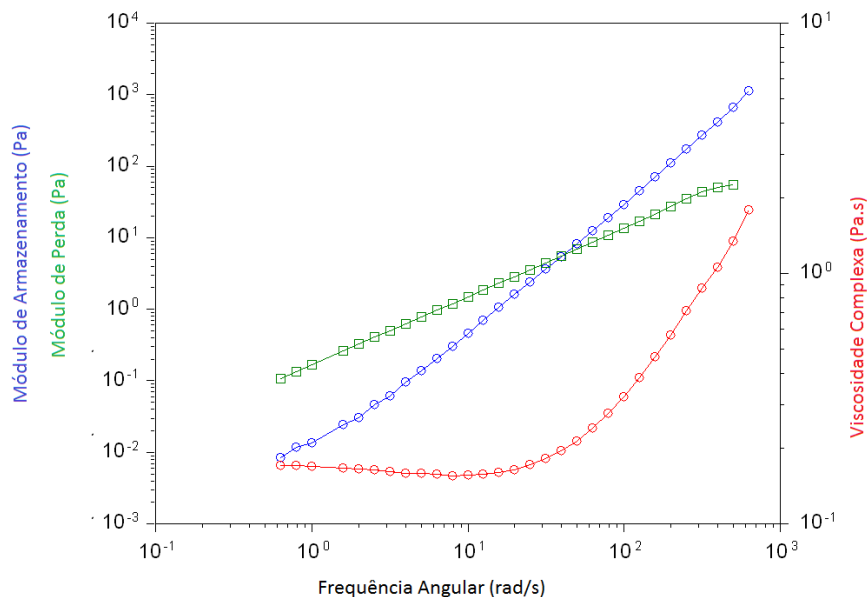


Figura 49 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E1.

Porém, para a amostra LU_BAS1_E3, observa-se um comportamento um pouco diferente como mostrado na figura 50.

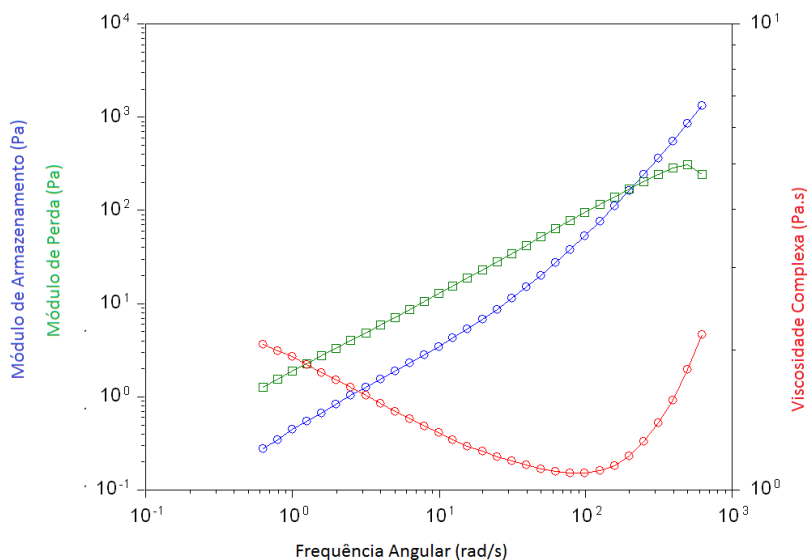


Figura 50 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E3.

Em baixas frequências, observa-se que os módulos de armazenamento e perda possuem a mesma inclinação, porém observa-se um declínio na viscosidade

complexa, o que corresponderia ao movimento de translação e ordenamento das moléculas. Ao aumentar a frequência, observa-se um ponto de crossover, em que a resposta elástica se torna superior à viscosa e observa-se um aumento na viscosidade complexa, do mesmo modo que foi observado para amostras contendo 0,5% e 1% de polímero. Esse comportamento indica que para a amostra contendo 3% de polímero, em altas frequências, a solução também se comporta como uma solução diluída.

Um comportamento diferente foi observado para a amostra contendo 5% de polímero em solução LU_BAS1_E5 (figura 51).

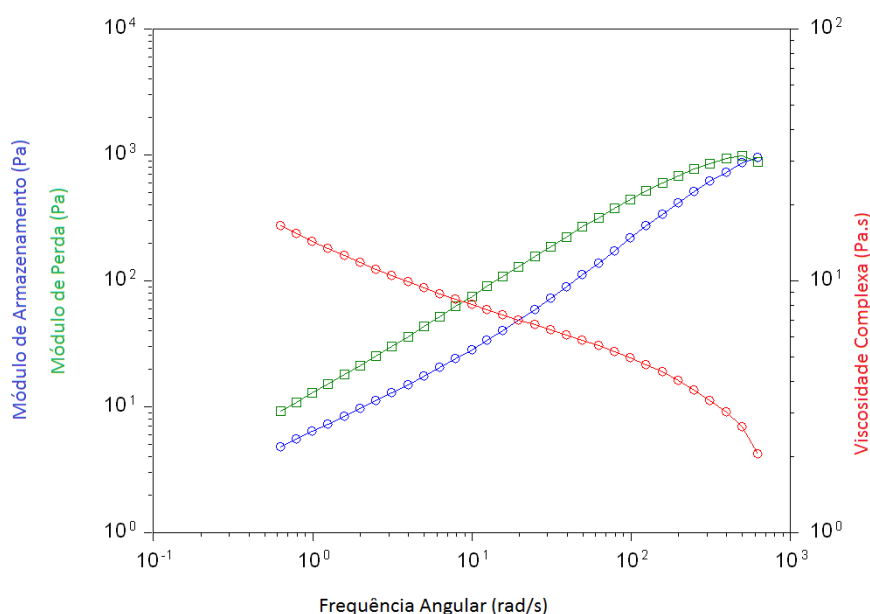


Figura 51 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E5.

É possível observar um comportamento similar ao encontrado para as borrachas poliméricas, em que há uma predominância do módulo de perda em relação ao módulo de armazenamento até o ponto de crossover, onde há inversão da predominância dos módulos. Além disso, a viscosidade complexa diminui com o aumento da frequência angular [22]. O comportamento para as amostras com concentrações de polímeros superiores a 5%, (LU_BAS1_E7 e LU_BAS1_E10) foi semelhante ao da amostra LU_BAS1_E5 conforme mostrado no anexo XIII. Esse comportamento observado pode ser considerado como puramente pseudoplástico para estas amostras.

Através da análise dos parâmetros viscoelásticos obtidos para as amostras, disponíveis na Tabela 24, observa-se que quanto maior a concentração de polímero,

mais próximo os parâmetros se assemelham dos resultados obtidos para a borracha polimérica. Ou seja, quanto maior a concentração de polímero, maior a variação de viscosidade complexa, ou seja, maior a perda de viscosidade e menor a frequência do ponto de crossover.

Tabela 24 – Parâmetros viscoelásticos para as amostras com concentração maior ou igual a 5 % de polímero em óleo básico BAS1.

Identificação das Amostras	Ponto de crossover (Pa)	Frequência de crossover (rad/s)	Variação de Viscosidade Complexa (Pa.s)
LU_BAS1_E0,5	3	36	1,0
LU_BAS1_E1	6	40	1,6
LU_BAS1_E3	175	207	0,1
LU_BAS1_E5	915	574	14,5
LU_BAS1_E7	1613	224	53,7
LU_BAS1_E10	2502	75	187,2
BO_35_E	248461	16	54086,0

Os resultados encontrados a partir dessas análises se mostraram coerentes aos resultados encontrados atualmente por técnicas normatizadas empregadas para avaliação de perda de viscosidade em amostras contendo polímeros. Portanto, se mostraram técnicas alternativas eficazes para analisar o comportamento de diferentes soluções com diferentes concentrações de polímeros.

5

Conclusão e trabalhos futuros

5.1

Conclusões

A partir da análise dos resultados e discussões das borrachas poliméricas analisadas, pode-se concluir que:

A partir das análises de TGA, todas as amostras de borracha apresentaram uma decomposição em apenas um patamar e houve a completa degradação nas condições empregadas. A degradação das amostras de polímero com a temperatura não foi afetada pelo SSI e sim pelo processo de polimerização e características químicas das moléculas.

As curvas de DSC permitiram obter a T_g para as borrachas analisadas, apresentando picos a baixas temperaturas próximos ao ponto de fluidez.

As curvas de fluxo obtidas mostraram o comportamento das borrachas frente ao aumento da frequência, e todas as borrachas apresentaram um comportamento visco-elástico, pseudoplástico. Foi possível, correlacionar o SSI com o percentual de perda na viscosidade complexa, uma vez que os polímeros com maior SSI apresentaram maior perda de viscosidade complexa e menores frequências para o ponto de crossover.

Através das análises dos óleos básicos utilizados, conclui-se que:

A degradação dos óleos básicos é influenciada tanto pela presença de insaturações nas moléculas dos óleos básicos quanto também pelo tamanho das moléculas presentes. Ou seja, quanto maior o teor de insaturados no óleo básico, menor será sua temperatura inicial de degradação e de degradação máxima e quanto maior a viscosidade cinemática do óleo básico, maior o tamanho das moléculas, e maior será a temperatura inicial de degradação e de degradação máxima.

As curvas de fluxo obtidas para os óleos básicos permitiram observar um comportamento típico de um fluido newtoniano, ou seja, observou-se uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento.

Os resultados das amostras diluídas na mesma concentração de 8,5% nos diferentes óleos básicos testados permitiram concluir que:

A análise de termogravimetria se mostrou eficiente na caracterização das amostras diluídas testadas, conseguindo ser empregada para quantificação do percentual de borracha em amostras diluídas de polímeros. Para as amostras diluídas, diferentemente das curvas obtidas para as borrachas puras e para os óleos básicos, foi possível observar uma curva com dois patamares.

Os resultados encontrados a partir da análise de TGA, a T17,5% se mostraram eficientes para serem usados como ponto de partida para análises de ponto de fulgor, que precisa de um valor esperado para início do teste.

A partir das análises de DSC observou-se um pico em baixa temperatura para algumas amostras. Os valores de temperatura encontrados nestes picos estão próximos aos valores do ponto de fluidez obtidos.

Observou-se também que em alguns casos, o polímero influenciou a fluidez do óleo básico, aumentando a temperatura em que o óleo deixa de fluir. Permitindo assim, concluir que os polímeros empregados, na porcentagem de 8,5%, atuam como modificadores de viscosidade e não como melhoradores do ponto de fluidez.

Para as amostras diluídas em 8,5%, observou-se um comportamento típico de fluido não-newtoniano. Os óleos básicos não interferiram nas propriedades viscoelásticas dos polímeros, e as soluções preparadas com estas borrachas nesta proporção de 8,5% seguiram a mesma tendência das borrachas, salvo algumas exceções. As técnicas reológicas empregadas foram capazes de correlacionar o comportamento dos polímeros com técnicas convencionais já empregadas atualmente pelas indústrias de óleos lubrificantes.

A partir da análise dos resultados e discussões das amostras preparadas com diferentes concentrações da Borracha BO_35_E no óleo básico, pode-se concluir que:

A temperatura inicial de degradação não é dependente apenas do óleo básico, sendo que o polímero em solução, independente da concentração, altera a temperatura inicial de degradação da amostra. E em solução, o polímero apresenta aumento na temperatura de degradação máxima. Ou seja, o polímero em solução, independente da concentração, possui a temperatura de degradação máxima maior que a temperatura observada para o polímero puro.

A análise de termogravimetria se mostrou eficiente na caracterização das amostras diluídas testadas, conseguindo ser empregada, dentro da faixa de composições analisadas nesse trabalho, para quantificação do percentual de borracha em amostras diluídas de polímeros, independente da concentração de polímero empregada em solução.

Foi possível relacionar o DSC com a norma de fluidez já empregada para óleos lubrificantes, destacando-se que a análise de DSC é mais precisa e mais facilmente empregada para este tipo de amostra.

Os polímeros empregados como modificadores de viscosidade, principalmente em concentrações superiores a 1%, atuam de maneira inversa aos polímeros melhoradores de fluidez, piorando o ponto de fluidez dos óleos básicos analisados.

Os reogramas obtidos para as amostras analisadas permitiram avaliar o comportamento reológico das amostras. A amostra LU_BAS1_E0,5 foi a única que apresentou comportamento de fluido newtoniano, enquanto as demais amostras apresentaram comportamento não newtoniano, pseudoplástico.

Os testes oscilatórios das amostras analisadas apresentaram comportamentos diferentes dependendo da concentração de polímero em óleo básico. Para as amostras contendo até 3% de polímero observou-se um comportamento próximo a comportamentos esperados para soluções diluídas: ocorrendo um aumento da viscosidade complexa em altas frequências. As amostras contendo mais de 5% de polímero em sua composição, apresentaram comportamento de soluções concentradas de polímeros.

Os resultados encontrados a partir dessas análises se mostraram coerentes aos resultados encontrados atualmente por técnicas normatizadas empregadas para avaliação de perda de viscosidade em amostras contendo polímeros. Portanto, se mostrando técnicas alternativas eficazes para analisar o comportamento de diferentes soluções com diferentes concentrações de polímeros.

5.2

Trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se considerar os pontos citados abaixo:

- Propor modelos matemáticos para os comportamentos reológicos encontrados para as borrachas estudadas e as soluções preparadas.
- Aprimorar a metodologia de TGA empregada para quantificação de materiais poliméricos em amostras de óleos lubrificantes, testando diferentes matrizes e materiais.
- Realizar testes de TGA em diferentes atmosferas (como por exemplo, oxigênio e ar sintético).
- Adaptar a metodologia de DSC para obtenção de uma correlação mais próxima com os testes de baixa temperatura em outras matrizes de materiais.
- Avaliar os comportamentos observados com diferentes concentrações de borrachas utilizando óleos básicos de diferentes grupos e diferentes borrachas, para observar se há alguma mudança do comportamento observado, realizando um planejamento experimental.
- Outro trabalho importante seria avaliar em amostras de lubrificantes, com diferentes viscosidades, os comportamentos observados para as amostras de modificadores testadas e suas influências no óleo lubrificante acabado.
- Avaliar a influência dos aditivos (principalmente dispersantes e detergentes) no comportamento das soluções diluídas de polímeros, para verificar a influência na solubilidade.

6

Referências Bibliográficas

- 1 CARRETEIRO, Ronald P.; BELMIRO, Pedro Nelson A. Lubrificantes & lubrificação industrial. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 504 p.
- 2 MANG, Theo; DRESEL, Wilfried (Org.). Lubricants and Lubrication. Second. ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2007. 850 p.
- 3 HUANG, Chor ; CHAI, Joseph; WILK, Melody. Shear Stability Index of Viscosity Modifiers - Effect os Polymer Architecture. In: 8TH ANNUAL FUELS & LUBES ASIS CONFERENCE And Exhibition Shangri-La Hotel, Singapore: The Lubrizol Corporation, 2002. 24 p.
- 4 SHASHIDHARA, Y.; JAYARAM, S. (2010). Vegetable oilsasapotentialcuttingfluid—An evolution. [online] pp.1-2. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/triboint> [Acesso em: 9 de Outubro, 2013]
- 5 BELMIRO, P. N. A.. Material técnico do curso de Princípios da Lubrificação. IBP, Rio de Janeiro, 2016.
- 6 CARVALHO, R. *Treinamento técnico em óleos básicos e lubrificantes*. Ipiranga Produtos de Petróleo, Rio de Janeiro, 2015.
- 7 HANDBOOK. The Lubrizol Corporation. 2014.
- 8 PIRRO, D.; WESSOL, A.; WILLS, J. (2001). *Lubrication fundamentals*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- 9 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3.ed. rev. São Paulo : Artliber, 2013. 280p. : il. ; 25cm.
- 10 LUCAS, E. F. *et al*. Caracterização de polímeros : determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro : E-papers, 2001. 366 p.
- 11 NOTAS de Aula da disciplina Materiais Poliméricos – professor José Roberto Moraes D’Almeida. 2017. PUC-Rio.
- 12 HODGES, P. K. B. 4 - Additives, ISBN 9780340676523. Disponível em:
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780340676523_00051 [Acesso em: 20 de Novembro, 2017]

- 13 BOVINGTON, C.; CASTLE, R. Lubricant chemistry including the impact of legislation, Elsevier, Volume 40, 2002, Páginas 141-146, ISSN 0167-8922, ISBN 9780444509697. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167892202800153> [Acesso em: 20 de Novembro, 2017]
- 14 PEIXOTO, R (2018). VI Improvers Fundamentals Presentation. Evonik Industries, 2018.
- 15 MOTHÉ, C.; AZEVEDO, A. (2002). *Análise térmica de materiais*. São Paulo: iEditora.
- 16 MATHOT, V. B.F. Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers. ISBN 1-56990-126-0; 1993.
- 17 RIBEIRO E SILVA, *et al.* Síntese, caracterização e estudo reológico de melhoradores do índice de viscosidade para óleos lubrificantes automotivos. Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. In: SIMEA - XXIV Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-list/simea2016-272/list#articles> [Acesso em: 27 de setembro, 2017].
- 18 ABDELKHALIK, A.; ELSAYED, H.; HASSAN, M.; NOUR, M.; SHEHATA, A.B.; HELMY, M. (2018). Using thermal analysis techniques for identifying the flash point temperatures of some lubricant and base oils, 131-136.
- 19 ARAUJO, R. S. Filamentos de polipropileno: reologia, processamento, propriedades mecânicas e térmicas. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – UFRJ – IMA< 2010.
- 20 SCHARAMM, G. Reologia e reometria : fundamentos teóricos e práticos. Trad. e adaptação Cheila G. Mothé *et al.* -- 2.ed. -- São Paulo : Artliber, 2006. 232p. : il. ; 23 cm.
- 21 BRETAS, R. E. S; D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos, 2 ed. São Carlos: EduFSCar, 2005. ISBN – 85-7600-048-2

- 22 MACHADO, J.C.V., Reologia e escoamento de fluidos : ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro : Interciência, 2002. 257p. : il. ; 25 cm.
- 23 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445:2017a. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
- 24 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5293: 2017a. Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils and Base Stocks Between -10°C and -35°C Using Cold-Cranking Simulator.
- 25 ASSOCIAÇÃO DE NORMAS BRASILEIRAS TÉCNICAS. NBR 14325:2013. Óleos lubrificantes com aditivos poliméricos — Determinação da estabilidade ao cisalhamento usando o equipamento de injetor diesel europeu com 30 e 90 ciclos.
- 26 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7109:2012. Standard Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus at 30 and 90 Cycles.
- 27 HOLTZINGER, J. *et al.* New Method of Measuring Permanent Viscosity Loss of Polymer-Containing Lubricants.BP Castrol Ltd., Pangbourne, UK.Mechanical Engineering, Tribology Group Imperial College London, UK. In: STLE – society of tribologists and lubrication engineers
- 28 FREITAS, R.F.S *et al.* Estudo reológico de óleos lubrificantes automotivos por meio de reometria; Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 29 AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. resolução ANP nº 669, de 17.2.2017 - DOU 20.2.2017 - rep. DOU de 9.3.2017 - retificada DOU 23.3.2017. disponível em:
<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/fevereiro&item=ranp-669--2017> [Acesso em 26/08/2019]

- 30 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2270:2010 (2016) – Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C.
- 31 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7419:2018 – Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection.
- 32 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D6481: 2017 (2019) – Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy.
- 33 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 7346:2015 - Standard Test Method for No Flow Point and Pour Point of Petroleum Products and Liquid Fuels.
- 34 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D92: 2018 – Standard test Method for Flash Point and Fire points by Cleveland Open cup tester.
- 35 PESQUISA desenvolvida junto à disciplina de pós-graduação “Caracterização Tecnológica por Análise Térmica” (1999-2000) sob as orientações de Mothé, C.G. & Garcia, E.F., EQ/UFRJ. Disponível no livro Análise Térmica de Materiais por Mothé, C.G e Azevedo, A.D. São Paulo, iEditora, 2002.
- 36 LOADMAN, M. J. R. The glass transition temperature of natural rubber. *Journal of thermal Analysis* (1985) 929-941.
- 37 BANDZIERZ, K. *et al.* Influence of network Structure on Glass Transition Temperature of elastomers. *Material* 2016, 9, 607; doi:10.3390/ma9070607.
- 38 ZHAO, S.*et al.* Structural Morphology and Properties of Star Styrene–Isoprene–Butadiene Rubber and Natural Rubber/ Star Styrene–Butadiene Rubber Blends. DOI 10.1002/app.20385 *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 336–341 (2004).

- 39 ARRIGHI, V. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymer* 44 (2003) 6259–626. doi:10.1016/S0032-3861(03)00667-0.
- 40 MANSILLA, M. A. A Study About the Structure of Vulcanized Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blends and the Glass Transition Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125, 992–999 (2012). DOI 10.1002/app.36321.
- 41 TAGER, A. Physical chemistry of polymers. Moscow, Mir, 1972.
- 42 MALISKA, A.M. Efeito da concentração, massa molar e temperatura nas propriedades reológicas de soluções de dextranas. Curso de pós-graduação em físico-química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1988.

Anexos

Anexo I – Análises de TGA das borrachas

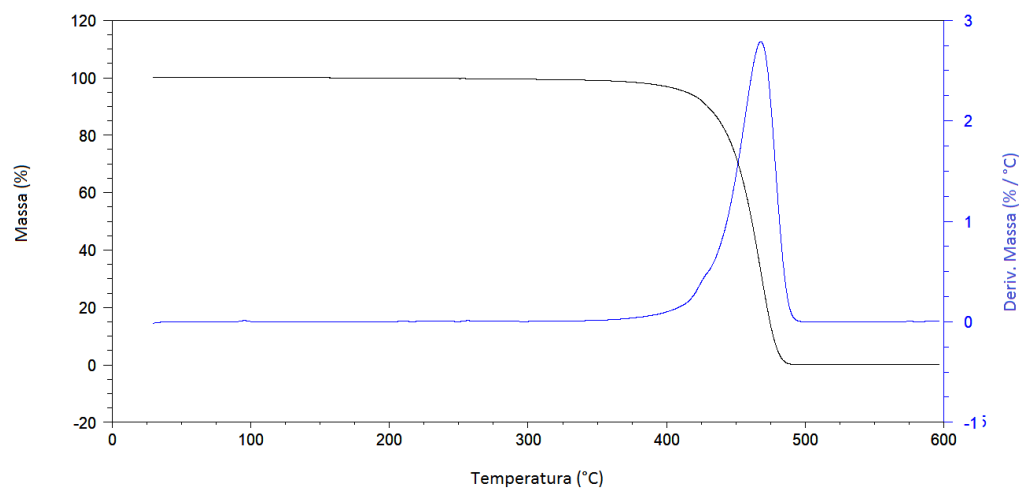


Figura AI.1– Curvas de TG e de DTG da amostra BO_25_B.

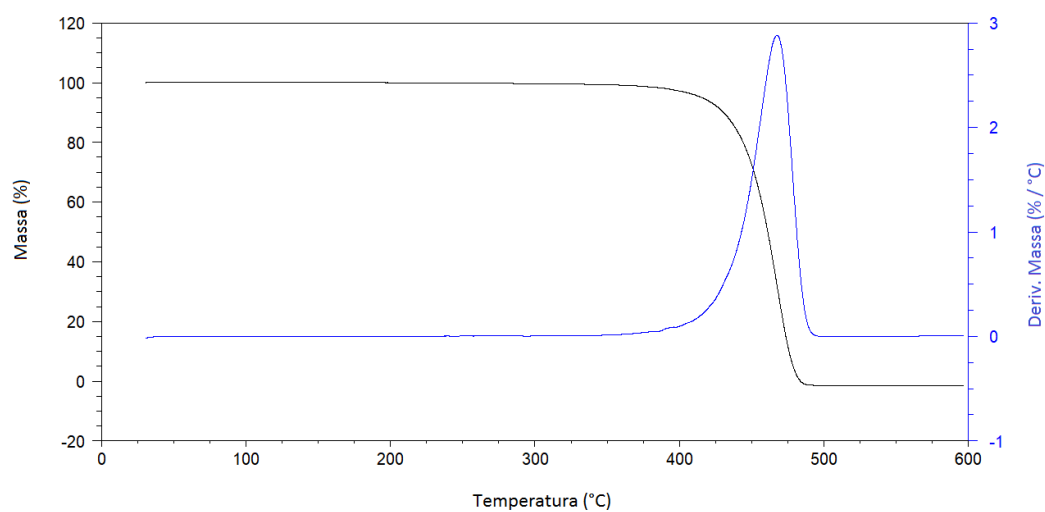


Figura AI.2 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_25_C.

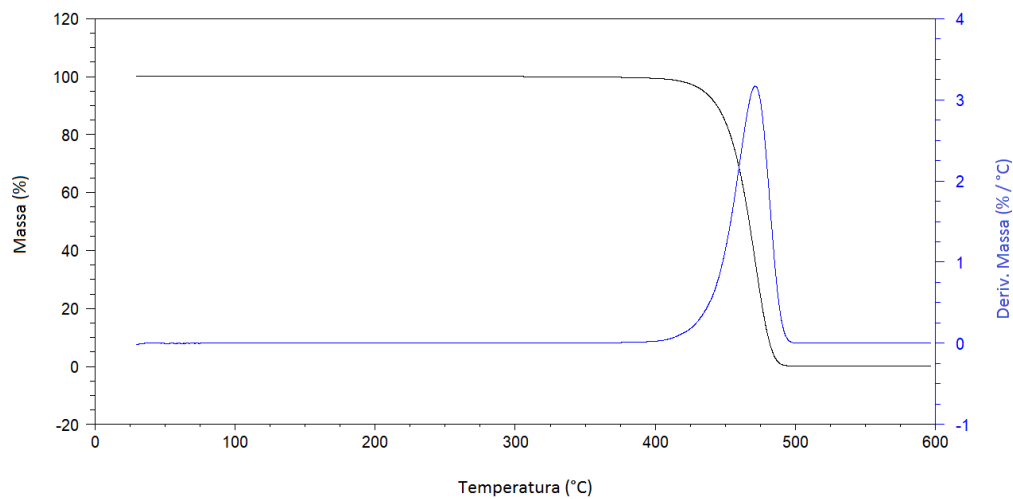


Figura AI.3 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_25_D.

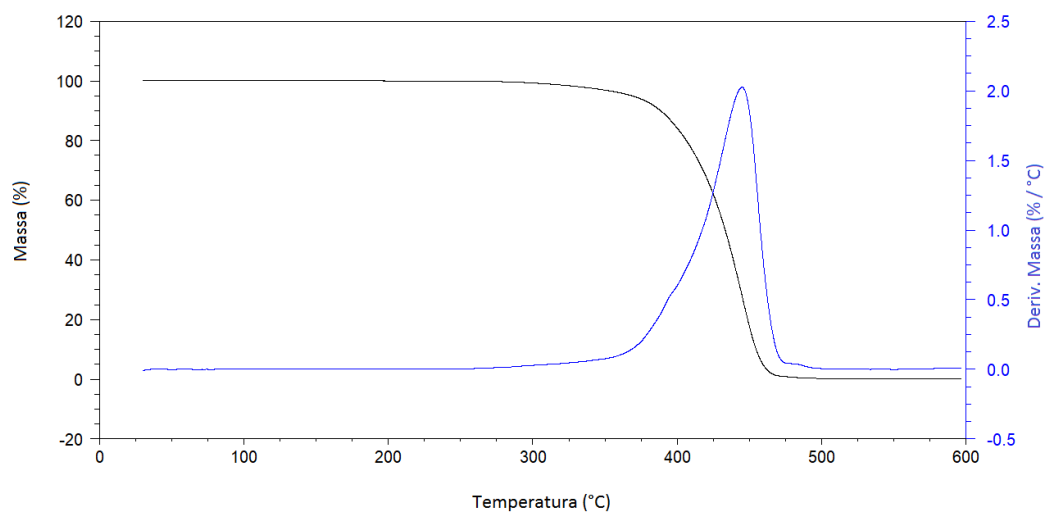


Figura AI.4 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_35_E.

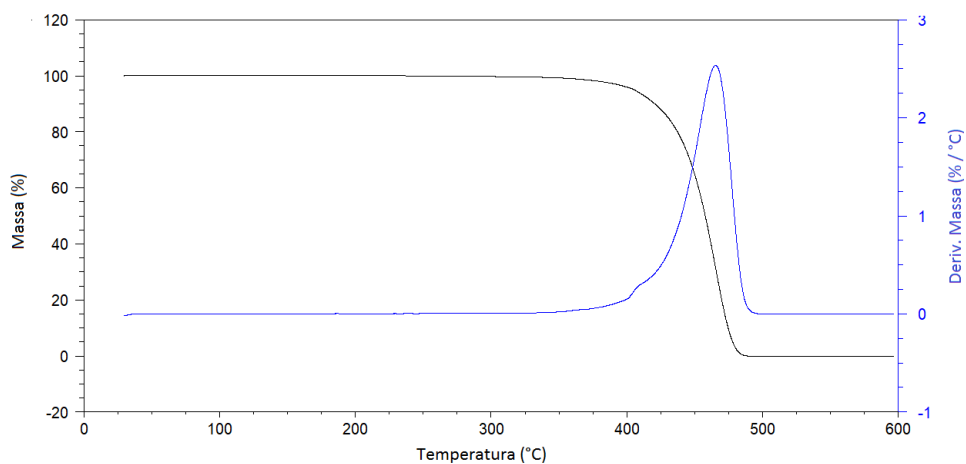


Figura AI.5 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_35_F.

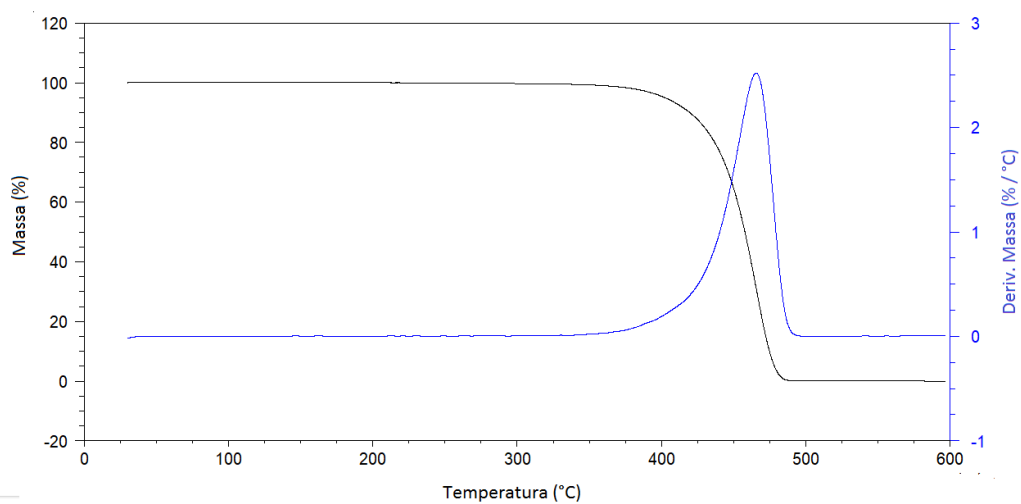


Figura AI.6 – Curvas de TG e de DTG da amostra BO_50_G.

Anexo II – Análises de DSC das borrachas

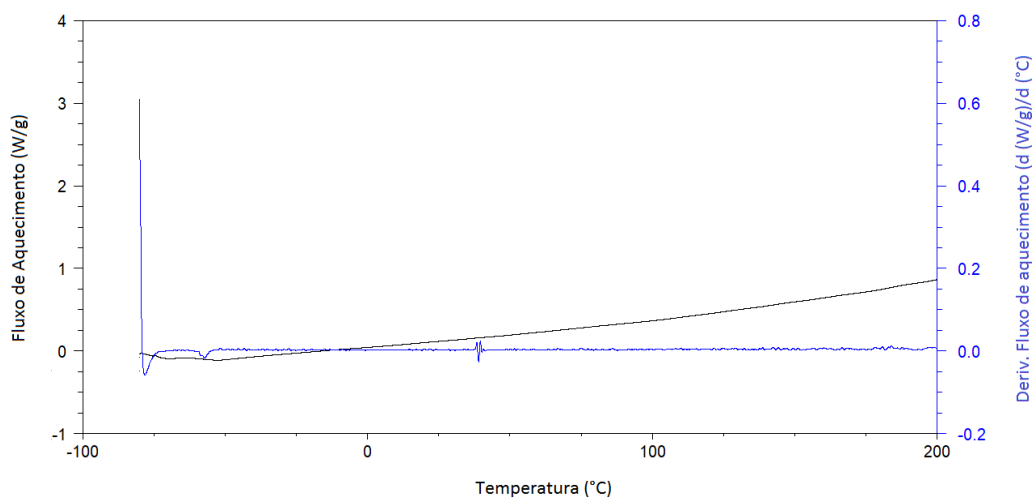


Figura AII.1 – Curva de DSC e dT da amostra BO_25_B.

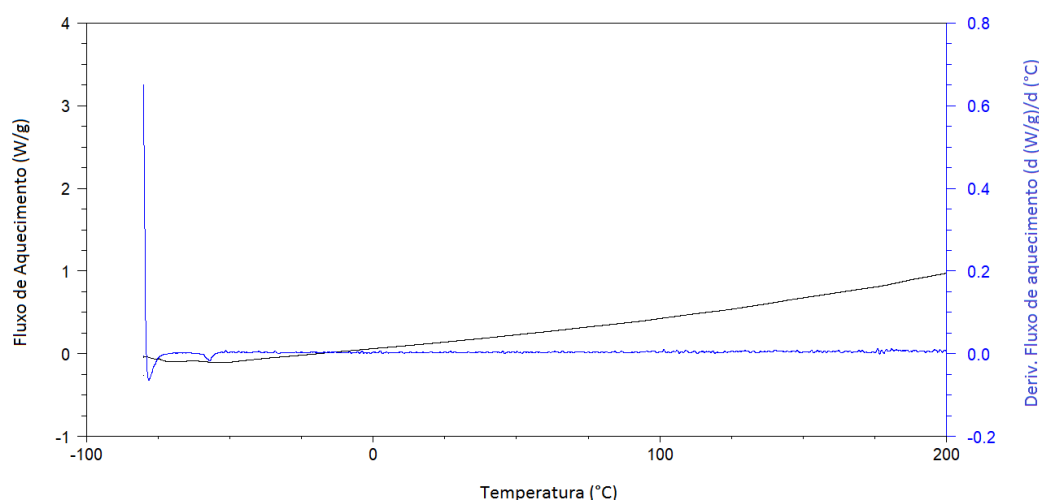


Figura AII.2 – Curva de DSC e dT da amostra BO_25_C.

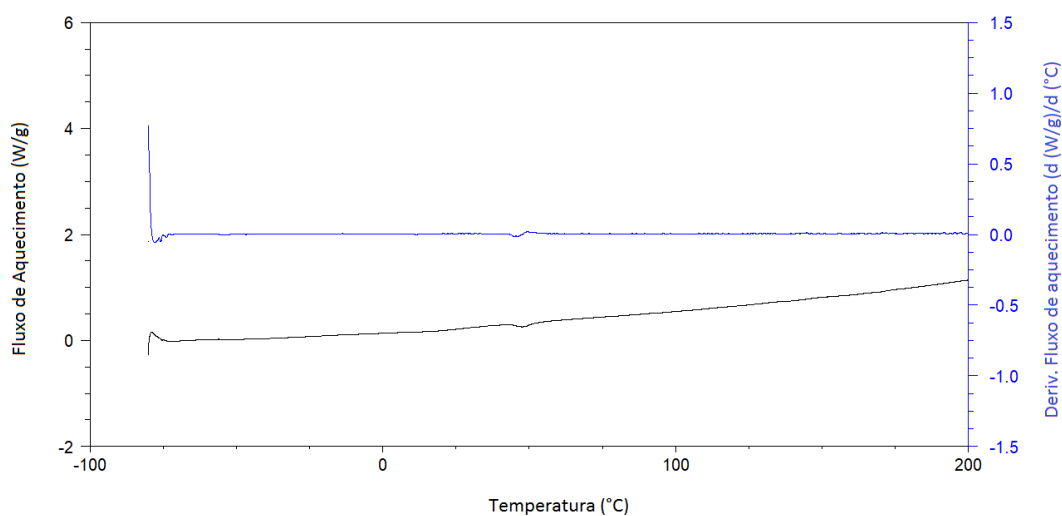


Figura AII.3 – Curva de DSC e dT da amostra BO_25_D.

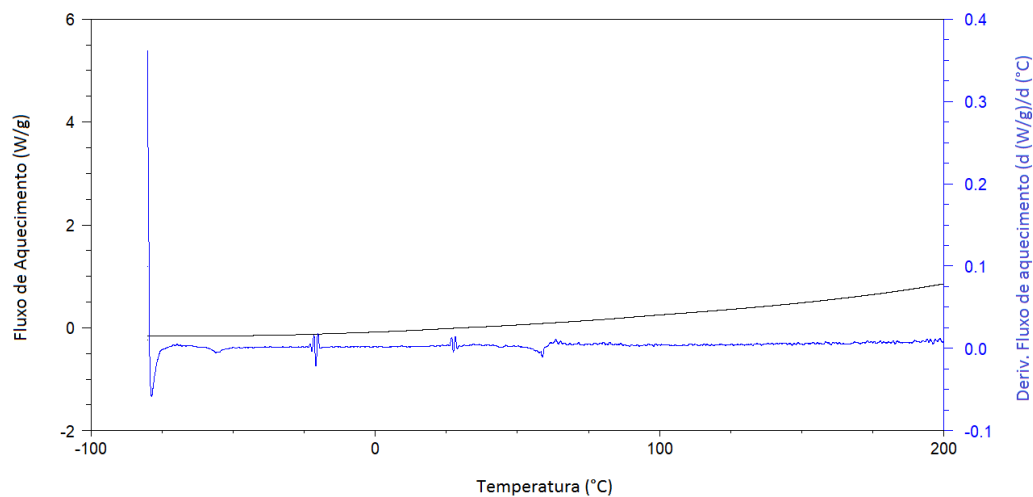


Figura AII.4 – Curva de DSC e dT da amostra BO_35_E.

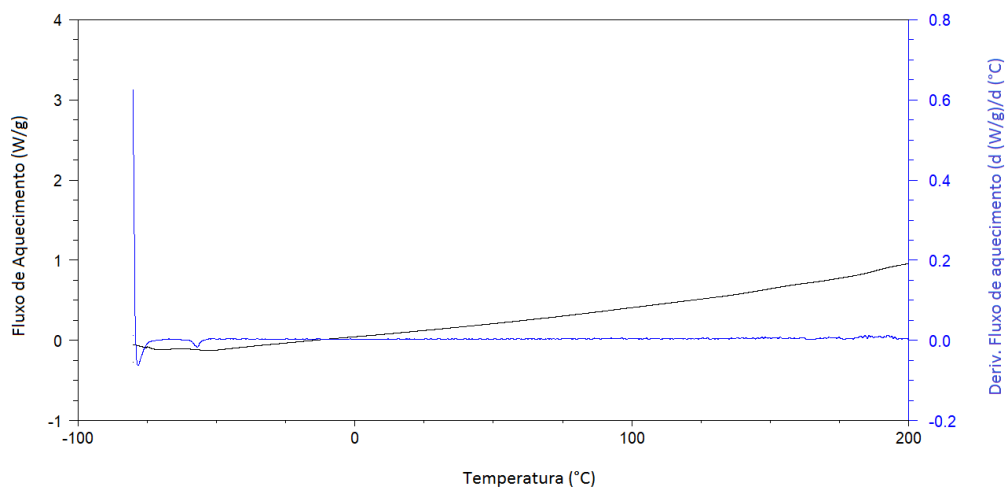


Figura AII.5 – Curva de DSC e dT da amostra BO_35_F.

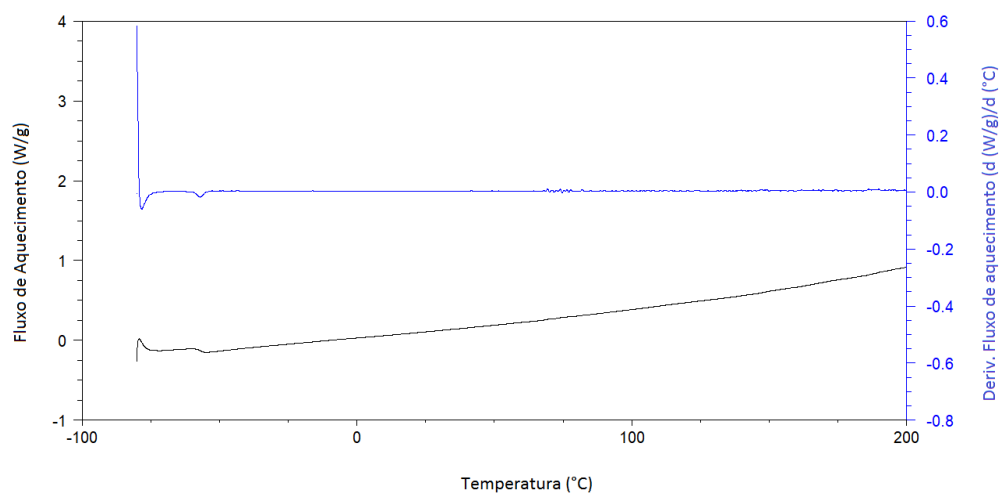


Figura AII.6 – Curva de DSC e dT da amostra BO_50_G.

Anexo III – Análises reológicas das borrachas

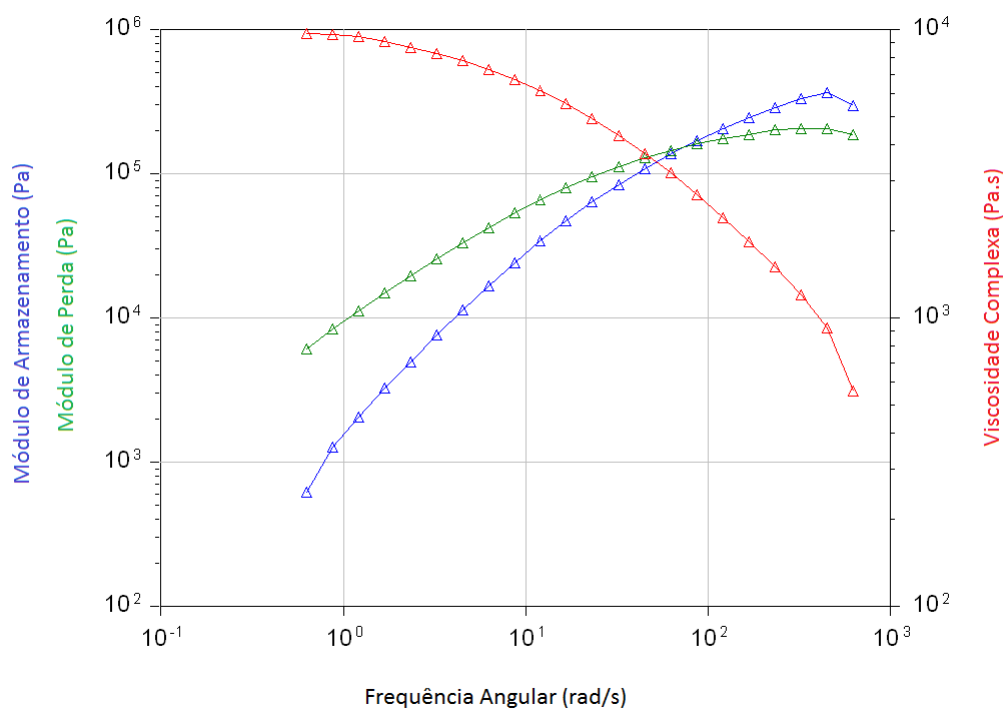


Figura AIII.1 – Curvas de fluxo da amostra BO_25_B.

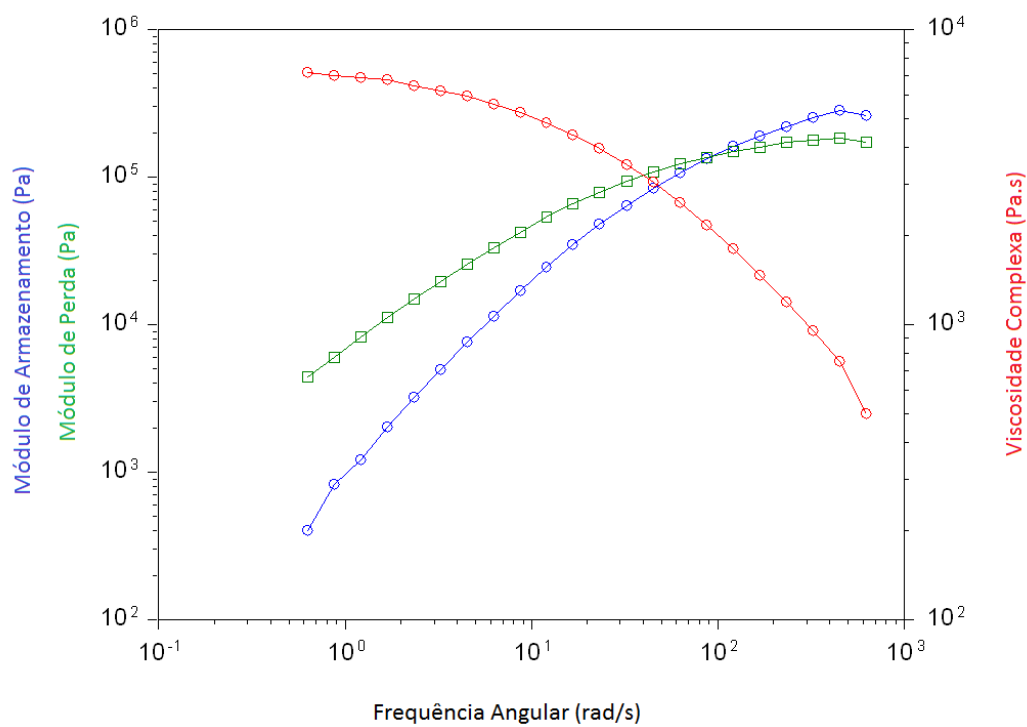


Figura AIII.2 – Curvas de fluxo da amostra BO_25_C.

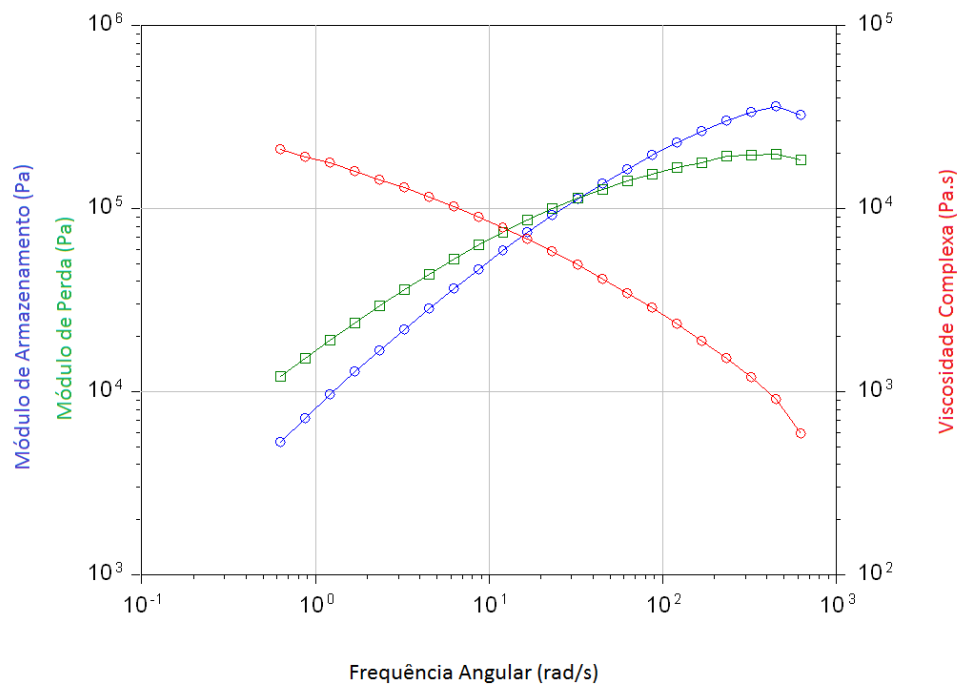


Figura AIII.3 – Curvas de fluxo da amostra BO_25_D.

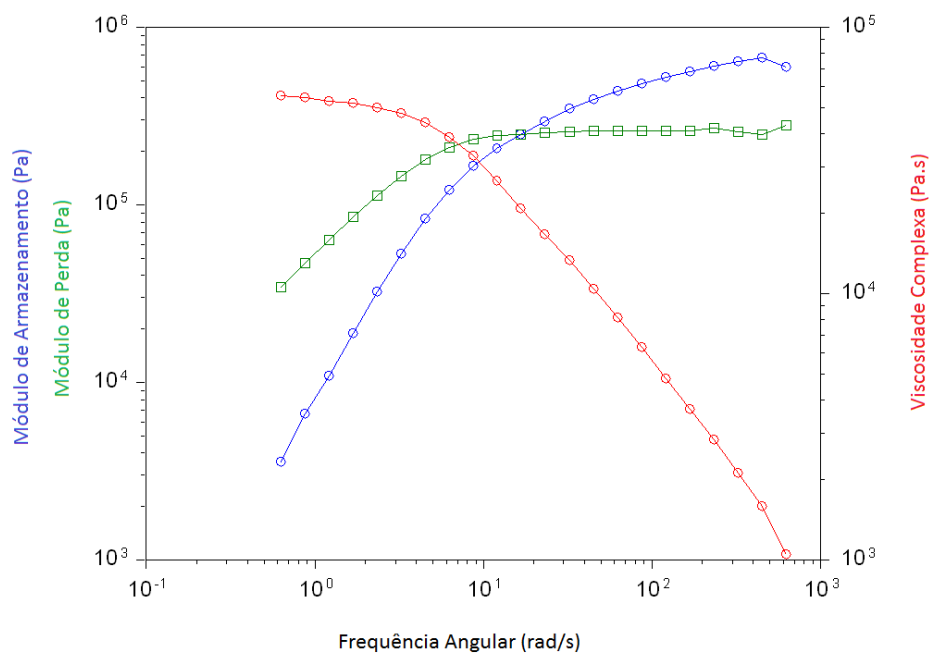


Figura AIII.4 – Curvas de fluxo da amostra BO_35_E.

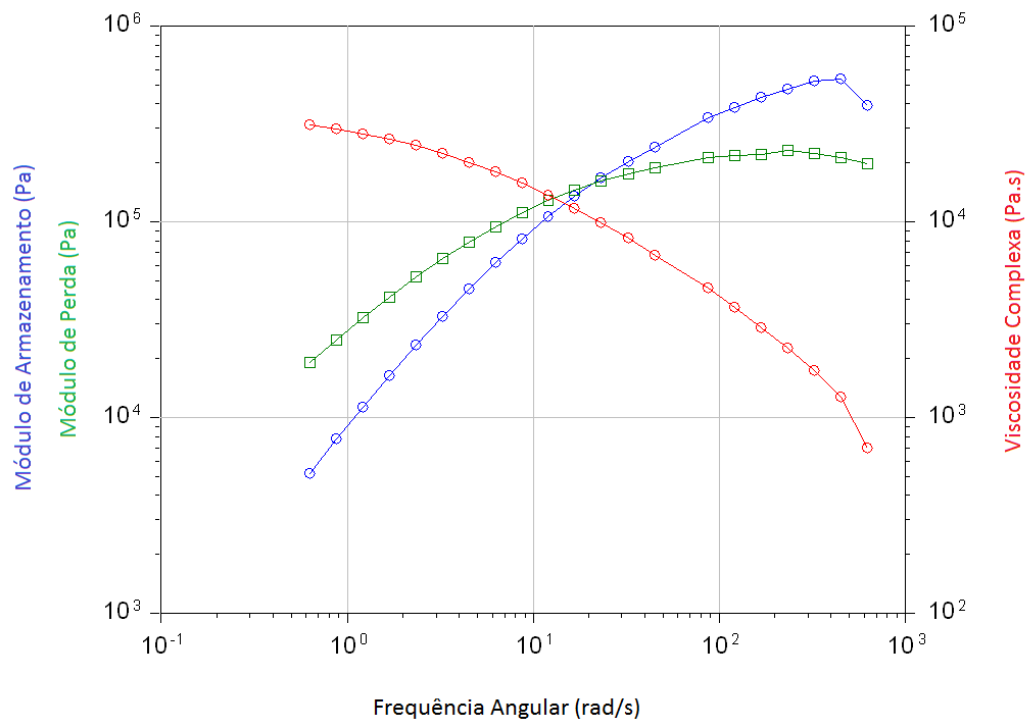


Figura AIII.5 – Curvas de fluxo da amostra BO_35_F.

Anexo IV – Análise de TGA dos óleos básicos.

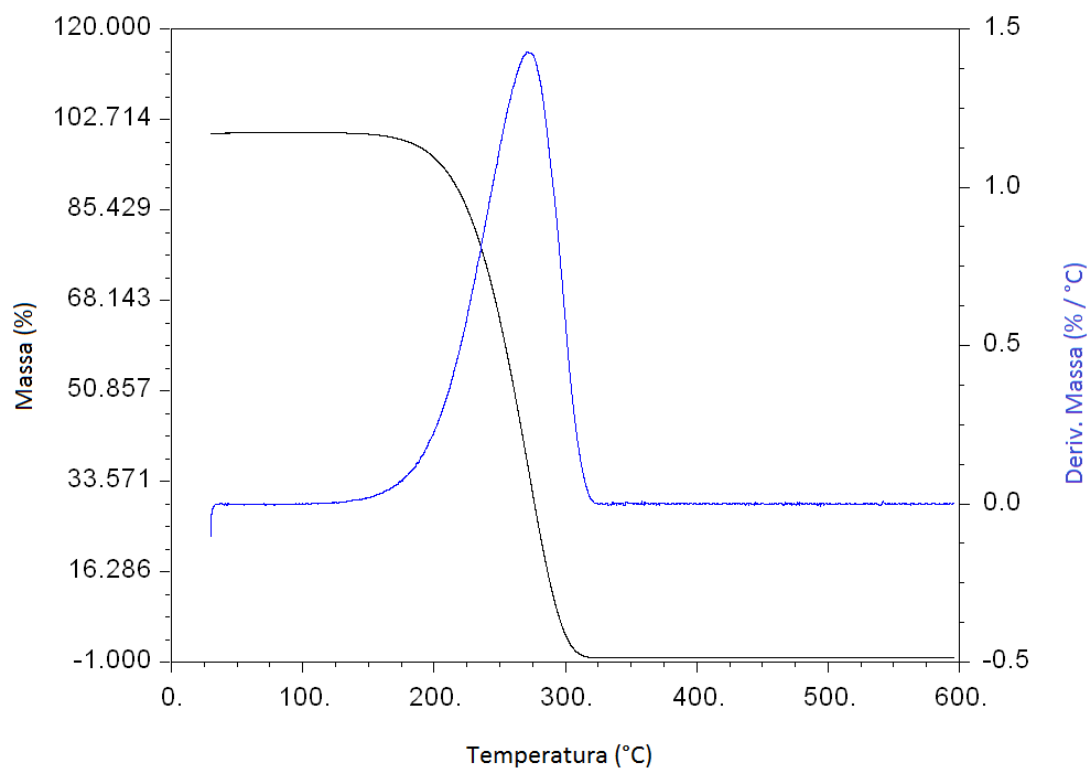


Figura AIV.1 – Curvas de TG e de DTG do óleo básico BAS2.

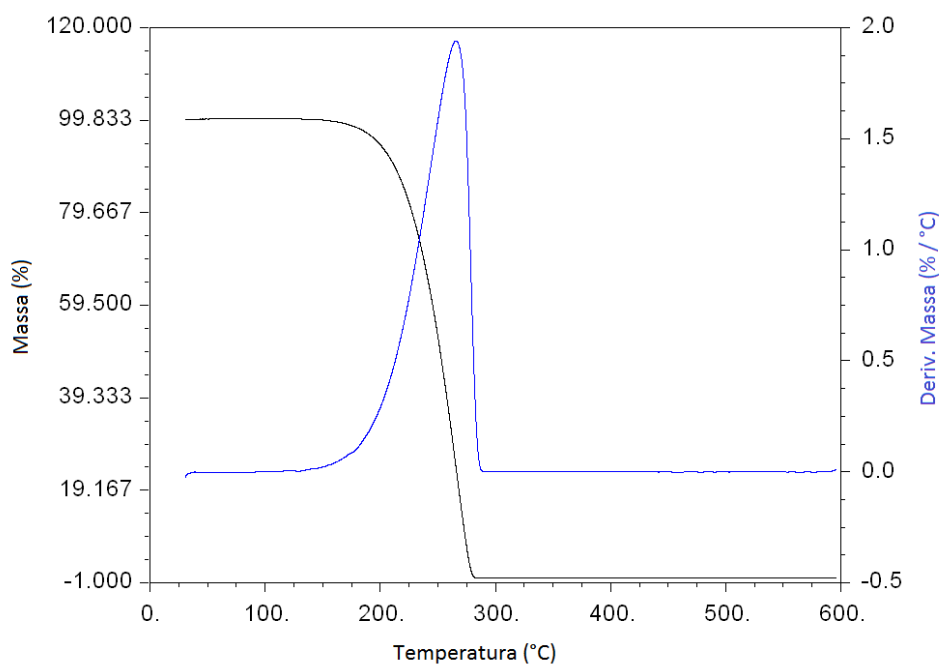


Figura AIV.2 – Curvas de TG e de DTG do óleo básico BAS3.

Anexo V – Curvas de Fluxo dos Óleos Básicos

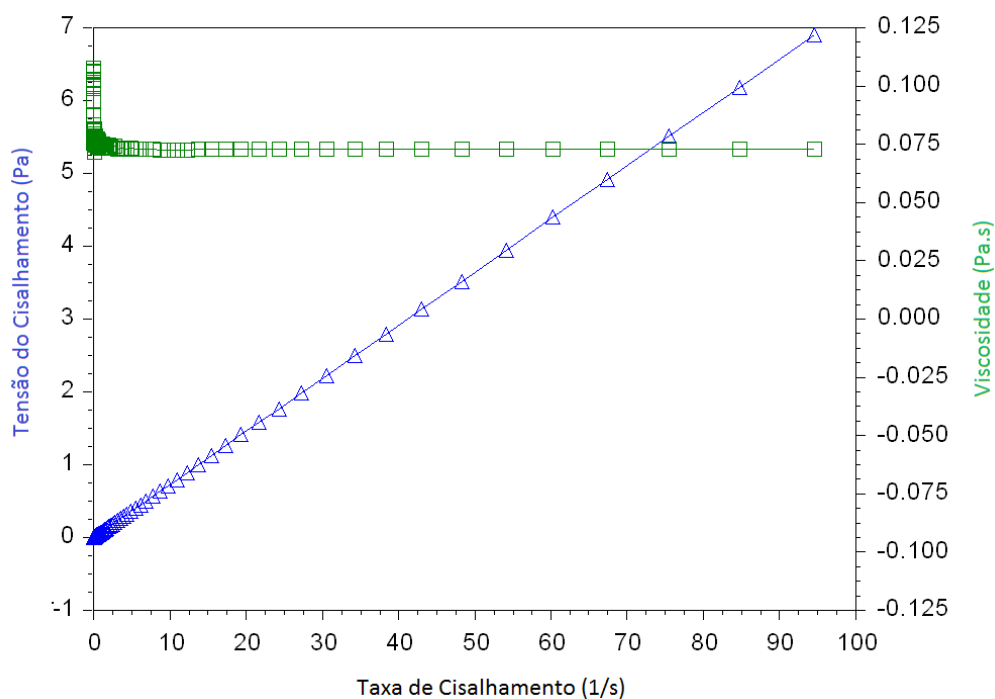


Figura AV.1 – Curva de fluxo do óleo básico BAS2.

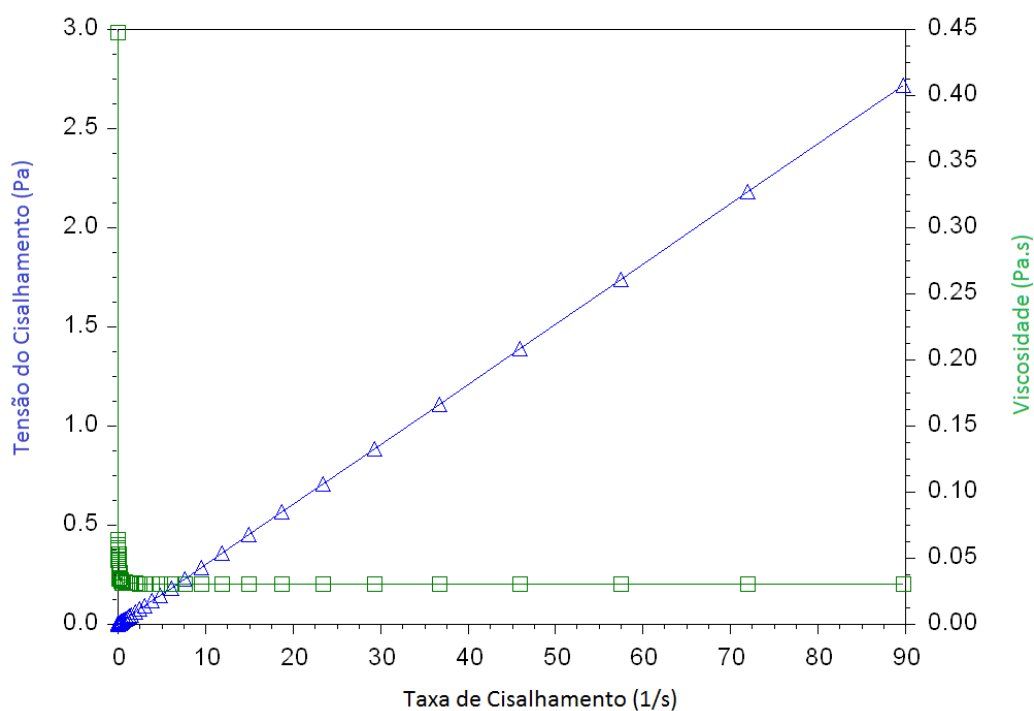


Figura AV.2 – Curva de fluxo do óleo básico BAS3.

Anexo VI – Análise de termogravimetria das amostras diluídas em 8,5% m/m.

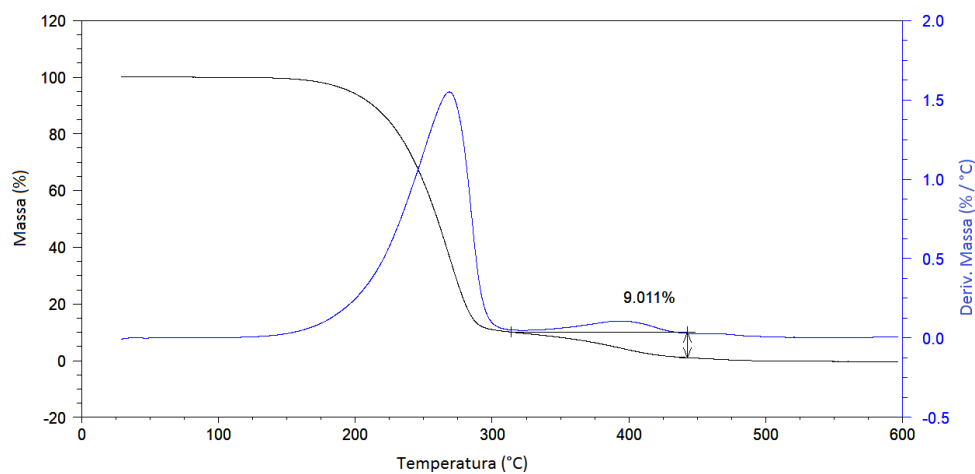


Figura AVI.1 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_B.

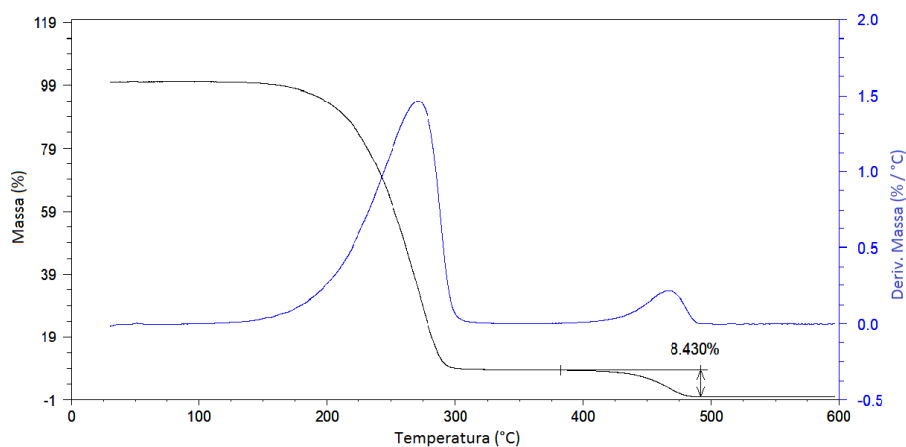


Figura AVI.2 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_C.

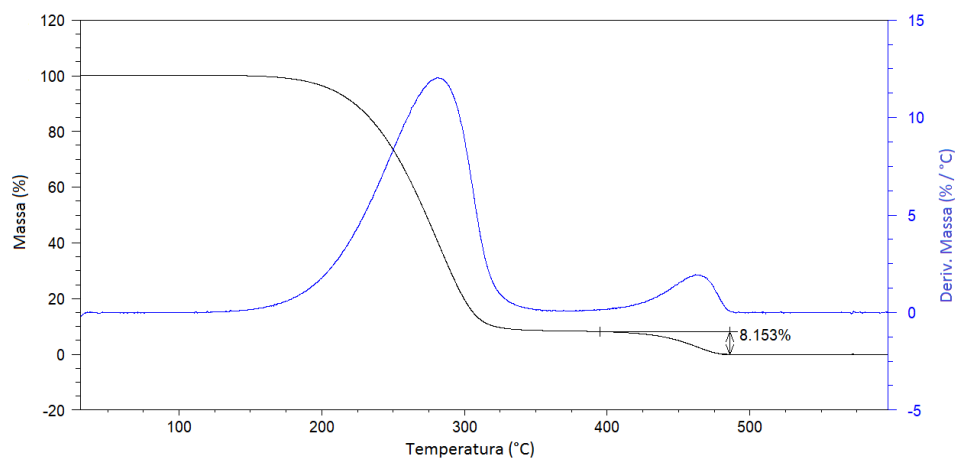


Figura AVI.3 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS2_A.

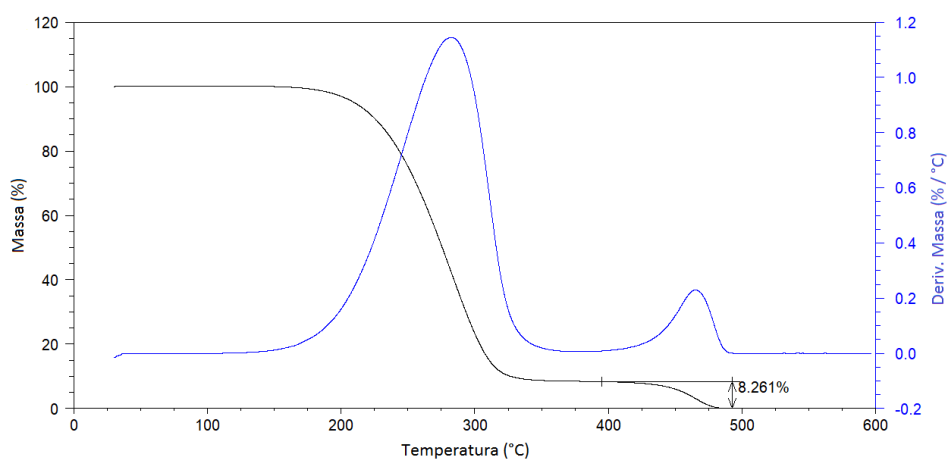


Figura AVI.4 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS2_B.

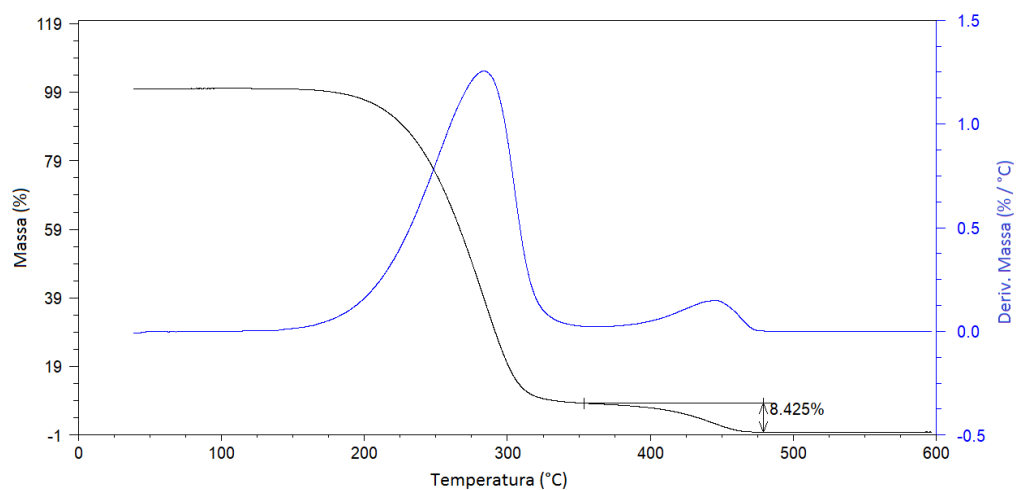


Figura AVI.5 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS2_C.

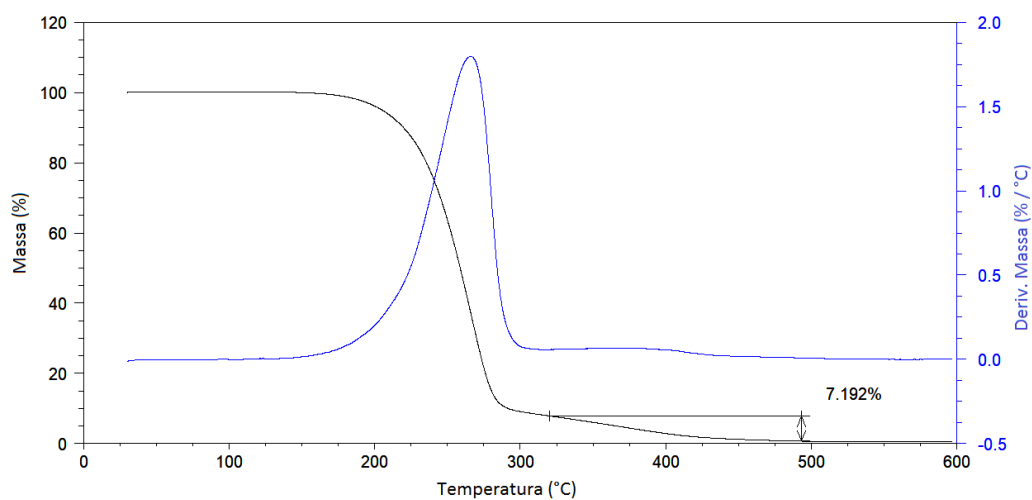


Figura AVI.6 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS3_A.

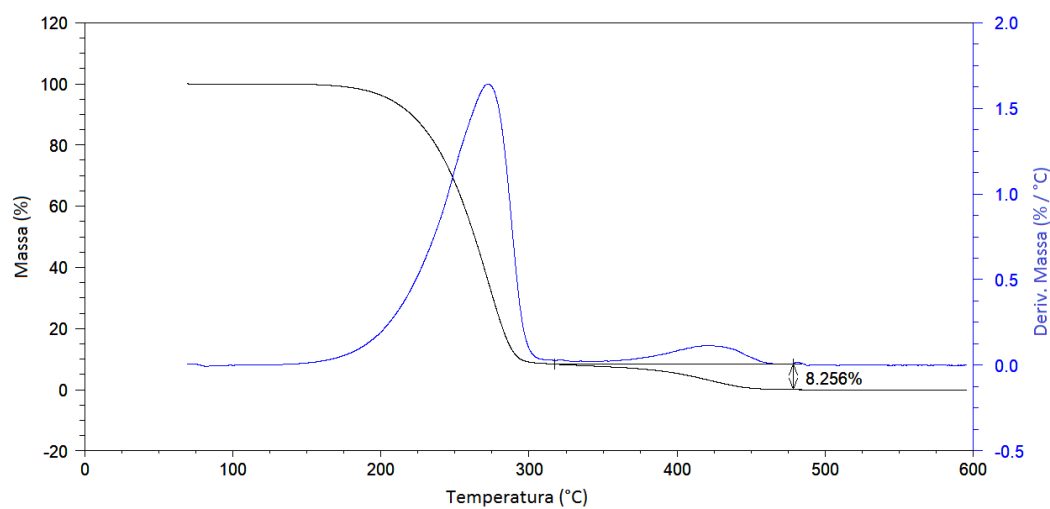


Figura AVI.7 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS3_B.

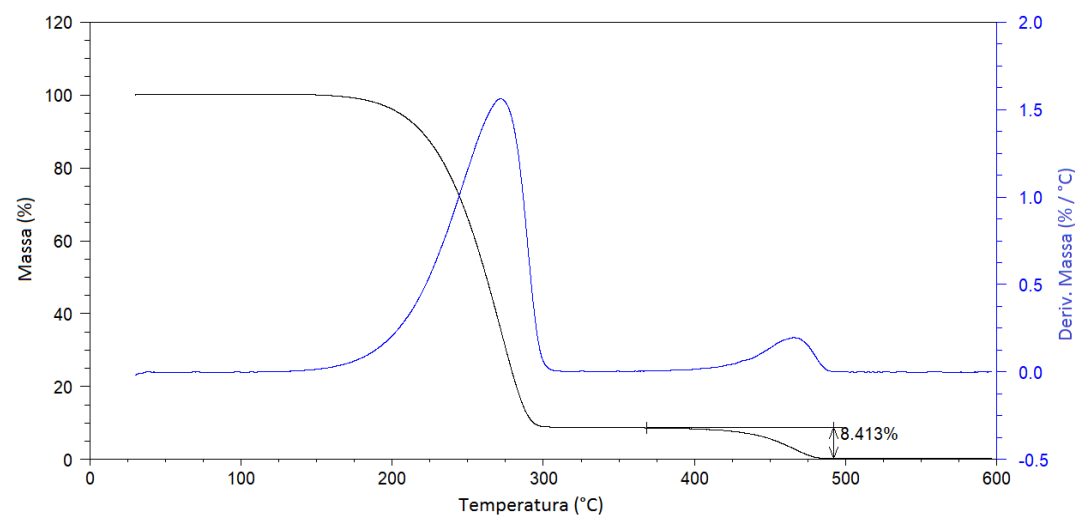


Figura AVI.8 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS3_C.

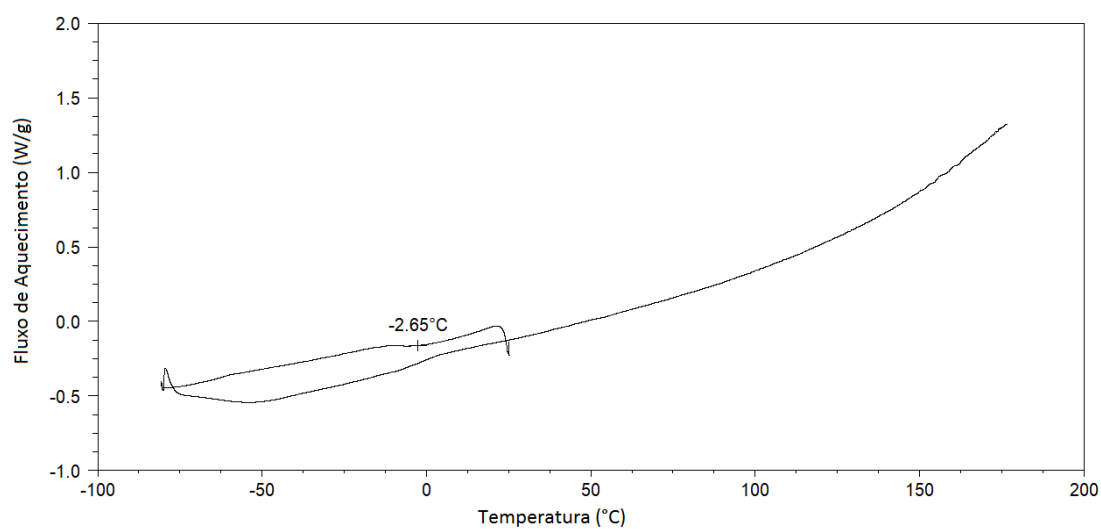
Anexo VII – Análise de DSC das amostras diluídas em 8,5% m/m.

Figura VII.1 – Curva de DSC da amostra LU_BAS1_B.

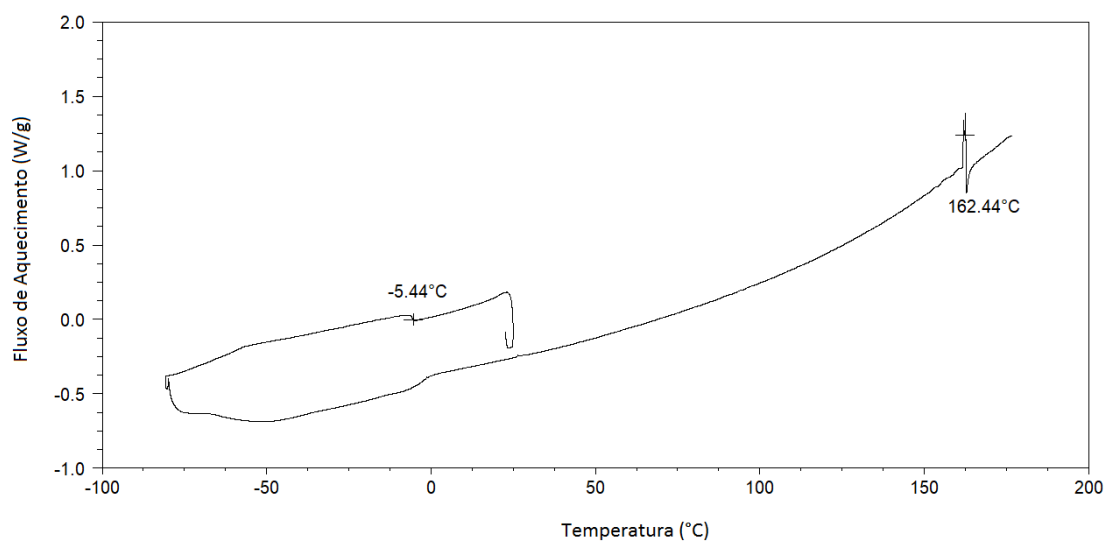


Figura VII.2 – Curva de DSC da amostra LU_BAS1_C.

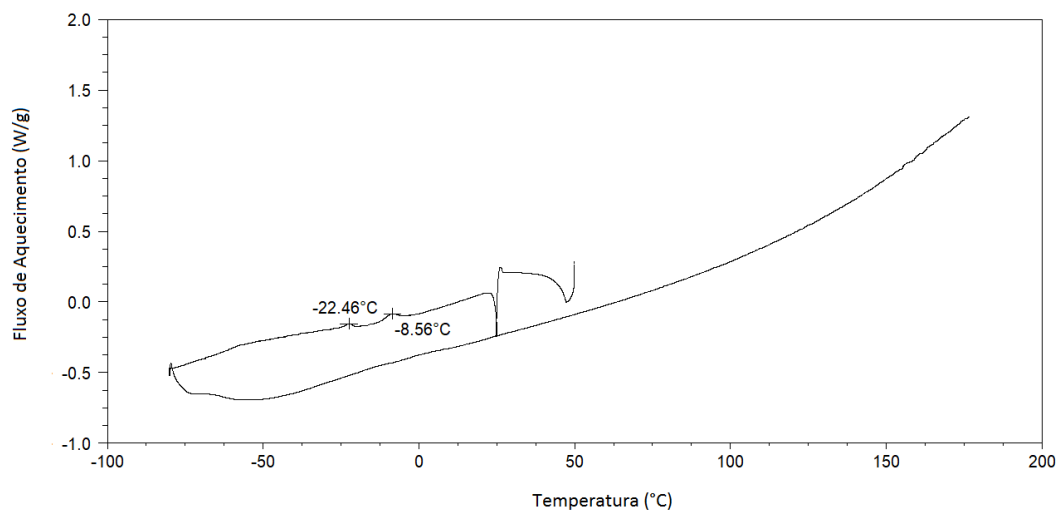


Figura VII.3 – Curva de DSC da amostra LU_BAS2_A.

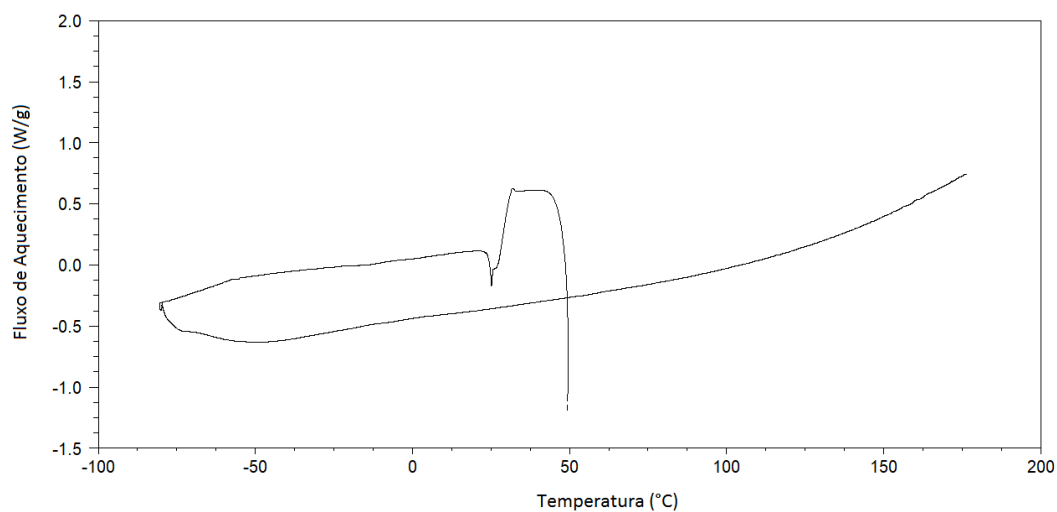


Figura VII.4 – Curva de DSC da amostra LU_BAS2_B.

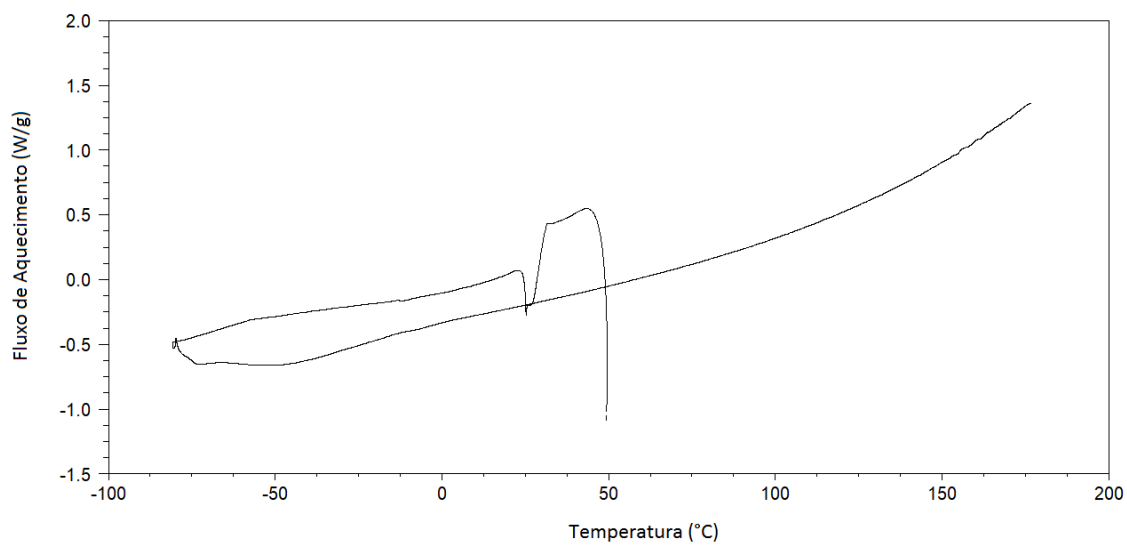


Figura VII.5 – Curva de DSC da amostra LU_BAS2_C.

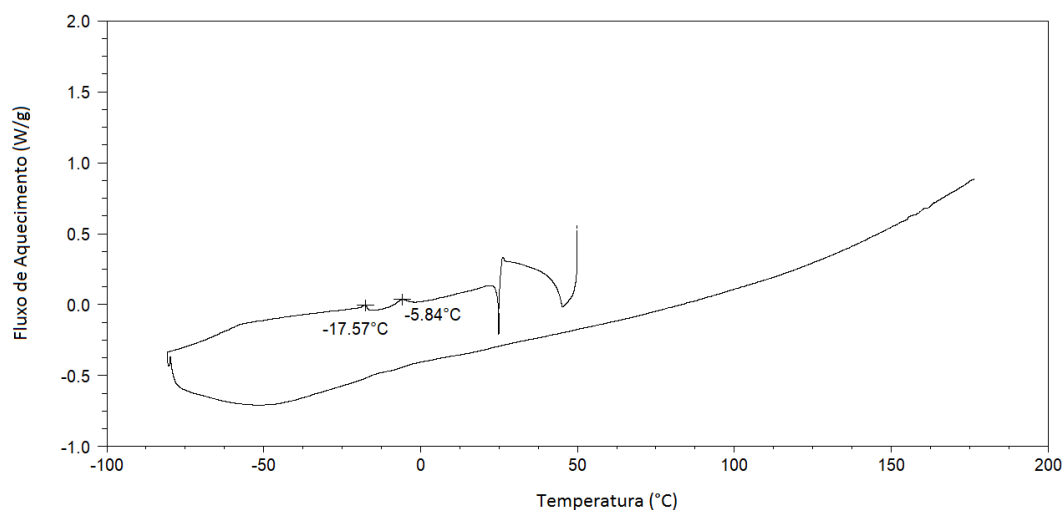


Figura VII.6 – Curva de DSC da amostra LU_BAS3_A.

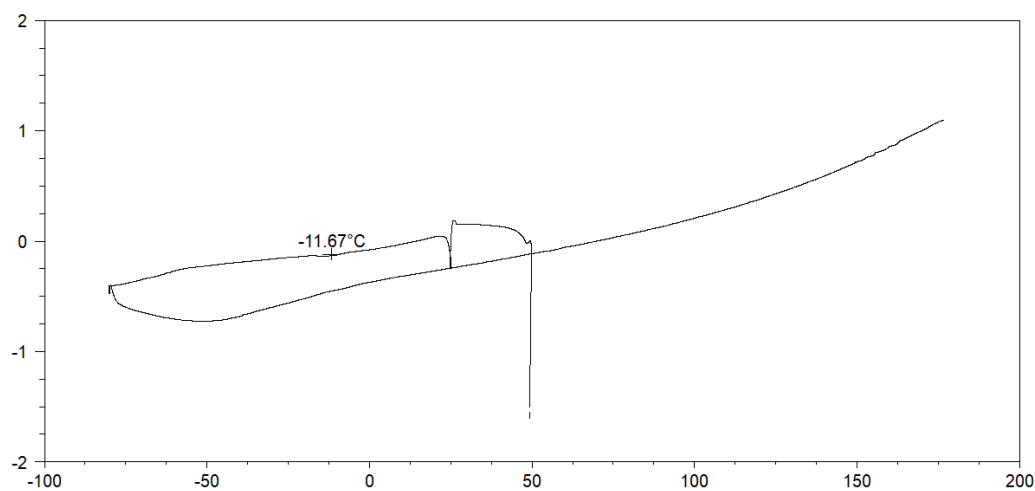


Figura VII.7 – Curva de DSC da amostra LU_BAS3_B.

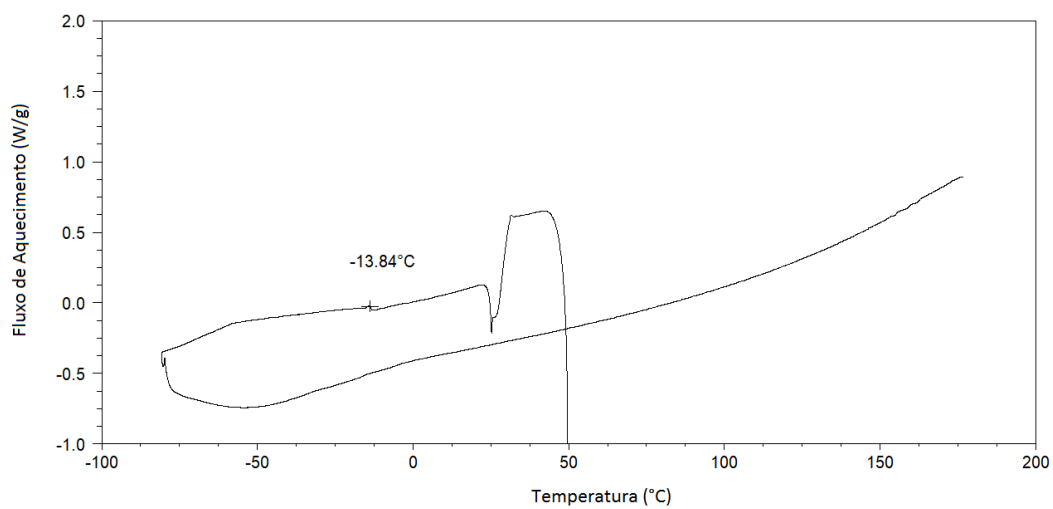


Figura VII.8 – Curva de DSC da amostra LU_BAS3_C.

Anexo VIII – Reogramas das amostras diluídas em 8,5% m/m.

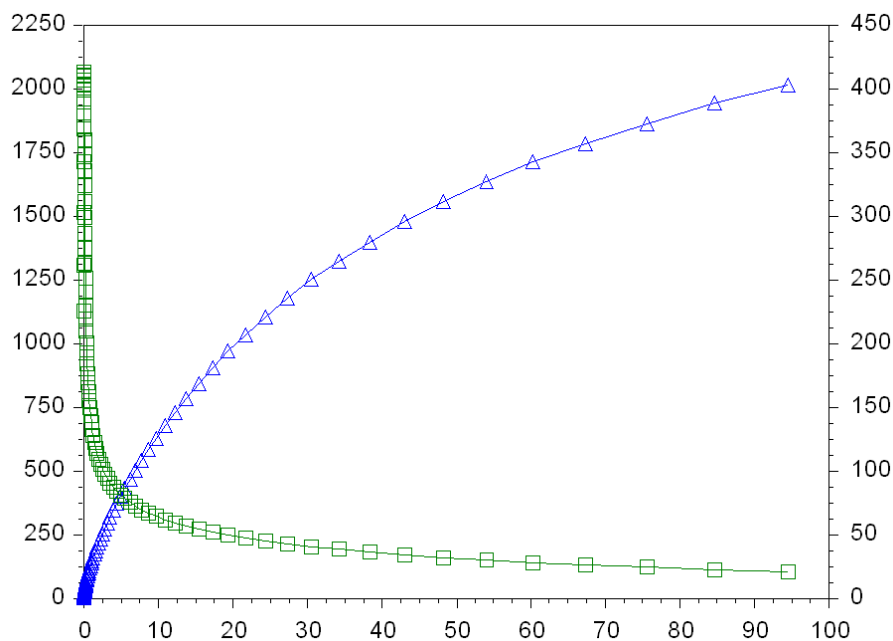


Figura AVIII.1 – Reograma da amostra LU_BAS1_B.

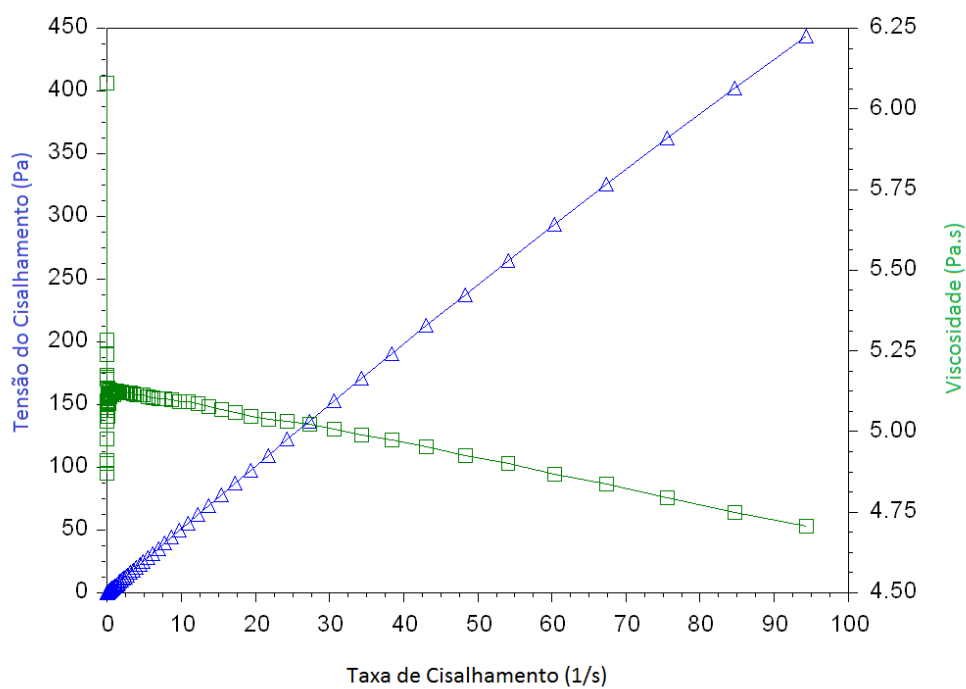


Figura AVIII.2 – Reograma da amostra LU_BAS1_C.

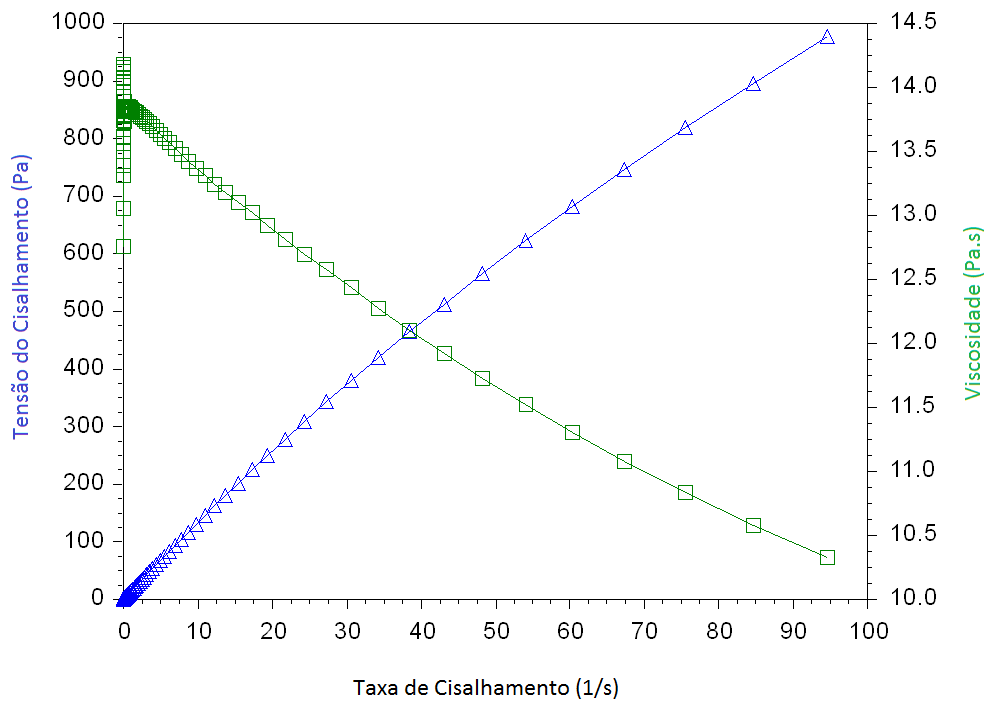


Figura AVIII.3 – Reograma da amostra LU_BAS2_A.

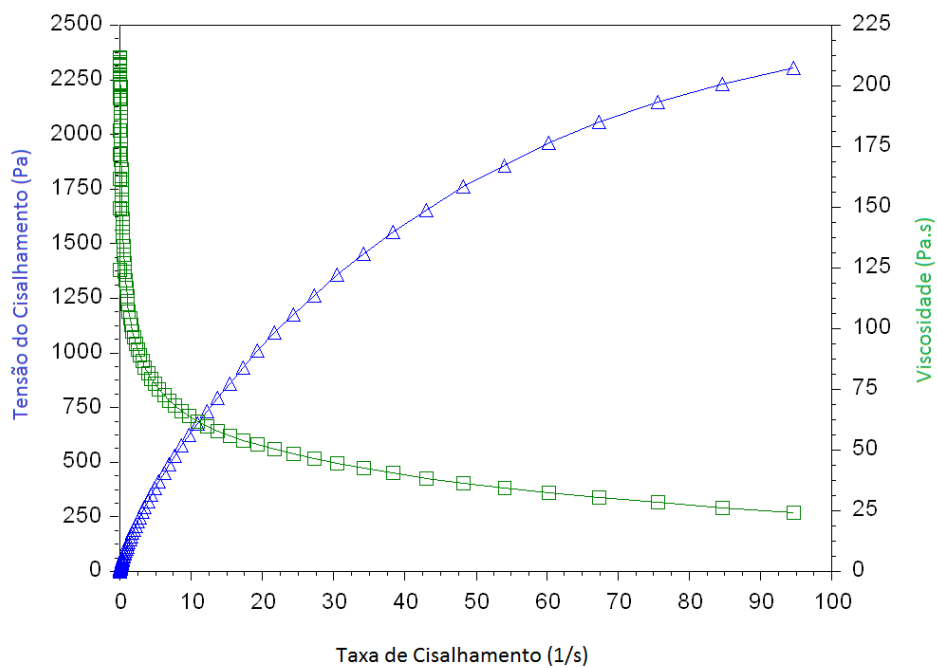


Figura AVIII.4 – Reograma da amostra LU_BAS2_B.

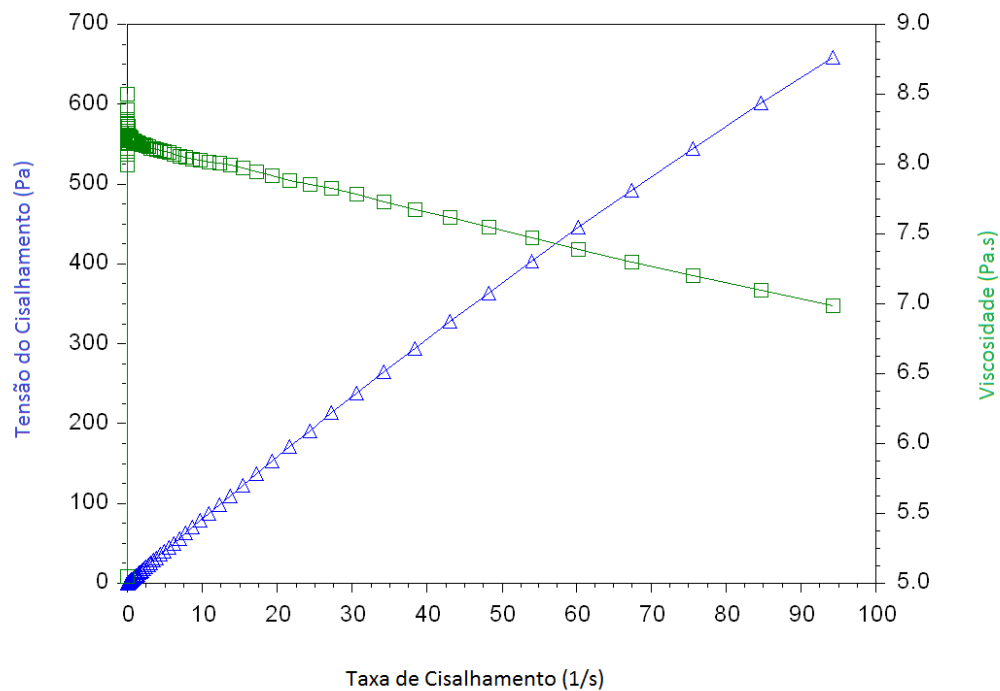


Figura AVIII.5 – Reograma da amostra LU_BAS2_C.

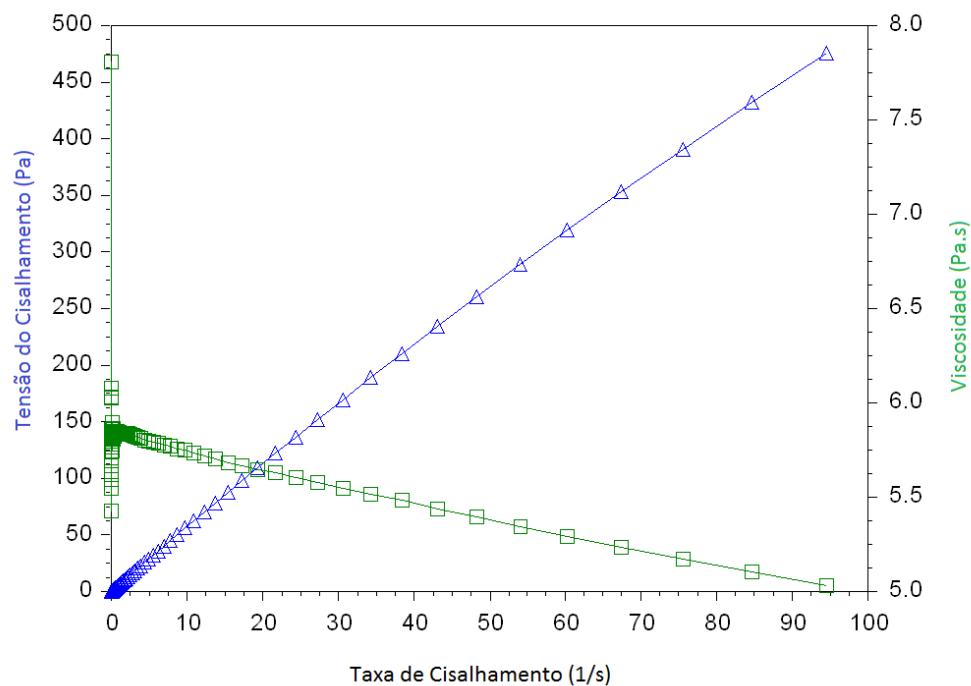


Figura AVIII.6 – Reograma da amostra LU_BAS3_A.

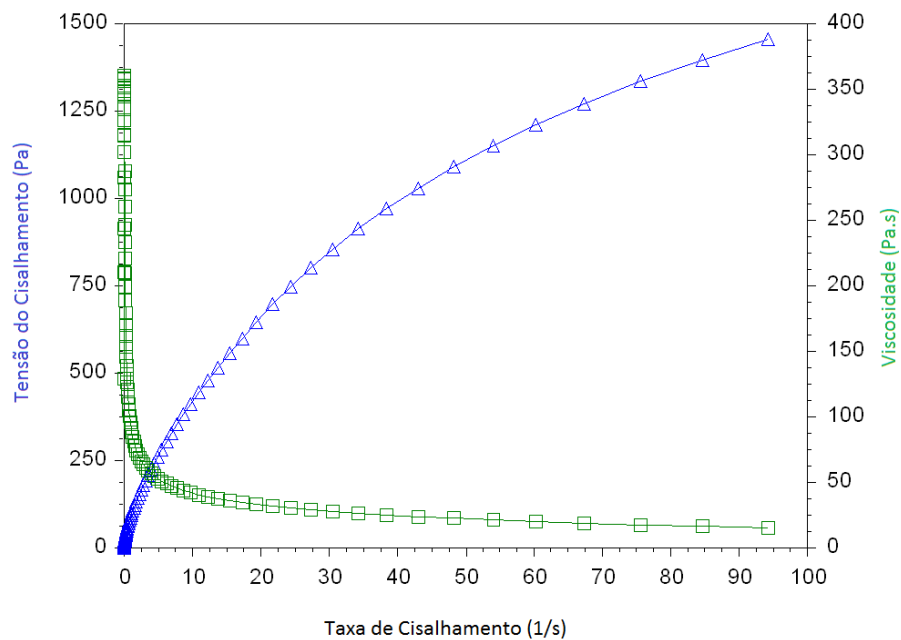


Figura AVIII.7 – Reograma da amostra LU_BAS3_B.

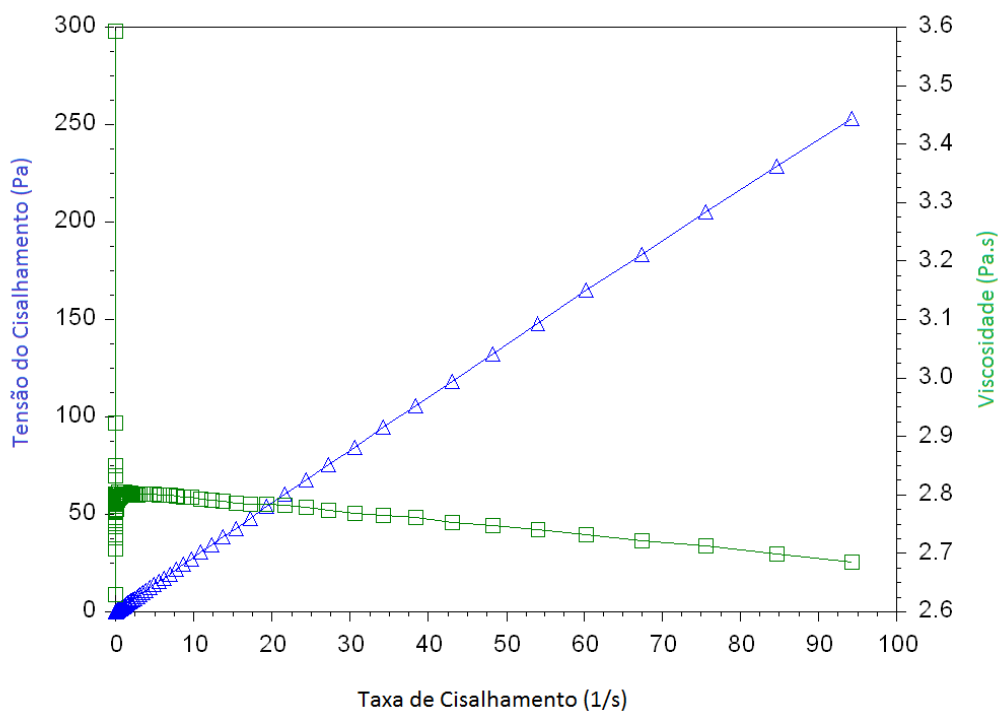


Figura AVIII.8 – Reograma da amostra LU_BAS3_C.

Anexo IX – Testes oscilatórios das amostras diluídas em 8,5% m/m.

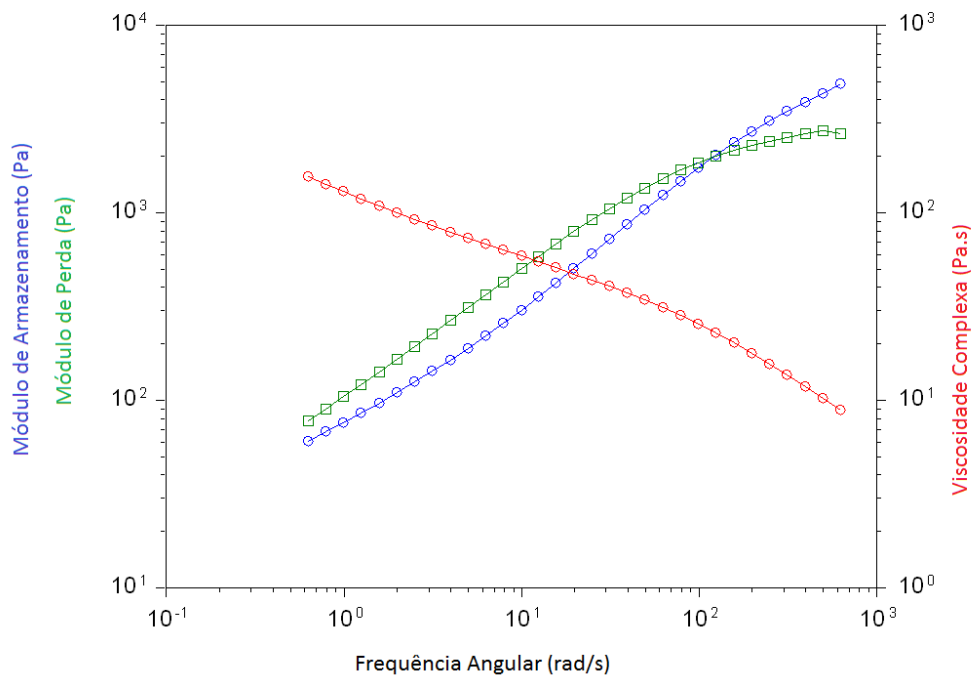


Figura AIX.1 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_B.

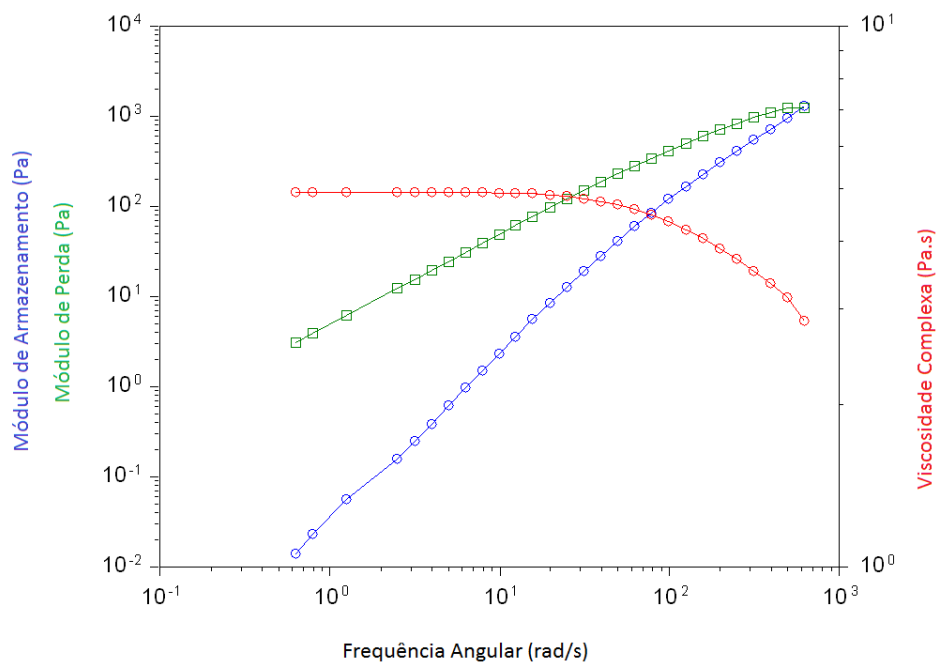


Figura AIX.2 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_C.

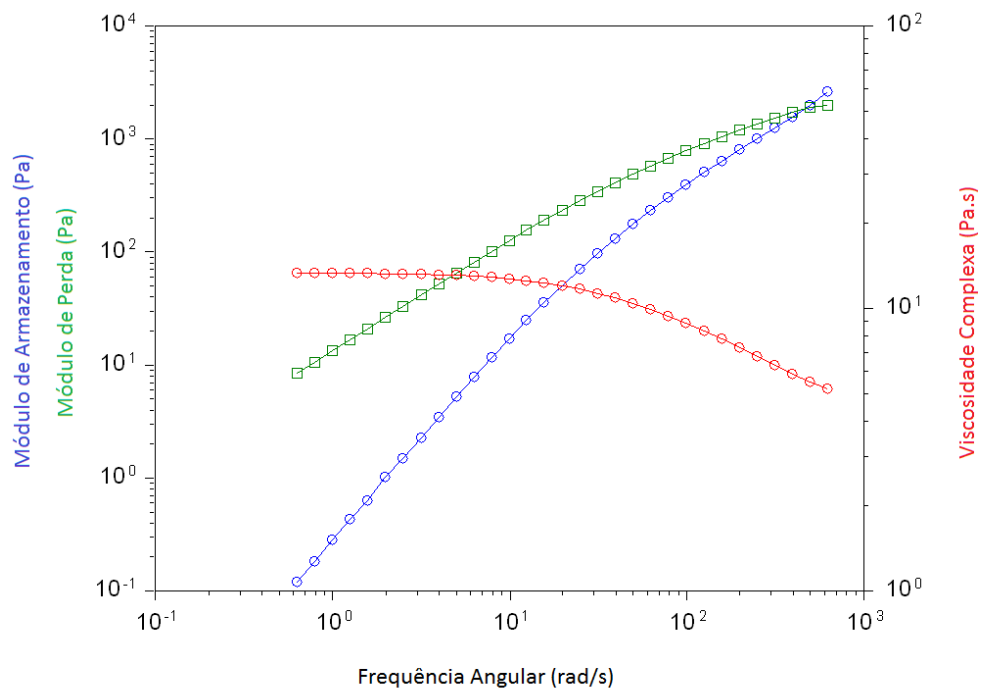


Figura AIX.3 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS2_A.

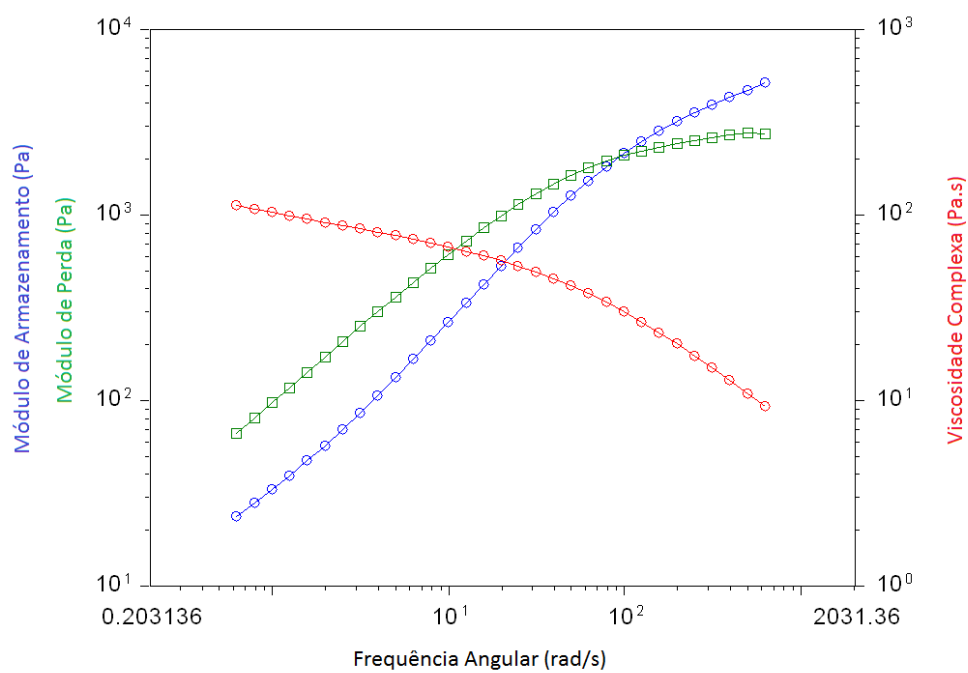


Figura AIX.4 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS2_B.

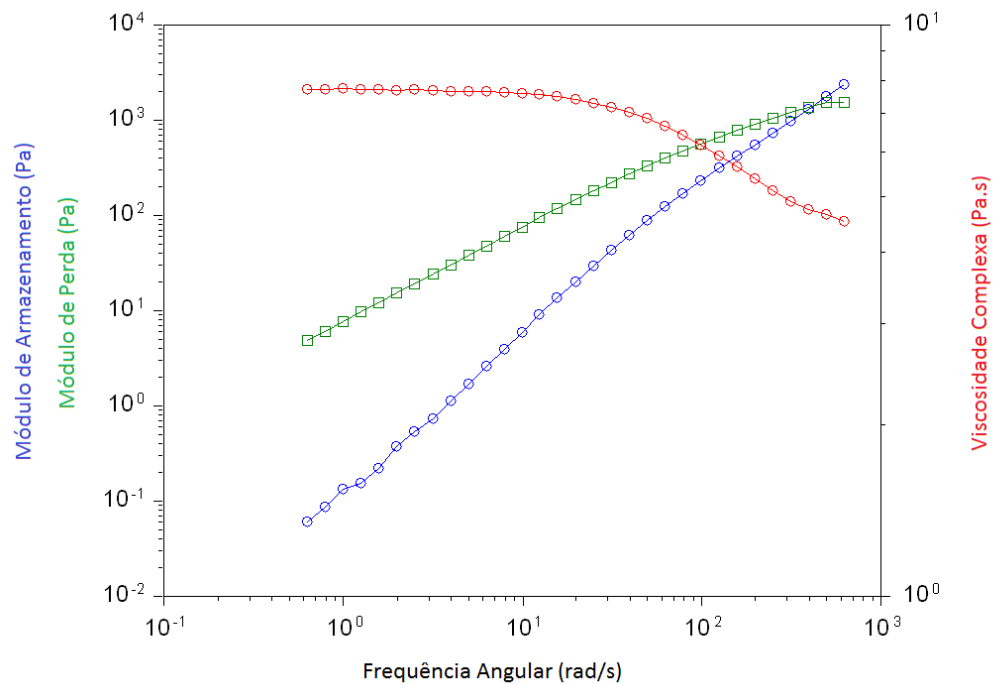


Figura AIX.5 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS2_C.

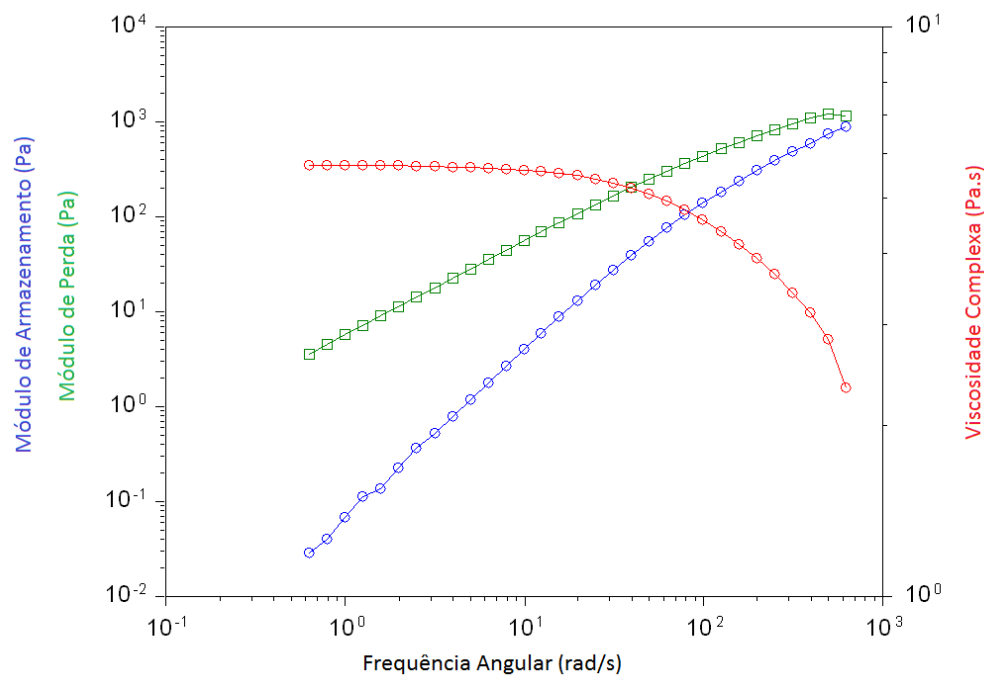


Figura AIX.6 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS3_A.

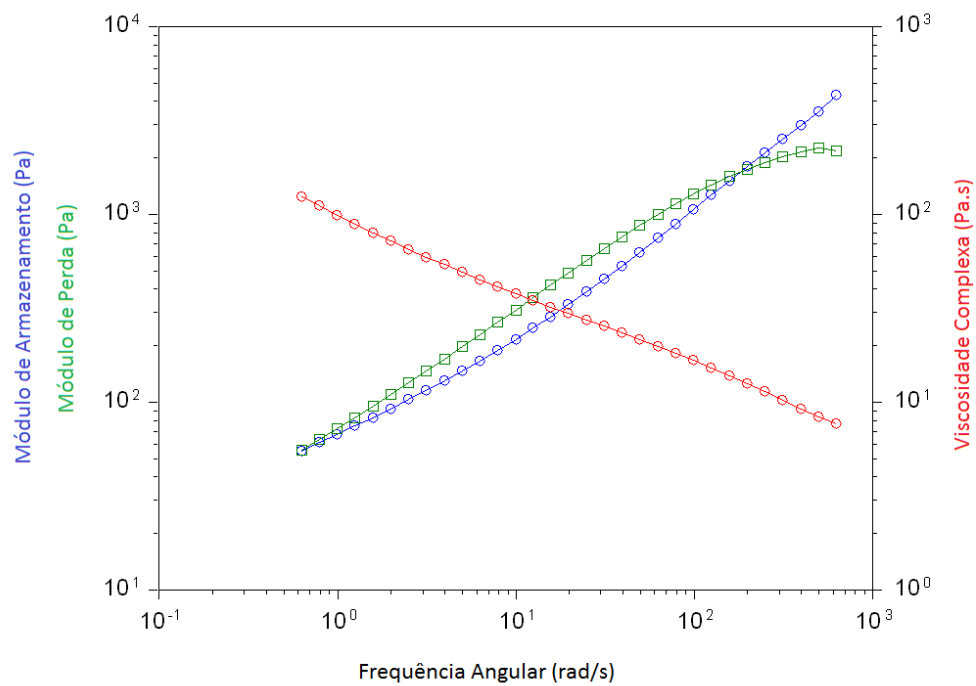


Figura AIX.7 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS3_B.

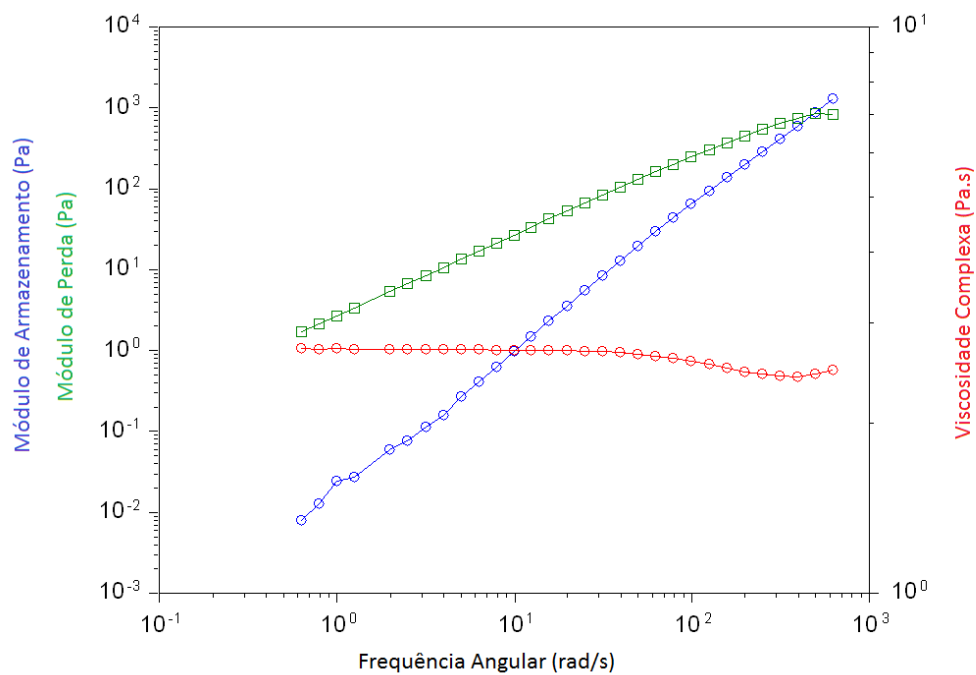


Figura AIX.8 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS3_C.

Anexo X – Análises termogravimétricas das diferentes diluições da Borracha E em óleo Básico 1.

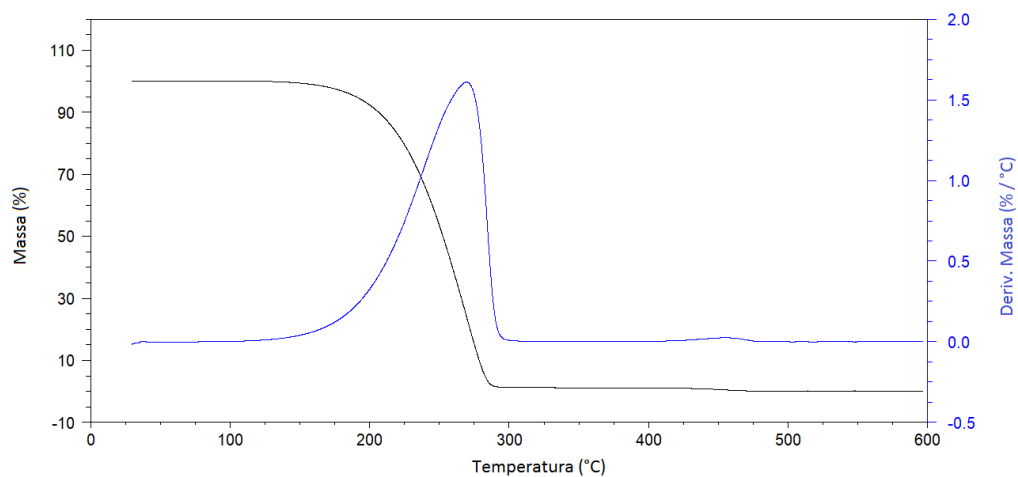


Figura AX.1 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E1.

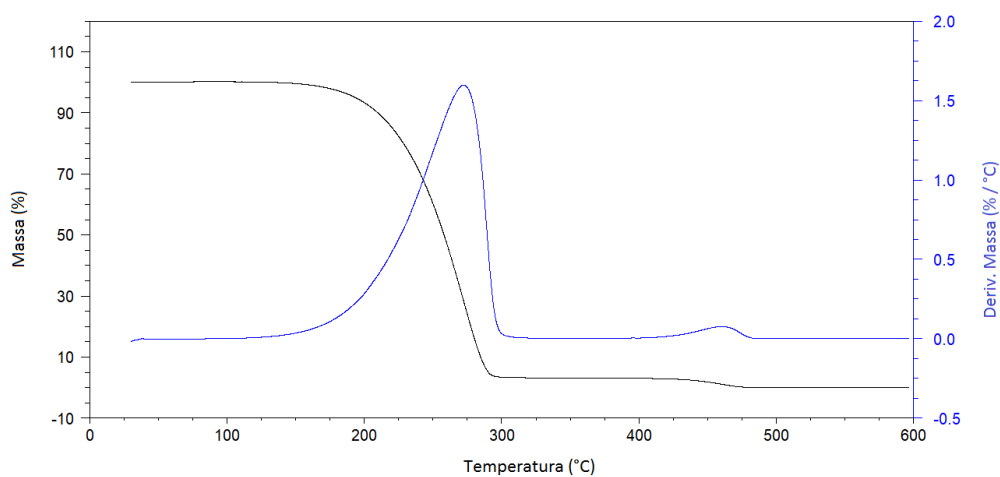


Figura AX.2 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E3.

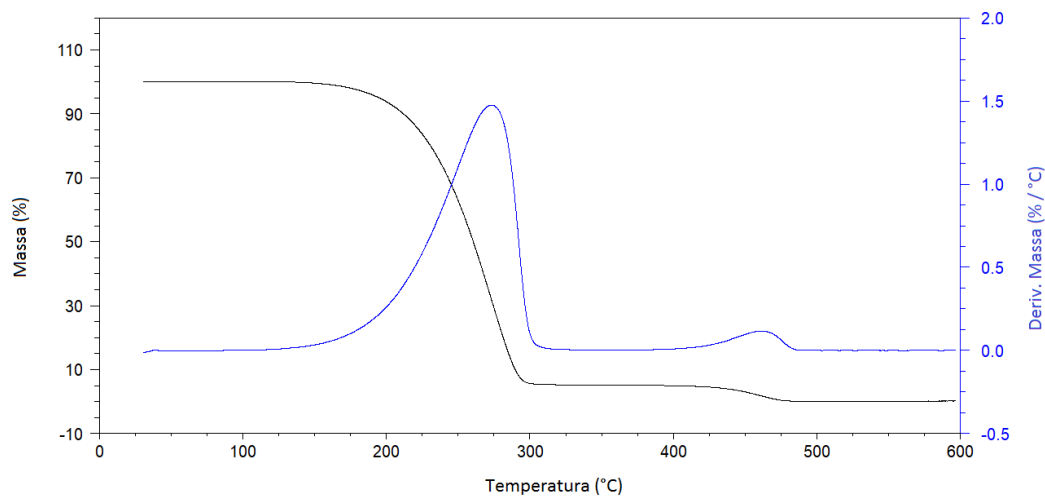


Figura AX.3 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E5.

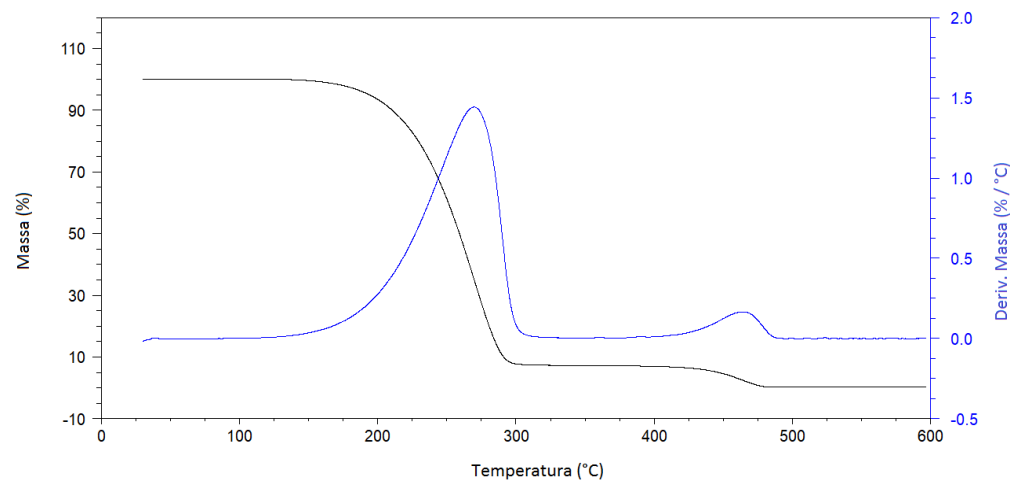


Figura AX.4 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E7.

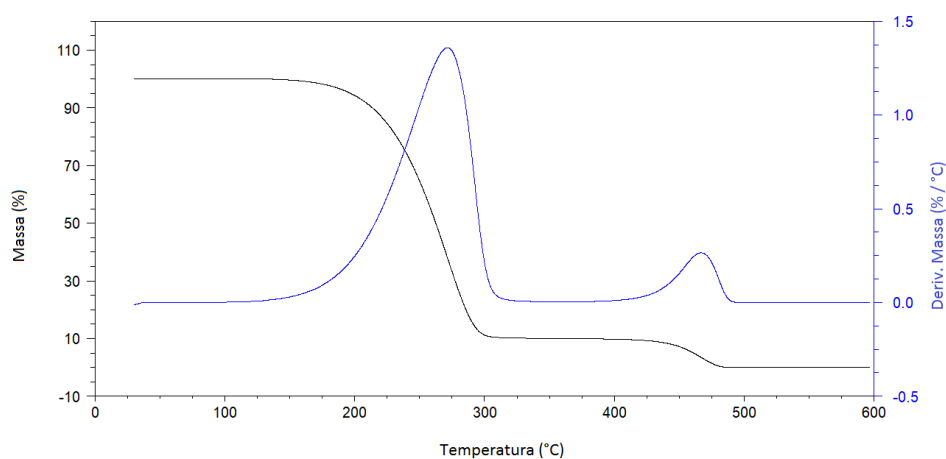


Figura AX.5 – Curvas de TG e de DTG da amostra LU_BAS1_E10.

Anexo XI – Análises de DSC das diferentes diluições da Borracha E em óleo Básico 1.

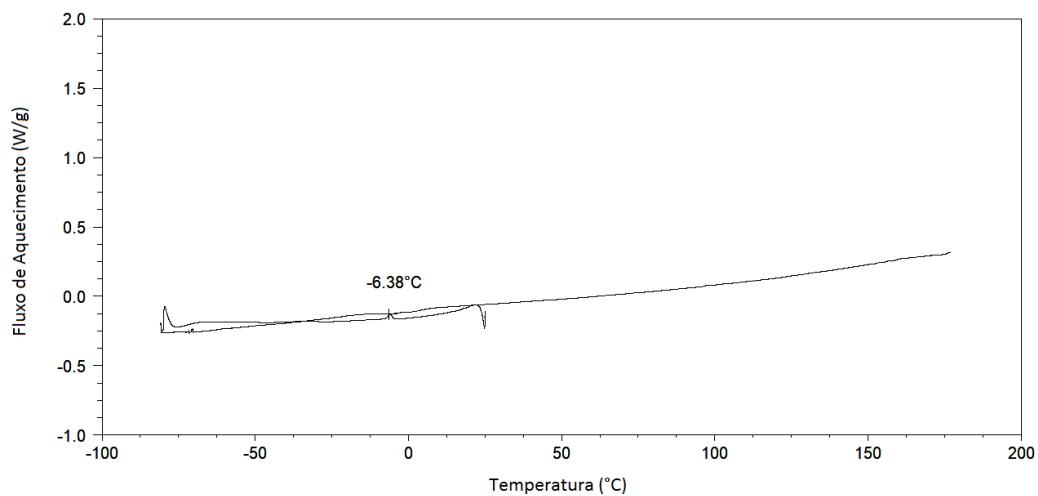


Figura AXI.1 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E1.

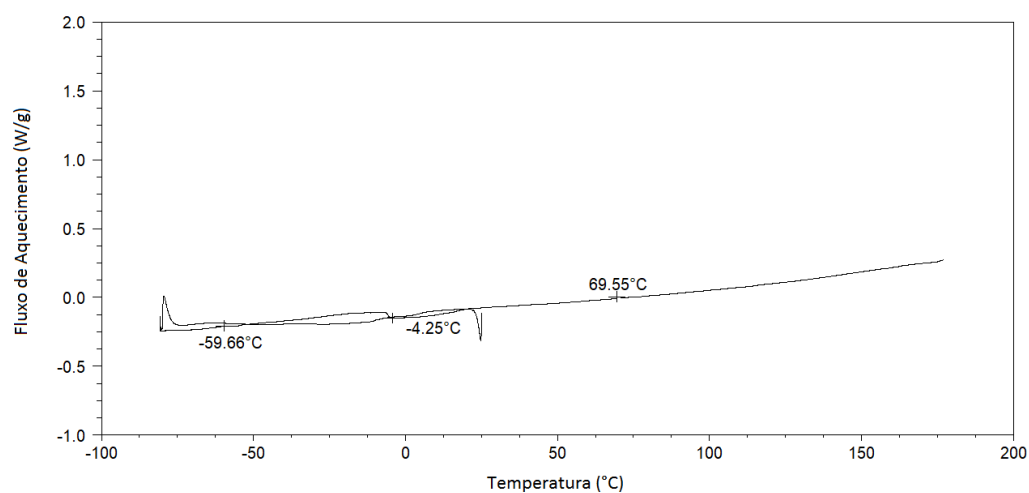


Figura AXI.2 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E3.

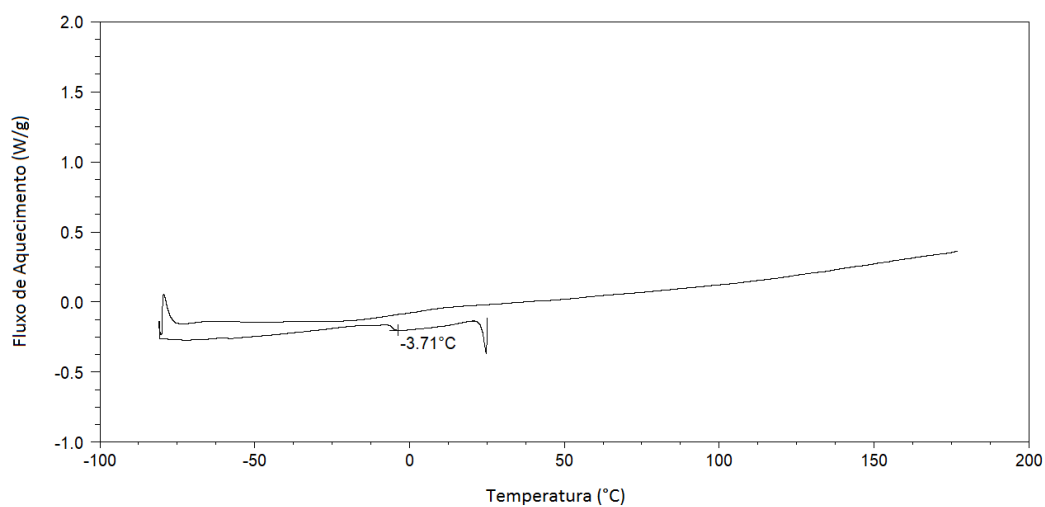


Figura AXI.3 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E5.

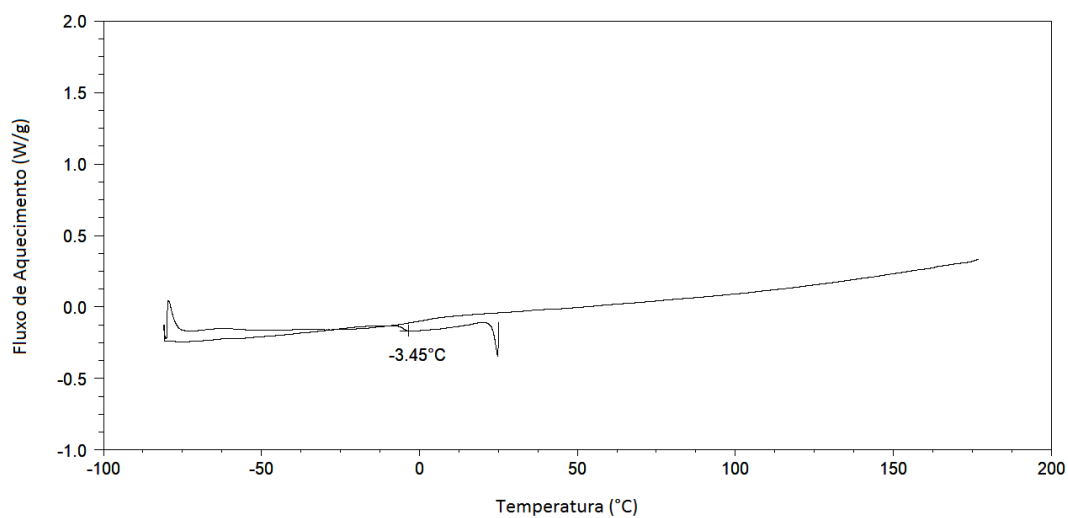


Figura AXI.4 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E7.

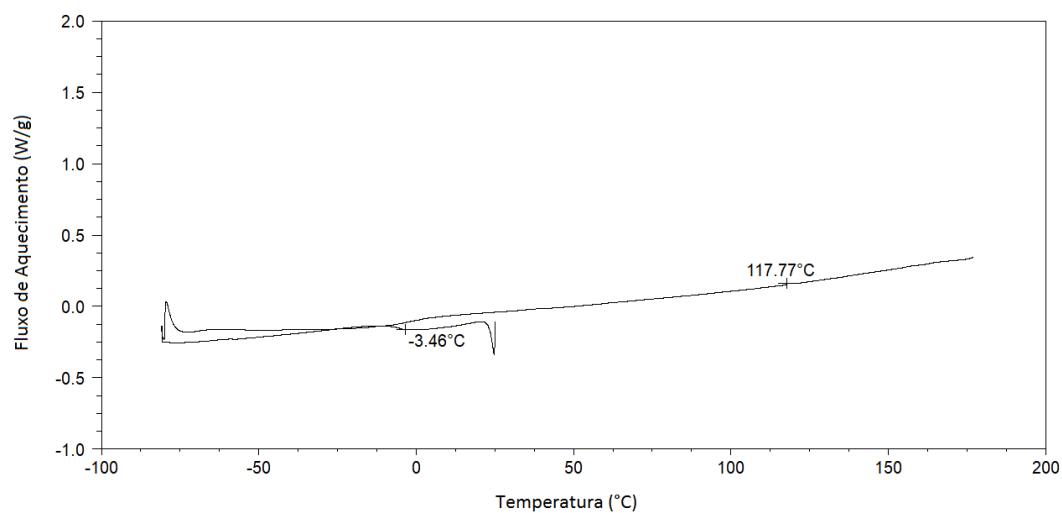


Figura AXI.5 – Curva de DSC da Amostra LU_BAS1_E10.

Anexo XII – Curvas de fluxo das diferentes diluições da Borracha BO_35_E em BAS1.

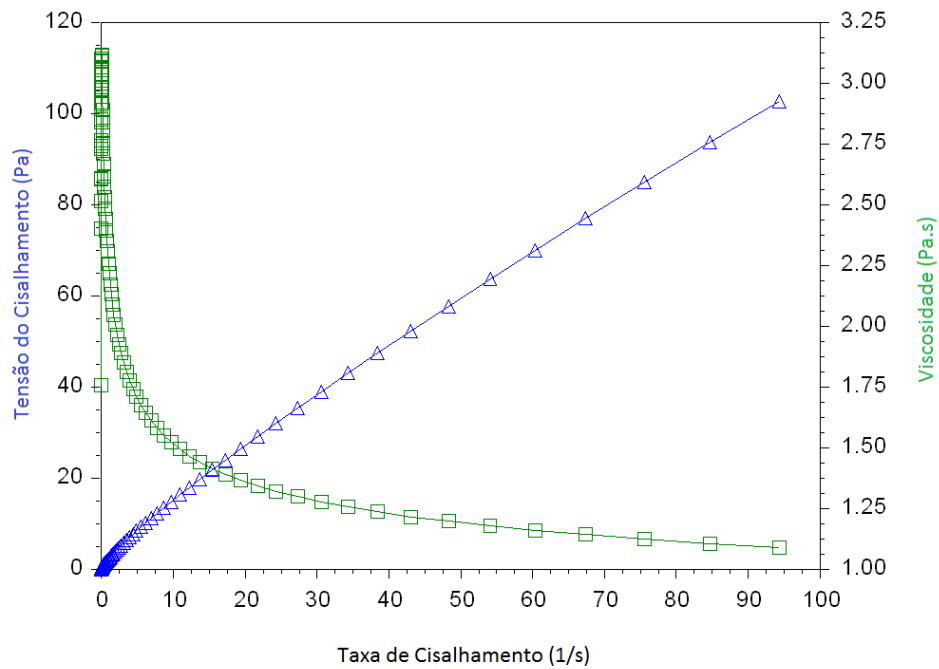


Figura AXII.1 – Curva de fluxo da Amostra LU_BAS1_E3.

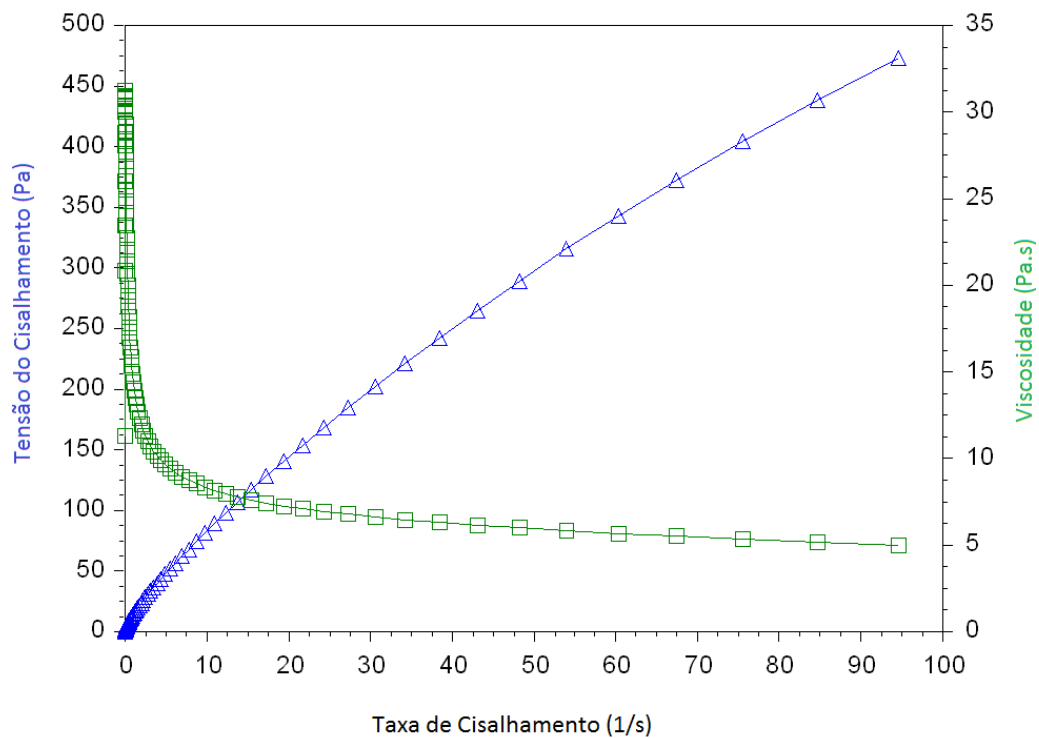


Figura AXII.2 – Curva de fluxo da Amostra LU_BAS1_E5.

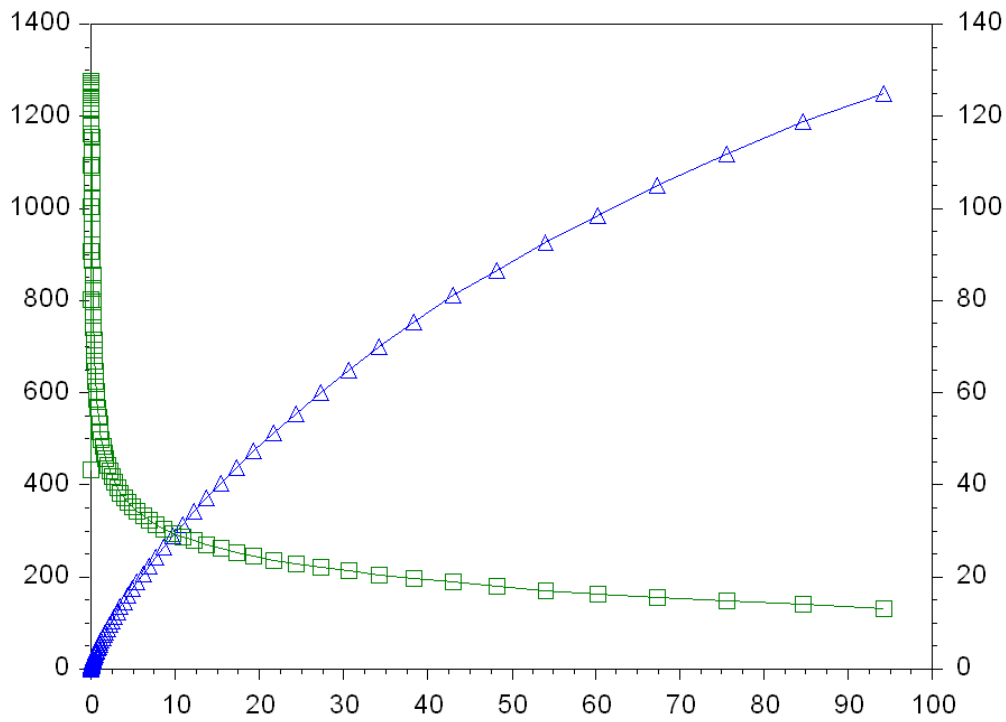


Figura AXII.3 – Curva de fluxo da Amostra LU_BAS1_E7.

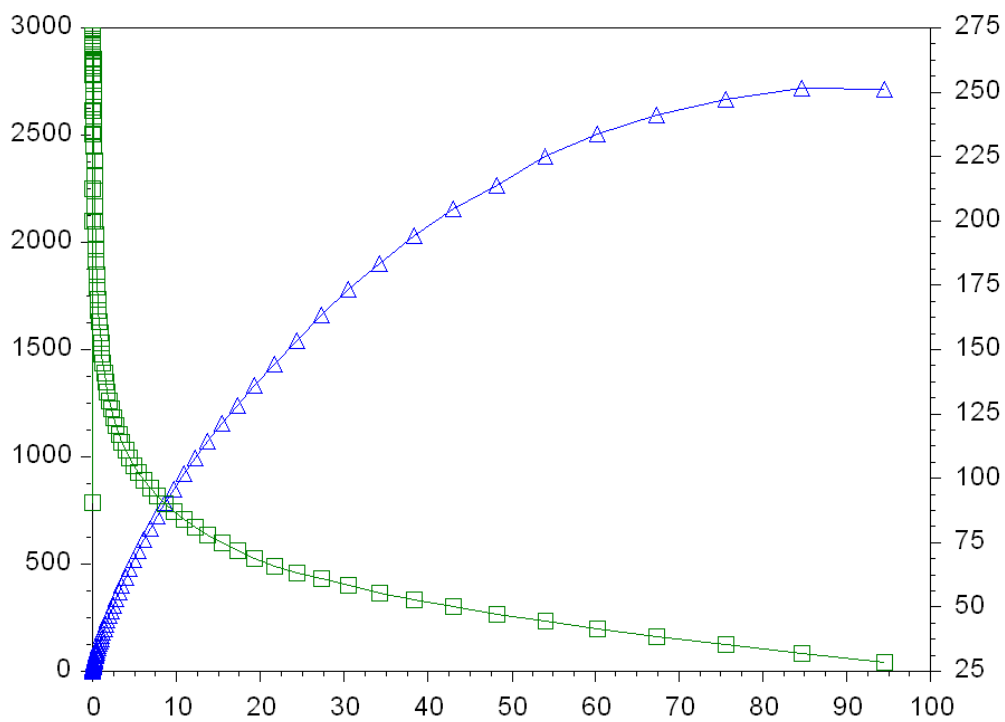


Figura AXII.4 – Curva de fluxo da Amostra LU_BAS1_E10.

Anexo XIII – Curvas oriundas dos testes oscilatórios para as amostras com diferentes diluições da Borracha BO_35_E em BAS1.

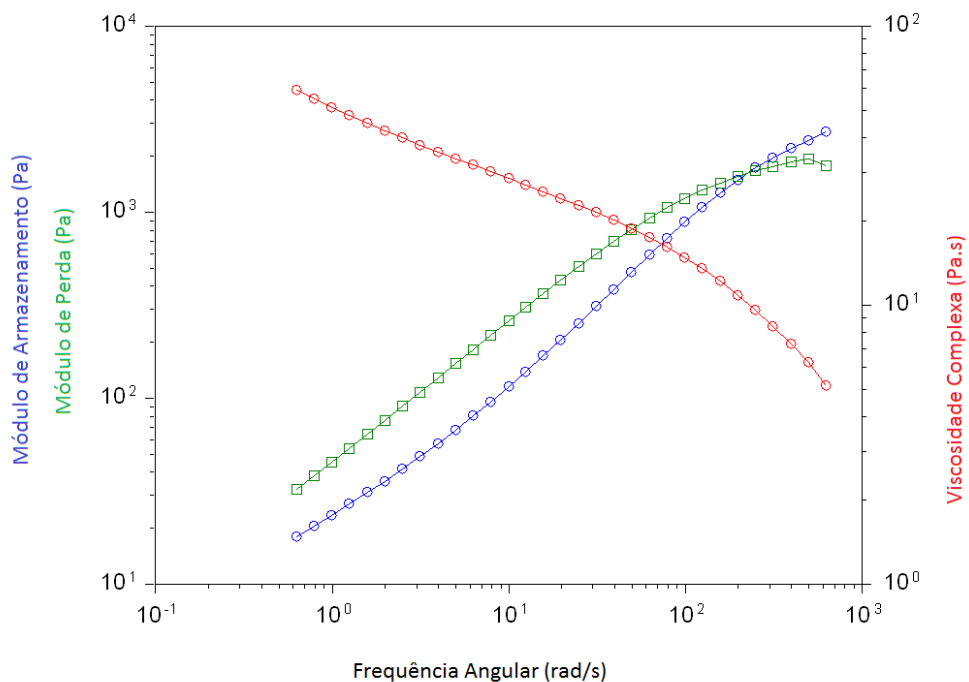


Figura AXIII.1 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E7.

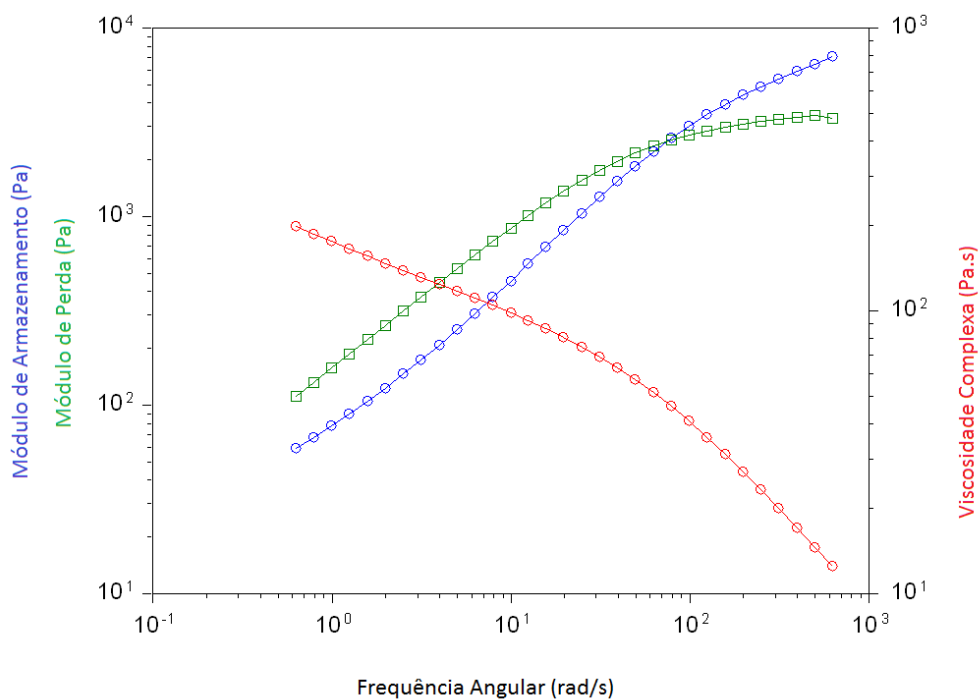


Figura AXIII.2 – Teste oscilatório da amostra LU_BAS1_E10.