

Monografia de Graduação

Monitoramento de lubrificantes através de reações de oxidação

Júlio César da Costa Maia

Natal, janeiro de 2009

DA COSTA MAIA, Júlio César – Monitoramento de lubrificantes através de reações de oxidação. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14 ANP. Áreas de concentração: Engenharia de Petróleo e gás Natural, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: Monitoramento de Lubrificantes Através de Reações de Oxidação

A oxidação é o agente primário da degradação dos lubrificantes (Keller e Saba, 1996; Naldu, 1984). O grau de oxidação é função da temperatura, tempo de exposição, catalisador, contato com o ar e pelas características próprias do lubrificante (Carreteiro, 2 ed. São Paulo, 1998). Um mecanismo para as reações de oxidação é sugerido por um conjunto de estudiosos do processo de oxidação em lubrificantes (Silva, 2000).

O aumento da temperatura leva, portanto a formação de produtos oxigenados, afetando diretamente nas propriedades do óleo como, por exemplo, o aumento da viscosidade, mudança na cor e aumento da quantidade de insolúveis. Quimicamente ocorre no lubrificante o surgimento de compostos orgânicos de cadeias menores, como aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres e ácidos (Silva, 2000; Santos, 2005).

A degradação térmica ocorrida após o uso dos lubrificantes resulta em uma diminuição da viscosidade do óleo (Azevedo 2, 2005).

Após a oxidação do lubrificante surgem alguns grupos funcionais oxigenados sendo eles aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, hidroperóxidos e álcoois (Blaine, S. e Savage, P. E., 1, 1991; Naldu, S. K., 1984; Santos, J. C. O., 2004).

Palavras Chaves:

- Óleos Lubrificantes; Reações de Oxidação; Degradação.

ABSTRACT

MONITORING OF LUBRICATING OXIDATION REACTIONS

Oxidation is the primary agent of degradation of lubricants (Keller and Saba, 1996; Naldu, 1984). The degree of oxidation is a function of temperature, exposure time, catalyst in contact with air and the characteristics of the lubricant (Carreteiro, 2nd ed. São Paulo, 1998). A mechanism for the oxidation reactions is suggested by a number of scholars in the process of oxidation in lubricants (Silva, 2000).

The increase in temperature leads, so the formation of oxygenates, directly affecting the properties of oil such as the increase in viscosity, change in color and increase the amount of insoluble. Lubricant occurs chemically in the emergence of smaller chain organic compounds such as aldehydes, ketones, alcohols, esters and acids (Silva, 2000, Santos, 2005).

The thermal degradation occurred after the use of lubricants resulting in a decrease in viscosity of the oil (Azevedo 2, 2005).

After oxidation of the lubricant are some oxygenated functional groups which are aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, alcohols and hydroperoxides (Blaine, S. and Savage, PE, 1, 1991; Naldu, SK, 1984, Santos, JCO, 2004).

Dedico este trabalho ao meu Deus, pois por Ele, para Ele e por Ele são todas as coisas.

Aos meus pais que são os meus eternos professores. Com vocês tudo fica mais fácil.

Aos meus irmãos que são os mais sublimes presentes que Deus me concedeu.

E aos meus amigos pelas diversas alegrias compartilhadas com todos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois sem Ele nada posso fazer.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN por ter sido o canal para minha formação.

A minha orientadora a Prof^ª. Dr.^a Tereza Neuma de Castro Dantas, pela compreensão e estímulo.

Aos meus professores da UFRN pela disciplina e empenho nas ministrações das aulas.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, que através do PHR-14 incentivou os estudos na área de Petróleo e Gás Natural.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. O PETRÓLEO	11
2.2. A PRODUÇÃO DO LUBRIFICANTE	12
2.3. ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	12
2.3.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS	13
2.3.2 PROPRIEDADES DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	14
2.3.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	14
2.4. FUNDAMENTOS DA LUBRIFICAÇÃO AUTOMOTIVA.....	15
2.4.1. TIPOS DE LUBRIFICANTES.....	15
2.4.2. ADITIVOS PARA LUBRIFICANTES.....	16
2.4.4. SISTEMA DE LUBRIFICAÇÃO.....	18
2.5. A TROCA DO LUBRIFICANTE	20
2.6. DEGRADAÇÃO DOS LUBRIFICANTES	20
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 ESTUDO REOLÓGICO DO LUBRIFICANTE.....	27
4.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	33
4.3 TESTES PARA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	34
5. CONCLUSÃO	37
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Ilustração de um Motor com seus respectivos sistemas -----	19
Figura 2a:	A viscosidade é independente do cisalhamento-----	27
Figura 2b:	A tensão cisalhante é proporcional ao cisalhamento-----	27
Figura 3:	Tensão cisalhante x cisalhamento-----	28
Figura 4:	Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para o lubrificante puro (não degradado)-----	29
Figura 4a:	Parâmetros da modelagem newtoniana-----	29
Figura 5:	Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 50 h.-----	29
Figura 5a:	Parâmetros da modelagem newtoniana -----	29
Figura 6:	Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 100 h.---	30
Figura 6a:	Parâmetros da modelagem newtoniana-----	30
Figura 7:	Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 150 h.---	30
Figura 7a:	Parâmetros da modelagem newtoniana-----	30
Figura 8:	Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 200 h.---	31
Figura 8a:	Parâmetros da modelagem newtoniana-----	31
Figura 9:	variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação-----	31
Figura 10:	Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das amostras de óleo puro e degradado-----	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Características dos hidrocarbonetos-----	11
Tabela 2:	Viscosidade em cP das amostras do óleo lubrificante mineral puro e degradado-----	28
Tabela 3:	Densidade-----	32
Tabela 4:	Índice de refração-----	33
Tabela 5:	Índice de acidez-----	33
Tabela 6:	Valores de pH das amostras do óleo lubrificante-----	34

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos, com mais de quinze átomos de carbono por molécula, sua função primária é reduzir o atrito entre duas superfícies, evitando assim o seu desgaste. Os lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal, derivados de petróleo e sintéticos¹. As principais características de um lubrificante são as viscosidades, índice de viscosidade e densidade. A viscosidade está ligada à capacidade que o óleo possui em se escoar, quanto mais viscoso o óleo mais difícil será seu escoamento. Esta característica não é constante, varia com a temperatura. Quando esta aumenta a viscosidade diminui, logo o lubrificante escoar com mais facilidade. O índice de viscosidade mede a variação da viscosidade com a temperatura. A densidade indica o peso de certa quantidade do óleo a uma determinada temperatura, é importante para indicar se houve uma contaminação ou sua deterioração. Com a finalidade de se obter determinadas características, os lubrificantes passaram a ter em seus constituintes algumas formulações denominadas de aditivos. Alguns destes aditivos servem para diminuir o grau de oxidação, corrosão, ferrugem, espumantes, melhorar o seu índice de viscosidade, dentre outras.

Os lubrificantes automotivos apresentam, atualmente, uma demanda muito alta. À medida que a indústria automobilística cresce também aumenta a necessidade de uso dos lubrificantes automotivos e existe a necessidade de se ter um produto de boa qualidade. Em condições normais de trabalho, o lubrificante atinge altas temperaturas e entra em contato com partes metálicas do próprio motor, essas e outras condições favorecem a sua degradação.

São muito comuns as próprias montadoras sugerirem prazos pré-estabelecidos para a efetuação da troca desses lubrificantes, que fica em torno dos 1000 km para a primeira troca e a cada 5000 km após a mesma. Muitas dessas trocas são realizadas apenas de forma intuitiva, tendo em vista que os prazos estabelecidos pelas montadoras são apenas de caráter preventivo.

Sabe-se que o uso irregular do óleo lubrificante pode ocasionar sérios problemas aos motores dos veículos, pois sua utilização por períodos prolongados pode ocasionar o aumento da viscosidade² devido à presença de insolúveis, água e principalmente de produtos da oxidação do óleo, o que em casos mais extremos podem ocorrer à transformação do óleo em borra.

Portanto é muito importante saber o tempo em que se deve realizar a troca do óleo lubrificante, evitando dessa forma, prováveis problemas no motor e principalmente diminuindo a produção desse rejeito. Sugere-se então, um mecanismo que avalia por meio de reações de oxidação, os produtos da oxidação do óleo, proporcionando assim uma forma simples e hábil de se verificar o real estado do óleo lubrificante em uso.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O PETRÓLEO

De uma forma simplificada podemos caracterizar o petróleo como sendo o somatório entre hidrocarbonetos e impurezas. É considerado uma substância oleosa, inflamável, apresenta uma densidade menor que a da água, dentre outras. Dependendo do local de onde é obtido o petróleo apresentam características diferentes como cor, densidade, viscosidade, acidez, etc.

Os principais constituintes encontrados no petróleo são os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e os aromáticos. A quantidade relativa de cada um deles varia muito de petróleo para petróleo, afetando suas propriedades físico-químicas.

Dependendo da proporção de compostos hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de determinados tipos de derivados. Desta forma a carga de entrada em uma refinaria é o principal fator a ser considerado para sua produção.

Como mencionado, as características do petróleo interfere diretamente nos tipos de produtos que serão produzidos. Abaixo segue um esquema com as características dos hidrocarbonetos e suas respectivas faixas de qualidades para determinados tipos de derivados.

	Parafina	Isoparafina	Naftênico	Aromático
Densidade	Baixa	Baixa	Média	Alta
Gasolina	Ruim	Boa	Média	Muito boa
Diesel	Bom	Médio	Médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	Bom	Médio	Ruim
Resistentes a oxidação	Boa	Boa	Boa	Má

Tabela 1: Características dos hidrocarbonetos

Como podemos observar, para produção de lubrificantes os hidrocarbonetos aromáticos apresentam péssimas características, pois um dos principais fatores na degradação dos lubrificantes é justamente a sua oxidação, o que remete as ótimas características encontradas nos hidrocarbonetos parafínicos, pois neles não há ocorrência de duplas ligações.

2.2. A PRODUÇÃO DO LUBRIFICANTE

Em uma unidade produtora de lubrificantes é muito comum à presença de uma torre de destilação a vácuo, uma unidade de desasfaltação, uma unidade de extração de aromáticos, uma unidade *dewax* e uma unidade de hidrotratamento, nesta a principal finalidade é a remoção de impurezas e de melhorar a qualidade do lubrificante.

Desasfaltação

É um processo de extração líquido-líquido, para recuperação frações oleosas de resíduos ricos em asfaltenos. Dela se segue para a produção de asfalto e de lubrificantes básicos residuais. Usa propano ou butano para agir na precipitação dos asfaltenos e na dissolução dos óleos contidos na carga.

Extração de aromáticos

Baseia-se no uso de solventes para dissolver e remover aromáticos de correntes de lubrificantes, aumentando à viscosidade e sua resistência à oxidação. Os solventes mais empregados são o furfural e o fenol. Após a extração, o solvente é regenerado através de destilação, e a corrente extraída do solvente segue para uma unidade de hidrocraqueamento.

Dewax

Este processo tem por finalidade melhorar a viscosidade do lubrificante, muito usado em cargas ricas em parafinas. Baseia-se na remoção de parafinas por meio de solventes como o tolueno, após essa remoção o mesmo é seco até a cristalização da cera, para que então possa ser filtrada.

Hidrotratamento

Melhora a estabilidade, dar cor e remove os ácidos orgânicos. O seu funcionamento depende do tipo de óleo processado °.

2.3. ÓLEOS LUBRIFICANTES

A Revolução Industrial e a conseqüente mecanização da indústria fizeram com que o uso de lubrificantes para o bom funcionamento dos equipamentos aumentasse significativamente. O uso dos lubrificantes intensificou-se ainda mais durante a Segunda Guerra Mundial, devido à necessidade de máquinas mais potentes e canhões. Com a evolução dos equipamentos, os lubrificantes tiveram de sofrer alterações tecnológicas para atender as necessidades extremas em processos industriais. Atualmente a lubrificação é fator decisivo no poder de competitividade, sendo uma fonte de ganhos, proporcionando melhorias no desempenho dos equipamentos e, principalmente, na redução dos custos de manutenção.

Os óleos lubrificantes são produtos que criam uma película de espessura muito pequena, mas de grande resistência, que cobre as superfícies que se movimentam em um equipamento. As funções do óleo lubrificante são de reduzir o atrito, o desgaste entre peças, atuar como agente de limpeza, como resfriamento auxiliar, como vedação entre alguns constituintes, e atuar também na diminuição dos ruídos, amortecendo choques e cargas.

Quanto à natureza, os lubrificantes podem ser apresentados na forma gasosa, líquida, pastosa ou semi-sólida e sólida⁴.

2.3.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS

Esses óleos são quimicamente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, podendo conter quantidades menores de hidrocarbonetos aromáticos e, raramente, traços de hidrocarbonetos olefínicos. De acordo com o tipo de hidrocarbonetos que prevalece na sua composição são denominados como: óleos lubrificantes básicos parafínicos ou óleo lubrificante básico naftênicos.

Os lubrificantes parafínicos: O nome "Parafina", de origem Latin, indica, que estas ligas químicas são relativamente estáveis e resistentes e não podem ser modificadas facilmente com influências químicas. Sendo assim as parafinas tendem a não oxidar em temperaturas ambientes ou levemente elevadas. Nos lubrificantes eles são partes resistentes e preciosas, que não envelhecem ou somente oxidam de forma lenta. Contêm em sua composição química hidrocarbonetos de parafina em maior proporção, demonstra uma densidade menor e é menos sensível a alteração de viscosidade/temperatura. A grande desvantagem é seu comportamento em temperaturas baixas, pois as parafinas tendem a sedimentar-se.

Os lubrificantes naftênicos: Enquanto os hidrocarbonetos parafínicos formam em sua estrutura molecular correntes, os naftênicos formam em sua maioria ciclos. Os naftênicos em geral são usados, quando necessitamos produzir lubrificantes para baixas temperaturas. Desvantagem dos naftênicos é sua incompatibilidade com materiais sintéticos e elastômeros^a.

A principal característica de um lubrificante é a viscosidade, ela deve variar o mínimo possível em altas temperaturas. Abaixo podemos observar algumas das principais características entre um óleo lubrificante parafínico e um naftênico:

<i>Características</i>	<i>Parafínicos</i>	<i>Naftênicos</i>
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

Para analisar a qualidade dos lubrificantes é necessário avaliarmos seu desempenho em serviço, ele está associado a sua composição química, resultante de várias etapas como o refino, inclusão dos aditivos e da sua própria formulação².

2.3.2 PROPRIEDADES DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES

2.3.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

Viscosidade

A viscosidade do óleo tem importância fundamental no sistema de lubrificação em equipamentos de uma forma geral. Essa propriedade determina o valor de sua resistência ao cisalhamento e está intimamente relacionada à interação entre as moléculas do fluido. De acordo com a ASTM (American Society of Testing Materials), temos as seguintes definições:

Viscosidade absoluta é a força tangencial sobre a área unitária de dois planos paralelos separados de uma distância unitária quando o espaço é cheio de um líquido e um dos planos move-se em relação ao outro com velocidade unitária no seu próprio plano.

Viscosidade cinemática é o quociente da viscosidade absoluta dividida pela densidade do fluido².

Ponto de fluidez

Essa propriedade mede a temperatura mínima na qual o óleo ainda flui, o conhecido ponto de gota ou de congelamento. A contaminação e a degradação praticamente não influem no ponto de fluidez de um lubrificante¹.

Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o vapor desprendido pelo mesmo, em presença do ar, inflama-se momentaneamente, ao se aplicar uma chama, formando um “flash”. O ponto de fulgor é um indicativo de contaminantes, pois a constatação de um abaixamento do ponto de fulgor indica provável contaminação por combustíveis¹.

Insolúveis

Essa propriedade é muito importante no estudo dos lubrificantes. Para efetuar testes são necessários dois produtos o benzeno e o pentano. A quantidade insolúvel no pentano representa as resinas provenientes da oxidação do óleo em conjunto com as matérias estranhas. Já os insolúveis em benzeno representam apenas os contaminantes externos. Efetuando a diferença entre esses resultados obtemos os produtos da oxidação².

Densidade

Mede a relação entre dos pesos de iguais volumes de óleo e de água em temperaturas definidas. A densidade dos lubrificantes automotivos encontra-se entre 0,88 e 0,9 g/cm³, dependendo da composição predominante de hidrocarbonetos (parafínicos ou naftênicos)¹.

Índice de viscosidade

Refere-se à medida da variação de viscosidade com a temperatura. Esta variação é influenciada pela composição do óleo. Um óleo naftênico apresenta um índice menor do que um óleo parafínico¹.

2.4. FUNDAMENTOS DA LUBRIFICAÇÃO AUTOMOTIVA

2.4.1. TIPOS DE LUBRIFICANTES

Os lubrificantes minerais

São os mais baratos e comuns no mercado, adequados para motores convencionais de qualquer cilindrada, têm assim uma viscosidade adaptada à temperatura de funcionamento do motor em causa, atingindo os principais pontos de lubrificação mesmo no inverno, ou seja, quando há maior resistência ao escoamento do lubrificante pelas vias ou galerias do óleos existentes no motor. Um alerta, com o tempo, os óleos minerais podem provocar carbonização principalmente no cabeçote e nas sedes de válvula, caso não sejam usados aditivos especiais para evitar o problema.

Os lubrificantes semi-sintéticos

São os de base sintética e mineral, recomendados para motores mais potentes e que atingem um nível de rotação acima da média, isto por terem menor quantidade de compostos de carbono mineral, provocando menos carbonização das câmaras de combustão, o que facilita a entrada e saída dos gases de admissão e escape, além de evitar problemas tipo batida de pino. Outra característica deste tipo de óleo é formar uma película protectora nas paredes dos cilindros, diminuindo o atrito entre as partes móveis durante o arranque.

Os lubrificantes sintéticos

São muito utilizados em veículos de alta performance ligados à competição ou não, caso o veículo possua motor turbo, deve usar obrigatoriamente óleos sintéticos. Estes lubrificantes apresentam uma curva de

viscosidade mais constante, independente da temperatura do funcionamento do motor, e não provocam carbonização.

2.4.2. ADITIVOS PARA LUBRIFICANTES

A estabilidade de um lubrificante é afetada pelo ambiente no qual está operando, ou seja, fatores externos que influenciam diretamente o desempenho do óleo, tais como temperatura, promotores de oxidação, contaminação com água, fragmentos de combustível e ácidos corrosivos limitam a vida útil do lubrificante.

Os aditivos são, portanto, compostos químicos que, adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades ou lhes cedem novas ou eliminam propriedades indesejáveis.

Podemos classificar os aditivos em dois grupos:

- a) Aqueles que modificam certas características físicas
- b) Aqueles cujo efeito final é de natureza química

Abaixo veremos alguns tipos de aditivos usados em diversas formulações lubrificantes:

- Detergentes
- Detergentes Alcalinos
- Dispersantes
- Antioxidantes
- Passivadores de Metais
- Agentes Antidesgaste

Detergentes

Materiais com moléculas com longa cadeia de hidrocarbonetos, que é um grupo oleofílico com a finalidade de solubilizar o composto na base fluida, e um grupo polar, que é atraída para as partículas contaminantes no lubrificante. Dentre os aditivos detergentes temos:

Sulfonatos, Sulfonatos Naturais (de petróleo), Sulfonatos Sintéticos, Fosfonatos ou Tiofosfonatos, Fenatos.

Detergentes alcalinos

São os mesmos compostos químicos dos aditivos detergentes, produzidos através da utilização de excesso da base metálica sobre as quantidades estequiométricas requeridas para a formulação dos produtos. São também chamados de overbased.

Dispersantes

Os aditivos dispersantes são metálicos caracterizados pela existência de um grupamento polar associado a uma cadeia de hidrocarboneto de peso molecular relativamente alto. O grupamento polar é formado geralmente por nitrogênio, oxigênio e fósforo.

Antioxidantes e Passivadores de Metais

Os aditivos antioxidantes são compostos orgânicos que atuam de duas formas no processo da oxidação:

- a) Os antioxidantes primários, que eliminam os radicais orgânicos.
- b) Os antioxidantes secundários, que decompõem os peróxidos formados.

Para se combater os efeitos da atividade dos íons metálicos, utilizam-se os aditivos passivadores de metal, que atuam em sinergia com os antioxidantes, formando uma película inativa protetora sobre as superfícies metálicas.

Agentes Antidesgaste

Atuam na adsorção preferencial de compostos do tipo polar sobre as superfícies metálicas, formando um filme monomolecular fortemente aderido ao metal, que evita o contato entre as partes em movimento.

2.4.3. CLASSIFICAÇÃO DOS LUBRIFICANTES

Os lubrificantes automotivos também apresentam uma determinada classificação criada a fim de melhor informar ao cliente suas características na hora de sua escolha, são elas a classificação SAE e API.

Classificação SAE

Estabelecida pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos, classifica os óleos lubrificantes pela sua viscosidade, que é indicada por um número. Quanto maior este número, mais viscoso é o lubrificante e são divididos em três categorias:

- Óleos de Verão: SAE 20, 30, 40, 50, 60
- Óleos de Inverno: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W
- Óleos multiviscosos (inverno e verão): SAE 20W-40, 20W-50, 15W-50

Onde a letra "W" vem do inglês "winter" que significa inverno.

Classificação API:

Desenvolvida pelo Instituto Americano do Petróleo, também dos Estados Unidos, baseia-se em níveis de desempenho dos óleos lubrificantes, isto é, no tipo de serviço a que a máquina estará sujeita. São classificados por duas letras, a primeira indica o tipo de combustível do motor e a segunda o tipo de serviço.

Os óleos lubrificantes para motores a gasolina e álcool e GNV (Gás natural veicular) de 4 tempos atualmente no mercado são: óleo SJ, SH, SG, dentre outros

Óleo SJ é superior ao SH, isto é, o SJ passa em todos os testes que o óleo SH passa, e em outros que o SH não passa. O Óleo SH por sua vez é superior ao SG, assim sucessivamente ^b.

2.4.4. SISTEMA DE LUBRIFICAÇÃO

O sistema de lubrificação do motor garante que todas as suas peças móveis, especialmente pistões, virabrequins, eixo do comando de válvulas, bielas e tuchos - funcionem sem que as superfícies de contato entre eles e demais componentes realizem muito atrito entre si, diminuindo assim os desgastes elevados e superaquecimento. O sistema de lubrificação típico de um motor é composto por diversos componentes que fazem circular óleo no sistema, controlam a pressão do mesmo e fazem a sua filtragem de maneira que ocorra uma lubrificação adequada em todas as áreas de atrito, sob todas as condições de funcionamento. Os principais componentes que influem no funcionamento adequado do sistema são:

- Filtro de sucção
- Bomba de óleo
- Válvula aliviadora de pressão
- Filtro de óleo
- Galerias principais e tributárias
- Canais de lubrificação de mancais e bielas

O óleo que circula dentro do motor fica depositado na parte baixa do bloco, conhecida como cárter, já que neste ponto, não apenas por razões físicas, ele mantém-se mais resfriado em relação ao que circula pelo motor. Do cárter, o óleo é sugado pela bomba de óleo através de um tubo coletor, que tem em sua extremidade um filtro de malha grossa (filtro de sucção) para retenção das partículas maiores de metal e outros possíveis fragmentos que possam danificar a bomba, além de realizar uma filtragem preliminar. A bomba, por pressão força o lubrificante através do filtro de óleo, que tem por função reter as partículas menores que estejam em suspensão no óleo e que poderiam interferir em sua viscosidade adequada, bem como aumentariam o atrito e até mesmo a abrasividade no contato das partes móveis. O lubrificante que sai do filtro segue por diversas passagens (pequenos canais perfurados ou criados na fundição do bloco), atingindo todos os componentes que precisam de lubrificação. O primeiro fluxo chega à chamada galeria principal de óleo, disposta longitudinalmente ao bloco, com o justo objetivo de atingir assim toda a sua extensão. Desta galeria, derivam outros canais ou orifícios (conforme o motor) que atingem primeiramente o virabrequim, atuando sobre os mancais principais. Nesta etapa pode haver variações de um motor para outro, mas em geral por meio de pequenos canais perfurados no virabrequim, o óleo é conduzido aos casquilhos das bielas. Estas por sua vez, também através de canais que ligam a cabeça ao pé da biela ou apenas uma passagem em sua cabeça, esguicham óleo dentro do corpo do pistão e nas paredes do cilindro. Seja qual for a forma de lubrificação do cilindro, o anel inferior do pistão (anel de óleo) "raspa" a sua parede no movimento de descida, com o objetivo de que o lubrificante não seja queimado na combustão.

Além de suprir algum óleo ao virabrequim, bielas e pistões, a galeria principal tem derivações, chamadas de sangrias, que tem o papel de distribuir fluido ao sistema de comando de válvulas. Uma outra sangria também alimenta as corrente ou engrenagens sincronizadoras do comando de válvulas, em motores que utilizam este sistema de sincronização. A pressão gerada pela bomba de óleo, geralmente varia bastante durante os diversos regimes de funcionamento de um motor, já que seu acionamento é feito pelo virabrequim ou pelo comando, condicionando maiores pressões apenas quando são mais elevadas as rotações do motor, justamente quando aumenta a exigência de lubrificação. Para evitar danos à bomba nestas ou em outras situações em que a pressão suba demasiadamente, é que existe a válvula aliviadora de pressão, que faz parte do óleo retornar ao cárter ^c.

Segue abaixo uma ilustração de um motor com seu respectivo sistema de lubrificação:

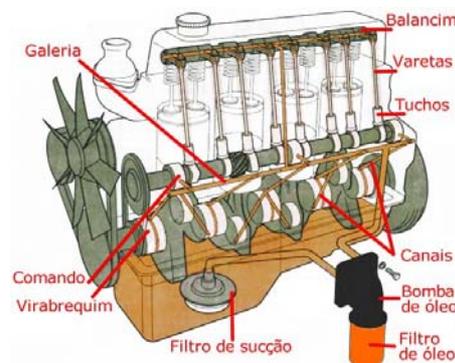


Figura 1: Ilustração de um Motor com seus respectivos sistemas

Existem alguns tipos de sistema de lubrificação, dentre eles temos o sistema de mistura com o combustível, o sistema por salpico, o sistema de circulação e salpico, o sistema de circulação sob pressão.

Sistema de mistura com o combustível

Mais utilizado nos motores de dois tempos do ciclo OTTO, neste o óleo é misturado no combustível na proporção de 1:20 a 1:40.

Sistema por salpico

Utilizado em motores estacionários monocilíndricos de uso agrícola, neste sistema o pé da biela apresenta um prolongamento afilado denominado pescador e uma bomba que alimenta com óleo o pescador. Ao girar o motor o óleo é borrifado pelo pescador nas paredes dos cilindros e nas demais partes móveis no interior do bloco.

Sistema de circulação e salpico

Neste sistema uma bomba força a passagem do óleo através de uma galeria principal contida no bloco do motor, ao mesmo tempo em que abastece as calhas de lubrificação por salpico. Da galeria principal o óleo, sob pressão, é direcionado a passar através do eixo de manivelas, do eixo de comando de válvulas e do eixo

dos balancins. O óleo que escapa dos eixos é pulverizado na parte superior das paredes dos cilindros, nos pistões e nos pinos das bielas.

Sistema de circulação sob pressão

Utilizado nos motores de tratores agrícolas. O Óleo sob pressão passa através dos eixos (manivelas, comando de válvulas e balancins). A parte superior dos cilindros e dos pistões é lubrificada pelo óleo que escapa de furos existentes nas conexões das bielas com os pinos dos pistões. A parte inferior das paredes dos cilindros e dos pistões é lubrificada pelo óleo pulverizado de furos existentes nas conexões da árvore de manivelas com as bielas.

Dependendo das características dos motores a pressão pode atingir valores aproximados de 65 psi °.

2.5. A TROCA DO LUBRIFICANTE

O óleo tem uma característica de se manter mais eficiente quando submetido a temperaturas de funcionamento por períodos mais prolongados, e de perder essa eficiência mais cedo quando há variações de temperatura mais freqüentes. O prazo médio estabelecido pelas empresas automobilísticas, para efetuar a troca de óleo, é por volta de 5 000 quilômetros.

Se o uso da moto for predominante em longos trajetos, mantendo a temperatura de funcionamento por períodos mais longos, pode-se efetuar a troca com uma quilometragem maior, ou seja, a cada 5.000 ou 6.000 km Porém se o uso predominante da moto for de distancias curtas, com períodos de parada médios, deixando o óleo esquentar pouco, e esfriar logo em seguida, a quilometragem para troca deve ser menor, ou seja, a cada 2.000 ou 3.000 km Também se deve reduzir a quilometragem de troca do óleo se a moto for utilizada com uma maior freqüência em condições de terra, poeira, areia e outras condições que acabam por diminuir a vida útil do óleo ^d.

Podemos observar que em todas as empresas automobilísticas o prazo de troca do óleo segue um tipo de padrão, este fato leva a ocorrência de dois problemas, o primeiro é que muitas vezes trocamos o óleo quando não haveria necessidade e o outro é que trocamos o óleo quando o mesmo já não está mais com suas características apropriadas de uso, é muito complicado sabermos o real momento de efetuarmos essa troca.

2.6. DEGRADAÇÃO DOS LUBRIFICANTES

A oxidação é o agente primário na degradação dos lubrificantes⁵. A reação inicia quando o oxigênio, livre no ar ou dissolvido no óleo, entra em contato com hidrocarbonetos instáveis. O grau de oxidação é função da

temperatura, tempo de exposição, catalisador (metais do motor), contato com o ar e pelas próprias características do óleo.

A cadeia de reações de oxidação de hidrocarbonetos começa com a quebra térmica da ligação carbono-hidrogênio, gerando radicais livres. Compostos instáveis podem reagir diretamente com o oxigênio, a elevadas temperaturas, produzindo também radicais livres.

A etapa de iniciação acontece em todos os óleos. Se os inibidores naturais (compostos sulfurados, por exemplo) não estabilizarem os radicais formados, a reação se propaga rapidamente.

No estágio de propagação, o inibidor já foi totalmente consumido e tem-se a quantidade necessária de radicais, que reagem com hidrocarbonetos ou oxigênio para formar hidroperóxidos e radicais peróxidos. A taxa de reação para formação de radical peróxido é maior do que a taxa de formação do hidroperóxido, já que no primeiro a taxa é função da difusão do oxigênio e no segundo depende da energia de dissociação e da acessibilidade estérica das várias ligações carbono-hidrogênio.

A etapa de ramificação é característica da oxidação em alta temperatura, acima de 100° C, o hidroperóxido, por ser instável, se dissocia, em dois radicais muito reativos. Estes radicais livres reagem com hidrocarbonetos gerando uma grande variedade de compostos de oxidação e outros radicais livres que, por sua vez, reagem com novas moléculas de hidrocarbonetos, liberando novos radicais, em uma reação em cadeia.

Alguns hidroperóxidos se decompõem resultando como produtos: álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres. Estes produtos levam a um aumento da viscosidade, escurecimento do óleo, formação de lamas (borras) e a precipitação de insolúveis^{6,7}.

O grau de oxidação é função da temperatura, tempo de exposição, catalisador, contato com o ar e as próprias características do lubrificante. Algumas pesquisas realizadas sobre o assunto revelam que o mesmo está relacionado com a formação de peróxidos orgânicos². Alguns anti-oxidantes agem no combate na formação destes peróxidos e podem ser formados pelos fenóis, sulfetos, dissulfetos, fosfitos, sulfóxidos.

Os lubrificantes podem sofrer várias alterações com o aumento da temperatura, como a oxidação que leva à formação de peróxidos e compostos secundários como hidroperóxidos, com formação de produtos oxigenados de alto peso molecular, alterando suas propriedades, como por exemplo, à viscosidade³.

Vale salientar que o mecanismo comentado acima é apenas sugerido, tendo em vista a grande dificuldade de se estudar a oxidação de um lubrificante. Abaixo relacionamos as etapas referentes a este modelo de mecanismo:

I- Início

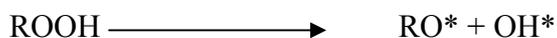
Formação de radicais livres



II- Propagação



III- Ramificação



A oxidação dos lubrificantes afeta diretamente algumas de suas principais propriedades, abaixo veremos algumas informações em referência a sua degradação.

Densidade

Esta propriedade não é usada para indicar a qualidade do óleo, a menos que seja utilizada em conjunto com outras propriedades. Sabe-se que, com o uso, o lubrificante tem sua densidade aumentada devido à presença de insolúveis e de produtos de sua degradação (oxidação)¹.

Viscosidade

Normalmente os lubrificantes apresentam uma elevação em sua viscosidade após um determinado tempo de uso, esse acréscimo se dá muitas vezes por serem misturados óleos com viscosidades diferentes no motor e pela sua própria degradação¹.

Cor

Característica que não é muito confiável para indicar a qualidade do óleo, pois um óleo novo em uso pode entrar em contato com vestígios de outros óleos usados¹.

Índice de refração

Propriedade que indica a razão entre a velocidade da luz no ar e sua velocidade na substância de ensaio. Esta propriedade é modificada principalmente pela degradação de suas moléculas, o que interfere na passagem de luz e por conseqüência varia o índice. Esta variação se dá pelo surgimento de novos compostos, possivelmente após a oxidação do mesmo¹.

Índice de acidez

Referem-se à medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo. Ela indica a contaminação do óleo por outras fontes e a sua possível oxidação¹.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Foi realizada a degradação da amostra sob aquecimento, com temperatura em média de 170°C, na presença de cobre como catalisador (massa = 1g). A degradação foi feita em contato direto com o ar em intervalos de 5 horas por dia. Obtivemos quatro amostras 50, 100, 150, 200 horas de degradação.

A cada amostra selecionada foram realizadas algumas análises, com a finalidade de observarmos o comportamento de algumas propriedades em torno de sua degradação. As propriedades estudadas foram: densidade, viscosidade, índice de refração e índice de acidez.

Informações do óleo analisado:

Óleo mineral sem aditivos para motores a gasolina, álcool e gás natural veicular (GNV).

BR-LUBRAX (SJ)

SAE 20W50

A densidade foi estudada pela técnica da picnometria, a temperatura ambiente (25°C). O índice de refração no refratômetro ABBE 2-WAJ, o índice de acidez pelo método potenciômetro medido em mg NaOH/g óleo e a viscosidade pelo Reômetro MARS a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO REOLÓGICO DO LUBRIFICANTE

Reologia é a parte da física que investiga as propriedades e o comportamento mecânico de corpos que sofrem uma deformação (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido-líquido ou gás) devido à ação de uma tensão de cisalhamento (num corpo sujeito a uma força cortante, força por unidade de área da seção transversal do corpo). Muitos sistemas, principalmente os de natureza coloidal apresentam um comportamento intermediário entre esses dois extremos, apresentando tanto características viscosas como elásticas. Esses materiais são chamados de viscoelásticos. (sistemas coloidais - sistemas nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 µm, o que inclui tanto moléculas de polímeros de alta massa molar como pequenas partículas em suspensão).

O entendimento e o controle das propriedades reológicas é de fundamental importância na fabricação e no manuseio de uma grande quantidade de materiais (borrachas, plásticos, alimentos, cosméticos, tintas, *óleos lubrificantes*) e em processos (bombeamento de líquidos em tubulações, moldagem de plásticos).

VISCOSIDADE

A viscosidade de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido. A viscosidade mede a resistência de um líquido em fluir (escoar) e não está diretamente relacionada com a densidade do líquido, que é a relação massa/volume.

Matematicamente, a viscosidade (η) é a derivada do gráfico da força de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo (tensão de cisalhamento, τ) versus o gradiente de velocidade dv/dx (taxa de cisalhamento, γ) entre os planos, isto é, $\tau = \eta \gamma$, onde

$$\gamma = \frac{dv}{dx} = \frac{\text{(velocidade diferencial)}}{\text{(espessura diferencial)}} \quad \text{taxa de cisalhamento}$$
$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{(força)}}{\text{(área)}} \quad \text{tensão de cisalhamento}$$
$$\eta = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{F/A}{dv/dx} \quad \text{viscosidade ou coeficiente de viscosidade}$$

Alguns apresentam o gráfico da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento. Neste caso, a derivada $d\gamma/d\tau$ corresponde ao coeficiente de fluidez, $\phi=1/\eta$.

A unidade SI de viscosidade é:

$$[\eta] = \frac{\text{N/m}^2}{\text{ms}^{-1}/\text{m}} = \frac{\text{N/m}^2}{\text{s}^{-1}} = \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (\text{pascal segundo})$$

A antiga unidade de viscosidade no sistema cgs é denominada “poise” (símbolo: P) e corresponde à seguinte relação : dina s/cm². Como a viscosidade da água a 20°C é muito próxima de 1 centipoise (1 cP; valor exato: 1,002 cP) os valores de viscosidade eram freqüentemente tabelados em cP. A relação entre a atual unidade SI e a antiga unidade é 1 mPa · s = 1 cP.

Em algumas situações é conveniente usar-se a **viscosidade cinemática** que é o coeficiente de viscosidade dividido pela densidade do líquido, $\nu = \eta/\rho$.

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura e pressão constantes for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta. A maioria dos líquidos puros e muitas soluções e dispersões apresentam este tipo de comportamento e são denominados **líquidos newtonianos**, pois foi Newton quem primeiro observou esta relação. A quantidade $d\tau/d\dot{\gamma}$, no caso de sistemas newtonianos, é a viscosidade absoluta.

Muitas soluções (especialmente se forem concentradas) e dispersões (especialmente se contiverem partículas assimétricas, por exemplo, na formas de disco ou bastão) apresentam desvio deste comportamento e são denominadas de **sistemas não-newtonianos**. As principais causas do fluxo não-newtoniano em sistemas coloidais são as formações de uma estrutura organizada através do sistema e a orientação de partículas assimétricas na direção do fluxo provocadas pelo gradiente de velocidade. A quantidade $d\tau/d\dot{\gamma}$, no caso de sistemas não-newtonianos, é a viscosidade aparente, η_{ap} , pois seu valor depende da tensão de cisalhamento aplicada ao líquido.

O comportamento reológico de um líquido é freqüentemente representado pela sua curva de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).

CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UM FLUIDO NEWTONIANO

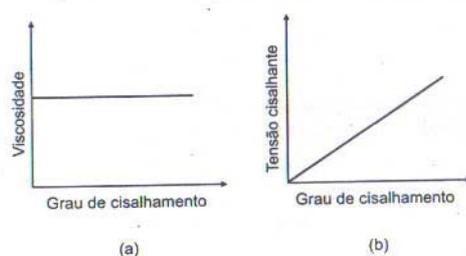


Figura 2: (a) A viscosidade é independente do cisalhamento (b) A tensão cisalhante é proporcional ao cisalhamento

CURVAS CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

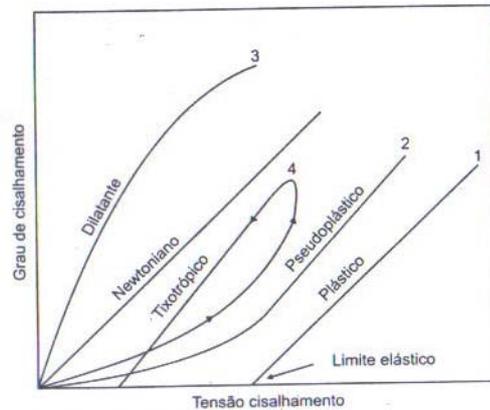


Figura 3: Tensão cisalhante x cisalhamento

O comportamento reológico do lubrificante em estudo foi determinado num viscosímetro do tipo MARS operando em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Essas medidas foram realizadas para todas as amostras do óleo degradado. A tabela 1 abaixo apresenta os valores da viscosidade para cada amostra degradada.

Amostra do óleo degradada	Viscosidade (cP)
Óleo puro	115,13
50 h	340,33
100 h	394,61
150 h	368,43
200 h	480,46

Tabela 2: Viscosidade em cP das amostras do óleo lubrificante mineral puro e degradado

Os valores obtidos revelam que as viscosidades de todas as amostras do óleo lubrificante obtiveram um acréscimo após a degradação. Os comportamentos observados podem ser relacionados à degradação do óleo, devido à quebra das moléculas e da formação de novos produtos originados após as reações de oxidação do óleo.

As medidas de viscosidade são sensíveis às condições experimentais como temperatura, pressão, tempo, e taxa de cisalhamento. Nas figuras abaixo podemos observar a variação da tensão de cisalhamento em função das taxas de cisalhamento utilizadas para as amostras degradadas do óleo lubrificante mineral.

Figura 4: Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para o lubrificante puro (não degradado)

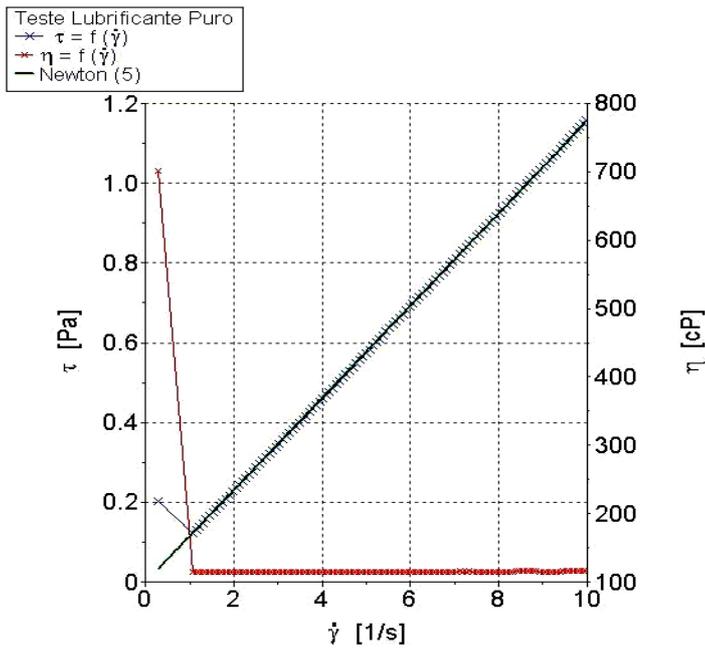


Figura 4a: Parâmetros da modelagem newtoniana

```

Element definition:
ID 2: CR lin, 1.000 1/s - 10.00 1/s, t 120.00 s, #120, T 25.00 °C
Evaluation:
Newton (5) : η:0.1154 Chi²:0.029 r:0.9987
x = γ̇ [ 1/s ] , y = τ [ Pa ]
    
```

Figura 5: Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 50 h.

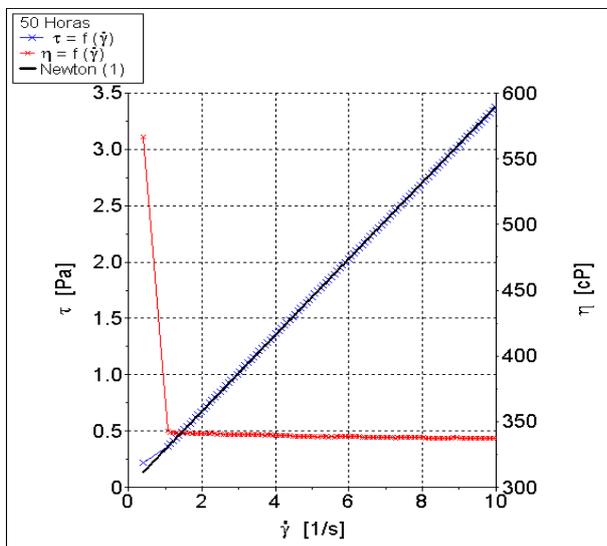


Figura 5a: Parâmetros da modelagem newtoniana

```

Element definition:
ID 2: CR lin, 1.000 1/s - 10.00 1/s, t 120.00 s, #120, T 120.00 °C
Evaluation:
Newton (1) : η:0.3381 Chi²:0.01081 r:0.9999
x = γ̇ [ 1/s ] , y = τ [ Pa ]
    
```

Figura 6: Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 100 h.

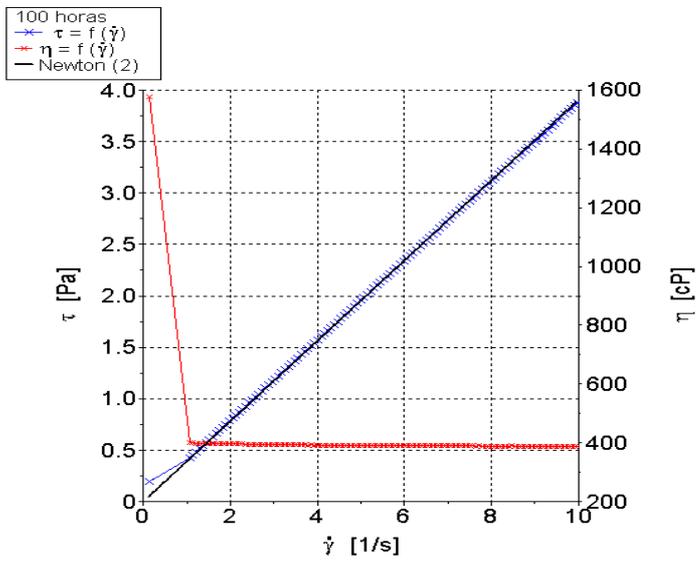


Figura 6a: Parâmetros da modelagem newtoniana

```

Element definition:
ID 2: CR lin, 1.000 1/s - 10.00 1/s, t 120.00 s, #120, T 120.00 °C
Evaluation:
Newton (2) : η:0.3899 Chi²:0.03319 r:0.9999
x = γ̇ [ 1/s ] , y = τ [ Pa ]
    
```

Figura 7: Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 150 h

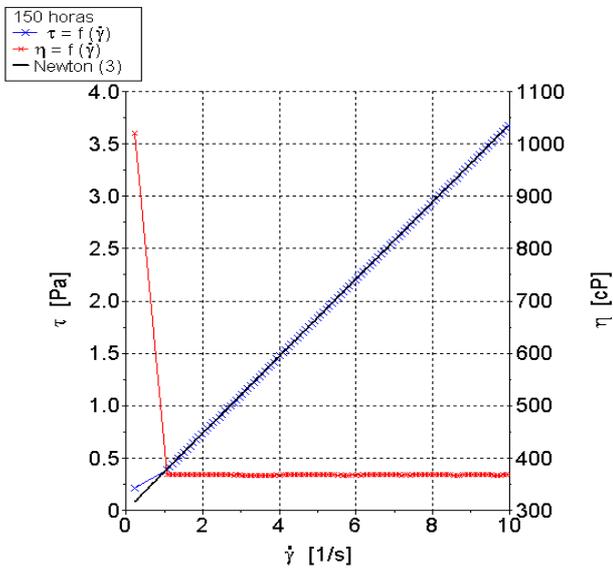


Figura 7a: Parâmetros da modelagem newtoniana

```

Element definition:
ID 2: CR lin, 1.000 1/s - 10.00 1/s, t 120.00 s, #120, T 120.00 °C
Evaluation:
Newton (3) : η:0.3678 Chi²:0.01917 r:0.9999
x = γ̇ [ 1/s ] , y = τ [ Pa ]
    
```

Figura 8: Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a amostra do óleo degradada após 200 h

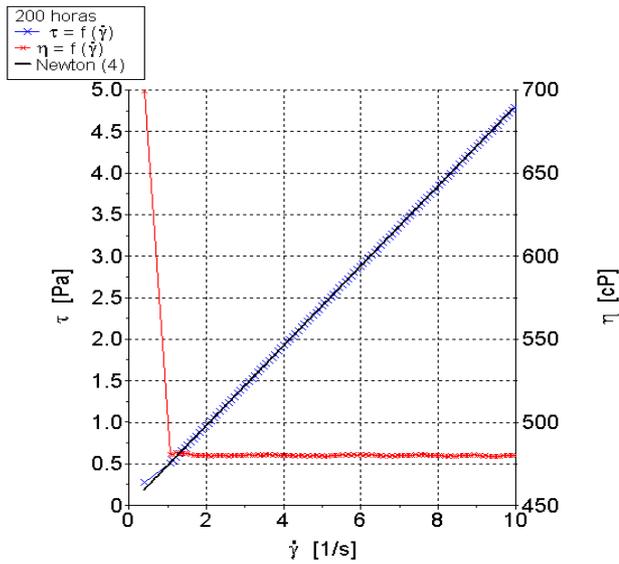


Figura 8a: Parâmetros da modelagem newtoniana

```

Element definition:
ID 2: CR lin, 1.000 1/s - 10.00 1/s, t 120.00 s, #120, T 120.00 °C, IMG
-----
Evaluation:
Newton (4):  $\eta: 0.48$  Chi2: 0.00793 r: 1
x =  $\dot{\gamma}$  [ 1/s ], y =  $\tau$  [ Pa ]
    
```

As curvas mostradas nas figuras a cima apresentam comportamento linear na relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Através destas curvas podemos verificar que o coeficiente angular permanece constante, desta forma podemos classificá-lo como newtoniano.

Por meio de uma modelagem presente no reômetro, a newtoniana, pode comprovar a verdadeira característica newtoniana do óleo lubrificante antes e após a degradação, por meio de uma avaliação de alguns parâmetros, por exemplo, o “R”, que indica o quanto o modelo se aproxima do ideal. Para cada amostra verificamos que o modelo se ajusta adequadamente e que o “R” obteve ótimos valores, ou seja, próximo de 1.

Na figura abaixo co-relacionamos, para todas as amostras, a variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação.

Figura 9: variação da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação

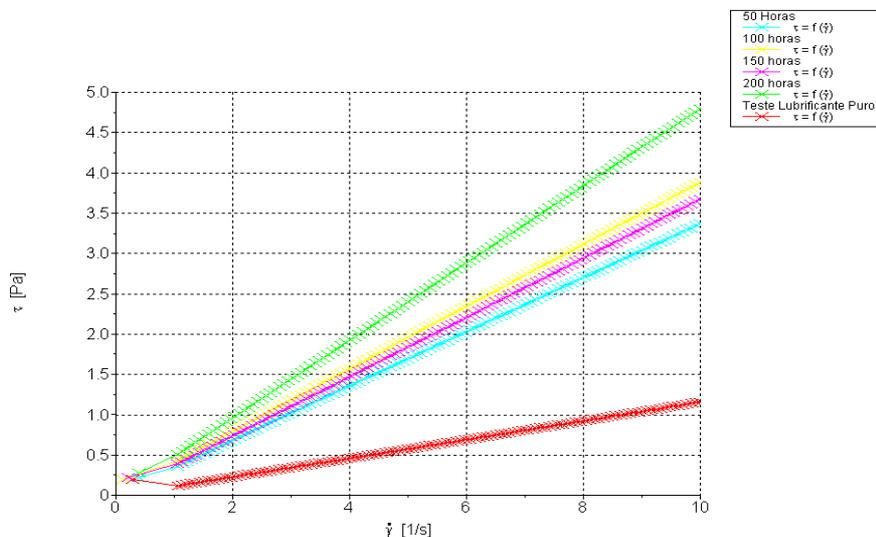
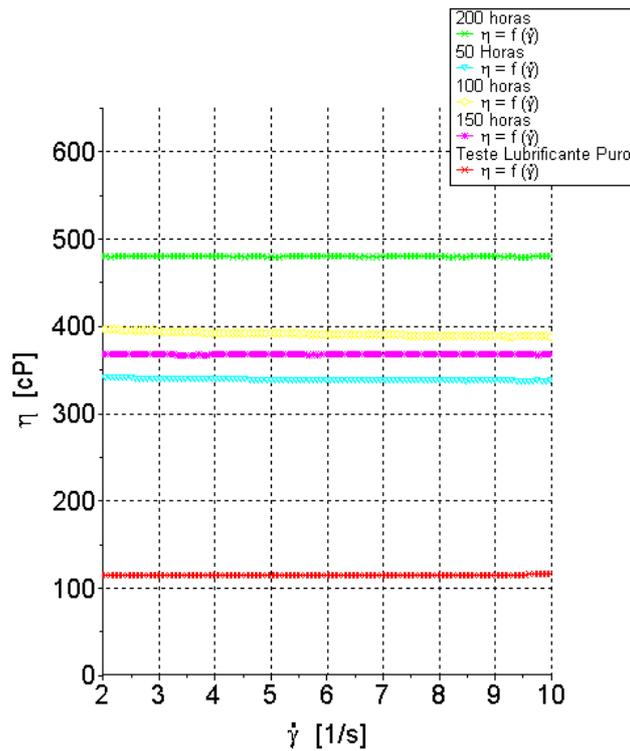


Figura 10: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das amostras de óleo puro e degradado



Observa-se que a viscosidade do óleo puro (não degradado) é inferior as demais amostras do óleo degradadas. Isto se dá a uma provável reticulação da cadeia do óleo devido o surgimento de novos produtos providos da oxidação do óleo. Fluidos newtonianos apresentam variação da viscosidade independente da taxa de cisalhamento.

4.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

Tabela 3: *Densidade*

Amostras	Densidade (g/cm ³)
Óleo puro	0,8813
50 h	0,8822
100 h	0,8882
150 h	0,889
200 h	0,8898

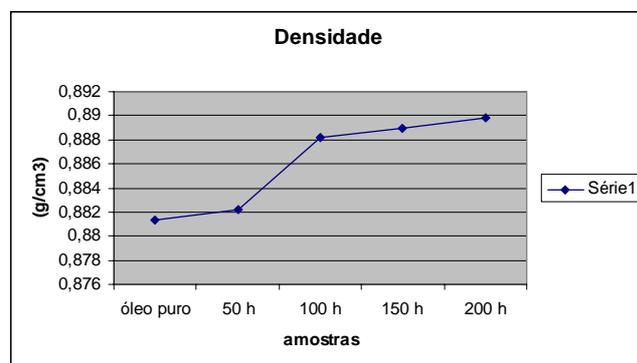


Tabela 4: Índice de refração

Amostras	Índice de refração
óleo puro	1,486
50 h	1,492
100 h	1,51
150 h	1,54
200 h	1,57

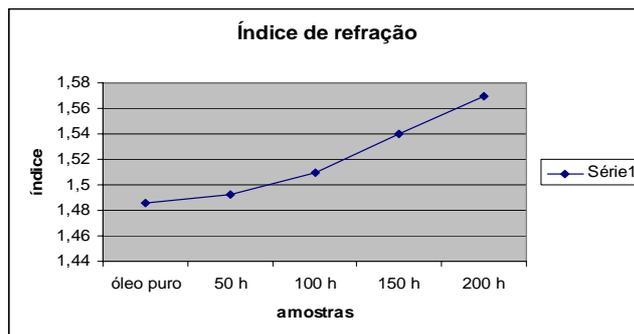
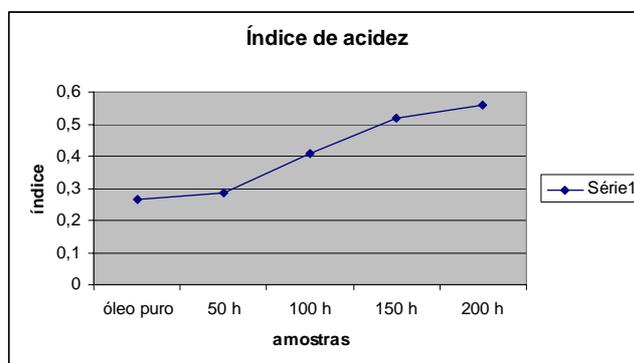


Tabela 5: Índice de acidez

Amostras	Índice de acidez
óleo puro	0,266
50 h	0,261
100 h	0,41
150 h	0,52
200 h	0,56



4.3 TESTES PARA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Conforme observado, na etapa de ramificação do mecanismo de oxidação do óleo, o ácido carboxílico é um dos produtos formados com a reação. Alguns estudos indicam que o ácido carboxílico se apresenta em maior quantidade nos produtos em comparação aos álcoois, cetonas e aldeídos.

Os ácidos carboxílicos são geralmente caracterizados pela sua capacidade de ionizar e reagir com bases. Existem dois métodos para se avaliar a presença do ácido em uma solução, um para ácidos solúveis em água e outro para os não solúveis. Como a solução em estudo é um óleo realizamos o teste pelo segundo método.

Neste método foi feita uma solução com o óleo lubrificante ($m = 1g$) em 1 ml de metanol. Adicionamos água, lentamente e com agitação, até a turvação da solução. Após iniciar a turvação adicionamos metanol, gota a gota, até a solução tornar límpida novamente, então se mede o pH da solução resultante com papel indicador.

Abaixo segue uma tabela com os resultados obtidos com este método:

Tabela 6: Valores de pH das amostras do óleo lubrificante

Amostras	pH (papel indicador)	pH (pHmetro)
Óleo puro	7	6,46
50 h	6	5,38
100 h	6	5,2
150 h	6	5,47
200 h	5	4,8

Podemos evidenciar que houve uma variação nos pH's medidos num sentido crescente de degradação, isso se dá pelo aumento na presença de ácidos carboxílicos nas amostras do óleo degradado.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

A metodologia empregada para o envelhecimento do óleo se mostrou eficaz para nossos objetivos, pois, analisando algumas de suas propriedades, podemos comprovar na prática os fatos decorrentes de sua degradação, como acréscimo na densidade, viscosidade e índice de refração e um decréscimo no índice de acidez.

Através do estudo reológico evidenciamos seu comportamento newtoniano antes e após a degradação e também por meio dos testes de pH podemos analisar a presença de ácidos carboxílicos presentes no óleo degradado. É importante salientar que esse teste não é quantitativo.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Silva, A. C. M. *Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2000.*
2. Carlos R. S. Moura, Ronald P. Carreteiro; *Lubrificantes e Lubrificação*, 1º Ed.
3. Arilson J. N. S. , José Carlos O. S. , Francisco S. M. S. , Amanda D. G. , Iêda M. G. S. , Antonio G. S. , Valter J. F. J. , Antonio S. A. “*Caracterização reológica da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos*”. Trabalho apresentado no congresso P&D em petróleo e gás 2001.
4. Lopes, E.H.O., Carvalho, L.H. *efeitos do envelhecimento térmico na estrutura química e reologia de um óleo lubrificante mineral.* Trabalho apresentado no congresso P&D em petróleo e gás natural realizado em Campinas – SP, no ano de 2007.
5. Keller, M. A., Saba, C. S. *Oxidative Stability and Degradation Mechanism of a Cyclotriphosphazene Lubricant. Anal. Chem.*, v.68, n. 19, p. 3489-3492, 1996.
6. Naldu, S. K., Klaus, E. E., Duda, J. L. *Evaluation of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricants. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v.23, p. 613-619, 1984.
7. Blaine, S., Savage, P. E. *Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 1. Analytical Characterization of n -Hexadecane Autoxidation Products. Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 792-798.
8. <http://www.lubrificantes.net> site acessado no dia 13/03/2008, às 13h30min.
9. <http://www.wikipedia.org> site acessado no dia 13/03/2008, às 13h00min.
10. <http://www.envenenado.com.br> site acessado no dia 13/03/2008, às 12h50min.
11. <http://www.forumxt600.com.br> site acessado no dia 13/03/2008, às 12h00min.

