



Caracterização reológica de massas lubrificantes de sulfonato de cálcio e de complexo de lítio

FELISBELA MARISA FERREIRA ANDRADE SANTOS

julho de 2025

**Caracterização reológica de massas lubrificantes
de sulfonato de cálcio e de complexo de lítio**

Felisbela Marisa Ferreira Andrade Santos

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica, Área de Especialização em
Materiais e Tecnologias de Fabrico**

Orientador: Armando José Vilaça de Campos

Co-orientador: Manuel Jorge Dores de Castro

Júri:

Presidente:

José Augusto de Sousa Ferreira Brandão, Professor Adjunto, ISEP

Arguente:

Jorge Humberto Oliveira Seabra, Professor Catedrático, FEUP

Porto, Junho 2025

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento reológico de massas lubrificantes formuladas com espessantes à base de sulfonato de cálcio e de complexo de lítio. Com este objetivo, foi realizada uma caracterização detalhada das propriedades viscoelásticas, da tensão de cedência e da resposta das massas à variação de temperatura e taxa de corte. Os ensaios foram realizados com recurso a um reómetro em configuração cone-placa, permitindo a análise de parâmetros como viscosidade dinâmica, módulos de armazenamento e de perda, entre outros. Ainda neste estudo é fornecida uma visão em termos de energia, analisando a dissipação e armazenamento de energia no processo de lubrificação. Os resultados indicam que a massa com espessante à base de sulfonato de cálcio apresenta maior estabilidade térmica e resistência mecânica, enquanto a massa à base de espessante de complexo de lítio demonstra consistência inicial superior, mas maior sensibilidade a variações de temperatura. A análise comparativa mostrou ainda que a escolha da massa lubrificante baseada no tipo de espessante, influencia diretamente a eficiência, durabilidade e comportamento tribológico da massa lubrificante. Este estudo contribui para uma melhor compreensão do desempenho de massas lubrificantes sob diferentes condições operacionais, podendo demonstrar-se um contributo importante na seleção da massa lubrificante adequada à aplicação pretendida.

Palavras-chave: Reologia, Massas lubrificantes, Sulfonato de cálcio, Complexo de lítio, Elasticidade, Lubrificação

Abstract

The present study aims to evaluate the rheological behavior of lubricating greases formulated with calcium sulphonate and lithium complex thickeners. For this purpose, was performed a detailed characterization of the viscoelastic properties, yield stress and response of the greases to temperature and shear rate variation. The tests were performed using a cone-plate rheometer, allowing the analysis of parameters such as dynamic viscosity, storage and loss moduli and others. This study also provides an overview in terms of energy, analyzing energy dissipation and storage in the lubrication process. The results indicate that the grease with calcium sulfonate thickener has greater thermal stability and mechanical resistance, while the grease based on lithium complex thickener demonstrates superior initial stiffness but greater sensitivity to temperature variations. The comparative analysis also showed that the choice of lubricant based on the type of thickener directly influences the efficiency, durability and tribological behavior of the lubricant. This study contributes to a better understanding of the performance of lubricants under different operating conditions and may prove to be an important contribution to the selection of the appropriate lubricant for the intended application.

KEYWORDS: Rheology, Lubricating greases, Calcium sulphonate, Lithium complex, Elasticity, Lubrication

Índice

| | |
|---|------|
| Lista de Figuras..... | ix |
| Lista de Tabelas..... | xi |
| Acrónimos e Símbolos..... | xiii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Justificação..... | 1 |
| 1.2. Objetivo..... | 1 |
| 1.3. Organização..... | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1. Massas Lubrificantes..... | 3 |
| 2.1.1. Constituição das massas lubrificantes..... | 4 |
| 2.1.2. Óleo Base..... | 4 |
| 2.1.3. Aditivos..... | 6 |
| 2.1.4. Espessantes..... | 7 |
| 2.1.5. Classificação..... | 10 |
| 2.2. Comportamento Reológico..... | 11 |
| 2.2.1. Viscosidade..... | 12 |
| 2.2.2. Tixotropia..... | 15 |
| 2.2.3. Elasticidade..... | 16 |
| 2.2.4. Tensão de cedência..... | 17 |
| 2.2.5. <i>Dropping point</i> | 18 |
| 2.3. Métodos de avaliação reológica..... | 19 |
| 2.4. Fenómenos de degradação..... | 25 |
| 2.5. Etapas do processo de lubrificação..... | 27 |
| 3. Métodos e Aplicação..... | 31 |
| 3.1. Materiais..... | 31 |
| 3.2. Equipamentos..... | 32 |
| 3.3. Métodos..... | 33 |
| 3.3.1. Preparação Inicial..... | 33 |
| 3.3.2. Etapa 1 – Pré-Shear e Relaxação..... | 34 |
| 3.3.3. Método I – Ensaio em modo oscilatório..... | 35 |
| 3.3.4. Método II – Ensaio em modo rotacional seguido de modo oscilatório..... | 36 |
| 4. Resultados e Discussão..... | 39 |
| 4.1. Comportamento da tensão de corte em regime rotacional..... | 39 |
| 4.1.1. Tensão de corte em função do tempo..... | 40 |
| 4.1.2. Influência da Temperatura..... | 43 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. Análise comparativa..... | 45 |
| 4.2. Caracterização viscoelástica em regime oscilatório..... | 47 |
| 4.2.1. Determinação dos Módulos G' e G'' | 47 |
| 4.2.2. Análise da transição viscoelástica | 49 |
| 4.3. Análise energética do comportamento reológico..... | 54 |
| 4.3.1. Fundamentação teórica | 54 |
| 4.3.2. Energia em modo rotacional vs. Energia em modo oscilatório | 56 |
| 4.3.3. Influência da temperatura no comportamento energético | 59 |
| 5. Conclusão | 61 |
| 5.1. Conclusões finais | 61 |
| 5.2. Limitações e trabalhos futuros..... | 62 |
| Referências..... | 65 |
| Declaração de Integridade | 69 |
| Apêndice A – Resultados Experimentais A(Ca) | 71 |
| Apêndice B – Resultados Experimentais B(Li)..... | 75 |
| Anexo A – Ficha Técnica Massa A(Ca) | 79 |
| Anexo B – Ficha Técnica Massa B(Li)..... | 83 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Imagens SEM da microestrutura de massas lubrificantes de Complexo de Lítio (a) e Sulfonato de Cálcio (b) [12]..... | 8 |
| Figura 2: Curva típica coeficiente atrito versus parâmetro de <i>Hersey (Stribeck)</i> (condições de lubrificação em filme completo utilizando método de cone-placa) [13] | 8 |
| Figura 3: Curva velocidade de deformação vs. tensão de corte para um fluido não newtoniano [24]..... | 12 |
| Figura 4: Diagrama do comportamento da viscosidade em função da tensão de corte de uma massa lubrificante com espessante de cálcio [25]..... | 14 |
| Figura 5: Tipos de fusos Viscosímetros rotativos de fuso [23]..... | 20 |
| Figura 6: Tipos de agitadores Viscosímetros rotativos de agitação [23]..... | 20 |
| Figura 7: Configuração CP (a), PP (b) e CC (c) dos reómetros [23]..... | 21 |
| Figura 8: Representação vetorial dos vetores G' e G'' e o vetor resultante G^* [28] | 23 |
| Figura 9: Representações de teste em modo oscilatório [28] | 24 |
| Figura 10: Mecanismos de degradação de massas lubrificantes [8]. | 25 |
| Figura 11: Perfil de temperatura de massas lubrificantes com espessante de Lítio (C2) e Cálcio (C5) utilizando sonda normal e a sonda <i>Calidus</i> [5]..... | 26 |
| Figura 12: Curva de envelhecimento (reómetro) [41]. | 27 |
| Figura 13: Curva de <i>Stribeck</i> típica de um lubrificante em condições de carga e temperatura constante, deslizamento puro e a correlação com a espessura de filme sob as mesmas condições. (h sendo a espessura de filme e R a rugosidade da superfície) [10] | 28 |
| Figura 14: Coeficiente de atrito vs. tempo de massa lubrificante sob lubrificação constante e deslizamento puro [13]..... | 29 |
| Figura 15: Representação esquemática do coeficiente de atrito em função da velocidade para várias massas lubrificantes (considerando a viscosidade de óleo base) [18]..... | 29 |
| Figura 16: Reómetro MCR-72..... | 33 |
| Figura 17: Geometria CP50 | 33 |
| Figura 18: Procedimento operacional de ajuste do equipamento e colocação das amostras .. | 34 |
| Figura 19: Efeito da etapa de pré-shear nos resultados experimentais da amostra A(Ca) (ensaio a $\dot{\gamma}$ de 400 s ⁻¹ a 40°C)..... | 34 |
| Figura 20: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo às massas A(Ca) e B(Li), obtidas no ensaio rotacional a $\dot{\gamma}$ de 200 s ⁻¹ e temperatura de 25°C..... | 40 |
| Figura 21: Tensão de corte nas condições de equilíbrio referentes a A(Ca) e B(Li) nos ensaios a $\dot{\gamma}$ de 200 s ⁻¹ , 400 s ⁻¹ e 800 s ⁻¹ à temperatura de 25°C | 41 |
| Figura 22: Viscosidade dinâmica nas condições de equilíbrio referentes a A(Ca) e B(Li) nos ensaios a $\dot{\gamma}$ de 200 s ⁻¹ , 400 s ⁻¹ e 800 s ⁻¹ à temperatura de 25°C | 41 |
| Figura 23: Aplicação do modelo <i>Herschel-Bulkley</i> | 42 |
| Figura 24: Tensão de corte e viscosidade dinâmica referentes a A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200 s ⁻¹ a 25°C e 40°C..... | 44 |
| Figura 25: Tensão de corte e viscosidade dinâmica referentes a B(LI) a $\dot{\gamma}$ de 200 s ⁻¹ a 25°C e 40°C | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 26: Tensão de corte referente à amostra A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C. | 45 |
| Figura 27: Tensão de corte referente à amostra B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C. | 45 |
| Figura 28: Viscosidade dinâmica referente à amostra A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C | 46 |
| Figura 29: Viscosidade dinâmica referente à amostra B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C | 46 |
| Figuras 30: Módulos G' e G'' em função da deformação para a massa A(Ca) após condicionamento prévio em modo rotacional a 200, 400 e 800 s^{-1} e temperaturas de 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita). | 48 |
| Figura 31: Módulos G' e G'' em função da deformação para a massa B(Li) após condicionamento prévio em modo rotacional a 200, 400 e 800 s^{-1} e temperaturas de 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita). | 48 |
| Figura 32: Variação do módulo de armazenamento (G') das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40°C | 49 |
| Figuras 33 a) e b) : Representações gráficas para a determinação da tensão de cedência | 50 |
| Figura 34 : Tensão de cedência das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40°C | 51 |
| Figura 35: Tensão de fluidez das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40°C | 52 |
| Figura 36: Deformação no <i>crosspoint</i> das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40°C | 52 |
| Figura 37 : WR referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C. | 56 |
| Figura 38 : Wo referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C | 56 |
| Figura 39: RE referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C | 57 |
| Figura 40: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo à massa B(Li), obtidas no ensaio em modo rotacional a $\dot{\gamma}$ de 800 s^{-1} e temperatura de 40°C | 58 |
| Figura 41: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo à massa B(Li), obtidas no ensaio em modo rotacional a $\dot{\gamma}$ de 800 s^{-1} , temperatura de 40°C sob amostra já ensaiada | 58 |
| Figura 42: WR referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C | 59 |
| Figura 43: Wo referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s^{-1} a 25°C e 40°C | 59 |
| Figura 44 : Resultados experimentais $\gamma = 200 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 72 |
| Figura 45: Resultados experimentais $\gamma = 400 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 73 |
| Figura 46: Resultados experimentais $\gamma = 800 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 74 |
| Figura 47: Resultados experimentais $\gamma = 200 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 76 |
| Figura 48: Resultados experimentais $\gamma = 400 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 77 |
| Figura 49: Resultados experimentais $\gamma = 800 S^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C | 78 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Diferentes constituintes de massas lubrificantes [6] | 4 |
| Tabela 2: Grupos de óleo base e respectivos processos de fabrico [1]..... | 5 |
| Tabela 3: Quadro comparativo dos impactos económicos, técnicos e ambientais dos espessantes à base de Sulfonato de Cálcio e Complexo de Lítio [19]. | 10 |
| Tabela 4: Classificação NLGI para massas lubrificantes [20]..... | 11 |
| Tabela 5: Vantagens, desvantagens e aplicabilidade dos três tipos de reómetros [23]..... | 21 |
| Tabela 6: Relação de G' e G'' em função do tipo de comportamento [23]..... | 23 |
| Tabela 7 : Caracterização das massas lubrificantes utilizadas neste estudo | 32 |
| Tabela 8 : Procedimento experimental – Método I | 36 |
| Tabela 9 : Procedimento experimental – Método II | 36 |
| Tabela 10 : Listagem dos ensaios realizados..... | 37 |
| Tabela 11: Parâmetros de ajuste - Modelo <i>Herschel-Bulkley</i> | 43 |
| Tabela 12: Resultados dos ensaios em regime oscilatório G' , G'' e $\tan(\delta)$ ^{nota 3} | 48 |
| Tabela 13: Resultados dos ensaios em regime oscilatório τ_y , τ_f , γ_y e γ_f | 51 |
| Tabela 14 : Índice de transição (τ_f/τ_y) para as massas A(Ca) e B(Li) nas diferentes condições de ensaio..... | 53 |

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

| | |
|------|--|
| PAO | Polialfaolefinas |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| NLGI | <i>National Lubricating Grease Institute</i> |
| HD | Hidrodinâmico |
| EHD | Elastohidrodinâmico |
| LVR | <i>Linear Viscoelastic Region</i> |

Lista de Símbolos

| | | |
|----------------|--|-------------------|
| Na | Sódio | Símbolo Químico |
| Ca | Cálcio | Símbolo Químico |
| Li | Lítio | Símbolo Químico |
| Al | Alumínio | Símbolo Químico |
| Ba | Bário | Símbolo Químico |
| η | Viscosidade dinâmica | Pa.s |
| τ | Tensão de corte | Pa |
| $\dot{\gamma}$ | Taxa de corte/velocidade de deformação | s ⁻¹ |
| F | Força aplicada | N |
| A | Área de corte | m ² |
| u | Velocidade do fluido | m/s |
| h | Espessura | m |
| ν | Viscosidade cinemática | m ² /s |
| ρ | Massa Volúmica | kg/m ³ |
| G* | Módulo de corte complexo | Pa |
| G' | Módulo de armazenamento ou elástico | Pa |
| G'' | Módulo de perda ou viscoso | Pa |
| τ_A | Amplitude da tensão de corte | Pa |
| γ_A | Amplitude da deformação | adimensional |

| | | |
|-----------|-------------------------------------|--------------|
| δ | Ângulo de G | ° |
| γ | deformação | adimensional |
| τ_y | Tensão de cedência ao corte | Pa |
| τ_f | Tensão de corte no <i>flowpoint</i> | Pa |
| M | Binário | N.m |
| n | Velocidade de rotação | r.p.m |
| ω | Frequência angular | rad/s |
| t | Tempo | s |
| φ | Ângulo de deflexão | rad |
| R_E | Índice de energia despendida | adimensional |
| W_R | Energia em modo rotacional | J |
| W_O | Energia em modo oscilatório | J |

1. Introdução

A caracterização reológica de massas lubrificantes é um tema fundamental no desenvolvimento e otimização de lubrificantes industriais, particularmente em sistemas mecânicos que operam sob condições extremas de temperatura, pressão e carga.

A análise das propriedades reológicas dos lubrificantes, incluindo viscosidade, tixotropia e elasticidade, é essencial para entender como estes materiais se comportam durante a utilização e garantir que oferecem a proteção necessária de acordo com a função projetada.

A utilização de massas lubrificantes tem denotado um crescimento muito aliado à sua capacidade de funcionamento em condições extremas de temperatura, pressão e vibração, em adição às suas capacidades de maior permanência nas superfícies lubrificadas em comparação aos óleos.

1.1. Justificação

Este trabalho visa aprofundar a compreensão acerca do comportamento reológico de lubrificantes, em particular as massas lubrificantes, comparando os diferentes tipos de espessantes incluídos na formulação destes lubrificantes e fornecer informações sobre o comportamento reológico de massas lubrificantes para uma melhor performance e durabilidade dos sistemas mecânicos em que são utilizadas.

1.2. Objetivo

Neste trabalho pretende-se avaliar a influência da utilização de espessantes à base de Sulfonato de Cálcio e Complexo de Lítio no comportamento reológico de massas lubrificantes e ainda a análise do comportamento tribológico das massas lubrificantes sob diferentes condições de funcionamento.

1.3. Organização

Este trabalho será dividido em 5 capítulos, um inicial que incluirá uma apresentação ao tema e motivações para o trabalho apresentado, no capítulo 2 é realizada uma pesquisa bibliográfica sobre a caracterização de massas lubrificantes e os parâmetros reológicos que apresentam uma maior influência no seu desempenho tribológico.

Introdução

No capítulo 3 serão caracterizadas as massas estudadas, os métodos e equipamentos utilizados e todo o procedimento experimental adotado para este estudo comparativo. Seguir-se-á o capítulo 4 com a apresentação dos resultados obtidos e a sua discussão.

Este trabalho será finalizado com o capítulo 5 com conclusões e propostas para trabalhos futuros nesta área de estudo e investigação.

2. Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica tem como objetivo apresentar o estado da arte sobre o tema, discutindo o conhecimento existente, as lacunas na pesquisa e os fundamentos teóricos significativos acerca de massas lubrificantes. O objetivo fundamental será fornecer um panorama abrangente e detalhado do conhecimento atual sobre massas lubrificantes, apontando as tendências e lacunas na literatura sobre o comportamento reológico de lubrificantes em especial foco nas massas lubrificantes com espessantes à base de Sulfonato de Cálcio e Complexo de Lítio.

2.1. Massas Lubrificantes

As massas lubrificantes são compostos semi-sólidos utilizados para reduzir o atrito, minimizar o desgaste e proteger as superfícies de contacto em sistemas mecânicos [1].

São lubrificantes com uma consistência viscoelástica, ideais para aplicações em que é imperativo manter o lubrificante no local mesmo sob condições de funcionamento desafiadoras, como a altas temperaturas e pressões elevadas.

Este tipo de lubrificante tem diversas vantagens quando em comparação com lubrificantes líquidos, incluindo a capacidade de vedar e de impedir a entrada de água e outros contaminantes no contacto tribológico, a capacidade de permanecer no local e libertar lentamente o óleo para o contacto. Apresentam um comportamento sólido quando não está a ser aplicado qualquer esforço mecânico (como acontece nos rolamentos) e, por outro lado, apresentam capacidades de escoamento muito interessantes quando sujeitas a corte, criando as condições para um contacto elastohidrodinâmico, capaz de separar completamente as superfícies em movimento [2]. As massas são amplamente utilizadas em rolamentos, motores e máquinas industriais, onde as condições exigem uma barreira eficaz contra desgaste e calor [1]. Os lubrificantes líquidos apresentam um comportamento não newtoniano quando sujeitos a taxas de corte e pressões elevadas, já as massas exibem esse comportamento mesmo quando sujeitas a taxas de corte reduzidas [3]. A maior desvantagem relativa à utilização de massas lubrificantes respeita à sua vida útil limitada. O esforço mecânico provoca deterioração da sua estrutura e a altas temperaturas dá-se início ao processo de oxidação [4].

Um pouco como à semelhança de outros lubrificantes, as massas lubrificantes possuem uma relevância multifacetada que vai além da função primária de criação da barreira entre superfícies mecânicas em movimento. Este tipo de lubrificação possui a capacidade de manter

a sua eficiência e eficácia em ambientes de altas pressões, temperaturas extremas e vibrações intensas, como em rolamentos, chumaceiras e engrenagens. Dada a sua consistência oferecem uma maior permanência nas superfícies lubrificadas reduzindo a frequência de manutenção. São particularmente vantajosas em situações de funcionamento intermitente, ou seja, paragens e arranques consecutivos de máquinas e sistemas, dado que durante a interrupção no funcionamento da máquina a massa permanece no local de contacto, diminuindo assim o risco de falta de lubrificação aquando do recomeço do funcionamento [1].

2.1.1. Constituição das massas lubrificantes

As massas lubrificantes são um lubrificante bifásico composto por um espessante fisicamente disperso em óleo de base [3] sendo constituídas, em geral, por 65 a 98% de um óleo base podendo ser de origem mineral, sintético ou orgânico, entre 5 e 35% de espessantes e 0 a 10% de aditivos utilizados para conferir propriedades específicas [5].

As massas lubrificantes são constituídas por três componentes principais:

- Óleo base: geralmente um óleo mineral, sintético ou orgânico que representa a maior parte da composição e é responsável pela lubrificação;
- Espessante: um agente químico que confere a consistência semi-sólida à massa;
- Aditivo: substâncias que melhoram as características específicas, como resistência à oxidação, proteção anticorrosiva ou aumento da capacidade de carga.

Na Tabela 1 encontram-se algumas combinações de óleo base, espessantes e aditivos utilizados na formulação de massas lubrificantes.

Tabela 1: Diferentes constituintes de massas lubrificantes [6]

| Óleo Base | Espessante | Aditivo |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------|
| Mineral | Sabão (Na, Ca, Li, Al) | Anti-oxidantes |
| Sintético | Complexos (Na, Ca, Li, Al, Ba) | Anti-desgaste |
| Orgânico | Carbono/Grafite | Extrema Pressão |
| | Poliureia | Inibidores de corrosão |
| | Polietileno | Melhoradores de Viscosidade |

2.1.2. Óleo Base

O óleo base sendo o constituinte principal da massa lubrificante, assume a responsabilidade de suportar os aditivos e espessantes. Pode ser classificado em três grupos principais, de acordo com suas origens, processos de produção e propriedades físico-químicas.

- Óleos Minerais: obtidos por processos de refinação do petróleo, sendo a escolha para aplicações menos exigentes devido à menor estabilidade térmica e oxidativa. Dependendo da exigência no processo de obtenção (destilação do petróleo) podem

adquirir propriedades melhoradas e desempenhos mais eficientes no que concerne à estabilidade térmica e resistência à oxidação.

- Óleos Sintéticos: frequentemente formulados a partir de Polialfaolefinas (PAO), são obtidos quimicamente a partir de processos químicos controlados, utilizando alcenos como matéria-prima (moléculas pertencem à família dos hidrocarbonetos insaturados). O processo de oligomerização transforma as moléculas de alcenos em cadeias mais longas e ramificadas, resultando num fluido de alta estabilidade térmica e química. Estes tipos de formulações são utilizados em aplicações de alta performance, como a área da aeronáutica e a indústria pesada.
- Óleos Orgânicos (vegetal ou animal): Na sua origem estão fontes renováveis como óleos naturais, biodegradáveis e ecológicos, mas com limitações em termos de estabilidade térmica e oxidativa. A sua aplicação é projetada para utilizações ambientais sensíveis, como lubrificantes para áreas como agricultura ou alimentar.

Além das categorias anteriores poderão ainda existir algumas formulações especiais como os óleos biodegradáveis formulados com foco na minimização dos impactos ambientais e ainda os óleos de alto desempenho que combinam os óleos de base mineral e sintética, otimizados para aplicações específicas que exigem alta estabilidade química e térmica.

Ainda dentro das categorias principais podem ser subdivididos em grupos de acordo com o respetivo processo de fabrico e obtenção. Na Tabela 2 encontram-se os 5 grupos de subdivisão dos óleos base.

Tabela 2: Grupos de óleo base e respetivos processos de fabrico [1]

| Óleo Base | |
|-----------|--|
| Grupo | Processo de fabrico |
| I | Refinação de solvente |
| II | Hidro-Processamento |
| III | |
| IV | Processo Químico |
| V | Outros (não incluídos nos grupos anteriores) |

A escolha do óleo base é um fator importante na massa lubrificante, dado que influencia diretamente a viscosidade, a estabilidade térmica, a resistência à oxidação e a compatibilidade ambiental. Diversos estudos com massas lubrificantes indicam que o tipo de óleo base influencia significativamente o atrito gerado no processo de lubrificação [7].

Em virtude destes fatores, diferentes tipos de lubrificantes são formulados para todos os tipos de aplicações, quer se trate de uma aplicação standard ou condições de funcionamento exigentes.

O óleo de base é um componente essencial da massa lubrificante, e inteiramente relacionado com este poderá referir-se o *bleed-oil*. O *bleed-oil* corresponde à proporção de óleo base que se separa da matriz espessante da massa e forma o filme lubrificante na superfície quando sujeito às condições de funcionamento como pressão e temperatura. É responsável pelo comportamento reológico e tribológico da massa lubrificante [8].

Esta libertação de *bleed-oil* pode ocorrer em condições de funcionamento ou mesmo de armazenamento, ocorrendo com mudanças de temperatura, vibração, pressão, e também durante a utilização em aplicações mecânicas, onde a tensão mecânica obriga o óleo base a sair do espessante para realizar a tarefa de lubrificação.

Em contextos técnicos, essa separação é crucial para a funcionalidade da massa lubrificante, já que o óleo libertado para a superfície será o agente lubrificante que formará a barreira entre as superfícies metálicas. A dimensão desta libertação é um fator importante e que deverá ser controlado. Uma libertação em excesso pode indicar um problema na massa lubrificante em termos de estabilidade e formulação, e uma libertação insuficiente pode reduzir a capacidade de lubrificação comprometendo a sua eficácia.

2.1.3. Aditivos

Os aditivos em massas lubrificantes são compostos químicos incorporados à formulação para melhorar suas propriedades ou adicionar novas funcionalidades, tornando-as mais eficazes em diferentes condições de trabalho. Os principais tipos de aditivos utilizados em massas lubrificantes podem incluir os indicados de seguida:

1. **Antioxidantes:** prolongam a vida útil do lubrificante, prevenindo a oxidação do óleo base e do espessante. Normalmente apresentam-se como compostos fenólicos e aminas aromáticas.
2. **Inibidores de corrosão:** sulfonatos ($R-SO_3M^+$) e compostos à base de cálcio (Ca) são utilizados para a proteção das superfícies metálicas contra a corrosão, com foco especial em ambientes húmidos.
3. **Aditivos de alta pressão:** compostos de Enxofre (S), Fósforo (P) e Cloro (Cl) possuem a capacidade de formar filmes de lubrificação que resistem a cargas extremas e evitam o desgaste por micro-soldagem.
4. **Anti-desgaste:** criam uma película que reduz o desgaste em condições de lubrificação mista ou limite [9].
5. **Modificadores de atrito:** reduzem o atrito para melhorar a eficiência mecânica. Grafite e dissulfeto de molibdénio (MoS_2) sob forma sólida tendem a ser os mais utilizados para este efeito.
6. **Anti-espuma:** previnem a formação de espuma no lubrificante, garantindo a sua eficácia (p. ex. polímeros à base de silicone).
7. **Modificadores de viscosidade:** mantêm a viscosidade estável mesmo sob variações de temperatura, essenciais para condições de funcionamento exigentes.

8. **Diminuidores de ponto de fluidez:** permitem que o óleo base permaneça fluido a baixas temperaturas.
9. **Detergentes e dispersantes:** mantêm as superfícies limpas, neutralizando ácidos e mantendo partículas contaminantes em suspensão para uma fácil remoção prevenindo a acumulação em zonas críticas das máquinas ou mecanismos.

Os aditivos desempenham papéis críticos na otimização do desempenho das massas lubrificantes. Dependendo do tipo de aplicação, cargas e temperaturas exigidas pelo sistema tribológico a escolha do aditivo é crucial.

2.1.4. Espessantes

Os tipos de massas lubrificantes são definidos para além do óleo base que as constitui, pelo espessante incluído nas formulações.

O espessante é adicionado para aumentar a consistência das massas e evitar a perda de lubrificante sob condições de funcionamento, mas isso implica a introdução de uma resistência considerável ao fluxo [9]. Os espessantes formam uma matriz tridimensional que aprisiona o óleo base por fenómenos capilares e de atração molecular, conferindo à massa a consistência, bem como o comportamento reológico e tribológico adequado à aplicação. Esta estrutura é formada por ligações intermoleculares, como pontes de hidrogénio e forças de Van der Waals [9]. Alguns estudos referem ainda que os espessantes possam influenciar diretamente a espessura dos filmes de lubrificação e a quantidade de *bleed-oil* libertado para o contacto [10], [11].

Os principais tipos de espessantes utilizados incluem 3 classes distintas: os complexos metálicos, os inorgânicos e os orgânicos. Os mais comuns, à base de sabão com elementos metálicos (Li, Ca ou outros), obtidos quimicamente por reações de esterificação, oferecem uma boa resistência à água, estabilidade térmica superior e boa compatibilidade com os aditivos, contudo denotam algumas limitações ao nível da resistência térmica, cargas elevadas e reatividade química. Os espessantes à base de Lítio e Cálcio apresentam um esqueleto estrutural com fibras esponjosas e emaranhadas (Figura 1) levando a maior atrito interno e mais energia despendida [12]. O tipo de padrão estrutural afeta o atrito interno e a energia para iniciar e manter o escoamento, mais do que o teor de espessante e a viscosidade do óleo base [12].

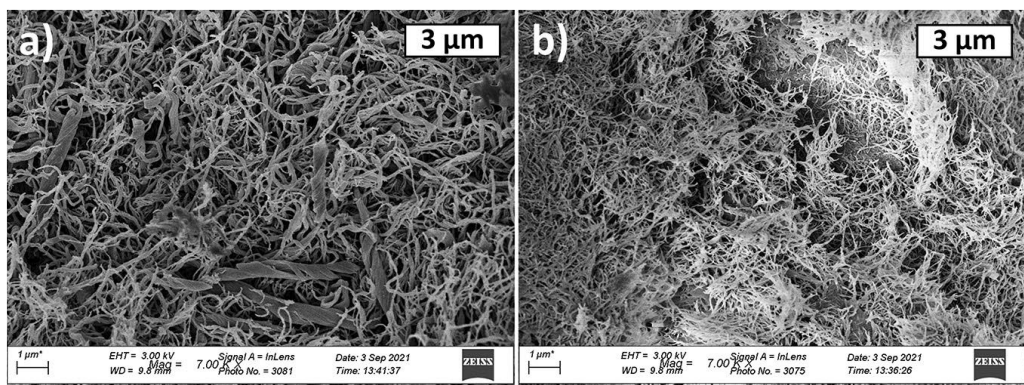


Figura 1: Imagens SEM da microestrutura de massas lubrificantes de Complexo de Lítio (a) e Sulfonato de Cálcio (b) [12]

Relativamente aos espessantes inorgânicos, são incluídos na formulação das massas lubrificantes para controlo da estabilidade química e consistência, redução do atrito, resistência térmica e solubilidade no óleo base. Este tipo de espessante poderá incluir argilas, sílicas ou mesmo polímeros.

A última categoria de espessantes, os espessantes orgânicos, são amplamente utilizados em aplicações com exigências de vida útil prolongada, alta estabilidade térmica e condições de serviço extremas. Espessantes à base de Poliureias são utilizados para lubrificação de rolamentos em motores elétricos e à base de Poliéster são ideais para utilização com lubrificantes de base sintética.

A escolha do espessante depende das condições de funcionamento como: temperatura, ambiente (presença de água ou contaminantes) e exigências tribológicas da aplicação. O desenvolvimento e a formulação correta são fundamentais para garantir o desempenho adequado das massas lubrificantes.

As massas lubrificantes desafiam a teoria tradicional da lubrificação elastohidrodinâmica (EHD). Nestas condições, a massa nem sempre segue o comportamento previsto pelos modelos EHD, nem o seu coeficiente de atrito se comporta conforme descrito pela curva de *Stribeck*.

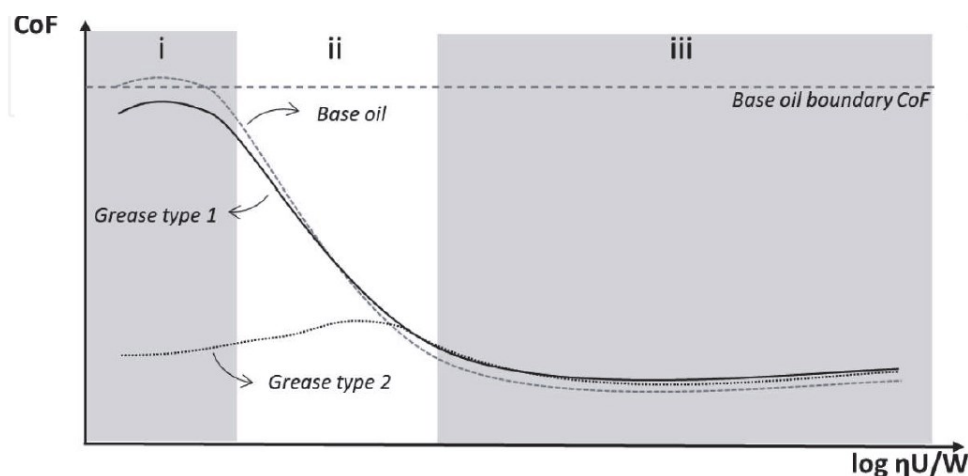


Figura 2: Curva típica coeficiente atrito versus parâmetro de *Hersey (Stribeck)* (condições de lubrificação em filme completo utilizando método de cone-placa) [13]

Na Figura 2 poderá identificar-se o comportamento típico do óleo base, ou seja, numa fase inicial (região i, lubrificação limite) apresenta um coeficiente de atrito elevado a velocidades baixas, diminuindo com o aumento da velocidade (região ii – lubrificação mista) até à altura em que permanece estável (região iii – lubrificação filme completo).

O comportamento de uma massa lubrificante é atípico relativamente à curva de *Stribeck*. A velocidades elevadas o comportamento poderá ser em algumas situações semelhante ao seu óleo base (Figura 2 *grease type 1*), contudo noutros poderá apresentar coeficientes de atrito inferiores (Figura 2 *grease type 2*). De referir que a evolução do coeficiente de atrito, dependendo do tipo de regime de contacto poderá ser resultante do atrito entre as superfícies, dos contactos entre os picos da rugosidade como em contactos em regime HD ou mesmo da resistência gerada no interior do próprio lubrificante como nos contactos em regime EHD [13].

Esta divergência é maioritariamente atribuída à presença do espessante no contacto. Os espessantes afetam significativamente o comportamento da lubrificação na zona de contacto, especialmente impondo alterações na espessura do filme, no coeficiente de atrito e no fornecimento de lubrificante em condições de lubrificação limite. Embora exista algum conhecimento ao nível da relação entre o espessante, a sua morfologia e a espessura do filme, o seu efeito sobre o atrito e desgaste ainda não é completamente compreendido [13]. Alguns estudos relatam que a deformação elástica da massa, a orientação e dispersão das partículas de espessante no óleo podem ser atribuídas a mudanças progressivas na estrutura da massa quando sujeita a deformação de corte. Estes estudos revelaram ainda um dispêndio de energia decrescente durante o processo de corte até ser atingido um estado de equilíbrio [12].

No âmbito deste trabalho estarão em foco os espessantes à base de Lítio e Sulfonato de Cálcio. O espessante à base de Sulfonato de Cálcio é amplamente utilizado em massas lubrificantes devido à sua excelente resistência ao calor, água e carga. A sua principal característica é a capacidade de formar estruturas planas com partículas de carbonato de cálcio (CaCO_3), proporcionando uma alta resistência ao desgaste em condições extremas de pressão e temperatura. A presença de sal de cálcio ajuda a manter a consistência da massa em condições de temperatura elevadas, sendo eficaz até temperaturas que podem rondar os 180°C . Apresentam igualmente uma boa estabilidade mecânica e resistência à oxidação, tornando-as adequadas para aplicações em ambientes severos [14]. Além disso, são ecologicamente mais sustentáveis em comparação com outros espessantes, inteiramente relacionado com os recursos utilizados nos processos de extração e fabrico [15].

Os espessantes à base de complexos de lítio são conhecidos pela sua versatilidade e ampla faixa de aplicação, oferecendo boa estabilidade térmica e mecânica podendo funcionar em regimes de temperaturas de até 220°C , embora alguns estudos relatem que temperaturas superiores a 110°C levam à perda das propriedades viscoelásticas destas massas [5]. Apresentam-se como compostos formados pela interação entre sais de lítio e ácidos orgânicos entrelaçados em estruturas tridimensionais [16]. Quando comparado com os espessantes à base de sulfonato de cálcio, possuem propriedades tribológicas inferiores tornando uma escolha menos eficiente em condições extremas de carga e temperatura. São amplamente utilizados em aplicações gerais devido ao custo e disponibilidade, mas enfrentam consideráveis desafios ambientais relacionados com o processo de mineração de lítio [17].

Alguns estudos indicam que uma massa lubrificante devidamente formulada com espessante de lítio e um óleo de base mineral com alta viscosidade é capaz de garantir alta taxa de retenção e baixo atrito, ao mesmo tempo em que fornece satisfatoriamente proteção contra o desgaste das superfícies de contacto, especialmente em condições de carga moderada e baixa velocidade [18].

O espessante à base de sulfonato de cálcio tem ganho popularidade devido às suas vantagens técnicas e regulamentares. Já o espessante à base de lítio domina o mercado em aplicações padrão, mas enfrenta inúmeras dificuldades de mercado devido a preocupações ambientais correlacionadas com o processo de exploração.

A escolha adequada do espessante na constituição da massa lubrificante é fundamental. A estabilidade térmica dos espessantes é essencial para garantir que a massa lubrificante mantenha as propriedades na gama de temperaturas de funcionamento selecionada e que seja capaz de manter um filme de lubrificação estável quando em carga e evitar o contacto direto entre as superfícies.

Relativamente às questões económicas, técnicas e ambientais, na Tabela 3 encontram-se indicados os pontos chaves relacionados com os espessantes à base de Sulfonato de Cálcio e Complexos de Lítio relevantes nestas categorias.

Tabela 3: Quadro comparativo dos impactos económicos, técnicos e ambientais dos espessantes à base de Sulfonato de Cálcio e Complexo de Lítio [19].

| Tipo de Espessante | | |
|--------------------|---|--|
| | Sulfonato de Cálcio | Complexo de Lítio |
| Impacto Económico | Maior durabilidade Menor custo de manutenção Custo de produção elevado | Ampla disponibilidade Custo de matéria-prima em crescimento devido à procura para baterias de lítio |
| Impacto Técnico | Alta resistência à carga Boa resistência em condições de elevada humidade | Ideal para condições de utilização geral |
| Impacto Ambiental | Maior disponibilidade Menor impacto ambiental na extração Menor quantidade de resíduos gerados Biodegradável | Impactos ambientais significativos Consumo intensivo de água Degradação de ecossistemas |

2.1.5. Classificação

Em 1932 o *National Lubricating Grease Institute* (NLGI) definiu um sistema de classificação de massas lubrificantes de acordo com a sua consistência podendo ser agrupadas numa escala de 0 a 6. Esta classificação é um dos sistemas mais utilizados para a classificação de massas lubrificantes. Na

Tabela 4 encontram-se as classes de massas lubrificantes definidas pela NLGI.

Tabela 4: Classificação NLGI para massas lubrificantes [20]

| Classificação NLGI | | |
|--------------------|---|---------------------|
| Número NLGI | Penetração de trabalho a 25° C (0,1 mm) | Consistência |
| 000 | 445 – 475 | Quase líquida |
| 00 | 400 – 430 | Semifluida |
| 0 | 355 – 385 | Macia |
| 1 | 310 – 340 | Moderadamente macia |
| 2 | 265 – 295 | Padrão |
| 3 | 220 – 250 | Firme |
| 4 | 175 – 205 | |
| 5 | 130 – 160 | Muito firme |
| 6 | 85 - 115 | |

Acompanhando os avanços nesta área foram elaboradas as normas de referência DIN 51825 [21] e ISO 6743-9 [22], com o principal objetivo focado na classificação das massas em termos de performance com a avaliação dos parâmetros como consistência, capacidade de carga, temperatura de funcionamento e resistência à humidade [1].

A consistência de uma massa lubrificante é um fator importante e o que a distingue de um óleo lubrificante. É importante que se mantenha fisicamente no contacto e aderente à superfície. Que em serviço apresente uma consistência de equilíbrio para que por um lado não fique demasiado fluída e esorra e por outro, não aumente a sua consistência dificultando o movimento [6].

2.2. Comportamento Reológico

A reologia de lubrificantes é um campo fundamental para o estudo dos lubrificantes. Compreender os mecanismos que regem o comportamento de óleos e massas sob diferentes condições de funcionamento, como temperatura, carga e velocidade é de elevada importância. Estudar as suas propriedades reológicas é crucial para otimizar o desempenho dos sistemas lubrificados.

A estrutura das massas lubrificantes, composta por óleo base, espessantes e aditivos, confere-lhes um comportamento reológico complexo.

A viscosidade, tixotropia e elasticidade são propriedades fundamentais que determinam o desempenho de lubrificantes em sistemas mecânicos. As condições de funcionamento, como temperatura, carga e velocidade, têm um impacto significativo sobre essas propriedades, e é essencial entender essas influências para selecionar o lubrificante adequado para cada aplicação.

Nas secções seguintes serão abordados alguns parâmetros reológicos fundamentais para avaliar o comportamento e a funcionalidade de massas lubrificantes. Estes parâmetros ajudam a prever o desempenho da massa lubrificante em diferentes condições, como altas temperaturas, cargas e vibrações, sendo essenciais para otimizar a sua formulação e aplicação.

2.2.1. Viscosidade

A viscosidade é a medida da resistência interna de um fluido ao fluxo ou movimento relativo causada por atrito interno [23]. Para lubrificantes, é um dos parâmetros mais importantes, pois determina a espessura do filme lubrificante e sua capacidade de reduzir o atrito e o desgaste [6].

A viscosidade a obter pode ser a viscosidade absoluta ou dinâmica, relativa ou aparente, e cinemática.

A viscosidade dinâmica (η) é a medida da resistência do fluido ao fluxo ou movimento sob a aplicação de uma força externa. Medida em unidades do sistema internacional em Pa.s, representa a tensão de corte em função da velocidade de deformação aplicada ao fluido. Esta lei é denominada como a Lei da Viscosidade ou Lei de Newton por homenagem a *Isaac Newton* sendo registada mais tarde em meados do século XIX por *G. Stokes* [23].

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Esta lei pressupõe que o comportamento do lubrificante no contacto assume um comportamento newtoniano, ou seja, reduzidas velocidades de deformação, pressões baixas, escorregamentos diminutos, cargas reduzidas e uma considerável espessura de filme. Estas condições não se reproduzem em regimes de lubrificação EHD. A curva da viscosidade real num regime de contacto EHD apresenta uma zona linear até ser atingida a velocidade de deformação crítica ($\dot{\gamma}_{critica}$) e uma segunda zona não linear onde a viscosidade além de dependente da temperatura e pressão também é influenciada pela taxa de corte [24].

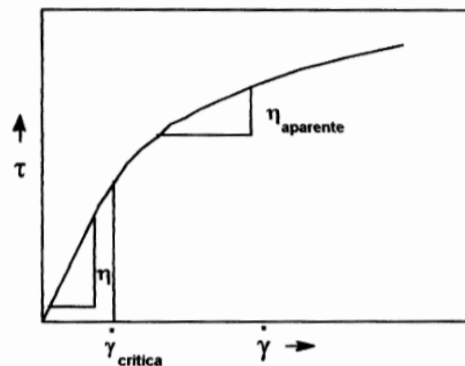


Figura 3: Curva velocidade de deformação vs. tensão de corte para um fluido não newtoniano [24]

A tensão de corte (τ) é uma grandeza física que mede a força por unidade de área aplicada ao fluido. É responsável por provocar o fluxo do fluido [23].

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$

A taxa de corte ou velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$) é a medida que descreve a variação da velocidade relativa entre camadas adjacentes de um fluido por unidade de distância perpendicular a essas camadas. É fundamental para caracterizar o comportamento do fluido em movimento ou deformação [23].

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (3)$$

A viscosidade dinâmica, a tensão de corte e velocidade de deformação são determinadas em regimes de fluxo laminar, ou seja, em regimes de fluxo uniforme. Em regime laminar as camadas de fluido movem-se em linhas paralelas e sem turbulência nem variações de velocidade, permitindo que a taxa de corte e tensão de corte sejam uniformes ao longo da direção do fluxo [23].

A viscosidade cinemática (ν) é uma medida da resistência ao fluxo de um fluido, mas ao contrário da viscosidade dinâmica, leva em consideração não apenas a resistência ao fluxo, mas também a densidade do próprio fluido. A viscosidade cinemática é usada para descrever o comportamento de fluidos em escoamento [23].

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

A viscosidade cinemática é determinada com base na premissa de que o movimento do fluido é gerado exclusivamente pela força gravitacional. Em diversas aplicações práticas, essa é a principal força impulsionadora do escoamento.

Um dos fatores impactantes na viscosidade é a velocidade. O comportamento da viscosidade está dependente da taxa de deformação. Em massas lubrificantes a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Este processo é vantajoso já que para taxas de corte reduzidas a viscosidade mantém-se elevada garantindo desta forma o lubrificante mantém-se no contacto e facilitando, por exemplo, as condições de arranque do movimento. Já em movimento a viscosidade diminui facilitando o fluxo do lubrificante, reduzindo o atrito e o calor gerado pelo movimento das superfícies.

Esta relação entre a velocidade e a viscosidade nem sempre é de forma inversa. Existem alguns tipos de massas lubrificantes onde poderá ocorrer um aumento da viscosidade com a velocidade, nomeadamente em massas com partículas suspensas. Ainda relativamente a este parâmetro poderão ainda existir massas lubrificantes com estruturas complexas, como formulações com espessantes de sabão metálico ou poliméricos, que podem apresentar comportamentos híbridos. Numa fase inicial a viscosidade pode diminuir rapidamente com a velocidade (comportamento pseudoplástico) e com o aumento da velocidade tendem a uma estabilização da viscosidade, indicando uma transição para um regime quase newtoniano [24].

O diagrama que descreve o comportamento da viscosidade em função da tensão de corte das massas lubrificantes poderá apresentar três regiões distintas: na inicial, a viscosidade é alta devido à integridade da microestrutura, que ainda não sofreu deformação significativa; na região intermédia, ocorre uma queda drástica na viscosidade, associada à destruição progressiva da microestrutura tridimensional, o que facilita o escoamento sob tensão; e na fase final, a viscosidade estabiliza num valor limite constante, indicando que a microestrutura foi completamente quebrada e o fluxo está plenamente desenvolvido [25]. A Figura 4 representa o comportamento típico de uma massa lubrificante com espessante de Cálcio.

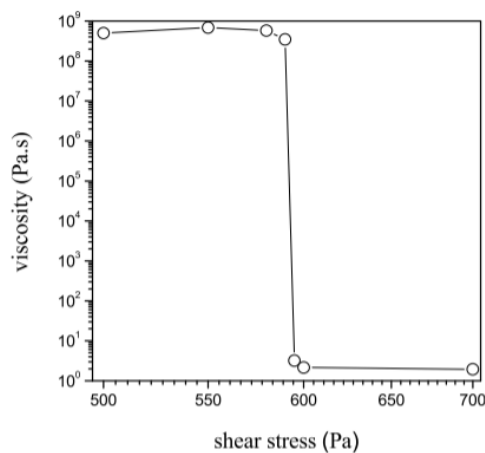


Figura 4: Diagrama do comportamento da viscosidade em função da tensão de corte de uma massa lubrificante com espessante de cálcio [25]

Para as massas lubrificantes, não é possível especificar um valor de viscosidade sem especificar a taxa de corte e a temperatura de funcionamento. Tratando-se de um fluido não newtoniano, a viscosidade varia em função da taxa de deformação aplicada, bem como da pressão e temperatura. Por este motivo, essa propriedade é sempre descrita como viscosidade aparente [25].

A influência da temperatura na viscosidade foi estudada por *Reynolds*, levando à dedução da lei da variação da viscosidade com a temperatura. Estudos posteriores de *Barus* levaram à inclusão da influência da variação da pressão na equação de *Reynolds*. A equação 5 define a lei de termoviscosidade de *Reynolds* e de piezoviscosidade de *Barus* que descreve o comportamento da viscosidade de um fluido em função da temperatura e da pressão de funcionamento [24].

$$\eta = \eta_0 \times e^{[\alpha \times P - \delta(T - T_0)]} \quad (5)$$

A eficácia e eficiência do lubrificante estão diretamente relacionadas com a viscosidade do mesmo. Viscosidades elevadas impõem ao contacto maior resistência ao fluxo gerando mais atrito provocando aumento da temperatura no sistema. Em sentido oposto, viscosidades reduzidas colocam desafios na espessura do filme lubrificante levando, em condições limite, ao contacto entre as superfícies aumentando o desgaste do sistema.

Devido às ligações entre o óleo base e a estrutura do espessante, as massas lubrificantes apresentam um comportamento não-newtoniano quando sujeitas a altas taxas de corte e

pressões elevadas. Contrariamente a outros fluídos como a água ou mesmo os lubrificantes líquidos, a viscosidade das massas varia de acordo com a tensão de corte ou a velocidade de deformação aplicada. Este comportamento é crucial para aplicações industriais, pois influenciam a capacidade de formação de um filme lubrificante uniforme, auxiliam à dissipação de calor e favorecem a resistência mecânica.

O comportamento não newtoniano das massas é diretamente influenciado pelos constituintes da mesma como os espessantes e os aditivos, e pelas condições de funcionamento em termos de temperatura e pressões aplicadas [4].

2.2.2. Tixotropia

O aparecimento do termo tixotropia remonta a 1923, onde um estudo de *Schalek e Szegvari* relevou e citando *“aqueous iron oxide gels have the remarkable property of becoming completely liquid through gentle shaking alone, to such an extent that the liquified gel is hardly distinguishable from the original sol. These sols were liquified by shaking, solidified again after a period of time ... the change of state process could be repeated a number of times without any visible change in the system”*. Já Em 1927, *Peterfi* registou o termo tixotropia, combinando as palavras gregas *thixis* (agitação) e *trepo* (mudar). Em 1967 *Bauer and Collins* definem tixotropia e citando *“When a reduction in magnitude of rheological properties of a system, such as elastic modulus, yield stress, and viscosity, for example, occurs reversibly and isothermally with a distinct time dependence on application of shear strain, the system is described as thixotropic”* [26].

A tixotropia refere-se à propriedade de alguns fluidos, como as massas lubrificantes, de se tornarem menos viscosos quando em movimento ou submetidos a tensão de corte (como o movimento de um eixo), e retomarem à sua viscosidade original após a eliminação do movimento ou esforço. Esta propriedade é importante em aplicações que exigem um lubrificante que permaneça no contacto, mas se torne mais fluido sob movimento.

A força motriz para a mudança microestrutural no fluxo é o resultado da quebra de ligações devido às tensões de fluxo, a deformação devido às colisões durante o fluxo e o movimento Browniano. O movimento Browniano é a agitação térmica aleatória de átomos e moléculas, que resulta no bombardeio constante dos elementos da microestrutura, fazendo com que se movam para uma posição mais favorável onde podem, dado a força atrativa necessária, se fixar a outras partes da microestrutura. Ocasionalmente, surgem situações em que elementos microestruturais fracos já ligados são lentamente separados pela ação constante do movimento aleatório browniano. Estas situações classificam a antitixotropia ou reopexia [26].

No contexto de massas lubrificantes, a tixotropia pode ser importante por várias razões incluindo a facilidade de aplicação em condições que exigem uma viscosidade mais baixa sob tensão de corte e tornando-se mais fluida quando manipulada, mas retome sua viscosidade e consistência original quando o movimento para, mantendo a proteção das superfícies após a aplicação. Já relativamente às condições de estabilidade e armazenamento, uma massa lubrificante tixotrópica tende a ter uma consistência elevada quando armazenada facilitando o

manuseamento, bastando apenas ser agitada ou aplicada para que se torne mais fluida facilitando a distribuição na superfície [27].

A viscosidade é inteiramente associada à tixotropia, dado que sobre carga ou tensão de corte a viscosidade da massa lubrificante diminui, contudo, cessando o movimento e as tensões aplicadas a viscosidade retoma ao seu estado original, mantendo desta forma a eficácia da sua ação lubrificante [26].

Portanto, a tixotropia é uma característica desejada em muitas massas lubrificantes, pois melhora a sua aplicação e performance em variadas condições de funcionamento.

2.2.3. Elasticidade

A elasticidade descreve a capacidade de um fluido regressar à sua forma original após ser deformado, ou seja, a "memória" do lubrificante. Lubrificantes elásticos são essenciais em condições de carga elevada, pois ajudam a manter o filme lubrificante entre as superfícies de contacto.

Embora os fluidos típicos (como água ou óleo) não possuam elasticidade no sentido clássico, fluidos viscoelásticos apresentam tanto comportamentos viscosos quanto elásticos, o que pode ser entendido como uma interação entre a deformação temporária (viscosidade) e a recuperação da forma (elasticidade).

Os fluidos viscoelásticos têm uma resposta dependente da aplicação de tensões de corte, demonstrando um comportamento elástico e viscoso. O comportamento elástico ocorre quando o fluido recupera parcialmente após a deformação, e o comportamento viscoso ocorre quando a energia é dissipada durante a deformação.

As massas lubrificantes são materiais viscoelásticos. A componente elástica é uma medida da capacidade do material de armazenar energia ao ser deformado. Quando a tensão de corte é aplicada, a massa deforma-se, e dependendo das suas propriedades elásticas, a recuperação de parte desta deformação é verificada quando a tensão é removida. Já a componente viscosa é dependente de fatores como a taxa de corte, a temperatura e a sua própria composição.

Existem dois modelos matemáticos fundamentais para descrever o comportamento dos fluidos viscoelásticos.

1. Modelo de *Maxwell*

O modelo viscoelástico de *Maxwell* descreve como as massas lubrificantes respondem a tensões e deformações, levando em consideração a relaxação da tensão ao longo do tempo, a viscosidade e a elasticidade do sistema [28].

Na sua forma clássica, é descrito por um sistema viscoelástico linear com um amortecedor viscoso e uma mola elástica em série. A equação 6 representa o modelo de *Maxwell*,

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{\eta} + \frac{\tau_e}{G} \quad (6)$$

onde $\dot{\gamma}_e$ representa a lei de *Hooke* aplicada à componente elástica e $\dot{\gamma}_v$ a lei de *Newton* aplicada à componente viscosa (amortecedor).

Quando este modelo é aplicado a massas lubrificantes, o amortecedor entende-se como a viscosidade da massa, e a mola sendo o módulo de elasticidade transversal. Desta forma é possível o estudo da resposta da combinação do óleo base e dos espessantes quando sujeitos a tensões de corte.

A teoria de *Maxwell* é útil para modelar como a massa se comporta sob as condições de funcionamento. No caso dos rolamentos, quando uma carga é aplicada, a massa lubrificante responde inicialmente de maneira elástica (como uma mola), mas após algum tempo, a deformação viscosa aumenta, e a massa flui lentamente para as áreas de contacto promovendo a lubrificação [28].

2. Modelo de *Kelvin/Voigt*

Este modelo é semelhante ao modelo de *Maxwell*. É utilizado para modelar a resposta de fluidos que apresentam deformações tanto elásticas quanto viscosas, mas, ao contrário do modelo de *Maxwell*, os elementos viscoelásticos são organizados em paralelo, ou seja, a mola elástica e o amortecedor viscoso estão dispostos em paralelo, ao invés de em série como descrito por *Maxwell* [28].

A equação 7 descreve o modelo de *Kelvin/Voigt*,

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma}_v + G \times \dot{\gamma}_e \quad (7)$$

onde $\eta \times \dot{\gamma}_v$ representa a lei de *Newton* aplicada à componente viscosa e $G \times \dot{\gamma}_e$ a lei de *Hooke* aplicada à componente elástica [28].

Kelvin-Voigt descreve que quando a tensão é aplicada a componente elástica responde instantaneamente e continua ao longo do tempo, contudo diminuindo a taxa de deformação devido ao efeito viscoso e retardando o movimento. Quando a tensão é removida o fluido retorna rapidamente à forma inicial devido ao comportamento elástico.

2.2.4. Tensão de cedência

A tensão de cedência, também designada por tensão limite de escoamento, é um conceito essencial no estudo de massas lubrificantes e outros materiais não newtonianos. Refere-se à capacidade da estrutura do material tornar-se suscetível à rutura e fluir [29]. Para valores inferiores ao limite de escoamento o fluido comporta-se como um sólido elástico deformando-se, mas retomando a forma original quando removida a tensão. Quando a tensão aplicada excede a tensão limite de escoamento, o fluido inicia o movimento [25].

A tensão limite de escoamento é importante para prevenir a libertação do lubrificante quando em repouso e a lubrificação eficaz em sistemas verticais ou altas pressões. Em suma, a escolha adequada do limite de escoamento do lubrificante desempenha um papel importante, equilibrando a proteção em repouso com a fluidez necessária em funcionamento.

A tensão mínima para que se atinja a tensão limite de escoamento do lubrificante é diretamente influenciada pela temperatura e pelo tipo de espessantes e aditivos utilizados na constituição da massa lubrificante.

O limite de escoamento pode ser determinado usando reômetros. Em termos práticos é imposto pelo equipamento uma tensão de corte por ação da velocidade de rotação e determinado o ponto em se verifica o movimento do fluido. O limite de escoamento é representado como a força necessária para dar início ao movimento por unidade de área.

Em massas lubrificantes, dois modelos reológicos são amplamente utilizados para determinar a tensão de cedência – o modelo de *Herschel-Bulkley* e o modelo de *Cross*. O modelo de *Herschel-Bulkley* caracteriza o comportamento do material considerando a tensão de cedência e o *shear-thinning* que ocorre quando a tensão aplicada ultrapassa o limite elástico do material [30].

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{se } \tau < \tau_c \\ \tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n & \text{se } \tau \geq \tau_c \end{cases} \quad (8)$$

onde K representa a consistência e n o índice de comportamento do fluido.

O modelo de *Cross* modificado é utilizado para descrever a curva de viscosidade, levando em conta os valores de viscosidade do material tanto em condições de ausência de corte quanto em situações de corte infinito [6].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (k\dot{\gamma})^n} \quad (9)$$

onde $\eta(\dot{\gamma})$ representa a viscosidade do fluido para uma determinada taxa de corte, η_0 a viscosidade para taxa de corte nula, η_∞ a viscosidade para taxa de corte infinita, k tempo de relaxação, n índice de relação entre a viscosidade e a taxa de corte [31].

2.2.5. Dropping point

Também denominado de ponto de gota, é uma propriedade importante das massas lubrificantes, que indica a temperatura na qual a massa passa do estado semissólido para um estado líquido sob condições específicas de ensaio. Descrito de outra forma, é a temperatura à qual a primeira gota da massa derretida cai de uma amostra mantida num recipiente padronizado [32].

O ponto de gota é geralmente considerado como a temperatura máxima de trabalho de uma massa lubrificante, embora isso não seja verdade absoluta, dado que, algumas massas podem começar a perder propriedades de lubrificação mesmo antes de atingir este ponto [32].

O ponto de gota da massa lubrificante é fortemente influenciado pelo tipo de espessante utilizado na formulação. Espessantes de base orgânica (argilas e polímeros) dada a sua elevada resistência à temperatura possuem um ponto de gota a rondar os 300°C [15], já os espessantes à base de “sabão” rondam temperaturas inferiores a 200°C podendo mesmo não chegar acima dos 100°C no caso de espessantes com base em Sulfonato de Cálcio.

O ponto de gota é apenas um dos parâmetros na escolha de uma massa lubrificante. Embora forneça indicações acerca da resistência ao calor e funcionalidade da massa em temperaturas elevadas, outros fatores como a composição do óleo base e o espessante devem ser considerados na escolha.

2.3. Métodos de avaliação reológica

A ciência da reologia, como campo formal de estudo, remonta oficialmente ao início do século XX. O termo "reologia" foi registrado por *Eugene C. Bingham* e *Markus Reiner* em 1929 inspirados pela frase grega de *Heráclito*: "*Panta Rhei*" (Tudo Flui) [28].

A reologia é a ciência que estuda o comportamento dos materiais quando submetidos a forças que induzem deformação e fluxo. A origem da palavra deriva do grego "*rheos*" de fluxo, e "*logos*" de estudo. Esta área interdisciplinar combina fundamentos da física, química e mecânica, sendo amplamente aplicada em diversas indústrias e pesquisas científicas.

A reologia permite caracterizar propriedades como a viscosidade, a elasticidade, a tensão de escoamento e a tixotropia de uma massa lubrificante.

Os métodos de medição reológica são ferramentas essenciais para caracterizar o comportamento mecânico e o fluxo de materiais, como fluidos, suspensões, polímeros e massas lubrificantes. Esses métodos permitem determinar propriedades fundamentais, como viscosidade, tensão de corte, elasticidade e o comportamento dependente da taxa de deformação.

Os métodos de medição reológica estendem-se desde métodos simples a métodos que utilizam equipamentos complexos permitindo determinar várias propriedades reológicas simulando algumas das condições de funcionamento dos fluidos.

Para a avaliação de viscosidade de um fluido podem ser aplicados métodos relativamente simples como o ensaio da espátula ou dedo, fornecendo nestes casos resultados qualitativos ou comparativos com fluidos de referência. Apresentam-se como métodos pouco eficazes e não adequados a uma classificação reológica rigorosa de um lubrificante [23].

Ainda reportando a métodos para a avaliação da viscosidade, e com maior rigor de determinação, podem ainda ser aplicados métodos baseados em copos de fluxo e viscosímetros. Os copos de fluxo são utilizados para controlo da qualidade de líquidos de baixa viscosidade cujo método de ensaio assenta sobre a determinação do tempo de fluxo de uma quantidade definida de líquido aquando da passagem por um orifício pré-definido pela geometria do próprio copo [23]. Os copos mais comuns são denominados por copos ISO ou copos FORD regulamentados pelas normas ASTM 2431 [33] e ASTM D1200 [34]. Dentro dos viscosímetros podem ser utilizados viscosímetros de bola rolante ou de capilaridade. Ambos os métodos assentam na quantificação do tempo necessário, para afundar a bola ou percorrer o capilar, determinando desta forma a viscosidade do fluido em análise [23].

Os viscosímetros rotativos com fuso ou agitador são utilizados para a determinação da viscosidade relativa dos fluidos. A determinação da viscosidade absoluta está dependente do

controlo das condições de corte impostas ao fluídos, que nestes métodos é impraticável quer pela geometria dos equipamentos utilizados quer pelas próprias condições de funcionamento [23]. Nas Figura 5 e Figura 6 encontram-se representados os tipos de fusos e agitadores utilizados para avaliar a viscosidade de fluídos por estes métodos.

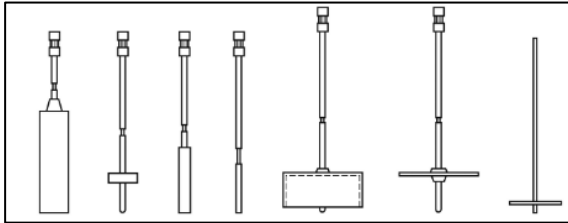


Figura 5: Tipos de fusos | Viscosímetros rotativos de fuso [23]

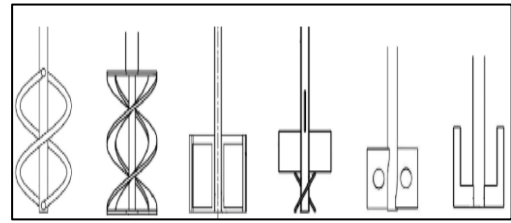


Figura 6: Tipos de agitadores | Viscosímetros rotativos de agitação [23]

Os viscosímetros rotativos determinam a viscosidade a velocidade controlada, apresentando resultados como curvas de fluxo e/ou viscosidade. Por forma a reproduzir as condições de funcionamento do fluído e determinar a viscosidade absoluta são utilizados os reómetros [23].

Os denominados reómetros são equipamentos utilizados para determinar as propriedades reológicas de materiais, ou seja, o comportamento de fluxo e a deformação sob a aplicação de forças. São projetados para avaliar como um fluído ou material viscoelástico responde a diferentes tipos de tensões e deformações. Os reómetros podem ser classificados de várias formas, dependendo do tipo de medição reológica que realizam, seja medindo a viscosidade, a elasticidade, a deformação ou a resistência ao fluxo. A escolha do tipo de reómetro dependerá das propriedades que se deseja determinar e das características do material em estudo.

As duas principais classes de reómetros são os rotativos e os oscilatórios. Ambos são utilizados para estudar o comportamento reológico de materiais (principalmente líquidos e materiais viscoelásticos), fornecendo informações sobre propriedades como a viscosidade, a elasticidade e o fluxo. Ambos os ensaios impõem uma deformação por aplicação de esforço ao material e medem a resposta, que pode ser usada para caracterizar as propriedades reológicas do fluído.

Os reómetros são sistemas de medição absolutos, ou seja, medições não correlacionadas com a dimensão do sistema de medição, dado que a área de contacto onde é promovido o esforço de corte é diminuta ou seja negligenciável [23]. Esta área de contacto define o tipo de reómetro, podendo ser do tipo CP (cone/prato), PP (prato/prato) ou CC (cilindros concêntricos). Na Figura 7 encontra-se um esquema representativo dos três tipos de reómetros enumerados e na Tabela 5 um resumo das vantagens e desvantagens deste tipo de reómetros.

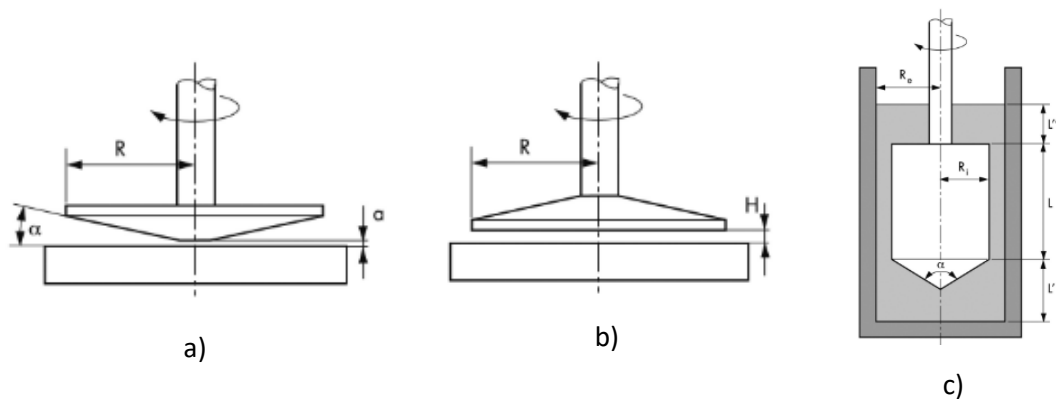


Figura 7: Configuração CP (a), PP (b) e CC (c) dos reómetros [23]

Tabela 5: Vantagens, desvantagens e aplicabilidade dos três tipos de reómetros [23]

| Reómetro | | |
|--|--|--|
| Cone/Prato | Prato/Prato | Cilindro Concêntrico |
| Vantagens | | |
| Quantidade de amostra reduzida Condições de corte uniformes Ajuste rápido da temperatura | Espaço de medição ajustável Condições de medição variáveis | Controlo da temperatura facilitado Fluídos de baixa tensão superficial mais facilmente contidos |
| Desvantagens | | |
| Teste de dispersões limitada ao tamanho das partículas Borda do cone poderá levar a perda de fluido e/ou ressecamento do fluido | Condições de corte não constantes Difícil controlo de temperatura no contacto | Quantidade grande de amostra Maior tempo de ajuste da temperatura |
| Aplicabilidade | | |
| Todo o tipo de fluídos Limitado para suspensão de partículas | Fluídos de alta viscosidade | Fluídos de baixa viscosidade |

Além das técnicas com recurso a reómetros existem alguns avanços em áreas com a microreologia e a espectroscopia.

A microreologia é uma técnica avançada que utiliza partículas microscópicas como detetores para estudar as propriedades reológicas locais de materiais complexos, como fluidos biológicos, géis e polímeros. Essas partículas podem ser analisadas passivamente, observando os movimentos brownianos, ou ativamente, através da aplicação de forças externas, permitindo a caracterização de propriedades como viscosidade, elasticidade e rigidez em escalas micrométricas ou mesmo nanométricas. Esta abordagem é crucial para investigar a heterogeneidade estrutural e a dinâmica de materiais em áreas como biomateriais, alimentos e cosméticos, onde as propriedades locais têm impacto direto no desempenho global. Com alta resolução espacial e a capacidade de análise de pequenos volumes de amostra, a microreologia

é amplamente utilizada para otimizar formulações e na descoberta de materiais inovadores para o processo de lubrificação.

A medição reológica é uma técnica fundamental para a caracterização das propriedades viscoelásticas e de fluxo das massas lubrificantes. O reómetro permite aplicar deformações/tensões controladas e monitorizar a resposta do material, sendo possível operar em dois modos principais: modo rotacional e modo oscilatório, em alguns casos podem ser encontrados os dois modos no mesmo equipamento. Em ambos os modos de operação, a reação da massa lubrificante poderá ser analisada em modo CSR (*controlled-shear rate*) ou CSS (*controlled-shear stress*) [35].

Os métodos de medição reológico poderão ser agrupados em três grupos principais:

- Testes em regime estacionário envolvendo a aplicação de uma taxa de corte ou tensão de corte constante. Este modo de teste permite avaliar o comportamento reológico em regime de escoamento contínuo.
- Testes em modo transitório que envolvem a aplicação de mudanças na taxa de corte ou tensão de corte, especialmente úteis para avaliar o comportamento tixotrópico do material.
- Testes em modo oscilatório realizados dentro do regime elástico do material envolvendo a aplicação de tensão ou deformação oscilatória sinusoidal. Estes testes são particularmente úteis dado que fornecem informações sobre o comportamento viscoelástico.

Em modo rotacional, o reómetro aplica uma taxa de deformação ou tensão constante (corte) ao material medindo a sua resposta a essa solicitação. Este tipo de ensaio permite obter propriedades reológicas como a viscosidade aparente em função da velocidade de deformação, o comportamento do escoamento, entre outros parâmetros que permitem avaliar o desempenho de um lubrificante. No caso particular das massas lubrificantes, este tipo de determinação é essencial para prever como a massa lubrificante se comportará sob condições de funcionamento [35].

Em modo oscilatório é uma técnica aplicada à avaliação reológica que permite a caracterização de materiais numa ampla gama de frequências. Esta técnica mede as respostas viscoelásticas do material sob diferentes condições dinâmicas, como variação de frequência e amplitude de deformação, permitindo determinar propriedades fundamentais como o módulo elástico (G'), o módulo viscoso (G'') e a viscosidade complexa [36]. Existe uma utilização crescente desta técnica aliada ao estudo da microestrutura e do comportamento em condições de funcionamento com aplicação de tensão de corte [37].

Ao estudar o comportamento dos fluídos, especialmente em condições dinâmicas, é fundamental o estudo da Lei da Elasticidade para a caracterização das propriedades viscoelásticas dos fluídos. Esta lei descreve o comportamento viscoelástico do fluído, sendo caracterizado pelo módulo de corte complexo – G^* . O módulo de corte G^* pode ser ainda avaliado pelo módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') [23].

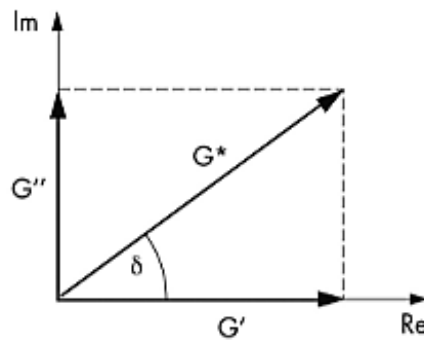


Figura 8: Representação vetorial dos vetores G' e G'' e o vetor resultante G^* [28]

O módulo de corte complexo G^* é descrito pela fórmula indicada na equação 10 [28].

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (10)$$

A consistência da massa lubrificante está relacionada com a sua resistência à deformação, sendo tradicionalmente avaliada pelo ensaio de penetração de cone (NLGI), mas também pode ser analisada por métodos reológicos. O módulo de corte G^* poderá oferecer uma visão acerca da resposta mecânica da massa lubrificante sob esforços dinâmicos [23].

Um módulo G^* elevado poderá ser indicativo de que a massa lubrificante apresenta uma estrutura interna mais sólida e resistente à deformação, e por outro lado, valores mais baixos de G^* sugerem uma maior fluidez e capacidade de preenchimento, sendo vantajoso em aplicações que requerem menor resistência ao movimento [23].

Parte da energia do processo de lubrificação dissipa-se devido a um rearranjo estrutural induzido pelas forças de corte a atuar na matriz 3D do agente espessante disperso no óleo base [12]. Em termos práticos o módulo elástico (G') considera-se como a energia de deformação armazenada durante o processo e o módulo viscoso (G'') a energia dissipada na deformação por ação do atrito interno [23].

Tabela 6: Relação de G' e G'' em função do tipo de comportamento [23]

| | Elástico | Viscoso | Viscoelástico |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---|
| Módulo elástico (G') | ↑ | ≈ 0 | ↑ |
| Módulo viscoso (G'') | ≈ 0 | ↑ | ↑ |
| Observações | Sem dissipação de energia | Dissipa energia em forma de calor | $G' > G''$ + elástico $G' < G''$ + viscoso |

O comportamento viscoelástico de um fluido pode ser descrito pelo fator de perda descrito pela tangente de δ , sendo δ o ângulo entre G^* e o eixo representativo do comportamento elástico [23]. O fator de perda descreve a relação entre os dois comportamentos – viscoso e elástico. Para um comportamento elástico espera-se um δ próximo de 0° (0 rad), já para um comportamento puramente plástico um δ a rondar os 90° ($\frac{\pi}{2} \text{ rad}$). Na equação 11 encontra-se a fórmula de cálculo para o fator de perda.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (11)$$

O conhecimento do módulo viscoso (G'') e do módulo elástico (G') são fundamentais para caracterizar o comportamento viscoelástico dos fluídos, descrevendo como a energia é armazenada e dissipada. A relação entre ambos permite o conhecimento da natureza do fluído em condições de deformação. Alguns investigadores consideram ainda que a energia dispendida para atingir o ponto de intersecção de G' e G'' é um indicador indireto da degradação estrutural da massa [12]. A avaliação conjunta destes módulos permite prever o comportamento do lubrificante em condições dinâmicas e a sua resposta às condições de funcionamento quer sejam forças, alterações de temperatura ou mesmo tempo.

O *crosspoint* ou *crossover*, o ponto de intersecção entre os módulos viscoelásticos G' (armazenamento) e G'' (perda) num ensaio oscilatório, representa a transição entre comportamento elástico e o comportamento viscoso da massa lubrificante. Quando se igualam ($G'=G''$), o material dissipa e armazena energia em igual proporção, indicando um estado viscoelástico equilibrado.

Este ponto é extremamente útil para avaliar a estabilidade estrutural, a consistência reológica e a adequação da massa a diferentes regimes de trabalho, como baixas ou altas velocidades de funcionamento. Também denominado por *flowpoint*, este ponto marca o limite a partir do qual a estrutura interna da massa se destrói e o comportamento passa a ser predominantemente viscoso [28]. É um parâmetro essencial para avaliar a resistência estrutural da massa lubrificante e a sua capacidade de manter a integridade sob esforços de deformação.

Na Figura 9a) encontra-se representado o resultado de um ensaio de uma massa lubrificante num reómetro em modo oscilatório, sendo visível os módulos de armazenamento (G') e perda (G''), o limite elástico (τ_y) e o *flowpoint* (τ_f).

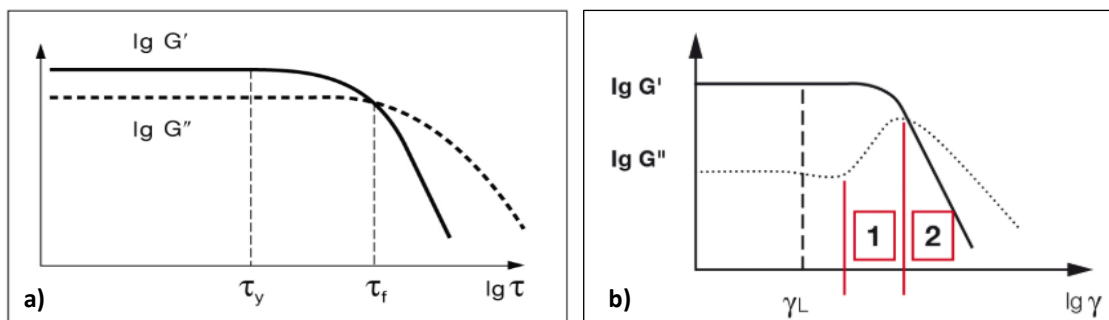


Figura 9: Representações de teste em modo oscilatório [28]

O estudo da variação e comportamento dos módulos G' e G'' trará importantes informações relativamente à degradação estrutural da massa lubrificante.

A análise da curva G' possibilita inferir acerca do tipo de fratura demonstrada pela rede do espessante. Na zona onde se dará o início do fim do comportamento elástico, ou seja, o final da região elástica poderá estar presente uma fratura frágil e rutura não homogénea ou mesmo uma quebra gradual da estrutura. Este comportamento poderá explicar e representar a rigidez da massa lubrificante [23].

Já a análise do comportamento da curva G'' , como se poderá observar na Figura 9b), poderá numa primeira fase (zona 1) observar-se um aumento gradual do módulo G'' representando a ocorrência de microfissuras na rede de espessante, seguida de uma transição brusca, identificada por um pico acentuado, caracterizada pela formação rápida de microfissuras (zona 2) até ao ponto de intersecção G'/G'' . Este tipo de comportamento poderá indicar um comportamento viscoelástico frágil, uma fraca capacidade de dissipar energia antes da rutura total [23].

Outra análise importante ainda relacionada com a Figura 9, é relativa ao estudo da região entre o limite de cedência (τ_y) e o *flowpoint* (τ_f). Nesta zona a resistência inicial da estrutura já diminuiu, mas a massa ainda apresenta predominantemente propriedades de um material elástico, sendo ainda $G' > G''$.

Para avaliar o comportamento de transição da região elástica para o estado de fluxo, poderá ser útil determinar o índice de transição, sendo o rácio entre τ_f e τ_y . Quando este rácio se aproxima de 1, maior é a tendência da massa à fratura frágil, indicando que poderá ocorrer uma rutura abrupta da estrutura da massa lubrificante comprometendo a integridade [23].

2.4. Fenómenos de degradação

A degradação de uma massa lubrificante poderá ser o resultado de um processo químico e/ou mecânico que ocorre ao longo do tempo devido às condições de funcionamento, ambientais e químicas a que o lubrificante se encontra sujeito. Esse processo afeta a eficiência e a durabilidade, podendo comprometer o desempenho e vida útil dos equipamentos e mecanismos.

A degradação de massas lubrificantes poderá ser classificada em duas categorias: degradação mecânica e degradação química. Esses processos de degradação não apenas diferem nos seus mecanismos, mas também interagem entre si, frequentemente ocorrendo simultaneamente em aplicações práticas. Como se pode observar na Figura 10 a degradação mecânica está associada a fenómenos relacionados com altas velocidades e temperaturas reduzidas, sendo que a degradação química estará correlacionada com condições a temperaturas elevadas [8].

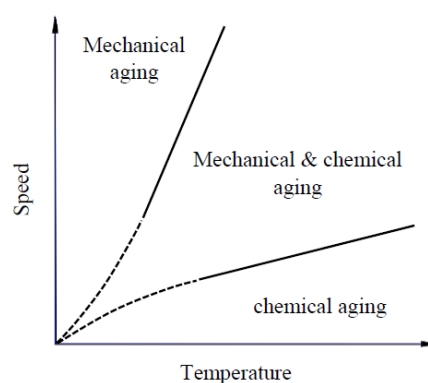


Figura 10: Mecanismos de degradação de massas lubrificantes [8].

A altas tensões de corte observa-se uma degradação molecular que descreve uma mudança química no material provocada pelos esforços de corte. As ligações químicas são rompidas, resultando numa diminuição do peso molecular e da viscosidade. Esta perda de viscosidade é denominada de permanente, em oposição à perda de viscosidade temporária resultante do *shear-thinning* [38].

A avaliação da degradação de massas lubrificantes poderá envolver métodos que analisam mudanças nas propriedades químicas, físicas e de desempenho. Estes métodos ajudam a determinar o estado da massa e a prever a sua vida útil.

Podem existir diversos métodos para avaliar a degradação das massas lubrificantes, desde ensaios “in situ” a ensaios laboratoriais realizados em condições controladas. A ASTM D217[39] e ASTM D1831[40] fornecem indicações de métodos de ensaio para avaliação da degradação. Contudo estes métodos mostraram-se limitados, dado não serem capazes de reproduzir as condições reais de utilização da massa. Neste sentido foi projetado o equipamento “*Couette Ageing Machine*”, cujo princípio de funcionamento se assemelha aos reómetros atuais [8].

A avaliação da degradação por ação da temperatura tem sido um desafio para muitos investigadores. A maioria dos métodos disponíveis não permite a determinação da distribuição da temperatura por toda a superfície da amostra. Neste sentido foi estudada a célula experimental *Calidus*. A célula *Calidus* é um dispositivo modular de medição de temperatura, constituído por uma base termoplástica que incorpora dois sensores de temperatura: um posicionado centralmente e outro ligeiramente descentralizado [5]. Esta sonda foi acoplada a um reómetro para os estudos da distribuição da temperatura. Algumas diferenças na homogeneidade foram relatadas (Figura 11), e sendo a temperatura um dos fatores com impacto quer na degradação quer na ação de lubrificação das massas este estudo devolveu conhecimento importante para esta área.

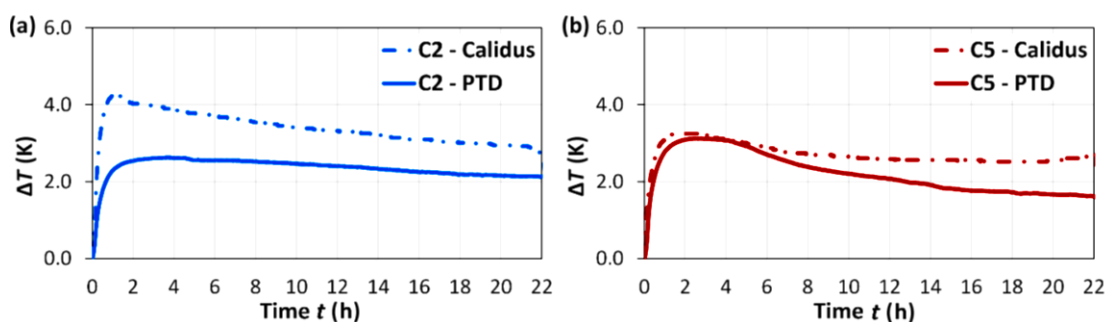


Figura 11: Perfil de temperatura de massas lubrificantes com espessante de Lítio (C2) e Cálcio (C5) utilizando sonda normal e a sonda *Calidus* [5]

A avaliação da degradação das massas lubrificantes pode ser expressa graficamente com recurso à Curva de Envelhecimento. Esta curva é um modelo que pode ser utilizado para descrever e prever o comportamento da degradação das massas lubrificantes sob a influência de forças mecânicas e imposições térmicas. Combina os efeitos de forças de corte e alterações de temperatura, permitindo uma análise do envelhecimento ao longo do tempo.

O termo “coeficiente de degradação” é descrito como a razão entre as forças termodinâmicas e de degradação. Este coeficiente associa a degradação ao conceito de entropia [12]. Com base em diversos estudos do fenómeno de degradação das massas lubrificantes foi obtida a curva de envelhecimento [8].

Na Figura 12 descreve uma curva de envelhecimento (tensão de cedência (τ_y) em função Energia de Fricção (E_m)) relativa a uma massa lubrificante com espessantes de Complexo de Lítio.

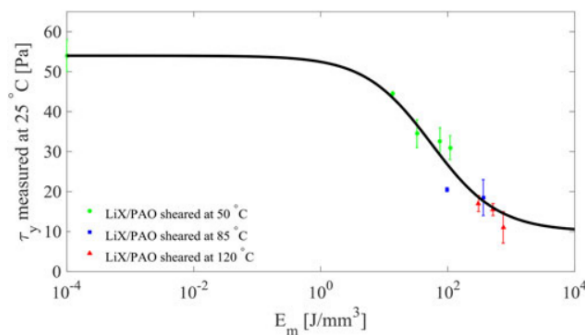


Figura 12: Curva de envelhecimento (reómetro) [41].

Embora tenha existido um esforço contínuo para investigação nesta área, a atividade industrial não tem permitido grandes avanços. O particular interesse em aumentar o período de vida útil das massas lubrificantes e os trabalhos em termos de investigação são muitas vezes travados por não existirem formas de estudar a degradação ao longo do tempo, dado que é praticamente impossível o acesso às massas no interior de rolamentos sem invalidar a sua funcionalidade [4].

Os estudos mais recentes nesta área têm sido focados na construção de modelos físicos e matemáticos por forma a prever a espessura de filme lubrificante através da análise das propriedades simples das massas lubrificantes como a viscosidade. O maior avanço nesta área de investigação tem sido realizado com recurso a métodos de análise em configurações de contacto único. A grande vantagem é a possibilidade de estimar a espessura do filme lubrificante, contudo a impossibilidade de estimar o real fluxo do lubrificante no interior dos rolamentos e as forças centrífugas criadas pelo movimento são as principais desvantagens destes métodos [4].

2.5. Etapas do processo de lubrificação

Existem quatro principais regimes de lubrificação que descrevem como o lubrificante atua entre as superfícies em movimento, podendo caracterizar-se desde um regime de lubrificação limite a hidrodinâmico.

O regime de lubrificação limite ocorre quando o filme de lubrificante é diminuto ou inexistente, resultando no contacto direto entre as superfícies. Este regime é típico em condições de baixa velocidade ou pressões elevadas, estando dependente dos aditivos presentes no lubrificante para minimizar o desgaste. O regime de lubrificação mista é um regime intermédio entre a separação parcial e um contacto direto entre as superfícies em contacto. Neste regime de

lubrificação existe separação das superfícies pelo filme de lubrificante, mas ainda insuficiente para evitar que os picos de rugosidade entrem em contacto. Ocorre normalmente na transição entre os regimes limite e EHD. Quando um filme completo de lubrificante separa totalmente as superfícies, evitando contacto direto, podemos caracterizar o regime de lubrificação como hidrodinâmico. Esse regime ocorre em condições de alta velocidade e baixa pressão, sendo o atrito causado parcialmente pelo próprio fluido lubrificante [10].

O regime de lubrificação EHL é comum em componentes como rolamentos e engrenagens e caracteriza-se pela formação de um filme muito fino de lubrificante que apesar da espessura reduzida ainda apresenta capacidade de evitar o contacto direto entre as superfícies sob altas pressões. Esta capacidade de lubrificação deve-se por um lado ao aumento da viscosidade do lubrificante quando sujeito a pressão e à deformação elástica das superfícies [10].

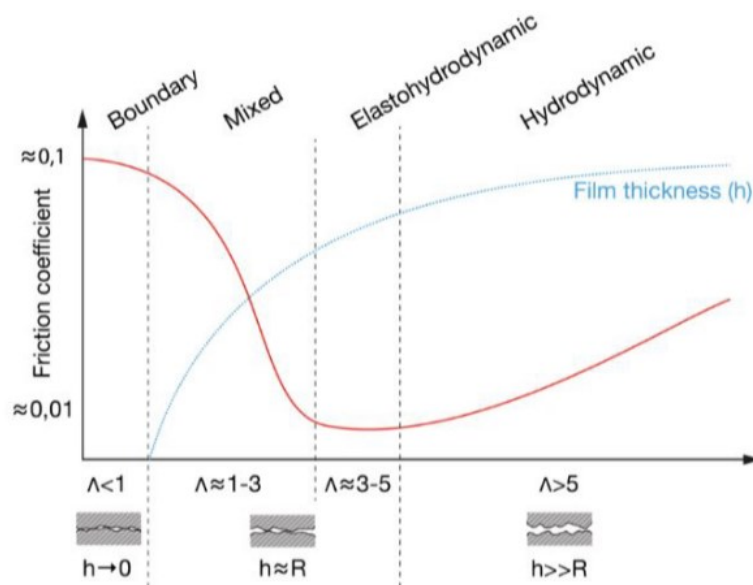


Figura 13: Curva de *Stribeck* típica de um lubrificante em condições de carga e temperatura constante, deslizamento puro e a correlação com a espessura de filme sob as mesmas condições. (h sendo a espessura de filme e R a rugosidade da superfície) [10]

As massas lubrificantes desempenham um papel eficaz na formação e manutenção do filme lubrificante em regimes de lubrificação EHD. A eficácia da massa lubrificante num regime EHD depende da sua capacidade de manter o fornecimento contínuo de óleo base, garantir a formação de um filme lubrificante estável e resistir às condições severas típicas do regime EHD.

A consideração dos fenómenos físicos relacionados com a elasticidade das superfícies e o efeito da pressão na viscosidade, habitualmente desconsiderados no regime de lubrificação HD são alguns dos fatores considerados na avaliação dos regimes de lubrificação EHD [24].

Nestes regimes de lubrificação a diferença na velocidade das superfícies e o próprio filme de lubrificante levam a uma elevada taxa de corte do lubrificante provocando uma elevada dissipação de energia no contacto e um conseqüente aquecimento do lubrificante. Desta forma, o regime de lubrificação EHD é dependente do escoamento do lubrificante, da variação das suas propriedades com o efeito da temperatura, pressão e taxa de corte, das trocas energéticas entre o lubrificante e as superfícies em contacto, e da tensão aplicada [24].

Nas variadas aplicações, as massas lubrificantes geralmente não formam um filme lubrificante completo, resultando em cenários dominados por lubrificação limite e/ou lubrificação mista. Por isso, o estudo do atrito e do desgaste torna-se especialmente relevantes. A análise das condições em serviço de uma massa lubrificante são normalmente estudadas nestes dois tipos de regimes de lubrificação [2].

Num regime de lubrificação mista denota-se que o coeficiente de atrito tende a ser mais elevado numa fase inicial e tendencialmente observa-se uma diminuição quando atingido o equilíbrio. Existindo falhas no reabastecimento de lubrificante o coeficiente de atrito aumenta resultado de insuficiente quantidade de lubrificante para gerar o filme. O comportamento indicado na Figura 14 é representativo de todas as massas lubrificantes independentemente das suas formulações.

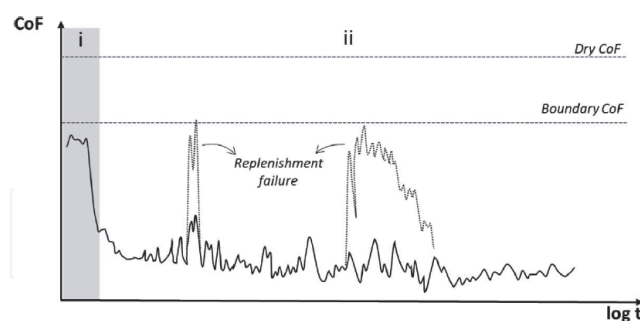


Figura 14: Coeficiente de atrito vs. tempo de massa lubrificante sob lubrificação constante e deslizamento puro [13]

Na Figura 15 pode observar-se que o efeito do espessante torna-se quase insignificante quando a viscosidade ou a velocidade aumentam e o coeficiente de atrito torna-se menos relevante, dado que o filme nestas condições de funcionamento é composto maioritariamente pelo óleo base [18].

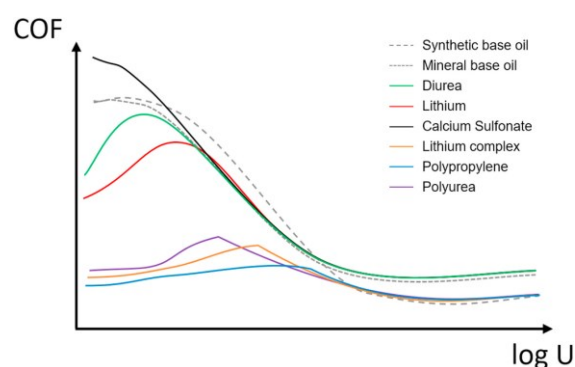


Figura 15: Representação esquemática do coeficiente de atrito em função da velocidade para várias massas lubrificantes (considerando a viscosidade de óleo base) [18]

Em condições de lubrificação limite, onde a espessura específica de filme (Λ) é inferior a 1, o filme é composto principalmente por espessante sob cargas moderadas e, portanto, o coeficiente de atrito depende das suas propriedades. Nesta situação, massas lubrificantes com espessantes à base de cálcio são escolhidas por apresentarem coeficientes de atrito inferiores aos espessantes à base de lítio [13].

Revisão Bibliográfica

Massas lubrificantes à base de espessantes de Lítio apresentam coeficientes de atrito interno superiores derivado do processo de rearranjo estrutural, dado a sua rede interna ser baseada em fibras maiores formando um esqueleto estrutural mais emaranhado e levando a uma taxa de degradação maior do que outras massas [12].

Superar esses desafios requer uma abordagem combinando avanços em técnicas de caracterização, modelação matemática e compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos.

3. Métodos e Aplicação

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos experimentais adotados para a realização dos ensaios. Será igualmente descrito as características das amostras estudadas, as características do equipamento, o procedimento experimental adotado e a organização dos ensaios realizados que sustentam a análise dos resultados apresentados nos capítulos seguintes.

3.1. Materiais

Para o estudo e testes abordados neste trabalho foram escolhidas duas massas lubrificantes com diferentes espessantes — Complexo de Lítio e Sulfonato de Cálcio — com o objetivo de comparar o seu comportamento em condições operacionais semelhantes. São ambas massas comerciais amplamente utilizadas na indústria.

A amostra A(Ca) é uma massa com espessante à base de sulfonato de cálcio, com óleo sintético à base de Polialfaolefina (PAO) de viscosidade média (ISO VG 46) como óleo base. Apresenta uma classificação NLGI 2 e ponto de gota superior a 300°C.

Já a amostra B(Li) é composta igualmente por um óleo de base sintético, um espessante à base de complexo de Lítio igualmente com classificação NLGI 2, mas sendo o seu ponto de gota inferior à massa A sendo de cerca de 278°C. O óleo base desta massa lubrificante apresenta uma viscosidade média de 100 cSt, ou seja, ISO VG 100.

Ambas as massas foram armazenadas em recipientes hermeticamente fechados, em ambiente seco e à temperatura ambiente para garantir a preservação das suas propriedades.

Na Tabela 7 encontra-se referido um resumo das características principais das massas lubrificantes estudadas. As fichas técnicas de ambas as amostras são fornecidas nos Anexos A e B.

Tabela 7 : Caracterização das massas lubrificantes utilizadas neste estudo

| | Amostra A(Ca) | Amostra B(Li) |
|------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Fabricante | PROLAB | MOBIL |
| Referência | GS-1000 | SHC 100 |
| Aparência | Bege | Vermelho |
| Viscosidade óleo base | (40°C) | 45 cSt |
| | (100°C) | 8 cSt |
| Óleo Base | PAO | PAO |
| Espessante | Sulfonato de Cálcio | Complexo de Lítio |
| Aditivos | Anti-desgaste | Anti-desgaste / Oxidação |
| Classificação | NLGI 2 | NLGI 2 |
| Ponto de Gota | 300°C | 278°C |
| Aplicação Típica | Uso Geral | Aplicações Aeronáuticas |

3.2. Equipamentos

Para este estudo foi utilizado o reómetro modelo MCR-72 identificado na Figura 16, do fabricante austríaco *Anton Paar*. É um equipamento de bancada voltado para a análise reológica de materiais viscoelásticos, como as massas lubrificantes, em modo rotacional ou oscilatório. Trata-se de um instrumento robusto indicado para ambientes de investigação e desenvolvimento, bem como para o controlo de qualidade industrial, dada a sua facilidade de operação.

Este modelo é composto por um motor com rolamentos de esferas, que garante estabilidade operacional sendo compatível com diferentes sistemas de geometria (cone-placa, placa-placa ou cilindros concêntricos), permitindo a análise de lubrificantes de diferentes consistências e comportamentos reológicos distintos.

As análises reológicas são auxiliadas pelo software *RheoCompass™*, que permite personalizar a programação de teste, sendo possível a alteração de taxas de corte, testes de recuperação estrutural (tixotropia), viscoelasticidade linear, e análises em modo oscilatório, estas últimas fundamentais para uma caracterização eficaz de massas lubrificantes. Permite ainda a possibilidade de controlo da temperatura, permitindo a realização de testes a temperaturas que se possam assemelhar às temperaturas geradas nas condições de operação.

O equipamento MCR-72 utilizado neste trabalho, está limitado em termos de funcionamento a um binário entre 0,2 mNm e os 125 mNm e uma velocidade entre 0,01 e 1500 rpm.

Descrito na Figura 17 encontra-se o sistema de medição utilizado neste estudo, do tipo cone-placa, com o cone modelo CP50, apropriado para amostras de alta viscosidade e comportamento viscoelástico. Esta configuração permite a aplicação uniforme do esforço de corte sobre toda a amostra, favorecendo a precisão dos resultados. A geometria CP50 (Figura 17) utilizada apresenta um cone com um ângulo de 1° , um diâmetro de 50 mm e foi estabelecido um *gap* (distância entre cone e placa) aproximadamente de 100 μm .



Figura 16: Reômetro MCR-72



Figura 17: Geometria CP50

3.3. Métodos

Como já anteriormente referido, este estudo teve como objetivo a caracterização reológica de massas lubrificantes por meio de ensaios realizados em reômetro. Os ensaios visaram compreender o comportamento das massas lubrificantes estudadas sob diferentes condições de deformação, frequência e temperatura, com foco na determinação de propriedades como, tensão de cedência, *flowpoint*, módulos viscoelásticos (G' e G'') e resposta tixotrópica.

3.3.1. Preparação Inicial

Para a preparação, uma pequena quantidade de massa lubrificante foi depositada cuidadosamente sobre a base inferior do reômetro com auxílio de uma espátula. De seguida, a geometria superior (cone) foi aproximada até atingir a distância entre a geometria e a placa pré-estabelecida (*gap*) a qual irá corresponder ao volume de amostra a ser ensaiado.

O procedimento de colocação da amostra é uma fase importante, alguns estudos relatam erros de até 30% nas medições diretamente relacionados com esta fase [42]. O procedimento típico é aplicar uma amostra na placa inferior e gradualmente aproximar a configuração superior até à distância pré-estabelecida (*gap*).

Relativamente ao *gap* é referido por vários autores que deverá ser imposto um *gap* que represente no mínimo 10x a espessura do espessante [23][2].

O excesso de massa que, entretanto, por ação da aproximação cone-placa se alocou nas bordas da geometria inferior (*trim*) foi removido para evitar interferências nas medições. Após o ajuste, a amostra foi condicionada à temperatura de ensaio por alguns minutos, permitindo que o equilíbrio térmico fosse atingido. Na Figura 18 encontra-se esquematizado o procedimento experimental utilizado.





| STEP 1 | STEP 2 | STEP 3 | STEP 4 |
|---|---|--|---|
| Colocação da geometria (cone) | Ajuste da distância entre geometria e placa (<i>gap</i>) | Colocação da amostra | Remoção do excedente (<i>trim</i>) |
|  |  |  |  |

Figura 18: Procedimento operacional de ajuste do equipamento e colocação das amostras

3.3.2. Etapa 1 – Pré-Shear e Relaxação

A primeira etapa do procedimento de ensaio, compreende uma fase de “pré-shear” com o principal objetivo de homogeneizar a amostra e eliminar efeitos de histórico mecânico anterior. Em ensaios realizados numa fase exploratória verificou-se que esta etapa de pré-shear era fundamental para a obtenção de resultados que fossem reprodutíveis e coerentes. Esta etapa foi adicionada ao procedimento de ensaio após algumas tentativas de ensaio demonstrarem alguma instabilidade na resposta da massa. Na Figura 19 encontram-se a título de exemplo os resultados obtidos em dois dos ensaios exploratórios realizados à massa A(Ca), nas mesmas condições de taxa de corte e temperatura, sem a aplicação da etapa de pré-shear e os resultados com a aplicação desta etapa.

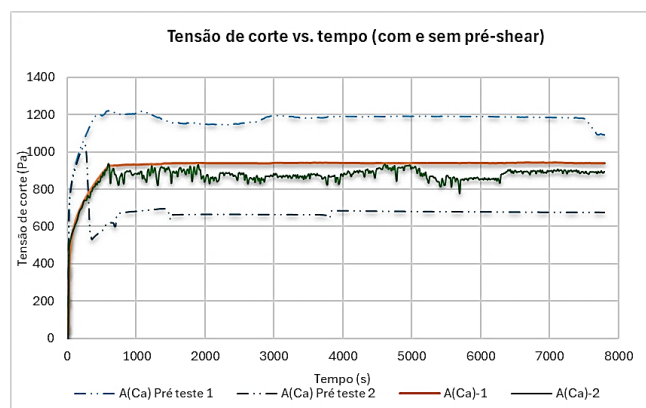


Figura 19: Efeito da etapa de pré-shear nos resultados experimentais da amostra A(Ca) (ensaio a $\dot{\gamma}$ de 400 s^{-1} a 40°C)

Estes resultados indicam claramente que a aplicação da etapa de pré-shear contribui para a padronização do estado estrutural inicial da amostra, minimizando efeitos do histórico mecânico e promovendo uma resposta reológica mais reprodutível e consistente.

Face ao resultado dos estudos exploratórios, foi adicionado ao procedimento de ensaio uma etapa de pré-shear, realizada na fase inicial do ensaio e nas mesmas condições de taxa de corte variando apenas a temperatura de acordo com as condições particulares do ensaio. Foi dada especial atenção a que não fossem atingidas velocidades muito elevadas ou duração excessiva, a fim de evitar perdas indesejadas de amostra, fraturas nas extremidades ou degradação. Já relativamente à temperatura nesta etapa de pré-shear, optou-se pela realização desta etapa nas mesmas condições de temperatura programada para as fases seguintes do ensaio, como forma de evitar alterações no volume efetivo da amostra resultantes da dilatação ou contração térmica durante as transições entre 25°C e 40 °C.

Seguido à etapa após o pré-shear a amostra foi colocada em repouso por forma a promover a recuperação parcial da estrutura e a estabilização de tensões internas resultantes da colocação da amostra. Ao aproximar a configuração superior, é exercida uma força considerável correspondendo à compressão da amostra. Este efeito é atenuado na fase de relaxamento quando a amostra é colocada em repouso.

As duas etapas iniciais do procedimento experimental descritas na secção 3.3.1 e 3.3.2 são comuns a ambos os métodos de ensaio.

Em termos de procedimento experimental foram realizados dois tipos de ensaios – ensaio em modo oscilatório (Método I – secção 3.3.3) e ensaio em modo rotacional seguido de modo oscilatório (Método II – secção 3.3.4).

Nas secções seguintes será apresentado o procedimento experimental específico para o Método I e Método II.

3.3.3. Método I – Ensaio em modo oscilatório

Neste método de ensaio, a amostra foi submetida exclusivamente a testes em modo oscilatório. Este método de ensaio, aplicado às amostras no seu estado inicial, tem como objetivo analisar o comportamento viscoelástico da amostra, sem imposição de qualquer esforço de corte prévio.

O ensaio em modo oscilatório foi realizado num regime de baixas deformações, a uma frequência constante de 1 Hz, com deformações crescentes variando entre 0,01% e 100%. Esta fase de ensaio tornará possível a determinação das propriedades viscoelásticas, permitindo a obtenção dos valores dos módulos elástico (G') e viscoso (G''), representando, respetivamente, os comportamentos elástico e viscoso da amostra.

Na Tabela 9 é feita uma descrição dos parâmetros de ensaios e respetiva duração correspondentes a cada fase do procedimento experimental relativo ao método I.

Tabela 8 : Procedimento experimental – Método I

| | | Modo de ensaio | Condições Iniciais | Condições Finais | Tempo | Tempo Total Acumulado |
|----------|------------|----------------|---|------------------|--------|-----------------------|
| FASE I.1 | Pré-shear | Rotacional | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ (constante) | | 5 min | 5 min |
| FASE I.2 | Relaxação | - | $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ (constante) | | 10 min | 15 min |
| FASE I.3 | Degradação | Oscilatório | $0\% \leq \dot{\gamma} \leq 100\%$ | | 10 min | 25 min |
| | | | | | TOTAL | 25 min |

3.3.4. Método II – Ensaio em modo rotacional seguido de modo oscilatório

Neste método de ensaio pretendeu-se simular as condições de operação, realizando um ensaio em modo rotacional a uma taxa de corte constante por um período de 2 h (fase II.4), incluindo uma fase inicial de aumento gradual da taxa de corte até ao valor pretendido para o ensaio (fase II.3). Em sequência, e correspondendo à última fase deste procedimento, foi realizado um ensaio em modo oscilatório.

O ensaio em modo oscilatório, á semelhança do já indicado na secção 3.3.3, foi realizado num regime de baixas deformações, a uma frequência constante de 1 Hz, com deformações crescentes variando entre 0,01% e 100%. Esta fase de ensaio tornará possível a verificação dos efeitos das fases anteriores na estrutura interna do lubrificante e nas propriedades viscoelásticas da massa lubrificante.

Na Tabela 9 é feita uma descrição dos parâmetros de ensaios e respetiva duração correspondentes a cada fase do procedimento experimental relativo ao método II.

Tabela 9 : Procedimento experimental – Método II

| | | Modo de ensaio | Condições Iniciais | Condições Finais | Tempo | Tempo Total Acumulado |
|-----------|------------|----------------|---|---|---------|-----------------------|
| FASE II.1 | Pré-shear | Rotacional | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ (constante) | | 5 min | 5 min |
| FASE II.2 | Relaxação | - | $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ (constante) | | 10 min | 15 min |
| FASE II.3 | Trabalho | Rotacional | $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ | 15 min | 30 min |
| FASE II.4 | Trabalho | Rotacional | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ (constante) $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ (constante) $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ (constante) | | 120 min | 150 min |
| FASE II.5 | Degradação | Oscilatório | $0\% \leq \dot{\gamma} \leq 100\%$ | | 10 min | 160 min |
| | | | | | TOTAL | 2h40min |

De forma sucinta encontra-se descrito na Tabela 10 a listagem de todos os ensaios realizados neste estudo.

Tabela 10 : Listagem dos ensaios realizados

| Método I | | | | | | | | |
|---------------------|---------|-----------|-----------|---------------------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Ensaio | Amostra | Fase I.1 | Fase I.2 | Fase I.3 | Temperatura | N. Ensaio | | |
| 1 | A(Ca) | √ | √ | √ | 25°C | 2 | | |
| 2 | | √ | √ | √ | 40°C | 2 | | |
| 3 | B(Li) | √ | √ | √ | 25°C | 2 | | |
| 4 | | √ | √ | √ | 40°C | 2 | | |
| Método II | | | | | | | | |
| Ensaio | Amostra | Fase II.1 | Fase II.2 | Fase II.3 | Fase II.4 | Fase II.5 | Temperatura | N. Ensaio |
| 5 | A(Ca) | √ | √ | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ | | √ | 25°C | 2 |
| 6 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 7 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 8 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ | | √ | 40°C | 2 |
| 9 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 10 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 11 | B(Li) | √ | √ | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ | | √ | 25°C | 2 |
| 12 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 13 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 14 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_1 = 200 \text{ s}^{-1}$ | | √ | 40°C | 2 |
| 15 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_2 = 400 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| 16 | | √ | √ | $\dot{\gamma}_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ | | √ | | 2 |
| N. TOTAL DE ENSAIOS | | | | | | | | 32 |

Os dois métodos de ensaio tiveram como objetivo avaliar a influência do histórico de corte induzido nas fases anteriores, no comportamento viscoelástico da massa lubrificante.

Todos os ensaios foram realizados em duplicado e às temperaturas de 25°C e 40°C. As temperaturas adotadas nos ensaios foram selecionadas de forma criteriosa. A temperatura de 45°C visou evitar a degradação ou evaporação do óleo base, alguns estudos referem a ocorrência de degradação química como resultado da oxidação do óleo base ou da deterioração dos aditivos, ocorrendo em temperaturas superiores a 50°C [43]. Já a realização dos ensaios à temperatura de 25°C teve como objetivo prevenir a ocorrência de condensação e humidade no interior da amostra ou nas superfícies de contacto.

4. Resultados e Discussão

Das diversas propriedades que podem ser avaliadas em massas lubrificantes, apenas algumas são, de facto, capazes de proporcionar uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de lubrificação sob determinadas condições operacionais.

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios reológicos realizados às duas massas lubrificantes em estudo. Os ensaios foram conduzidos utilizando um reómetro, com o objetivo de caracterizar e comparar o comportamento das massas sob diferentes condições de corte e temperatura.

A análise focou-se na determinação de parâmetros reológicos fundamentais, como os módulos de armazenamento (G') e perda (G''), a tensão de cedência (τ_y), a viscosidade (η), o limite elástico, o *flowpoint* (τ_f), entre outros. Estes parâmetros reológicos permitem avaliar a resistência à deformação, o comportamento da estrutura interna das massas e a transição entre os comportamentos elástico e viscoso.

Adicionalmente, foi realizada uma abordagem em termos de quantificação energética focada na avaliação do comportamento das massas em termos de dissipação e armazenamento de energia durante a deformação.

Com a análise comparativa dos resultados, pretende-se identificar as principais diferenças de desempenho entre as duas massas lubrificantes em estudo, contribuindo para a compreensão do seu comportamento em condições de funcionamento.

4.1. Comportamento da tensão de corte em regime rotacional

A primeira etapa da caracterização reológica consistiu na realização de ensaios em regime rotacional (método II), com o intuito de avaliar o comportamento das massas lubrificantes sob deformação contínua. Este tipo de ensaio permite observar a evolução da tensão de corte em função do tempo, fornecendo informações importantes sobre a estabilidade estrutural da massa, a sua resistência à fluência e possíveis efeitos de degradação por corte prolongado.

As amostras foram submetidas a uma taxa de corte constante, simulando condições práticas de operação, em que o lubrificante está sujeito a esforços mecânicos contínuos. Durante o ensaio, monitorizou-se a resposta da tensão de corte ao longo do tempo, permitindo detetar fenómenos como reorganização estrutural interna, possível quebra da rede do espessante, ou diminuição na consistência.

4.1.1. Tensão de corte em função do tempo

Nesta etapa, as massas lubrificantes foram submetidas a um regime rotacional com taxa de corte constante, com o objetivo de avaliar a evolução da tensão de corte (τ) em função do tempo.

Ao longo do tempo pode observar-se que inicialmente a tensão de corte demonstra um aumento rápido até atingir um ponto máximo, refletindo a resistência inicial da estrutura interna da massa. A partir desse ponto, o comportamento pode apresentar comportamentos distintos, como estabilização ou diminuição gradual. O tipo de comportamento é dependente da capacidade da massa lubrificante manter a integridade estrutural quando sujeita ao esforço mecânico. Na Figura 20 encontra-se representado a evolução da tensão de corte face ao esforço induzido das duas massas estudadas.

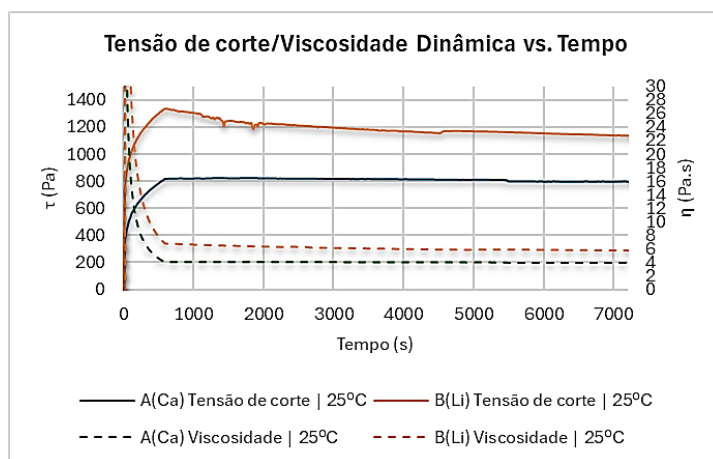


Figura 20: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo às massas A(Ca) e B(Li), obtidas no ensaio rotacional a $\dot{\gamma}$ de 200 s^{-1} e temperatura de 25°C

Poderá observar-se que ambas as massas apresentam um aumento da tensão de corte na fase inicial, contudo na fase seguinte a massa A(Ca) apresenta uma boa estabilização da tensão de corte praticamente ao longo de toda a duração do ensaio, ao contrário da massa B (Li) que após atingir o máximo da tensão de corte na fase inicial mantém um comportamento decrescente não atingindo mesmo um patamar de estabilização.

Comportamento homólogo é verificado relativamente à viscosidade dinâmica. A fase inicial é caracterizada por uma viscosidade elevada, seguida de um decréscimo abrupto até atingir um patamar de estabilização. Este comportamento é indicativo da característica intrínseca às massas lubrificantes, o *shear-thinning*. Este tipo de comportamento é caracterizado por um decréscimo da viscosidade com a taxa de corte. O *shear-thinning* poderá ocorrer devido ao alinhamento da estrutura do espessante, por quebra de ligações no interior do espessante ou até mesmo por uma redução na secção resistente devido à rotação e reorganização da estrutura [35]. Essa característica é altamente vantajosa em aplicações práticas, pois permite que a massa mantenha a elevada viscosidade em repouso (evitando escorrimento), mas possa fluir com facilidade quando submetida a esforços mecânicos.

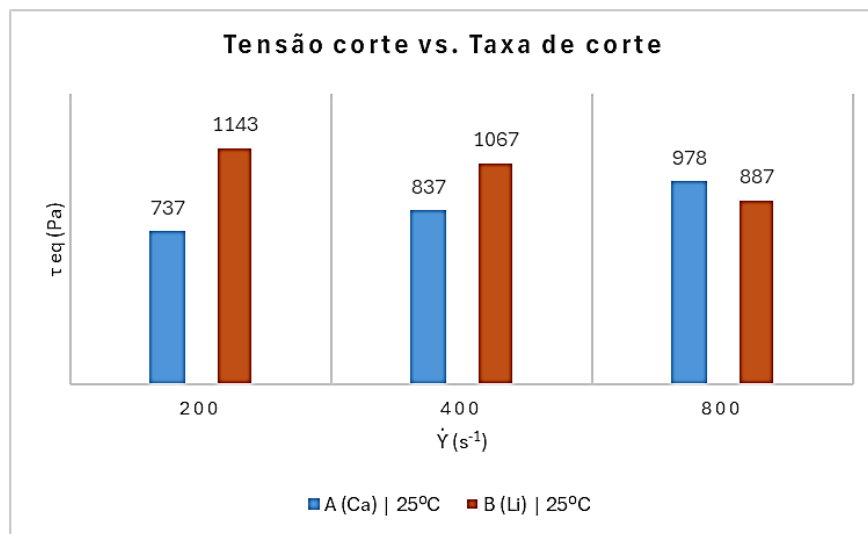


Figura 21: Tensão de corte nas condições de equilíbrio referentes a A(Ca) e B(Li) nos ensaios a $\dot{\gamma}$ de 200 s⁻¹, 400 s⁻¹ e 800 s⁻¹ à temperatura de 25°C

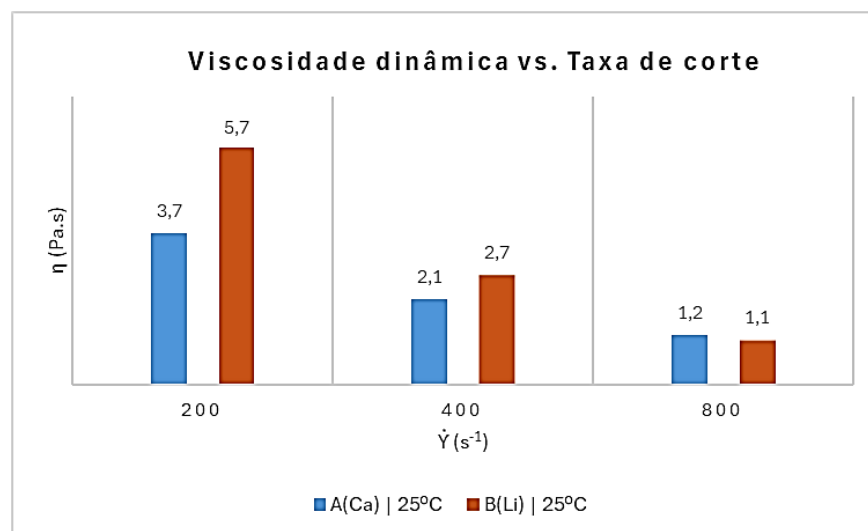


Figura 22: Viscosidade dinâmica nas condições de equilíbrio referentes a A(Ca) e B(Li) nos ensaios a $\dot{\gamma}$ de 200 s⁻¹, 400 s⁻¹ e 800 s⁻¹ à temperatura de 25°C

Nota 1: A τ_{eq} e η representados nas Figura 21 e Figura 22 representam a tensão e viscosidade em regime de equilíbrio, sendo a média dos últimos 100 pontos dos respetivos ensaios.

A análise da tensão de corte para diferentes $\dot{\gamma}$ (Figura 21), e ao contrário do comportamento típico de um fluido newtoniano, como esperado verificasse o aumento da tensão de corte com o aumento de $\dot{\gamma}$, mas de forma não linear. Este comportamento evidenciando o comportamento *shear-thinning*, é verificado em ambas as amostras, ou seja, a relação τ - $\dot{\gamma}$ não é linear. Este comportamento é validado com os resultados referentes à viscosidade dinâmica em função da taxa de corte (Figura 22). Em ambas as massas verifica-se um decréscimo da viscosidade dinâmica com o aumento da taxa de corte.

Resultados e Discussão

A massa B(Li) apresentou maiores tensões de corte a baixas taxas de corte, podendo dar indicação de uma estrutura inicial mais rígida. No entanto, a queda acentuada com o aumento da taxa de corte poderá sugerir uma degradação estrutural significativa.

A massa A(Ca) reflete um comportamento quase estável onde a tensão de corte se demonstra ligeiramente influenciável pelo aumento da taxa de corte. A tensão de corte chega mesmo a ultrapassar a da massa B(Li) para taxas de corte de 800 s^{-1} , evidenciando uma maior resistência da estrutura em regimes de corte elevado. Relatos de outros autores em estudos realizados neste tipo de massa lubrificante referem este mesmo comportamento estável [25].

Em busca de validação dos resultados obtidos nomeadamente quanto à consistência e comportamento face à taxa de corte, foi aplicado o modelo de *Herschel-Bulkley* (equação 8) amplamente utilizado para caracterizar fluidos não newtonianos com limite de escoamento, ou seja, que necessitam de uma tensão mínima para iniciar o fluxo.

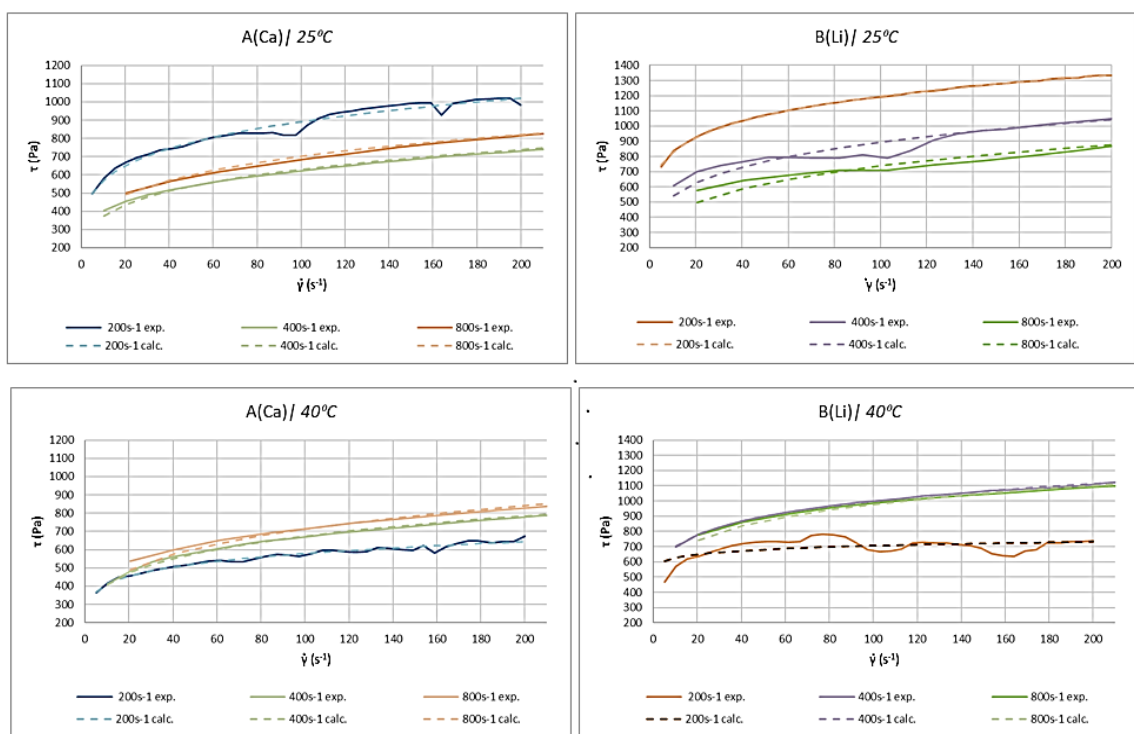


Figura 23: Aplicação do modelo *Herschel-Bulkley*

Da análise da Figura 23 pode concluir-se que o modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, especialmente na massa B(Li). Da análise poderá concluir-se que a amostra B(Li) apresenta uma maior consistência, maior tensão para iniciar o fluxo e maior reatividade face à taxa de corte. Na Tabela 11 estão representados os parâmetros de ajuste do modelo *Herschel-Bulkley* aplicados a todos os ensaios realizados.

Tabela 11: Parâmetros de ajuste - Modelo *Herschel-Bulkley*

| Amostra | Condições | Parâmetro de Ajuste | |
|---------|--|------------------------|------|
| | | K (Pa.s ⁿ) | n |
| A(Ca) | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 360,5 | 0,20 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 219,5 | 0,23 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 248,9 | 0,23 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 288,9 | 0,15 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 244,5 | 0,22 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 237,8 | 0,24 |
| B(Li) | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 571,9 | 0,16 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 322,2 | 0,22 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1} 25^{\circ}\text{C}$ | 232,6 | 0,25 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 553,7 | 0,05 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 486,9 | 0,16 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1} 40^{\circ}\text{C}$ | 441,8 | 0,17 |

Com base nos parâmetros de ajuste do modelo de *Herschel-Bulkley*, a massa B(Li), que apresenta um índice de consistência mais elevado (K) e um menor índice de comportamento (n), demonstra uma estrutura mais resistente ao escoamento, menos resistente a taxas de corte elevadas e um comportamento pseudoplástico mais acentuado em comparação com a massa A(Ca).

4.1.2. Influência da Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais determinantes no comportamento reológico de massas lubrificantes. Variações térmicas podem afetar significativamente as propriedades viscoelásticas, a estrutura interna do material e conseqüentemente o seu desempenho.

Nesta secção, analisam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados às temperaturas de 25°C e 40°C, observando-se o comportamento da tensão de corte e da viscosidade dinâmica para distintas taxas de corte.

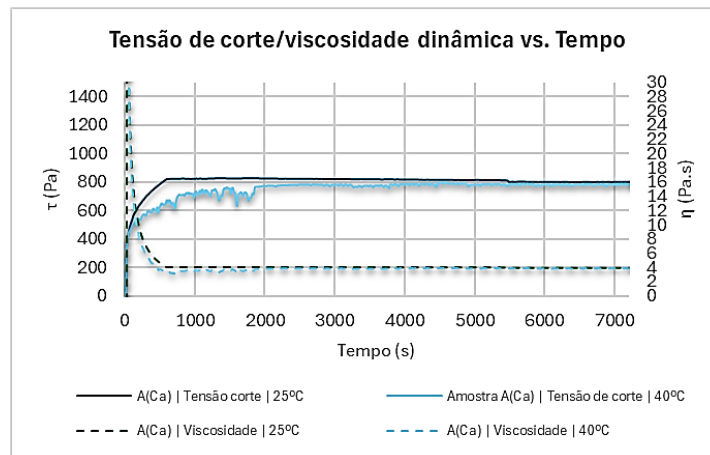


Figura 24: Tensão de corte e viscosidade dinâmica referentes a A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200 s^{-1} a 25°C e 40°C

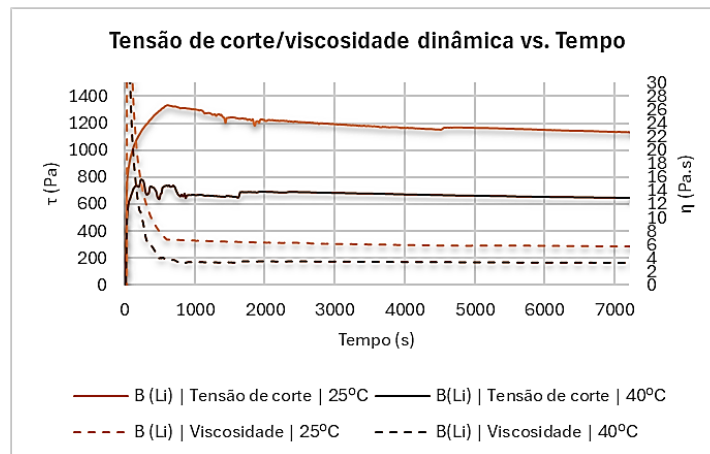


Figura 25: Tensão de corte e viscosidade dinâmica referentes a B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200 s^{-1} a 25°C e 40°C

O comportamento de ambas as amostras está alinhado com o esperado, visto que a tensão de corte e a viscosidade diminuem com o aumento da temperatura. O aumento de temperatura além de reduzir a viscosidade, diminuiu as forças moleculares no interior do espessante promovendo uma maior libertação de *bleed-oil*, diminuindo a resistência interna ao escoamento levando a que seja necessária uma menor tensão de corte para manter o fluxo [35].

Como identificado na Figura 25, o efeito da temperatura é mais acentuado na amostra B(Li). Com o aumento da temperatura verifica-se uma queda significativa da tensão de corte, podendo indicar uma provável diminuição da coesão na rede do espessante. Este comportamento é descrito em alguns estudos como típico deste tipo de estrutura de espessante. Massas com espessantes de estrutura fibrosa, como os de lítio, apresentam maior degradação em função da temperatura resultando em decréscimos consideráveis na tensão de corte a temperaturas superiores [44].

A amostra A(Ca) é mais robusta termicamente, possivelmente adequada para aplicações com maiores variações térmicas. Denota-se que a tensão de corte apresenta uma fraca dependência da temperatura, sugerindo uma estrutura mais estável termicamente. Na Figura 24 denota-se

uma ótima estabilidade desta massa, quer em termos de tensão de corte, quer em termos de viscosidade dinâmica, não existindo efeito notório da temperatura na sua resposta reológica.

4.1.3. Análise comparativa

Esta secção tem como objetivo comparar o comportamento reológico das duas amostras estudadas, sob diferentes condições de temperatura (25°C e 40°C) e diferentes taxas de corte. A comparação é baseada em dois parâmetros principais: tensão de corte (τ) e viscosidade dinâmica (η) em função da taxa de corte ($\dot{\gamma}$). Os resultados obtidos permitem avaliar o desempenho das massas estudadas com o aumento da temperatura e do esforço, possibilitando uma interpretação mais aprofundada da sua adequação a aplicações específicas.

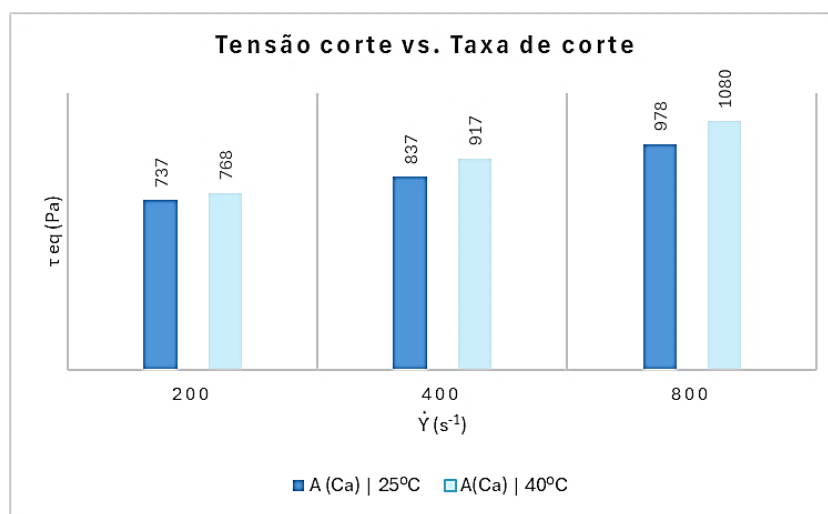


Figura 26: Tensão de corte referente à amostra A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

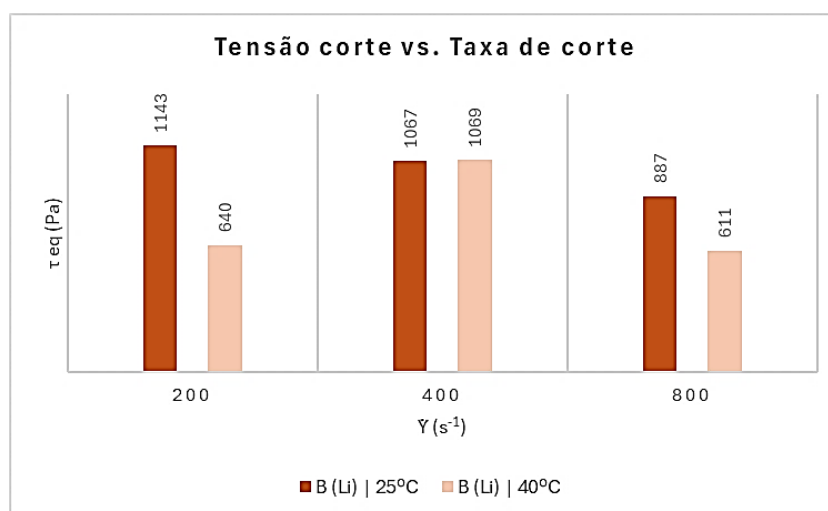


Figura 27: Tensão de corte referente à amostra B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

Resultados e Discussão

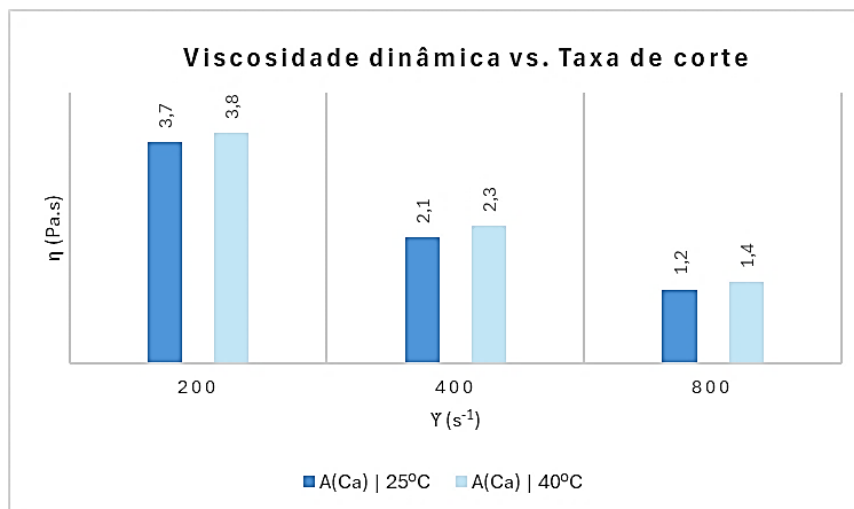


Figura 28: Viscosidade dinâmica referente à amostra A(Ca) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

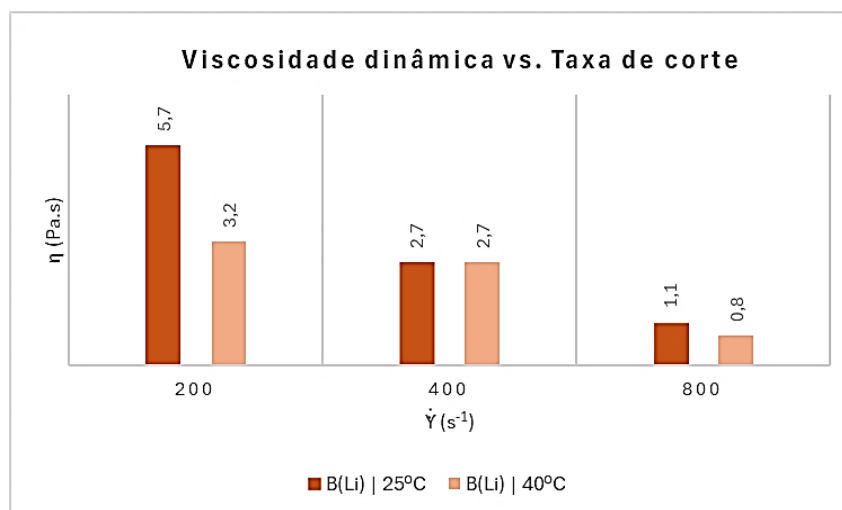


Figura 29: Viscosidade dinâmica referente à amostra B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

Nota 2: A τ_{eq} e η representados nas figuras Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29 representam a tensão e viscosidade em regime de equilíbrio, sendo a média dos últimos 100 pontos dos respectivos ensaios.

Como esquematizado na Figura 28 a amostra A(Ca) apresentou um aumento progressivo na tensão de corte em função do aumento da taxa de corte, tanto a 25°C como a 40°C, indicando comportamento não-newtoniano e certa estabilidade térmica. Já relativamente à viscosidade dinâmica desta mesma amostra, é verificada uma tendência decrescente com o aumento da taxa de corte, evidenciando um comportamento típico das massas lubrificantes. A viscosidade dinâmica manteve-se relativamente constante entre as duas temperaturas, o que reforça a estabilidade térmica desta amostra.

Por outro lado, a amostra B(Li) demonstrou um comportamento mais sensível à variação de temperatura. Apresenta uma tensão de corte significativamente maior a 25°C e a taxas de corte inferiores, mas diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura, principalmente em taxas de corte baixas. Isso sugere que a estrutura interna do espessante sofre alterações significativas com o aquecimento.

A viscosidade dinâmica também apresentou um comportamento similar, o que evidencia uma maior sensibilidade térmica quando em comparação com a amostra A(Ca). Em taxas de corte mais elevadas a viscosidade dinâmica é semelhante entre as duas temperaturas, possivelmente devido a um alinhamento das fibras do espessante induzido pelo movimento.

Em resumo, a amostra A(Ca) demonstrou maior estabilidade térmica e mecânica, com menor variação de propriedades reológicas por ação da temperatura e/ou taxa de corte. Já a amostra B(Li) apresentou maior sensibilidade térmica, com perda expressiva de viscosidade e tensão de corte a 40°C.

4.2. Caracterização viscoelástica em regime oscilatório

Após a análise preliminar em regime rotacional, foram realizados ensaios em regime oscilatório com o objetivo de investigar o comportamento viscoelástico das massas lubrificantes. Este tipo de ensaio permite uma avaliação mais detalhada da massa, diferenciando a sua componente elástica (armazenamento de energia) e viscosa (dissipação de energia), por meio da determinação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'').

Durante os ensaios oscilatórios, foram aplicadas deformações controladas com um perfil senoidal. As medições foram realizadas à temperatura de 25°C e 40°C, de modo a observar o impacto térmico nas propriedades reológicas das massas.

Além da análise dos módulos viscoelásticos, pretendeu-se identificar o ponto de transição viscoelástico (*crosspoint ou flowpoint*) e o limite elástico (*yield point*), parâmetros fundamentais para compreender a resistência estrutural e a fluidez das massas em estudo.

4.2.1. Determinação dos Módulos G' e G''

A análise reológica foi realizada com recurso a ensaios em modo oscilatório, utilizando o reómetro em configuração cone-placa, a temperatura controlada e a frequência angular (ω) de 6,28 rad.s⁻¹.

Foram efetuados ensaios em controlo de deformação (γ) entre 0 e 100%, mantendo-se a frequência de oscilação constante em 1 Hz (frequência angular (ω) de 6,28 rad.s⁻¹).

Estes ensaios foram realizados em sequência dos ensaios em modo rotacional, por forma a investigar possíveis alterações na estrutura da massa induzidas pelo corte na etapa anterior. Essa abordagem permite avaliar a influência da história mecânica sobre o comportamento viscoelástico, refletido nas variações dos valores de G' e G'' .

As Figura 30 e Figura 31 e a Tabela 12 encontram-se os resultados dos ensaios realizados às temperaturas de 25°C e 40°C e com condicionamento prévio em modo rotacional a taxas de corte de 200, 400 e 800 s⁻¹.

Resultados e Discussão

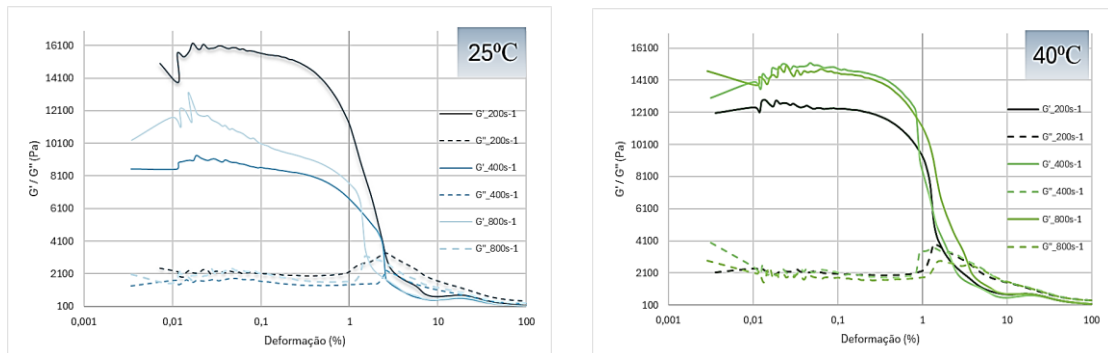


Figura 30: Módulos G' e G'' em função da deformação para a massa A(Ca) após condicionamento prévio em modo rotacional a 200, 400 e 800 s^{-1} e temperaturas de 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita).

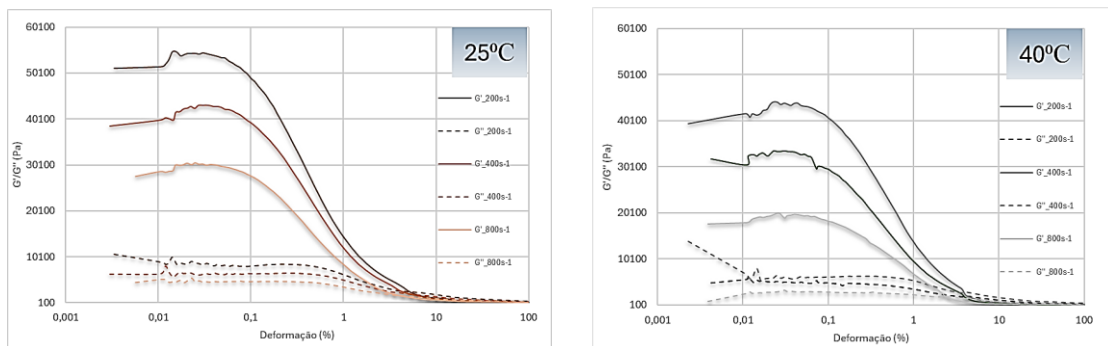


Figura 31: Módulos G' e G'' em função da deformação para a massa B(Li) após condicionamento prévio em modo rotacional a 200, 400 e 800 s^{-1} e temperaturas de 25°C (à esquerda) e 40°C (à direita).

Tabela 12: Resultados dos ensaios em regime oscilatório | G' , G'' e $\tan(\delta)$ ^{nota 3}

| Amostra | Condições no condicionamento prévio em modo rotacional | G' (Pa) | | G'' (Pa) | | $\tan(\delta)$ | |
|---------|--|-----------|-------|------------|------|----------------|-------|
| | | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C |
| A(Ca) | sem condicionamento | 10544 | 10367 | 1959 | 1309 | 0,186 | 0,126 |
| | $\dot{\gamma} = 200 s^{-1}$ | 12334 | 15631 | 2040 | 2118 | 0,165 | 0,135 |
| | $\dot{\gamma} = 400 s^{-1}$ | 12789 | 14737 | 2053 | 2085 | 0,161 | 0,141 |
| | $\dot{\gamma} = 800 s^{-1}$ | 10073 | 15311 | 2128 | 1936 | 0,211 | 0,126 |
| B(Li) | sem condicionamento | 56742 | 23835 | 10066 | 3456 | 0,177 | 0,145 |
| | $\dot{\gamma} = 200 s^{-1}$ | 48979 | 29059 | 8147 | 4783 | 0,166 | 0,165 |
| | $\dot{\gamma} = 400 s^{-1}$ | 39288 | 40124 | 6446 | 5298 | 0,164 | 0,132 |
| | $\dot{\gamma} = 800 s^{-1}$ | 21744 | 18229 | 3755 | 2887 | 0,173 | 0,158 |

Nota 3: Valores obtidos para Υ de 0,1% e frequência 1 Hz

Da análise dos resultados concluiu-se que o aumento da taxa de corte no condicionamento prévio em modo rotacional resulta na redução dos módulos G' e G'' para ambas as massas. Isto sugere que o trabalho prévio promove a reorganização da estrutura da massa ou mesmo a degradação da estrutura interna, enfraquecendo a rede tridimensional da massa lubrificante. Este efeito é mais significativo na massa A(Ca), que demonstra uma perda mais evidente na estrutura elástica, evidenciado pela queda acentuada de G' com o aumento da taxa de corte aplicada no condicionamento prévio em modo rotacional.

Observa-se que a massa B(Li) apresenta valores de G' significativamente mais elevados que a massa A(Ca), especialmente a 25°C, evidenciando o já referido nas secções anteriores, esta massa possuiu uma maior resistência mecânica e uma estrutura interna mais coesa.

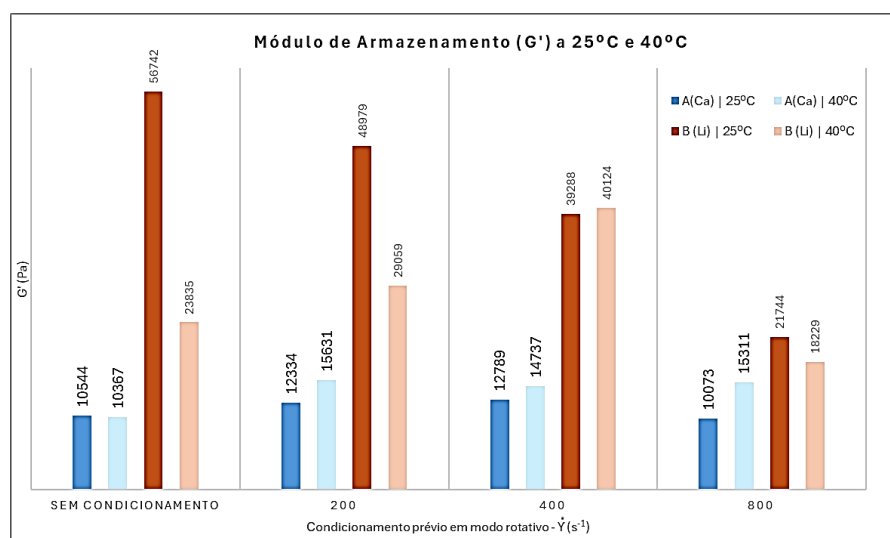


Figura 32: Variação do módulo de armazenamento (G') das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40 °C

Relativamente ao fator de perda ($\tan \delta$) pode observar-se que ambas as amostras apresentam valores relativamente baixos, indicando um comportamento predominantemente elástico. A amostra A(Ca) apresentou maior sensibilidade relativamente ao condicionamento prévio em modo rotacional indicando fragilidade da rede do espessante quando sujeita a esforços elevados. Zhou Y refere que massas com espessantes à base de cálcio tendem a apresentar valores inferiores de $\tan \delta$, dado que a organização do espessante em partículas lhe confere um carácter mais frágil quando sujeita a tensões de corte [25]. Em contrapartida, a amostra B(Li) demonstrou um comportamento mais robusto, com variações mínimas de $\tan(\delta)$ mesmo em condições de elevado esforço, mais uma vez, sugerindo uma melhor resistência estrutural e maior estabilidade mecânica.

4.2.2. Análise da transição viscoelástica

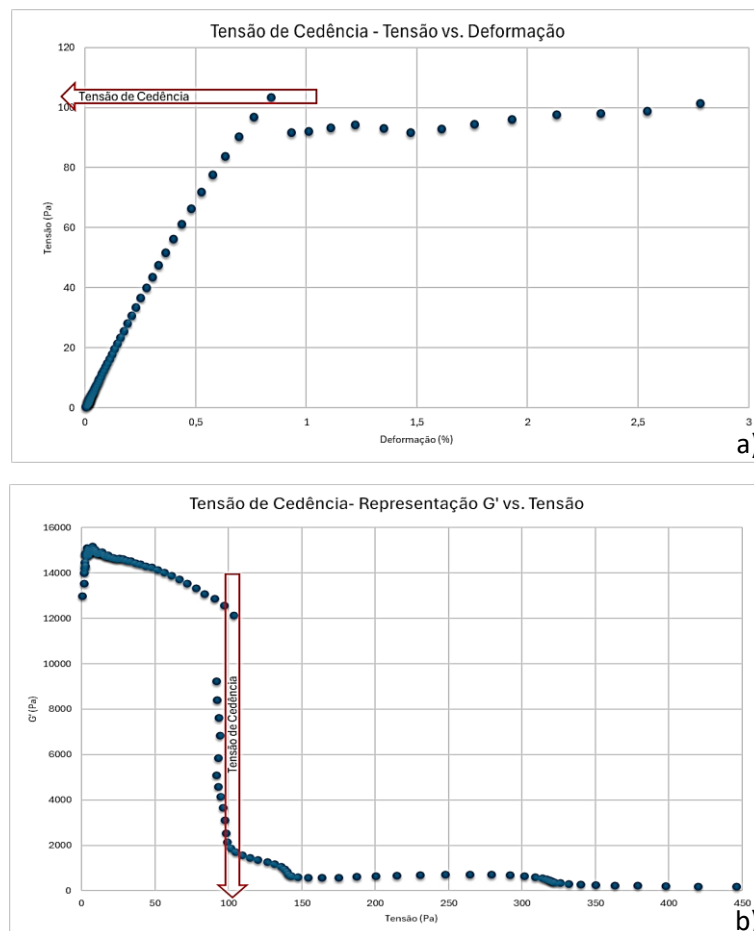
Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) para as massas lubrificantes estudadas, com foco na análise crítica do limite elástico (*yield point*) e do ponto de fluidez (*flow point*). O objetivo destes ensaios foi avaliar a influência

Resultados e Discussão

da temperatura e das condições do condicionamento prévio em modo rotacional no comportamento viscoelástico das massas em estudo.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 30 e 31, foi possível identificar os pontos de transição viscoelástica para cada condição de ensaio.

Relativamente à identificação e determinação do limite elástico ou *yield point* em ensaios oscilatórios, não existe um modo standard para esta determinação e pode variar de acordo com o critério adotado. Os principais métodos utilizados na literatura vão desde a determinação do valor de tensão no qual se observa uma queda de 5% no valor de G' [23], ao ponto de inflexão no traçado tensão vs. deformação ou até mesmo através da representação gráfica do módulo de armazenamento (G') em função da deformação [45] [8]. Nas Figuras 33 a) e b) encontram-se indicados os resultados destes métodos, a título de exemplo, para o ensaio da massa A(Ca) à temperatura de 40 °C na condição de condicionamento prévio em modo rotacional a $\dot{\gamma}$ de 400 s^{-1} .



Figuras 33 a) e b) : Representações gráficas para a determinação da tensão de cedência

Neste trabalho optou-se pela determinação da tensão de cedência pela análise do comportamento do módulo de armazenamento G' . Determinou-se que para uma queda de 5% no valor de G' seria considerada a tensão correspondente, ou seja, a deformação (γ_y) e tensão de cedência (τ_y).

Já relativamente à determinação do *crosspoint* e tensão de fluidez, a sua determinação é identificada quando G' e G'' se iguam, sinalizando a transição de um comportamento elástico para viscoso. Este ponto corresponderá à deformação (γ_f) e tensão de fluidez (τ_f).

A Tabela 13 apresenta todos os resultados obtidos no que concerne à tensão de cedência e tensão de fluidez (τ_f).

Tabela 13: Resultados dos ensaios em regime oscilatório | τ_y , τ_f , γ_y e γ_f

| Amostra | Condições de condicionamento prévio em modo rotacional | τ_y (Pa) | | γ_y (%) | | τ_f (Pa) | | γ_f (%) | |
|---------|--|---------------|-------|----------------|------|---------------|-------|----------------|------|
| | | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C | 25°C | 40°C |
| | | | | | | | | | |
| A(Ca) | sem condicionamento | 93,7 | 114,4 | 1,45 | 1,45 | 78,6 | 118,1 | 2,39 | 3,15 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ | 89,1 | 115,6 | 1,06 | 1,06 | 78,1 | 122,2 | 1,63 | 2,94 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ | 101,2 | 106,9 | 1,40 | 0,98 | 92,4 | 116,3 | 2,39 | 2,67 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$ | 88,7 | 126,0 | 1,27 | 1,21 | 68,9 | 128,3 | 1,66 | 3,32 |
| B(Li) | sem condicionamento | 99,9 | 71,5 | 0,30 | 0,42 | 223,3 | 132,5 | 6,07 | 4,08 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ | 115,2 | 70,0 | 0,41 | 0,38 | 182,8 | 112,9 | 5,75 | 3,61 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ | 92,3 | 104,2 | 0,38 | 0,40 | 144,3 | 162,4 | 5,09 | 4,02 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$ | 62,3 | 56,8 | 0,38 | 0,53 | 89,0 | 66,1 | 5,53 | 2,72 |

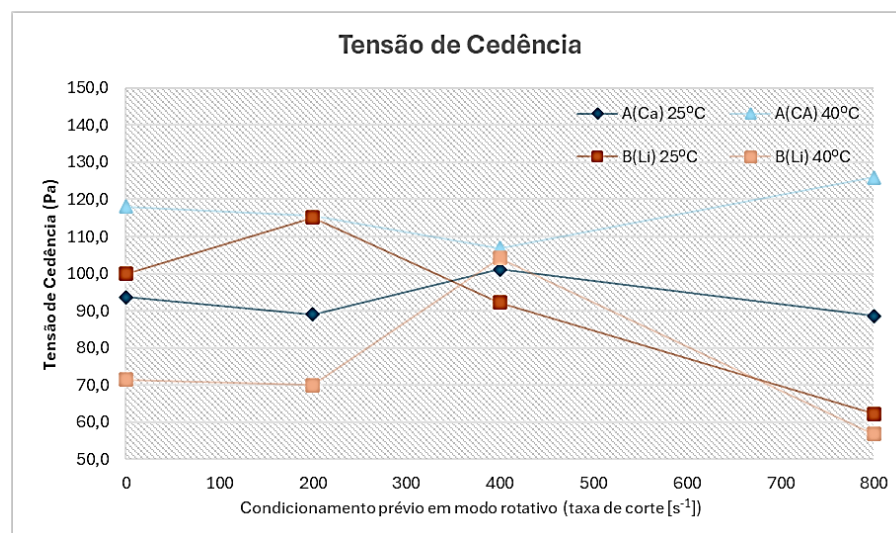


Figura 34 : Tensão de cedência das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40 °C

Os resultados apresentados na Figura 34 demonstram que a amostra A(Ca) apresenta melhor desempenho mecânico em termos de tensão de cedência, especialmente a 40 °C, sugerindo maior estabilidade térmica. Em contraste, a amostra B(Li) sofre uma redução significativa na tensão de cedência sob aumento da temperatura e taxa de deformação, indicando uma menor

Resultados e Discussão

resistência à temperatura. Esses resultados indicam que o tipo de espessante (Ca ou Li) tem impacto direto na resposta mecânica sob diferentes condições de condicionamento prévio em modo rotacional e temperatura.

As Figura 35 e Figura 36 apresentam os resultados obtidos para a tensão de fluidez e a deformação no ponto de transição (*crosspoint*).

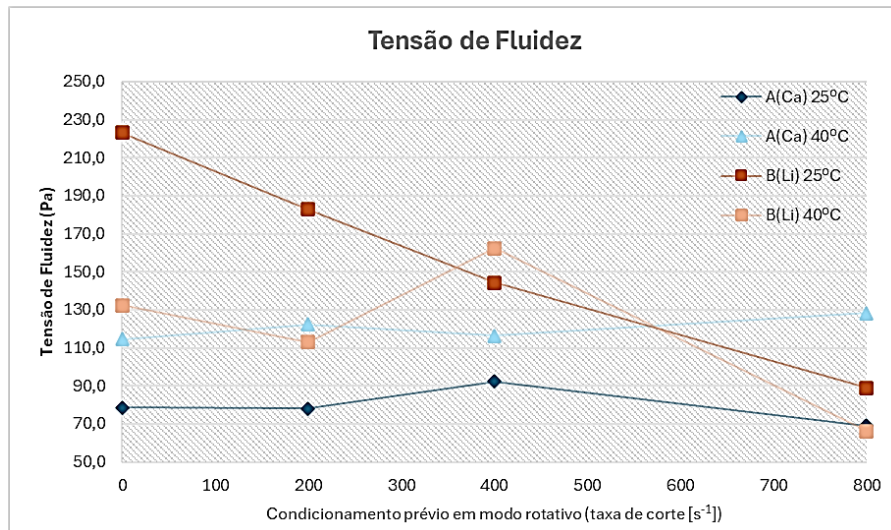


Figura 35: Tensão de fluidez das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40 °C

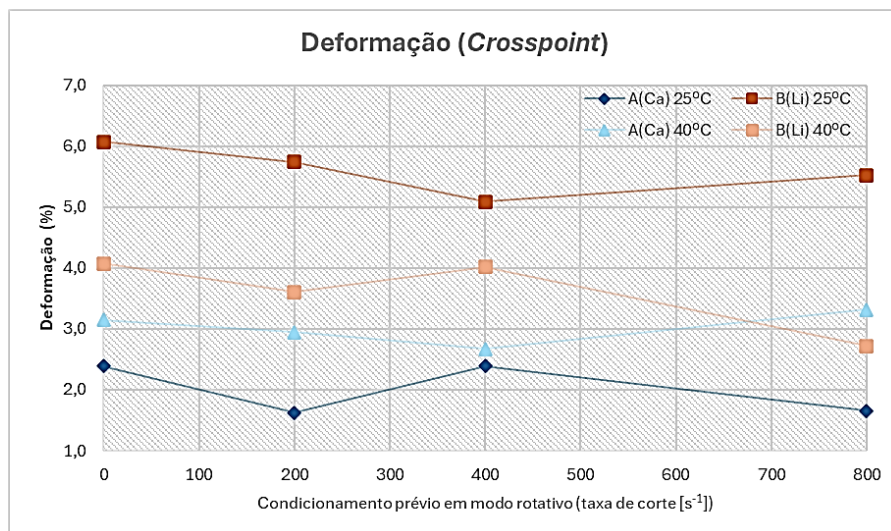


Figura 36: Deformação no *crosspoint* das amostras A(Ca) e B(Li) submetidas a diferente condicionamento prévio em modo rotacional às temperaturas de 25°C e 40 °C

Em análise poderá observar-se que a amostra B(Li) apresenta, de forma geral, valores superiores de tensão de fluidez em comparação com a amostra A(Ca), especialmente na condição de 25 °C. No entanto, nota-se uma redução significativa dessa tensão com o aumento da taxa de deformação nas determinações a 40 °C, voltando a reforçar a sensibilidade térmica, possivelmente associada a mecanismos de amaciamento ou mesmo degradação da rede de espessante induzida pela temperatura.

Em contrapartida, a amostra A(Ca) apresentou menores variações nos valores de tensão de fluidez entre as diferentes taxas de deformação aplicadas na etapa de condicionamento prévio em modo rotacional, com destaque para uma maior estabilidade a 40 °C. Essa estabilidade pode ser interpretada como uma melhor resposta do espessante de cálcio ao condicionamento prévio em modo rotacional, mesmo com resistência inicial inferior.

Relativamente à deformação no *crosspoint*, verifica-se que os valores de deformação da amostra B(Li) neste ponto permanecem relativamente constantes ao longo das diferentes taxas de deformação. Em contraste, a amostra A(Ca) apresenta menores valores de deformação no *crosspoint*.

A relação entre a tensão de fluidez e a tensão de cedência, denominado de índice de transição, permite compreender aspetos relevantes sobre o tipo de fratura das amostras analisadas. A diferença entre a zona onde se verifica predominantemente um comportamento elástico linear e a zona onde se inicia um comportamento predominante fluido pode ser uma análise importante relativamente à estabilidade da massa lubrificante, nomeadamente, quanto ao comportamento face à fratura da rede do espessante.

Tabela 14 : Índice de transição (τ_f/τ_y) para as massas A(Ca) e B(Li) nas diferentes condições de ensaio

| Amostra | Condições de condicionamento prévio em modo rotacional | Índice de transição | |
|---------|--|---------------------|------|
| | | 25°C | 40°C |
| A(Ca) | sem condicionamento | 0,8 | 1,0 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ | 0,9 | 1,1 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ | 0,9 | 1,1 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$ | 0,8 | 1,0 |
| B(Li) | sem condicionamento | 2,2 | 1,9 |
| | $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ | 1,6 | 1,6 |
| | $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ | 1,6 | 1,6 |
| | $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$ | 1,4 | 1,2 |

Da análise dos dados indicados na Tabela 14, a amostra B(Li) apresenta um índice de transição superior ao da massa A(Ca), o que indica a existência de uma região de deformação plástica mais pronunciada antes da ocorrência da fratura. Esse comportamento sugere uma maior ductilidade, favorecendo a absorção de energia antes da falha. No entanto, esta mesma característica pode tornar a rede do espessante mais vulnerável à acumulação de microfissuras que se revelarão em instabilidade face às alterações de temperatura.

Em sentido oposto, a amostra A(Ca) exibe valores inferiores de índice de transição, o que indica uma transição mais brusca entre o comportamento elástico e viscoso. Isto poderá sugerir uma

estrutura mais resistente à deformação plástica e, portanto, menos suscetível à propagação de microfissuras.

De forma geral, os resultados indicam que a amostra B(Li) possui desempenho superior em termos de resistência inicial e capacidade de deformação à temperatura ambiente, porém é mais sensível termicamente. A amostra A(Ca) demonstra melhor estabilidade térmica e menor variação com o aumento da taxa de corte.

4.3. Análise energética do comportamento reológico

4.3.1. Fundamentação teórica

De entre diversos métodos de caracterização da resposta reológica aplicada a massas lubrificantes, uma análise em termos energéticos tem-se mostrado uma abordagem eficaz para compreender os mecanismos de dissipação e armazenamento de energia quando o material é submetido a deformações mecânicas. Neste contexto, uma abordagem energética permite correlacionar as alterações estruturais com a energia mecânica aplicada.

Uma abordagem energética baseada na determinação da energia induzida por esforços de corte e quantificada em termos de trabalho (W), torna possível quantificar a energia aplicada ao sistema e correlacionar essa energia com as alterações estruturais observadas.

Em modo rotacional, a amostra é submetida a uma taxa de corte constante. Este trabalho representa a energia fornecida à massa para iniciar o fluxo. O trabalho acumulado ao longo do tempo pode ser determinado com base na $\dot{\gamma}$ e M . A energia acumulada (sob forma de W) ao longo do tempo pode ser determinada de acordo com a Equação 15 [35].

$$W_R = \int_{t_0}^{t_i} \tau(t) * \dot{\gamma}(t) \cdot dt \quad (12)$$

Assumindo $\dot{\gamma}(t)$ contante e movimento em modo rotacional:

$$W_R = \int_{\theta_0}^{\theta_i} M \cdot d\varphi \quad (13)$$

Sendo $d\theta = \omega * dt$ para n constante

$$\varphi_i = \frac{2\pi * n_i}{60} \quad (14)$$

E assumindo M constante em Δt pequenos

$$W_R = \sum_{i=1}^n \frac{M_i \times n_i \times 2\pi \times \Delta t}{60} \quad (15)$$

Por outro lado, os testes realizados em modo oscilatório não induzem deformações controladas, mas sim alternadas, entre baixa amplitude (regime linear) ou amplitudes superiores (regime não linear). A energia dissipada por ciclo oscilatório pode ser expressa em termos de W , baseada igualmente nos valores de $\dot{\gamma}$ e M . Contudo e dado que os ciclos oscilatórios descrevem um comportamento senoidal e não constante, a determinação do W é de certa forma mais complexa.

$$W_R = \int_{\theta_0}^{\theta_i} M(t) \cdot \frac{d\varphi}{dt} \cdot dt \quad (16)$$

onde, $\varphi(t) = \varphi_0 \cdot \sin(\omega t)$; $M(t) = M_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$

A energia dissipada em modo oscilatório pode ser expressa segundo a equação 17.

$$W_{Oi} = \sum_{t=0}^{t=i} M_i \cdot \omega \cdot \Delta t_i \quad (17)$$

$$W_{Oi} = \sum_{t=0}^{t=i} M_i \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right) \cdot (4 \cdot \varphi_i) \cdot \Delta t_i \quad (18)$$

Onde o ângulo de deflexão expresso em [rad] é:

$$\varphi_i = \frac{\tan \alpha \cdot \gamma_i}{100}, \text{ com } \gamma_i \text{ em } (\%) \quad (19)$$

E a frequência angular expressa em termos de frequência e ângulo de deflexão.

$$\omega = 4 \cdot \varphi_i \cdot f \quad (20)$$

Nota 4: Em regime oscilatório os valores de M_i são valores máximos no intervalo, por tal são ajustados em $\left(\frac{2}{\pi}\right)$ para valores médios.

Nota 5: O fator 4 considera o percurso efetivo em modo oscilatório ($0 \rightarrow +\varphi_i$; $+ \varphi_i \rightarrow 0$; $0 \rightarrow -\varphi_i$; $- \varphi_i \rightarrow 0$)

A energia dissipada (sob forma de W) ao longo do tempo pode ser determinada de acordo com a Equação 18.

Tendo com base os valores de W_R e W_O , e seguindo a abordagem de Ahme L. [35], foi estabelecido o parâmetro R_E (índice de energia despendida), definido na equação 21.

$$R_E = \frac{W_O}{W_R} \quad (21)$$

Esse parâmetro relaciona a energia requerida para iniciar e manter o fluxo (energia armazenada) com a energia dissipada na degradação da estrutura interna da massa.

4.3.2. Energia em modo rotacional vs. Energia em modo oscilatório

Nesta seção serão apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos nos ensaios em modo rotacional e oscilatório, com o objetivo de comparar os valores de energia/trabalho envolvidos em cada caso de estudo e interpretar as implicações desses resultados em termos de estabilidade estrutural, comportamento reológico e resistência das massas lubrificantes estudadas. As Figura 37 e Figura 38 apresentam os valores de W obtidos nos ensaios rotacionais e oscilatórios, respectivamente.

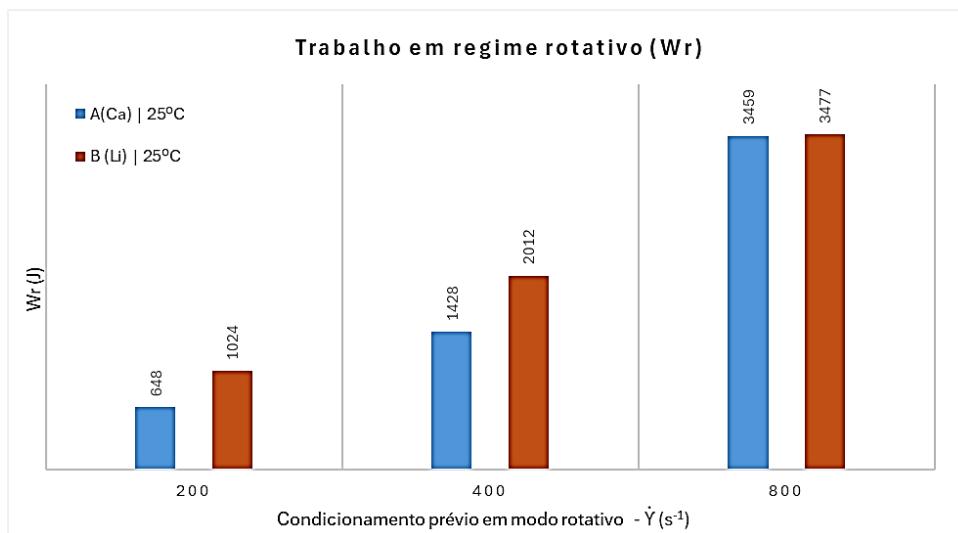


Figura 37 : W_R referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C

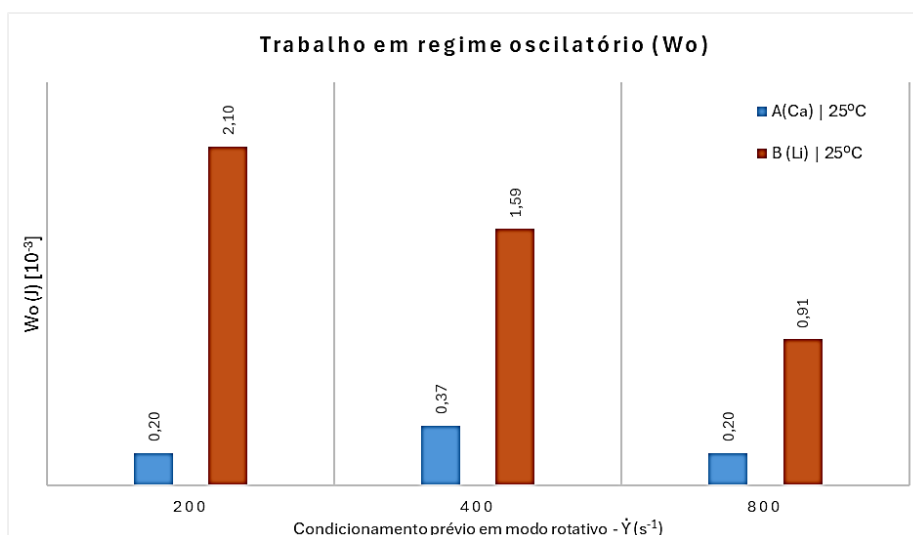


Figura 38 : W_o referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C

Observa-se que, em termos de energia armazenada (W_R), ambas as massas apresentam um aumento progressivo com o aumento da taxa de corte, refletindo uma necessidade superior em termos energéticos para iniciar e manter o fluxo com o aumento da taxa de corte. A amostra B(Li) apresenta, de forma consistente, valores mais elevados de W_R , o que novamente sugere uma estrutura mais resistente à deformação inicial.

Já relativamente aos valores de trabalho em regime oscilatório (W_o), revelam uma clara predominância da amostra B(Li) em termos de dissipação de energia após o condicionamento prévio em modo rotacional. A amostra A(Ca) apresenta valores muito inferiores, o que sugere uma menor capacidade de armazenar energia após as condições de corte em regime rotacional.

Além disso, a massa A(Ca) mantém estáveis os valores de W_o mesmo após condicionamento prévio em modo rotacional, indícios de uma estrutura com maior capacidade de resposta viscoelástica. Por outro lado, a massa B(Li) parece sofrer uma influência mais significativa, o que é compatível com sua estabilidade mecânica inferior observada em parâmetros estudados.

Como seria expectável um maior W_R na fase de condicionamento prévio em modo rotacional induz um menor W_o na etapa oscilatória.

De seguida, são apresentados os resultados experimentais de R_E para ambas as amostras sob diferentes taxas de corte aplicadas na etapa de condicionamento prévio em modo rotacional, com a finalidade de comparar a resistência estrutural relativa das massas estudadas.

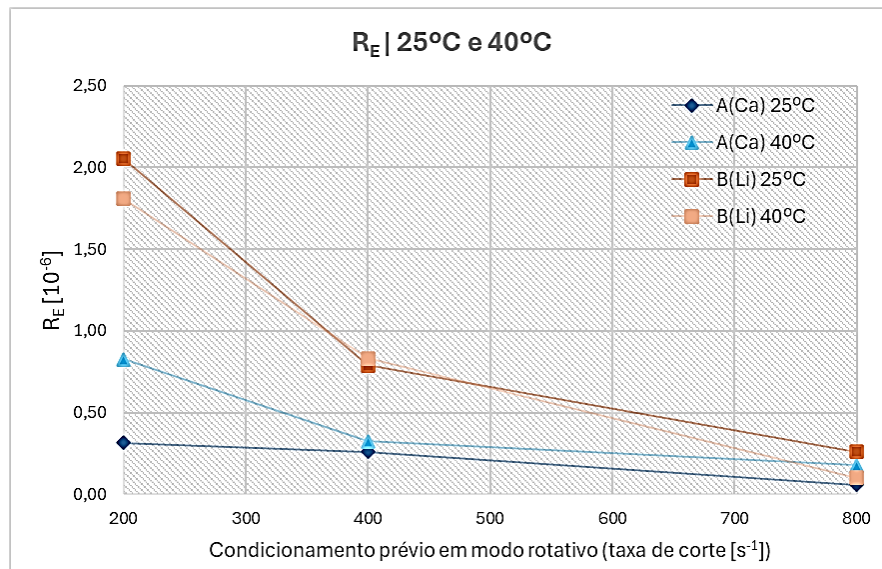


Figura 39: R_E referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

A Figura 39 mostra a evolução R_E em função da taxa de corte aplicada no condicionamento prévio em modo rotacional a 25°C e 40 °C. Em todas as condições diminui à medida que $\dot{\gamma}$ aumenta, indicando uma maior degradação estrutural com esforços de corte elevados.

A massa B(Li) apresenta valores de R_E sistematicamente mais altos do que a massa A(Ca) em todas as condições ensaiadas, o que indica uma maior resistência à degradação mecânica e preservação da estrutura viscoelástica após os esforços de corte. Contudo apresenta uma queda acentuada de R_E com o condicionamento prévio em modo rotacional com taxas de corte mais elevadas. Nos ensaios realizados em modo rotacional e para taxa de corte de 800 s⁻¹, a massa B(Li) apresentou um comportamento irregular comparado com o comportamento demonstrado em ensaios com outras condições.

Resultados e Discussão

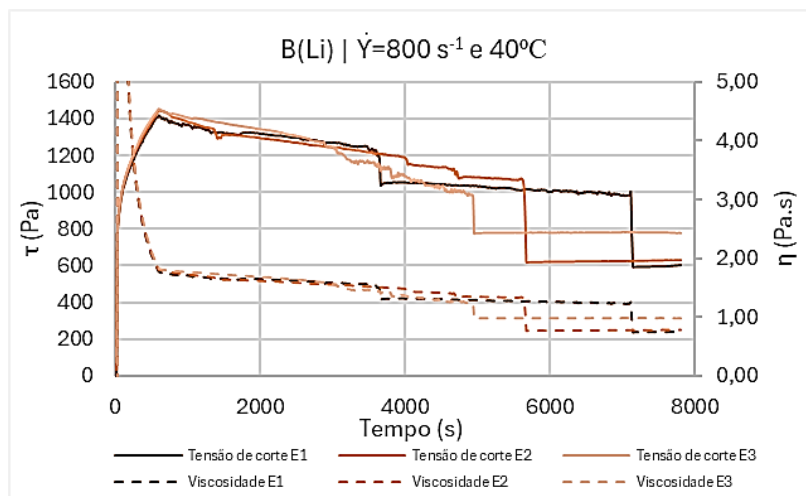


Figura 40: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo à massa B(Li), obtidas no ensaio em modo rotacional a $\dot{\gamma}$ de 800 s^{-1} e temperatura de 40°C

Como pode ser verificado na Figura 40 durante o decorrer da etapa em taxa de corte constante verifica-se uma queda abrupta da tensão de corte, contrariamente ao comportamento apresentado até então com um decréscimo gradual da tensão de corte ao longo do tempo. A viscosidade dinâmica refletiu este mesmo comportamento, com valores iniciais mais elevados que diminuíram ao longo do tempo. Este comportamento sugere a hipótese de ocorrência de degradação da estrutura interna da massa lubrificante, sugerindo que a mesma apresente uma perda de consistência e resistência significativa quando sujeita a esforços de corte.

Por forma a tentar descartar um possível efeito de escorregamento da massa lubrificante nas paredes do sistema de medição (interface entre massa/cone ou massa/placa), e reforçar a ocorrência de uma hipotética degradação da estrutura da massa, sobre a mesma amostra de massa, foi realizado o ensaio segundo o Método II com uma ligeira redução na duração da fase II.4 ($\dot{\gamma}$ constante). Na Figura 41 encontra-se o resultado desta repetição.

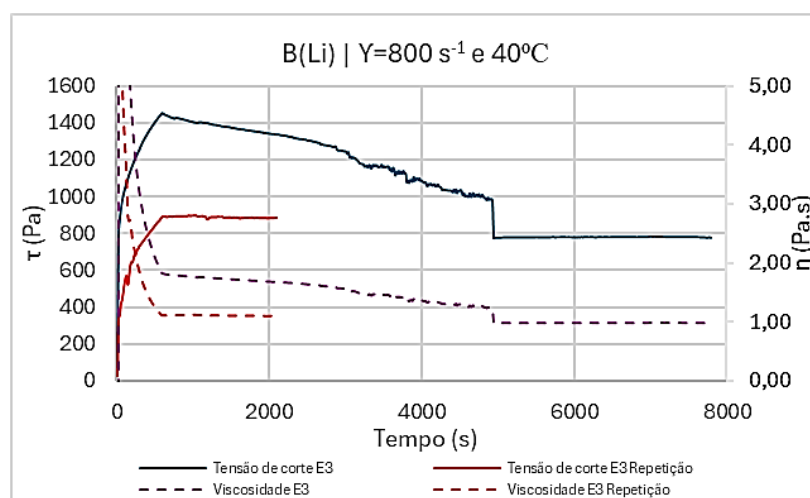


Figura 41: Tensão de corte e viscosidade dinâmica em função do tempo, relativo à massa B(Li), obtidas no ensaio em modo rotacional a $\dot{\gamma}$ de 800 s^{-1} , temperatura de 40°C sob amostra já ensaiada

O comportamento da massa no ensaio de repetição sugere que a massa B(Li) efetivamente poderá ter sofrido alguma degradação da sua estrutura. No ensaio de repetição, a rede estrutural do espessante não se recompõe, resultando em menor tensão de corte e uma viscosidade dinâmica reduzida logo nos instantes iniciais do ensaio. Este comportamento e a correspondência a uma possível degradação estrutural da massa B(Li) carece de um estudo mais aprofundado.

4.3.3. Influência da temperatura no comportamento energético

A análise conjunta das Figura 42 e Figura 43 permite uma interpretação mais aprofundada da energia armazenada e dissipada em função da taxa de corte e da temperatura.

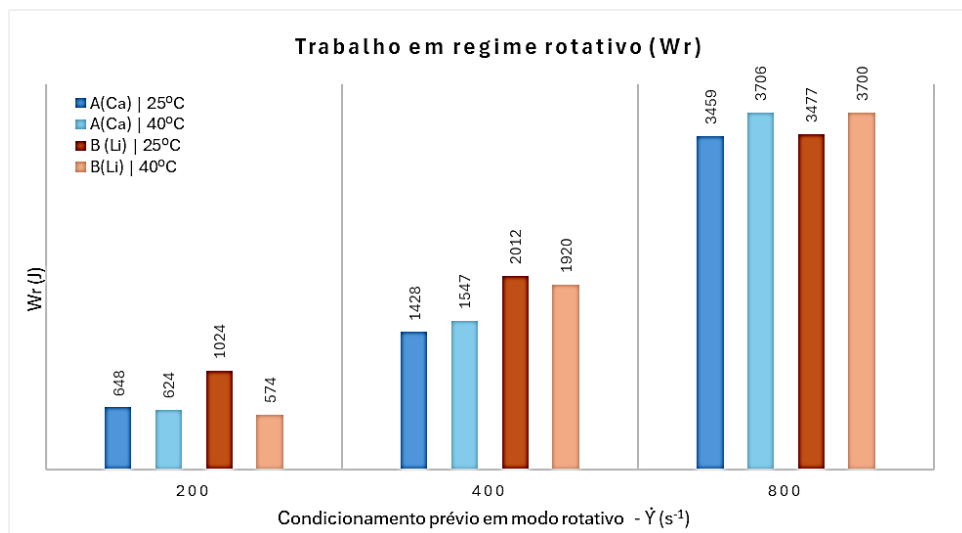


Figura 42: W_R referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

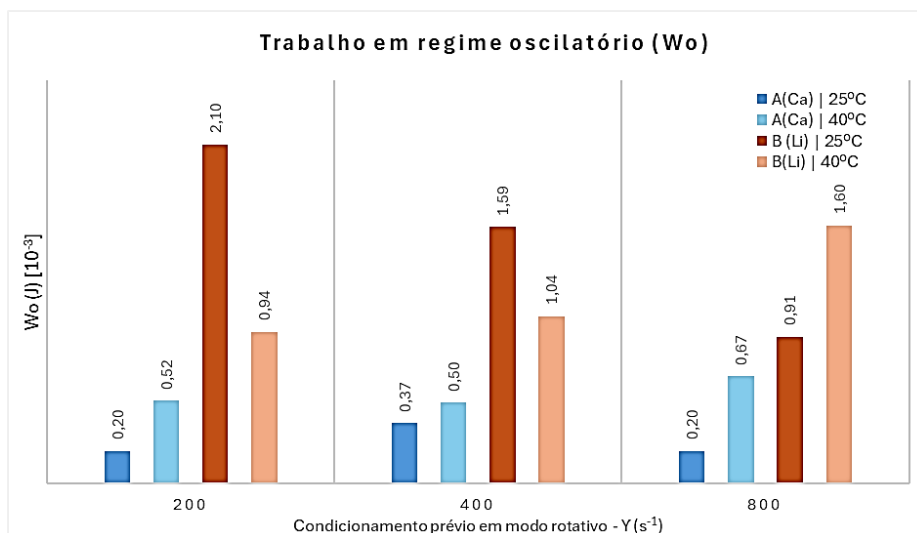


Figura 43: W_o referente às amostras A(Ca) e B(Li) a $\dot{\gamma}$ de 200/400/800 s⁻¹ a 25°C e 40°C

Resultados e Discussão

De modo geral, observa-se que o aumento da temperatura resulta numa redução dos valores de W_R . Este comportamento é mais evidente para a amostra B(Li) onde a redução de energia sugere uma maior sensibilidade térmica da estrutura espessante. Já a amostra A(Ca) apresenta uma redução menos pronunciada com o aumento da temperatura, apontando para uma maior estabilidade térmica.

No que se refere a W_o , a influência da temperatura também é notável. Novamente, a massa B(Li) mostra uma redução significativa a 40°C, o que evidencia uma perda mais acentuada da capacidade de recuperação elástica da estrutura. Em contraste, a massa A(Ca) mantém valores praticamente constantes, o que reforça a sua estabilidade térmica estrutural.

Estes resultados demonstram que a temperatura atua como um fator determinante na estabilidade mecânica das massas, afetando de forma distinta cada tipo de espessante.

Relativamente a R_E (Figura 39) o aumento da temperatura provoca uma redução na massa B(Li), reforçando os resultados anteriores acerca da estabilidade estrutural à temperatura. A mesma concordância verifica a amostra A(Ca), já que a temperaturas superiores mantêm estável os valores de R_E indicando uma estabilidade térmica superior.

5. Conclusão

Após a realização dos ensaios experimentais e da análise detalhada dos resultados obtidos ao longo deste estudo, importa agora sistematizar os principais outputs deste trabalho. A secção seguinte apresenta as conclusões finais, que sintetizam os dados mais relevantes no âmbito da caracterização reológica das massas lubrificantes estudadas, destacando as implicações práticas e científicas dos resultados. Posteriormente, são discutidas as principais limitações do estudo, reconhecendo os seus constrangimentos metodológicos e propondo linhas de investigação futura que poderão complementar, aprofundar ou expandir os conhecimentos aqui adquiridos.

5.1. Conclusões finais

Este estudo teve como objetivo principal a caracterização reológica de duas massas lubrificantes industriais com espessantes distintos: sulfonato de cálcio e complexo de lítio. Este estudo procurou estudar como os diferentes espessantes destas massas influenciam o seu comportamento sob diferentes condições de operação.

Com base nos resultados obtidos verifica-se que a massa lubrificante à base de sulfonato de cálcio, A(Ca), apresenta um comportamento mais estável e robusto, com menor sensibilidade à variação da temperatura e taxa de corte. A sua estrutura confere-lhe uma maior resistência à degradação reológica e permite manter níveis adequados de viscosidade e tensão de cedência, mesmo sob esforço prolongado.

Por outro lado, a massa com espessante de complexo de lítio revelou um bom desempenho em condições moderadas, destacando-se pela sua rigidez inicial e resposta eficiente à aplicação de carga. No entanto, a análise demonstrou uma instabilidade face ao aumento da temperatura, reduzindo significativamente as suas propriedades viscoelásticas.

A aplicação de modelos reológicos, como o de *Herschel-Bulkley*, permitiu identificar o comportamento não-newtoniano em ambas as massas, caracterizado por uma relação não linear entre a tensão de corte e a taxa de corte e fenómenos de *shear-thinning*.

A análise em regime oscilatório evidenciou diferenças claras entre os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), com a massa A(Ca) a demonstrar uma dominância elástica mais pronunciada, o que traduz uma maior capacidade de armazenar energia e resistir à deformação.

Conclusão

Além disso, a avaliação energética do comportamento reológico confirmou a superioridade da massa com espessante de sulfonato de cálcio em termos de eficiência energética, apresentando menor dissipação de energia e maior estabilidade estrutural em diferentes regimes de ensaio. Nos ensaios rotacionais, esta massa manteve valores consistentes W_R , refletindo uma resposta mais estável à aplicação da taxa de corte. Em regime oscilatório, demonstrou menor variação de W_O após o condicionamento, indicando uma estrutura com maior capacidade de recuperação elástica. Estes resultados são ainda sustentados pelos valores de R_E que permaneceram praticamente inalterados, reforçando a sua resistência superior à degradação mecânica e térmica.

De forma geral, conclui-se que a escolha do espessante tem um impacto significativo no comportamento reológico, energético e funcional da massa lubrificante. A massa A(Ca) mostrou ser mais adequada para condições severas de funcionamento, enquanto a massa B(Li), embora eficaz em contextos convencionais, revela limitações importantes em ambientes mais exigentes.

5.2. Limitações e trabalhos futuros

Embora o presente estudo tenha fornecido contributos significativos para a compreensão do comportamento reológico de massas lubrificantes, existem limitações que condicionam a generalização dos resultados obtidos e que abrem oportunidades para trabalhos futuros mais amplos e detalhados.

Uma das principais limitações deste estudo prende-se com o número reduzido de massas avaliadas, quer em termos de tipo de espessante, quer em termos de diferentes concentrações. Seria um input favorável a análise de uma maior diversidade de formulações, com variações nos óleos base (mineral vs. sintético, diferentes viscosidades de óleo base), proporções de aditivos e espessantes que permitiria uma análise mais abrangente das variáveis que influenciam o comportamento reológico das massas lubrificantes.

Outra limitação importante relaciona-se com as condições controladas de ensaio em ambiente laboratorial, que não reproduzem fielmente os ambientes reais de aplicação industrial. Ensaio em condições reais ou simuladas, por exemplo, em montagens mecânicas incluindo rolamentos ou outros sistemas que possam simular as condições reais de utilização iria permitir a validação dos resultados obtidos neste estudo e possivelmente ajustar modelos de previsão baseados em ensaios à escala laboratorial.

Além disso, o estudo não contemplou o envelhecimento a longo prazo das massas, nem a análise da estabilidade reológica após múltiplos ciclos térmicos e/ou mecânicos. Ensaio mais prolongados e em condições mais severas poderão fornecer informações mais aproximadas às condições reais de operação.

Do ponto de vista metodológico, poderão ser incorporadas técnicas complementares de caracterização e acompanhamento dos mecanismos de degradação, como Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Microscopia de Força Atómica (AFM) entre outras.

Conclusão

Para trabalhos futuros, poderá abordar-se a exploração de massas lubrificantes com outros tipos de espessantes, quer para avaliar a viabilidade de formulações com maior sustentabilidade ambiental.

Em suma, este estudo permitiu uma melhor compreensão sobre a resposta reológica das massas à base de espessantes de sulfonato de cálcio e complexo de lítio.

Conclusão

Referências

- [1] G. Maia da Costa, “Efeito do Espessante e da Viscosidade na Lubrificação com massa,” Porto, Jul. 2021.
- [2] D. Emanuel and P. Gonçalves, “Polymer Greases: Film Thickness, Friction and Thermal Degradation,” 2016.
- [3] N. De Laurentis, A. Kadiric, P. Lugt, and P. Cann, “The influence of bearing grease composition on friction in rolling/sliding concentrated contacts,” *Tribol Int*, vol. 94, pp. 624–632, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2015.10.012.
- [4] P. M. Lugt, “A review on grease lubrication in rolling bearings,” 2009. doi: 10.1080/10402000802687940.
- [5] L. Ahme, E. Kuhn, and M. Á. Delgado, “An approach of the internal friction-dependent temperature changes for conventional and pure biogenic lubricating greases,” *Friction*, vol. 12, no. 4, pp. 780–795, Apr. 2024, doi: 10.1007/s40544-023-0818-7.
- [6] T. Cousseau, “Análise comparativa do comportamento de massas lubrificantes num rolamento axial de esferas,” 2009.
- [7] T. Cousseau, B. M. Graça, A. V. Campos, and J. H. O. Seabra, “Influence of grease rheology on thrust ball bearings friction torque,” *Tribol Int*, vol. 46, no. 1, pp. 106–113, 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2011.06.010.
- [8] Y. Zhou, “On the mechanical ageing of lubricating greases.”
- [9] L. Ahme, E. Kuhn, and M. Á. Delgado Canto, “Experimental Study on the Expended Energy on Structural Degradation of Lubricating Greases,” *Tribol Lett*, vol. 70, no. 3, Sep. 2022, doi: 10.1007/s11249-022-01622-2.
- [10] D. Gonçalves *et al.*, “Formulation, rheology and thermal aging of polymer greases - Part II: Influence of the co-thickener content,” *Tribol Int*, vol. 87, pp. 171–177, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2015.01.012.
- [11] T. Lubrecht and C. H. Venner, “Grease lubrication of rolling element bearings-A model future ?,” 2000. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/281802267>
- [12] L. Ahme, E. Kuhn, and M. Á. Delgado Canto, “Experimental Study on the Expended Energy on Structural Degradation of Lubricating Greases,” *Tribol Lett*, vol. 70, no. 3, Sep. 2022, doi: 10.1007/s11249-022-01622-2.
- [13] T. Cousseau, “Grease Lubrication: Formulation Effects on Tribological Performance,” in *Tribology of Machine Elements - Fundamentals and Applications*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.101549.
- [14] Pizzani Lubrificantes, “As vantagens das graxas de complexo sulfonato de cálcio,” Lub Blog.
- [15] Italux, “As vantagens das graxas de complexo sulfonato de cálcio,” Blog.
- [16] G. Ren, C. Zhou, S. Wang, X. Fan, Y. Han, and G. Jin, “Improving the rheological and tribological properties of lithium complex grease via complexing agent,” *Tribol Int*, vol. 175, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.triboint.2022.107826.

Referências

- [17] Emily Greenfield, “Impacto ambiental da mineração de lítio: uma visão geral,” SIGMAEARTH. Conservação, Avaliação de Impacto Ambiental.
- [18] L. Biazon, B. P. Ferrer, A. Toro, and T. Cousseau, “Correlations between rail grease formulation and friction, wear and RCF of a wheel/rail tribological pair,” *Tribol Int*, vol. 153, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106566.
- [19] UNOTEC, “Escolhendo uma graxa multiuso: Complexo de Lítio ou Sulfonato de Cálcio?,” *Machinery Lubrication*, Jan. 04, 2016.
- [20] ASTM, “ASTM D4950 - 14,” 2014.
- [21] DIN, “DIN 51825:2004 ‘Type K lubricating greases,’” Jun. 2004.
- [22] ASTM, “ISO 6743-9:2003 ‘Lubricants, industrial oils and related products (class L) - Classification - Part 9: Family X (Greases),’” 2003.
- [23] Thomas G. Mezger, *Reologia Aplicada*, 2nd ed. Austria: Anton Paar GmbH, 2020.
- [24] Alexandre Gonçalves dos Santos de Santiago Sottomayor, “Texto integral,” Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2002.
- [25] M. A. Delgado, S. Secouard, C. Valencia, and J. M. Franco, “On the steady-state flow and yielding behaviour of lubricating greases,” *Fluids*, vol. 4, no. 1, Mar. 2019, doi: 10.3390/fluids4010006.
- [26] H. A. Barnes, “Thixotropy a review,” 1997.
- [27] A. R. Lansdown, *ubrication and Lubricant Selection: A Practical Guide*, 3rd ed. Michigan: ASME, 2004.
- [28] T. G. . Mezger, *The Rheology Handbook : 4th Edition*. Vincentz Network, 2014.
- [29] A. P. Acosta, K. T. Barbosa, A. A. X. Silva, J. A. Cruz, and A. B. Aramburu, “Tensão limite de escoamento: uma visão cronológica,” in *Engenharias Mecânica e Industrial: tecnologias e tendências em pesquisa*, Editora Científica Digital, 2022, pp. 187–202. doi: 10.37885/221111018.
- [30] G. Chambon, A. Ghemmour, and M. Naaim, “Experimental investigation of viscoplastic free-surface flows in a steady uniform regime,” *J Fluid Mech*, vol. 754, pp. 332–364, Sep. 2014, doi: 10.1017/jfm.2014.378.
- [31] M. M. Cross, “Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids,” *Rheol. Acta*, vol. 18, pp. 609–614, 1979.
- [32] G. Cornélio and F. Marciano, “A importância da lubrificação em motores de combustão interna.”
- [33] ISO, “ISO 2431:2019 ‘Paints and varnishes — Determination of flow time by use of flow cups,’” 2019.
- [34] ASTM, “ASTM D1200:10 ‘Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup,’” 2018.
- [35] Leif Ahme, “Tribological Investigation of the Structural Degradation of Lubricating Greases from an Energy Point of View,” 2024.
- [36] K. P. Menard and N. R. Menard, “Dynamic Mechanical Analysis; Third Edition.”
- [37] C. Roman, C. Valencia, and J. M. Franco, “AFM and SEM Assessment of Lubricating Grease Microstructures: Influence of Sample Preparation Protocol, Frictional Working Conditions and Composition,” *Tribol Lett*, vol. 63, no. 2, Aug. 2016, doi: 10.1007/s11249-016-0710-y.
- [38] Scott Bair, *High Pressure Rheology for Quantitative Elastohydrodynamics*, 1st ed. 2007.
- [39] ASTM, “ASTM D217-17 ‘Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease,’” 2017, [Online]. Available: <https://www.doc88.com/p-1803537085213.html>
- [40] ASTM, “ASTM 1831-11 ‘Standard Test Method for Roll Stability of Lubrication Grease,’” 2011, [Online]. Available: <https://www.doc88.com/p-68773774120139.html>

Referências

- [41] Y. Zhou, R. Bosman, and P. M. Lugt, "A Master Curve for the Shear Degradation of Lubricating Greases with a Fibrous Structure," *Tribology Transactions*, vol. 62, no. 1, pp. 78–87, Jan. 2019, doi: 10.1080/10402004.2018.1496304.
- [42] A. Gurt and M. M. Khonsari, "Testing grease consistency," *Lubricants*, vol. 9, no. 2, pp. 1–16, Feb. 2021, doi: 10.3390/lubricants9020014.
- [43] M. M. Khonsari, K. P. Lijesh, R. A. Miller, and R. Shah, "Evaluating grease degradation through contact angle approach," *Lubricants*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2021, doi: 10.3390/lubricants9010011.
- [44] Y. Zhou, R. Bosman, and P. M. Lugt, "A Master Curve for the Shear Degradation of Lubricating Greases with a Fibrous Structure," *Tribology Transactions*, vol. 62, no. 1, pp. 78–87, Jan. 2019, doi: 10.1080/10402004.2018.1496304.
- [45] F. Cyriac, P. M. Lugt, and R. Bosman, "On a New Method to Determine the Yield Stress in Lubricating Grease," *Tribology Transactions*, vol. 58, no. 6, pp. 1021–1030, Nov. 2015, doi: 10.1080/10402004.2015.1035414.

Referências

Declaração de Integridade

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

NOME: FELISBELA MARISA FERREIRA ANDRADE SANTOS

ISEP, Porto, 13 de Junho de 2025

Apêndice A – Resultados Experimentais A(Ca)

Apêndice A

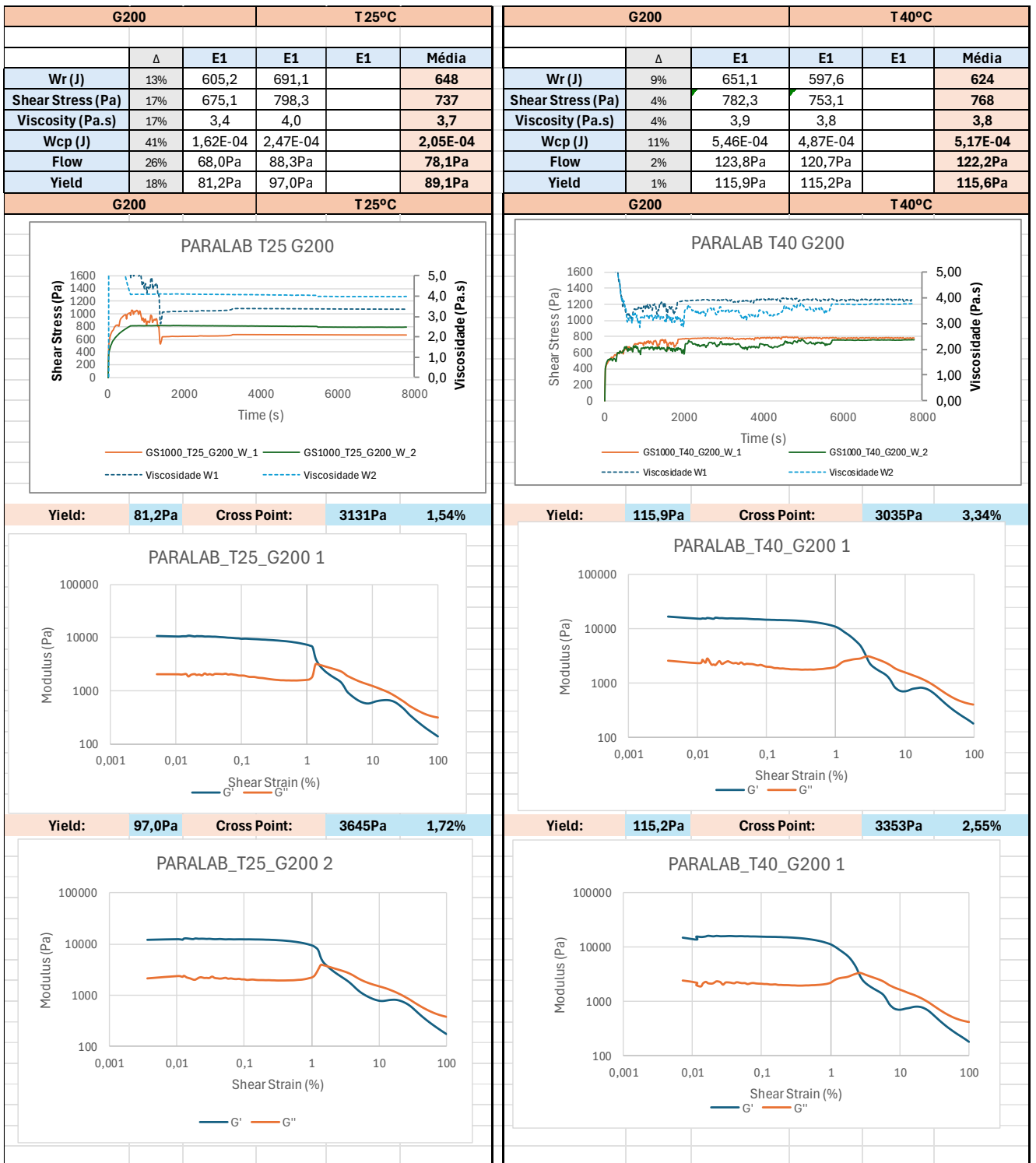


Figura 44 : Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 200 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Apêndice A

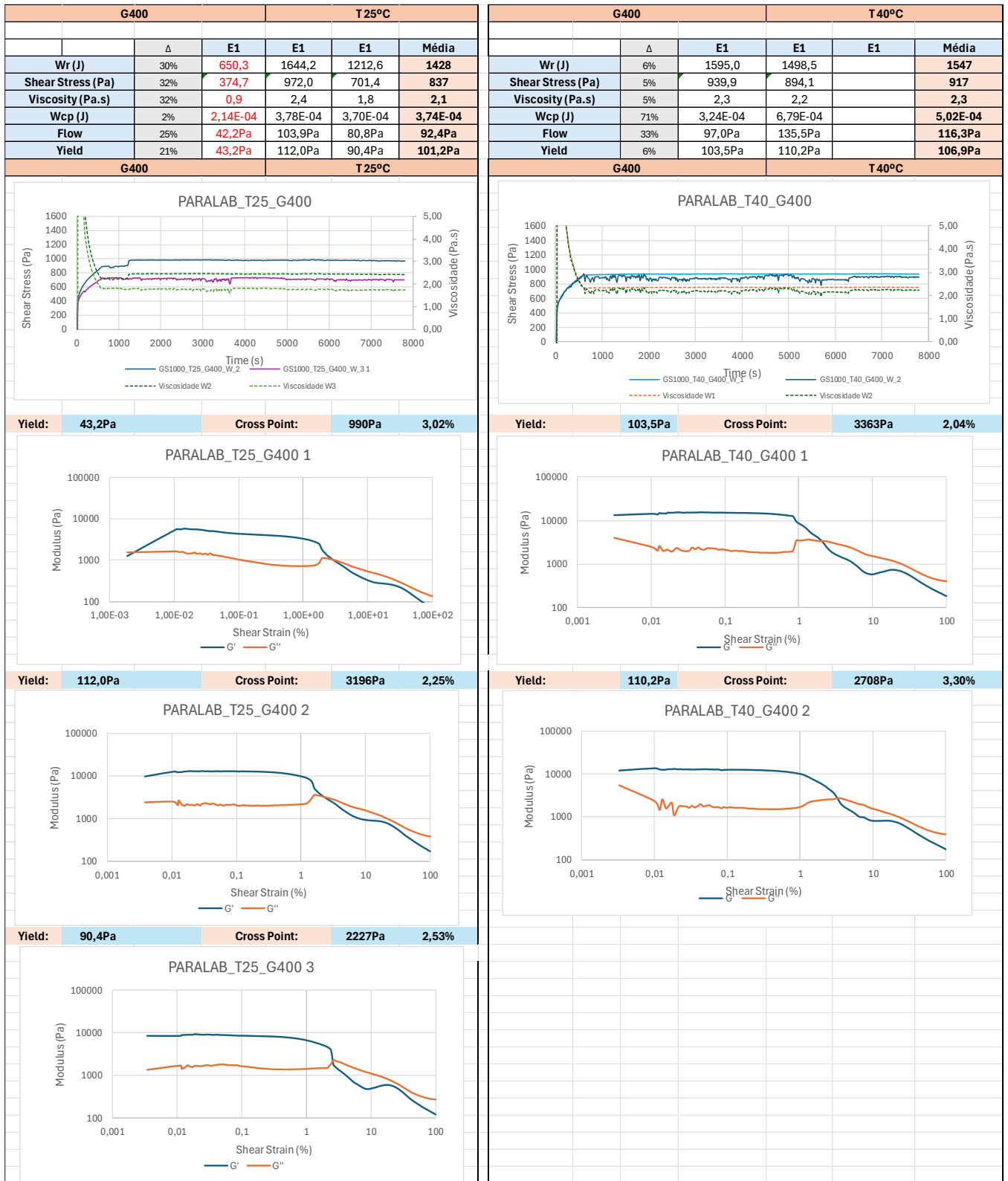


Figura 45: Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 400 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Apêndice A

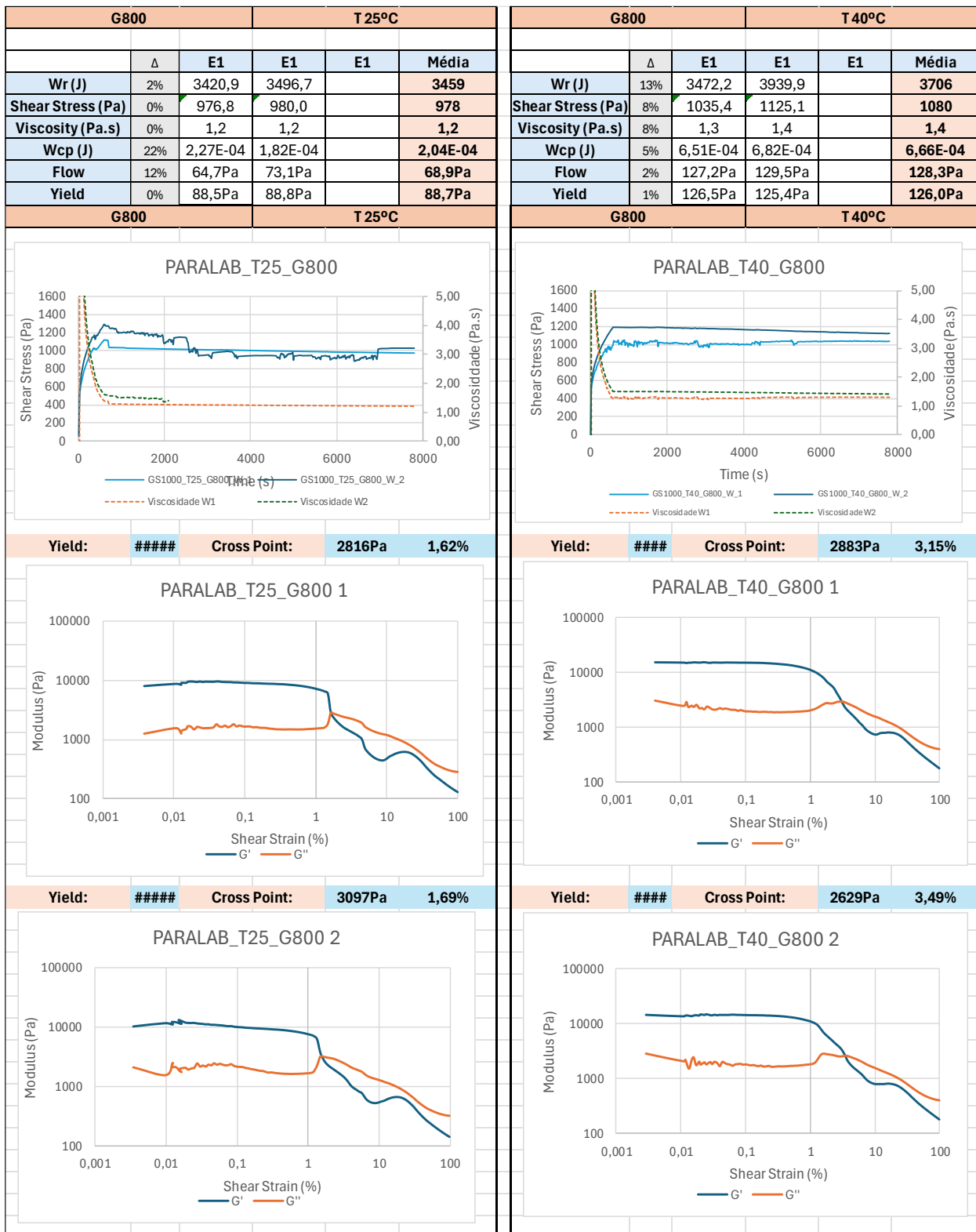


Figura 46: Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 800 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Apêndice B – Resultados Experimentais B(Li)

Apêndice B

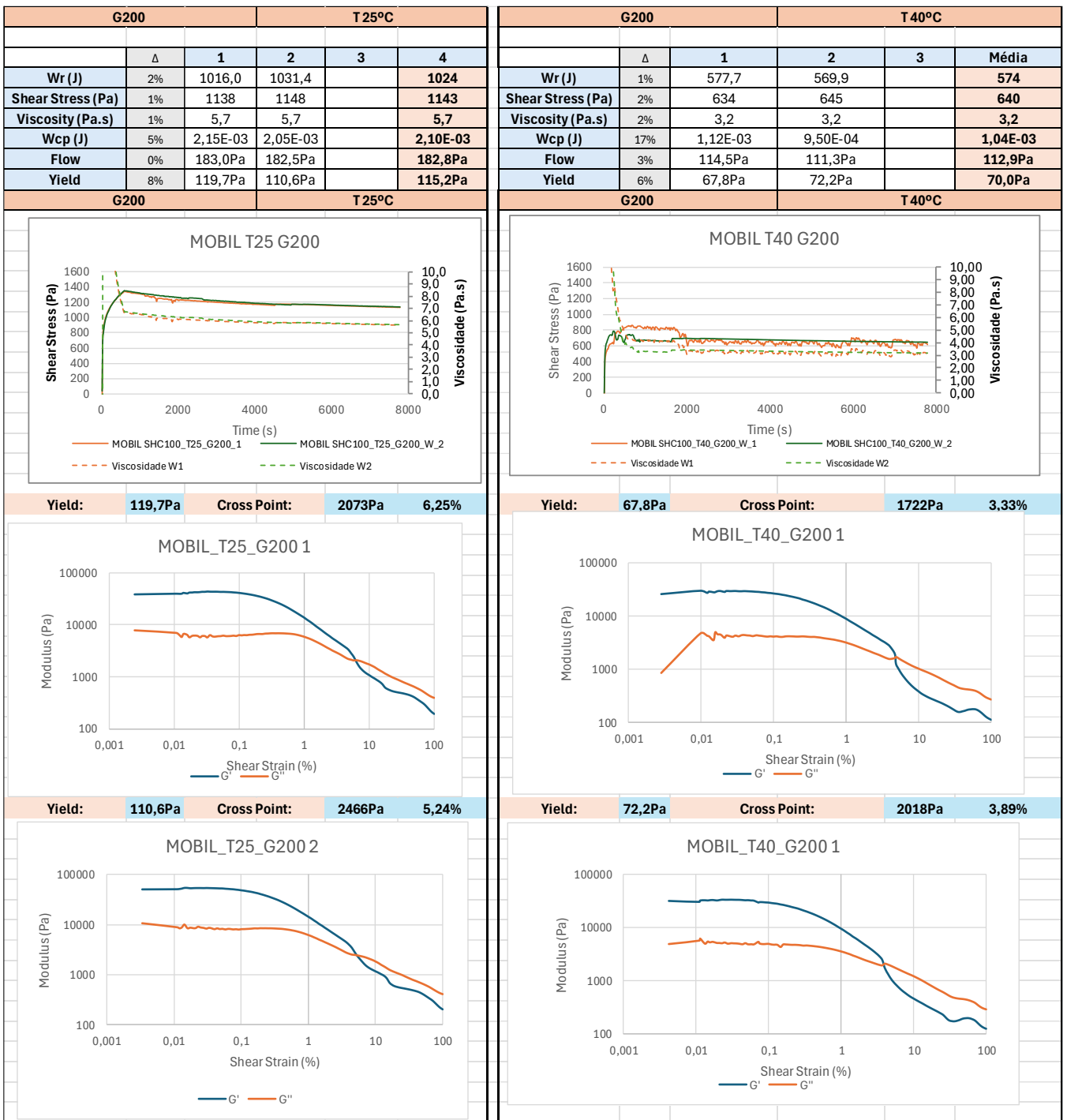


Figura 47: Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 200 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Apêndice B

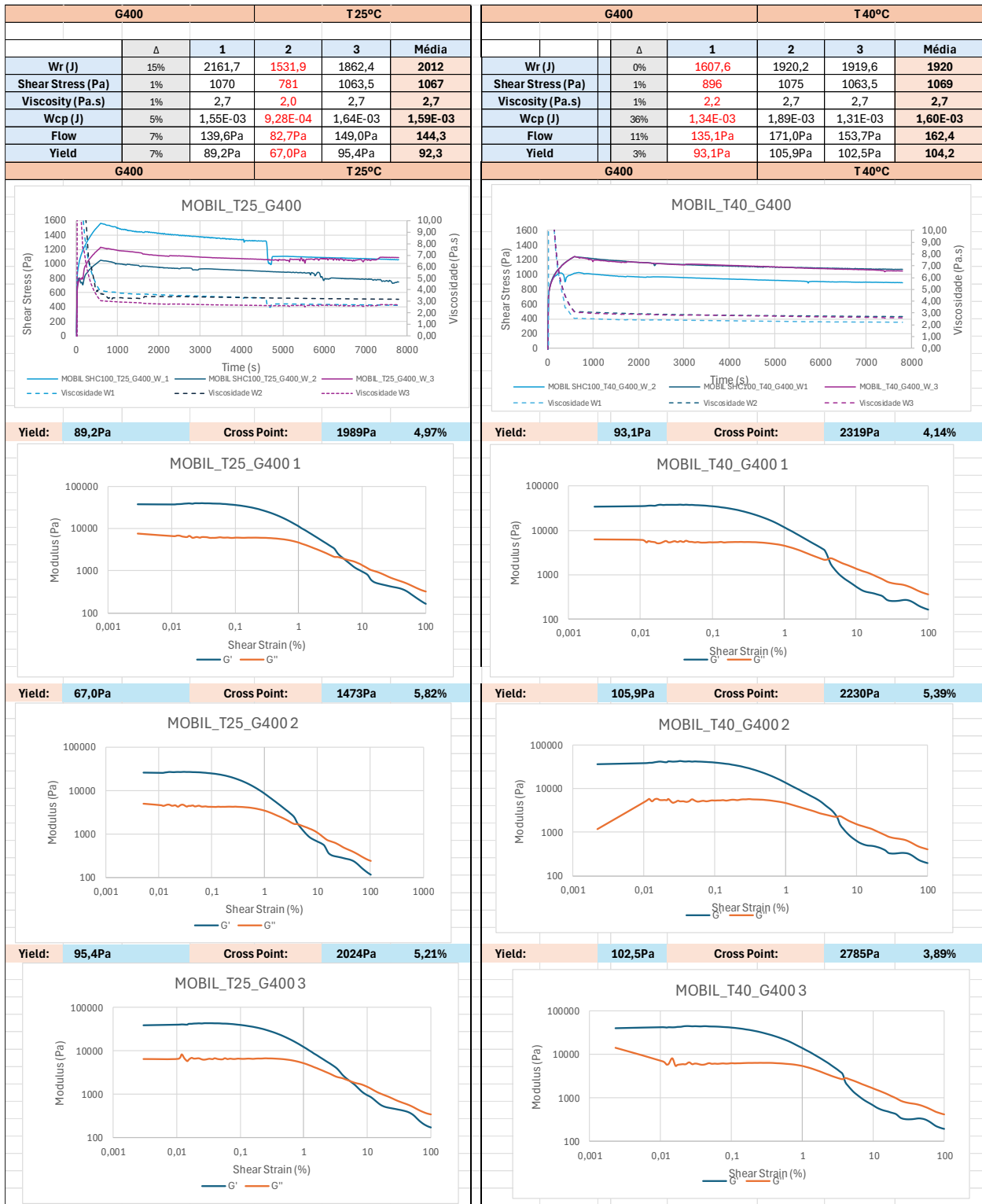


Figura 48: Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 400 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Apêndice B

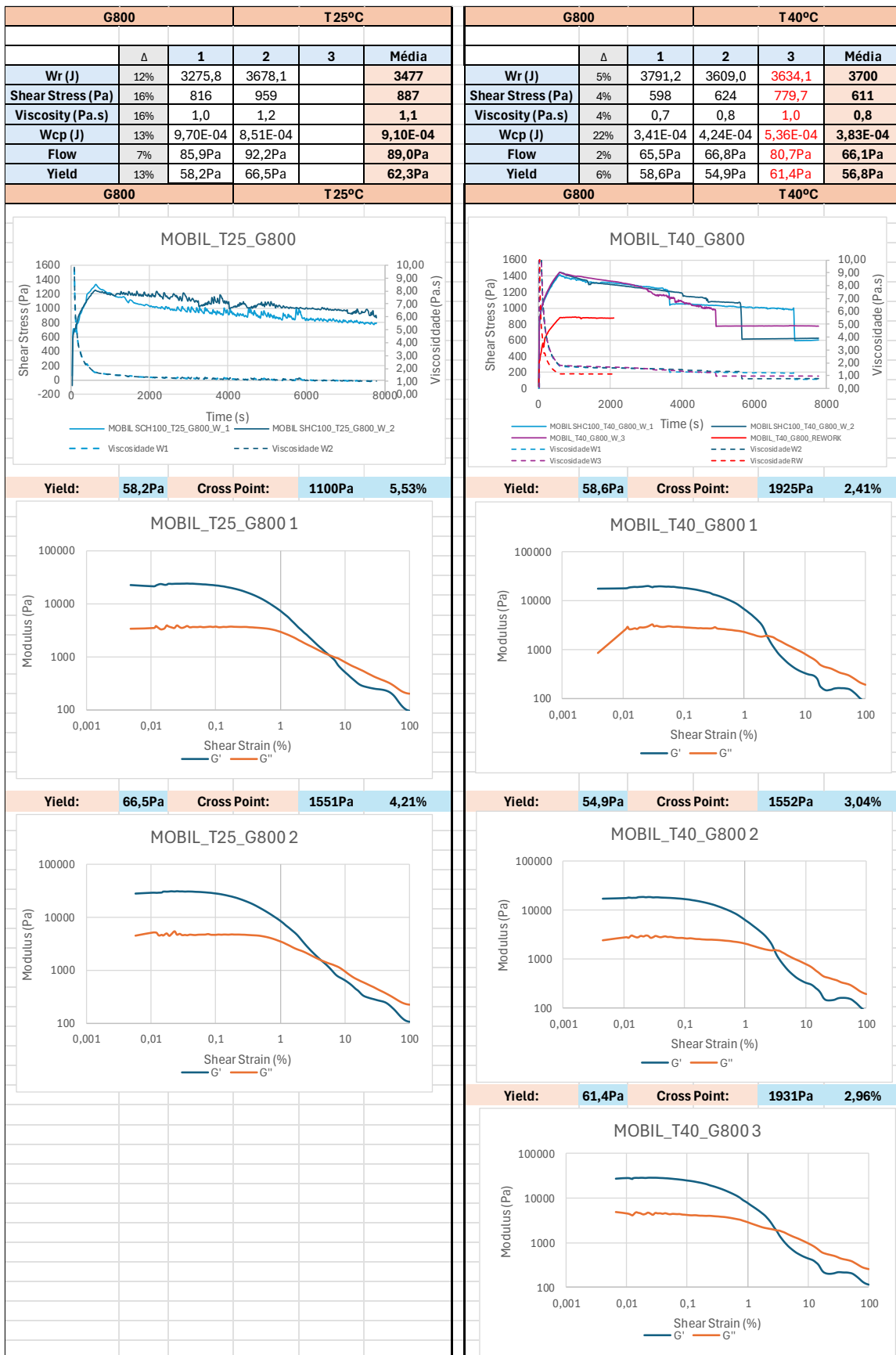


Figura 49: Resultados experimentais | $\dot{\gamma} = 800 \text{ S}^{-1}$ à temperatura de 25°C e 40°C

Anexo A – Ficha Técnica | Massa A(Ca)

GS-1000

100% synthetic dielectric grease

Description

The GS-1000 super multi-purpose synthetic grease with ANTIFRICTION TREATMENT is the best multi-purpose grease on the market. Its fast-acting, more durable and better overall formula outperforms all other multi-purpose greases.

Characteristics and Benefits

The GS-1000 unique formulation includes such elements as:

- Synthetic oil base
- Overbased calcium sulfonate complex
- PROLAB's ANTIFRICTION TREATMENT

Its exclusive PROLAB formula brings the GS-1000 super multi-purpose synthetic grease to an exceptional level of performance: it reduces friction, protects against rust and corrosion, provides load resistance as well as superior mechanical stability (superior shear stability properties) and excellent moisture resistance.

Even though the GS-1000 multi-purpose synthetic grease is classified as NLGI 2, it has pumpability characteristics similar to those of NLGI 0 grade: it is best suited for high rotational speeds (between 3000 and 10 000 rpm).

The GS-1000 multi-purpose synthetic grease is both polyvalent and economical: it encompasses three NLGI grades, thus allowing for reduced grease inventories and less frequent lubricating jobs and, consequently, less energy and grease consumption.

The GS-1000 multi-purpose synthetic grease is practical and safe to use: it has a dielectric constant of 7000 volts. It is offered in a variety of sizes, including in a spray format for hard-to-reach areas.

Types of Application

The GS-1000 is a must for every type of business, no matter what the size or the nature of the operations as well as for the workshop, car and home.

Directions for Use

Use the GS-1000, making sure to always follow the manufacturer's recommendations for the equipment piece.

Aerosol Application:

Shake the container for a few seconds. Apply the GS-1000 for a maximum duration of 3 seconds.
Repeat the process as necessary.

Warning

Whenever performing a grease change, make sure to validate the compatibility of the various greases used (refer to [PROLAB's grease compatibility chart](#)).

Keep away from flames, such as pilot light, and any object that sparks, such as an electric motor. Store away from heat.

Dielectric properties: Apply GS-1000 on dry and clean parts. Any contamination will void the dielectric properties and safe use of the product.

Available Sizes

415 g, 500 g, 17 kg, 55 kg, 180 kg
Spray format: 350 g

Product Code


288

| Characteristics | ASTM test | Typical Values |
|---------------------------|-----------|----------------|
| Appearance | | Beige |
| N.L.G.I. Grade | | 2 |
| Viscosity at 40°C | D445 | 46 cSt |
| Viscosity at 100°C | D445 | 8 cSt |
| Viscosity Index | D2270 | 145 |
| Dropping Point | D2265 | 300°C |
| Oil Separation at 25°C | D1742 | 0,1% |
| Consistency 60 X | D217 | 280 (1/10mm) |
| Shear Stability 100,000 X | D217 | 2,3% |

| | | |
|---|-------|-----------|
| Shear Stability 10,000 X(50/50 with wate) | D217 | 9,5% |
| Roll Stability | D1831 | 3,7% |
| Wheel Bearing Leakage | D4290 | 4g |
| Oxidation Resistance (Low Pressure) 1000h | D942 | 6 psi |
| Bearing Life | D3527 | 180 hrs |
| 4-Ball Wear (75°C, 40 kg, 1200 t/m, 1h) | D2266 | 0,43 mm |
| Load Wear Index | D2596 | 63 |
| Weld Load | D2596 | 500 kg |
| Timken OK Load | D2509 | 30 kg |
| Rust Preventative | D1743 | Pass |
| Water Spray Resistance at 79°C | D1264 | 2% |
| Corrosion - Copper Strip | D130 | 1b |
| Dielectric Breakdown | D877 | 7 Kv |
| Salt Fog (1 mil d.f.t.) | B117 | >300 hrs. |
| Oil Separation (100°C, 30 hrs.) | D6184 | 4,4% |
| Pumpability | | |
| -18°C (0°F) | | 88 gr/min |
| -23°C (-10°F) | | 56 gr/min |
| -29°C (-20°F) | | 29 gr/min |
| -34°C (-30°F) | | 14 gr/min |

ENSURE YOU HAVE THE MOST UP-TO-DATE INFORMATION BY REGULARLY VISITING THE PRODUCT PAGE ON OUR WEBSITE TO ACCESS THE LATEST VERSION OF THIS TECHNICAL DATA SHEET.

©Prolab - Aug 2023

WWW.PROLAB-TECHNOLOGIES.COM 1-800-795-2777  4531, RUE INDUSTRIELLE, THETFORD MINES, QC, CA G6H 2J1

Anexo B – Ficha Técnica | Massa B(Li)



Mobil™ Aviation Grease SHC™ 100

ExxonMobil Aviation, Portugal

Massa Lubrificante para Aviação Sintética

Descrição do Produto

A massa lubrificante para aviação Mobil SHC 100 é uma massa sintética de desempenho superior que combina as características exclusivas de um fluido sintético à base de polialfaolefina (PAO) com as de um sabão espessante complexo de lítio de alta qualidade. O sistema de espessante assegura um elevado ponto de gota, uma excelente resistência à lavagem pela água e uma estabilidade estrutural muito elevada. As avançadas características físicas do óleo base sintético, combinadas com aditivos especiais, asseguram uma superior protecção contra o desgaste, a oxidação, a corrosão e a degradação a elevadas temperaturas. A ausência de ceras no óleo base sintético permite um excelente comportamento de circulação/bombagem a baixas temperaturas e reduzidos binários de arranque e funcionamento do equipamento. As propriedades de tracção do óleo base sintético são também superiores às dos óleos minerais, o que conduz a redução da temperatura nas zonas de contacto dos rolamentos. A massa lubrificante para aviação Mobil SHC 100 constitui a escolha ideal para os rolamentos das rodas das aeronaves.

Vantagens e Benefícios

Um factor primordial no desenvolvimento da massa para aviação Mobil SHC 100 é o relacionamento estreito entre os engenheiros de produção da ExxonMobil com os principais fabricantes de equipamento original (OEM), com vista a assegurar o desempenho excepcional do lubrificante em equipamento com características em contínuo desenvolvimento. Esta colaboração tornou possível a confirmação dos resultados dos ensaios realizados nos laboratórios da ExxonMobil, os quais demonstram o excepcional comportamento da massa lubrificante para aviação Mobil SHC 100, incluindo uma prolongada vida útil, uma maior protecção e vida útil dos rolamentos, ampla gama de temperaturas de aplicação e a capacidade potencial para uma melhor eficiência mecânica e uma maior poupança de energia.

Para combater a elevada exposição do óleo ao calor, os especialistas de formulação de produtos da ExxonMobil seleccionaram óleos base sintéticos exclusivos para a fabricação da massa Mobil SHC 100, devido ao seu excepcional potencial de resistência térmica e à oxidação. Um espessante complexo de lítio de características muito avançadas foi também desenvolvido para a fabricação desta massa, juntamente com outros aditivos para melhoramento de diversas outras características.

A massa lubrificante Mobil SHC 100 oferece as seguintes características e vantagens:

| Propriedades | Vantagens e Benefícios Potenciais |
|--|--|
| Óleo base de elevado índice de viscosidade (IV) totalmente isento de ceras | Amplas gamas de temperaturas de aplicação, com excelente protecção a altas temperaturas e reduzido binário de funcionamento, arranques mais fáceis a baixas temperaturas |
| Excepcional desempenho a altas e baixas temperaturas | Películas de fluido mais espessas, com excelente protecção antidesgaste das peças de equipamento que funcionam a altas temperaturas |
| Excelente protecção contra o desgaste, oxidação e corrosão | Menores tempos de paragem do equipamento e custos de manutenção, devido à menor substituição de peças do equipamento |
| Excelente estabilidade estrutural e resistência à oxidação | Longos intervalos de lubrificação e maior vida útil dos rolamentos |
| Baixo coeficiente de tracção | Potencial melhoramento da eficiência mecânica e menor consumo de energia |
| Excelente estabilidade estrutural na presença da água | Excelente retenção da massa nas peças em ambientes húmidos agressivos |
| Baixa volatilidade | Reduzida perda de óleo lubrificante |

Aplicações

A massa lubrificante para aviação Mobil SHC 100 é recomendada para aplicações aeronáuticas que necessitem de um lubrificante que possa desempenhar funções normais, mas muito para além das altas e baixas temperaturas e uma longa vida útil. É uma massa de classificação NLGI 2/ISO VG 100 com a resistência à bombagem a frio das principais massas NLGI 0 com óleo base mineral. Superior protecção a temperaturas de operação entre -54 °C (-65 °F) e 177 °C (350 °F).

A massa lubrificante Mobil SHC 100 é recomendada para aplicações com elevada velocidade e cargas pesadas, como rolamentos das rodas do trem de aterragem, assim como serviço de baixa velocidade e cargas pesadas, como rolamentos, patins e juntas do trem de aterragem.

28.02.2025

A massa lubrificante Mobil SHC 100 é aprovada para utilização nos rolamentos das rodas do trem de aterragem pelos principais construtores destes equipamentos.

Especificações e Aprovações

| Massa Lubrificante para Aviação Mobil SHC 100 | Aprovada para utilização como massa nos rolamentos das rodas do trem de aterragem |
|---|---|
| ABSC | X |
| Dunlop | X |
| Goodrich | X |
| Honeywell (anteriormente, AlliedSignal) | X |
| Safran Landing Systems (Messier-Bugatti) | X |
| Parker-Cleveland | X |

Características Típicas

| | Métodos de teste | Massa Lubrificante para Aviação Mobil SHC 100 (1) | Límite da especificação |
|---|------------------|---|-----------------------------|
| Gran NLGI | | 2 | |
| Tipo de sabão | | Complexo de lítio | |
| Estrutura | Visual | Macio; ligeiramente pegajosa ao tacto | |
| Cor | Visual | Vermelho | |
| Viscosidade do óleo base, cSt | ASTM D 445 | | |
| a 40 °C | | 100 | |
| a 100 °C | | 14,5 | |
| Penetração trabalhada @ 25 °C (77 °F), 60 ciclos, mm/10 | ASTM D 217 | 280 | 255 - 300 |
| Penetração trabalhada prolongada, 100 000 ciclos | FTM 313 | 305 | 350 máx. |
| Ponto de fluidez, °C (°F) | ASTM D 226 5 | 278 (532) | 246 (475) min |
| Corrosão de banda de cobre, 24 horas a 100 °C | ASTM D 404 8 | Aprovado | 1b máx. |
| Four-Ball Wear, diâm. Scar, mm | ASTM D 226 6 | 0,3 | 0,7 máx. |
| Ensaio de desgaste com dispositivo de 3 esferas, extrema pressão, carga de soldadura, kgf | ASTM D 259 6 | 250 | |
| Ensaio de desgaste com dispositivo de 4 esferas, extrema pressão, índice de desgaste sobre carga, kgf | ASTM D 259 6 | 40 | |
| Lavagem à água, % em peso | ASTM D 126 4 | | |
| 1 hora a 79 °C (175 °F) | | 7 | |
| 1 Hr at 41°C (105°F) | | 3 | 20 máx. |
| Protecção a corrosão, 48 horas a 125 °F - manchas de oxidação com 1 mm de diâmetro | ASTM D 174 3 | Aprovado | 0 em 2 em cada 3 rolamentos |
| Oxidação da bomba, perda de carga em psi | ASTM D 942 | | |

28.02.2025

| | Métodos de teste | Massa Lubrificante para Aviação Mobil SHC 100 (1) | Límite da especificação |
|---|------------------|---|-------------------------|
| 100 horas a 99 °C (210 °F) | | 3 | 12 máx. |
| 500 hr at 99°C (210°F) | | 5 | |
| separação do óleo, 30 horas a 177 °C, % em peso | ASTM D 618 4 | 8 | 10 máx. |
| Evaporação, 30 horas a 177 °C, % em peso | ASTM D 972 | 5 | |
| Contagem de sujeira, partículas/ml | FTM 3005 | | |
| 25-125 micrometros | | Aprovado | 1000, máx. |
| Superior a 125 micrometros | | Aprovado | 0 |
| (1) Os valores podem variar dentro de faixas modestas | | | |

Saúde e Segurança

Com base nas informações toxicológicas disponíveis, este produto não deverá provocar efeitos nocivos sobre a saúde, quando utilizado e manuseado correctamente. Informações sobre utilização, manuseio, saúde e segurança podem ser consultadas na Folha de dados de segurança do material (MSDS), disponível no distribuidor local ou na Internet em <http://www.exxonmobil.com/hbes>

O logótipo ExxonMobil, Mobil e SHC são marcas registadas da Exxon Mobil Corporation ou de uma das suas empresas subsidiárias.

04-2022

Exxon Mobil Corporation
22777 Springwoods Village Parkway
Spring TX 77389
<http://www.exxonmobil.com>

Devido a contínua investigação e desenvolvimento de produtos, a informação aqui contida poderá ser actualizada sem aviso prévio. As características típicas poderão variar ligeiramente. Alguns produtos podem não estar disponíveis localmente.

ExxonMobil

© Copyright 2000-2025 Exxon Mobil Corporation. All Rights Reserved