

Medidas de tensão interfacial de lubrificantes com maior adesão às superfícies metálicas

Interfacial tension measurements of lubricants with greater adhesion to metal surfaces

Mediciones de tensión interfacial de lubricantes con mayor adhesión a las superficies metálicas

Recebido: 08/08/2024 | Revisado: 03/09/2024 | Aceitado: 06/09/2024 | Publicado: 13/09/2024

Kauan de Oliveira Machado

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-2800-4398>
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil
E-mail: machadooliveirakauan@gmail.com

Lays Camila Matos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4979-1857>
Universidade Federal Rural da Amazônia, Brasil
E-mail: laysmatos9@hotmail.com

Gustavo Henrique Denzin Tonoli

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6502-8974>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: gustavotonoli@ufla.br

Alfredo Rodrigues de Sena Neto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2777-2663>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: alfredo.neto@ufla.br

César Augusto Gonçalves Beatrice

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3871-6883>
Universidade Federal de São Carlos, Brasil
E-mail: cagbeatrice@gmail.com

Ricardo Vitor Ribeiro dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8623-1509>
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil
E-mail: ricardoribeiro@cefetmg.br

Pedro Henrique Alves Bittencourt Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7485-324X>
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil
E-mail: pedro.henrique2512@hotmail.com

André Luís Marcomini

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8634-0502>
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil
E-mail: andre.marcomini@cefetmg.br

Resumo

O intuito inicial deste trabalho foi estudar a tensão superficial e a viscosidade de óleos e de misturas de óleos visando desenvolver um estudo sobre a miscibilidade desses lubrificantes. Ao fazer os testes descritos, pouca variação foi obtida inviabilizando tal estudo. Nessas condições, optou-se apenas por investir no que já seria a segunda etapa do trabalho: investigar a interação desses óleos e das misturas dos mesmos com uma determinada superfície metálica, visando assim, correlacionar a molhabilidade do óleo na superfície com a eficiência de lubrificação do mesmo. Para isso, foram utilizados dois óleos e três misturas dos mesmos, totalizando cinco amostras. Como resultado final, obteve-se a maior molhabilidade, numa superfície de alumínio, para a mistura 50-50, denotando, assim, que a mesma possuía maior interação com a superfície metálica e, teoricamente, uma maior eficiência de lubrificação. A eficiência citada seria maior desde que os outros componentes dessa mistura não apresentassem uma incompatibilidade muito grande. Evidentemente, a análise química demandada para sanar tal preocupação foi deixada como sugestão para trabalhos futuros.

Palavras-chave: Tensão superficial; Viscosidade; Lubrificantes; Molhabilidade; Superfícies metálicas.

Abstract

The initial aim of this research was to study the surface tension and viscosity of oils and oil blends in order to develop a study on the miscibility of these lubricants. When conducting the described tests, little variation was obtained, making such a study unfeasible. Under these conditions, it was decided to only invest in what would already be the second stage of the study: investigating the interaction of these oils and their blends with a specific metal surface,

aiming to correlate the oil's wettability on the surface with its lubrication efficiency. For this purpose, two oils and three of their blends were used, totaling five samples. As a final result, the greatest wettability was obtained on an aluminum surface for the 50-50 blend, indicating that it had a greater interaction with the metal surface and, theoretically, a higher lubrication efficiency. The mentioned efficiency would be higher as long as the other components of this blend did not present a very large incompatibility. Obviously, the chemical analysis required to address this concern was left as a suggestion for future research.

Keywords: Surface tension; Viscosity; Lubricants; Wettability; Metal surfaces.

Resumen

El objetivo inicial de este trabajo fue estudiar la tensión superficial y la viscosidad de aceites y mezclas de aceites con el fin de desarrollar un estudio sobre la miscibilidad de estos lubricantes. Al realizar las pruebas descritas, se obtuvo poca variación, lo que hizo que dicho estudio fuera inviable. En estas condiciones, se decidió invertir solo en lo que ya sería la segunda etapa del trabajo: investigar la interacción de estos aceites y sus mezclas con una superficie metálica específica, con el objetivo de correlacionar la mojabilidad del aceite en la superficie con su eficiencia de lubricación. Para ello, se utilizaron dos aceites y tres de sus mezclas, totalizando cinco muestras. Como resultado final, se obtuvo la mayor mojabilidad en una superficie de aluminio para la mezcla 50-50, lo que indica que tenía una mayor interacción con la superficie metálica y, teóricamente, una mayor eficiencia de lubricación. La eficiencia mencionada sería mayor siempre que los otros componentes de esta mezcla no presentaran una incompatibilidad muy grande. Obviamente, el análisis químico necesario para abordar esta preocupación se dejó como una sugerencia para trabajos futuros.

Palabras clave: Tensión superficial; Viscosidad; Lubricantes; Mojabilidad; Superficies metálicas.

1. Introdução

A lubrificação é uma etapa muito importante para o funcionamento de diversas máquinas e operações, pois, diminui o desgaste entre os materiais em contato, aumentando a vida útil do equipamento (Azevedo et al., 2004). Na cidade, tanto nas oficinas mecânicas, como nos equipamentos utilizados pelas pessoas como elevadores e escadas rolantes, estão presentes amortecedores, pistões e correias que necessitam de lubrificação para seu bom funcionamento e durabilidade. No campo, não é diferente, nas últimas décadas, a automação do campo vem ganhando proporções inéditas (Neto, 1985) e todo novo equipamento é uma máquina que, geralmente, possui um motor ou então, um outro elemento de máquina que demanda lubrificação. Nesse contexto, pensa-se no campus Nepomuceno do CEFET-MG. Nepomuceno é uma cidade pequena, a menor a sediar um campus do CEFET-MG, e que tem o nicho econômico rural e focado na produção de café como sendo o predominante. Não é de se admirar que alguns dos alunos do curso noturno trabalhem durante o dia na lavoura de café, e mesmo os alunos do integrado, que não participam diretamente dessa cultura, muitas vezes, possuem pais e familiares que o fazem, ou seja, boa parte da comunidade acadêmica do campus Nepomuceno tem relação direta com a produção rural. Visto isso, o presente estudo que se faz interessante no contexto do campus. Esse estudo estaria na intersecção do curso de mecânica com a automação do campo. O papel fundamental dos alunos do curso técnico em mecânica, uma vez que formados, seria atuar dando manutenção em componentes de automação, e em Nepomuceno, muitos deles serão equipamentos rurais. O conhecimento relacionado com a lubrificação se mostra bastante importante e oportuno para a melhor formação do aluno. Vale ressaltar que toda máquina que tiver de ser consertada terá um motor ou algum elemento que necessite da lubrificação. Os objetivos deste trabalho foram estudar as propriedades de óleos lubrificantes e também realizar e estudar misturas dos mesmos com o intuito também de verificar se tais misturas poderiam, de alguma forma, modificar, de maneira positiva, alguma propriedade dos óleos estudados. Deve-se lembrar de que os fabricantes, geralmente, não recomendam as misturas de diferentes óleos, e nem mesmo de diferentes graxas (ASTM D6185, 2017), isso porque os componentes dessas misturas podem reagir formando particulados sólidos que poderiam prejudicar e desgastar o componente ao invés de lubrificá-lo. Apesar de a norma ASTM D6185 focar principalmente nas graxas lubrificantes, ela aborda os princípios de compatibilidade dos lubrificantes, que também são relevantes para os óleos lubrificantes. Para caracterizar esses óleos e essas misturas de óleos algumas técnicas foram utilizadas, as condições dos ensaios serão descritas na etapa de “materiais e métodos”, no entanto, que

tipo de propriedades pode ser estudadas através dessas análises faz parte da fundamentação teórica do trabalho, por isso, algumas delas seguem exploradas abaixo, juntamente com as classes de óleos e motores presentes no mercado (Blair, 1990; Guerra, 2015).

O motor de dois tempos (Blair, 1990; Guerra, 2015; Santos, 2016) possui um ciclo mais simples de funcionamento, desse modo, meia volta do virabrequim já libera a entrada do combustível e a outra meia volta já retorna o pistão de modo a gerar compressão realizando a combustão. O ciclo se completa com uma volta do virabrequim. Neste tipo de motor, o óleo é misturado com o combustível em uma proporção que é indicada pelo fabricante, evidentemente, ele é consumido junto com o combustível. A vantagem desse sistema é que ele é mais simples e mais leve, pois, dispensa dispositivos mecânicos que gerenciem a entrada e a saída de gases, porém, as desvantagens são: menor rendimento, menor controle da mistura óleo-combustível e dos poluentes. Este tipo de óleo necessita de aditivos específicos que garantam a compatibilidade desses lubrificantes com o combustível para que a mistura seja eficiente.

No motor de quatro tempos (Guerra, 2015; Blair, 1990) o ciclo só estará completo quando o eixo virabrequim completar 2 voltas, ou seja, vão ocorrer duas subidas e duas descidas do pistão para que ocorram as etapas de admissão, explosão e exaustão do combustível. Nesse tipo de motor, o sistema de lubrificação é completamente independente do sistema de alimentação (combustível), porém, para que ocorra tal independência são necessários os aparatos mecânicos que gerenciam a saída e a entrada de gases, tais como: válvula de admissão, escape, correia e comando das válvulas. Esse tipo de óleo não necessita de aditivos que garantam a compatibilidade com o combustível, porém, necessitam de aditivos que aumentem sua eficiência de lubrificação. Ou seja, o óleo deve diminuir o atrito entre os componentes mecânicos.

Foi necessário apresentar a aplicabilidade desses dois óleos, pois, o intuito inicial era misturar dois óleos de motor de trator (2 tempos), pensando obviamente em todo o contexto de automação do campo descrito na “introdução”, um óleo de trator pôde ser obtido com produtores rurais locais. Porém, não se conseguiu outro óleo de motor de trator e, por esse motivo, a mistura teve de ser feita com um óleo de motor de carro (4 tempos).

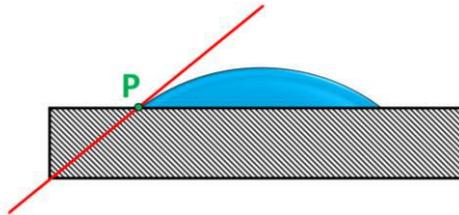
Vale destacar que embora a mistura feita neste trabalho seja inadequada do ponto de vista da aplicação, ainda se tem interesse técnico-científico na medida de algumas propriedades dessa mistura, pois, elas poderiam auxiliar no dimensionamento das propriedades ideais de um lubrificante a ser produzido em trabalhos futuros. A descrição das propriedades medidas é apresentada nos itens a seguir.

A tensão superficial é a medida física que representa a tendência de as moléculas de um fluido ficarem aglomeradas em uma gota ao invés de se separarem quebrando a mesma (Pilling, 2019.; Huhtamäki et al., 2018; Worley, 1992; Young, 1805). De uma maneira simplificada, pode-se dizer que a tensão superficial é a tensão interfacial líquido-ar, e ela pode ser correlacionada com a massa de uma gota que pinga de um tubo com abertura vertical para baixo e preenchido com o líquido analisado, essa correlação será descrita em “materiais e métodos”. Sendo assim, essa é uma medida que pode ser utilizada para calcular a tensão interfacial líquido-sólido (ou seja, lubrificante-metal), que representará uma boa estimativa da interação entre o líquido e a superfície em que o mesmo for gotejado. Para isso, é necessário medir o ângulo de contato entre o líquido estudado e uma determinada superfície. No caso dos lubrificantes, o ideal é que se estude o ângulo de contato com uma superfície metálica, uma vez que para que ocorra o processo de lubrificação o líquido deve se espalhar pela superfície a ser lubrificada (Vieira et al., 2013). Vale ressaltar que um ângulo de contato muito pequeno com a superfície não diminuirá o atrito entre uma superfície metálica e outra, além disso, um ângulo de contato muito grande representará o não espalhamento da gota sobre a superfície, fazendo com que o óleo seja facilmente arrancado conforme ocorrer o contato entre duas superfícies, ou seja, o que se deve buscar são valores intermediários de ângulos de contato. Todo esse conceito ficará mais claro a seguir, onde será aprofundado o conceito de ângulo de contato e sua relação com a interação entre o líquido e a superfície (Vieira et

al.,2013).

Para uma gota de um fluido aplicada a uma superfície plana, o conceito de ângulo de contato é relativamente simples, basta traçar uma reta tangente à superfície da gota no seu ponto externo mais baixo (P), ou seja, no ponto externo em que o líquido toca a superfície sólida conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Localização da reta tangente utilizada para a medida do ângulo de contato.

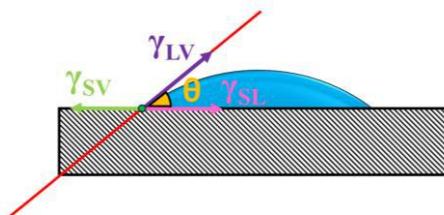


Fonte: Autores.

Deve ser notado que existe um único ponto, na vista bidimensional, em que a gota acaba. Em tal ponto, é notável que existe uma única reta tangente à gota. Vale observar que P também poderia ter sido marcado do lado direito, no contato da gota com a superfície. Evidentemente, a gota, que é tridimensional, possui infinitos pontos de contato externo com a superfície sólida, porém, como a análise é feita em uma foto da gota, só se tem esses dois pontos laterais para traçar a tangente. Finalmente, o ângulo formado entre a tangente traçada e a superfície de gotejamento é o ângulo de contato e quanto menor ele for, maior é considerada a molhabilidade do líquido na superfície.

Nesta situação descrita, as tensões interfaciais são representadas de maneira vetorial, de modo que se possa igualar suas componentes horizontais opostas, considerando que a gota está em equilíbrio estático, conforme mostra a Figura 2. A Equação 1, representa a condição de equilíbrio e é conhecida como equação de Young (Huhtamäki et al., 2018).

Figura 2 - Tensões interfaciais e ângulo de contato de uma gota de líquido.



Fonte: Autores.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Na qual γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são, respectivamente, as tensões interfaciais sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. A letra θ representa o ângulo de contato e quanto menor for o valor de θ , maior é considerada a molhabilidade do líquido na superfície gotejada.

A densidade (ρ) é a medida física que representa a quantidade de massa (m) que se concentra em um volume (V), matematicamente, ela pode ser calculada dividindo a massa de uma substância pelo seu volume ($\rho = m/V$). Rigorosamente, as substâncias líquidas e os materiais sólidos possuem massa específica, sendo essa, uma propriedade intrínseca, a densidade seria considerada uma propriedade extrínseca, uma vez que depende do formato do corpo. Por exemplo, uma esfera de alumínio oca

possuirá uma densidade bem menor que uma esfera maciça do mesmo alumínio. Porém, nas duas situações a massa específica do alumínio não se modificou, sendo essa, medida apenas onde existe material, e coincidindo, portanto, com o valor da densidade da esfera maciça. No entanto, na prática, tanto para líquidos quanto para sólidos utiliza-se o termo densidade.

A viscosidade (η) é a grandeza física que mede a dificuldade de um fluido fluir, não faz sentido discutir esse valor para sólidos, pois, uma vez que o sólido não flui, seu valor de viscosidade tenderia a infinito. A viscosidade pode ser obtida tanto em viscosímetros como em reômetros, como neste trabalho foi utilizado um reômetro a discussão será acerca da obtenção dela no mesmo. No reômetro de deformação controlada, aplica-se deformação (γ) e mede-se a tensão (τ) que a mesma gera no líquido. A medida da força (com que o líquido responde à deformação imposta) é feita através de uma célula de carga, e ao longo de uma geometria fixa. Através do valor de força se obtém a tensão (o próprio software do equipamento faz esse cálculo). Com a taxa de deformação (variação da deformação em relação ao tempo) e a tensão pode-se calcular a viscosidade (Bretas & D'Ávila, 2005) através da equação:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

Dessa equação, entende-se que é possível calcular a viscosidade desde que se saiba a deformação que o equipamento aplica por segundo e a tensão gerada por ela no líquido. Porém, neste trabalho, era mais interessante variar a temperatura e ver como os óleos se comportariam, para fazer isso, foi necessário programar o equipamento em regime dinâmico de deformação, desse modo existiria uma outra variável: a frequência com a qual uma deformação fixa seria aplicada e retirada do fluido. Pode-se dizer, de maneira simplificada, que, nesse regime, existe um intervalo (defasagem) entre a aplicação da deformação e a tensão com a qual o material responde. Utilizando esse valor de defasagem, em cálculos que utilizam número complexos, pode-se dividir o módulo (tensão dividida pela deformação) em duas componentes (uma real e uma imaginária), com elas, pode-se calcular o valor da viscosidade complexa (η^*), que não é um cálculo de viscosidade em si, mas, para fluidos newtonianos que é o caso dos óleos é uma excelente aproximação.

O principal objetivo desse trabalho foi conseguir lubrificantes que tivessem maior interação com superfícies metálicas, em resumo, isso foi verificado nas análises de ângulos de contato, que demonstraram que a mistura 50%-50% apresentou maior molhabilidade quando gotejada no metal. Com as medidas de todas essas propriedades descritas, foi possível verificar se havia ou não diferença entre a viscosidade, a densidade e a tensão superficial dos óleos puros. Também foi possível, analisar se misturar os mesmos causou alguma modificação significativa em tais propriedades. O ângulo de contato acabou sendo a medida mais interessante, pois, deu informações diretas sobre a interação dos óleos e das misturas de óleos com uma superfície metálica, e conseguir uma mistura com maior adesão a essa superfície, conforme mencionado, foi o intuito principal deste trabalho. Antes de entrar na discussão dos resultados, os materiais utilizados e as condições dos testes, referentes às propriedades explicadas, são apresentados a seguir.

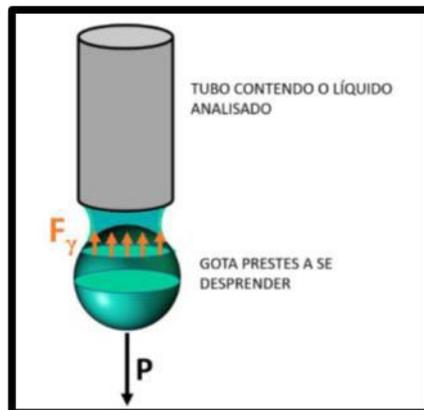
2. Metodologia

O método aplicado consiste no princípio básico da Lei de Tate (Worley, 1992; Pilling, 2019; Garandet et al., 1994) que relaciona a massa de gotas que pingam de um determinado tubo com a energia superficial do líquido que o preenche. No momento em que a gota está prestes a se desprender pode-se dizer que existe um equilíbrio de forças, ou seja, o peso da gota (P) quer fazê-la se soltar e a força referente à tensão superficial (F_γ) do líquido quer mantê-la unida ao restante do líquido, portanto $P = F_\gamma$. A força pode ser obtida multiplicando a tensão superficial (γ) pelo perímetro do tubo ($2\pi R$) e o peso pode ser escrito como massa da gota (m) vezes a aceleração da gravidade (g). Igualando as forças, obtém-se a Equação 3. A Figura 3 ilustra a

situação descrita.

$$mg = 2\pi R\gamma \quad (3)$$

Figura 3 - Equilíbrio de forças em uma gota prestes a se desprender; princípio da lei de Tate.



Fonte: Autores.

Na Figura 3, nota-se que o paralelo onde a força F_γ está representada tem o mesmo diâmetro do tubo, se a gota se desprendesse na extremidade do tubo, ou nesse paralelo, a fórmula da Equação 4 seria ideal para o cálculo, porém, geralmente, ela rompe uma altura intermediária entre esses dois locais, assim, deve ser utilizado um fator de correção f (Worley, 1992), além disso, para minimizar erros experimentais deve ser utilizada a massa média de diversas gotas despejadas o que faz com que a Equação 3 se modifique para:

$$\frac{m_t}{n} g = 2\pi R\gamma f \quad (4)$$

Na qual m_t é a massa total das gotas e n é o número delas.

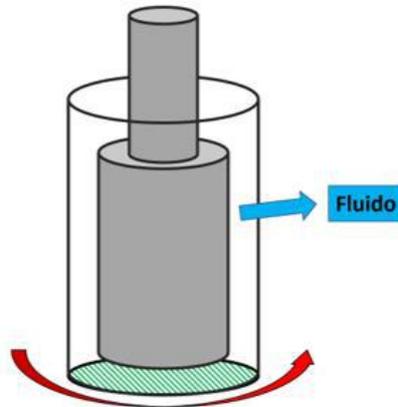
O tubo utilizado para o gotejamento foi um conta-gotas que teve seu diâmetro medido através de um paquímetro. O diâmetro do conta-gotas foi confirmado fazendo o experimento com água e substituindo o valor de sua tensão superficial na fórmula, como será discutido na próxima seção. Também se utilizou a balança de precisão do laboratório de química do CEFET-MG para medir a massa das gotas. O fator f utilizado foi 0,6, pois, está é uma aproximação boa para líquidos (Garandet et al., 1994; Pilling, 2019). Foram utilizadas 40 gotas por gotejamento, e para os óleos de motor e suas misturas, o teste foi feito em triplicata.

A densidade das 5 amostras foi calculada de maneira direta. Medindo 40 mL de cada líquido em uma proveta. Essa proveta já se encontrava em uma balança tarada para que a massa desses 40 mL de líquido pudesse ser computada. A tabela com as massas, os volumes e as densidades calculadas, estão apresentados na parte de “resultados e discussão”.

As medidas de viscosidade foram realizadas no Laboratório Geral de Reologia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, utilizando-se geometria de Couette, que pode ser compreendida como um “copo” dentro do qual fica o líquido. Nesse “copo” entra um cilindro que gera o cisalhamento (deformação) através do movimento relativo do copo em relação ao cilindro. Conforme mostra a Figura 4. Foi utilizada uma taxa de cisalhamento constante de 40 s^{-1} variando a temperatura de 40 a 90 °C pensando na temperatura de uso dos dois óleos de motor e também no estudo reológico de lubrificantes encontrado na literatura (Jing et al., 2019). A taxa de

aquecimento utilizada foi 5 °C/min. A amplitude de deformação utilizada no equipamento foi constante e com valor de 1 %. A frequência de aplicação da deformação também foi constante e com valor de 6,28 Hz.

Figura 4 - Representação esquemática da geometria de Couette do reômetro de deformação controlada.



Fonte: Autores.

Na Figura 4 pode ser observada, exatamente como foi descrita, a geometria de Couette. O copo externo foi deixado transparente para que se pudesse verificar a geometria interna. É o movimento relativo entre a geometria e o copo que gera o cisalhamento no fluido entre eles.

O ângulo de contato foi medido no Laboratório de Nanotecnologia Florestal localizado na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Para cada amostra, o ângulo de contato foi medido durante 10 segundos, foram feitas 10 medidas por segundo. O valor apresentado no gráfico, em “resultados e discussão”, é a média desses 10 valores que representa a medida do ângulo a cada segundo. A medida foi feita em triplicata e foi computado o ângulo médio (média dos ângulos medidos dos lados esquerdo e direito da gota). Foi utilizado um equipamento Goniômetro Krus Drop Shape Analyser – DSA25 (Hamburgo, Alemanha) a temperatura ambiente. Os ângulos foram medidos através da câmera do equipamento. Para fazer o gotejamento foi utilizada uma seringa de 3 mL com agulha de 0,70x30 mm (diâmetro versus comprimento) que ficou a 6 mm da superfície de gotejamento. Vale lembrar que era esperado um segundo antes de iniciar qualquer medida para que a gota se estabilizasse. Uma visão geral do equipamento pode ser vista na Figura 5.

Figura 5 - Equipamento para a medida do ângulo de contato utilizado na UFLA. Já com a seringa e o anteparo metálico utilizados.

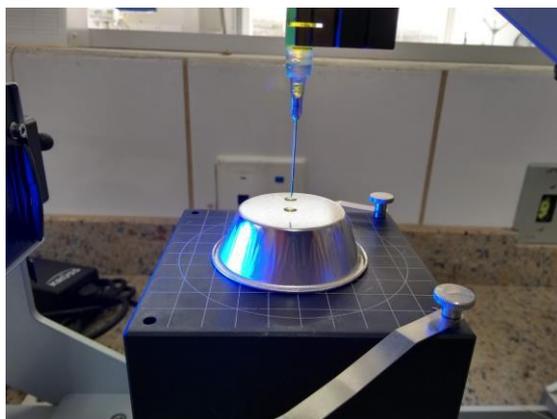


Fonte: Autores.

Na Figura 5, é importante notar o aspecto do equipamento utilizado. Pode ser percebido que a câmera, que tira fotos das gotas, tem sempre a mesma posição em relação ao anteparo, o que permite a reprodutibilidade do teste.

Na Figura 6, pode ser vista uma aproximação do anteparo metálico utilizado e das gotas de óleo depositadas sobre o mesmo.

Figura 6 - Aproximação do anteparo metálico utilizado e das gotas de óleo depositadas sobre o mesmo.



Fonte: Autores.

Na Figura 6, é importante notar o aspecto do anteparo utilizado. Trata-se de uma superfície metálica bem lisa. A homogeneidade da superfície é um parâmetro importante neste trabalho, pois, a molhabilidade é estudada em líquidos diferentes e não em superfícies diferentes.

A Figura 7 mostra o aspecto visual dos óleos de motor utilizados nesse projeto.

Figura 7 - Aspecto visual dos óleos de motor Castrol Magnatec Flex 15W-40 (amarelo) e Castrol 8017H (vermelho).



Fonte: Autores.

Notar o aspecto visual bem diferente dos dois óleos: Castrol Magnatec Flex 15W-40 (amarelo) e Castrol 8017H (vermelho).

Os líquidos utilizados foram: Castrol 8017H (motor de 2 tempos); Castrol Magnatec Flex 15W-40 (motor de 4 tempos); óleo de soja e água destilada. Esses dois últimos tiveram sua tensão superficial medida apenas para calibrar a técnica relacionada à Lei de Tate.

Esses dois óleos foram utilizados para a realização de misturas diretas, com o intuito de estudar a miscibilidade entre

os mesmos e as diferenças de interação das misturas e dos dois puros com uma superfície metálica. O estudo de miscibilidade acabou não sendo realizado, pois, a tensão superficial e a viscosidade variaram pouco de uma amostra para a outra, como será discutido na seção seguinte. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 1 - Amostras estudadas neste trabalho, a nomenclatura foi escolhida conforme a porcentagem volumétrica do óleo amarelo presente em cada amostra.

Descrição da amostra	Nome da amostra
Óleo Vermelho Puro	A0
Mistura; 25% do óleo amarelo – 75% do óleo vermelho (em volume)	A25
Mistura; 50% do óleo amarelo – 50% do óleo vermelho (em volume)	A50
Mistura; 75% do óleo amarelo – 25% do óleo vermelho (em volume)	A75
Óleo Amarelo Puro	A100

Fonte: Autores.

3. Resultados e Discussão

Primeiramente, a técnica que se utiliza da Lei de Tate foi calibrada. Com um conta-gotas, foram gotejadas em torno de 40 gotas de água destilada em um béquer. Essas gotas foram pesadas, o número de gotas e a massa foram alimentados na fórmula descrita anteriormente (Equação 4). A análise foi repetida três vezes para água destilada. Obtendo, da literatura (Pilling, 2019), o valor da tensão superficial da água (0,0728 N/m), foi possível calcular o diâmetro do conta-gotas. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Número de gotas e tensão superficial da água para o cálculo do diâmetro do tubo.

m_t (kg)	n	f	g (m/s ²)	π	γ (N/m)	2r (m)
0,001691	40	0,6	9,8	3,14159	0,0728	0,003019
0,00178	40	0,6	9,8	3,14159	0,0728	0,003178
0,001564	39	0,6	9,8	3,14159	0,0728	0,002864

Fonte: Autores.

Pela tabela, pode ser observado, na última coluna, pois, os outros dados (exceto o número de gotas) são constantes, que o valor médio obtido para o diâmetro do conta-gotas utilizado foi de 3,02 mm com desvio médio de 0,105 mm. O que pôde ser confirmado como um ótimo resultado aproximado medindo a boca do tubo (saída do conta-gotas) com um paquímetro. Esse resultado sugere que a utilização da Lei de Tate para uma medida aproximada da tensão superficial dos líquidos é uma técnica eficaz. O diâmetro utilizado no cálculo para as medidas de outros líquidos foi o de exatos 3 mm.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos, em triplicata, para um óleo de soja que estava disponível no laboratório de química do CEFET-MG.

Tabela 3 - Resultados obtidos para um óleo de soja.

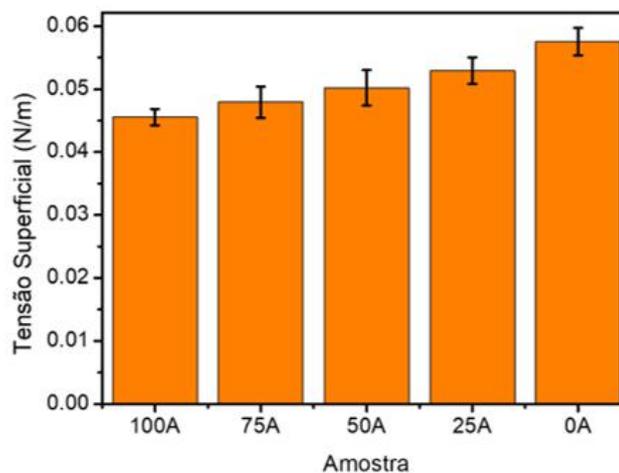
m_t (kg)	n	f	g (m/s ²)	π	2r (m)	γ (N/m)
0,001069	40	0,6	9,8	3,14159	0,003	0,046315
0,001085	40	0,6	9,8	3,14159	0,003	0,047008
0,001047	42	0,6	9,8	3,14159	0,003	0,043202

Fonte: Autores.

Por essa tabela, pode-se notar que a tensão superficial do óleo de soja (última coluna da tabela) é menor do que a da água evidenciando o caráter comparativo da técnica. Pelo menos, para líquidos que possuam uma diferença considerável em suas tensões superficiais. A literatura indica uma variação de 0,0323 N/m a 0,0334 N/m para óleos vegetais (Luz & Souza,2014) o que está próximo dos valores obtidos.

A Figura 8 mostra os resultados obtidos para as medidas de tensão superficial das amostras estudadas: óleos de motor puros (A0 e A100) e misturas de óleos (A25, A50 e A75). Como esses resultados são mais relevantes para a discussão, eles são apresentados em forma de gráfico e não de tabela. Em cada barra pode ser visto o erro experimental obtido nas medidas feitas (em triplicata) para cada amostra.

Figura 8 - Tensões superficiais dos óleos e das misturas.



Fonte: Autores.

Por esse gráfico é possível notar que a variação na tensão interfacial foi bem pequena, pois, as colunas que representam tal tensão, têm o tamanho bem próximo. A variação entre uma amostra e outra se manteve dentro do erro experimental, observar que, muitas vezes, o tamanho da barra de erro é maior do que a variação de uma coluna para a outra. Uma variação pequena já era algo esperado uma vez que todas as amostras são óleos ou misturas de óleos, porém, era esperado que a mistura causasse uma variação apreciável nesta propriedade, denotando assim, a presença ou a ausência de uma efetividade na mistura. Como não se obteve tal variação decidiu-se partir para uma técnica que avaliasse diretamente a interação dos líquidos com uma superfície metálica. Essa técnica é o ângulo de contato, antes disso, porém, também foram analisadas a densidade e a viscosidade de cada amostra, pois, além de serem propriedades importantes para a aplicação de um óleo, também poderiam fornecer algum indicativo da eficiência da mistura ou até mesmo da reatividade entre seus

componentes dos óleos misturados.

Tabela 4 - Medidas de densidade dos líquidos estudados.

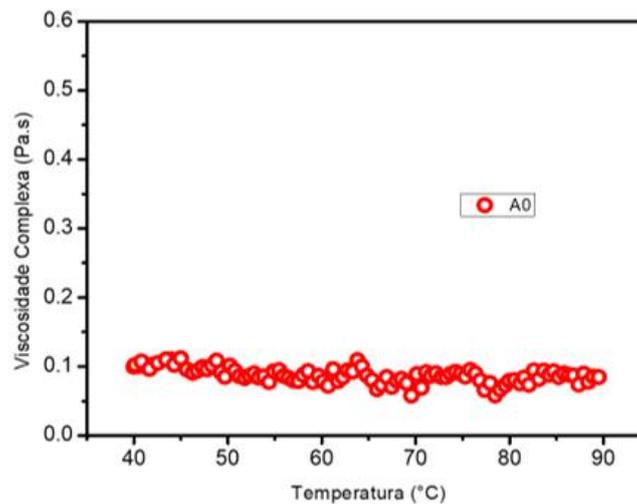
Amostra	m (g)	V (mL)	ρ (g/cm ³)
A0	33,78	40	0,84
A25	33,26	40	0,83
A50	32,07	40	0,80
A75	33,33	40	0,83
A100	32,75	40	0,82

Fonte: Autores.

Como pode ser observado pela tabela, não havia grande diferença entre as densidades, mostradas na última coluna, dos 2 óleos estudados, conseqüentemente, ao misturar os mesmos também não houve grande variação no valor da densidade, de modo que o mesmo permaneceu em torno de 0,83 g/cm³ (valor médio aproximado entre as cinco medidas).

As Figuras 9, 10, 11, 12 e 13 mostram o gráfico e viscosidade complexa versus temperatura a uma taxa de cisalhamento constante.

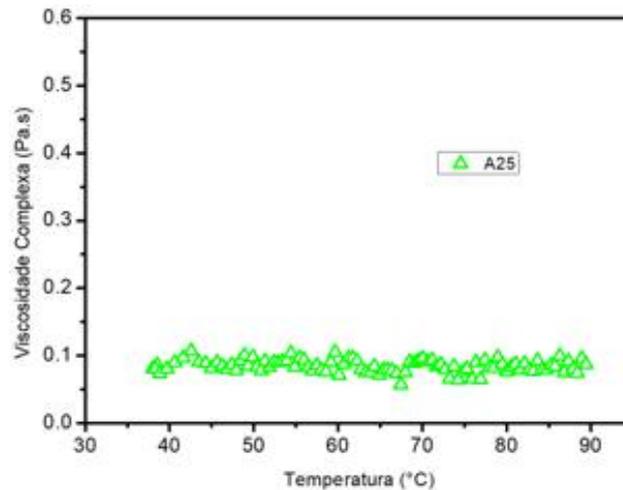
Figura 9 - Viscosidade complexa versus temperatura para a amostra A0.



Fonte: Autores.

Por essa imagem, é possível notar que embora exista uma grande flutuação dos valores de viscosidade complexa, os mesmos variam tendendo a um valor central. O que sugere que a viscosidade é independente da temperatura na faixa estudada. A grande variação pode ser atribuída à técnica que é mais usual para soluções poliméricas, sendo muito susceptível a tais flutuações quando empregada em óleos.

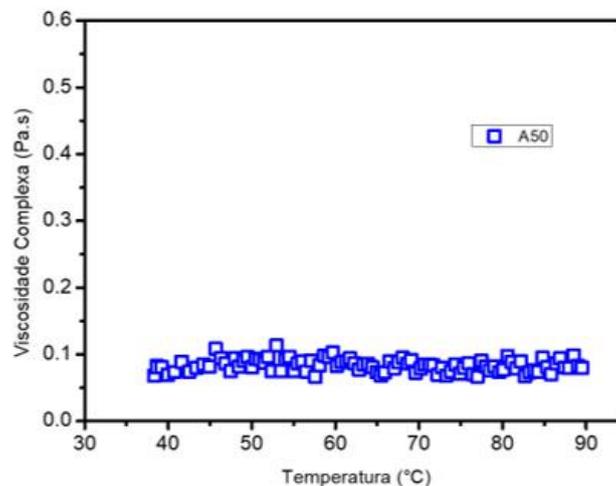
Figura 10 - Viscosidade complexa versus temperatura para a amostra A25.



Fonte: Autores.

Por essa imagem, é possível notar que embora exista uma grande flutuação dos valores de viscosidade complexa, os mesmos variam tendendo a um valor central. O que sugere que a viscosidade é independente da temperatura na faixa estudada. A grande variação pode ser atribuída à técnica que é mais usual para soluções poliméricas, sendo muito susceptível a tais flutuações quando empregada em óleos.

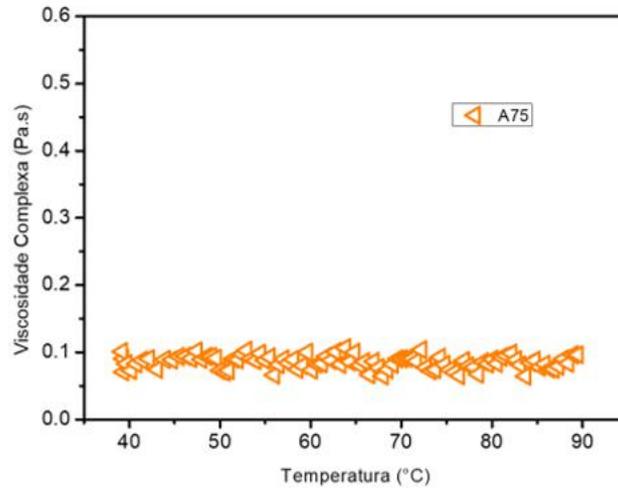
Figura 11 - Viscosidade complexa versus temperatura para a amostra A50.



Fonte: Autores.

Por essa imagem, é possível notar que embora exista uma grande flutuação dos valores de viscosidade complexa, os mesmos variam tendendo a um valor central. O que sugere que a viscosidade é independente da temperatura na faixa estudada. A grande variação pode ser atribuída à técnica que é mais usual para soluções poliméricas, sendo muito susceptível a tais flutuações quando empregada em óleos.

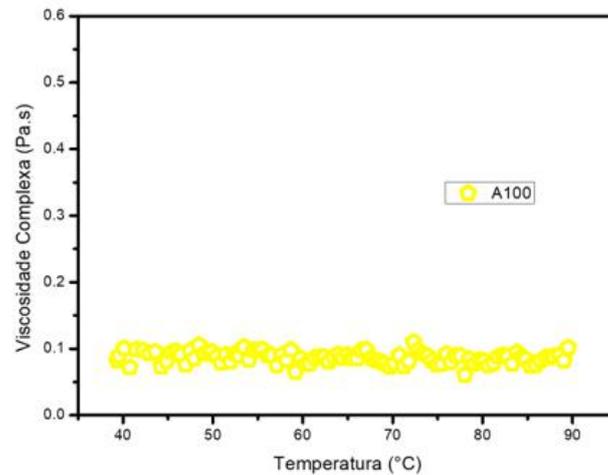
Figura 12 - Viscosidade complexa versus temperatura para a amostra A75.



Fonte: Autores.

Por essa imagem, é possível notar que embora exista uma grande flutuação dos valores de viscosidade complexa, os mesmos variam tendendo a um valor central. O que sugere que a viscosidade é independente da temperatura na faixa estudada. A grande variação pode ser atribuída à técnica que é mais usual para soluções poliméricas, sendo muito susceptível a tais flutuações quando empregada em óleos.

Figura 13 - Viscosidade complexa versus temperatura para a amostra A100.



Fonte: Autores.

Por essa imagem, é possível notar que embora exista uma grande flutuação dos valores de viscosidade complexa, os mesmos variam tendendo a um valor central. O que sugere que a viscosidade é independente da temperatura na faixa estudada. A grande variação pode ser atribuída à técnica que é mais usual para soluções poliméricas, sendo muito susceptível a tais flutuações quando empregada em óleos.

A viscosidade complexa não é considerada um valor experimental de viscosidade, ela é obtida medindo o módulo complexo de cisalhamento e realizando uma conversão matemática, vale lembrar que tal módulo é obtido em regime oscilatório de cisalhamento. Porém, como óleos são fluidos newtonianos e foi empregada baixa frequência, podemos considerar a viscosidade complexa como uma boa aproximação da viscosidade em regime permanente de cisalhamento (Bretas

& D'Ávila, 2005).

A Tabela 5 abaixo, mostra o valor médio obtido no intervalo de temperatura de 40 a 90 °C para cada uma das amostras. Foi calculada a média, pois, como pôde ser observado nos gráficos, anteriormente apresentados, a viscosidade não variou muito, nem observando uma única amostra conforme se varia a temperatura e nem comparando diferentes amostras.

Tabela 5 - Viscosidade complexa média de cada amostra.

Amostra	Viscosidade complexa média (Pa.s)
A0	0,087 ± 0,011
A25	0,084 ± 0,009
A50	0,083 ± 0,010
A75	0,085 ± 0,010
A100	0,087 ± 0,009

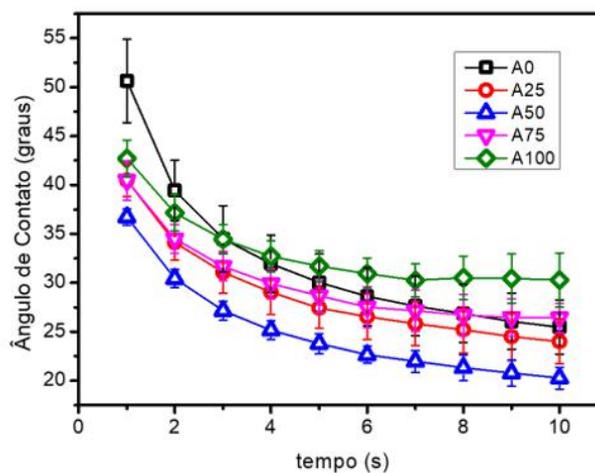
Fonte: Autores.

O valor de viscosidade se manteve, para todas as análises, em torno de 0,085 Pa.s.

A viscosidade cinemática (a 100°C) da amostra A0 informada pelo fabricante (Castrol, 2019) foi de 12,37 cSt, que convertida em viscosidade dinâmica resulta em 0,010 Pa.s o que é cerca de 8 vezes menor do que os valores obtidos. Essa grande diferença pode ser atribuída tanto aos valores mais baixos de temperatura quanto à presença do cisalhamento. Calculando a viscosidade dinâmica para um óleo 15W-40 (A100) na temperatura de 40 °C, obtém-se 0,0902 Pa.s, o que é muito similar aos dados de viscosidade complexa obtidos, comprovando a ideia de que a temperatura mais baixa do teste foi um dos fatores responsáveis pelos maiores valores de viscosidade obtidos em relação aos 0,010 Pa.s. Vale lembrar que o valor de 0,0902 Pa.s foi calculado tomando como partida a viscosidade cinemática de 110 cSt que é padrão para um óleo 15W-40 a 40 °C.

A Figura 14 mostra o resultado da análise do ângulo de contato para as 5 amostras estudadas, conforme já descrito na metodologia, foram obtidos valores que representam a média de um segundo, e foi estudada a variação durante 10 segundos.

Figura 14 - Variação do ângulo de contato de cada amostra gotejada em uma superfície plana de alumínio.

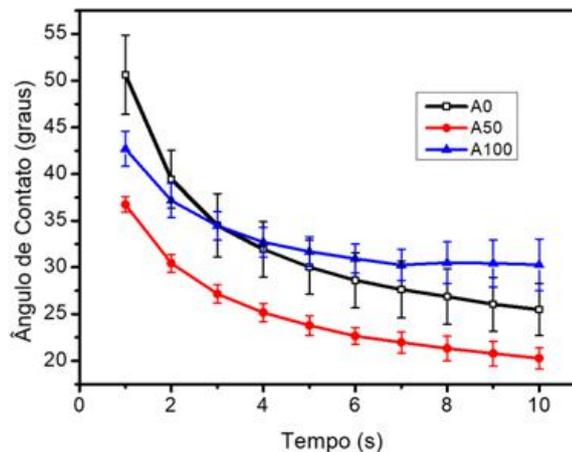


Fonte: Autores.

Na Figura 14, é importante notar que qualquer mistura realizada implicou na redução do ângulo de contato do lubrificante com a superfície metálica, para as amostras A25 e A75, a variação foi relativamente pequena com alguns dos valores ainda variando dentro do erro experimental das amostras puras.

A maior variação foi obtida para a amostra A50, por conta disso, é apresentado um gráfico para comparar os valores de ângulo de contato obtidos para essa amostra com os valores obtidos para as amostras puras.

Figura 15 - Variação do ângulo de contato das amostras A0, A50 e A100.



Fonte: Autores.

Na Figura 15, são comparados apenas as amostras puras e a amostra A50 que foi a que apresentou a maior variação. Os gráficos apresentados mostram que houve, com a mistura, uma diminuição significativa do ângulo de contato o que sugere uma interação lubrificante/metal consideravelmente maior, uma vez que a tensão superficial das misturas, em relação aos óleos puros, teve apenas uma pequena variação. A literatura denota que os aditivos presentes nos lubrificantes é que aumentam ou diminuem sua interação com as diversas superfícies metálicas (Schulz et al., 2013). Os resultados, aqui obtidos, sugerem que os componentes dos dois óleos provavelmente reagiram entre si formando compostos polares que influenciaram nessa maior interação com a superfície metálica de alumínio. Isso é sugerido principalmente pela presença de um particulado branco semelhante a uma graxa que surgiu na maioria das misturas, sendo mais espesso na A50. Em síntese, o argumento se trata do seguinte: se a nível macroscópico surgiu esse particulado, provavelmente, diversas reações ocorreram no meio, pois, a incompatibilidade entre os componentes de diferentes óleos, podendo ocasionar a deposição de particulados, é um fenômeno conhecido (Shugarman, 2021). Essa incompatibilidade é devida a presença de diferentes aditivos nos diferentes óleos, reiterando: esses diferentes componentes podem, sim, ser reativos entre si. Desse modo, o que justificaria a maior interação com a superfície metálica seria a formação de compostos polares. A Figura 16 ilustra a diferença entre o espalhamento da gota (para as amostras A0, A50 e A100) na superfície metálica em $t = 2$ s. Por essa figura, a maior molhabilidade da amostra A50 já constatada pelos gráficos pode ser vista observando como a gota dessa amostra está mais espalhada em relação às outras duas. Vale ressaltar que é com essa mesma câmera, que se obteve as fotos abaixo, que o equipamento calcula os valores de ângulo de contato.

Figura 16 - Diferentes ângulos de contato das amostras A0, A50 e A100.



Fonte: Autores.

Na Figura 16, notar como a gota da amostra A50 já se encontra, visualmente, mais espalhada que as gotas referentes às amostras A0 e A100.

A Tabela 6 mostra os valores de tensão interfacial líquido-vapor e sólido-vapor, a primeira delas medida no campus Nepomuceno do CEFET-MG conforme já descrito anteriormente e a segunda sendo a energia livre de superfície do Alumínio obtida na literatura (Rudawska, 2019). Nessa referência, o intervalo de variação de energia livre de superfície, para ligas de alumínio, é de 43–68 mJ/m², como não foi possível caracterizar com precisão a superfície de alumínio utilizada, adotou-se o valor médio dentro do intervalo obtido, ou seja 0,0555 N/m conforme consta na tabela. Esse valor pode ser corroborado pelo valor de 66,57 mN/m obtido por (Pérez, 2010) A tabela também apresenta o ângulo de contato (medido em $t = 2$ s) e o valor da tensão interfacial sólido-líquido que foi calculado.

Tabela 6 - valores de tensões interfaciais envolvidas na gota de lubrificante sobre a superfície metálica.

Amostra	γ_{LV}	γ_{SV}	θ_{graus}	θ_{rad}	γ_{SL}
A0	0,0576	0,0555	39,44	0,688357	0,011016
A25	0,0529	0,0555	34,12	0,595506	0,011706
A50	0,0502	0,0555	30,43	0,531103	0,012215
A75	0,0479	0,0555	34,5	0,602138	0,016024
A100	0,0455	0,0555	37,16	0,648564	0,019239

Fonte: Autores.

Na Tabela 6, deve ser notada a diferença entre os ângulos de contato, mais perceptível nas medidas em graus. Conforme já foi discutido, o menor ângulo de contato que a amostra A50 possui com a superfície do alumínio denota maior molhabilidade e conseqüentemente maior interação química entre o lubrificante e o metal. Nessas condições, esperava-se encontrar o menor valor de energia interfacial metal-lubrificante (sólido-líquido) para tal amostra, porém, isso não foi encontrado. Para verificar essa maior interação, através desse cálculo, seria necessário assumir que a tensão superficial de todas as amostras estudadas seria virtualmente igual o que é uma aproximação razoável, pois, pela Figura 8, foi possível ver que a variação de uma amostra para a outra é pequena e se mantém dentro do erro experimental, o que era esperado dada a pequena precisão da técnica que utiliza a lei de Tate para tal medida. Assim, repetiu-se o cálculo utilizando o valor médio de γ_{SV} , isto é, a média dos valores obtidos para cada amostra. Isso pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de tensões interfaciais envolvidas na gota de lubrificante sobre a superfície metálica (calculado realizado com γ_{LV} média).

Amostra	γ_{LV}	γ_{SV}	θ_{graus}	θ_{rad}	γ_{SL}
A0	0,05082	0,0555	39,44	0,688357	0,016252
A25	0,05082	0,0555	34,12	0,595506	0,013428
A50	0,05082	0,0555	30,43	0,531103	0,011681
A75	0,05082	0,0555	34,5	0,602138	0,013618
A100	0,05082	0,0555	37,16	0,648564	0,014999

Fonte: Autores.

Na Tabela 6, deve ser notada a diferença entre os ângulos de contato, mais perceptível nas medidas em graus. Por esta tabela, é possível notar que quanto maior a molhabilidade (menor ângulo de contato), menor é a energia da interface entre o sólido e o líquido, desde que se faça o gotejamento na mesma superfície e que os líquidos gotejados tenham a mesma tensão superficial. Análises sobre a rugosidade superficial, que também influenciam na molhabilidade, foram deixadas de fora dessa discussão uma vez que se utilizou sempre da mesma superfície para o gotejamento, dessa forma, a molhabilidade foi relacionada apenas com interação química.

4. Conclusão

Observando os resultados discutidos pode-se dizer que o objetivo principal deste projeto foi alcançado, pois, conseguiu-se uma mistura de óleos com maior interação com a superfície de Alumínio. No geral, o trabalho contribuiu bastante para verificar a variação das propriedades dos lubrificantes conforme se mistura os mesmos, conseguindo como única variação o ângulo de contato entre as misturas de óleo e a superfície metálica, essa variação denotou maior interação entre líquido e sólido. Dentro do que foi proposto, pode-se dizer que a única variação obtida foi positiva.

Para trabalhos futuros, várias questões estão em aberto, sendo elas: 1) Realizar a análise química da mistura A50, o que poderia auxiliar em uma explicação mais assertiva a respeito dos compostos polares que surgiram aumentando a interação entre o líquido e a superfície; 2) essa análise também permitiria a verificação da compatibilidade deste novo lubrificante com algum tipo de motor já existente, ou auxiliaria no dimensionamento das propriedades de um novo lubrificante a ser criado; 3) discussões acerca da viscosidade complexa também são demandadas, pois, a 90 °C, era esperado que seu valor caísse e isso não aconteceu.

Agradecimentos

Ao CEFET-MG e à FAPEMiG pelo apoio financeiro. Ao aluno do CEFET-MG: Alexandre Pereira Vieira pela doação do óleo Castrol 8017H.

Referências

- ASTM D6185. (2017). Standard practice for evaluating compatibility of binary mixtures of lubricating greases. Astm.org. <https://www.astm.org/d6185-11r17.html>
- Azevedo, J. B., Carvalho, L. H. d., & Fonseca, V. M. (2004). Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP (pp. 1-5).
- Blair, G. P. (1990). The basic design of two-stroke engines. *Society of Automotive Engineers*.
- Bretas, R. E. S., & D'Ávila, M. A. (2005). Reologia de polímeros fundidos (2nd ed.). EdUFSCar.

- Castrol. (2019). Ficha técnica Stihl 8017 H. <<https://encurtador.com.br/MUH8K>>. Acesso em: 12 abr 2020.
- Garandet, J. P., Vinet, B., & Gros, P. (1994). Considerations on the pendant drop method: A new look at Tate's law and Harkins' correction factor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 351-354.
- Guerra, P. H. L. (2015). Como funcionam os motores 2 tempos. <<https://educacaoautomotiva.com/2015/09/09/como-funcionam-os-motores-2-tempos/>>. Acesso em: 09 mar 2020.
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & al. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. doi:10.1038/s41596-018-0004-2
- Jing, J., Yin R., Zhu, G., Xue, J., Wang, S., Wang, S., (2019). Viscosity and contact angle prediction of low water-containing heavy crude. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112, 1-14. doi: 10.1016/j.petrol.2019.02.022
- Luz, J. A. M., Souza, I. A. M., (2014). Propriedades de óleos empregados em flotação. HOLOS, 3(Edição Especial - XXV ENTMMME / VII MSHNT), 227-233.
- Neto, J. A. (1985). A indústria de máquinas agrícolas no Brasil - origens e evolução. *Revista de Administração de Empresas*, 25(3), 57-69.
- Pérez, T. G. (2010). Estudo da influência do plasma de baixa pressão no comportamento mecânico das uniões adesivas metalborracha. Campinas, SP: [s.n.].
- Pilling, S. (2019.). Prática 5 – Tensão Superficial de Líquidos. Notas de Aula - Físico-Química Experimental I, Volume UNIVAP, 1-8. https://www1.univap.br/spilling/FQE1/FQE1_EXP5_TensaoSuperficialGota.pdf
- Rudawska, A. E. (2019). Mechanical treatment. In *Surface Treatment in Bonding Technology* (pp. 87-128). Academic Press.
- Santos, A. E. R. (2016). Mecânica de motores de popa: dois e quatro tempos. SENAI-SP Editora.
- Schulz, J., Brinksmeier, E., & Meyer, D. (2013). On the interactions of additives in metalworking fluids with metal surfaces. *Lubricants*, 1(2), 75-94. doi:10.3390/lubricants1020075
- Shugarman, A. (2021). Managing the risk of mixing lubricating oils. *Machinery Lubrication*, 9. <https://www.machinerylubrication.com/Read/235/mixing-lubricating-oils>
- Vieira, T. R., Pizarro, R. A., & Barbosa Jr, J. R. (2013). Análise experimental da molhabilidade do óleo. Anais do CREEM 2013, XX Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica (pp. 1-2).
- Worley, J. D. (1992). Capillary radius and surface tensions: Using calculations based on Tate's law. *Journal of Chemical Education*, 69(8), 678. doi:10.1021/ed069p678
- Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.