



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IELENA EULÁLIA MATIAS CAVALCANTE

**ESTUDO CINÉTICO E REOLÓGICO DE GRAXAS
LUBRIFICANTES SUBMETIDAS À
DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA**



*João Pessoa – PB - Brasil
Agosto/2012*



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO CINÉTICO E REOLÓGICO DE GRAXAS LUBRIFICANTES SUBMETIDAS À DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA

IELENA EULÁLIA MATIAS CAVALCANTE*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal da
Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do título
de Mestre em Química, área de
concentração em Inorgânica.

**Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Prof^a. Dr^a. Lenilde Mérgia Ribeiro de Lima**

*João Pessoa – PB - Brasil
Agosto/2012*

C376e Cavalcante, Ielena Eulália Matias.

Estudo cinético e reológico de graxas lubrificantes submetidas à degradação térmica oxidativa / Ielena Eulália Matias Cavalcante.-- João Pessoa, 2012.

100f. : il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza, Lenilde Mergia Ribeiro de Lima

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

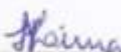
1. Química. 2. Graxa lubrificante. 3. Estudo cinético. 4.
Reologia. 5. Análise térmica.

“Estudo Cinético e Reológico de Graxas Lubrificantes Submetidas à Degradação Térmica Oxidativa”.

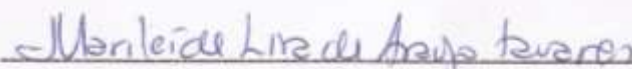
Dissertação de Mestrado de Ielena Eulália Matias Cavalcante aprovada pela banca examinadora em 17 de setembro de 2012:



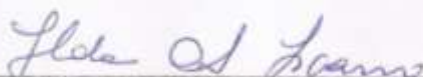
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Marileide Lira de Araújo Tavares
Examinadora



Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Examinadora

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Maria Helena e Marlinto (“mainha” e “painho”), pelo apoio, exemplo e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo equilíbrio, fidelidade, sabedoria, amparo e, acima de tudo, pela capacitação que me deu para enfrentar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Marlinto e Maria Helena, pelo exemplo, amor, dedicação, amizade e confiança a mim atribuídos.

Aos meus irmãos, que sempre me apoiaram na concretização das minhas aspirações.

Ao meu namorado Caio César e toda sua família, que sempre me apoiaram e acreditaram nos meus ideais.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Antônio Gouveia de Souza e Prof^a Dr^a Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, pela amizade, orientações, conselhos e por tornarem possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Raul Rosenhaim, pela confiança e orientações nos cálculos cinéticos e pela experiência compartilhada.

Aos professores Dr. Tomás Jefferson Alves de Mélo, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UFCG) e Eliton da Unidade de Engenharia de materiais (UFPB), que ampliaram meu conhecimento acerca das questões reológicas.

A todos do LACOM que contribuíram direta ou indiretamente para concretização desse trabalho. Em especial, agradeço à Engenheira Lúcia e Evaneide, pela atenção com minhas análises.

Ao Pesquisador Almir Sales, por ter me impulsionado nos momentos em que a dúvida prolongava o início para caminhada acadêmica.

Às ex-funcionárias Alony e Dona Lourdinha, pelo carinho e sinceridade nas palavras.

Aos amigos: Nataly, Marileide, Camyla, Welma, Emi, Vanderlucy, Abraão, Tiago, Verinha, Iago, Ítalo, Vidiane, Hévila, Geyse, Sarah, Clediana, Andréa, Augusto, Flavinha, Marcos, Edilson e Romero. Cada um contribuiu grandiosamente e sou MUITO grata a todos.

Aos dois companheiros que me acolheram no LACOM e foram peças fundamentais para meu desenvolvimento na jornada acadêmica: Anderson e Rebekita, por me receberem tão bem, pela amizade, por dividirem sorrisos e decepções.

Ao secretário da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno, pela amizade e agradável convivência.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

*"... Faça, erre, tente, falhe, lute.
Não jogue fora a extraordinária oportunidade de ter vivido.
Tendo consciência de que, cada homem foi feito para fazer história.
Que todo homem é um milagre e traz em si uma evolução.
Que é mais do que sexo ou dinheiro.
Você foi criado para construir pirâmides e versos,
para descobrir continentes e mundos.
E caminhar sempre com um saco de interrogações numa mão e
uma caixa de possibilidades na outra..."*

Nizan Guanaes

**Título: ESTUDO CINÉTICO E REOLÓGICO DE GRAXAS LUBRIFICANTES
SUBMETIDAS À DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA**

Autora: Ielena Eulália Matias Cavalcante

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a Dr^a Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

RESUMO

A lubrificação é de grande importância, pois permite que todos os sistemas que tenham algum movimento relativo funcionem de uma forma mais eficiente prolongando a vida útil do equipamento. Para certos tipos de lubrificação são utilizadas as graxas lubrificantes, que são constituídas de um óleo base e de um agente espessante. Normalmente elas são utilizadas em temperaturas elevadas, o que pode comprometer sua durabilidade e eficiência, visto que suas propriedades podem ser modificadas durante armazenamento e uso no equipamento. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo cinético de amostras submetidas à degradação térmica oxidativa, bem como determinar o comportamento reológico de graxas lubrificantes à base de sabão de lítio e de cálcio, com a finalidade de prever as características de fluxo do material. As amostras foram submetidas à análise na forma encontrada para venda (sem degradação) e após a degradação térmica, nas temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 24 e 48 horas, ainda foram utilizadas as temperaturas de 250 e 300°C, por um período de 06 e 12 horas. Através da espectroscopia na região do infravermelho observaram-se alterações nas absorções das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio, indicando que as amostras foram degradadas. O estudo reológico indicou o comportamento não Newtoniano para todas as graxas analisadas, sendo os maiores valores de viscosidade para graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio nas temperaturas de 250 e 300 °C. De acordo com o método de Coats-Redfern (CR), sob temperatura de 150 °C, nos diferentes tempos aplicados no estudo, tem-se a seguinte ordem de energia de ativação: graxa não degradada > degradada durante 24 horas > degradada durante 48 horas. Os valores de energia de ativação obtidos por meio da determinação dos parâmetros cinéticos não apresentaram boa concordância entre os diferentes métodos utilizados.

Palavras Chaves: Graxa Lubrificante, Reologia, Análise Térmica

**Title: KINETIC AND RHEOLOGIC STUDY OF LUBRICATING GREASES
SUBMITTED TO OXIDATIVE THERMAL DEGRADATION**

Author: Ielena Eulália Matias Cavalcante

Advisors: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a Dr^a Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

ABSTRACT

Lubrication is of great importance, because allows all the systems that have some relative movement to work in a more regular way. For certain lubrication types lubricating greases are used, that are constituted of a base oil and a thickness agent. Greases are usually used in high temperatures, what can commit its durability and efficiency, because its properties can be modified during its storage and use in the equipment. Thus, the present study aims to conduct a kinetic study of samples subjected to thermal oxidative degradation as well as determining the rheological behavior of lubricating greases based on lithium soap and calcium, in order to predict the flow characteristics of material. The samples were analyzed as found for sale (no degradation) and after thermal degradation at temperatures of 150, 170, 190 and 210 ° C for 24 to 48 hours, although the temperatures used were 250 and 300 ° C for a period of 06 to 12 hours. By analyzing the infrared spectral changes were observed in samples of lubricating grease based on calcium soap and lithium soap base, indicating that the samples were degraded. The rheological study showed non-Newtonian behavior for all greases analyzed, and the highest values of viscosity greases based calcium soap at temperatures of 250 and 300 ° C. According to the method of Coats-Redfern (CR) at a temperature of 150 ° C, applied at different times in the study, one has the following sequence of activation energy: not degraded grease> degraded for 24 hours> degraded during 48 hours. The values of activation energy obtained by the determination of kinetic parameters did not show good agreement between the different methods used

Keywords: Lubricating Greases, Rheology, Thermal Analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mecanismo da degradação de lubrificantes.....	30
Figura 3.2 - Modelo de Placa paralela.....	33
Figura 3.3 - Classificação Reológica dos Fluidos.....	34
Figura 3.4 - Curvas de escoamento para vários tipos de fluidos independentes do tempo.....	36
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas utilizadas para caracterização das graxas lubrificantes.....	44
Figura 4.2 – Sistema utilizado para degradação das graxas lubrificantes	45
Figura 5.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 24 horas.....	49
Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 48 horas.....	51
Figura 5.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação às temperaturas de 250 e 300°C durante 6 horas.....	52
Figura 5.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação às temperaturas de 250 e 300 °C durante 12 horas.....	53
Figura 5.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 24 horas.....	54
Figura 5.6 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 48 horas.....	55
Figura 5.7 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a temperaturas de 250 e 300°C, durante 6 horas.....	56

Figura 5.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a temperaturas de 250 e 300°C, durante 12 horas.....	57
Figura 5.9 – Viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando altas taxas de cisalhamento, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas.....	58
Figura 5.10 – Viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, considerando altas taxas de cisalhamento, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 6, 12, 24 e 48 horas.....	59
Figura 5.11 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 horas.....	60
Figura 5.12 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 48 horas.....	61
Figura 5.13 – Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento da graxa à base de sabão de lítio não degradada.....	62
Figura 5.14 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 1 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas.....	63
Figura 5.15 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 10 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas.....	64
Figura 5.16 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 100 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas.....	65
Figura 5.17 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 horas.....	66
Figura 5.18 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 48 horas.....	67

Figura 5.19 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 250 e 300°C, durante 6 e 12 horas.....	68
Figura 5.20 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para graxa à base de sabão de cálcio não degradada.....	69
Figura 5.21 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para a graxa lubrificante à base de sabão de lítio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	70
Figura 5.22 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	71
Figura 5.23 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	72
Figura 5.24 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	72
Figura 5.25 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	73
Figura 5.26 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 6 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.....	74
Figura 5.27 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	75
Figura 5.28 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 12 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.....	76
Figura 5.29 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	77

Figura 5.30 – Módulos de perda(G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.....	78
Figura 5.31 – Módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 12 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Diferentes constituintes de graxas lubrificantes.....	22
Tabela 3.2 – Principais normas utilizadas na caracterização de graxas lubrificantes.....	26
Tabela 3.3 – Classificação NLGI para graxas lubrificantes, em relação ao número de consistência.....	27
Tabela 4.1 Informações das graxas lubrificantes avaliadas.....	43
Tabela 5.1 – Parâmetros cinéticos da amostra não degradada à base de sabão de lítio, nas diferentes razões de aquecimento.....	80
Tabela 5.2 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 150 °C, durante 24 horas.....	81
Tabela 5.3 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 170 °C, durante 24 horas.....	81
Tabela 5.4 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 190 °C, durante 24 horas.....	82
Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 210 °C, durante 24 horas.....	83
Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 150 °C, durante 48 horas.....	83
Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 170 °C, durante 48 horas.....	84
Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 190 °C, durante 48 horas.....	85
Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 210 °C, durante 48 horas.....	85
Tabela 5.10 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 250 °C, durante 6 horas.....	87
Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 300 °C, durante 6 horas.....	87
Tabela 5.12 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 250 °C, durante 12 horas.....	88
Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 300 °C, durante 12 horas.....	89

Tabela 5.14 – Parâmetros cinéticos da amostra não degradada à base de sabão de cálcio, sob diferentes razões de aquecimento.....	90
Tabela 5.15 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 150 °C, durante de 24 horas.....	91
Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 170 °C, durante de 24 horas.....	91
Tabela 5.17 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 190 °C, durante de 24 horas.....	92
Tabela 5.18 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 210 °C, durante de 24 horas.....	93
Tabela 5.19 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 150 °C, durante de 48 horas.....	93
Tabela 5.20 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 170 °C, durante de 48 horas.....	94
Tabela 5.21 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 190 °C, durante de 48 horas.....	95
Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 210 °C, durante de 48 horas.....	95
Tabela 5.23 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas à 250 °C, durante 6 horas.....	96
Tabela 5.24 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 300 °C, durante 6 horas.....	97
Tabela 5.25 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 250 °C, durante 12 horas.....	97
Tabela 5.26 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 300 °C, durante 12 horas.....	98

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 A IMPORTÂNCIA DA LUBRIFICAÇÃO.....	19
3.2 LUBRIFICANTES.....	20
3.3 GRAXAS LUBRIFICANTES.....	21
3.3.1 GRAXAS DE CÁLCIO.....	24
3.3.2 GRAXAS DE LÍTIO	24
3.3.3 CARACTERÍSTICAS DA GRAXA.....	25
3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA	28
3.5 REOLOGIA.....	31
3.5.1 TIPOS DE FLUIDOS.....	34
3.5.2 VISCOELASTICIDADE	36
3.6 ESTUDO CINÉTICO.....	38
3.6.1 EQUAÇÕES CINÉTICAS.....	39
3.6.2 MÉTODO ISOTÉRMICO.....	41
3.6.3 MÉTODO NÃO ISOTÉRMICO	41
4 METODOLOGIA.....	43
4.1 MATERIAL.....	43
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA	44
4.4 CARACTERIZAÇÃO.....	45
4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	45
4.4.2 ESTUDO REOLÓGICO	46
4.4.2.1 MODO OSCILATÓRIO	46
4.4.2.2 MODO CONTÍNUO.....	46
4.4.3 ANÁLISE TÉRMICA.....	47
4.4.3.1 TERMOGRAVIMETRIA	47
4.4.3.2 PARÂMETROS CINÉTICOS.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	49
5.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	58

5.2.1 MODO CONTÍNUO.....	58
5.2.2 MODO OSCILATÓRIO	69
5.3 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE GRAXAS LUBRIFICANTES.....	79
6 CONCLUSÕES.....	100
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS	102

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os custos e a demanda de energia tiveram um aumento significativo e, para reduzir custos, práticas corretas de lubrificação devem ser adotadas. A Agência para informações sobre energia dos EUA concluiu que o consumo de energia pode aumentar em 44% no período de 2006 a 2030 (PERSPECTIVAS..., 2011). Para economia do processo, muitas vezes as práticas corretas de lubrificação bem como a qualidade de lubrificantes são ignoradas, os períodos de troca são estendidos ou mesmo adiados. Porém, escolher essa rota alternativa pode acabar resultando em aumento de gastos de manutenção e de energia.

Com o tempo as máquinas sofrem desgaste, necessitando de lubrificantes adequados para prolongar sua utilização. A lubrificação evita o contato direto entre as superfícies, sendo considerada uma forma primária de manutenção preventiva. A utilização do lubrificante reduz o atrito e o desgaste das partes envolvidas, melhora o rendimento dos equipamentos e ainda impede e/ou diminui as quebras dos componentes de máquinas, aumentando a vida útil e eficiência de trabalho dos equipamentos para produção (MARJORIE, 2011).

Os lubrificantes formam um filme fino de óleo evitando contatos metálicos diretos (RUPRECHT, 2011), sua função precípua é possibilitar que o movimento se faça com um mínimo de aquecimento, ruído e desgaste (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006). Uma característica bastante importante dos lubrificantes é o comportamento com o aumento da temperatura. Sendo assim, a escolha dos lubrificantes corretos deve ser feita para que se obtenha um processamento livre de problemas provenientes do atrito.

Graxa lubrificante pode ser considerada como um sistema coloidal que possui um sabão espessante em um óleo mineral ou sintético, se enquadrando no grupo dos materiais não Newtonianos (YONGGANG e JIE, 1998).

Para determinar com segurança a vida útil das graxas, são realizados estudos especiais que normalmente simulam as condições de uso reais desse material, já que suas propriedades podem ser modificadas durante seu armazenamento e uso no equipamento. É neste contexto que tem sido

necessário melhorar o desempenho das graxas para suas variadas aplicações. Em uma determinada condição de operação, é necessário o emprego de uma graxa com propriedades tais que permitam uma lubrificação eficiente (LIMA et al., 2007).

O estudo cinético realizado a partir de dados provenientes da análise térmica tem recebido significativa atenção desde a década de 1960 (BURNHAM et al., 2002). A Termogravimetria tem se mostrado um método efetivo na elucidação dos mecanismos de algumas reações, tais como decomposição térmica e desidratação (LIMA et al., 2007).

Assim como o estudo do comportamento térmico, a caracterização reológica tem se mostrado de fundamental importância na descrição do comportamento das graxas lubrificantes. De acordo com as definições reológicas, Dantas et al. (2004) afirmam que o comportamento reológico é um dos fatores importantes no estudo de produtos acabados, já que consiste em um estudo das modificações na forma e fluxo de um material, englobando diversas variantes. A utilização de diferentes técnicas, incluindo as termoanalíticas e reológicas, na avaliação do comportamento de graxas lubrificantes oxidadas tem tido avanços significativos, considerando a importância destes compostos para a vida útil de máquinas e equipamentos industriais, bem como partes de veículos automotores.

Na literatura são encontrados alguns estudos [COUSSEAU et al. (2012); LIMA et al. (2007); VENNER et al. (2012) e YEONG et al. (2004)] que evidenciam o interesse para o desenvolvimento e uma melhor utilização das graxas lubrificantes. Assim sendo, o presente trabalho tem o objetivo de realizar o estudo cinético de amostras de graxas lubrificantes submetidas à degradação térmica oxidativa, bem como sua caracterização reológica, com a finalidade de prever as características de fluxo do material.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar as propriedades de fluxo das graxas lubrificantes e determinar os parâmetros cinéticos desse material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o intuito de alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser atingidos:

- Submeter as amostras de graxa lubrificante à degradação térmica oxidativa, através de programas de temperatura (150, 170, 190, 210, 250 e 300 °C) e de tempo (24 e 48 h).
- Determinar os parâmetros cinéticos nas diferentes razões de aquecimento.
- Caracterizar reologicamente as graxas lubrificantes com o objetivo de prever as características de fluxo da graxa, visto que tratam-se de sistemas fluidos cujas propriedades são diretamente influenciadas pela presença de tensões de cisalhamento.
- Utilizar a espectroscopia de absorção do infravermelho para avaliar as possíveis mudanças nas amostras de graxas lubrificantes devido ao processo de degradação térmica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A IMPORTÂNCIA DA LUBRIFICAÇÃO

Quando duas superfícies movem-se entre si resultam em uma força contrária a esse movimento. Essa força é o atrito, que torna-se indesejável por dificultar o movimento e consumir energia motriz sem corresponder ao trabalho (CARRETEIRO, 2006). O atrito pode ser encontrado em qualquer tipo de movimento entre sólidos, líquidos ou gases. No caso de sólidos, o atrito pode ser definido como a resistência que se manifesta ao se movimentar um corpo sobre o outro.

A lubrificação é um processo que consiste da aplicação de um material entre duas superfícies, evitando o contato entre elas, sendo este processo diretamente ligado à redução do atrito.

Os equipamentos necessitam da lubrificação, pois possuem superfícies que se movem, deslizando, rolando, avançando ou retrocedendo. Quando ocorre o contato direto entre as superfícies, o atrito conduzirá a altas temperaturas entre as peças, ocasionando o desgaste no local. Assim, a interposição de um lubrificante entre essas superfícies previne ou reduz o contato direto entre elas. Sem lubrificação, grande parte das máquinas apresentaria problemas de uma forma prematura (PIRRO e WESSOL, 2001).

É aceito que mais de 60% de todas as falhas mecânicas estão diretamente relacionadas a práticas de lubrificação insuficientes ou impróprias (BANNISTER, 1996).

A lubrificação industrial aparece como uma forma primitiva de manutenção preventiva que, quando administrada de forma correta, aumenta a disponibilidade das máquinas, definindo-se assim como uma ferramenta eficaz na diminuição de custos e aumento de produtividade nas indústrias (MOBLEY et al., 2008).

Uma das principais consequências de uma gestão inadequada de lubrificação é o aumento do consumo de energia e perda de eficiência do

maquinário, pois antes dos componentes do equipamento falharem, força de atrito excessiva surge entre eles, o que acarreta sobrecarga em equipamentos elétricos, como bombas e motores (MANG e DRESEL, 2007).

3.2 LUBRIFICANTES

Lubrificante é um material de fácil deformação que apresenta ligações secundárias fracas. É um fluido utilizado para diminuir a fricção entre as partes sólidas criando uma camada impermeável, reduzindo o aquecimento e evitando que aquelas em movimento provoquem atrito ou se desgastem (LIMA, 2009).

O material lubrificante é caracterizado por possuir uma tensão de cisalhamento menor que a dos materiais das superfícies envolvidas e sua utilização resulta em um afastamento entre elas. Nos casos em que a espessura da camada lubrificante não é capaz de evitar o contato entre as partes móveis, ainda ocorre a proteção, visto que suas moléculas podem ser adsorvidas pelas superfícies fazendo com que não aconteça o desgaste acentuado (HUTCHINGS, 1992).

Com a crescente evolução tecnológica, os equipamentos modernos trabalham sob condições severas de carga, velocidade e temperatura, exigindo lubrificantes de grande qualidade que favoreçam os mecanismos submetidos às diferentes condições de trabalho.

A qualidade de um lubrificante é comprovada somente após aplicação e avaliação de seu desempenho em serviço, o qual está relacionado à composição química do lubrificante, resultante do petróleo bruto, do refino dos aditivos e do balanceamento da formulação (CARRETEIRO, 2006).

A vida útil do lubrificante é limitada por fatores externos que influenciam diretamente seu desempenho, afetando sua estabilidade. Esses fatores podem ser: temperatura, oxidação, contaminação com água, fragmentos de combustível e ácidos corrosivos (BORIN e POPPI, 2004).

Para obtenção de um processamento livre de problemas, deve-se escolher o lubrificante adequado e com isso minimizar os efeitos do atrito. Porém, essa escolha requer alguns cuidados e vários fatores devem ser considerados em relação à formulação desejada, à composição química,

polaridade, compatibilidade e interações com outros aditivos (ou até outros lubrificantes) (RUPRECHT, 2011).

O controle de qualidade de um lubrificante é de fundamental importância para a preservação da longevidade e desempenho das máquinas industriais, automóveis e equipamentos que dependem de fluidos hidráulicos (BORIN e POPPI, 2004).

Segundo Ruprecht (2011), os lubrificantes estão divididos em diferentes categorias, sendo que muitos deles possuem cadeias carbônicas longas apolares com um grupo funcional polar. Os estearatos metálicos representam a classe mais usada de lubrificantes.

Existem alguns pontos em que os óleos não seriam eficazes, por sua tendência natural de escorrer, por mais viscosos que eles sejam. Assim, são empregadas as graxas lubrificantes. As mesmas também são utilizadas quando é necessário formar um selo protetor evitando, desta forma, a entrada de contaminantes, como no caso de rolamentos (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

3.3 GRAXAS LUBRIFICANTES

A American Society for Testing and Materials (ASTM) de nº 288 define graxa lubrificante como um produto de sólido a semifluido proveniente da dispersão de um agente espessante em um líquido lubrificante.

Os agentes espessantes conferem certas características às graxas, sendo os mais utilizados aqueles à base de cálcio, lítio, alumínio, sódio e bário. Estes metais são adicionados para que a graxa obtenha a consistência desejada, e evitam a penetração de contaminantes tais como partículas sólidas e água, sem que haja uma redução significativa das propriedades lubrificantes (SANCHEZ et al ., 2011).

As graxas que utilizam espessante à base de metais são as mais amplamente utilizadas na indústria por possuírem bom desempenho, baixo custo e facilidade de manuseio (CZARNY, 1995).

Normalmente quase toda graxa amolece em serviço, mas recupera sua consistência original quando deixada em repouso. Alguns dos principais

constituintes das graxas lubrificantes estão apresentados na Tabela 3.1 (COUSSEAU, 2009).

Tabela 3.1 – Diferentes constituintes de graxas lubrificantes.

ÓLEOS BASE	ESPESSANTE	ADITIVOS
Óleos minerais	Sabão de sódio	Anti-oxidantes
Óleos sintetizados	Sabão de cálcio	Agentes Anti-desgaste
Óleos vegetais	Sabão de lítio	Agentes de Extrema Pressão (EP)
Ésteres orgânicos	Sabão de alumínio	Inibidores de corrosão
Ésteres fosfatados	Complexos de sódio	Melhoradores do Índice de Viscosidade
Polialfaolefinas	Complexos de cálcio	
Poliglicóis	Complexos de lítio	
Silicones fluoretados	Complexos de alumínio	
Silicones clorotados	Complexos de bário	
Álcoois Perfluoroalquil	Carbono/grafite	
	Poliuréia	
	Polietileno	

Fonte: COUSSEAU, 2009.

Geralmente o óleo base constitui cerca de 90% da graxa lubrificante, porém as proporções de sabão e óleo podem variar conforme a consistência desejada para obtenção do produto final. As características de desempenho de uma graxa irão depender do sabão, do método de fabricação e dos aditivos, bem como do líquido lubrificante utilizado (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

As graxas apresentam vantagens quando relacionadas aos óleos lubrificantes, pois possuem maior resistência às cargas, maior amortecimento das vibrações, volatilidade mais baixa, menor tendência para resultar fugas e melhor capacidade como vedante (CAUSSEAU, 2009).

Existem casos nos quais podem ser utilizados outros tipos de espessantes, tais como argilas modificadas (bentonita), aerogel de sílica, tintas, pigmentos, negro de fumo, fibras, gomas, resinas, sais orgânicos e inorgânicos, que proporcionam a fabricação de pastas com características de graxas lubrificantes (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

As graxas são classificadas dependendo de diversas características. Uma propriedade significativa é o “ponto de gota” (temperatura na qual a graxa torna-se líquida novamente). O “regime de purga” mede a velocidade na qual o óleo tende a se separar. A “estabilidade de cisalhamento”, determinada pela observação da variação do regime de penetração à medida que a graxa é agitada por um pistão em movimento, é uma maneira de medir a vida útil de uma graxa (NAILEN, 2002).

As graxas apresentam importantes propriedades funcionais, tais como a capacidade de fluir sob forças externas, susceptibilidade térmica e estabilidade mecânica, as quais são dependentes da natureza dos seus componentes e presença de alguns aditivos para melhorar seu desempenho (MAS e MAGNIN, 1994).

Nas graxas lubrificantes ocorre a formação de fibras devido à incorporação do espessante, que proporciona a sua consistência pastosa, resultando uma estrutura entrelaçada, que retém o óleo e confere a estrutura desejada para o produto final. É justamente o agente espessante que irá conferir às graxas características distintas de ponto de gota, estrutura, comportamento em relação à água e às temperaturas. A formação da película lubrificante se dá por polaridade, sendo o sabão éster metálico de um ácido graxo também um lubrificante. Os sabões metálicos mais comuns utilizados para fornecer consistência aos óleos são os de cálcio, sódio, alumínio e lítio. Muitas vezes há interesse em se preparar graxas de base mista que associam algumas das vantagens dos seus sabões. Como exemplo tem-se as graxas de sódio/cálcio, sódio/alumínio e cálcio/lítio (ZAMBONI, 2011).

O tipo do sabão utilizado confere à graxa características importantes, como a resistência à água e à temperatura. Sabões de ácidos graxos de lítio, cálcio, alumínio, sódio e bário são utilizados como espessante. Esse componente é adicionado para conferir consistência às graxas, evitando a perda de lubrificante sob condições de operação e evitando a penetração de contaminantes (COUSSEAU et al., 2012).

3.3.1 Graxas de Cálcio

As graxas de cálcio são produtos dos mais antigos disponíveis no mercado. Normalmente são fabricadas através da reação da cal hidratada de ácidos graxos de sebo, na presença de óleo mineral. Geralmente são suaves e apresentam textura amanteigada, apresentam excelente resistência à água, estabilidade mecânica e são consideradas de fácil aplicação. São normalmente estáveis com 1 a 3% de água e não são solúveis em água (LIMA, 2009).

São utilizadas em áreas onde as temperaturas não influenciam a quebra da sua estrutura molecular, nas indústrias automotivas e agrícolas, principalmente junto à indústria do aço que utiliza equipamentos rotativos. São recomendadas para instalações expostas à água, tais como seção úmida de máquinas de fabricação de papel. Proporcionam boa proteção contra água salina e podem ser utilizadas com segurança em ambientes marinhos (LUBRIFICAÇÃO..., 2011).

Para melhorar as características das graxas de cálcio são utilizados aditivos, tais como o grafite, para uso em equipamentos com extrema pressão, para a lubrificação de chassis, engraxamento de carros, bombas de água entre outras utilizações.

3.3.2 Graxas de Lítio

São graxas que apresentam valor mais elevado como um lubrificante de multiuso e de custo razoavelmente barato, sendo o sabão de lítio o agente espessante mais amplamente utilizado (MARTIN AFONSO et al., 2011).

Possuem textura amanteigada quando misturadas com 12-hidróxi-estearatos e agentes complexantes, melhorando suas características de trabalho. A vantagem da graxa de lítio é a sua enorme capacidade de evitar o desgaste a um custo inferior.

Apresentam estabilidade em temperatura elevada, são desprezivelmente solúveis em água, sendo empregadas em aplicações úmidas quando a temperatura for alta para utilizar a graxa de cálcio. Logo, possuem muitas das vantagens das graxas à base de sabão de cálcio, mas praticamente nenhuma

das desvantagens. Sua capacidade de aderir às superfícies metálicas é boa (LUBRIFICAÇÃO..., 2011).

3.3.3 Características das Graxas

As graxas lubrificantes apresentam suas propriedades físicas em uma posição intermediária entre as dos óleos e lubrificantes sólidos. Elas possuem as vantagens de ambos, porém sua natureza e características reológicas são diferentes quando comparadas com qualquer líquido mineral ou óleo sintético e sólidos lubrificantes, tais como grafite e dissulfeto de molibdênio (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Em condições de trabalho distintas, as graxas conseguem manter sua forma sólida sem escoar, mesmo quando aplicadas em superfícies verticais. Porém, quando estão em serviço alcançam um determinado ponto crítico, que está acima do “ponto de ruptura” da graxa e, com isso, começa a fluir como um óleo lubrificante (YEONG et al., 2004).

Para os óleos lubrificantes, os cálculos hidrodinâmicos podem ser aplicados, já para as graxas o mesmo não ocorre, limitando a previsão da espessura do filme elastohidrodinâmico obtido. O aumento das dificuldades resulta no deficiente conhecimento do mecanismo de lubrificação e na complexidade das propriedades reológicas da graxa (YONGGANG e JIE, 1998).

As graxas devem possuir boa adesividade e resistência ao trabalho, além de suportarem bem ao calor e à ação da água e umidade. Algumas possuem propriedades específicas, as quais resolvem problemas de lubrificação sem corrosão, mesmo em presença de água (RUPRECHT, 2011). Apresentam testes específicos de laboratório para determinar suas características e avaliar sua qualidade. Alguns ensaios se referem às características físico-químicas, tais como a penetração, que é utilizada para definir a consistência do produto e diferenciar o mais espesso do mais macio; ensaios que se referem ao desempenho, relacionados com situações de campo como, por exemplo, os ensaios que medem a capacidade de a graxa

proteger o equipamento contra a corrosão (LÁZARO, 2010). Estas características podem ser avaliadas por ensaios normalizados pela ASTM e Deutsches Institut für Normung (DIN). A Tabela 3.2 evidencia os principais ensaios.

Tabela 3.2 – Principais normas utilizadas na caracterização de graxas lubrificantes.

ASTM	ENSAIOS
ASTM D-566/ASTM D-2265	Ponto de Gota
ASTM D-1742	Separação do óleo
ASTMD-942	Resistência à oxidação
ASTMD-1743/ASTMD-6138	Proteção contra corrosão
ASTMD-4049	Resistência à lavagem por água

Fonte: Registrada pela autora

Conforme CARRETEIRO e BELMIRO (2006), as graxas apresentam vantagens em diferentes aplicações, a saber:

a) Em mancais de rolamento:

- Boa retenção
- Lubrificação instantânea na partida
- Mínimo vazamento
- Permite uso de mancais selados
- Elimina contaminação
- Permite operação em várias posições
- Requer aplicações menos frequentes
- Baixo consumo

b) Em mancais de deslizamento:

- Boa retenção
- Resiste ao choque
- Permanece onde necessário nas partidas e operações intermitentes

c) Em engrenagens:

- Boa retenção, principalmente em engrenagens abertas
- Resiste à ação de remoção proveniente da força centrífuga
- Resiste à pressão de carga

Segundo Zamboni (2011), no Brasil não existe uma classificação ou especificação para graxas, sendo o padrão de qualidade fundamentado na classificação National Lubricating Grease Institute (NLGI). Esta classificação tem por base a penetração trabalhada, designando diferentes consistências para os materiais lubrificantes avaliados. A Tabela 3.3 refere-se à classificação NLGI, identificando as graxas por um número crescente de acordo com sua consistência.

Tabela 3.3 – Classificação NLGI para graxas lubrificantes, em relação ao número de consistência.

Número de Consistência NLGI	Penetração ASTM D-217 trabalhada a 25 °C (em mm)
0	355-385
1	310-340
2	265-295
3	220-250
4	175-205
5	130-160
6	85-115

Fonte: CARRETEIRO e BELMIRO, 2006.

A escolha do agente espessante, do óleo e dos processos de fabricação associam em uma graxa todas as características desejadas, porém as características das graxas podem ser melhoradas com a inserção de aditivos na sua composição. Estes são utilizados para aumentar, diminuir ou eliminar determinadas propriedades das substâncias. Óleos lubrificantes e graxas possuem finalidades similares quando são relacionadas à incorporação de aditivos. Uma grande variedade de aditivos é utilizada para melhorar as propriedades de serviço de graxas lubrificantes. Esses aditivos modificam a energia interfacial entre o óleo de base e das partículas do agente espessante,

sendo que sua eficácia depende da sua natureza e da fração volumétrica (MARTIN AFONSO et al., 2011).

Inibidores de oxidação, como certas aminas complexas, são empregados em especial para graxas que possuem uma lubrificação permanente em mancais de rolamentos. Também são utilizados os agentes de extrema pressão, sendo os compostos clorados ou fosforizados, óleos, ésteres ou gorduras sulfurizados, sabões de chumbo e bismuto e dialquilditiofosfato de zinco. A adição de látex líquido ou polímeros lineares de alto peso molecular, como o poliisobutileno, pode ser utilizado para incrementar a adesividade das graxas (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Os lubrificantes, quando são submetidos a altas temperaturas ou longos períodos de utilização, tendem a sofrer oxidação, sendo a sua degradação sob condições de operação um problema que envolve significativas perdas econômicas (CANN, 2006). Desta forma, uma característica bastante importante de graxas lubrificantes é seu comportamento com o aumento da temperatura, uma vez que elas são usadas em diferentes condições térmicas e altas pressões.

As propriedades dos lubrificantes são diminuídas, especialmente quando o mesmo é usado a altas temperaturas, comprometendo a sua durabilidade (KARACAN et al., 1999). Os óleos minerais fazem parte da composição das graxas lubrificantes e, quando eles são submetidos a longos períodos de armazenamento e expostos ao ar e calor, são susceptíveis ao processo de oxidação, desfavorecendo sua qualidade.

A estabilidade oxidativa de uma amostra é um parâmetro de sua qualidade, estando relacionada ao tempo e às condições de armazenamento (KNOTHE et al., 2006). Pode ser definida como a resistência da amostra à oxidação, sendo expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medida e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação dos produtos da oxidação (ANTONIASSI, 2001). Essa estabilidade não depende apenas da composição química do produto, também demonstra a qualidade da

matéria prima, das condições a que foi submetido o material durante o processamento e da forma como foi estocada (HILL, 1994).

No processo de oxidação, as moléculas de lubrificantes podem ser quebradas, ocasionando a falha do lubrificante e o desgaste das partes sólidas que estão em contato, alterando as superfícies metálicas (HAGLUND e ENGHAG, 1996).

Estudos têm mostrado que as graxas sofrem deterioração química e física durante uso (CANN et al., 2001). As mudanças químicas estão associadas principalmente à oxidação do óleo base e perda dos aditivos antioxidantes. Logo, há um aumento de produtos oriundos da oxidação. As mudanças físicas estão relacionadas a um aumento da separação do óleo base e perda da estrutura do espessante. Esta perda é devida à evaporação dos produtos, sendo identificada como o fator predominante para controlar o desempenho de graxas lubrificantes em testes de rolamentos (KOMATSUZAKI et al., 2000).

Com o aumento da temperatura ocorre a decomposição térmica do material através da cisão das ligações C-C, tem-se o aumento das reações de degradação e produtos insolúveis no óleo começam a aparecer, afetando a vida útil do lubrificante (KARACAN et al., 1999).

As propriedades oxidativas dos lubrificantes devem ser conhecidas para que se possa determinar a estabilidade térmica sob longos períodos destes materiais. Estas propriedades são avaliadas experimentalmente para prever o tempo de vida útil do lubrificante utilizado sob altas temperaturas.

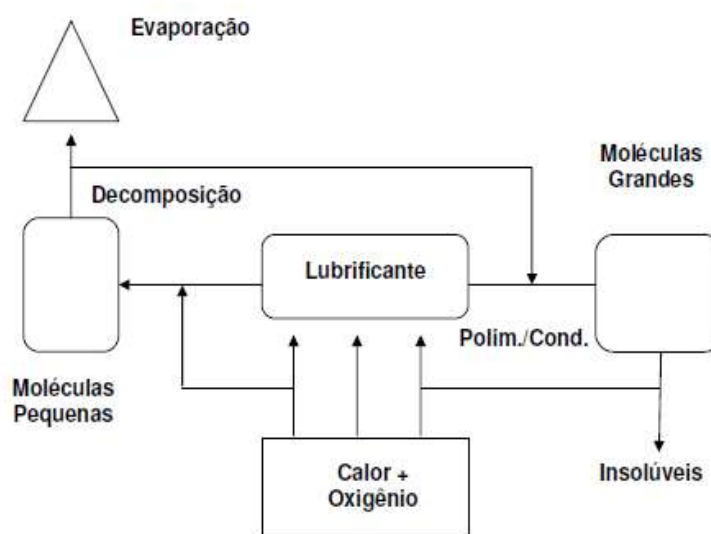
O lubrificante que apresentar grande resistência à lubrificação apresentará menor tendência a formar depósitos e produtos corrosivos na graxa. Estudos mostram a influência da composição molecular do óleo base nas propriedades físicas e químicas, afetando sua estabilidade oxidativa (SHARMA e STIPANOVIC, 2003). Estes estudos relatam que óleos com elevada quantidade de aromáticos e polinucleares e espécies que contêm algum teor de enxofre e nitrogênio exibem uma oxidação mais rápida.

Quando o oxigênio está no sistema de lubrificação, moléculas serão oxidadas pela baixa energia de ativação necessária. Do contrário, com a carência de oxigênio no sistema, ocorre a decomposição térmica (pirólise).

Esta reação origina produtos menos densos que são mais fáceis de serem volatilizados, e os produtos mais pesados são formados via reações de polimerização e condensação, normalmente diminuindo a eficiência do lubrificante, constituindo uma fração insolúvel (KARACAN et al., 1999).

Os métodos de estabilidade oxidativa acelerada mostram valores que desviam dos resultados reais. A grande dificuldade destas análises é a falha de correlação muitas vezes observada entre os diferentes métodos devido aos indicadores usados na avaliação do grau de oxidação (absorção de oxigênio, teor de peróxidos e aparecimento de produtos secundários), os quais não refletem o mesmo estado de evolução do processo oxidativo. Assim, o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem (FRANKEL, 1993). O mecanismo da degradação de lubrificante (KARACAN et al., 1999) está esquematizado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Mecanismo da degradação de lubrificantes



Fonte: KARACAN et al., 1999.

Atualmente, são aplicados métodos específicos para determinação da estabilidade térmica de lubrificantes, tais como Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) (PEREZ, 2000). A termogravimetria (TG) revela informações acerca das perdas de massa devido à evaporação ou à formação de componentes voláteis, sendo os resultados

das taxas de reações baseados na derivada dessas perdas (HAGLUND e ENGHAG, 1996).

Nos últimos anos, a utilização de técnicas termoanalíticas vem aumentando significativamente em versatilidade e sofisticação, com sistemas automatizados, controle absoluto de tensões aplicadas e melhor resposta nas medidas da temperatura. Assim, os estudos dos processos de decomposição térmica de produtos na área de derivados do petróleo tiveram um crescimento considerável (SANTOS et al., 2005).

Outra característica de grande importância das graxas lubrificantes é seu comportamento reológico, uma vez que esta ciência irá fornecer informações necessárias para averiguar as modificações, em regime de serviço, da consistência do produto.

3.5 REOLOGIA

A reologia é uma ciência que estuda como a matéria se deforma, ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas, mostrando a resposta de um material sob aplicação de uma tensão ou deformação (TOLEDO, 1991). A origem do nome vem dos radicais gregos *rheos* (fluir) e *logos* (estudo), representando um ramo da física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis (MACHADO, 2002). Sua função é avaliar a força necessária para originar uma deformação ou escoamento em um corpo ou, demonstrar a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um dado sistema de forças em um material. Essas forças podem ser de compressão, tração ou cisalhamento (CASTRO, 2007).

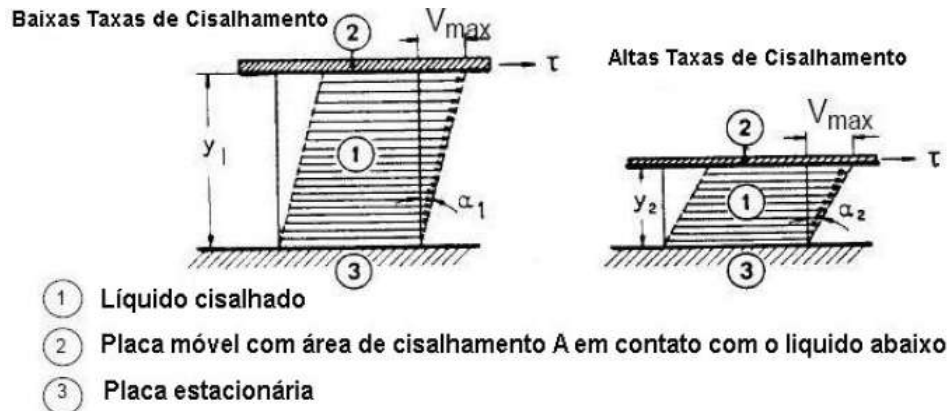
Os parâmetros principais para os esclarecimentos reológicos são: tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e tempo (BANFILL, 1991). Grande parte dos líquidos apresenta um comportamento reológico que os classifica em uma região entre sólidos e líquidos: eles são viscosos e elásticos, podendo ser chamados de viscoelásticos. Sólidos podem sofrer tensão, como a cisalhante, por exemplo, enquanto a água pode somente ser cisalhada (SCHRAMM, 2006).

A reologia considera dois tipos de materiais ideais: o sólido elástico e o líquido viscoso. O sólido elástico apresenta forma definida que, quando submetido a deformações, retorna à sua forma e dimensões originais após a retirada dessa tensão. Já o líquido viscoso não possui forma definida e escoamento de forma irreversível com a aplicação de uma força externa (TONELI et al., 2005). Para os líquidos, a propriedade de maior interesse é a viscosidade; já nos sólidos, a elasticidade é a mais importante.

A viscosidade representa a resistência de um fluido a qualquer mudança irreversível de seus componentes, ela depende da natureza físico-química do material, da temperatura, da pressão, da taxa de cisalhamento e do tempo (CASTRO, 2007). Segundo Carreteiro (1989), é um dos parâmetros físicos principais a ser determinado nos óleos lubrificantes, já que determina características como fluidez, fluxo de calor e capacidade de carregamento de carga.

Os parâmetros que estão envolvidos no fluxo são fundamentais para determinar a medida da viscosidade nos líquidos. Isaac Newton (1687) foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de um fluido ideal. Newton considerou o modelo de placas paralelas, mostrado na Figura 3.2. Aplicando-se uma força tangencial (F) sobre a placa superior, considerando fixa a inferior, o fluido percorre uma trajetória paralela às placas com velocidade constante. Porém, a velocidade do fluido varia em diferentes distâncias, junto à placa superior, e iguala-se a zero, junto à placa inferior (SCHARAMM, 2000).

Figura 3.2 – Modelo de Placa paralela



Fonte: SCHRAMM, 2006.

De acordo com Machado (2002), a tensão de cisalhamento (τ) representa a força (F) por unidade de área cisalhante (A) necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento é quem solicita esta tensão, podendo ser expressa pela Equação 1.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

A taxa de cisalhamento (γ) representa o deslocamento relativo das partículas ou planos de fluido. Relacionando as distâncias entre eles, a Equação 2 representa esta taxa.

$$\gamma = \frac{\Delta V}{\Delta Y} \quad (2)$$

A relação diretamente proporcional entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é definida como viscosidade (μ). A Equação 3 representa essa relação.

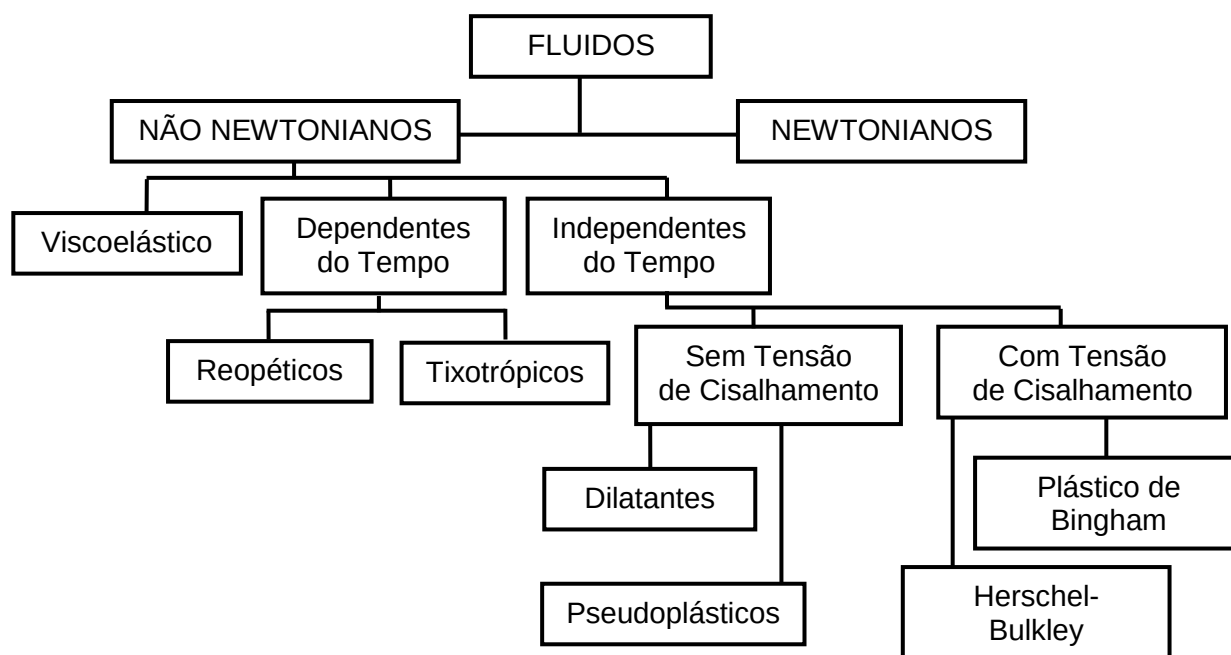
$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3)$$

3.5.1 Tipos de Fluidos

A Lei de Newton para a viscosidade se restringe a um determinado número de fluidos. Entretanto, existem materiais que, sob escoamento, apresentam comportamento distinto do previsto por Newton.

Segundo Steffe (1996) *apud* Karwowski (2012), os fluidos podem se classificar de acordo com as suas características reológicas e podem ser divididos em duas categorias: Newtonianos e não Newtonianos. Uma classificação do comportamento reológico de fluidos pode ser visualizada na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Classificação Reológica dos Fluidos



Fonte: STEFFE (1996) *apud* KARWOWSKI (2012).

Podem-se considerar os fluidos Newtonianos como aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, sem depender dos valores iniciais (CASTRO, 2001). A Equação 4 é a representação matemática do comportamento reológico dos fluidos Newtonianos (TONELI *et al.*, 2005).

$$\tau = \mu(\gamma) \quad (4)$$

Em que:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

μ = viscosidade absoluta (Pa.s)

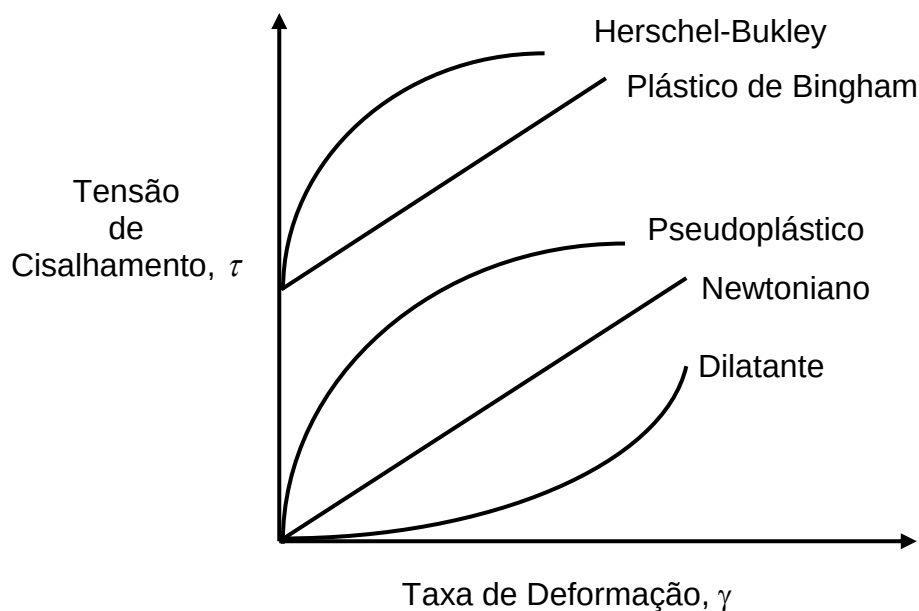
γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

Os materiais não Newtonianos apresentam variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento e com o tempo, sendo o coeficiente de viscosidade (μ) chamado de viscosidade aparente (η). Conforme COUSSEAU (2009) e CARRETEIRO e BELMIRO (2006), os fluxos das graxas lubrificantes são não Newtonianos. A viscosidade varia com a taxa de deformação aplicada, com a pressão e com a temperatura.

Como os fluxos das graxas não são newtonianos, a relação entre a tensão de cisalhamento e o grau de cisalhamento (gradiente de velocidade) é denominada viscosidade aparente (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Machado (2002) considera a viscosidade aparente válida para uma taxa de cisalhamento determinada, ou seja, sempre que for citada, deve apresentar-se associada com a taxa de cisalhamento correspondente. A classificação dos materiais não Newtonianos os divide em dois grupos, dependentes do tempo e independentes do tempo, sendo os independentes divididos em dilatantes, pseudoplásticos, plásticos de Bingham e Herschel-Bulkley. Os materiais não Newtonianos dependentes do tempo apresentam-se do tipo tixotrópico e reopéticos (EGAWA, 2007). A Figura 3.4 representa as classificações citadas anteriormente.

Figura 3.4 – Curvas de escoamento para vários tipos de fluidos independentes do tempo.



Fonte: MARINCH E PASSON, 1987.

3.5.2 Viscoelasticidade

Materiais viscoelásticos são fluidos não Newtonianos, tendo propriedades deformacionais tanto elásticas quanto viscosas. Ao se tensionar uma substância viscoelástica, a reação da mesma é uma combinação de escoamento de um fluido normal viscoso e uma deformação elástica ou sólido-elástica. A velocidade total de deslocamento para fluidos viscoelásticos é soma das velocidades de escoamento e de deformação elástica. O resultado final depende da velocidade de aplicação e da tensão de cisalhamento (MARINCH e PASSON, 1987).

São fluidos que possuem características de líquidos viscosos com propriedades elásticas e de sólidos com propriedades viscosas, ou seja, possuem propriedades elásticas e viscosas acopladas. Praticamente todos os materiais podem apresentar propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo, dependendo somente do tempo de relaxação (GONÇALVES, 2010).

A boa fluidez deve ser assegurada em um óleo lubrificante sendo indicada pelo valor da viscosidade e do índice de viscosidade. Já nas graxas o mais importante é garantir a sua presença e adesão ao componente a lubrificar. Logo, a reologia revela-se importante quando se pretende averiguar o comportamento mecânico e as propriedades de corpos que foram submetidos a deformações (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido: líquido ou gás) provenientes de uma tensão. Graxas lubrificantes mostram um comportamento intermediário entre esses dois extremos, apresentando tanto características viscosas como elásticas, sendo denominadas como viscoelásticas. (COUSSEAU, 2009).

Aparelhos que medem propriedades viscoelásticas de sólidos, semissólidos e fluidos são chamados de reômetros; os instrumentos que são limitados em seu uso para medir o comportamento de fluxo viscoso de fluidos são conhecidos como viscosímetros (SCHARAAM, 2000). A investigação do âmbito completo do comportamento viscoelástico requer o uso de reômetros tecnicamente muito mais sofisticados em relação a um viscosímetro mais simples.

NUNEZ et al. (2012) realizaram estudos envolvendo novas formulações de graxas lubrificantes biodegradáveis, contendo pasta de celulose e o seu derivado metilado como agente espessante. Os parâmetros viscoelásticos mostraram-se positivos para utilização desses novos produtos como lubrificantes.

Os parâmetros reológicos também foram utilizados por SANCHEZ et al. (2011) para estudar a microscopia de força atômica de graxas comerciais relacionadas com a viscosidade das amostras com diferentes concentrações de espessantes.

Outro fator de grande importância nas pesquisas dos materiais lubrificantes é o conhecimento do comportamento térmico diante de diferentes condições. Assim, a determinação dos parâmetros cinéticos é fundamental para o desempenho e compreensão do mecanismo do material através de previsões matemáticas e modelos numéricos, devido à conjunção de fatores como transferência de calor, transferência de massa, fenômenos de reações químicas e estabilidade térmica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

3.6 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético realizado a partir de dados provenientes da análise térmica tem recebido significativa atenção desde a década de 1960 (BURNHAM et al., 2002).

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química, de um material, em função da temperatura e/ou tempo. Apresenta muitas vantagens, dentre elas a possibilidade da utilização de uma pequena quantidade de amostra para realização dos ensaios, variedades de resultados em um único gráfico, geralmente não há necessidade de preparo químico de amostra e apresenta aplicações em diversas áreas, tais como: catálise, alimentos, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, vidros, polímeros, dentre outras (WENDLANT, 1986).

Entre as técnicas termoanalíticas, uma das mais utilizadas é a termogravimetria (TG), em que a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, podendo ser utilizada para avaliar a qualidade e fornecer informações sobre estabilidade térmica, mecanismo de reação e parâmetros cinéticos, sendo extremamente importantes para o desempenho e compreensão do mecanismo do material (KARAKAN, 1999).

Os parâmetros mais importantes da termogravimetria (TG) são temperatura de decomposição inicial, temperatura máxima de conversão e temperatura de decomposição final (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A termogravimetria tem sido encontrada na literatura aplicada na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, polímeros e óleos de aviação [SHARMA e STIPANOVIC (2003); GAMELIN et al. (2002); RIGA et al. (1998) e ZEMAN et al. (1993)].

Santos (2005) utilizou os parâmetros cinéticos sobre a degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos minerais usando o modo isotérmico e não isotérmico. Neste estudo, os resultados cinéticos foram satisfatórios, apresentando boa correlação entre os modos aplicados.

Lima (2009) utilizou a termogravimetria para estudar o comportamento térmico das graxas lubrificantes, relacionado à sua degradação térmica. Os resultados mostraram pequenas modificações na temperatura de início de decomposição das amostras degradadas com relação às não degradadas.

Vale ressaltar que existem poucos trabalhos a respeito da cinética de decomposição de materiais lubrificantes, especificamente para as graxas lubrificantes.

3.6.1 Equações Cinéticas

Usualmente, a determinação do modelo cinético de uma determinada reação é realizada com o ajuste de algumas equações, com o auxílio de programas. A escolha do melhor modelo cinético é baseada no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo de 1,0 e na presença do menor desvio padrão. As curvas adquiridas para o modelo com o melhor ajuste aos dados experimentais são utilizadas para o cálculo dos parâmetros cinéticos (DANTAS, 2006).

A equação de velocidade é descrita pela equação 6.

$$V = K f(C) \quad (6)$$

A velocidade específica (k) é função da temperatura e é dada pela equação de Arrhenius. A constante cinética de uma reação obedece à equação de Arrhenius:

$$K(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

Em que:

E = Energia de ativação

A = Fator pré-exponencial

R = Constante universal dos gases

Geralmente, a taxa de reação pode ser descrita em função de $k(T)$ e $f(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (8)$$

Pela substituição da equação de Arrhenius, a equação (8) fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (9)$$

Introduzindo na equação (9) a taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$, obtém-se a equação 10, em que: α = grau de conversão, $f(\alpha)$ = modelo cinético, A = fator pré-exponencial, T = temperatura em kelvin, R = constante universal dos gases, β = razão de aquecimento, E = energia de ativação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{(A)}{(\beta)} \exp(-E / RT) dT \quad (10)$$

Integrando a equação (10):

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (11)$$

$G(\alpha)$ representa o mecanismo da reação e o segundo termo da equação não apresenta solução analítica, e pode ser resolvido através da aproximação de métodos numéricos. Para o cálculo desta integral, várias aproximações para o cálculo da integral têm sido propostas, originando diferentes métodos para os cálculos dos parâmetros cinéticos (SANTOS et al, 2011).

Com o objetivo de determinar o mecanismo que melhor descreve as reações de decomposição das amostras através de curvas termogravimétricas dinâmicas utiliza-se a função $g(\alpha)$, pelo método de Coats-Redfern, através da equação 12:

$$[\ln g(\alpha)/T^2] = \ln[AR/\varphi E_a] - E_a/RT \quad (12)$$

De acordo com Norris (1980) apud Dantas (2006), a velocidade da reação é geralmente definida em função da fração decomposta (α), que quando é utilizada na termogravimetria representa a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um determinado estágio da reação.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (13)$$

Em que:

m_0 = massa inicial da amostra

m_f = massa da amostra final

m_t = massa da amostra em um tempo (t) ou temperatura (T)

Dantas (2006) relata que os ensaios cinéticos de decomposição térmica de sólidos podem ser realizados através de dois tratamentos teóricos definidos como isotérmico e não isotérmico ou dinâmico.

3.6.2 Método Isotérmico

O método isotérmico apresenta a possibilidade de realizar medidas de fração decomposta (α) em função do tempo (t). Esse método é bastante utilizado para acompanhar a cinética de uma reação de decomposição no estado sólido. Os gráficos de fração decomposta (α) versus tempo (t) são obtidos mantendo a temperatura constante na região de interesse. No estudo isotérmico a razão de aquecimento é sempre a mesma, sendo variadas as temperaturas das isothermas e avaliado o tempo de decomposição para uma faixa definida de perda de massa. Uma desvantagem apresentada por esse método em relação ao dinâmico é que geralmente são necessários tempos relativamente longos para aquisição dos dados.

3.6.3 Método Não Isotérmico

De acordo com Ferrilo (1984) apud Dantas (2006), o primeiro estudo utilizando o modo dinâmico foi realizado em 1928 por Akahira. Em 1986, Wendlandt classificou os métodos cinéticos dinâmicos como métodos

diferenciais, integrais e aproximativos. A partir da década de 60, em virtude das várias publicações, este método teve um reconhecimento diante da comunidade científica. Neste método a razão de aquecimento é utilizada como uma variável para obter cada uma das curvas termogravimétricas.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

Foram utilizados dois tipos de graxas lubrificantes, adquiridas no comércio local, sendo um com espessante à base de sabão de cálcio e outro à base de sabão de lítio. Segundo informações dos seus fabricantes, as graxas de cálcio e lítio apresentam as seguintes especificações:

- Cálcio: Indicada para uso automotivo, industrial, equipamento agrícola e uso geral; óleo lubrificante de alta viscosidade, excelente bombeabilidade e manuseio, com alta adesão e oferecendo boa proteção contra corrosão e oxidação.
- Lítio: Indicada para lubrificação de chassis, rolamentos, juntas universais, cubos de roda e pinos de veículos automotivos, máquinas agrícolas e de construção; possuem resistência à oxidação e à lavagem por água, podendo ser empregada em ambientes úmidos.

A Tabela 4.1 evidencia as principais características das graxas lubrificantes utilizadas.

Tabela 4.1 Informações das graxas lubrificantes avaliadas.

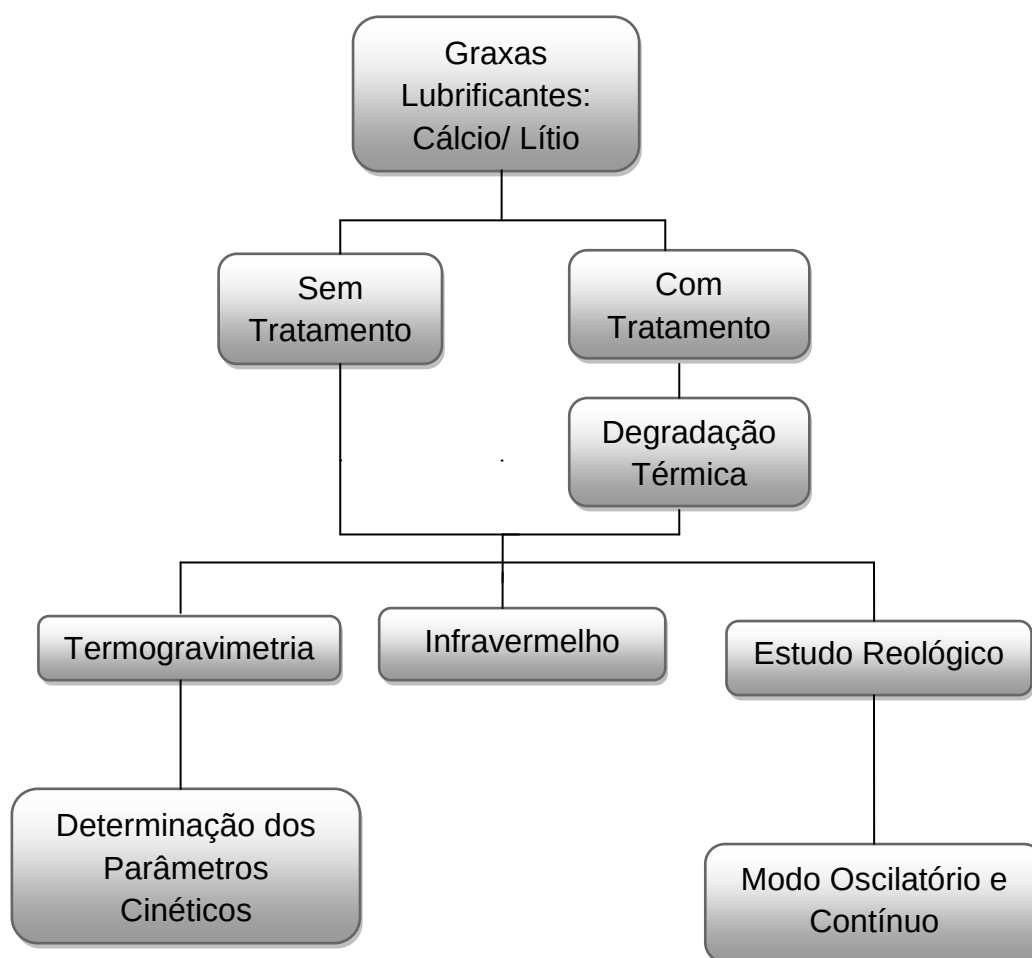
TIPO DE ESPESSANTE	BASE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	GRAU NLGI
Sabão de Cálcio	Parafínica	Antioxidante, espessante à base de cálcio, óleo mineral derivado de petróleo e agentes de adesividade	2
Sabão de Lítio	Parafínica	Antioxidante, anticorrosivo, espessante à base de lítio, óleo mineral derivado de petróleo, compostos aromáticos não específicos	2

Fonte: LIMA, 2009.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram submetidas à análise na forma encontrada para venda (sem degradação) e após a degradação térmica. As amostras foram submetidas a programas de tempo e temperaturas pré-definidos. O fluxograma a seguir descreve as etapas dos ensaios.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas utilizadas para caracterização das graxas lubrificantes.



4.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A degradação térmica das graxas

lubrificantes foi realizada sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante os tempos de 24 e 48 horas. Ainda foram utilizadas as temperaturas de 250 e 300 °C, durante dois tempos: 6 e 12 horas.

A degradação do material em questão foi realizada em um equipamento conhecido como destilador a vácuo, cujas configurações permitiram monitorar com segurança as temperaturas selecionadas para realização do estudo. Assim, a amostra foi colocada no balão, acoplado a um condensador e conectores, através dos quais o ar era insuflado constantemente através de uma pequena bomba. O calor necessário para alcançar as temperaturas determinadas foi fornecido por uma manta aquecedora adaptada ao equipamento utilizado. A Figura 4.2 ilustra o equipamento utilizado nas degradações.

Figura 4.2 – Sistema utilizado para degradação das graxas lubrificantes.



Fonte: Registrada pela autora (2011).

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção do infravermelho (IV) foi utilizada para avaliar, a partir de suas bandas características, as possíveis mudanças

ocorridas no processo de degradação térmica. A técnica é de grande utilidade para a compreensão de composições químicas complexas, para diagnósticos no caso de falha do lubrificante ou da lubrificação e para investigar o desempenho de diferentes aditivos.

Os espectros foram determinados a partir do espectrofotômetro FTIR Shimadzu, equipado com um acessório ATR, com ângulo de incidência de 45 °. A faixa de análise foi de 4000 a 400 cm^{-1} , com um total de 10 varreduras por amostra.

4.4.2 Estudo Reológico

As análises reológicas das graxas lubrificantes foram realizadas em um reômetro AR 2000 (TA Instruments), pertencente ao Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Utilizou-se um sensor tipo cone-placa (C-60/2° Ti). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente no modo oscilatório e contínuo.

4.4.2.1 Modo Oscilatório

Foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0,01 a 100 Pa antes da realização das análises dos módulos G' e G'' , em função da frequência constante.

A região viscoelástica linear é definida como a região onde a estrutura do material é preservada, ou seja, a frequência não interfere no módulo de armazenamento (G') e de perda (G''). Assim, depois da varredura de tensão, o valor da deformação indicada para varredura de frequência foi 0,05% para as amostras. A varredura de frequência foi realizada com deformação oscilatória de amplitude baixa, na faixa de 0,1 a 100 Hz.

4.4.2.2 Modo Contínuo

As análises reológicas no modo contínuo foram realizadas no mesmo reômetro, utilizando o mesmo sensor tipo cone-placa, na temperatura ambiente. Realizou-se um ensaio de fluxo com rampa de deformação para identificar a taxa e a tensão, além de se determinar a viscosidade. As medidas foram avaliadas com a utilização de diferentes taxas de cisalhamento para determinar o comportamento reológico das amostras

4.4.3 Análise Térmica

4.4.3.1 Termogravimetria

Utilizou-se a Termogravimetria para estudar o comportamento térmico das graxas. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador térmico, marca Shimadzu, modelo DTG60H, a razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, em atmosfera oxidante, com a utilização de cadinhos de alumina. Foi realizado o estudo cinético para primeira etapa de decomposição do material, utilizando o modo de aquecimento dinâmico. No modo não isotérmico, a variação de massa é avaliada em função da temperatura, assim pode-se descobrir qual a temperatura a que o material pode ser submetido sem se degradar. Já no modo isotérmico, a variação de massa é baseada em função do tempo, logo pode-se saber o tempo que a amostra pode ficar sob a temperatura determinada sem sofrer alterações.

4.4.3.2 Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A) foram calculados a partir dos dados obtidos do primeiro evento de variação de massa, fornecido pela análise termogravimétrica, e do uso de programas para a determinação dos parâmetros cinéticos, desenvolvidos na linguagem “turbo basic”. O programa em questão calcula esses parâmetros através do método de integrais e de aproximação, com a utilização de modelos cinéticos propostos por Coats

Redfern (CR), Horowitz- Metzger (HM), Madhusudanan (MD) e Van Krevelen (VK), utilizando um intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

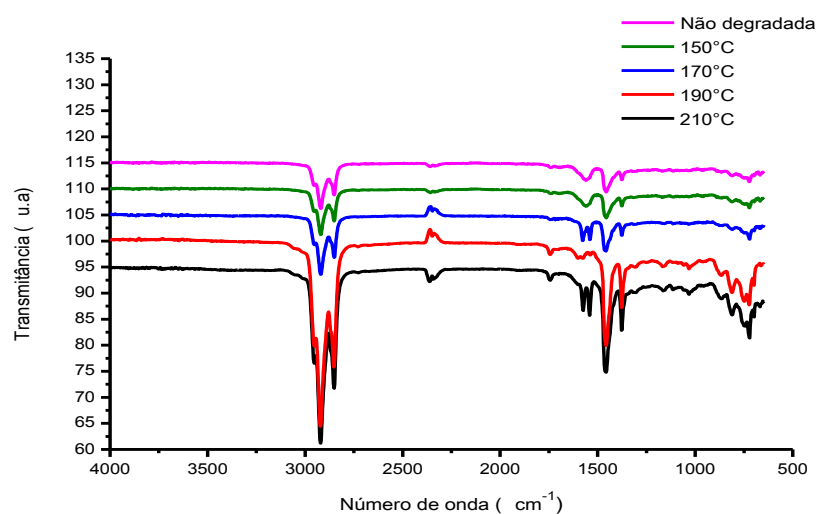
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados provenientes das caracterizações da Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), do estudo Reológico com diferentes modos de operação e do estudo cinético tendo como base as curvas termogravimétricas dinâmicas.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise na região do infravermelho foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas graxas lubrificantes, bem como as possíveis alterações em virtude da degradação térmica oxidativa do material.

A Figura 5.1 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas que foram submetidas à degradação durante o tempo de 24 horas, nas temperaturas determinadas.

Figura 5.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 24 horas

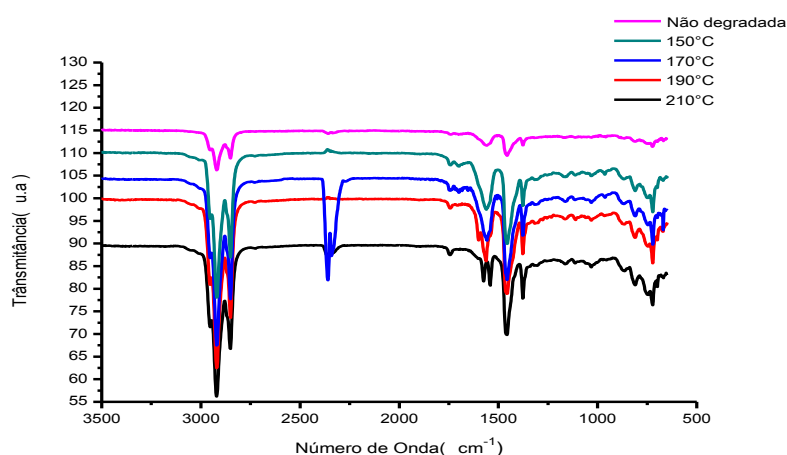


As absorções entre 1600 a 1300 cm^{-1} referem-se às bandas características da deformação angular de grupos CH_3 presentes em ésteres e cetonas. Estes resultados corroboram com aqueles apresentados por Lima (2009) que utilizou um período de degradação de 1 e 6 horas.

A fraca absorção na região de 1750 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação axial da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de ésteres. A pequena intensidade do pico citado está associada à influência dos grupos participantes da composição da graxa lubrificante, que apresenta aditivos que podem afetar a frequência da banda. A existência de um metal alcalino fortalece a consideração anterior. Podem ser observadas absorções na região de 2900 a 2800 cm^{-1} , que representam vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{H}$ de grupos CH_2 e CH_3 de alcanos. Tais bandas sofreram apenas mudanças na intensidade para as amostras degradadas, devido possivelmente às modificações sofridas na estrutura da graxa lubrificante. Podem ser observadas na região de 500 a 600 cm^{-1} pequenas bandas que correspondem provavelmente às vibrações existentes entre o metal e o oxigênio (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2006).

A Figura 5.2 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas que foram submetidas à degradação durante o tempo de 48 horas, nas temperaturas determinadas.

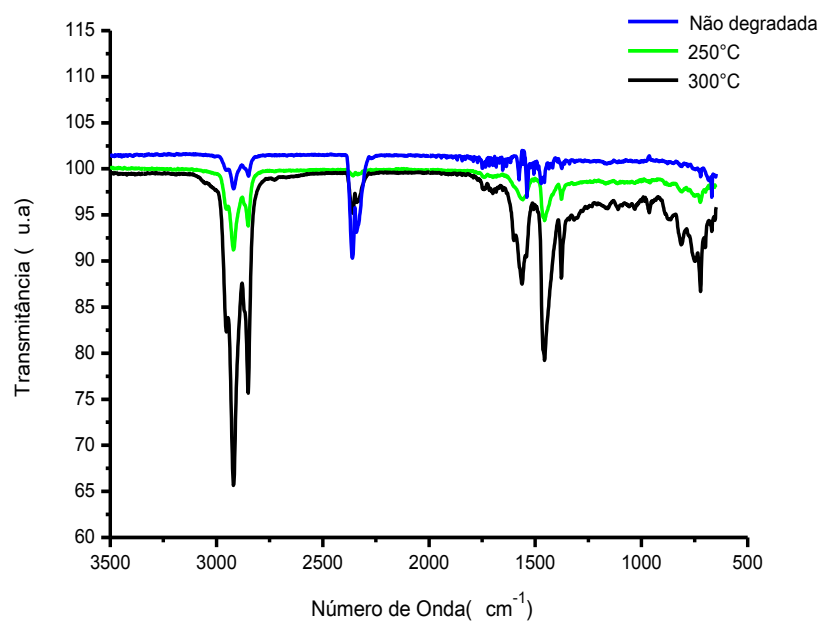
Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 48 horas



Os picos apresentados na Figura 5.2 mostram que com o maior tempo de degradação não ocorreu o surgimento de novas vibrações. Assim, tem-se a presença de absorção na região de 1600 a 1300 cm^{-1} , cujas bandas caracterizam a deformação angular de grupos CH_3 , resultando no surgimento de deformações axial e angular do tipo $\text{C}=\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{C}=\text{O}$. Novamente foi constatada a fraca absorção na região de 1750 cm^{-1} , indicando a vibração da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de ácidos carboxílicos ou aldeídos gerados. As bandas que representam as vibrações de deformação axial de $\text{C}-\text{H}$ de grupos CH_2 e CH_3 de alcanos continuam presentes na região de 2900 a 2800 cm^{-1} . Foram observadas absorções na região de 500 a 600 cm^{-1} , sendo bandas representantes da ligação entre o metal e o oxigênio.

A Figura 5.3 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas que foram submetidas à degradação durante o tempo de 6 horas, nas temperaturas de 250 e 300 °C.

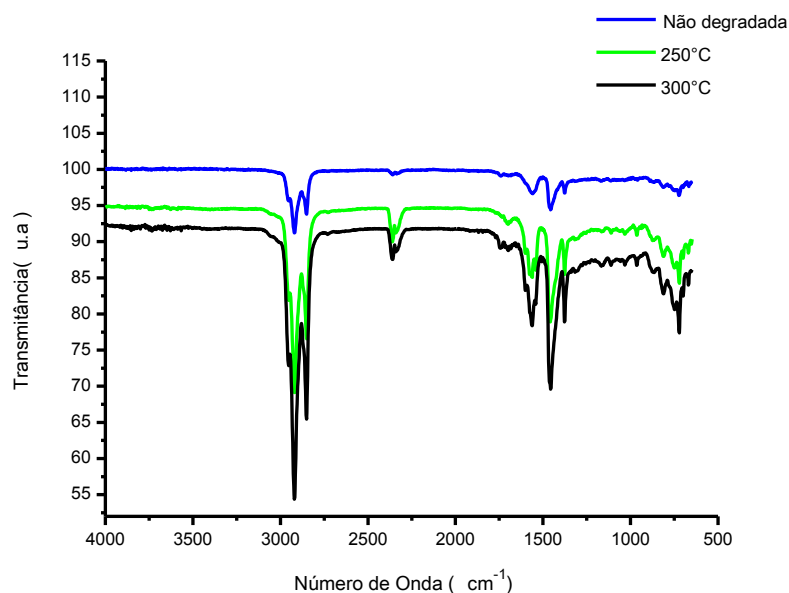
Figura 5.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação às temperaturas de 250 e 300°C durante 6 horas



As bandas representadas na Figura 5.3 apresentaram picos equivalentes aos citados anteriormente. Sob uma maior temperatura e um menor tempo de degradação pode-se perceber uma maior intensidade para as amostras não degradadas.

A Figura 5.4 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas submetidas à degradação durante o tempo de 12 horas, nas temperaturas de 250 e 300°C.

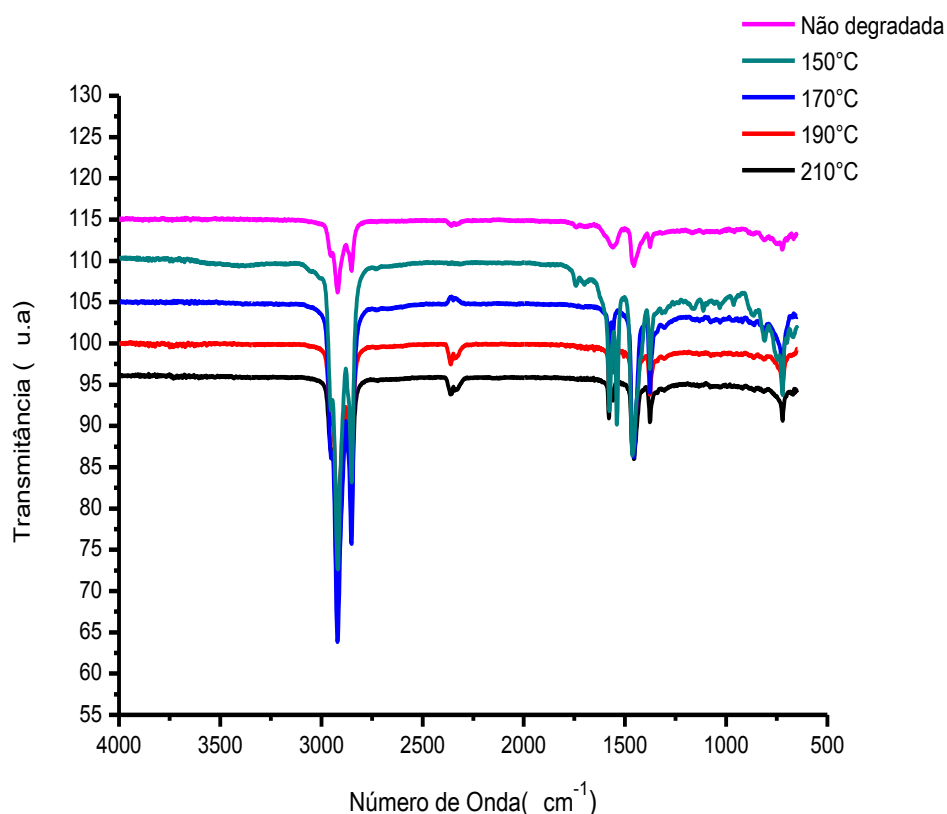
.Figura 5.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação às temperaturas de 250 e 300 °C durante 12 horas



Os picos mostrados na Figura 5.4 representam as maiores temperaturas do estudo no tempo de 12 horas, sendo a intensidade do pico de 250°C mais intensa para as amostras submetidas a este período de tempo do que para aquelas submetidas durante o tempo de 6 horas. Todos os picos apresentados mostram-se equivalentes às bandas expostas para menores temperaturas e maiores tempos, como aqueles representados na Figura 5.1.

A Figura 5.5 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio, estudadas antes do processo de degradação e aquelas que foram submetidas à degradação durante o tempo de 24 horas, nas temperaturas indicadas.

Figura 5.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 24 horas.



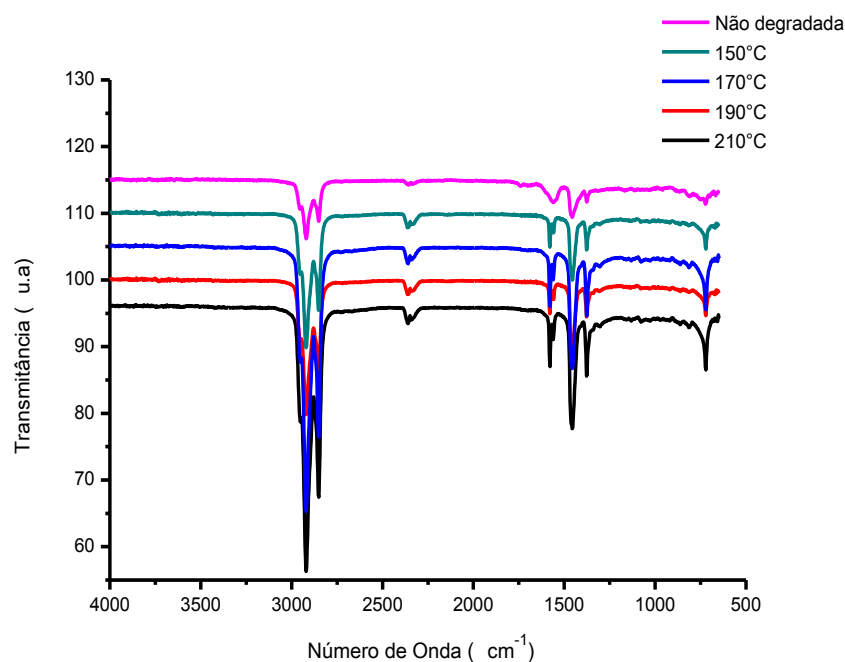
Na região de 600 a 500 cm⁻¹ observam-se picos para as amostras submetidas à degradação, os quais podem ser justificados pela possível formação do óxido de lítio. Na região de 900 a 600 cm⁻¹ pode-se visualizar, tanto para as amostras não degradadas como para aquelas degradadas, sinais provenientes da deformação angular assimétrica das ligações C—H de grupos CH₂ (LIMA, 2009).

A presença de bandas na região de 1600 a 1300 cm⁻¹ resulta no surgimento de deformações axial e angular do tipo C—C(C=O)—O, as quais ocorrem pela presença da deformação angular de grupos CH₃ presentes em cetonas e ésteres, que são características dessas bandas.

O espectro da amostra não degradada na região de 2900 a 2800 cm^{-1} apresentou-se menos intenso do que para as amostras submetidas à degradação. Essa banda caracteriza vibrações de deformação axial C—H de grupos CH_3 e CH_2 .

A Figura 5.6 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio, estudadas antes do processo de degradação e aquelas submetidas à degradação durante o tempo de 48 horas, nas temperaturas indicadas.

Figura 5.6 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a diferentes temperaturas durante 48 horas.

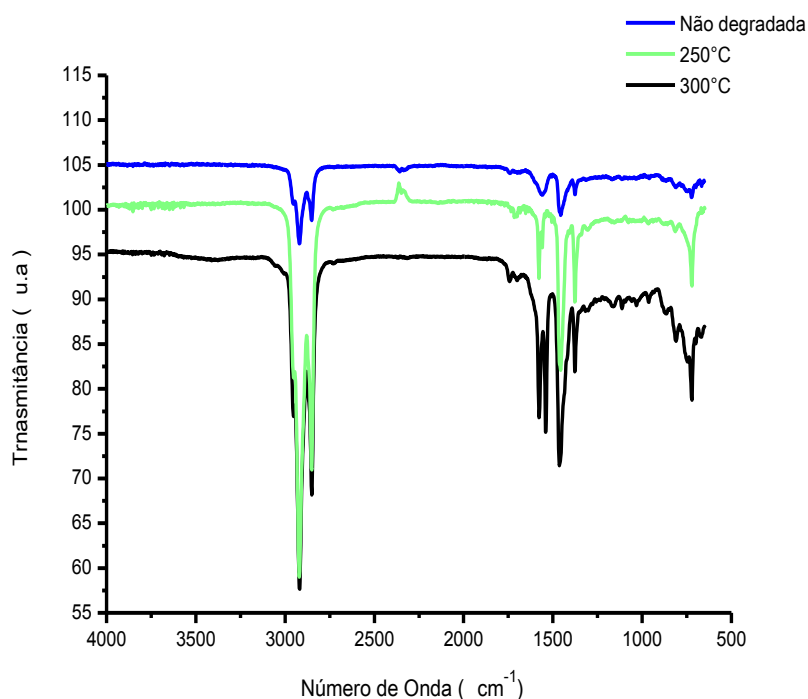


As bandas apresentadas para as amostras de graxas à base de sabão de lítio submetidas à degradação durante 48 horas (Figura 5.6) são similares às bandas apresentadas para aquelas submetidas durante 24 horas (Figura 5.5). As bandas das amostras degradadas encontram-se na faixa de 600 a 500 cm^{-1} , o que pode estar associado à formação de óxido de lítio.

Os picos situados na faixa de 1600 a 1300 cm^{-1} continuaram presentes, da mesma forma que as absorções situados na região de 2900 a 2800 cm^{-1} , sendo essa presença, possivelmente, devido às mesmas razões apresentadas para os materiais degradados durante tempo inferior.

A Figura 5.7 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas submetidas à degradação durante o tempo de 6 horas, sob temperaturas de 250 e 300 °C.

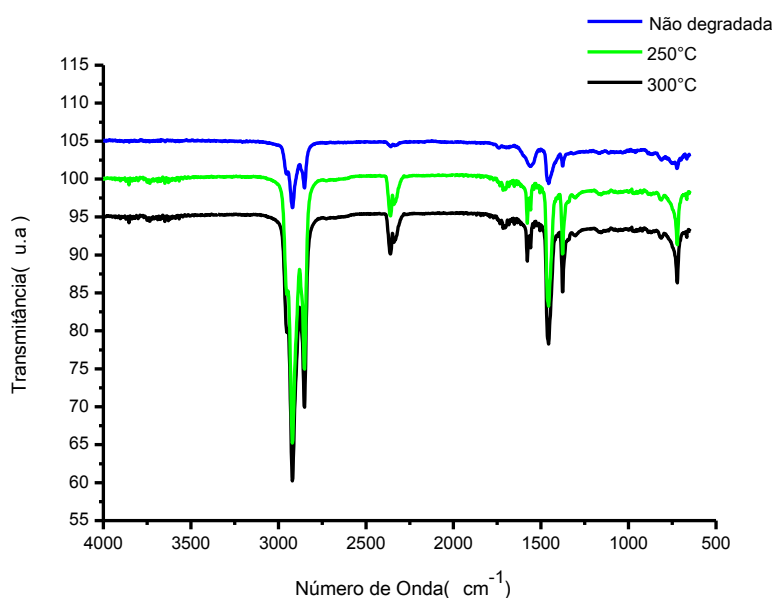
Figura 5.7 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a temperaturas de 250 e 300°C, durante 6 horas.



O espectro da amostra da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada (Figura 5.7) apresentam uma menor intensidade. A maior temperatura favoreceu a intensidade dos picos nas regiões equivalentes às aquelas apresentadas na Figura 5.6.

A Figura 5.8 apresenta os espectros das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de lítio, estudadas antes do processo da degradação e aquelas submetidas à degradação durante o tempo de 12 horas, sob temperaturas de 250 e 300 °C.

Figura 5.8 – Espectros de absorção na região do infravermelho da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação a temperaturas de 250 e 300 °C, durante 12 horas.



A Figura 5.8 representa as maiores temperaturas utilizadas, sendo as intensidades dos picos similares àsquelas observadas para as amostras submetidas à degradação durante um menor tempo (Figura 5.7).

5.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

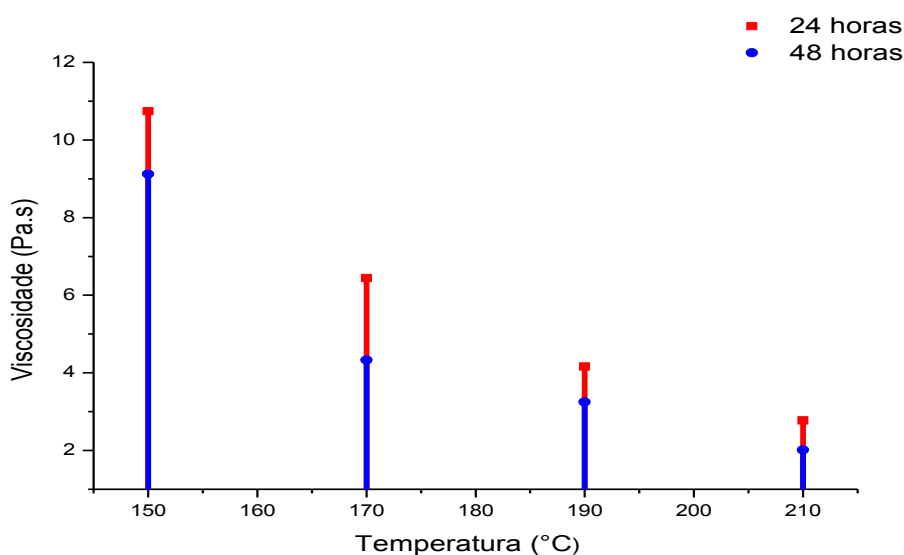
A partir dos ensaios reológicos no modo contínuo e oscilatório, foram determinadas as características de fluxo do material, evidenciando os valores nas diferentes temperaturas utilizadas.

5.2.1 Modo Contínuo

No modo contínuo as medidas foram determinadas fornecendo valores para taxa de deformação, tensão de cisalhamento e viscosidade. Os resultados foram avaliados utilizando-se diferentes taxas de cisalhamento para determinar o comportamento reológico sob diferentes etapas do processamento.

A Figura 5.9 apresenta as viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.

Figura 5.9 – Viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas.

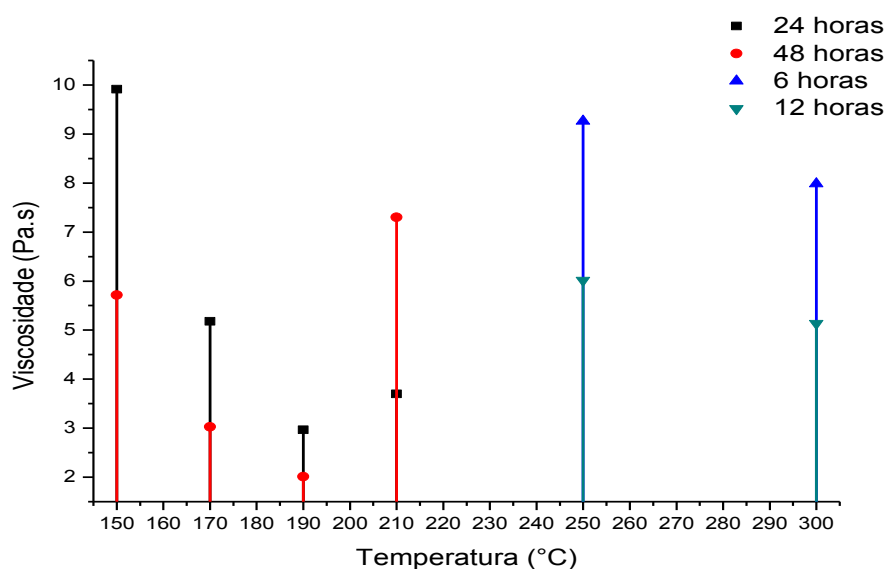


A viscosidade das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, nos diferentes tempos e temperaturas, apresentou resultados diferenciados. Nos 2

tempos de estudo, o aumento da temperatura favoreceu a diminuição da viscosidade.

A Figura 5.10 apresenta as Viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, considerando altas taxas de cisalhamento, sob temperaturas de 150, 170, 190, 210, 250 e 300°C, durante 6, 12, 24 e 48 horas.

Figura 5.10 – Viscosidades da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, considerando altas taxas de cisalhamento, sob temperaturas de 150, 170, 190, 210, 250 e 300°C, durante 6, 12, 24 e 48 horas

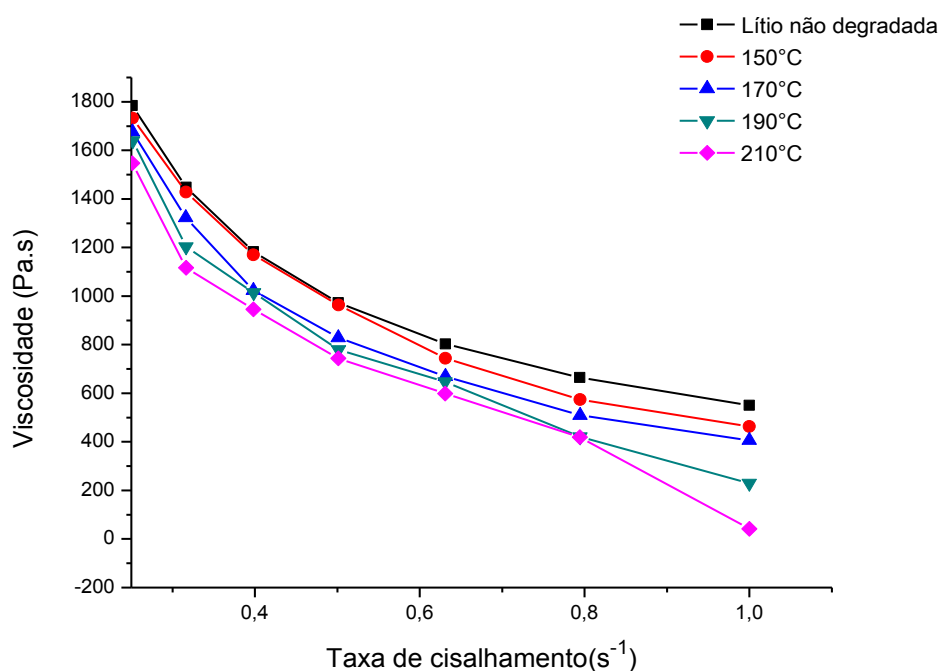


A viscosidade das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, nos diferentes tempos e temperaturas apresentou comportamentos variados. O aumento da temperatura favoreceu a diminuição da viscosidade nas temperaturas de 150, 170 e 190°C, sendo o aumento do tempo favorável à redução das viscosidades. De forma distinta, na temperatura de 210°C houve um aumento da viscosidade quando comparado à temperatura anterior e um maior tempo favoreceu a uma maior viscosidade. As amostras que foram submetidas às temperaturas de 250 e 300°C tiveram a redução da viscosidade com o aumento do tempo. Este acontecimento pode ser justificado pela cisão

molecular e diminuição da massa molar, decorrentes do alto aquecimento que essas amostras foram submetidas.

A Figura 5.11 apresenta a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 horas.

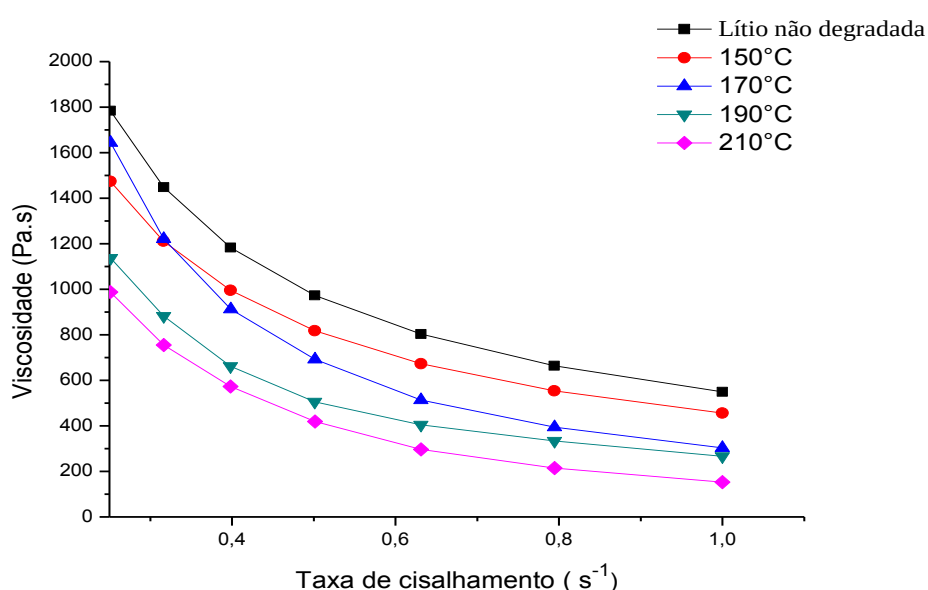
Figura 5.11 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 horas.



As curvas representantes da relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio no tempo de 24 horas, nas diferentes temperaturas, apresentaram as mesmas tendências. Ao comparar cada uma das curvas, observa-se que o aumento da temperatura favoreceu para menores valores de viscosidade, sendo consideradas baixas taxas de cisalhamento.

A relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio no tempo de 48 horas, nas diferentes temperaturas é representada na Figura 5.12.

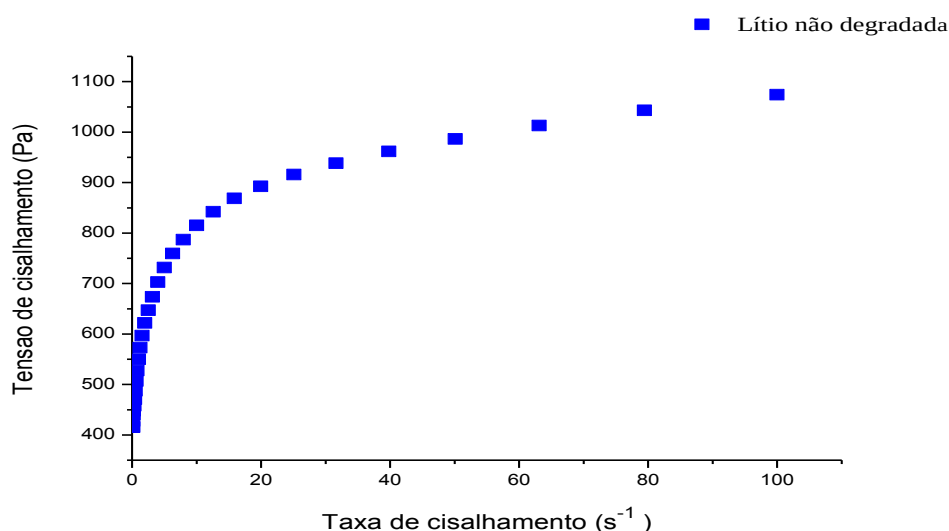
Figura 5.12 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de lítio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 48 horas.



Comparando-se cada uma das curvas, observa-se que o aumento da temperatura acarretou na diminuição nos valores de viscosidade. Relacionando os diferentes tempos de degradação (Figuras 5.11 e 5.12), observa-se a diminuição dos valores da viscosidade com o aumento do tempo. Esse comportamento pode ser atribuído à alteração da estrutura química com a ocorrência da cisão molecular e diminuição da massa molar.

A relação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante da amostra não degradada à base de sabão de lítio pode ser observada na Figura 5.13.

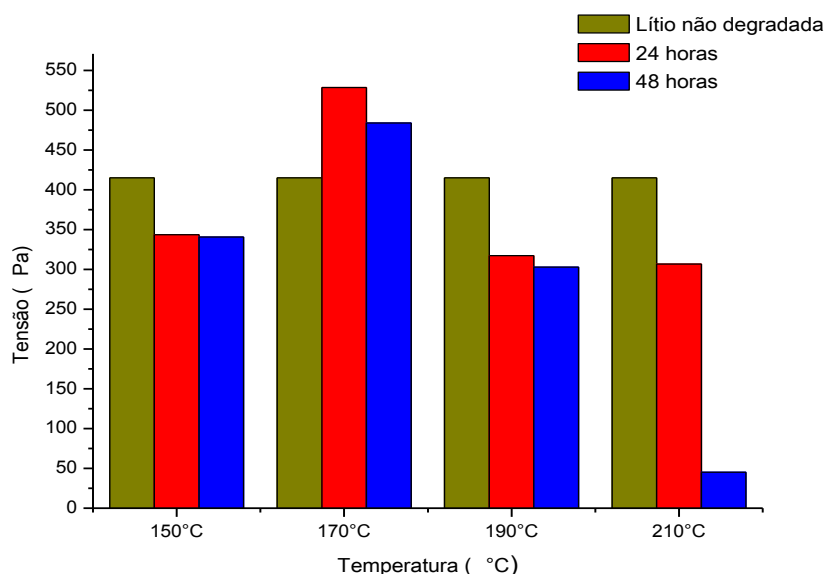
Figura 5.13 – Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento da graxa à base de sabão de lítio não degradada.



A curva apresentada mostra um comportamento característico de materiais não Newtonianos. Esses materiais não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, sendo a viscosidade variada ao longo das modificações na taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

As tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 1 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 24 e 48 horas pode ser observada na Figura 5.14.

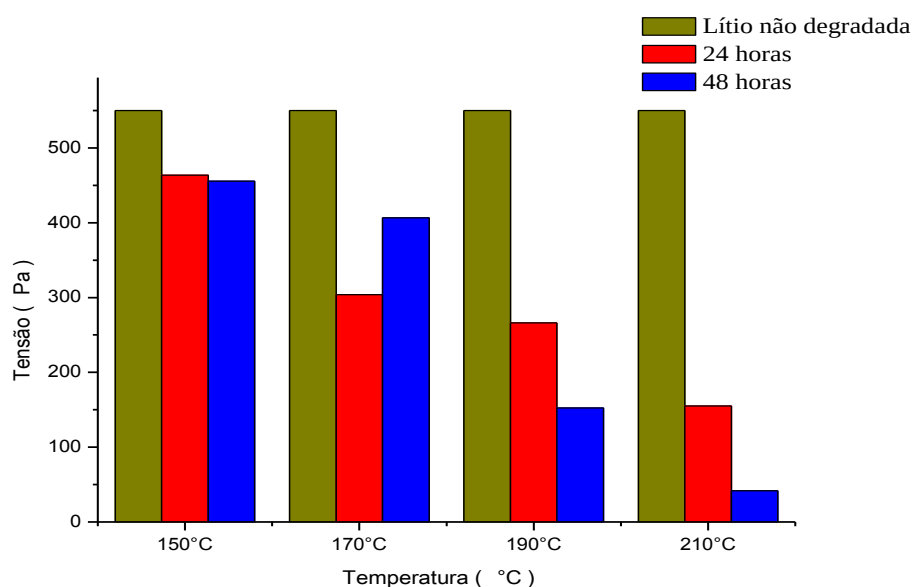
Figura 5.14 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 1 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 e 48 horas.



O comportamento das tensões de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, nos diferentes tempos e temperaturas, forneceu resultados distintos. Considerando a taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , o comportamento geral apresentou diminuição da tensão com o aumento da temperatura. O contrário foi observado para a temperatura de 170°C . Com o aumento do tempo (48 horas) houve uma diminuição nos valores da tensão para todas as temperaturas trabalhadas. Esse comportamento pode ser justificado pela alteração na estrutura do material diante das novas condições impostas (DICKENS et al., 2003).

As tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 10 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 e 48 horas podem ser observadas na Figura 5.15.

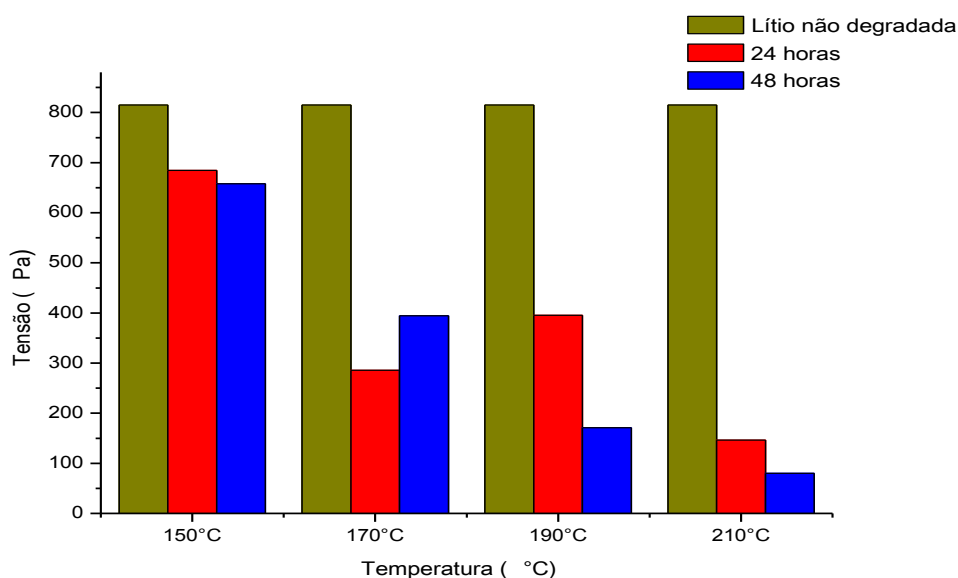
Figura 5.15 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 10 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 e 48 horas.



O comportamento das tensões de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, nos diferentes tempos e temperaturas, apresentou resultados semelhantes para a quase totalidade das temperaturas de trabalho. Considerando a taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} , ocorreu a diminuição da tensão com o aumento da temperatura. Com o aumento do tempo (48 horas) houve uma diminuição nos valores da tensão para todas as temperaturas trabalhadas, exceto para a temperatura de 170°C . As diminuições dessas tensões podem ser justificadas pela alteração na estrutura do material diante das novas condições de tempo e temperatura impostas.

A Figura 5.16 apresenta as tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 100 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 e 48 horas.

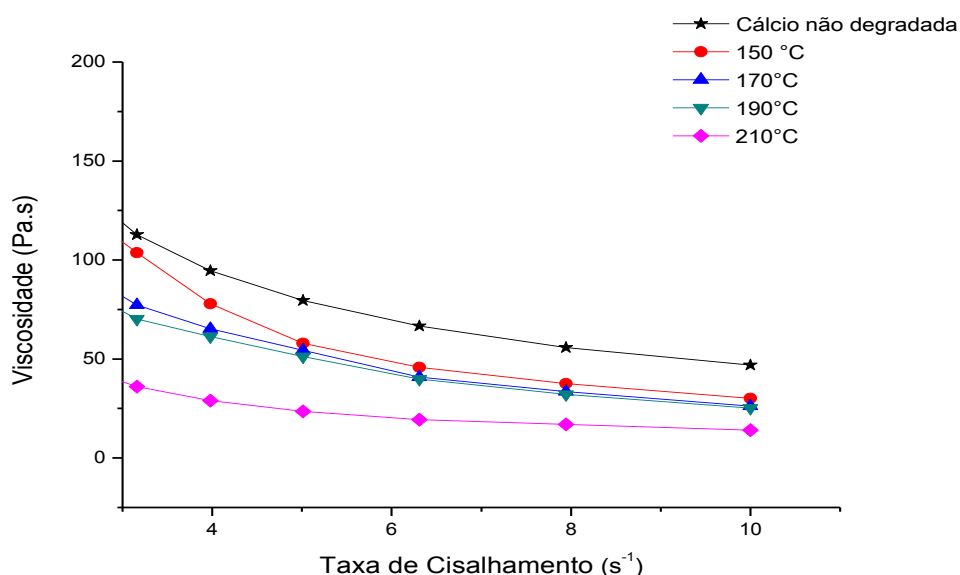
Figura 5.16 – Tensões da graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando a taxa de cisalhamento 100 s^{-1} , sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 e 48 horas.



O comportamento das tensões de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, nos diferentes tempos e temperaturas, forneceu resultados semelhantes para três das quatro temperaturas estudadas (150, 190 e 210°C). Considerando a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} , ocorreu a diminuição da tensão com o aumento da temperatura. Com o aumento do tempo (48 horas) houve uma diminuição nos valores da tensão para todas as temperaturas trabalhadas, exceto para a temperatura de 170°C .

A Figura 5.17 apresenta a Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C , durante 24 horas.

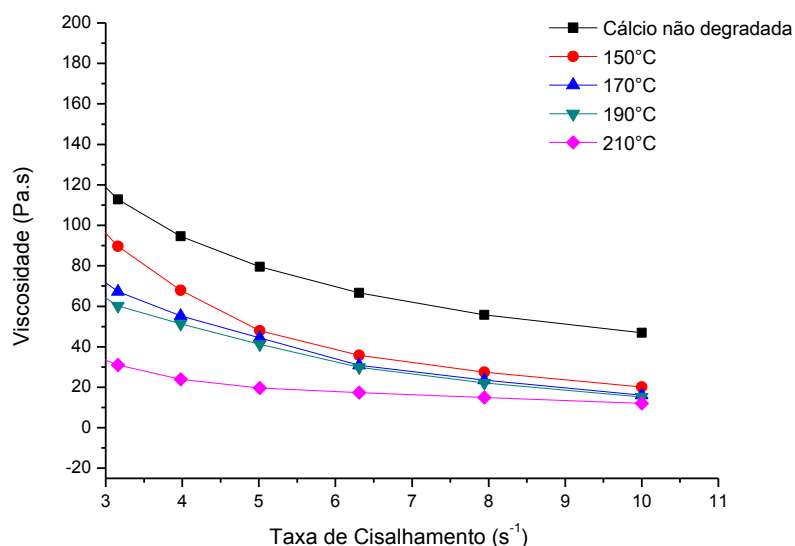
Figura 5.17 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 24 horas.



As curvas representantes da relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio no tempo de 24 horas nas diferentes temperaturas apresentaram as mesmas tendências. Ao comparar cada uma das curvas, observa-se que o aumento da temperatura acarretou valores mais baixos de viscosidade, considerando-se baixas taxas de cisalhamento. São percebidas diferenças significativas nos valores da viscosidade das amostras das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio (Figura 5.11) e das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio. Esse fato pode ser compreendido pela maior resistência a degradação da graxa a base de lítio, sendo a rede de emarenhamento desse espessante mais estruturada (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C, durante 48 horas pode ser observada na Figura 5.18.

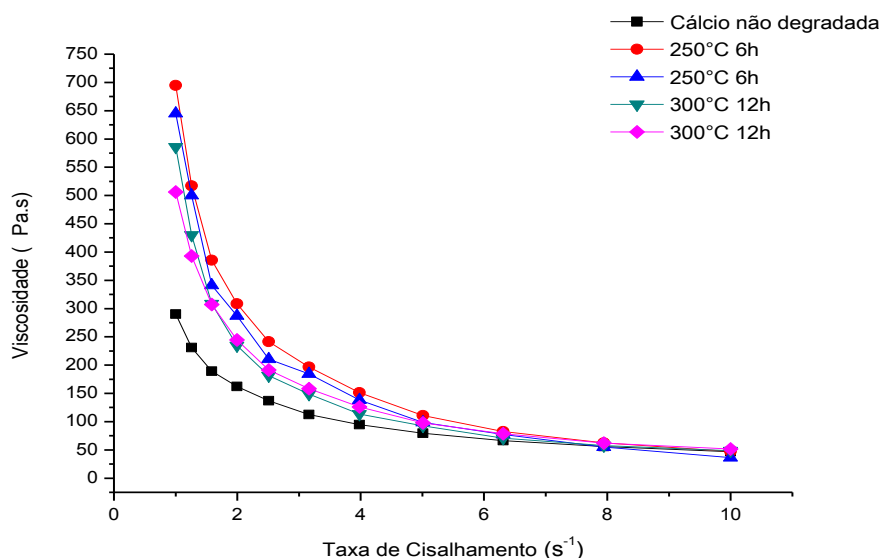
Figura 5.18 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C, durante 48 horas.



A relação entre viscosidade e a taxa de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio durante o tempo de 48 horas, sob diferentes temperaturas, apresentou comportamentos similares ao apresentado na Figura 5.17. Para as amostras submetidas a 210 °C, houve um intervalo de variação maior do que para aquelas submetidas às outras temperaturas de estudo. Esta mudança de comportamento pode estar relacionada ao impacto de um maior tempo e temperatura a que a amostra foi submetida, comprometendo a organização do material.

A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 250 e 300°C, durante 6 e 12 horas pode ser observada na Figura 5.19

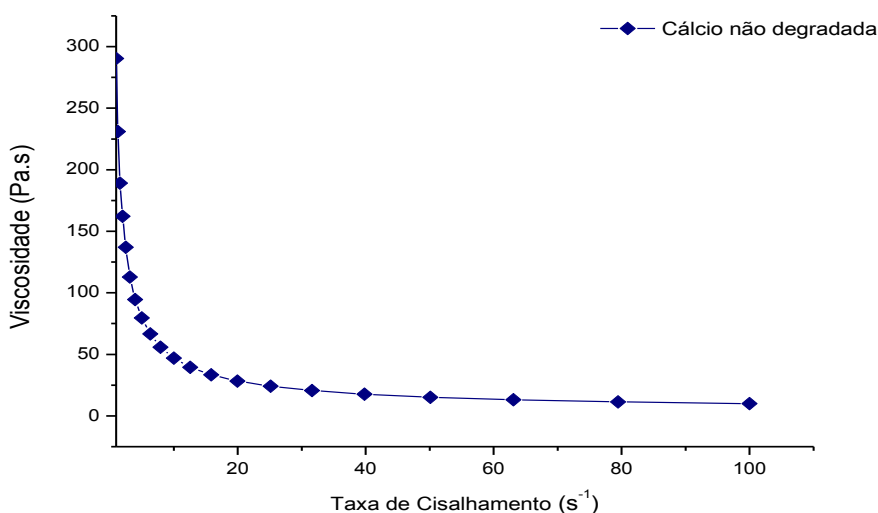
Figura 5.19 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante à base de sabão de cálcio não degradada e submetida à degradação sob temperaturas de 250 e 300°C, durante 6 e 12 horas



A relação entre viscosidade e a taxa de cisalhamento das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio durante 6 e 12 horas, sob diferentes temperaturas, apresentou um aumento na viscosidade quando comparadas à amostra não degradada. Esta mudança no comportamento da graxa pode estar relacionada à polimerização do material. Assim, a viscosidade do material aumenta e a capacidade de difusão das moléculas no meio diminui (DICKENS et al., 2003).

A relação entre viscosidade e a taxa de cisalhamento da graxa lubrificante da amostra não degradada à base de sabão de cálcio pode ser observada na Figura 5.20.

Figura 5.20 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para graxa à base de sabão de cálcio não degradada



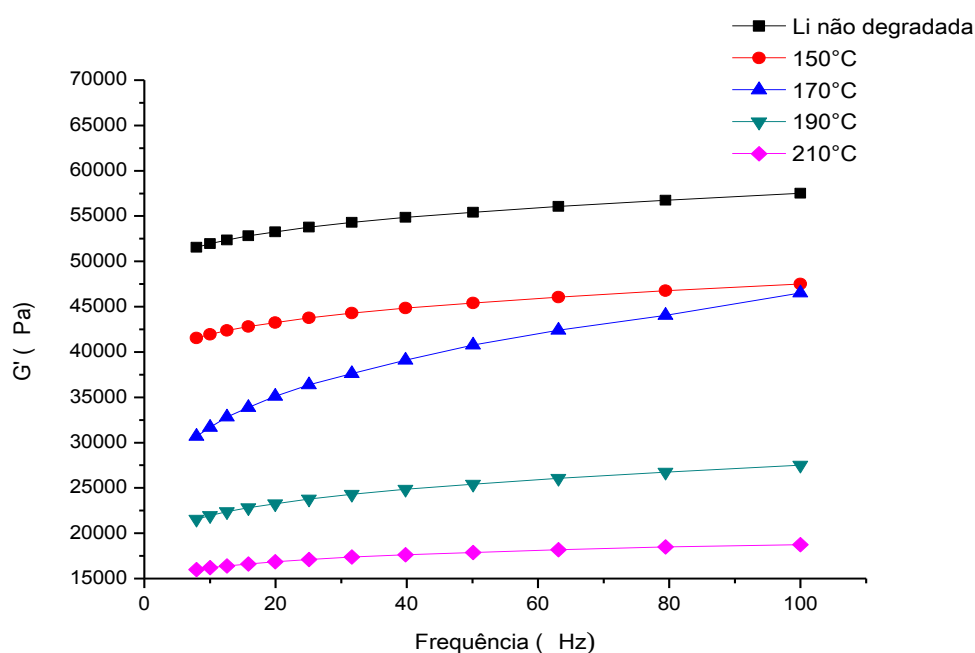
O comportamento apresentado mostra que a viscosidade é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento, sendo considerado um material não Newtoniano.

5.2.2 Modo Oscilatório

Tensões ou deformações oscilatórias são determinadas para caracterizar as propriedades viscoelásticas do material, sendo de grande utilidade para fornecer informações acerca da conformação macromolecular e interações intermoleculares (RAO, 1986). O comportamento elástico do material é definido pelo parâmetro G' . Este parâmetro, segundo alguns investigadores, é um fator que apresenta influência direta no comportamento tribológico das graxas lubrificantes (COUSSEAU, 2009). As amostras estudadas apresentaram o intervalo de viscoelasticidade linear localizado na faixa de 0,05 Pa, sendo esse intervalo definido através da varredura de tensão na qual não ocorrem modificações na estrutura da amostra (DAVIS, 1973).

Os módulos de armazenamento (G') em função da frequência para a graxa lubrificante à base de sabão de lítio, no tempo de 24 horas a diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 5.21.

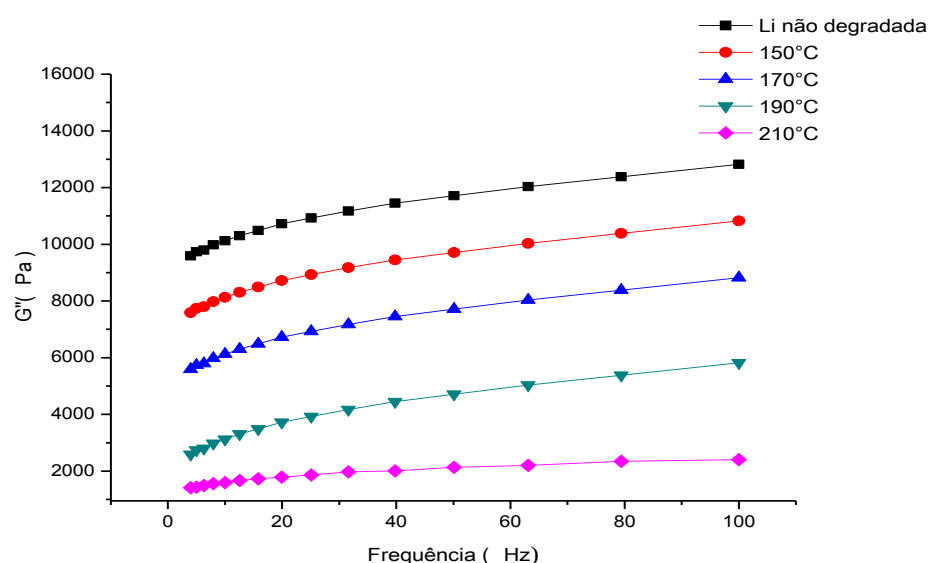
Figura 5.21 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para a graxa lubrificante à base de sabão de lítio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C



A amostra submetida à temperatura de 150°C apresentou maiores valores para o módulo de armazenamento (G'). Este comportamento pode estar associado a uma maior interação entre as partículas, evidenciando o fortalecimento da rede elástica (SCHRAMM, 2006). As curvas das demais temperaturas seguiram as mesmas tendências, com maiores temperaturas relacionadas a menores valores do módulo de armazenamento. O menor valor apresentado foi para a temperatura de 210°C.

Os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 24 horas, sob diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.



Observa-se uma diminuição dos valores do módulo de perda (G''), à medida que a temperatura aumenta, evidenciando o comportamento predominantemente elástico. Este comportamento é semelhante aos resultados de pesquisas com graxas lubrificantes comerciais, nos quais ocorre o aumento do módulo de armazenamento (G') e menores valores para o módulo de perda (G'') com a frequência (MARTIN AFONSO et al., 2011).

Os módulos de armazenamento (G') e os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, no tempo de 48 horas a diferentes temperaturas, estão representados nas Figuras 5.23 e 5.24, respectivamente.

Figura 5.23 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C

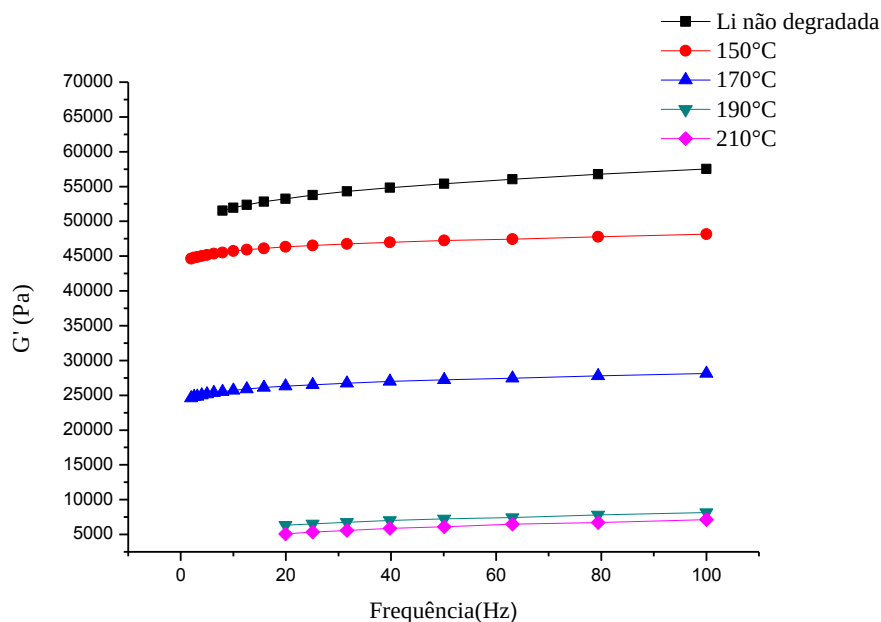
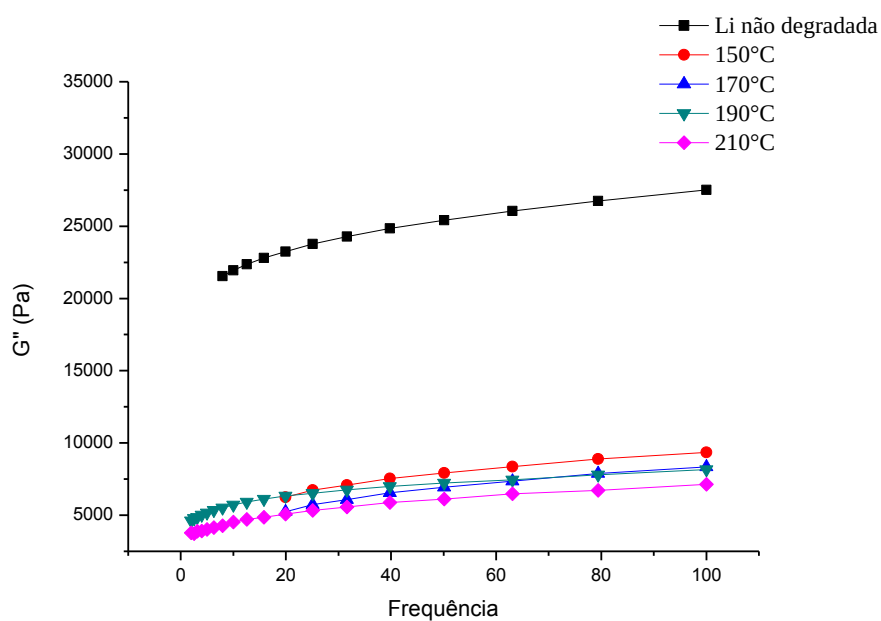


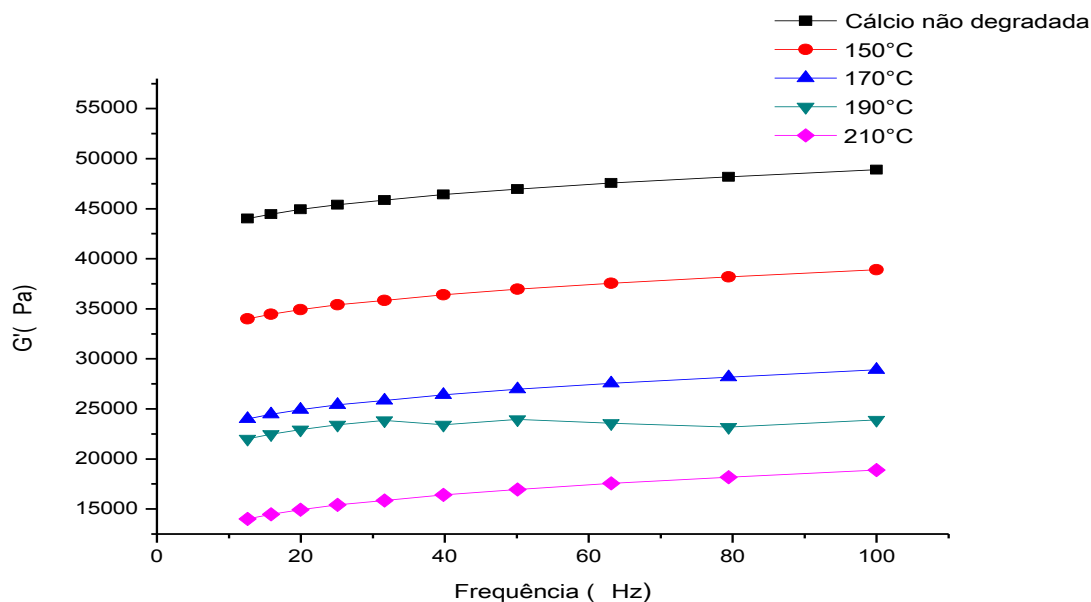
Figura 5.24 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C



As curvas apresentadas seguem as mesmas considerações das Figuras 5.21 e 5.22, permanecendo os maiores valores para o módulo de armazenamento (G') e menores valores para o módulo de perda (G'') à medida que a temperatura aumenta. As amostras que foram submetidas ao maior tempo de estudo podem ter sofrido alterações nas propriedades elásticas e viscosas do material, sendo que os módulos de perda (G'') no tempo de 48 horas apresentaram grande diminuição quando comparadas com o valor da amostra não degradada.

Os módulos de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 24 horas a diferentes temperaturas, estão representados nas Figuras 5.25.

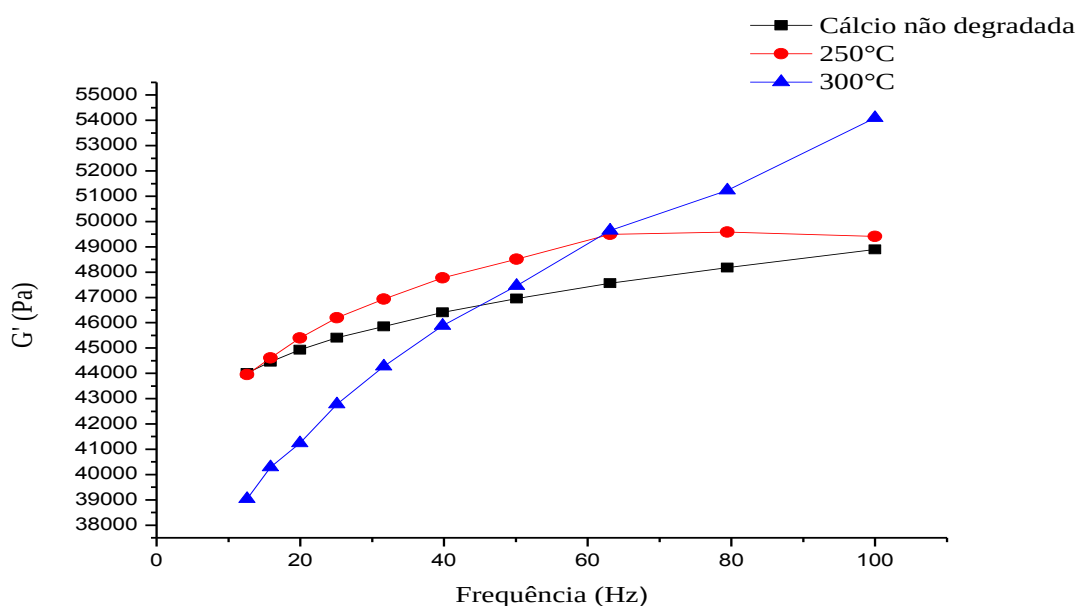
Figura 5.25 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.



As curvas apresentadas seguem as mesmas tendências das amostras das graxas lubrificantes à base de sabão de lítio, apresentando menores valores no módulo de armazenamento (G') com o aumento da temperatura.

Os módulos de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 6 horas, a temperaturas de 250 e 300°C, estão representados na Figura 5.26.

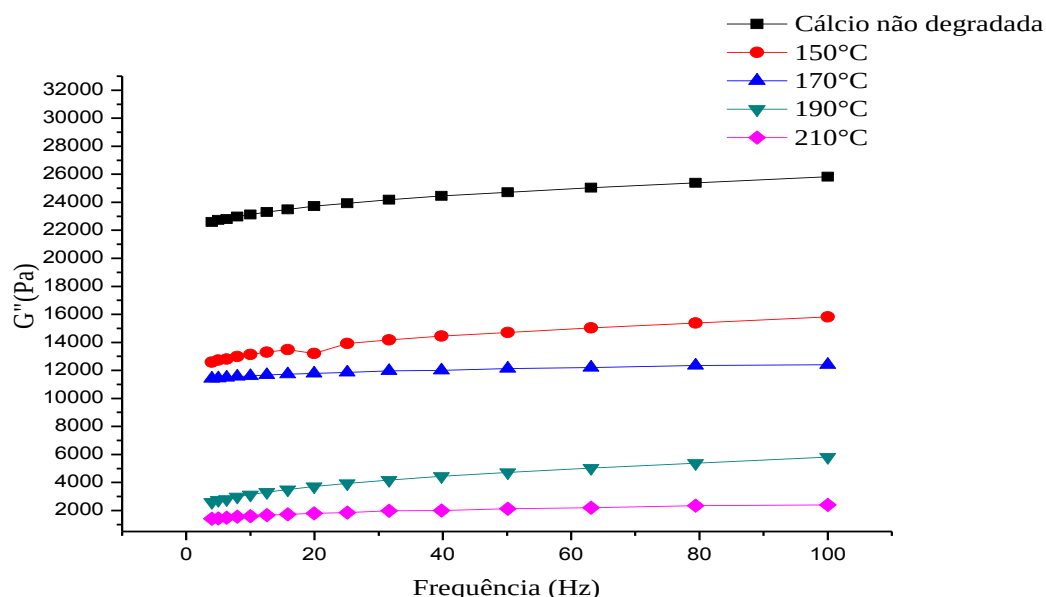
Figura 5.26 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 6 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.



As curvas apresentadas mostram maiores valores do módulo de armazenamento para as amostras que foram degradadas, o que contraria as considerações anteriores para temperaturas mais baixas. Observa-se uma menor tendência das curvas relacionadas com a frequência, onde as altas temperaturas utilizadas causam um forte impacto na energia armazenada do material.

Os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 24 horas, a diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 5.27.

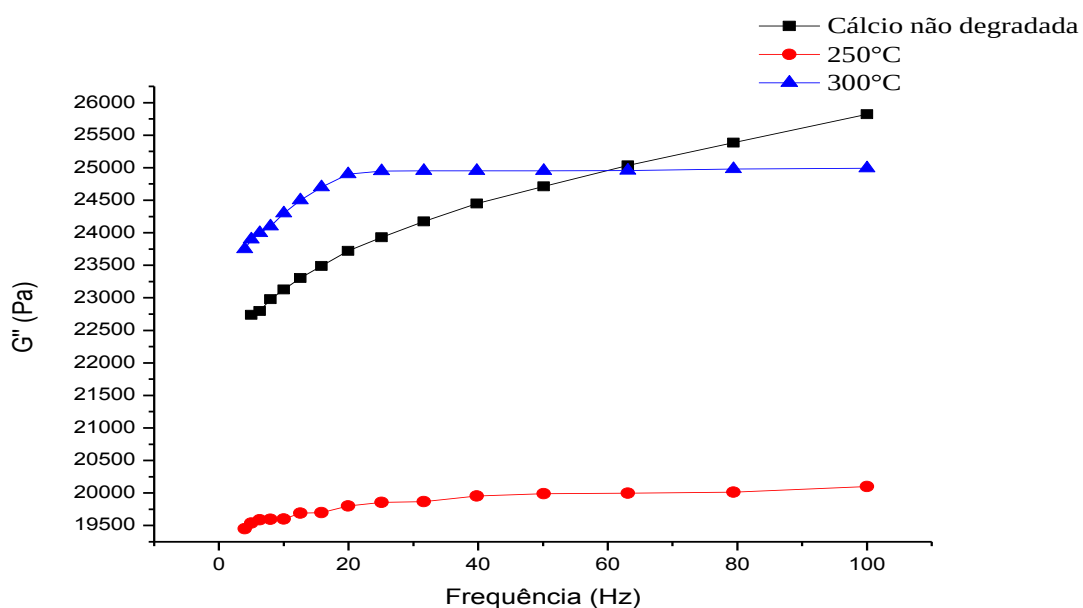
Figura 5.27 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 24 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.



As mesmas observações realizadas para a graxa lubrificantes à base de sabão de lítio nas condições anteriores são mantidas para a graxa à base de cálcio. A diminuição do módulo de perda é uma característica peculiar das graxas lubrificantes. Observa-se uma diminuição dos valores do módulo de perda (G'') quando comparados com os valores do módulo de armazenamento (G'), evidenciando o comportamento predominantemente elástico.

Os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 6 horas, a temperaturas de 250 e 300°C, estão representados nas Figuras 5.28.

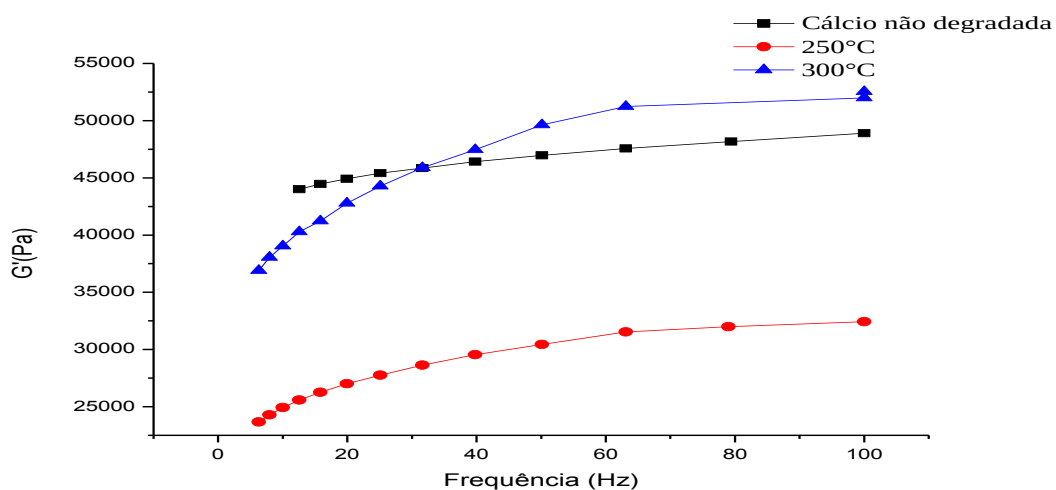
Figura 5.28 – Módulo de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 6 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.



As curvas apresentadas acompanham as considerações da Figura 5.26, na qual o maior tempo resultou em uma menor diferença entre os módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') apresentados.

Os módulos de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 48 horas, a diferentes temperaturas, estão representados nas Figuras 5.29.

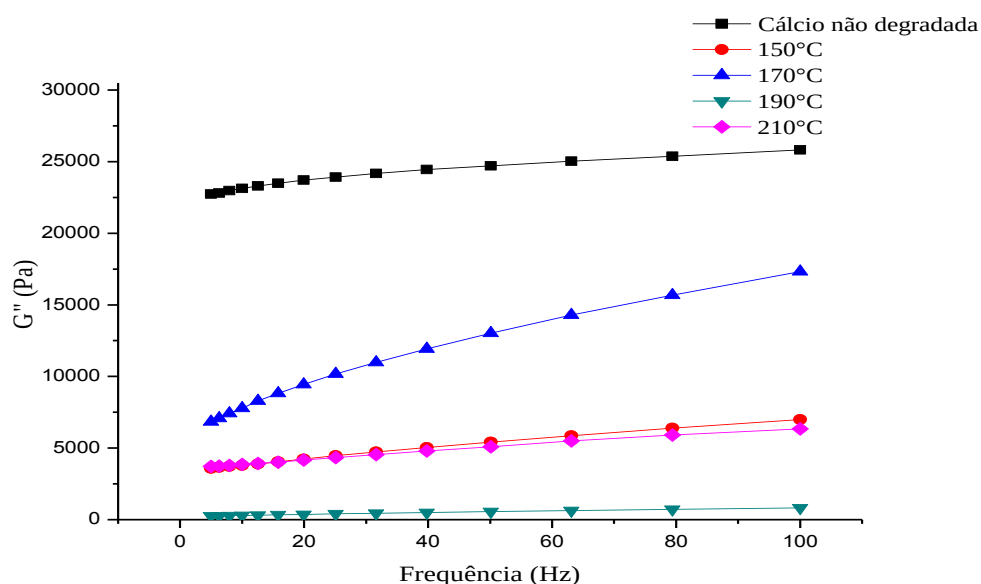
Figura 5.29 – Módulo de armazenamento (G') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C.



As curvas apresentadas acompanham as considerações da Figura 5.26, em que o maior tempo utilizado não resultou em modificações significativas acerca do módulo de armazenamento (G') do material.

Os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 48 horas, a diferentes temperaturas, estão representados nas Figuras 5.30.

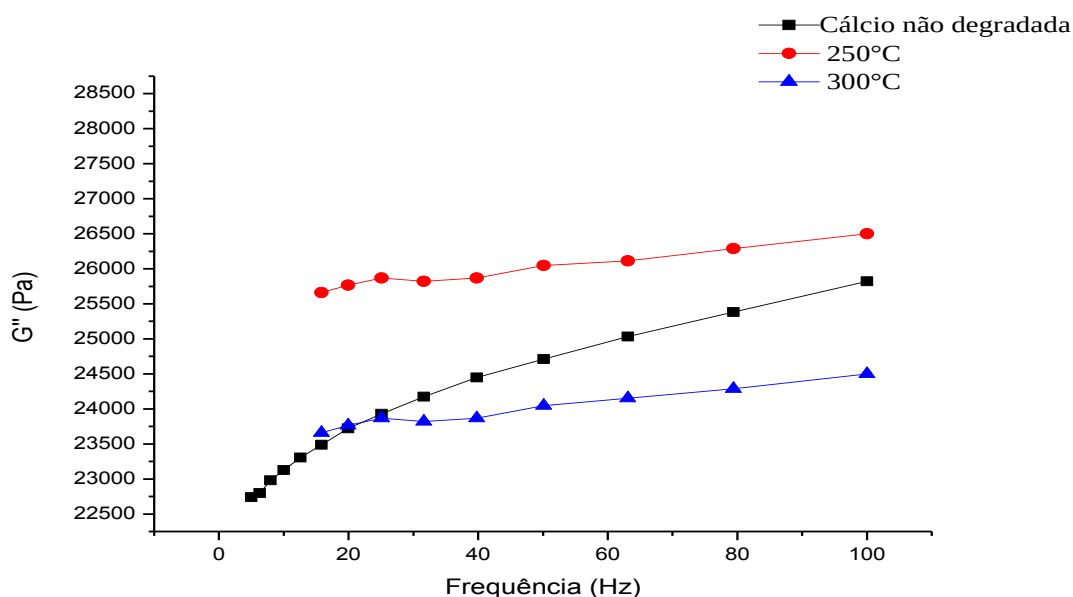
Figura 5.30 – Módulos de perda(G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 48 horas, sob temperaturas de 150, 170, 190 e 210°C.



As curvas apresentadas mostram que o módulo de perda continuou menor do que o módulo de armazenamento (G'), sendo a estrutura elástica permanecida.

Os módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, no tempo de 12 horas nas temperaturas de 250 e 300°C, estão representados nas Figuras 5.31.

Figura 5.31 – Módulos de perda (G'') em função da frequência das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio, durante 12 horas, sob temperaturas de 250 e 300°C.



As curvas apresentadas acompanham as considerações da Figura 5.26, em que o maior tempo utilizado não resultou em modificações significativas acerca do módulo de armazenamento (G') do material.

5.3 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE GRAXAS LUBRIFICANTES

Os seguintes parâmetros cinéticos foram determinados pelo método dinâmico: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A), os quais foram obtidos através dos métodos de Coats-Redfern (CR), Horowitz-Metzger (HM), Madhusudanan (MD) e Van Krevelen (VK). Estes parâmetros foram determinados utilizando-se a fração decomposta (α) no intervalo de 0,1 a 0,9. As amostras foram submetidas a diferentes razões de aquecimento (5, 10 e 15 °C.min⁻¹), com o intuito de se obter uma maior confiabilidade nos resultados.

Os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos, para a amostra não degradada à base de sabão de lítio, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros cinéticos da amostra não degradada à base de sabão de lítio, nas diferentes razões de aquecimento.

RAZÃO DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
		CR	MD	VK	HM
10	n	1,13	1,19	1,29	1,43
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,31	101,63	118,50	138,78
	A (s ⁻¹)	1,07x10 ⁵	2,03x10 ⁵	2,72x10 ⁶	1,44x10 ⁷
	r	0,9997	0,996	1,00	0,9996
15	n	1,13	1,22	1,34	1,51
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,30	97,35	107,94	125,01
	A (s ⁻¹)	1,07x10 ⁷	5,2x10 ⁵	1,71x10 ⁸	1,38x10 ⁶
	r	0,9997	0,9972	0,9897	0,9969
20	n	1,12	1,18	1,32	1,54
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,12	102,54	106,88	126,0214
	A (s ⁻¹)	1,07x10 ⁹	2,03x10 ⁶	1,74x10 ⁶	1,49x10 ⁶
	r	0,9985	0,9981	0,9887	0,9965

Ao analisar o comportamento das amostras pelos diferentes métodos, pode-se verificar que os valores obtidos pelos modelos cinéticos de Coats-Redfern e Madhusudanan apresentaram resultados mais próximos, da mesma forma, também há correlação entre os métodos de Horowitz- Metzger e Van Krevelen. Essa relação pode ser explicada pelo tratamento e escolha dos pontos termogravimétricos. Os dois primeiros levam em consideração a distribuição homogênea, já os dois últimos são mais heterogêneos, pois utilizam a temperatura do pico máximo como padrão.

Os dados cinéticos provenientes dos diferentes métodos estudados para a amostra à base de sabão de lítio nas diferentes temperaturas, durante 24 horas estão apresentados nas Tabelas 5.2 à 5.5.

Tabela 5.2 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 150 °C, durante 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
150°C	10	n	1,43	1,40	1,54	1,62
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,18	98,69	109,33	124,80
		A (s ⁻¹)	7,83x10 ⁶	7,02x10 ⁶	2,35x10 ¹⁰	1,11x10 ⁶
		r	0,9979	0,9979	0,9852	0,9976
	15	n	1,16	1,29	1,28	1,44
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	96,14	100,89	109,74	125,16
		A (s ⁻¹)	3,11x10 ⁶	1,01x10 ⁶	2,13x10 ¹¹	9,82x10 ⁹
		r	0,9964	0,9964	0,9983	0,9959
	20	n	1,01	1,10	1,13	1,26
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	86,10	89,08	97,68	111,71
		A (s ⁻¹)	3,14x10 ¹	6,8x10 ¹⁰	1,39x10 ⁹	5,94x10 ⁶
		r	0,9936	0,9937	0,9912	0,9933

Tabela 5.3 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 170 °C, durante 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
170°C	10	n	1,28	1,27	1,39	1,53
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,57	99,47	111,12	126,44
		A (s ⁻¹)	7,52x10 ⁷	7,9x10 ⁶	3,2x10 ¹⁰	1,8x10 ⁷
		r	0,9989	0,9988	0,9950	0,9985
	15	n	0,99	1,13	1,11	1,29
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	89,01	93,67	101,32	116,14
		A (s ⁻¹)	6,04x10 ⁵	1,94x10 ⁶	3,15x10 ⁹	1,80x10 ⁵
		r	0,9981	0,9981	0,9991	0,9976
	20	n	0,38	0,51	0,59	0,61

		E_a (kJ.mol ⁻¹)	73,18	76,83	87,23	94,80
		A (s ⁻¹)	1,40x10 ⁴	3,6x10 ⁴	1,1x10 ¹¹	2,00x10 ⁴
		r	0,9968	0,9979	1,00	0,9965

Tabela 5.4 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 190 °C, durante 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
190°C	10	n	1,03	1,07	1,14	1,28
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	82,68	84,09	94,54	103,60
		A (s ⁻¹)	1,42x10 ⁶	2,1x10 ⁵	6,79x10 ⁸	3,26x10 ⁷
		r	0,9987	0,9987	0,9963	0,9979
	15	n	0,83	0,84	0,87	1,01
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	80,318	80,85	90,41	103,09
		A (s ⁻¹)	8,31x10 ⁵	1,04x10 ⁵	2,64x10 ⁸	1,03x10 ⁷
		r	0,9971	0,9969	1,00	0,9966
	20	n	1,34	1,41	1,42	1,60
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	124,95	127,92	140,21	160,37
		A (s ⁻¹)	3,16x10 ⁹	6,69x10 ⁸	2,9x10 ¹⁶	2,22x10 ⁸
		r	1,00	0,9999	1,00	0,9996

Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetida a 210 °C, durante 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM

210°C	10	n	0,70	0,74	0,79	1,00
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	81,57	82,94	95,49	109,44
		A (s ⁻¹)	7,23x10 ⁴	1,09x10 ⁵	5,42x10 ⁹	2,55x10 ⁷
		r	0,9994	0,9994	1,00	0,99905
	15	n	1,06	1,02	1,22	1,27
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	91,67	90,70	103,28	115,99
		A (s ⁻¹)	1,11x10 ⁷	9,01x10 ⁵	5,14x10 ⁷	1,80x10 ⁷
		r	0,9989	0,9988	0,9896	0,9984
	20	n	0,18	0,11	0,22	0,36
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	70,26	68,97	79,75	90,17
		A (s ⁻¹)	5,35x10 ³	4,40x10 ³	1,50x10 ⁸	5,9x10 ⁵
		r	0,9995	0,9995	1,00	0,9991

Analisando as Tabelas 5.2 a 5.5, pode-se observar que os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pelos diferentes métodos apresentaram valores de coeficiente bem próximos de 1 (um). Os diferentes tipos de tratamentos matemáticos que os métodos propostos apresentam, resultam em valores mais distantes para os parâmetros cinéticos obtidos pelo métodos integrais (CR e MD), quando comparados com os parâmetros obtidos pelos métodos de aproximação (HM e VK), sendo os valores obtidos pelos métodos integrais sempre menores que os resultados provenientes dos métodos de aproximação.

Os dados cinéticos provenientes dos diferentes métodos estudados para a amostra à base de sabão de lítio nas diferentes temperaturas, durante 48 horas estão apresentados nas Tabelas 5.6 à 5.9.

Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 150 °C, durante 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM

150°C	10	n	1,31	1,23	1,37	1,47
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	93,0854	90,7994	104,7976	118,1556
		A (s ⁻¹)	1,84x10 ⁶	1,16x10 ⁵	8,2x10 ¹⁰	2,35x10 ⁸
		r	0,9986	0,9984	0,9999	0,9980
	15	n	1,31	1,46	1,47	1,66
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	99,3068	104,8788	112,4799	130,6823
		A (s ⁻¹)	7,84x10 ⁶	3,09x10 ⁷	4,98x10 ⁸	4,20x10 ⁸
		r	0,9964	0,9965	0,9909	0,9961
	20	n	1,13	1,11	1,22	1,37
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	105,9728	105,5285	125,2210	142,6169
		A (s ⁻¹)	5,06x10 ⁷	4,92x10 ⁷	1,19x10 ⁶	3,61x10 ⁷
		r	0,9998	0,9996	1,00	0,9994

Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 170 °C, durante 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
170°C	10	n	1,31	1,26	1,37	1,49
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	91,6559	90,4017	103,3880	118,07
		A (s ⁻¹)	1,16x10 ⁸	9,36x10 ⁶	5,23x10 ⁸	1,85x10 ⁷
		r	0,9987	0,9988	0,9988	0,9983
	15	n	1,15	0,98	1,09	1,24
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	85,9660	81,3466	94,0246	107,27

		A (s ⁻¹)	3,01x10 ⁵	1,14x10 ⁵	5,92x10 ⁶	2,08x10 ⁵
		r	0,9960	0,9960	1,00	0,9956
	20	n	0,85	0,98	1,12	1,12
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	89,5137	93,9437	103,32	111,98
		A (s ⁻¹)	6,38x10 ⁵	1,92x10 ⁶	4,79x10 ⁷	1,08x10 ⁸
		r	0,9965	0,9966	0,9885	0,9962

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 190 °C, durante 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
190°C	10	n	0,95	0,89	1,05	1,11
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	74,5194	73,2180	84,5689	95,2411
		A (s ⁻¹)	1,62x10 ⁴	1,3x10 ⁵	5,21x10 ⁶	1,41x10 ⁸
		r	0,9994	0,9994	0,9959	0,9988
	15	n	0,38	0,37	0,40	0,60
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	68,8116	68,8886	77,8935	91,0914
		A (s ⁻¹)	4,39x10 ⁴	4,94x10 ⁴	1,18x10 ⁹	6,63x10 ⁴
		r	0,9999	0,9993	1,00	0,9988
	20	n	0,43	0,39	0,48	0,48
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	59,7672	59,3327	66,7514	73,9876
		A (s ⁻¹)	5,50x10 ³	5,54x10 ³	9,01x10 ⁹	2,03x10 ⁵
		r	0,9742	0,9745	0,9751	0,9760

Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos das amostras degradadas à base de sabão de lítio submetidas a 210 °C, durante 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM

210°C	10	n	0,57	0,65	0,77	0,86
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	76,7493	79,1294	90,4129	102,7764
		A (s ⁻¹)	2,91x10 ⁴	5,63x10 ⁴	1,73x10 ⁸	8,52x10 ⁶
		r	0,9993	0,9995	0,9972	0,9989
	15	n	0,12	0,008	0,27	0,35
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	66,6120	66,0564	77,1250	88,7321
		A (s ⁻¹)	2,52x10 ³	2,45x10 ³	9,21x10 ⁸	4,14x10 ⁵
		r	0,9972	0,9974	0,9917	0,9968
	20	n	0,10	0,009	0,30	0,33
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	65,6012	66,4521	75,1321	87,3212
		A (s ⁻¹)	2,42x10 ³	2,44x10 ³	9,12x10 ⁶	4,24x10 ⁵
		r	0,9970	0,9980	0,9926	0,9965

Considerando os valores que representam a energia de ativação, de acordo com o método de Coats Redfern (CR), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ observa-se que a graxa lubrificante não degradada apresentou maior energia de ativação (em torno de 99,31 kJ.mol⁻¹). Já as amostras que foram submetidas à temperatura de 150°C por um período de 24 e 48 horas apresentaram menores energias de ativação, 99,18 kJ.mol⁻¹ e 93,08 kJ.mol⁻¹, respectivamente. As menores estabilidades das graxas degradadas estão relacionadas ao surgimento de produtos formados com menor tamanho molecular e menor resistência térmica após a submissão às diferentes temperaturas e tempos utilizados no estudo. Através dos resultados apresentados, observou-se que o maior tempo e temperatura de degradação aos quais o material em estudo foi submetido, acarretaram em uma menor energia de ativação. Portanto, de acordo com o estudo cinético, pode-se propor a ordem decrescente de estabilidade das graxas lubrificantes sob temperatura de 150°C: Não degradada > Degradada a 150 °C por 24 horas > Degradada a 150 °C por 48 horas.

As Tabelas 5.10 à 5.13 apresentam os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos para a amostra a base de sabão de lítio nas temperaturas de 250 e 300 °C, durante 6 e 12 horas.

Tabela 5.10 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 250 °C, durante 6 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
250°C	10	n	0,80	0,77	0,98	1,04
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	68,5644	68,0370	80,1837	94,6665
		A (s ⁻¹)	4,46x10 ⁴	4,31x10 ⁴	2,08x10 ⁷	1,01x10 ⁸
		r	0,9989	0,9999	0,9864	0,9993
	15	n	0,95	0,88	0,92	1,09
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	67,6854	65,8896	85,3041	90,1661
		A (s ⁻¹)	3,78x10 ⁵	2,71x10 ⁵	6,66x10 ⁸	3,78x10 ⁸
		r	0,9979	0,9971	0,9966	0,9966
	20	n	0,75	0,72	0,81	0,85
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	68,4779	67,9818	77,3787	76,6516
		A (s ⁻¹)	3,71x10 ⁴	3,64x10 ⁴	9,07x10 ⁷	2,04x10 ⁵
		r	0,9851	0,9852	0,9853	0,9850

Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 300 °C, durante 6 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
300°C	10	n	1,03	1,11	1,22	1,37
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	67,9435	63,9318	66,5709	61,8402
		A (s ⁻¹)	9,31x10 ⁶	2,04x10 ⁷	6,52x10 ⁷	2,19x10 ⁷
		r	0,9966	0,9966	1	0,9977
	15	n	0,54	0,46	0,68	0,76

		E_a (kJ.mol ⁻¹)	67,9075	65,8622	79,0748	78,1853
		A (s ⁻¹)	3,91x10 ⁵	2,64x10 ⁵	1,58x10 ⁷	5,42x10 ⁷
		r	0,9989	0,9989	1	0,9990
	20	n	0,86	0,94	0,88	0,90
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	67,3212	69,7558	74,2685	78,4536
		A (s ⁻¹)	3,59x10 ⁴	6,92x10 ⁴	5,56x10 ⁸	7,16x10 ⁵
		r	0,9608	0,9889	0,9733	0,9625

Tabela 5.12 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 250 °C, durante 12 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
250°C	10	n	0,75	0,77	0,89	0,91
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	68,2060	69,0352	80,0530	80,2520
		A (s ⁻¹)	3,93x10 ⁴	5,24x10 ⁴	1,90x10 ⁷	4,61x10 ⁶
		r	0,9999	0,9999	0,9972	0,9996
	15	n	0,48	0,46	0,47	0,55
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	65,0842	64,8693	83,3176	83,9944
		A (s ⁻¹)	1,87x10 ⁴	1,96x10 ⁴	3,87x10 ⁸	1,27x10 ⁶
		r	0,9986	0,9986	1	0,9982
	20	n	0,67	0,61	0,67	0,78
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	59,3598	58,5665	67,5925	79,9658
		A (s ⁻¹)	4,98x10 ³	4,60x10 ³	1,07x10 ⁹	3,63x10 ⁴
		r	0,9750	0,9754	0,9758	0,9764

Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de lítio submetidas a 300 °C, durante 12 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
300°C	10	n	1,03	1,11	1,22	1,37
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	67,9435	63,9318	66,5709	61,8402
		A (s ⁻¹)	9,31x10 ⁶	2,4x10 ⁷	6,52x10 ⁷	2,19x10 ⁷
		r	0,9966	0,9988	1	0,9999
	15	n	0,54	0,46	0,68	0,76
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	67,9075	65,8622	79,0748	78,1853
		A (s ⁻¹)	3,91x10 ⁵	2,64x10 ⁵	1,58x10 ⁷	5,42x10 ⁷
		r	0,9989	0,9999	1	0,9998
	20	n	0,86	0,94	0,88	0,90
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	67,3212	69,7558	74,2685	78,4536
		A (s ⁻¹)	3,59x10 ⁴	6,92x10 ⁴	5,56x10 ⁸	7,16x10 ⁵
		r	0,9707	0,9989	0,9989	0,9887

Ao analisar as tabelas 5.10 a 5.13, observou-se que a amostra submetida à temperatura de 250°C, nas diferentes razões de aquecimento e nos diferentes tempos, apresentou menores valores de energia de ativação, quando comparada àquela submetida a 300°C. Verificou-se que existe uma aproximação dos resultados entre os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais de Coats-Redfern e Madhusudanan. Isto ocorre devido à utilização de tratamentos matemáticos semelhantes, o mesmo acontecendo com os métodos de aproximação de Horowitz- Metzger e Van Krevelen.

Os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos para a amostra não degradada a base de sabão de cálcio, estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Parâmetros cinéticos da amostra não degradada à base de sabão de cálcio, sob diferentes razões de aquecimento.

RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
		CR	MD	VK	HM
10	n	1.35	1.41	1.72	1.99
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	72.00	73.06	93.76	117.86
	A (s ⁻¹)	1.21X10 ⁴	1.74X10 ⁴	5.90X10 ¹	7.14X10 ⁷
	r	0.9942	0.9944	0.9929	0.9917
15	n	1.09	1.11	1.22	1.40
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	70,39	70,88	90,72	116,76
	A (s ⁻¹)	7.9X10 ³	9.92X10 ³	2.4X10 ¹¹	4.1X10 ⁷
	r	0,9928	0,9929	0,9908	0,9865
20	n	1.09	1.11	1.22	1.40
	E _a (kJ.mol ⁻¹)	70.39	70.88	90.72	116.67
	A (s ⁻¹)	7.9X10 ³	9.2X10 ³	2.4X10 ¹¹	4.0X10 ⁷
	r	0,9878	0,9879	0,9888	0,9898

Ao analisar os resultados apresentados para graxa lubrificante à base de sabão de cálcio, pode-se observar o mesmo comportamento dos resultados apresentados para a graxa à base de lítio, no qual os parâmetros cinéticos apresentaram coeficientes de correlação bem próximos de 1 (um). Diferentes tipos de tratamento matemático são relacionados com os métodos estudados. Assim, os resultados obtidos pelo método de aproximação (Horowitz-Metzger e Van Krevelen) sempre apresentaram valores mais altos do que aqueles obtidos pelo métodos integrais (Coats-Redfern e Madhusudanan).

As Tabelas 5.15 a 5.22 apresentam os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos para a amostra à base de sabão de cálcio, sob diferentes temperaturas, durante 24 e 48 horas.

Tabela 5.15 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 150 °C, durante de 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
150°C	10	n	0.81	0.89	1	1.11
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	62.75	64.80	75.88	88.10
		A (s ⁻¹)	2.42X10 ³	4.5X10 ³	1.7X10 ¹¹	6.X10 ⁵
		r	0,9966	0,9996	1	0,9990
	15	n	1.12	1.13	1.25	1.30
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	70.35	75.59	111.64	117.88
		A (s ⁻¹)	3.2X10 ⁶	4.01X10 ⁶	7.4X10 ¹³	4.X10 ⁹
		r	0.9899	0.9986	0.9904	0.9876
	20	n	1.12	1.08	1.21	1.35
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	81.14	80.98	96.99	115.33
		A (s ⁻¹)	2.38X10 ⁵	2.4X10 ⁵	2.7X10 ¹²	3.47X10 ⁸
		r	0,9943	0,9874	0,9864	0,9966

Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 170 °C, durante de 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
170°C	10	n	0,83	1,00	1,05	1,36
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	61,2933	60,2942	74,3744	97,1653
		A (s ⁻¹)	5,1X10 ⁴	1,5X10 ⁵	2,7X10 ¹¹	4,4X10 ⁶
		r	1	1	0,9964	0,9998
	15	n				

			0,66	0,74	0,90	1,04
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	60,7743	59,9137	71,6887	94,6183
		A (s ⁻¹)	$6,7 \times 10^3$	$1,8 \times 10^5$	$5,4 \times 10^{11}$	$2,3 \times 10^7$
		r	0,9996	0,9996	0,9986	0,9998
	20	n	0,73	0,71	0,93	1,01
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	61,2405	62,1231	77,5922	88,0178
		A (s ⁻¹)	$2,6 \times 10^5$	$2,55 \times 10^3$	$2,11 \times 10^6$	$4,71 \times 10^5$
		r	0,9991	0,9992	1	0,9986

Tabela 5.17 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 190 °C, durante de 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
190°C	10	n	0,58	0,66	0,79	0,90
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	56,6492	58,5201	68,3115	80,7309
		A (s ⁻¹)	$4,71 \times 10^2$	$8,45 \times 10^3$	$2,4 \times 10^9$	$1,1 \times 10^7$
		r	0,9997	0,9996	0,9986	0,9991
	15	n	0,66	0,61	0,80	0,94
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	59,8763	59,1504	71,2652	84,1576
		A (s ⁻¹)	$1,18 \times 10^4$	$1,09 \times 10^3$	$5,4 \times 10^5$	$2,44 \times 10^5$
		r	0,9959	0,9996	0,9985	0,9995
	20	n	0,66	0,71	0,84	1,06
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	58,3734	54,6663	69,9109	84,9390
		A (s ⁻¹)	$8,72 \times 10^3$	$1,33 \times 10^3$	$4,19 \times 10^4$	$2,97 \times 10^5$
		r	0,9994	0,9995	0,9994	0,9990

Tabela 5.18 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 210 °C, durante de 24 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
210°C	10	n	0,79	0,75	0,89	1
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	55,5210	52,2110	75,2114	84,3221
		A (s ⁻¹)	1,74X10 ⁴	1,73X10 ⁶	1,8X10 ⁶	1,9X10 ⁵
		r	0,9996	0,9983	0,9999	0,9995
	15	n	0,85	0,89	0,90	0,93
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	57,5085	68,7471	77,4558	80,5541
		A (s ⁻¹)	7,8X10 ³	1,18X10 ⁴	1,96X10 ⁷	1,96X10 ⁸
		r	0,9993	0,9993	1	0,9988
	20	n	0,84	0,93	0,88	0,94
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	59,2351	70,124	76,2514	83,5414
		A (s ⁻¹)	7,74X10 ³	1,06X10 ⁷	1,87X10 ⁶	1,95X10 ⁶
		r	0,9996	0,9994	0,9998	0,9992

Tabela 5.19 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 150 °C, durante de 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
150°C	10	n	0,78	0,84	0,98	1,02
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	59.87	56.70	70.86	85.14
		A (s ⁻¹)	2.16X10 ³	4.1X10 ³	1X10 ¹¹	5.6X10 ⁵
		r	0,9957	0,9993	0,9998	0,9992

	15	n	1,09	1,10	1,19	1,32
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	69.42	73.24	103.60	115.882
		A (s ⁻¹)	2.7×10^6	3.8×10^6	6.3×10^{13}	3.9×10^9
		r	0,9988	0,9976	0,9912	0,9976
	20	n	1,09	1,06	1,31	1,21
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	67.13	77.98	94.11	112.29
		A (s ⁻¹)	2.17×10^5	2.3×10^5	2.4×10^{12}	3.17×10^8
		r	0,9923	0,9864	0,9854	0,9876

Tabela 5.20 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 170 °C, durante de 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
170°C	10	n	0,75	0,77	0,87	0,86
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	51,6559	50,4017	73,3880	78,07
		A (s ⁻¹)	$1,16 \times 10^6$	$9,35 \times 10^5$	$5,2 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$
		r	0,9987	0,9988	0,9988	0,9983
	15	n	0,84	0,78	0,89	0,84
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	51,9660	51,3466	74,0246	77,27
		A (s ⁻¹)	$3,09 \times 10^5$	$1,14 \times 10^6$	$5,92 \times 10^6$	$3,08 \times 10^5$
		r	0,9960	0,9960	1	0,9956
	20	n	0,79	0,78	0,82	0,83
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	52,5137	53,9437	73,32	71,98
		A (s ⁻¹)	$6,38 \times 10^5$	$1,92 \times 10^5$	$4,9 \times 10^5$	$1,7 \times 10^7$
		r	0,9995	0,9996	0,9985	0,9987

Tabela 5.21 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 190 °C, durante de 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
190°C	10	n	0,95	0,89	0,93	0,81
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	51,5194	53,218	74,5689	75,2411
		A (s ⁻¹)	1,62x10 ⁴	1,3x10 ⁴	5,2x10 ⁶	1,4x10 ⁶
		r	0,9999	0,9994	0,9959	0,9988
	15	n	0,38	0,37	0,40	0,60
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	50,8116	52,8886	77,8935	81,0914
		A (s ⁻¹)	4,39x10 ³	4,94x10 ³	1,2x10 ⁸	6,6x10 ⁵
		r	0,9992	0,9998	1	0,9997
	20	n	0,43	0,39	0,58	0,48
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	51,7672	52,3327	76,7514	73,9876
		A (s ⁻¹)	5,1x10 ³	5,51x10 ⁴	9,01x10 ⁸	2,02x10 ⁴
		r	0,9742	0,9745	0,9751	0,9760

Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da amostra à base de sabão de cálcio submetida a 210 °C, durante de 48 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
210°C	10	n	0,57	0,65	0,77	0,86
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	51,7493	51,1294	80,4129	82,7764
		A (s ⁻¹)	2,91x10 ⁴	5,63x10 ⁴	1,73x10 ⁸	8,51x10 ⁶
		r	0,9993	0,9995	0,9972	0,9989
	15	n	0,12	0,008	0,27	0,35
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	50,6120	50,0564	77,1250	88,7321
		A (s ⁻¹)	2,52x10 ³	2,44x10 ³	9,2x10 ⁸	4,4x10 ⁵

	20	r	0,9972	0,9974	0,9987	0,9998
		n	0,10	0,009	0,30	0,33
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	51,6012	52,4521	75,1321	87,3212
		A (s ⁻¹)	2,42x10 ³	2,44x10 ³	9,2x10 ⁶	4,1x10 ⁵
		r	0,9970	0,9998	0,9997	0,9999

Verificou-se uma boa correlação entre os métodos empregados para os resultados apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8. Considerando a energia de ativação obtida pelo método de Coats-Redfern sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para as diferentes temperaturas, durante 48 horas, a seguinte ordem crescente de estabilidade pode ser proposta:

$$210^{\circ}\text{C} < 190^{\circ}\text{C} < 170^{\circ}\text{C} < 150^{\circ}\text{C} < \text{Amostra não degradada}$$

As Tabelas 5.23 a 5.26 apresentam os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos para a amostra à base de sabão de cálcio sob temperaturas de 250 e 300 °C, durante 6 e 12 horas.

Tabela 5.23 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas à 250 °C, durante 6 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
250°C	10	n	0,75	0,77	0,89	0,81
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	53,2060	59,0352	80,0530	81,2520
		A (s ⁻¹)	3,93x10 ⁴	5,24x10 ⁴	1,9x10 ⁷	4,61x10 ₆
		r	0,9999	0,9999	0,9972	0,9996
	15	n	0,48	0,46	0,47	0,55
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	52,0842	54,8693	83,3176	83,9944
		A (s ⁻¹)	1,87x10 ⁴	1,96x10 ⁵	3,87x10 ₈	1,27x10 ₇
		r	0,9986	0,9986	1,00	0,9982

	20	n	0,67	0,61	0,67	0,78
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	59,3598	58,5665	67,5925	89,9658
		A (s ⁻¹)	4,97x10 ³	4,61x10 ³	1,7x10 ⁹	3,3x10 ⁴
		r	0,9750	0,9754	0,9758	0,9764

Tabela 5.24 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 300 °C, durante 6 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
300°C	10	n	0,68	0,79	0,87	1,09
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	51,9796	54,3489	64,2168	81,0150
		A (s ⁻¹)	9,63x10 ³	1,9x10 ⁴	5,7x10 ⁸	3,7x10 ⁴
		r	0,9993	0,9996	0,9992	0,9987
	15	n	0,85	0,75	0,87	1,15
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	52,5677	51,0374	62,3167	79,2730
		A (s ⁻¹)	1,30x10 ³	1,01x10 ²	4,6x10 ⁶	2,5x10 ⁴
		r	0,9905	0,9998	0,9984	0,9982
	20	n	0,79	0,79	0,97	1,19
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	52,8268	53,1340	65,4174	71,3792
		A (s ⁻¹)	1,50x10 ²	1,81x10 ²	9,4x10 ⁸	4,6x10 ⁸
		r	0,9990	0,9988	0,9987	0,9983

Tabela 5.25 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 250 °C, durante 12 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
250°C	10	n	0,64	0,67	0,77	0,72
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	52,2060	51,0341	80,0730	87,1530
		A (s ⁻¹)	3,33x10 ⁴	7,24x10 ³	1,7x10 ⁷	5,1x10 ⁵

	15	r	0,9999	0,9999	0,9999	1,00
		n	0,38	0,36	0,37	0,44
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	51,0731	52,8693	73,3176	73,8954
		A (s ⁻¹)	1,77x10 ⁴	1,65x10 ⁴	5,7x10 ⁸	1,7x10 ⁵
		r	0,9977	0,9996	1,00	0,9999
	20	n	0,57	0,71	0,77	0,78
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	52,2398	51,3664	68,59635	80,4668
		A (s ⁻¹)	3,37x10 ³	5,60x10 ⁴	1,08x10 ⁷	4,64x10 ⁴
		r	0,9850	0,9898	0,9779	0,9788

Tabela 5.26 – Parâmetros cinéticos das amostras à base de sabão de cálcio submetidas a 300 °C, durante 12 horas.

TEMPERATURA	RAZÕES DE AQUECIMENTO (°C.min ⁻¹)	PARÂMETROS CINÉTICOS	MÉTODOS			
			CR	MD	VK	HM
300°C	10	n	0,54	0,440	0,57	0,82
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	53,0616	51,8135	62,0820	69,351
		A (s ⁻¹)	3,44x10 ⁴	2,4x10 ³	7,7x10 ⁷	2,7x10 ⁵
		r	1	1	0,9999	0,9987
	15	n	0,65	0,60	0,70	0,85
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	54,4438	57,7629	69,5758	82,9799
		A (s ⁻¹)	8,84x10 ³	88,1x10 ³	4,7x10 ⁹	1,7x10 ⁵
		r	0,9998	0,9998	0,99459	0,9993
	20	n	0,62	0,70	0,88	1,03
		E _a (kJ.mol ⁻¹)	54,4360	59,6151	61,9267	64,5419
		A (s ⁻¹)	1,43x10 ³	1,33x10 ⁴	7,8x10 ⁷	2,7x10 ⁵
		r	0,9999	0,9997	1	0,9993

Ao analisar as Tabelas 5.4 e 5.5, observou-se que os valores apresentados para temperatura de 250°C, sob diferentes razões de aquecimento e diferentes tempos, mostraram menores valores de energia de ativação quando comparados com os valores referentes à temperatura de 300°C. A submissão a maiores temperaturas ocasiona uma menor estabilidade térmica para o material estudado, resultando diretamente na diminuição da energia de ativação.

Ao comparar os resultados dos parâmetros cinéticos provenientes dos diferentes tipos de graxas lubrificantes estudados, observa-se uma maior energia de ativação para as graxas lubrificantes à base de sabão de lítio. Este comportamento pode ser justificado pela formação de fibras longas e bem estruturadas das graxas lubrificantes à base desse metal (COUSSEAU, 2012). Ao contrário, as fibras das graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio são curtas, favorecendo, dessa forma, a diminuição da sua estabilidade térmica.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- 6.1 As alterações espectrais das amostras de graxa lubrificante à base de sabão de cálcio e à base de sabão de lítio indicam que as amostras foram degradadas.
- 6.2 O comportamento de fluido não Newtoniano foi observado para todas as graxas analisadas no estudo.
- 6.3 A graxa lubrificante à base de sabão de lítio, considerando as temperaturas de degradação de 150 a 210 °C apresentou redução da viscosidade com o aumento do tempo e temperatura.
- 6.4 Os maiores valores de viscosidade para graxas lubrificantes à base de sabão de cálcio foram para temperaturas de 250 e 300 °C.
- 6.5 Os resultados apresentados para os dois tipos de graxas lubrificantes estudadas, considerando diferentes taxas de cisalhamento, mostraram maiores valores de viscosidade para as amostras não degradadas, tendo resultado similar para as tensões. Assim, os diferentes tempos e temperaturas aplicados alteraram as características reológicas do material.
- 6.6 Os módulos elástico (G') e viscoso (G'') para as graxas lubrificantes não degradadas apresentaram uma maior característica elástica, com os valores de G' maiores do que G'' , nos diferentes valores de frequência aplicados.
- 6.7 Os valores de energia de ativação obtidos por meio do estudo da cinética das amostras de graxas não apresentaram concordância entre os diferentes métodos utilizados.
- 6.8 O aumento da temperatura e do tempo favoreceu a diminuição da energia de ativação dos diferentes tipos de graxas analisados no estudo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando dar continuidade a este trabalho as seguintes propostas são sugeridas:

- ✓ Realizar o estudo cinético das graxas lubrificantes utilizando o método proposto por Ozawa e compará-los com os cálculos cinéticos originados neste trabalho;
- ✓ Estender as caracterizações realizadas para graxas lubrificantes biodegradáveis, a fim de verificar o potencial da sua utilização;
- ✓ Identificar os constituintes presentes nas amostras de graxas lubrificantes com a utilização da cromatografia gasosa/Espectrometria de massa (CG/EM);
- ✓ Caracterizar graxas lubrificantes formuladas com outros espessantes na sua constituição;

REFERÊNCIAS

- ANTONIASI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), 2001.
- BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete, London: Francis & Taylor, 1991.
- BANNISTER, K. Lubrication for Industry, 1st Ed, New York: Hardcover Industrial Press Incorporation, 1996.
- BORIN, A.; POPPI, R. J. Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, J. Braz. Chem. Soc., 15: 570, 2004.
- BURNHAM, L.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. Kinetic study of the drug acetazolamide using thermogravimetry. Thermochemica Acta, v 392, p 127 133, 2002.
- CANN, P. M. Grease degradation in a bearing simulation device. Tribology International. 1698–1706, 2006.
- CANN, P. M.; DONER, J. P.; WEBSTER, M. N.; WICKSTROM, V. Grease degradation rolling element bearings. STLE Trans, 2001.
- CARRETEIRO, R. P; BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.
- CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. Lubrificantes e Lubrificação, Makron Books, 1989.
- CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. Reologia e suas aplicações industriais. Coleção Ciência e Técnica, Lisboa: Instituto Piaget, 2001.
- CASTRO, A. L. Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho (Tese de Doutorado), EESC-USP, São Carlos, 2007.
- COUSSEAU, T. Análise comparativa do comportamento de massas lubrificantes num rolamento axial de esferas (Dissertação de mestrado), FEUP, Universidade do Porto, 2009.
- COUSSEAU, T.; GRAÇA, B. M.; CAMPOS, A. V.; SEABRA, J. H. O. Influence of grease rheology on thrust ball bearings friction torque. Tribology International, 46:106-113, doi:10.1016/j.triboint.2004.05.005, 2012.
- CZARNY, R. Effect of changes in grease structure on sliding friction, Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 47, N^o. 1, MCB University Press, 0036-8792, ILTJanuary/February, 1995.
- DANTAS, J. H.; SANTOS, N. A.; CRUZ, J. P.; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; JÚNIOR, V. F. J.; SOUZA, A. G. Comportamento reológico de biodiesel de mamona, Anais do I congresso brasileiro de mamona, 2004.
- DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L*) (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2006.

- DAVIS, S. S. Rheological properties of semi-solid foodstuffs. *Journal Texture Studies*, v. 4, n. 1, p. 15-40, 1973.
- DICKENS, S. H. ;STANSBURY, J. W.; CHOI, K. M.; FLOYD, C. J. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*. 36(16):6043-53, 2003.
- EGAWA, E. Y. Caracterização térmica e reológica de blendas de glicerol: colágeno tipo I de diferentes tecidos (Dissertação de Mestrado), Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2007.
- FERRILLO, R. G.; GRANZON, A. *Jornal thermal of analysis*, 29:1237,1984.
- FRANKEL, E. N. In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 4, 7, 220-225, 1993.
- GAMELIN, C. D.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, D. K.; MATISONS J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA and pressure DSC, *Thermochim Acta*, 357, 2002.
- GONÇALVES, J. L. Estudo da Influência de Campos Magnéticos nas Propriedades Reológicas de Petróleos (Dissertação de Mestrado), UNIFEI-MG, 2010.
- HAGLUND, B. O.; ENGHAG, P. Characterization of lubricants used in the metalworking industry by thermoanalytical methods, *Thermochimica Acta*, 282/283, 493-499, 1996.
- HILL, S. A. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and food, *Inform*, Vol. 5, 104-109, 1994.
- HUTCHINGS, I. M. Friction and wear of engineering materials, *Tribology*. London: E. Arnold, 1992.
- KARACAN, Ö.; KÖK, M. V.; KARAASLAN, U. Dependence of thermal stability of an engine lubricating oil on usage period, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 55, 109-114, 1999.
- KARWOWSKI, M. S. M. Estudo da estabilidade, comportamento reológico dos compostos fenólicos de frutas da mata atlântica (Dissertação de Mestrado), FP, Curitiba-PR, 2012.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo - SP, 2006.
- KOMATSUZAKI, S.; UEMATSU, T.; KOBAYASHI, Y. Change of grease characteristics to the end of lubricating life, *NLGI Spokesman*, 2000.
- LÁZARO, L. M. S. Caracterização de Graxas, Lubes em Foco, Rio de Janeiro, p. 10-14, maio 2010.
- LIMA, L. M. R. Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes (Tese de Doutorado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2009.

- LIMA, L. M. R.; SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Thermal and kinetic study of lubricating Lithium Greases, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 2(4); 718-721, 2007.
- LUBRIFICAÇÃO, Disponível em: www.lubrificantes.net, Acesso em: 23 de Dezembro de 2011.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos - Ênfase na indústria de petróleo, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.
- MANG, T.; DRESEL, W. *Lubricants and Lubrication*, 2nd Edition, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
- MARINCH, S.; PASSON, L. A. *Reologia: conceitos básicos*. São Carlos, 1987.
- MARJORIE, B. Desenvolvimento de um Sistema Informatizado Aplicado à Gestão de Planos Preventivos de Lubrificação Industrial (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, UTFPR, Ponta Grossa, 2011.
- MARTIN-ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C.; SANCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C.; Evaluation of different polyolefins as rheology modifier additives in lubricating grease formulations, *Materials Chemistry and Physics*, 128, 530–538, 2011.
- MOBLEY, K.; HIGGINS, L. R.; WIKOFF, D. J. *Maintenance Engineering Handbook*, 7 ed., New York: McGraw-Hill, 2008.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*, São Paulo: Editora IEditora, 2002.
- NAILEN, R. L. Grease: What it is; how it works, *Electrical Apparatus*, 55, 4, ABI/INFORM Global, pg. 27, Apr 2002.
- NORRIS, A. C.; POPPE, M. I.; SELWOOD, M. *Thermochimica Acta*, 41:357, 1980.
- NUNEZ, N.; MARTIN ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C.; SANCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents, *Industrial Crops and Products*, 500-507, 2012.
- PEREZ, J. M. Oxidative properties of lubricants using thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 357-358, 47-56, 2000.
- Perspectivas da energia internacional 2011, Disponível em: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html>. Acesso em: 28 de Novembro de 2011.
- PIRRO, D. M.; WESSOL, A. A. *Lubrication Fundamental*, 2nd Edition, New York: Marcel Dekker Incorporation, 2001.
- RAO, M. A. *Engineering properties of foods*. New York: Marcel Dekker, 1986.
- RIGA, A. T.; COLLINS, R.; MLACHACK, G. Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, and pressure differential scanning calorimetry, *Thermochim Acta*, 324: 135, 1998.

- RUPRECHT, V. C. Lubrificação, Fricção e Adesão. Disponível em: www.uergs.edu.br, Acesso em: 26 de Novembro de 2011.
- SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C.; URCHEGUI, R. Atomic Force Microscopy and Thermo-Rheological Characterisation of Lubricating Greases, Springer Science, 41 :463-470, 2011.
- SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SINFRÔNIO, F. S. M.; SILVA, M. A.; SOBRINHO, E. V.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G. Thermodynamic and kinetic parameters on thermal degradation of automotive mineral lubricant oils determined using thermogravimetry, J Therm Anal Calorim., 79:461–7, 2005.
- SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M. A.; SOBRINHO, E.V.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Kinetic and activation thermodynamic parameters of automotive mineral lubricant oil, J. Therm. Anal. Cal., 79: 461, 2005.
- SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel, J Therm Anal Calorim., doi: 10.1007/s1097301118385, 2011.
- SCHARAMM, G. A. A practical approach to rheology and rheometry, 2nd edition, Karlsruhe, Germany, 2000.
- SCHRAMM, G., Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos, São Paulo: Artliber, 2006.
- SHARMA, B. K. ; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, Thermochimica Acta, 402, 1–18, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científica Editora S. A., 2006.
- STEFF, J. F. Rheological methods in food process engineering, 2ªed., Michigan, 428p., 1996.
- TOLEDO, R. T. Fundamentals of Food Process Engineering, New York: Chapman & Hall, 1991.
- TONELI, J. T.; DE C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da Reologia de Polissacarídeos Utilizados na Indústria de Alimentos, Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 7, n. 2, pp. 181-204, 2005.
- VENNER, C. H.; VAN ZOELLEN, M. T.; LUGHT, P. M. Thin layer flow and film decay modeling for grease lubricated rolling bearings, Tribology International, 47:175-187, doi: 10.1016/j.triboint.2011.10.019, 2012.
- WENDLANT, W. W. Thermal Analysis, In: Chemical Analysis, v. 19, 3rd Edition, New York: John Wiley, 1986.
- YEONG, S. K.; LUCKHAM, P. F.; TADROS, T. H. F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations, Journal of Colloid and Interface Science, 274, 285–293, 2004.

YONGGANG, M.; JIE, Z. A rheological model for lithium lubricating grease. *Tribology International*, v. 31, N^o 10, pp 619-625, 1998.

ZAMBONI, G. E. Graxas, uma arte à procura de definições, Rio de Janeiro. Disponível em: <[http:// www.lubes.com.br](http://www.lubes.com.br)>. Acesso em: 28 de Novembro de 2011.

ZEMAN, A.; BECKER, V.; PEPPER, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential scanning calorimetry (PDSC), *Thermochim Acta*, 219: 305, 1993.