



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

LUCAS RIBEIRO TIMBÓ

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BASES LUBRIFICANTES
MINERAIS E SINTÉTICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL
DE VARREDURA E OXIDAÇÃO ACELERADA**

FORTALEZA

2017

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BASES LUBRIFICANTES
MINERAIS E SINTÉTICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE
VARREDURA E OXIDAÇÃO ACELERADA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Alves Saboya.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- T475a Timbó, Lucas Ribeiro.
Avaliação da estabilidade de bases lubrificantes minerais e sintéticas por calorimetria diferencial de varredura e oxidação acelerada / Lucas Ribeiro Timbó. – 2017.
46 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
Coorientação: Profa. Dra. Rosana Maria Alves Saboya.
1. Biolubrificantes. 2. Estabilidade Térmica-Oxidativa. 3. Antioxidantes. I. Título.

CDD 665.5092

LUCAS RIBEIRO TIMBÓ

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BASES LUBRIFICANTES
MINERAIS E SINTÉTICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE
VARREDURA E OXIDAÇÃO ACELERADA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia de
Petróleo do Departamento de Engenharia
Química da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Engenharia de
Petróleo.

Aprovado em: 04/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Murilo Tavares de Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Alves Saboya (Co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo José Pontes Lima
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar forças e guiar diariamente.

À minha família, pelo suporte emocional, financeiro e por serem motivadores deste trabalho.

À minha namorada, Bárbara Teles, pelo companheirismo, atenção e amor diários.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Aos Prof. Dr. Murilo Tavares de Luna e Prof.^a Dr.^a Rosana Saboya, pela excelente orientação.

Aos professores da banca examinadora, Rosana Saboya e Ricardo Lima, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus colegas do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes, por todos os ensinamentos e colaborações.

Aos meus amigos, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

“O afã por descobrir alimenta a criatividade em todos os campos, não apenas na ciência. Se chegássemos à meta, o espírito humano se murcharia e morreria”.

(Stephen Hawking)

RESUMO

Os óleos lubrificantes são formulados a partir da mistura dos óleos básicos e aditivos. Os óleos básicos minerais são classificados como parafínicos ou naftênicos e são obtidos por processos de refino do petróleo. Neste estudo, a matéria-prima utilizada para produzir os óleos básicos sintéticos foram os ácidos graxos do sebo bovino, soja e mamona. A composição desta matéria-prima é decisiva nas características dos seus produtos. Biolubrificantes são ésteres produzidos a partir de óleos naturais e álcoois de cadeias longas que possuem propriedades lubrificantes similares aos de base mineral, com a vantagem de serem renováveis, atóxicos e biodegradáveis. Contudo, estes apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa, que leva à falha na aplicação ou uso do material. O estudo comparativo da mistura de biolubrificantes e antioxidantes é importante para aprimorar as propriedades dos lubrificantes de origem natural. Nesse contexto, a avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de óleos lubrificantes em testes acelerados, como o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e o Rancimat, é importante para o desenvolvimento destes produtos antes da sua aplicação. Foram avaliados, para o DSC, as curvas de resfriamento a baixas temperaturas e a temperatura de início da oxidação (OOT). No Rancimat, foram analisados o tempo de indução até que a amostra atinja um certo nível de oxidação, em horas, dos biolubrificantes puros e com incrementos a diferentes concentrações dos aditivos antioxidantes Di-terc-butil metil fenol (BHT) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Estes resultados foram comparados aos das bases lubrificantes minerais comercializados no Brasil. O biolubrificante de mamona atingiu propriedades análogas ou superiores aos das bases minerais em todas as análises estudadas, com exceção do índice de acidez. Os biolubrificantes de soja e sebo bovino também obtiveram propriedades similares, com exceção do ponto de fluidez e congelamento a baixas temperaturas, no caso do sebo, e de estabilidade oxidativa, no caso da soja. Porém, estes problemas podem vir a ser solucionados com utilização de outros tipos e concentrações de aditivos.

PALAVRAS-CHAVE: Biolubrificantes. Estabilidade térmica-oxidativa. Antioxidantes.

ABSTRACT

Lubricating oils are formulated from the blend of basic oils and additives. The mineral-based oils are classified as paraffinic or naphthenic and are obtained by petroleum refining processes. In this study, the feedstock used to produce synthetic-based oils was the fatty acids of bovine tallow, soybean and castor oils. The feedstock composition is decisive in the characteristics of its products. Biolubricants are esters produced from bio-oils and long chain alcohols which have lubricating properties, such as mineral-based oils, with the advantage of being renewable, non-toxic and biodegradable. However, they have poor thermal and oxidative stability, which leads to failures in the application or use of the material. The comparative study of the blend of biolubricants and antioxidants aims to improve the bio-based lubricants properties. In this context, the evaluation of the thermal and oxidative stability of lubricating oils in accelerated tests, such as Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Rancimat, is important for the development of these products before their application. For the DSC, the cooling curves at low temperatures and the oxidation onset temperature (OOT) were evaluated. In Rancimat, the induction time was analyzed until the sample reaches a certain level of oxidation in hours from the pure biolubricants and with increments at different concentrations of the antioxidant additives Di-tert-butyl metyl phenol (BHT) and tert-butyl-hidroquinone (TBHQ). These results were compared to those of the mineral lubricants bases commercially available in Brazil. The castor oil biolubricant achieved similar or higher properties than the mineral bases in all the studied analysis, except for the acidity index. Soybean and bovine tallow biolubricants also obtained similar properties, except for the melting point and cold properties, for the bovine tallow, and oxidative stability in the case of soybean biolubricant. However, these problems can be solved using other types and concentrations of additives.

KEYWORDS: Biolubricants. Thermal-oxidative stability. Antioxidants

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aditivos Antioxidantes BHT (esquerda) e TBHQ (direita).....	22
Figura 2: Etapas da auto-oxidação.....	23
Figura 3: Viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar	26
Figura 4: CPP 5Gs	27
Figura 5. Mettler-Toledo DSC 1.....	29
Figura 6: Esquema de funcionamento do 893 Professional Biodiesel Rancimat.....	30
Figura 7: Resultados das análises de Resfriamento das bases minerais lubrificantes	36
Figura 8: Resultado das análises de OOT para os óleos minerais parafínicos	37
Figura 9: Resultado das análises de OOT para os óleos minerais naftênicos.....	38
Figura 10: OOT dos óleos básicos naftênicos NH 10 e NH 20.....	38
Figura 11: Resultado das análises de resfriamento dos biolubrificantes	39
Figura 12: Resultado das análises de OOT para os biolubrificantes	40
Figura 13: Resultado das análises de estabilidade oxidativa dos óleos básicos minerais por Rancimat	41
Figura 14: Resultado das análises de estabilidade oxidativa com adição do antioxidante BHT por Rancimat.....	43
Figura 15: Resultado das análises de estabilidade oxidativa com adição do antioxidante TBHQ por Rancimat.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades comparativas dos óleos minerais parafínicos e naftênicos.....	17
Tabela 2: Tipos de óleos e abreviaturas de óleos básicos representativos.....	18
Tabela 3: Especificação de óleos minerais Parafínicos e Naftênicos	18
Tabela 4: Nome usual, símbolo e ponto de fusão de ácidos graxos representativos.	21
Tabela 5: Físico-químicas das matérias-primas utilizadas na produção das bases biolubrificantes	32
Tabela 6: Análise cromatográfica das matérias primas utilizadas na produção dos biolubrificantes	33
Tabela 7: Físico-químicas dos biolubrificantes	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácidos Graxos
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
IAT	Índice de Acidez Total
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV	Índice de Viscosidade
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
OOT	<i>Onset Oxidation Temperature</i>
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>15</i>
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1.	Lubrificantes	16
2.2	Óleos Básicos Minerais	17
2.3	Impactos ambientais dos óleos minerais lubrificantes	19
2.4	Biolubrificantes, Óleos Vegetais e Sebo Bovino	20
2.5	Aditivação	21
<i>2.5.1</i>	<i>Antioxidantes</i>	<i>22</i>
2.6	Estabilidade Térmica e Oxidativa	23
3	METODOLOGIA	25
3.1	Reação de Esterificação dos Ácidos Graxos com 2-etil-1-hexanol	25
3.2	Caracterização da matéria-prima e do produto	26
<i>3.2.1.</i>	<i>Massa Específica, Viscosidade Cinemática e Índice de Viscosidade</i>	<i>26</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Ponto de Fluidez</i>	<i>27</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Índice de Acidez Total</i>	<i>27</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Conversão dos ácidos graxos</i>	<i>28</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Estabilidade Térmica e Oxidativa</i>	<i>28</i>
<i>3.2.5.1</i>	<i>Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)</i>	<i>28</i>
<i>3.2.5.2</i>	<i>Rancimat</i>	<i>29</i>
3.3	Aditivação dos biolubrificantes com antioxidantes	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Caracterização das matérias-primas	32
4.2	Propriedades físico-químicas das Bases Biolubrificantes	34
4.3	Resultados das análises de estabilidade térmica e oxidativa por DSC	36

<i>4.3.1 Resultado das análises de resfriamento dos óleos minerais</i>	36
<i>4.3.2 OOT dos óleos minerais lubrificantes</i>	37
<i>4.3.3 Análises de Resfriamento das bases biolubrificantes</i>	39
<i>4.3.4 OOT dos Biolubrificantes</i>	40
4.4 Resultado das análises de estabilidade oxidativa por Rancimat	41
<i>4.4.1 Estabilidade oxidativa das bases minerais lubrificantes</i>	41
<i>4.4.1 Estabilidade oxidativa das bases sintéticas puras e com incrementos de aditivos antioxidantes comerciais</i>	42
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Equipamentos industriais e os modais de transporte se utilizam de motores elétricos ou a combustão para geração de energia, além de componentes mecânicos, tais como engrenagens, rolamentos e mancais. Estes motores e componentes mecânicos, ao realizar essa atividade, geram atrito e calor entre suas peças, responsáveis pelo desgaste do equipamento. Para atenuar estes efeitos e melhorar o desempenho do equipamento, utiliza-se os óleos lubrificantes. Estes são responsáveis por formar uma película protetora entre as superfícies móveis, reduzindo o atrito e o desgaste entre as mesmas, além de promover a troca de calor, proteção contra corrosão, fluido hidráulico para transmissão de energia e agente isolante de impurezas, como água e sujeira (MORTIER, 2010; VALLE, 2007).

Os derivados do petróleo, incluindo os óleos lubrificantes minerais, possuem algumas desvantagens em relação aos produtos derivados de origem natural, vegetal ou animal. Estes possuem matéria-prima (reservas de petróleo) finita, grandes oscilações dos preços, além de muitos problemas relacionados a degradação do meio ambiente. Os biolubrificantes são uma alternativa vantajosa, pois são derivados de fonte renovável, biodegradável, além de possuir alta lubricidade e alto ponto de ignição. Contudo, a sua substituição não ocorreu devido algumas desvantagens, principalmente, a estabilidade térmica e oxidativa do material (MARIANO, 2005; VALLE, 2007).

Desta forma, é imprescindível a melhoria desta importante característica para que os óleos básicos de origem natural tenham vantagem competitiva em relação ao seu concorrente. Para isto, é necessário, muitas vezes, sua modificação estrutural, além da aditivação com antioxidantes para prolongar a vida útil e evitar a falha na sua função requerida, evitando a formação de produtos secundários que levam a falha, como os peróxidos (PANCHAL, 2017).

Em 2017, um processo desenvolvido por Saboya et al se mostrou promissor para a obtenção de biolubrificante a partir de reações com os ácidos graxos da mamona. Este processo obteve altas conversões e estudou as condições reacionais necessárias para produção de um óleo lubrificante natural com excelentes características. Buscou-se, neste trabalho, aplicar uma modificação química semelhante ao aplicado neste estudo aos ácidos graxos da mamona, soja e sebo bovino.

A oxidação de lubrificantes pode levar a grandes perdas de na sua performance em serviço, uma vez que pode ocorrer corrosão, com a formação de ácidos orgânicos, formação de

polímeros, mudanças de viscosidade e perda de resistividade elétrica (Mortier, 2011). Testes de estabilidade térmica e oxidativa têm sido utilizados para medir a resistência a oxidação, entre eles, pode-se destacar o calorímetro diferencial de varredura (DSC) e o Rancimat. A adição de inibidores de oxidação aos lubrificantes melhora bastante a resposta destes em testes de estabilidade.

Os óleos básicos lubrificantes atualmente comercializados no Brasil têm suas propriedades estabelecidas pela ANP, de acordo com a portaria N° 129. Assim, faz-se necessário que as características dos óleos lubrificantes naturais se encaixem ou sejam melhores do que as apresentadas pelos de origem fóssil para que haja viabilidade da sua utilização. Para realizar essa comparação, foram realizados ensaios físico-químicos e de estabilidade térmica e oxidativa com os biolubrificantes produzidos puros e com aditivação com antioxidantes.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo da estabilidade térmica e oxidativa de ésteres sintéticos lubrificantes produzidos a partir dos ácidos graxos do sebo bovino e do óleo de mamona e soja, utilizando Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e Rancimat.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Caracterização de composição e propriedades físico-químicas das matéria-prima;
- Produzir ésteres sintéticos lubrificantes a partir dos ácidos graxos da mamona, soja e sebo bovino;
- Caracterizar as propriedades físico-química dos biolubrificantes produzidos;
- Avaliar a estabilidade térmica e oxidativa dos biolubrificantes puros e com aditivação com os antioxidantes BHT e TBHQ;
- Comparar os resultados obtidos com as bases lubrificantes comerciais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Lubrificantes

A primeira menção da utilização de lubrificantes que se tem conhecimento foi encontrada no túmulo de Ra-Em-Ka (2600 – 1700 a.C.), no qual há a figura de um homem despejando um líquido para lubrificar a frente de um trenó que arrasta um monumento de pedra. A história da formulação dos lubrificantes de origem mineral é atrelada à história do petróleo em si, uma vez que o mesmo é um dos seus derivados. Muitas são as referências históricas que citam a utilização de petróleo desde a idade antiga, quando se passou a utilizar a escrita para documentar os fatos ocorridos (MORTIER *et al*, 2010; CARRETEIRO, 2006).

Ao aplicar uma força sobre um corpo para deslizar sobre uma superfície, é exercida uma força de atrito pela superfície sobre o corpo. Este atrito ocorre devido as ligações entre os átomos do corpo e os da superfície, sendo paralela à superfície e se opondo ao movimento. Qualquer substância que reduz este atrito é conhecida como lubrificante. Os óleos lubrificantes são substâncias que formam uma película entre as superfícies, diminuindo o desgaste entre as mesmas. Esta película deve enfrentar choques, cargas mecânicas e elevação de temperatura sem que se rompa (RESNICK, 2011; ANP; VALLE, 2007).

Os óleos básicos são os componentes mais importantes dos lubrificantes, representando geralmente mais de 80 % do seu volume. A composição restante é realizada pelo incremento de aditivos aos óleos, que é regulada a depender de sua aplicação. Os óleos lubrificantes são utilizados em equipamentos industriais, agrícolas e modais de transporte nos seus componentes mecânicos, tais como engrenagens, rolamentos e mancais (BRASIL *et al*, 2014; VALLE, 2007).

As principais aplicações dos lubrificantes nos equipamentos são de redução do atrito e desgaste entre as superfícies, remoção de calor gerado pelo atrito ou combustão (motor), proteção contra ferrugem e corrosão das partes metálicas, promover a selagem do sistema lubrificado e proporcionar a limpeza do sistema, removendo impurezas, como água e sujeira. Alteração na estabilidade térmica e oxidativa do óleo, tal como o aumento de temperatura, reduzem a eficiência do lubrificante. Outras aplicações de óleos lubrificantes são: na transmissão de força e movimento (fluido hidráulico), no isolamento elétrico (óleos isolantes), no processamento de borrachas (óleos extensores) e proteger superfícies (óleos protetivos) (MORTIER *et al*, 2010; VALLE, 2007).

Os óleos básicos lubrificantes podem ser sintéticos, originário da petroquímica ou oleoquímica; minerais, originário do refino do petróleo e presente na maioria dos óleos lubrificantes acabados comercializados no mundo; e os naturais, originário do tratamento de óleos vegetais e gorduras animais. As composições destes óleos se alteram de acordo com a composição da sua matéria-prima. Evita-se óleos com muitas insaturações com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa dos mesmos (BRASIL *et al*, 2014).

2.2 Óleos Básicos Minerais

Os óleos básicos minerais são hidrocarbonetos que contém 15 ou mais átomos de carbono, produzidos a partir dos processos de refino de gasóleos da destilação a vácuo ou de óleos desasfaltados. Estes óleos podem ser classificados em parafínicos e naftênicos, dependendo da composição dos hidrocarbonetos parafínicos, com cadeias mais lineares e menos insaturações; ou naftênicos, com cadeias mais cíclicas e mais insaturações. Existem ainda os óleos básicos minerais aromáticos, mas estes são utilizados em menor proporção (BRASIL, 2014; VALLE, 2007).

Os óleos básicos parafínicos são os mais utilizados no mundo, devido sua aplicação automotiva e industrial, uma vez que possuem altos índices de viscosidade, boa estabilidade à oxidação e baixa volatilidade. Já os óleos básicos naftênicos apresentam pontos de fluidez muito baixos, ideais para aplicações em transformadores, além de apresentar baixo índice de viscosidade e alto poder de solvência. Estas características estão resumidas na tabela 1 (CARRETEIRO, 2006; BRASIL, 2014).

Tabela 1: Propriedades comparativas dos óleos minerais parafínicos e naftênicos

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

Fonte: CARRETEIRO, 2006

Em território nacional, os óleos básicos minerais são especificados pela portaria da ANP nº 129. A tabela 2 mostra os tipos e as abreviações dos óleos básicos minerais representativos comercializados no Brasil. As especificações de cada um destes óleos lubrificantes devem estar de acordo com as especificações da tabela 3, para os óleos naftênicos e parafínicos. Estes dados serão utilizados para comparações futuras com os óleos naturais produzidos e suas adituações.

Tabela 2: Tipos de óleos e abreviaturas de óleos básicos representativos

<i>ÓLEO</i>	<i>ABREVIÇÃO</i>
<i>Parafínico Neutro Leve 30</i>	PNL 30
<i>Parafínico Neutro Pesado 95</i>	PNP 95
<i>Parafínico Bright Stock 30</i>	PBS 30
<i>Naftênico Hidrogenado 10</i>	NH 10
<i>Naftênico Hidrogenado 20</i>	NH 20
<i>Naftênico Hidrogenado 140</i>	NH 140

Fonte: Portaria ANP Nº 129

Tabela 3: Especificação de óleos minerais Parafínicos e Naftênicos

<i>Características</i>	<i>NH10</i>	<i>NH20</i>	<i>NH140</i>	<i>PNL 30</i>	<i>PNP 95</i>	<i>PBS 30</i>
<i>Aparência</i>	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
<i>Cor ASTM, máx.</i>	1,0	1,0	2,5	1,5	3,5	8
<i>Viscosidade, cSt a 40°C</i>	Entre 9 e 11	17 - 23	130 - 150	27 - 33	94 - 102	anotar
<i>Viscosidade, cSt a 100°C</i>	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	28,5 - 32,7
<i>Índice de viscosidade</i>	anotar	anotar	anotar	100	95	95
<i>Ponto de fulgor, °C, mín.</i>	144	158	210	200	239	280
<i>Ponto de fluidez, °C, máx.</i>	-39	-33	-18	-6	-3	-3
<i>Índice de acidez total, mg KOH/g, máx.</i>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Fonte: Portaria ANP Nº 129

2.3 Impactos ambientais dos óleos minerais lubrificantes

Os óleos minerais lubrificantes são produzidos a partir do refino do petróleo. Essa indústria produz impacto ambiental em vários níveis, tanto nos solos, quanto na água e no ar. Entre os principais impactos está a contaminação hídrica devido ao lançamento de efluentes, como: águas de lavagem, emissões de partículas e gases tóxicos para a atmosfera, tais como óxidos de enxofre e nitrogênio, e a contaminação do solo e águas pela disposição inadequada de resíduos sólidos (MARIANO, 2005).

Os produtos da destilação a vácuo são tratados e refinados com o objetivo de originar os óleos lubrificantes. A maioria das argilas de tratamento, utilizadas nos processos de tratamento deste material, é obtida por tratamentos ácidos. A hidrogenação dos óleos lubrificantes gera águas de lavagem, lodos e descargas de amostragem. Estes efluentes contêm altos níveis de sulfatos, sulfonados, emulsões estáveis de óleo e água, e sólidos em suspensão. Tanto os tratamentos ácidos, quanto estes efluente, geram graves danos ambientais (MARIANO, 2005).

Com o tempo de uso, o óleo lubrificante mineral perde suas propriedades funcionais, se tornando um resíduo perigoso, necessitando ser trocado. Entretanto, o mesmo ainda possui cerca de 80 a 85 % do óleo lubrificante básico, fazendo-se necessário uma reciclagem do óleo mineral. Para que ocorra este descarte adequado, é necessário destinar esse material a postos de coleta do mesmo, cuja regulação se dá pela resolução N° 362 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Um óleo lubrificante após uso prolongado, resulta na formação de ácidos orgânicos, compostos carcinogênicos, entre outras impurezas. Sendo assim, o mesmo é considerado um resíduo perigoso, devido sua alta toxicidade. Segundo a Resolução do CONAMA N° 362, todo o óleo lubrificante usado ou contaminado deve ser recolhido, coletado e ter uma destinação final adequada. Desta forma, graves danos ambientais e poluições são evitados, como contaminação do solo, de cursos d'água, liberação de gases tóxicos. No mais, ele pode propiciar uma reciclagem deste resíduo, através de um rerrefino.

Entretanto, no cálculo da coleta do resíduo de óleo pelo produtor ou importador não são contabilizados os óleos destinados a pulverização agrícola, para correntes de moto serra, de estampagem, para motores dois tempos, fabricados à base de asfalto, dentre outras. Nestes casos, o lubrificante não é coletado para tratamento, poluindo o meio ambiente e não há uma compensação ambiental. Além disso, esta resolução da ANP é complexa e sua regulação é de

difícil uniformização. Assim, na prática, muitos óleos ainda têm seu descarte de forma irregular, principalmente, em localidades cuja educação ambiental é pouco difundida, a exemplo de comunidades afastadas no interior das cidades, onde a distância a um posto de coleta é outro agravante.

Outro importante problema, relacionado a utilização dos óleos minerais, é a sua natureza fóssil, sendo, desta forma, um recurso que, apesar de abundante, terá suas reservas escassas e sua utilização inviável. Outra dificuldade são os preços do petróleo que variam constantemente devido a interesses políticos e/ou externos, tendo, assim, seus compradores que ficar à mercê destas oscilações.

2.4 Biolubrificantes, Óleos Vegetais e Sebo Bovino

Óleos derivados de plantas estão mostrando grande potencial e um substituto atrativo aos óleos minerais, para uso na produção de lubrificantes em aplicações na indústria e transporte. Os óleos vegetais possuem estrutura similar às longas cadeias de hidrocarbonetos de origem petrolífera com as vantagens de serem amigáveis ambiental e economicamente, serem renováveis e não serem tóxicos (HEIKAL, 2017).

Biolubrificantes são ésteres produzidos a partir de álcoois pesados e óleos vegetais que possuem propriedades lubrificantes similares aos de base mineral. Ésteres sintéticos são produtos que melhoram a estabilidade térmica e o ponto de fluidez destes óleos. Apesar de custarem bem mais do que as bases lubrificantes minerais, pesquisas vêm sendo realizadas para tornar esta cadeia produtiva mais competitiva, como na exploração de nichos de aplicação (HEIKAL, 2017).

Óleos vegetais geralmente possuem excelentes propriedades como ter alta biodegradabilidade, altos índices de viscosidade, alta lubricidade, alto ponto de fulgor, pouca perda por evaporação e baixa toxicidade. Contudo, estes são conhecidos por possuírem baixa estabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica. As propriedades dos óleos vegetais são determinadas pela composição dos seus ácidos graxos. Altas composições de ácidos graxos insaturados diminuem a estabilidade térmica e oxidativa, enquanto altas composições de ácidos graxos saturados tendem a diminuir seu ponto de fluidez (JAYADAS, 2006). A tabela 4 mostra o nome, símbolo e ponto de fusão dos ácidos graxos encontrado nas matérias-primas utilizadas neste estudo.

Tabela 4: Nome usual, símbolo e ponto de fusão de ácidos graxos representativos.

<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>
<i>Ácido mirístico</i>	C14:0	54
<i>Ácido Palmítico</i>	C16:0	63
<i>Ácido Palmitoleico</i>	C16:1 (9 cis)	0
<i>Ácido Esteárico</i>	C18:0	70
<i>Ácido oleico</i>	C18:1 (9cis)	13
<i>Ácido linoleico</i>	C18:2 (9,12 cis)	-5
<i>Ácido Linolênico</i>	C18:3 (9,12,15 cis)	-11
<i>Ácido Ricinoleico</i>	C18:1 (9 cis; 12 hidroxila)	5,5

Fonte: Química Nova, 2010¹

O sebo bovino vem se tornando uma alternativa vantajosa para produção de bioprodutos devido, principalmente, ao seu custo inferior em relação ao de soja. Este ainda tem maior estabilidade oxidativa e maior cetanagem que o último. Sua matéria-prima é sólida a temperatura ambiente, por isso este é acondicionado a 60 °C para torná-lo líquido. Os ácidos graxos e a borra do sebo bovino são vendidas a R\$ 800,00/tonelada, bem mais barato que o valor do sebo bovino no Brasil, que foi de R\$ 2.500,00/tonelada, em 2016 (KLEINBERG, 2016).

2.5 Aditivação

A melhoria das características dos óleos básicos, a partir da adição de aditivos, é de suma importância para que os lubrificantes possam cumprir sua função requerida por longos períodos, sem que o mesmo danifique o equipamento. Dessa forma, a maioria dos lubrificantes acabados se utilizam desse método, especialmente em equipamentos sofisticados. Existem aditivos para as mais variadas funções, principalmente como antioxidantes, anticorrosivos, agentes de oleosidade, antidesgastantes, extrema pressão, modificadores de fricção, detergentes, passivadores de metal, depressores de ponto de fluidez e melhoradores de índice de viscosidade. Entre estes aditivos, o mais essencial e mais aplicado são os aditivos antioxidantes.

¹ Cf.: MERÇON, Fábio. *O que é uma gordura trans?* Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=conceito.25>>. Acesso em: 21 jun. 2017.

2.5.1 Antioxidantes

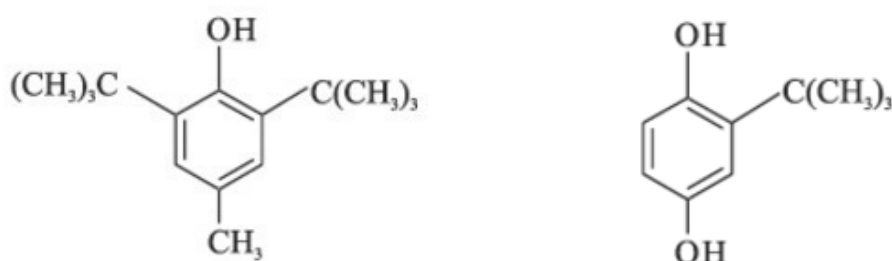
Os antioxidantes são aditivos que impedem e/ou minimizam a formação de subprodutos gerados a partir da termo-oxidação do óleo, tais como polímeros, peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros etc. Este atua prevenindo a formação de radicais livres, responsáveis pela etapa inicial da autoxidação. Os antioxidantes são responsáveis por retardar a degradação oxidativa e, por isso, são de suma importância, uma vez que os óleos vegetais estão, nesta propriedade, em desvantagem, comparados aos óleos minerais.

Estes aditivos podem ser classificados de acordo com a origem em: sintéticos ou naturais; ou de acordo com sua forma de atuação em: primários, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que removem ou minimizam a acumulação de radicais livres no início da oxidação, a partir da doação de átomos de hidrogênio ao éster, tornando-o mais estável. Devido a sua estrutura química, possuem impedimento estérico e estabilidade por ressonância que o mantém estável mesmo após sua doação do hidrogênio para impedir a propagação da oxidação.

Para a avaliação da estabilidade das amostras de biolubrificante, foram realizados testes com e sem aditivos antioxidantes. Para os testes com as amostras aditivadas com antioxidantes comerciais, foram utilizados o 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol (BHT) e o 2-tert-butylbenzeno-1,4-diol (TBHQ). Enquanto o BHT possui um grupo hidroxila, o TBHQ possui dois, podendo, assim, doar mais hidrogênios para barrar o processo inicial da autoxidação. Por isso, espera-se um resultado melhor deste antioxidante. As estruturas destes antioxidantes são mostradas na figura 1.

Figura 1: Aditivos Antioxidantes BHT (esquerda) e TBHQ (direita)



Fonte: Domingos, 2007²

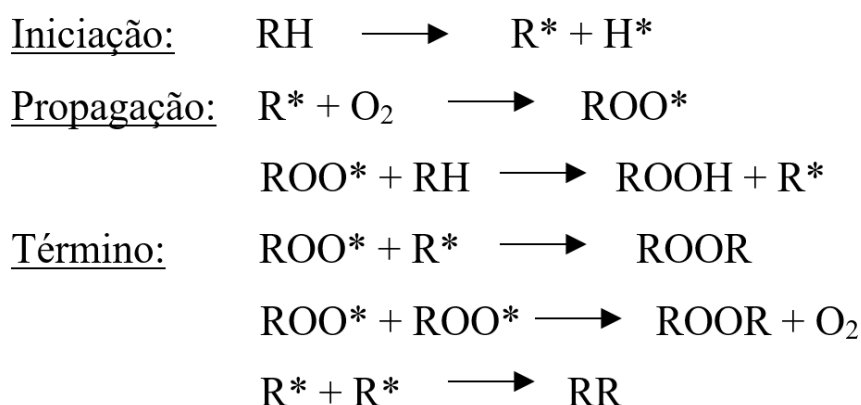
² DOMINGOS, Anderson K. et al. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.416-423, abr. 2007. FapUNIFESP (SciELO).

2.6 Estabilidade Térmica e Oxidativa

Todo produto, antes de sua comercialização, deve ser avaliado tanto em sua capacidade de exercer uma função requerida, quanto na capacidade de manter essa função durante longos períodos de tempo em serviço. Testes acelerados em atmosfera oxidativa são utilizados para avaliar a estabilidade dos produtos em um tempo bem reduzidos, utilizando, para isso, elevadas temperaturas e altas concentrações de oxigênio. (WAGNER, 2009)

A oxidação dos óleos minerais ocorre com a exposição ao ar e ao calor. Esta falha se mostra na polimerização da amostra, além de mudanças em suas propriedades, tal como a viscosidade, que é indispensável para assegurar sua função de lubrificação. A oxidação em óleos lubrificantes ocorrem em estágios de auto oxidação. Essa degradação ocorre da seguinte forma: primeiro, há a formação de radicais livres encadeadas por altas temperaturas, mostrado na etapa de iniciação. Em contato com o oxigênio de ar, oxidação se inicia, formando radicais peróxidos, mostrado na primeira equação do processo de propagação. Em seguida, é formado hidroperóxidos e mais radicais livres, como mostrado na segunda equação do processo de propagação. Na etapa de término do processo de auto-oxidação, pode ocorrer então a formação de três produtos, sendo a recombinação de radicais livres a mais provável de ocorrer (SILVA, 2012). Estas etapas são mostradas na Figura 2.

Figura 2: Etapas da auto-oxidação.



Fonte: Próprio autor

Onde, RH: ácido graxo insaturado; R*: Radical livre; ROO*: radical peróxido; ROOH: Hidroperóxido.

Os biolubrificantes, geralmente, possuem baixa estabilidade térmica e oxidativa,

por isso a preocupação do seu desempenho com esta importante característica. As insaturações presentes nos óleos vegetais, apesar de melhorar o ponto de fluidez, o torna menos estável, que leva ao aumento da viscosidade, IAT e corrosão. Por isso, a necessidade tanto de modificações estruturais, com a produção de ésteres sintéticos, quanto na utilização de aditivos, uma vez que os ésteres são conhecidamente mais estáveis que as ligações carbono-carbono dos ácidos graxos. Os ésteres formados a partir do óleo de mamona apresentam melhores resultados em estabilidade oxidativa devido ao impedimento estérico que a hidroxila no carbono 12 proporciona (SILVA, 2012).

3 METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada para a produção dos ésteres sintéticos foram ácidos graxos produzidos pela empresa Miracema-Nuodex, Indústria Química (Campinas, Brasil) cujos produtos foram LIACID® 1432, ácidos graxos do sebo bovino, LIACID® 1825, ácidos graxos do óleo de soja, LIACID® 1718, ácidos graxos do óleo de mamona (ácidos ricinoléicos). Estes produtos foram utilizados como matéria-prima para a produção das bases biolubrificantes.

3.1 Reação de Esterificação dos Ácidos Graxos com 2-etil-1-hexanol

A metodologia adotada para a produção dos biolubrificantes foi a referendada por Saboya *et al* (2017), seguindo o artigo “*Assessment of comercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil*”, utilizando as condições que promoveram a melhor conversão em ésteres sintéticos lubrificantes. Neste artigo, a Amberlyst-15 se mostrou o catalisador mais reativo, alcançando altas conversões após 4h de reação. Foi otimizado parâmetros como a temperatura, razão molar álcool e ácido graxo. Esta metodologia foi adaptada para os ácidos graxos do óleo de soja e do sebo bovino.

O sistema reacional utilizado para a produção do biolubrificantes é composto de uma chapa com agitação magnética e temperatura controlada, balão de fundo redondo de 500 mL, com três entradas, imerso em um banho de glicerina, acoplado a um sistema de refluxo com condensador, além de termômetro para verificação da temperatura da reação e uma mufla. As matérias-primas para a reação foram os ácidos graxos do sebo bovino e do óleo de mamona e soja; o álcool utilizado foi o 2-etil-1-hexanol e o catalisador foi a Amberlist-15.

Para a produção dos biolubrificantes, são necessários alguns processos anteriores ao início da reação. Os ácidos graxos do sebo bovino são aquecidos a 60°C para torná-lo líquido, uma vez que, em temperatura ambiente, o mesmo é sólido. O banho de glicerina precisa ser previamente aquecido até a temperatura de estudo, a 120 °C. O catalisador foi secado, anteriormente, em uma mufla a 100°C por 1h, para retirada da umidade.

Foi adicionado ao balão de fundo redondo 100g da matéria-prima, os ácidos graxos da mamona, soja e sebo bovino. Em seguida, foi adicionado ao balão quantidade correspondente de 2-etil-1-hexanol e catalisador. O álcool foi adicionado com razão molar de 1:2 de ácido graxo e 2-etil-1-hexanol e a Amberlist 15 com 2,5 % em relação ao peso do ácido graxo.

O balão com os reagentes é, então, inserido ao banho que foi aquecido pela chapa e o sistema de refluxo. Esta reação ocorreu a temperatura de 120 °C por 4 horas. Ao final deste

período, o produto foi filtrado para remoção do catalisador e destilado em um destilador Kugelrohr por 40 minutos a 90 °C para remoção do álcool não reagido. O produto que sai do destilador tem seu índice de acidez avaliado para o cálculo da conversão da reação, que será mostrado na seção 3.2.4.

3.2 Caracterização da matéria-prima e do produto

3.2.1. Massa Específica, Viscosidade Cinemática e Índice de Viscosidade

A massa específica é dada por uma unidade de massa por uma de volume de uma substância. É, normalmente, expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m^3) e em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). A viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento em certa temperatura. Quanto maior a viscosidade, maior a resistência ao escoamento. O índice de viscosidade avalia a mudança da viscosidade com relação a variação de temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, maior a eficiência de lubrificação dos óleos.

Para o cálculo destas propriedades físicas da amostra, utilizou-se o viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar, de acordo com a norma ASTM D-4052, para as determinações de massa específica; e ASTM D-445, para a determinação da viscosidade cinemática. Os resultados de viscosidade cinemática foram obtidos nas temperaturas de 40 e 100 °C. O equipamento possui um modo para cálculo automático do índice de viscosidade, pois é um resultado que é obtido através das viscosidades cinemáticas a 40 e 100 °C.

Figura 3: Viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar



Fonte: Próprio autor

3.2.2 Ponto de Fluidez

Esta análise avalia a menor temperatura no qual o óleo lubrificante flui, quando sujeito a resfriamento, sob condições determinadas de teste. Esta propriedade é importante para avaliar o desempenho de escoamento a baixas temperaturas e em locais de clima frio. O equipamento utilizado foi o CPP 5Gs, da ISL, utilizando o método ASTM D-97. A amostra é resfriada até uma temperatura esperada, no qual é analisado sua fluidez a intervalos de temperatura de 3 °C.

Figura 4: CPP 5Gs



Fonte: ISL

3.2.3 Índice de Acidez Total

O Índice de Acidez Total (IAT) tem como resultado um número dado em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama da amostra (mg KOH/g). Este valor representa a quantidade de base necessária para neutralizar a acidez de 1g da amostra.

Para a realização desta análise, foi pesado 100mg (0,1g) da amostra e, em seguida, foram adicionados 20mL de etanol anidro, além de 2 gotas de fenolftaleína 1% p/v (indicador). Essa mistura foi uniformizada com uma leve agitação. Em seguida, foi realizado a titulação da amostra com uma solução etanólica KOH 0,01M até o aparecimento de uma coloração rósea, que se manteve por mais de 15 segundos. O valor do volume de titulação foi anotado. Este procedimento foi repetido para o branco, ou seja, apenas com álcool. A partir destes resultados, o índice de acidez foi calculado a partir da fórmula:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{[V, amostra (mL) - V, branco(mL)] * N * 56,11}{\text{massa (g)}}$$

No qual, o N é a normalidade da solução etanólica e 56,11 é referente a massa molar do hidróxido de potássio.

3.2.4 Conversão dos ácidos graxos

Este resultado tem como objetivo analisar quanto da matéria-prima converteu em ésteres. A conversão dos ácidos graxos foi calculada a partir dos índices de acidez dos ácidos graxos e dos biolubrificantes. Em seguida, estes resultados foram aplicados na seguinte fórmula:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(\text{IA, ácidos graxos} - \text{IA, biolubrificante})}{\text{IA, ácidos graxos}} * 100$$

3.2.5 Estabilidade Térmica e Oxidativa

3.2.5.1 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

O DSC é um equipamento que mede, através de sensores, a entalpia que ocorre em uma amostra quando a mesma é submetida a diferentes programações de temperatura, realizando uma diferença na análise da amostra e do referencial. Entre as análises possíveis para este equipamento, as curvas de resfriamento e a temperatura de início da oxidação (OOT) foram as utilizadas nos experimentos. A OOT mede a estabilidade do material para a oxidação, através da identificação da temperatura de início da oxidação, quando a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento constante em atmosfera oxidativa. Quanto maior a estabilidade térmica do material, maior será sua OOT. As curvas de resfriamento analisam a temperatura de congelamento da amostra nas baixas temperaturas do experimento. Esta análise é importante para avaliar a estabilidade do material a baixas temperaturas. (WAGNER, 2009)

O DSC é utilizado para medir o calor produzido na reação de oxidação e, dessa forma, calcular a temperatura de *onset* (T_{onset}) no qual inicia uma rápida decomposição oxidativa da amostra. Com isso, pode-se conhecer o nível de estabilização de um material. Esta medição ocorre em atmosfera oxidativa e com uma alteração dinâmica ou isotérmica da temperatura, esta tem que ser suficiente para iniciar a decomposição do material. Desta forma, este método é um teste de aceleração térmica utilizado na análise oxidativa de diversas matérias, incluindo os óleos lubrificantes. (WAGNER, 2009)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em

equipamento Mettler-Toledo® DSC 1, em cadinhos fechado de alumínio. A tampa do cadinho foi perfurada com 5 furos de 1 mm. As amostras de lubrificantes comerciais e biolubrificantes foram analisadas em uma curva dinâmica de 25 ° C a -30 ° C com taxa de resfriamento de 10 K/min, em atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 50 mL/min, utilizando uma massa de amostra de 8,0 mg. Para a análise para a rampa de aquecimento, a amostra foi submetida a uma curva dinâmica de 25 a 500 ° C a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, em atmosfera oxidativa de ar sintético com vazão de 50 mL/min, para 8,0 mg em massa de cada amostra.

Figura 5. Mettler-Toledo DSC 1



Fonte: Próprio autor

3.2.5.2 Rancimat

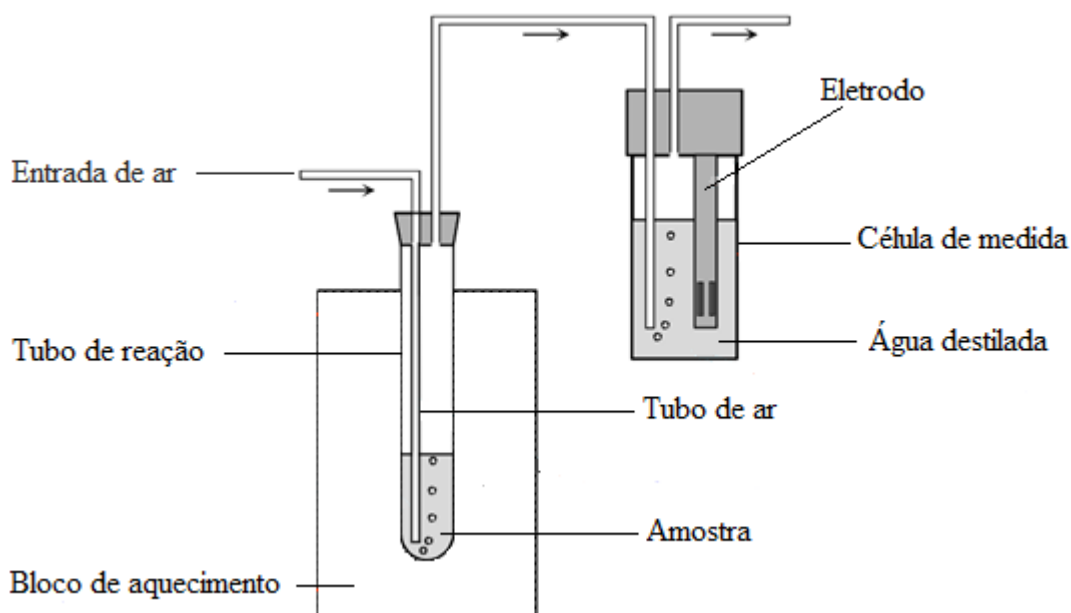
A análise de estabilidade oxidativa é realizadoo no equipamento 893 *Professional Biodiesel Rancimat*, da marca Metrohm. Um esquema geral do seu funcionamento é mostrado na Figura 6.

Nesta análise, o aumento da temperatura e uma corrente contínua de ar (oxigênio), através da amostra, aceleram seu envelhecimento. Desta forma, é calculado o tempo decorrente entre o início da análise até um período em que há um grande aumento na formação dos produtos da oxidação, calculando-se, assim, o tempo de indução ou índice de estabilidade oxidativa. As impurezas geradas a partir da oxidação da amostra são levadas por um fluxo de

ar para uma célula de condutividade contendo água destilada (com condutividade inicial menor que $5 \mu\text{S}/\text{cm}$), aumentando gradativamente a sua condutividade até chegar ao valor de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$, ou por um período de até uma semana (168h).

Esta análise ocorre de acordo com a norma europeia EN 14112, onde pesou-se 3g de cada solução de lubrificante utilizando o equipamento de marca Metrohm®, modelo Biodiesel Rancimat, até que ocorresse a oxidação a uma taxa elevada da amostra. Quanto maior o tempo de indução, maior a estabilidade oxidativa do material.

Figura 6: Esquema de funcionamento do 893 Professional Biodiesel Rancimat



Fonte: Adaptado de Metrohm

3.3 Aditivção dos biolubrificantes com antioxidantes

Foram preparadas, para cada antioxidante, seis amostras com concentrações diferentes, a partir de uma diluição de uma amostra de biolubrificante de concentração 5000 ppm de antioxidante. As concentrações analisadas foram de 5000, 4000, 3000, 2000, 1000 e 500 ppm. Uma vez que cada análise de estabilidade oxidativa no Rancimat são necessárias 3 g de amostra e o teste é realizado em duplicado, foi produzido 50 g de solução aditivada 5000 ppm, para produzir as demais misturas.

Para o cálculo desta quantidade de antioxidantes, é levado em consideração uma regra de três simples. Assim, para produzir 50 g de uma solução 5000 ppm, pesa-se 0,25 g do

antioxidante e completa com o lubrificante até alcançar 50 g. As outras concentrações são preparadas a partir desta solução, adicionando proporcionalmente o lubrificante até alcançar a concentração desejada. Por exemplo, para uma análise de 4000 ppm, adicionou-se 2,4 g da solução de 5000 ppm e foi completada com o biolubrificante puro até alcançar 3 g, necessárias para a análise do Rancimat.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

Os ácidos graxos do óleo de mamona e soja e do sebo bovino obtidos pela empresa Miracema-Nuodex foram analisados quanto a suas características físico-químicas, com as análises de índice de acidez, massa específica a 20°C, viscosidade a 40 e 100 °C, índice de viscosidade e ponto de fluidez. Estes resultados estão dispostos na Tabela 5. O sebo bovino não pode ser avaliado, pois o mesmo se encontra sólido a temperatura ambiente, inviabilizando algumas das análises. As composições dos ácidos graxos das matéria-prima foram fornecidas pela empresa Miracema-Nuodex e estão apresentados na Tabela 5 a partir da análise de cromatografia gasosa de varredura, mostrado na Tabela 6.

Tabela 5: Físico-químicas das matérias-primas utilizadas na produção das bases biolubrificantes

<i>Análise</i>	<i>Ácidos Graxos</i>		
	Sebo Bovino	Soja	Mamona
Índice de Acidez (mg KOH/g)	204,4	254,7	115,7
Massa específica a 20 °C (g/cm ³)	-	0,8933	0,9402
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	-	21,641	183,23
Viscosidade a 100 °C (mm ² /s)	-	5,1250	17,966
Índice de Viscosidade	-	178,4	107,5
Ponto de Fluidez (°C)	Sólido a T, amb	27	-36

Fonte: Próprio Autor

Tabela 6: Análise cromatográfica das matérias primas utilizadas na produção dos biolubrificantes

Ácidos graxos	Símbolo	Massa Molar	Porcentagem (%) de ácidos graxos		
			Óleo de Soja	Sebo Bovino	Óleo de Mamona
<i>Mirístico</i>	C14:0	228,37	0,3	4	-
<i>Palmítico</i>	C16:0	256,42	15,7	27	2 máx
<i>Palmitoleico</i>	C16:1 (9 cis)	254,42	-	5	-
<i>Estearico</i>	C18:0	284,48	3	17	2 máx
<i>Oleico</i>	C18:1 (9cis)	282,46	24	36	Entre 2-7
<i>Linoleico</i>	C18:2 (9,12 cis)	280,44	54	8	Entre 2-8
<i>Linolênico</i>	C18:3 (9,12,15 cis)	278,43	3	3	-
<i>Ricínoléico</i>	C18:1 (9 cis; 12 hidroxila)	298,46	-	-	Entre 82-90
<i>Massa Molar Média (g/mol)</i>			277,06	271,92	295,46
Σ AG Saturados			19	48	4 máx
Σ AG Insaturados			81	52	Entre 100-96

Fonte: Miracema-Nuodex

A partir desta análise cromatográfica da matéria-prima, é possível identificar os principais ácidos graxos que o compõe, e, assim, justificar algumas de suas características e de seus produtos. Os ácidos graxos saturados, normalmente, possuem um ponto de fluidez elevado, sendo, muitas vezes, sólidos a temperatura ambiente. Contudo, estes, normalmente, possuem maiores estabilidade térmica e oxidativa. Já os ácidos graxos insaturados são, geralmente, líquidos a temperatura ambiente, uma vez que as configurações *cis* das duplas ligações dificultam a agregação das moléculas. Além disso, estas insaturações, normalmente, diminuem a estabilidade térmica e oxidativa do material.

Os ácidos graxos do óleo de soja são compostos, majoritariamente, pelos ácidos linoleico e oleico, que possuem uma e duas insaturações, respectivamente. Já os ácidos graxos do sebo bovino são compostos, principalmente, pelos ácidos palmítico, estearico e oleico, sendo

a maioria da sua composição de ácidos saturados. Os ácidos graxos da mamona são formados na sua maioria pelo ácido ricinoléico, que difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no carbono 12. Esta hidroxila proporciona uma maior estabilidade a molécula, apesar das insaturação que possui.

A partir destes resultados, é confirmado os dados obtido com as análises dos pontos de fluidez da matéria prima, uma vez que os ácidos graxos do sebo são sólidos, os do óleo da soja tem uma parcela sólida e outra líquida, e os do óleo de mamona são líquidos a temperatura ambiente. É perceptível os elevados índices de viscosidade de todos os ácidos graxos, mesmo no seu estado primário. O óleo da mamona tem um ponto de fluidez excelente em relação aos da soja devido as insaturações presente no último e por conta da hidroxila presente no ácido ricinoléico. Percebe-se ainda que essas composições estão diretamente ligadas a estabilidade térmica dos seus produtos, que serão discutidos em seguida.

4.2 Propriedades físico-químicas das Bases Biolubrificantes

A tabela 7 mostra os resultados das análises físico-químicas dos biolubrificantes do sebo bovino, soja e mamona. É notório a mudança das características físico-químicas após a reação de esterificação e formação dos ésteres sintéticos lubrificantes, até mesmo por sua aparência límpida. O índice de acidez passou a valores consideravelmente menores, mudando de valores entre 100 e 200, para valores entre 10 e 20. O índice que melhorou bastante foi seu ponto de fluidez, com resultados bem melhores que as suas matérias primas. A soja passou de 27 °C para -21°C; o sebo passou de sólido a temperatura ambiente para 15°C e a mamona de -36°C para -51°C.

Percebe-se também uma diminuição das suas viscosidades, que pode vir a se tornar produtos com características mais próximas a de bases minerais e pode melhorar a formação de filmes lubrificantes em equipamentos, dependendo da aplicação. Os índices de viscosidade, no entanto, se mantiveram próximos.

Tabela 7: Físico-químicas dos biolubrificantes

<i>Análise</i>	<i>Biolubrificante</i>		
	Sebo Bovino	Soja	Mamona
Índice de Acidez (mg KOH/g)	24,76	22,67	15,89
Massa específica a 20°C (g/cm ³)	0,8691	0,8744	0,8963
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	8,969	8,3945	30,26
Viscosidade a 100°C (mm ² /s)	2,628	2,6723	5,384
Índice de Viscosidade	+134	+175	+99
Ponto de Fluidez (°C)	15	-21	-51
Tempo de indução (h)	4	1	15,6
Conversão (%)	89	91	87

Fonte: Próprio autor

Fazendo uma comparação com as propriedades físico-químicas das bases lubrificantes minerais representativos, mostrados na tabela 3, o índice de acidez ultrapassa consideravelmente as normas da portaria da ANP, pois estes devem ter acidez de no máximo 0,05 mg KOH/g. Esta propriedade pode ser melhorada com mais processos de tratamento para retirada ou diminuição dos ácidos graxos não reagidos.

O biolubrificante de mamona se encaixa nas características de viscosidade a 40 °C e índice de viscosidade do parafínico neutro leve, PNL 30, com índices de viscosidade superior aos das bases minerais. O lubrificante sintético da mamona possui ponto de fluidez semelhante aos dos naftênicos, que são reconhecidos por sua aplicação a baixas temperaturas, com valores da ordem de -30 °C. Já os biolubrificantes de soja e sebo bovino também possuem índices de viscosidade melhores que as bases de origem fóssil, contudo o ponto de fluidez do sebo está bem acima da especificação dos minerais.

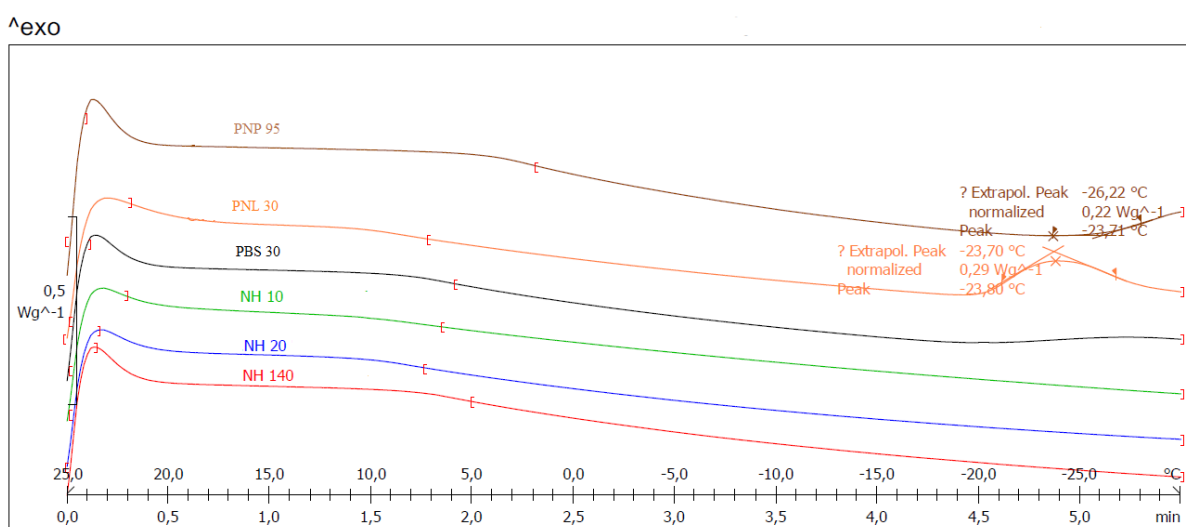
4.3 Resultados das análises de estabilidade térmica e oxidativa por DSC

As análises de estabilidade térmica e oxidativa foram realizadas no equipamento DSC e seus resultados estão nas Figuras de 7 a 10.

4.3.1 Resultado das análises de resfriamento dos óleos minerais

A Figura 7 mostra os resultados das análises de resfriamento de alguns óleos básicos minerais comercializados no Brasil. Em caso de picos exotérmicos, estes indicam que alguns componentes da amostra podem ter congelado naquela temperatura do pico. Percebe-se que a maioria dos óleos minerais, parafínicos ou naftênicos, possuem comportamentos lineares durante os ensaios de resfriamento, indicando que dificilmente congelam a baixas temperaturas. Este comportamento é especialmente percebido para os óleos naftênicos NH 10, NH 20 e NH 140, uma vez que os mesmos são utilizados em equipamentos refrigeradores. Apesar de mais comum nos naftênicos o parafínico Bright stock, PBS 30, também apresentou resultados lineares, apesar de haver uma certa elevação próximo ao final da análise. Os parafínicos PNL 30 e PNP 95, entretanto, começam a sedimentar a baixas temperaturas do estudo. Os parafínicos leves, PNL 30, possuem compostos que congelam a temperatura de $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, e os parafínicos pesados, PNP 95, começam a congelar a $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 7: Resultados das análises de Resfriamento das bases minerais lubrificantes

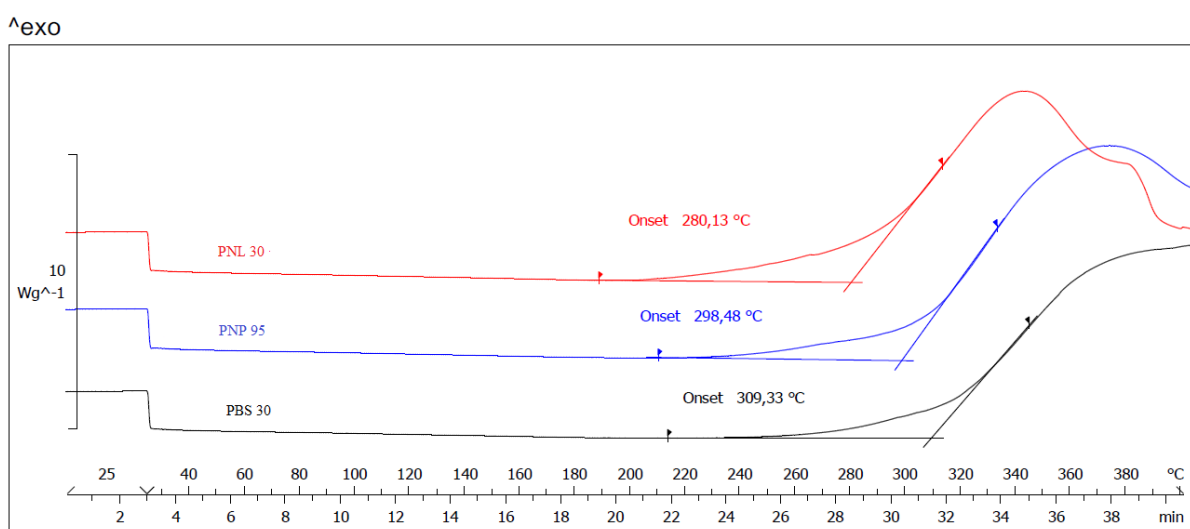


Fonte: Próprio autor

4.3.2 OOT dos óleos minerais lubrificantes

Na Figura 8 são apresentados os gráficos indicando a temperatura de início da oxidação, OOT, de bases minerais parafínicas. Estes lubrificantes atingiram resultados a altas temperaturas, uma vez que possuem alta estabilidade termo-oxidativa. O melhor resultado foi o do parafínico Bright Stock, PBS 30, com temperatura de 309 °C, seguido do parafínico neutro pesado, PNP 95, com resultado de 298,5 °C, e, por fim, o parafínico neutro leve, PNL 30, com resultado de 280 °C.

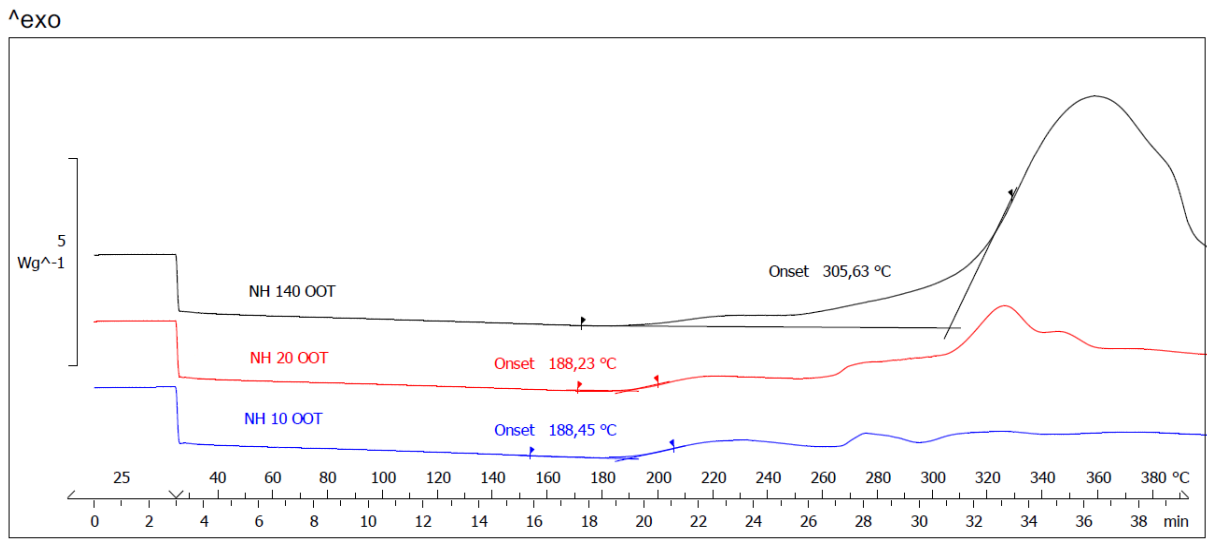
Figura 8: Resultado das análises de OOT para os óleos minerais parafínicos



Fonte: Próprio autor

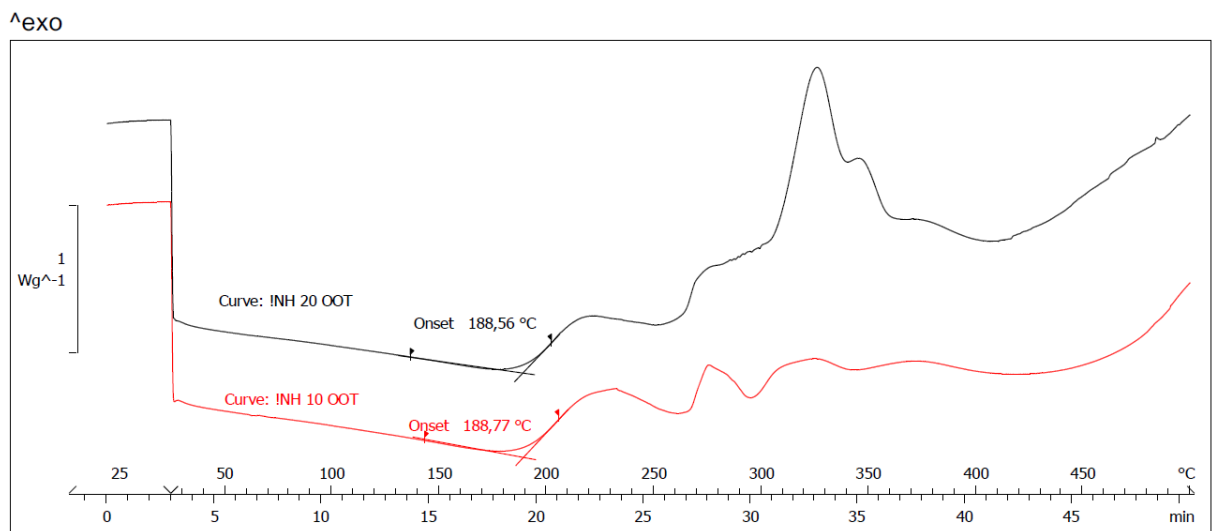
Nas Figura 9 e 10, são apresentados os resultados de temperatura de início da oxidação para os naftênicos. A Figura 10 apresenta somente os naftênicos somente NH 10 e NH 20, com o objetivo de mostrá-los numa escala mais proporcional aos seus resultados e, assim, torná-lo mais visível. Os naftênicos, com exceção do NH 140, iniciaram sua oxidação com antecedência em relação aos outros óleos, a 188 °C, e logo tiveram resultados típicos do processo de oxidação e posterior decomposição da amostra, devido sua baixa estabilidade oxidativa. O NH 140, no entanto, exibiu um resultado excelente, com sua OOT na temperatura de 306 °C, que é superior aos dos parafínicos neutro leve e pesado.

Figura 9: Resultado das análises de OOT para os óleos minerais naftênicos



Fonte: Próprio autor

Figura 10: OOT dos óleos básicos naftênicos NH 10 e NH 20

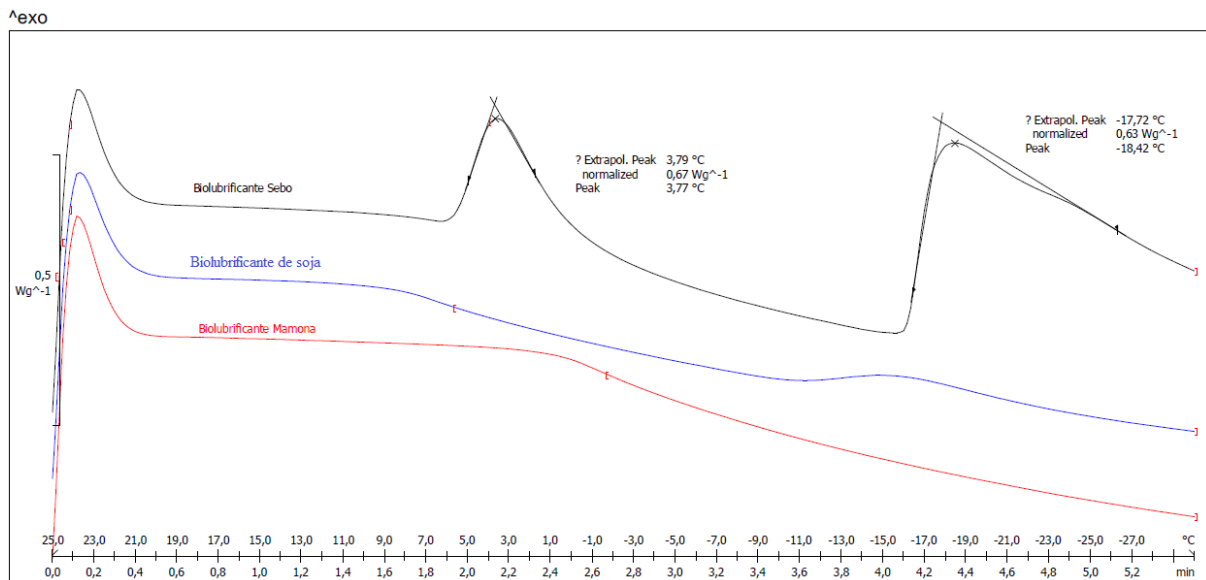


Fonte: Próprio autor

4.3.3 Análises de Resfriamento das bases biolubrificantes

A Figura 11 apresenta os termogramas de resfriamento para os lubrificantes sintéticos naturais. É possível notar que o biolubrificante de sebo possui dois eventos exotérmicos, indicando que, possivelmente, alguns componentes congelam nas baixas temperatura das análises. Este inicia seu processo de solidificação de parte do material a $-3,8^{\circ}\text{C}$, seguido de outra a $-17,7^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, é descartado seu uso para aplicações a baixas temperaturas, a menos que se utilize aditivos abaixadores do ponto de fluidez/congelamento. Os outros dois biolubrificantes, o de soja e o de mamona, apresentaram comportamento linear, semelhante aos encontrado nas bases minerais. Este desempenho torna a utilização destes viável nas baixas temperaturas do estudo. Contudo, este comportamento é mais evidente para a mamona, pois na soja existe um certo acríve a -11°C , que pode vir a modificar as propriedades do material.

Figura 11: Resultado das análises de resfriamento dos biolubrificantes



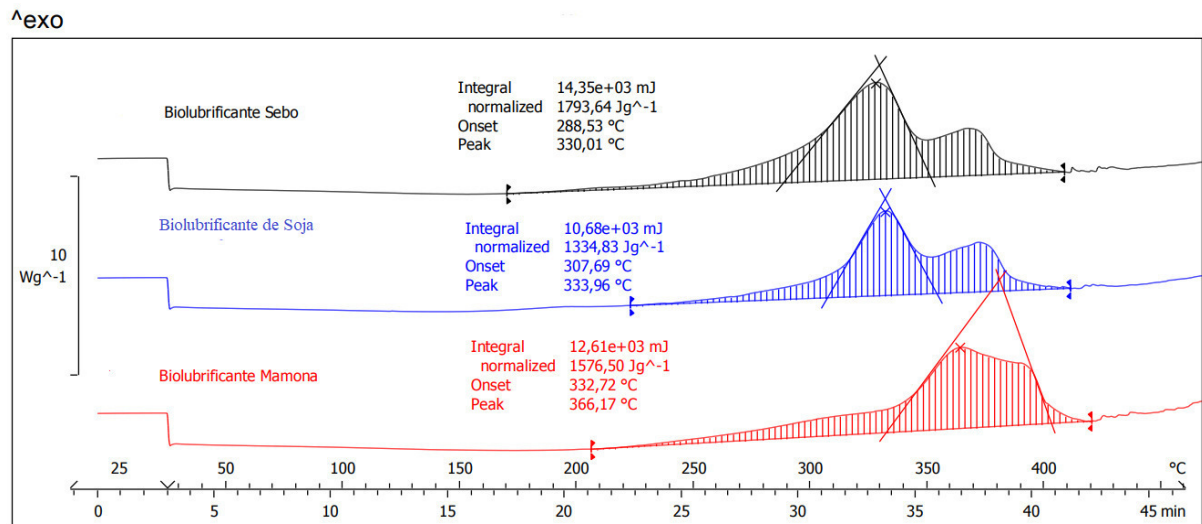
Fonte: Próprio autor

4.3.4 OOT dos Biolubrificantes

A Figura 12 mostra os termogramas nas análises de temperatura de início da oxidação para os biolubrificantes, além . O de mamona apresentou os melhores resultados, seguido do de soja e do de sebo bovino, com os valores de 332, 307 e 283 °C, respectivamente. O biolubrificante de mamona apresentou o melhor resultado de estabilidade térmica e oxidativa por DSC, inclusive comparado com os óleos minerais. Os outros dois, de soja e sebo bovino, apesar de obterem resultados menos satisfatórios, estão no intervalo de estabilidade dos óleos lubrificantes minerais. Estes resultados podem indicar um desempenho satisfatório destes biolubrificantes a altas temperaturas, sem que ocorra oxidação ou mudança de suas propriedades.

Além disso, foi realizada a integração dessas curvas e foi obtido a as temperaturas de pico das amostras. Estes resultados mostram que, apesar de o biolubrificante de sebo iniciar sua oxidação bem antes do de soja, o pico da oxidação para a soja e o sebo ocorrem em temperaturas próximas. Isto indica que a oxidação na soja ocorreu a uma taxa mais elevada nesse intervalo. O biolubrificantes de mamona obteve, novamente, uma temperatura de pico bem maior em relação aos outros, mostrando uma maior estabilidade térmica.

Figura 12: Resultado das análises de OOT para os biolubrificantes



Fonte: Próprio autor

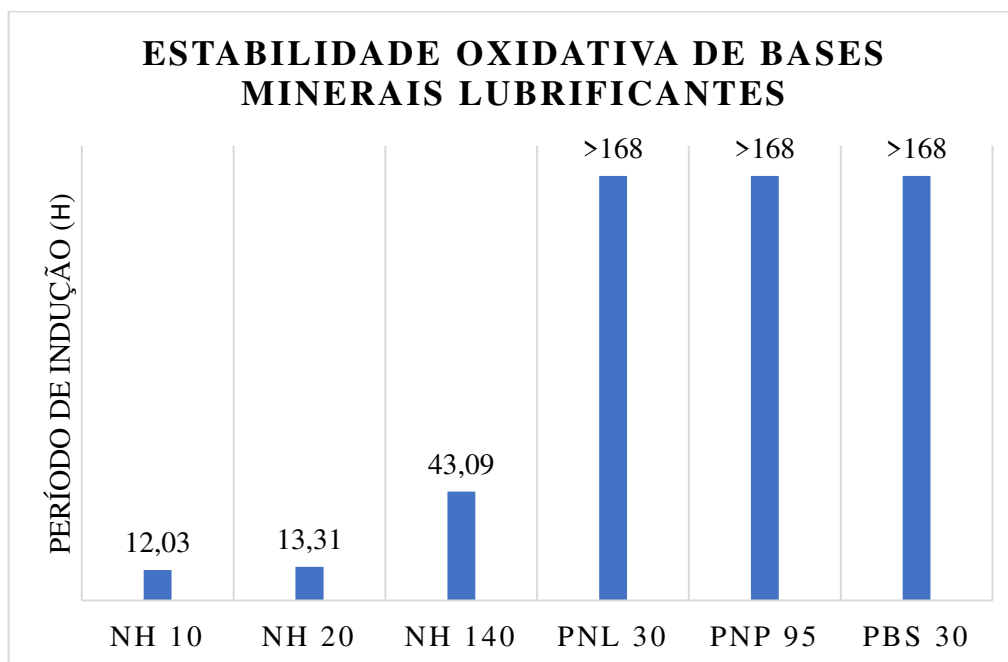
4.4 Resultado das análises de estabilidade oxidativa por Rancimat

4.4.1 Estabilidade oxidativa das bases minerais lubrificantes

A figura 13 mostra o resultado das análises de estabilidade oxidativa das bases lubrificantes minerais por análise no Rancimat. Foi estabelecido um limite para o tempo de indução em horas no qual ainda não se tenha alcançado uma rápida elevação da condutividade da amostra, ou seja, mesmo por um longo período de tempo, sua condutividade não alcançou níveis elevados, não dando resultados de período de indução. Esse limite foi estabelecido em um período de uma semana, 168 horas.

Como esperado, as bases parafínicas, PNL 30, PNP 95 e PBS 30, alcançaram esse limite de 168h, apresentando excelente estabilidade oxidativa. As bases naftênicas, no entanto, tiveram resultados inferiores, como já esperado, uma vez que os naftênicos possuem menor estabilidade térmica e o oxidativa, devido sua composição. O melhor resultado entre os naftênicos foi o NH 140, com 43 h, seguido do NH 20, com 13 h e, por último o NH 10 com 12h. Estes resultados serão utilizados para análise comparativa com os lubrificantes de base natural puro e aditivado.

Figura 13: Resultado das análises de estabilidade oxidativa dos óleos básicos minerais por Rancimat



Fonte: Próprio autor

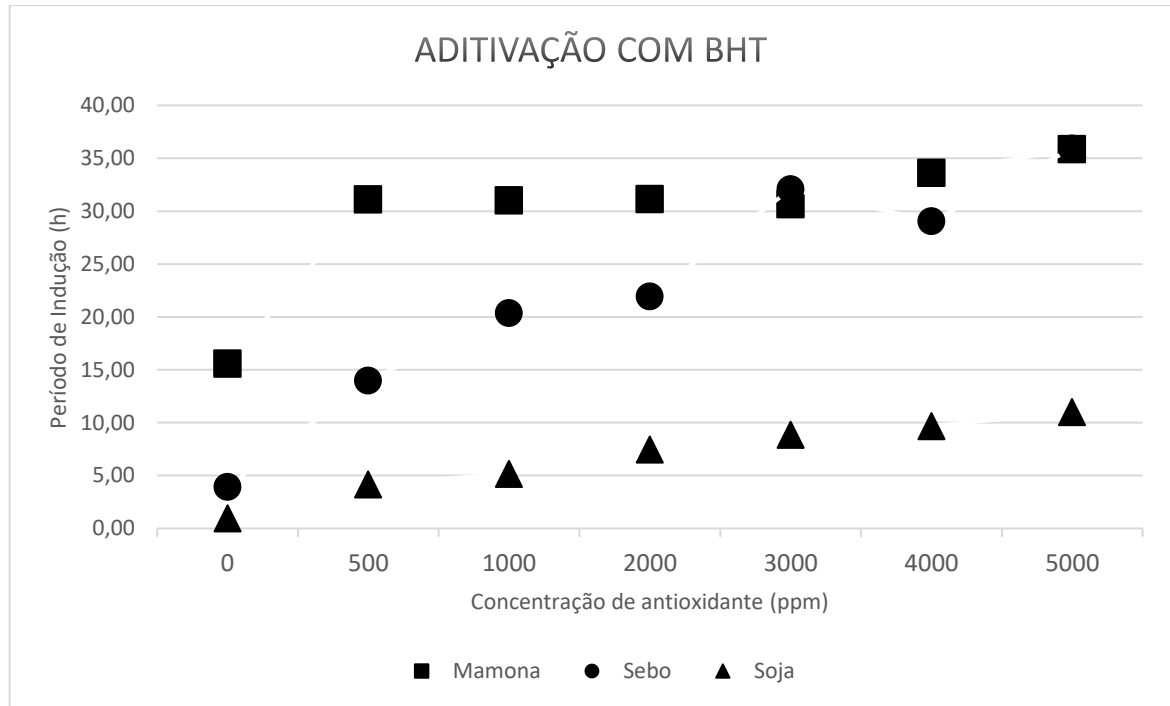
4.4.1 Estabilidade oxidativa das bases sintéticas puras e com incrementos de aditivos antioxidantes comerciais

Análises de estabilidade oxidativa foram realizadas por Rancimat para os biolubrificantes puros e com incrementos em diferentes concentrações dos antioxidantes comerciais BHT e TBHQ nas concentrações de 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm. Este estudo é importante para avaliar a estabilidade das amostras produzidas, além de estabelecer uma concentração ótima da concentração de antioxidante necessário para que as bases naturais tenham a estabilidade oxidativa próximas das bases minerais. Os antioxidantes, normalmente, são bem mais caros que as bases lubrificantes, se tornando essencial que haja um estudo de uma quantidade ótima para que não haja desperdício deste material e, ainda assim, promova uma boa estabilidade da amostra, para que o mesmo cumpra sua função de lubrificação por longos períodos, sem que ocorra a autoxidação.

Dessa forma, é possível obter alguns resultados a partir da observação das Figuras 14 e 15, para os incrementos de antioxidante nas amostras de biolubrificantes com os antioxidantes BHT e TBHQ, respectivamente.

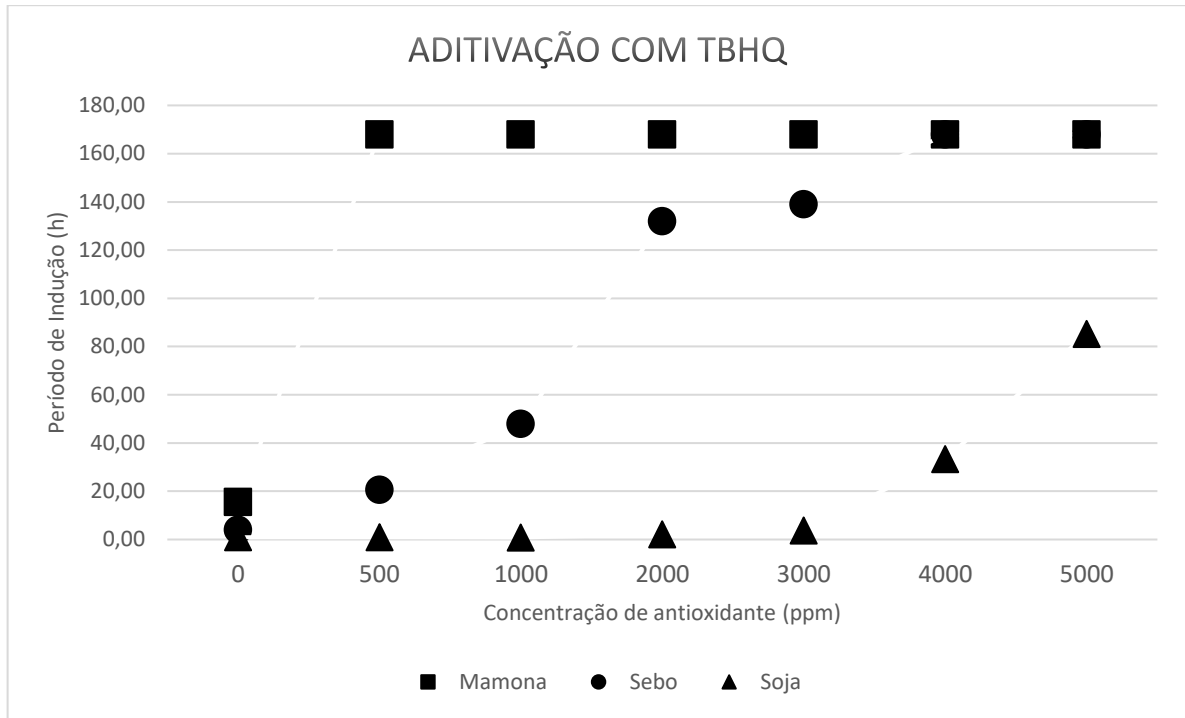
Na Figura 14, pode-se observar que o BHT teve maior influência na estabilidade do biolubrificantes de sebo, uma vez que, entre um incremento e outro, teve um crescimento maior de período de indução se comparado aos de origem vegetal. Este crescimento se manteve até se igualar a estabilidade do biolubrificante de mamona com 36h de período de indução, para a concentração de 5000 ppm. Nenhuma das concentrações com este aditivo nos lubrificantes atingiu estabilidade suficiente comparado aos óleos parafínicos, contudo atingiram valores semelhantes aos dos naftênicos em algumas concentrações. Os biolubrificantes de mamona puro (sem aditivo) e sebo a partir de 500 ppm já possuem estabilidade oxidativa maiores do que a dos naftênicos NH 10 e NH 20. As misturas dos biolubrificantes com BHT não alcançaram a estabilidade do NH 140, mesmo na maior concentração de estudo, 5000 ppm. O biolubrificantes de soja, no entanto, mesmo na maior concentração, não atingiu valores suficientes para se igualar as bases minerais.

Figura 14: Resultado das análises de estabilidade oxidativa com adição do antioxidante BHT por Rancimat



Na Figura 15 foi estabelecido o limite de uma semana, 168h, de período de indução, que foi adicionado na parte superior do gráfico. Resultados acima deste valor foram considerados como maior que uma semana (>1semana). O resultado mais expressivo é de que o biolubrificantes de mamona alcançou este limite para a menor concentração do antioxidante, 500 ppm. Este resultado é excelente, uma vez que é o resultado encontrado para as bases parafínicas, que possuem ótimos resultado de estabilidade oxidativa. Esta marca só foi alcançada pelo biolubrificantes de sebo a partir da concentração de 4000 ppm do antioxidante. Isso mostra, novamente, que seus resultados são melhorados com maior velocidade a cada incremento, em relação ao de soja. O biolubrificantes de soja não teve grande acréscimos de período de indução até a concentração de 3000ppm. No entanto, seu resultado melhorou até alcançar, na concentração de 5000ppm, períodos de indução maiores que aos das bases naftênicas.

Figura 15: Resultado das análises de estabilidade oxidativa com adição do antioxidante TBHQ por Rancimat



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir destes resultados, é possível concluir que o biolubrificante de mamona possui características ótimas de índice de viscosidade, ponto de fluidez, e estabilidade termo-oxidativa por DSC e estabilidade oxidativa por Rancimat, notadamente a partir do valor mínimo de 500 ppm do antioxidante TBHQ. Todas estas características são superiores ou iguais aos das bases minerais comercializadas no Brasil. Sua viscosidade a 40 °C, se encaixa no intervalo do parafínico neutro leve 30, PNL 30. Apenas o índice de acidez ainda se encontra elevado, contudo existem processos patenteados que podem ser aplicados para a retirada da acidez da amostra, não apenas para se encaixar nas especificações, como também para melhorar a precisão da medida da conversão dos produtos obtidos.

Os outros dois lubrificantes naturais, o de soja e sebo bovino, possuem, além do índice de acidez elevado, alguns parâmetros que precisam ser aperfeiçoados. O biolubrificante de soja obteve resultados inferiores de estabilidade oxidativa por Rancimat para todos os incrementos com os antioxidantes comerciais, se comparado as bases parafínicas. Contudo, para altas concentrações de TBHQ, este supera a estabilidade dos naftênicos. Este comportamento é esperado devido as insaturações da sua matéria-prima, que, apesar de haver também na mamona, esta última tem o diferencial de possuir uma hidroxila no carbono 12, que a torna mais estável devido o impedimento estérico que esse grupo proporciona. Este problema pode vir a ser solucionado com a adição de antioxidantes em maiores concentrações.

O biolubrificante de sebo bovino possui estabilidade oxidativa superior ao da soja e tem resultados comparados a de uma base parafínica a partir de 4000 ppm de TBHQ. Este comportamento é esperado devido a maior composição de ácidos graxos saturados na sua composição. Contudo, os ésteres lubrificantes do sebo apresentam a desvantagem de possuir elevado ponto de fluidez e pontos de congelamento a baixas temperaturas, que pode ser solucionado com aditivos abaixadores do ponto de fluidez/congelamento.

É notório que o antioxidante TBHQ é mais eficiente. Contudo, o mesmo também é mais caro. Dessa forma, é importante o estudo destes dois fenóis estericamente bloqueados, para avaliar a viabilidade da utilização dos mesmos e em quais concentrações com o objetivo de viabilizar a aplicação dos biolubrificantes.

REFERÊNCIAS

- ANP. Constituição (1999). Portaria nº 129, de 30 de julho de 1999. **Óleos Lubrificantes Básicos Comercializados em Território Nacional**. DF.
- BRASIL, Nilo Índio do; Araújo, Maria Adelina Santos; Sousa, Elisabeth Cristina Molina de. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: Ltc, 2014.
- CARRETEIRO, Ronaldo. P; BELMIRO, Pedro. Nelson. A. **Lubrificantes e lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- HALLIDAY; RESNICK. **Fundamentos de Física**. Cleveland: Ltc, 2011.
- HEIKAL, Ebtisam K.; Elmelawy, M.S.; Khalil, Salah A.; Elbasuny, N.M. *Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils*. In: **Egyptian Journal Of Petroleum**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.53-59, mar. 2017.
- JAYADAS, N.h.; NAIR, K. Prabhakaran. *Coconut oil as base oil for industrial lubricants—evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties*. In: **Tribology International**, [s.l.], v. 39, n. 9, p.873-878, set. 2006.
- KLEINBERG, Maurício Nunes. **Estudo da degradação e estabilidade oxidativa do sebo bovino na etapa de armazenamento em usinas de biodiesel visando à redução dos custos de produção**. 2016. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, Instituto Federal do Ceará (IFCE), Maracanaú, 2016.
- MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- MORTIER, R.m.; FOX, M.f.; ORSZZULIK, S.t.. **Chemistry and Technology of Luricants**. Uk: Springer, 2010.
- PANCHAL, Tirth M.; Patel, Ankit; Chauhan, D.D.; Thomas, Merlin; Patel, Jigar V. *A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources*. In: **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 70, p.65-70, abr. 2017.
- SABOYA, Rosana Maria A.; Cecilia, Juan Antonio; García-Sancho Cristina; Sales, Ariane V.; Luna, Francisco Murilo Tavares de; Rodríguez-Castellón, Enrique; Júnior, Célio Loureiro Cavalcante. *Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil*. In: **Catalysis Today**, [s.l.], v. 279, p.274-285, jan. 2017.
- SILVA, José André Cavalcanti da. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica**. 2012. 188 f. Tese (Doutorado) – Doutorado em Ciências, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2012.
- VALLE, Maria Leticia Murta. **Produtos do Setor de Combustíveis e de Lubrificantes**. Rio de Janeiro: Publit, 2007.
- WAGNER, Matthlas. **Thermal Analysis in Practise – Collected Applications**. Ohio: Mettler-Toledo, 2009.