



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Utilização de Óleos Vegetais como Bases
Lubrificantes**

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Orientador

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Brasília - 2011



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Utilização de Óleos Vegetais como Bases
Lubrificantes

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

Orientador

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Brasília - 2011

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

A Deus, pois não sou eu que tenho conduzido
o barco,
sua graça é o que tem me levado às águas de
descanso.

A minha esposa Cristiane Matos, minha
dádiva de Deus, com quem tenho chorado,
rido e construído minha vida.

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, em especial aos meus tios, Eni e Vitor, pela minha criação e pelo incentivo aos estudos.

Aos meus pais, Miriã e Roberto, pelo dom da vida e mesmo com tantas dificuldades nunca desistiram de me fazer entender a importância dos estudos.

Aos meus sogros, Ivonete e Rubens, que se tornaram verdadeiros pais.

Às minhas cinco queridas irmãs, Ana Paula, Anna Carollina, Aline, Camilla e Izabela.

À família Ronny, Vivi e Luca por participar das minhas alegrias e tristezas.

Ao professor Dr. José Roberto dos Santos Politi, pelos ensinamentos, orientação, paciência, confiança e pelo exemplo de ser humano.

À professora Dra. Maria José Araujo Sales, pelos ensinamentos, paciência e pelas boas risadas que podemos dar durante as análises térmicas dos óleos vegetais.

Aos amigos Glauber, Paulo, Sergio, Acácio, Rômulo, Marcos, Alan etc, que tantam me ajudaram na minha trajetória em Brasília.

Aos amigos da coordenação de lubrificantes: Maria da Conceição de Paiva França, Maristela Lopes Silva, Guilherme Jacintho, José Roberto Riston, Araci Junior, Ingrid Martins, Claudio Dutra, Alberto e Hugo, vocês me incentivam e dão forças todos os dias.

À Érica Machado pelos ensinamentos sobre análise de componentes principais.

Aos amigos do laboratório de química computacional por terem me acolhido tão bem.

A todos os colegas da Agência Nacional de Petróleo pelo incentivo e ajuda nesta pesquisa.

Aos funcionários do IQ pela boa vontade em atender todos os pedidos com tanto zelo.

Ao técnico de laboratório, Faustino, pela boa vontade em sempre ajudar.

Aos colegas do laboratório de pesquisas em polímeros pelas ajudas nas análises térmicas.

Ao professor D`avilla por aceitar participar da minha banca de mestrado.

Ao professor Jez por aceitar participar da minha banca de mestrado.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por essa oportunidade de voltar aos estudos.

À empresa Aboissa pela doação de óleos vegetais para auxiliar esta pesquisa.

À empresa Cocal do Brasil pela venda de uma quantidade menor de óleo do que o habitualmente vendido.

À empresa Lubrizol pela doação dos aditivos abaixadores do ponto de fluidez e melhorador de estabilidade oxidativa.

RESUMO

A demanda dos óleos lubrificantes é cada vez maior na crescente economia brasileira. A utilização de bases vegetais em substituição às minerais poderá trazer benefícios socioeconômicos e ambientais para o país. O objetivo deste trabalho foi verificar a capacidade lubrificante de óleos vegetais e adequá-los em função do seu uso potencial como lubrificante, tendo em vista a variedade de aplicações possíveis. Espera-se com isso obter alguns lubrificantes de base vegetal específicos para aplicações industrial e automotiva. Em uma primeira etapa, foram determinadas as seguintes propriedades desses óleos: ponto de fluidez, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, índice de viscosidade, espuma, demulsibilidade, índice de acidez total, densidade, cor ASTM e absorbância no U.V/VIS. Esses resultados foram tratados por meio do método estatístico de análise dos componentes principais, comparando os resultados de óleos vegetais com diversos óleos minerais e sintéticos, obtendo-se um panorama da similaridade entre as bases vegetais e minerais. Em seguida, foram realizados ensaios de estabilidade oxidativa, termogravimetria e análise térmica diferencial nos óleos que apresentaram maior proximidade nos estudos estatísticos. As análises térmicas foram realizadas em atmosfera inerte e oxidativa. Dessa forma, foi possível avaliar a utilização destes óleos vegetais como bases lubrificantes em regimes de extrema oxidação. Utilizaram-se aditivos biodegradáveis nos óleos vegetais selecionados com objetivo de melhorar suas características de estabilidade oxidativa e ponto de fluidez, obtendo-se com isto uma maior similaridade com as bases lubrificantes convencionalmente utilizadas.

ABSTRACT

Demand of lubricating oils is increasing in the growing Brazilian economy. The use of vegetable bases in exchange for minerals also can bring socioeconomic and environmental benefits for the country. The aim of this study was to test the vegetable oils lubricant ability and adapt them according to their potential use as a lubricant, in view of the variety of possible applications. It is hoped with this to get some vegetable-based lubricants for specific industrial and automotive applications. In a first step, the following physical and chemical properties of these oils, were determined: pour point, flash point, kinematic viscosity, viscosity index, foam, demulsibility index, total acidity, density, color ASTM and absorbance. These results were treated using the statistical method of principal components analysis. The results of various vegetable oils were compared with mineral and synthetic oils data, getting an insight into the similarity between synthetic and vegetable bases. After this, oxidative stability, thermogravimetry and differential thermal analysis of oils with higher closeness in statistical studies were performed. The oxidative stability studies were conducted in an inert and oxidative. In order to analyse the viability of the vegetable oils as base oils in extremely oxidant process. Biodegradable additives were used in vegetable oils selected in order to improve its characteristics of oxidative stability and pour point, getting on with it a greater similarity with the bases conventionally used lubricants

ÍNDICE

LISTA DE ESQUEMAS	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	xxii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DO TRABALHO	2
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.2.1 Objetivo Geral.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos.....	3
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	4
2. REVISÃO TEÓRICA.....	6
2.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	6
2.1.1 Extração dos Óleos Vegetais	10
2.2 Lubrificantes.....	13
2.2.1 Óleos Bases	19
2.3 Aditivos.....	24
2.3.1 Aditivos antioxidantes	24
2.3.1.1 Antioxidantes fenolicos	26
2.3.1.2 Antioxidantes Amínicos.....	27
2.3.1.3 Antioxidantes com Zinco.....	28
2.3.2 Abaixadores do Ponto de Fluidez	28
2.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	30
2.5 ANÁLISE TÉRMICA	35
2.5.2 Análise Térmica Diferencial	37

3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.1. PROCEDIMENTOS	40
3.2 Ensaios Físico-Químicos.....	41
3.2.1 Viscosidade Cinemática.....	42
3.2.2 Índice de Viscosidade (NBR 14358)	42
3.2.3 Demulsibilidade.....	43
3.2.4 Espuma.....	43
3.2.5 Ponto de Fluidez.....	44
3.2.6 Ponto de Fulgor	44
3.2.7 Cor ASTM.....	45
3.2.8 Índice de acidez total	45
3.2.9 Estabilidade Oxidativa	46
3.2.10 Densidade relativa (NBR 14065)	47
3.2.11 Absorbância U.V.....	47
3.2.12 Análise Térmica	48
3.3 Mistura de óleos vegetais e aditivos	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Análises Físico-Químicas.....	51
4.1.1 Viscosidades Cinemáticas	52
4.1.2 Índice de Viscosidade	52
4.1.3 Espuma.....	52
4.1.4 Demulsibilidade.....	53
4.1.5 Ponto de Fulgor	53
4.1.6 Ponto de Fluidez.....	53
4.1.7 Densidade relativa	54
4.1.8 Cor ASTM	54
4.1.9 Absorbância.....	54

4.1.10 Índice de Acidez.....	54
4.2 Análise dos Componentes Principais.....	56
4.3 Estabilidade Oxidativa.....	62
4.4 Análise térmica.....	65
4.4.1 Atmosfera Inerte	66
4.4.2 Atmosfera Ambiente	71
4.5 Resultados dos Óleos Vegetais com aditivos	79
4.5.1 Estabilidade oxidativa de Óleos Vegetais aditivados.....	80
4.5.2 Ponto de fluidez dos Óleos Vegetais aditivados	84
4.5.3 Análise térmica de Óleos Vegetais aditivados	85
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	92
5.1 Conclusões	92
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Representação da hidrogenação de um ácido graxo.....	13
Esquema 2	Equações para cálculo da unidade de viscosidade dinâmica.....	15
Esquema 3	Equações para cálculo da unidade de viscosidade cinemática.....	15
Esquema 4	Equação para cálculo do índice de viscosidade.....	16
Esquema 5	Equação para cálculo de I.V superior a 100.....	17
Esquema 6	Fluxograma do refino de petróleo para obtenção de Bases Lubrificantes.....	21
Esquema 7	Proposta de mecanismo para oxidação de hidrocarbonetos.....	25
Esquema 8	Proposta de mecanismo para antioxidantes aminicos.....	28
Esquema 9	Combinação linear de análise dos componentes principais.	30
Esquema10	Matriz utilizada para obtenção das componentes principais.	31
Esquema11	Equação para pré-processamento de dados.....	32
Esquema 12	Equação para cálculo das médias das colunas de X.....	32
Esquema 13	Equação para cálculo dos desvios padrões das variáveis....	32
Esquema 14	Equação para cálculo de matriz de covariância.....	32
Esquema 15	Equação característica da matriz de covariância.....	33

Esquema 16	Matriz de covariância.....	33
Esquema 17	Matriz para obtenção de autovetor.....	34
Esquema 18	i-ésimo escore da primeira componente principal.....	34
Esquema 19	Equação para cálculo da contribuição de componentes principais sobre a variância total.....	34
Esquema 20	Equação para cálculo do índice de acidez.....	46
Esquema 21	Loadings PC_1 / PC_2 para PCA geral calculada.....	57
Esquema 22	Loadings PC_1 / PC_3 para PCA geral calculada.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da Estrutura química de óleos vegetais.....	6
Figura 2. Representação da estrutura química ácido oléico.....	7
Figura 3. Representação de moléculas de (a) ácidos graxos saturados e (b) ácidos graxos saturados e insaturados.....	8
Figura 4. Estereoisomerismo de ácidos graxos insaturados (a) cis (b) trans.....	8
Figura 5. Panorama da Extração de Óleos Vegetais no mundo.....	10
Figura 6. Panorama da Produção de óleos vegetais e farelos por área cultivada.....	11
Figura 7. Modelo de fluido em camadas.....	14
Figura 8. Tubo capilar para determinação da viscosidade cinemática.....	15
Figura 9. Método para determinação do índice de Viscosidade de um Óleo.....	16
Figura 10. Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes fenólicos.....	27
Figura 11. Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes aminicos.....	27
Figura 12. Representação da estrutura química de um aditivo a base de zinco.....	28
Figura 13. Representação da estrutura morfológica óleo lubrificante com o uso de aditivos abaixadores do ponto de fluidez.....	29
Figura 14. Representação da estrutura química de aditivos abaixadores do ponto de fluidez	30
Figura 15. Interpretação geométrica da PCA.....	31

Figura 16. Representação gráfica de uma análise termogravimétrica, curva TG.....	36
Figura 17. Curva TG e DTG obtidas para um óleo vegetal em atmosfera inerte.....	37
Figura 18. Curva DTA obtida para um óleo vegetal em atmosfera inerte.....	38
Figura 19. Espectro UV/VIS para óleos vegetais.....	55
Figura 20. Espectro UV/VIS para os óleos minerais estudados.....	55
Figura 21. Espectro UV/VIS para os óleos sintéticos estudados.....	56
Figura 22. Escores da PC1 <i>vs</i> PC2 para PCA geral calculada.....	58
Figura 23. Escores da PC1 <i>vs</i> PC3 para PCA geral calculada.....	59
Figura 24. Escores da PC1 <i>vs</i> PC2 para PCA otimizada calculada.....	61
Figura 25. Escores da PC1 <i>vs</i> PC3 para PCA otimizada calculada.....	62
Figura 26 .Estabilidade oxidativa do óleo de amêndoa de macaúba.....	63
Figura 27. Estabilidade oxidativa do óleo de maracujá.....	64
Figura 28. Estabilidade Oxidativa do Óleo de Mamona.....	65
Figura 29. Estabilidade oxidativa do óleo de algodão.....	65
Figura 30. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de macaúba em atmosfera inerte.....	67
Figura 31 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo de mamona em atmosfera inerte.....	68
Figura 32. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de maracujá em atmosfera inerte.....	69

Figura 33. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de algodão em atmosfera inerte.....	70
Figura 34 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo do óleo de algodão em atmosfera oxidante.....	72
Figura 35. Curvas TG, DTG e DTA do óleo do óleo de amêndoa de macaúba em atmosfera oxidante.....	73
Figura 36. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de mamona em atmosfera oxidante.....	74
Figura 37. Curvas TG, DTG e DTA do óleo do óleo de maracujá em atmosfera oxidante.....	75
Figura 38. Curvas TG, DTG e DTA do óleo etro em atmosfera oxidante.....	76
Figura 39 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo NH-140 em atmosfera oxidante.....	77
Figura 40 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo parafínico em atmosfera oxidante.....	78
Figura 41. Estabilidade Oxidativa do Óleo de Amêndoa de macaúba aditivado.....	80
Figura 42. Estabilidade Oxidativa do Óleo de Maracujá aditivado.....	81
Figura 43. Estabilidade Oxidativa do Óleo de Mamona aditivado.....	81
Figura 44. Estabilidade Oxidativa do Óleo de algodão aditivado.....	82
Figura 45. Comparativo entre os resultados de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais com aditivo e sem aditivo.....	83
Figura 46. Comparativo entre os resultados do ponto de fluidez com óleos vegetais com aditivo e sem aditivo.....	85
Figura 47 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo de algodão aditivado em atmosfera oxidante.....	86
Figura 48 . Curvas TG, DTG e DTA do óleo de amêndoa macaúba	

aditivado em atmosfera oxidante.....	87
Figura 49. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de mamona aditivado em atmosfera oxidante.....	88
Figura 50. Curvas TG, DTG e DTA do óleo de maracujá aditivado em atmosfera oxidante.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula estrutural e ponto de fusão de ácidos graxos.....	7
Tabela 2. Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gordura.....	9
Tabela 3. Índice de Viscosidade para algumas bases lubrificantes.....	17
Tabela 4. Classificação SAE J300 para óleos automotivos.....	18
Tabela 5- Classificação ISO para Óleos Industriais.....	18
Tabela 6. Classificação SAE J306 para óleos de transmissão.....	19
Tabela 7. Produção e Importação de Óleos Básicos no Brasil.....	20
Tabela 8. Classificação da <i>American Petroleum Institute</i> (API) para os óleos básicos.....	21
Tabela 9. Estrutura química de óleos básicos sintéticos.....	23
Tabela 10. Numeração para óleos vegetais, minerais e sintéticos utilizados.....	41
Tabela 11. Massa da alíquota no ensaio do índice de acidez.....	46
Tabela 12. Resultados dos ensaios físico-químicos dos óleos vegetais.....	51
Tabela 13. Resultados dos ensaios físico-químicos dos óleos minerais e sintéticos.....	52
Tabela 14. Dados PCA geral entre óleos vegetais, minerais e sintéticos.....	57
Tabela 15. Dados PCA otimizada entre óleos vegetais, minerais e sintéticos.....	60
Tabela 16. Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera inerte.....	70

Tabela 17. Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera oxidante.....	81
Tabela 18. Resultados dos ensaios de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais com e sem aditivo.....	85
Tabela 19. Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera ambiente com óleos vegetais aditivados.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

API	Instituto de Petróleo Americano (<i>American Petroleum Institute</i>)
ASTM	Normas Americanas de Testes e Materiais (<i>American Standards for Testing and Materials</i>)
AT	Análise Térmica
ATIEL	Associação Técnica da Indústria de Lubrificantes Européia (<i>Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants</i>)
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (<i>Derivative Thermogravimetry</i>)
I.V	Índice de Viscosidade
IAT	Índice de Acidez Total
ICTA	Confederação Internacional de Análise Térmica (<i>International Confederation for Thermal Analysis</i>)
ISO	Organização Internacional de Normatização (<i>International Organization for Standardization</i>)
MIBC	Metilisobutil Cetona
NH	Óleo mineral Naftênico hidrogenado
PBS	Óleo Mineral Petrobrás <i>Bright Stock</i>
PC	Componentes Principais (<i>Principal components</i>)
PCA	Análise dos Componentes Principais (<i>Principal Components Analysis</i>)
PNL	Óleo Mineral Petrobrás Neutro Leve
PNM	Óleo Mineral Petrobras Neutro Médio
PNP	Óleo Mineral Petrobras Neutro Pesado
RPM	Rotações Por Minuto

SAE	Sociedade dos Engenheiros Automotivos (<i>Society of Automotive Engineers</i>)
T_d	Temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima
TG	Termogravimetria
T_{onset}	Temperatura inicial de decomposição do óleo
T_{end}	Temperatura final de decomposição do óleo
UV/VIS	Espectroscopia de fótons utilizando luz na faixa do visível e do ultravioleta

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DO TRABALHO

Observa-se, atualmente, um enorme esforço mundial para a redução da dependência dos produtos do petróleo, a fim de minimizar o impacto dos seus derivados no meio ambiente.

As discussões sobre questões ambientais, inseridas no amplo conceito de desenvolvimento sustentável ganham intensidade cada vez maior. Conforme Maimon: “o desenvolvimento sustentável busca simultaneamente a eficiência econômica, a justiça social e a harmonia ambiental”. Mais do que um novo conceito, o desenvolvimento sustentável é um processo de mudança, no qual a exploração de recursos, a orientação dos investimentos, os rumos do desenvolvimento ecológico e a mudança institucional devem levar em conta as necessidades das gerações futuras.¹

O Brasil já tem participado desse esforço mundial, sobretudo na geração de energia. Contudo, com o desenvolvimento do país, tem ocorrido um crescimento da necessidade brasileira por óleos lubrificantes. A expansão do mercado de óleos lubrificantes no Brasil não tem encontrado sua contrapartida na produção nacional de óleos básicos, devido, entre outras razões, à falta de investimentos no setor. Esse panorama incentiva a importação de bases minerais para óleos lubrificantes, tornando essa ação uma alternativa recorrente.^{2,3}

Uma opção para a reversão dessa tendência é a substituição da base mineral por bases vegetais. A utilização de bases vegetais nos óleos lubrificantes traz muitos benefícios ao país com o desenvolvimento de tecnologias próprias e agregando valor a produtos típicos nacionais, em uma perspectiva sustentável. O uso das bases vegetais pode gerar empregos para todos os níveis sociais da população, promover desenvolvimento no interior do Brasil, evitando o êxodo rural, e facilitar uma melhor distribuição de renda.

Em relação ao meio ambiente, as bases vegetais são recursos renováveis, menos tóxicos, e são mais biodegradáveis que as de origem mineral.⁴

Quanto ao aspecto econômico, a plantação das oleaginosas deve respeitar aspectos climáticos, do solo e culturais de cada região do Brasil, para que se tenha um preço mais viável destes óleos em relação aos óleos minerais.⁵

A despeito dos benefícios provenientes do uso dos óleos vegetais como base para lubrificantes, não é qualquer óleo vegetal que pode ser empregado na lubrificação. Para que um material atue como um lubrificante é necessário que ele apresente características físico-químicas bem definidas, tais como: viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, volatilidade, etc.⁴

Com isso, tem-se a necessidade de um estudo detalhado sobre a viabilidade da aplicação dos óleos vegetais como bases lubrificantes.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é verificar a capacidade lubrificante de óleos vegetais e adequá-los, com a utilização de aditivos biodegradáveis, em função do seu uso potencial como lubrificante, tendo em vista a variedade de aplicações possíveis. Espera-se com isto obter um ou mais óleos vegetais com propriedades físico-químicas laboratoriais similares às das bases lubrificantes convencionalmente utilizadas.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- § Realizar ensaios físico-químicos de viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor, demulsibilidade, espuma, índice de acidez, densidade, cor ASTM e absobância no U.V/VIS aplicáveis às bases minerais e sintéticas em diversos óleos vegetais.

- § Comparar os resultados das análises físico-químicas por meio da análise dos componentes principais, verificando a similaridade dos resultados obtidos entre óleos vegetais e os óleos minerais e sintéticos convencionalmente utilizados.
- § Selecionar os óleos que apresentaram maior similaridade na análise estatística multivariada dos componentes principais.
- § Avaliar o comportamento térmico dos óleos vegetais, minerais e sintéticos por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA);
- § Investigar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais conforme a norma ISO 6886.
- § Estudar a utilização de aditivos biodegradáveis para promover melhorias das características físico-químicas dos óleos vegetais.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este é o primeiro de cinco capítulos que compõem esta dissertação de mestrado. Ele tem um caráter introdutório, trazendo uma pequena contextualização do trabalho e seus objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo consiste em uma revisão teórica sobre os principais assuntos tratados no trabalho. Ele trata sobre os óleos vegetais: caracterização, cultivo e extração; óleos lubrificantes: definição, refino e aditivos utilizados; definição, análise dos componentes principais e análise térmica.

No terceiro capítulo é apresentada a parte experimental do trabalho, onde estão descritas as metodologias, materiais, *softwares* e normas utilizadas no trabalho.

Os resultados e as discussões são apresentados no quarto capítulo e no quinto são descritas as conclusões da pesquisa e sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Revisão Teórica

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são formados predominantemente de produtos de condensação entre glicerol [C₃H₅(OH)₃] e ácidos graxos (R-COOH) chamados de triglicerídeos (90 a 98%), como representado pela Figura 1. Além destes, existem os chamados não glicerídeos, como os fosfatídeos e esteróides, entre outros.⁶

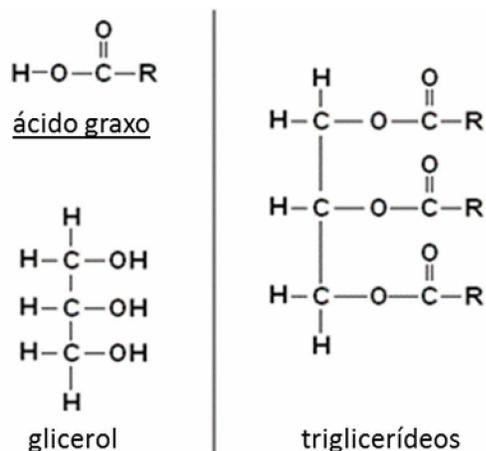


Figura 1- Representação da estrutura química de óleos vegetais.⁶

Os ácidos graxos livres, componentes naturais em quantidades pequenas, têm uma participação tão importante na constituição das moléculas de glicerídeos e de não glicerídeos, que são responsáveis por até 90% da massa total do óleo, além de serem o principal grupo reativo de uma molécula de triglicerídeo, afetando assim as características dos óleos. Esses ácidos possuem longa cadeia de hidrocarbonetos em um grupo terminal carboxila, diferindo entre si pelo comprimento da cadeia e pelo número de duplas ligações.⁷

Alguns ácidos graxos com suas respectivas fórmulas estruturais e pontos de fusão são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Fórmula estrutural e ponto de fusão de ácidos graxos.⁸

Simbolo ^a	Nome Comum	Fórmula Estrutural	T _{fusão} (°C)
Ácidos graxos saturados			
12:0	láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44,2
14:0	mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	52,0
16:0	palmitico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63,1
18:0	esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69,1
20:0	araquídico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	75,4
22:0	beênico	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	81,0
24:0	lignocérico	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	84,2
Ácidos graxos insaturados			
16:1	palmitoléico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-0,5
18:1	oléico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	13,2
18:2	linoléico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₅ COOH	-9,0
18:3	α-linolênico	CH ₃ (CH ₂)(CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COOH	-17,0
18:3	γ-linolênico	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-
20:4	araquidônico	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ (CH ₂) ₂ COOH	-49,5
20:5	AEP ^b	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₅ (CH ₂) ₂ COOH	-54,0
24:1	nervônico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₃ COOH	39,0

a n^o de átomos de carbono: n^o de ligações duplas

b Ácido 5.8.11.14 - eicosapentaenóico

Como a dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia, como ocorre no nono carbono do ácido oléico C 18:1(9). A representação C18:1(9) indica que o ácido oléico possui 18 carbonos em sua cadeia e uma insaturação localizada no nono carbono da cadeia, conforme representado pela Figura 2.⁷

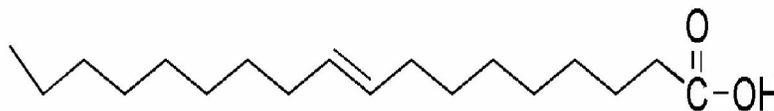


Figura 2- Representação da estrutura química do ácido oléico.

Para ácidos graxos saturados observa-se uma organização quase cristalina das moléculas, o que aumenta as interações de van der Waals, tal qual observado pela Figura 3.⁹

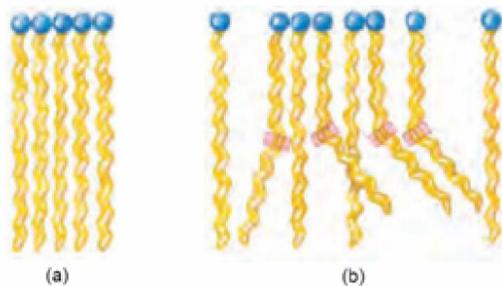


Figura 3- Representação de moléculas de (a) ácidos graxos saturados e (b) ácidos graxos saturados e insaturados.¹⁰

Outra propriedade que se observa em ácidos graxos insaturados é o estereoisomerismo de suas moléculas como observado na Figura 4.

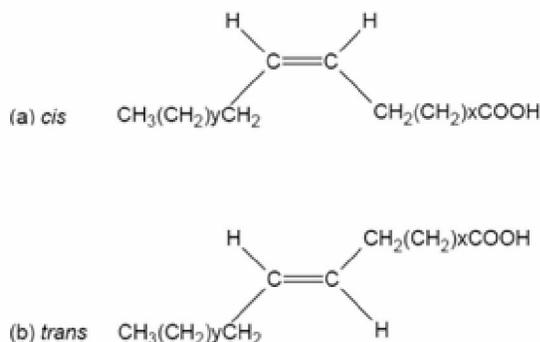


Figura 4- Estereoisomerismo de (a) ácidos graxos insaturados *cis* e (b) ácidos graxos insaturados *trans*.¹¹

Entre os saturados, os mais encontrados nos óleos vegetais são o ácido palmítico e esteárico, encontrados em grandes proporções no óleo de babaçu.⁷ Os ácidos graxos insaturados predominam em óleos vegetais, sendo os ácidos oléico e linoléico os de maior importância. O ácido linoléico C18:2 é o principal ácido graxo insaturado. Além de estar presente na grande maioria dos óleos vegetais, ele é considerado ácido graxo essencial para os mamíferos do ponto de vista nutricional, ou seja, é imprescindível para o metabolismo desses animais, mas não pode ser sintetizado por eles.¹⁰

A participação de alguns ácidos graxos na composição de diversos óleos vegetais é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2- Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gordura.⁷

Óleo / Gordura	Composição em ácidos graxos (% m/m)						
	Láurico C _{12:0}	Mirístico C _{14:0}	Palmitico C _{16:0}	Esteárico C _{18:0}	Oléico C _{18:1}	Linoléico C _{18:2}	Linolênico C _{18:3}
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0 – 11,4	3,0 – 6,0	42,3 – 61	13 – 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 – 8,5	2,5 – 5,5	12 – 16	1,4 – 2,8	-
Coco	44 - 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1 – 3	5 – 8,2	1,0 – 2,6	-
Dendê	-	0,6 – 2,4	32 – 45	4,0 – 6,3	38 – 53	6 – 12	-
Girassol	-	-	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14 – 43	44 – 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 – 37	5 – 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	-
Soja	-	-	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5 – 31	49 – 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	3 – 6	25 - 37	14 – 29	26 - 50	1 – 2,5	-

O estudo da utilização dos óleos vegetais para fins industriais e energéticos data do início do século passado, quando em 1900, Rudolph Diesel operou seu motor com óleo de amendoim em uma exposição universal de motores em Paris. No Brasil, as primeiras referências ao uso de óleos vegetais para fins energéticos datam da década de 20 do século passado. Em 1975, o Governo Federal deu origem ao “Pro Óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos”, entre os seus principais objetivos, este plano pretendia substituir o óleo diesel pela aplicação dos óleos vegetais. Nos últimos anos, notou-se um grande crescimento da pesquisa dos óleos vegetais para aplicação como biodiesel no óleo diesel nacional.⁷

Há um consenso mundial de que a busca de alternativas deve fazer parte da agenda estratégica de todos os países para fomentar o desenvolvimento econômico, social e ambiental. Os estudos realizados dentro dessa política devem ocorrer de acordo com as características locais para que o uso correto das tecnologias proporcione um desenvolvimento sustentável e adequado às realidades de cada região.⁵

A busca por alternativas às fontes tradicionais abre espaço para o estudo da aplicação dos óleos vegetais em diversos ramos. Eles apresentam

vantagens por serem livres de compostos de enxofre, excelente lubrificidade, não são tóxicos, são biodegradáveis e apresentam alto ponto fulgor.¹²

Tecnicamente, a utilização de óleos vegetais como base para óleos lubrificantes torna-se uma opção interessante na substituição das bases minerais, pois além das vantagens acima apresentadas, as bases vegetais, em geral, apresentam alto índice de viscosidade e baixa volatilidade, além de serem mais biodegradáveis que os óleos minerais. Porém, os óleos vegetais, por apresentarem duplas ligações em sua estrutura, apresentam menor estabilidade oxidativa do que os óleos minerais, gerando compostos insolúveis, o que aumenta a viscosidade e a acidez do produto, além disso, diversos óleos vegetais apresentam alto ponto de fluidez.¹²

2.1.1 Extração dos Óleos Vegetais

Nós últimos anos observa-se um grande crescimento mundial na extração de óleos vegetais, seja para fins alimentícios ou industriais. A Figura 5 ilustra um crescimento superior a 60 milhões de toneladas nos últimos dez anos.

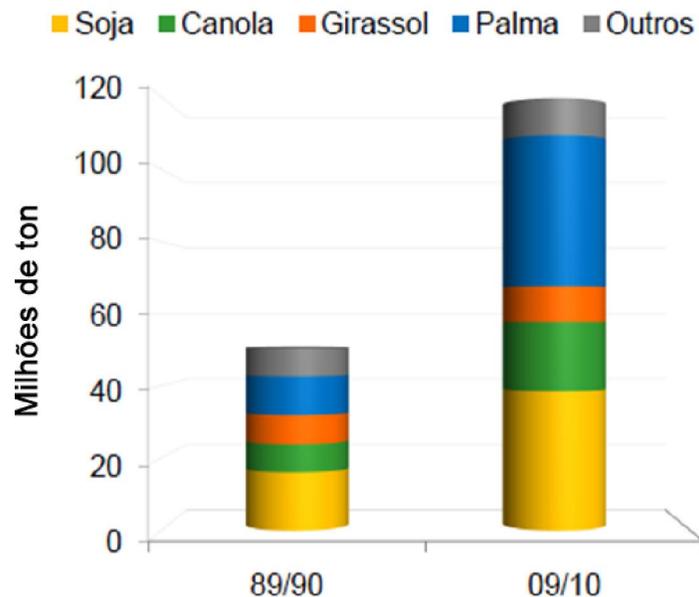


Figura 5- Panorama da extração de óleos vegetais no mundo.¹³

Uma observação interessante é que mesmo dobrando a quantidade de óleos vegetais e farelos consumidos no mundo, as terras para plantio tiveram

um aumento em apenas 50%, o que demonstra um aperfeiçoamento no cultivo e na extração dos óleos vegetais, conforme Figura 6.

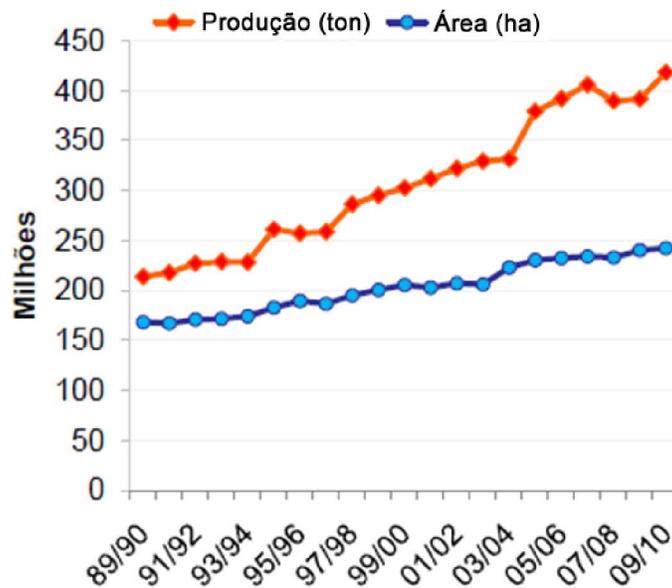


Figura 6- Panorama da produção de óleos vegetais e farelos por área cultivada.¹³

O Brasil é reconhecido por sua grande capacidade de produção de óleos naturais, devido ao seu clima e extensão territorial. As regiões sul, sudeste e centro-oeste destacam-se pelo cultivo da soja e do algodão, sendo a produção de soja majoritária nessas regiões. As regiões norte e nordeste têm como destaque a produção de palma, babaçu e mamona.¹⁴

A produção de óleo bruto e dos resíduos industrializados obtidos a partir de óleos vegetais pode ser dividida em três etapas: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria prima e extração do óleo bruto.¹⁵

Um mau armazenamento dos grãos pode causar aumento da acidez, escurecimento do óleo obtido, modificações organolépticas e da estrutura química dos grãos. As condições de armazenamento refletem diretamente no rendimento e na qualidade do produto final. Os grãos podem absorver oxigênio e desprender gás carbônico e água, em um processo no qual há liberação de calor. O aumento de temperatura pode acelerar a atividade enzimática e, assim, aumentar a taxa de respiração dos grãos, o que acelera a sua deterioração.¹⁵

O óleo é extraído inicialmente por meio mecânico de pressão. O restante da extração é feita com solvente. O material residual do processo mecânico é submetido à ação de um solvente que retira o óleo residual da torta deixando-a com um percentual menor que 1% de óleo. O solvente mais utilizado para extração do óleo bruto é o hexano a 70 °C. A recuperação do solvente pode ser feita em compressores a frio ou por colunas de absorção com óleo mineral.¹⁵ O óleo separado do solvente é misturado ao óleo bruto obtido na prensagem.

Os objetivos da refinação do óleo bruto são a remoção de substâncias coloidais, umidade, proteínas, fosfatídeos, ácidos graxos livres, polímeros, corantes naturais e de substâncias inorgânicas, tais como, sais de cálcio, metais silicatos etc.

As principais etapas são degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. As duas últimas são utilizadas somente para a indústria alimentícia.¹⁵

A finalidade da degomagem é remover do óleo bruto os fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais. O método mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo aquecido a 70 °C, sob agitação por 30 minutos. Forma-se um precipitado que é removido por centrifugação. A goma obtida é seca sobre vácuo, esse produto é chamado de lecitina comercial e consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidel - inositol), 38% de óleo e 2% de umidade.¹⁶

A neutralização usualmente utiliza hidróxido de sódio ou carbonato de sódio eliminando do óleo os ácidos graxos livres e outras impurezas (proteínas e produtos de decomposição). Esse processo promove um branqueamento do óleo. No Brasil o método mais usado é da neutralização contínua, no qual a solução de NaOH é adicionada ao óleo aquecido entre 60 e 90 °C. O tempo e a concentração da solução alcalina dependem do processo adotado e do tipo de óleo.¹⁵

A desvantagem desse método é a saponificação, o arraste de óleo neutro e a formação de borra. Um dos métodos desenvolvidos para contornar estas desvantagens é a destilação dos ácidos graxos livres, o que torna o processo essencialmente físico.¹⁵

Outro processo muito utilizado nos óleos é a hidrogenação, representada pelo Esquema 1, que visa à saturação dos ácidos graxos. O processo é aplicado para aumentar o ponto de fusão das gorduras e reduzir o teor de ácidos poli-insaturados, o que aumenta a estabilidade oxidativa do óleo.¹⁶



C 18:1 - Ácido Oléico

C 18:0 - Ácido Esteárico

Esquema 1- Representação da hidrogenação de um ácido graxo.

Durante a hidrogenação, o hidrogênio gasoso e o óleo são misturados com um catalisador metálico. Os catalisadores mais eficientes são o de platina e o de paládio, porém, devido ao alto valor destes, o mais utilizado tem sido o níquel em pó.

2.2 Lubrificantes

Por lubrificante compreende-se o material que se interpõe entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o contato entre elas.¹⁷

As principais funções de um lubrificante são:

- I redução do desgaste de peças devido ao atrito;
- I resfriamento;
- I proteção contra a corrosão;
- I limpeza.

Os lubrificantes têm uma imensa gama de aplicações, como em motores de combustão interna, engrenagens, compressores, turbinas, mancais, sistemas hidráulicos etc. Atualmente, eles são divididos em dois grandes grupos: lubrificantes automotivos e industriais. Dentre os industriais, existem aqueles considerados especiais, tais como: graxas, lubrificantes sólidos, óleos de corte, óleos de processo etc.¹⁸

A produção de lubrificantes é um processo simples, normalmente envolve processos de mistura de óleos básicos e aditivos, mas em algumas

especialidades requer a utilização de processos químicos, como a saponificação para a produção de graxa.

A lubrificação pode ser dividida em dois principais tipos: fluida e limítrofe.¹⁸

- I Lubrificação Fluida: as superfícies sólidas são totalmente separadas por um filme contínuo de lubrificante.
- I Lubrificação Limítrofe: a espessura do filme lubrificante não é suficiente para manter as superfícies sólidas totalmente separadas, ocorrendo contato entre elas. Para este tipo de lubrificação é muito importante o estudo da adsorção do lubrificante nas superfícies.

A viscosidade é uma propriedade fundamental para eficácia da lubrificação e da aplicação de um óleo lubrificante. Ela pode ser compreendida como a propriedade de um fluido resistir ao cisalhamento ou ainda como a medida do atrito interno de um fluido.

A viscosidade pode ser melhor explicada por um modelo de camadas paralelas do fluido, conforme Figura 7. Neste modelo, as camadas se deslocam na direção da tensão de cisalhamento. As camadas superiores se movem mais rapidamente que as camadas inferiores, uma vez que as forças intermoleculares agem no sentido de resistirem ao movimento.¹⁸

A diferença de velocidade (v) entre as duas camadas do fluido relacionado ao deslocamento linear (y) é referida como taxa de cisalhamento (S). Este gradiente de velocidade é proporcional à tensão de cisalhamento (τ), sendo a constante de proporcionalidade chamada viscosidade dinâmica (η) cuja unidade no sistema internacional é Pa.s ou centipoise, conforme demonstrado no Esquema 2.

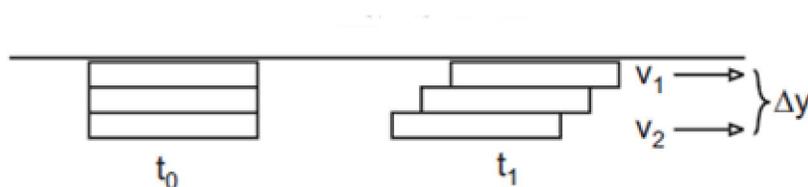


Figura 7-Modelo de fluido em camadas.¹⁸

Tensão de Cisalhamento

$$\longrightarrow \tau \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]; \text{Pa}$$

$$\frac{v_1 - v_2}{\Delta y} ; \frac{dv}{dy} = S \quad \text{Taxa de Cisalhamento}$$

$$\tau \sim S ; \tau = \eta \cdot S$$

$$S = \frac{dv}{dy} \left[\frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}} \right] \propto \left[\text{s}^{-1} \right]$$

$$\eta = \frac{\tau}{S} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} \right] \propto \left[\frac{\text{Pa}}{\text{s}} \right] \propto \left[\text{mPa} \cdot \text{s} \right] \propto (\text{Centipoise})$$

Esquema 2- Análise dimensional da unidade de viscosidade dinâmica.

A determinação laboratorial de viscosidade ocorre em tubos capilares e é influenciada pela massa do fluido, de acordo com a Figura 8. A relação entre a viscosidade dinâmica e a densidade (d) é chamada de viscosidade cinemática (ν) e tem unidades mm^2/s ou centistoke, conforme Esquema 3.

$$\nu = \frac{\eta}{d} \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right] \propto \left[\frac{\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{kg}} \right] \propto \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{kg}} \right] \propto \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$\left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad (\text{Centistoke})$$

Esquema 3- Análise dimensional da viscosidade cinemática.

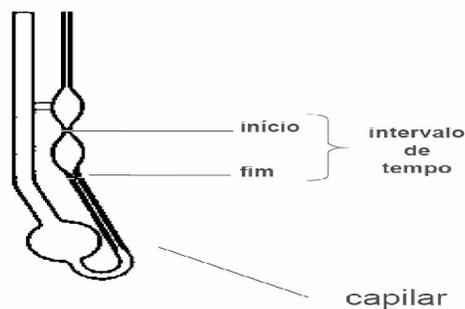


Figura 8- Tubo capilar para determinação da viscosidade cinemática.

O método mais usual para expressar a variação da viscosidade com a temperatura é chamado de índice de viscosidade (IV), que é baseado em uma escala empírica.¹⁷

Dois padrões foram adotados para a definição dessa escala: óleo cru da Pensilvânia, que pouco variava com o aumento da temperatura, sendo estipulado seu IV igual a 100, e óleo cru do golfo do México, ao qual foi arbitrado o valor zero. Quanto maior o IV, menor será a variação do óleo com a temperatura.

A Figura 9 ilustra como encontrar o valor de IV para um óleo.

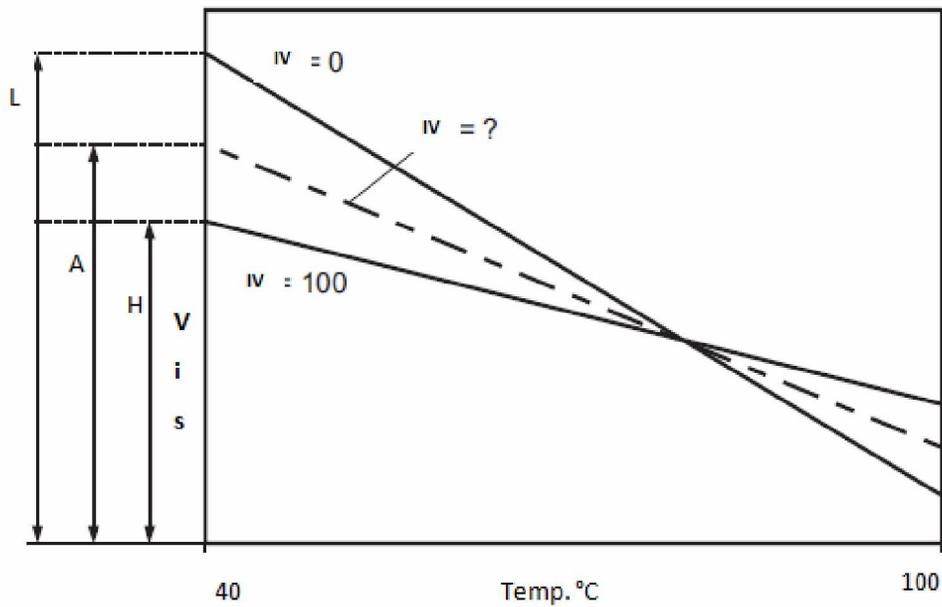


Figura 9- Método para determinação do índice de viscosidade de um óleo.¹⁹

Para o cálculo do índice de viscosidade utiliza-se a equação apresentada no Esquema 4.

$$IV = L-A/L-H$$

- L = Viscosidade a 40°C de um óleo de índice de viscosidade 0, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo;
- H = Viscosidade a 40°C de um óleo de índice de viscosidade 100, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo;
- A = Viscosidade a 40°C do óleo em estudo.

Esquema 4- Equação para cálculo do índice de viscosidade.¹⁷

Atualmente, com a melhora no refino de óleos minerais e a descoberta de diversos óleos sintéticos, bem como, o uso de aditivos melhoradores do IV, tem-se diversos óleos com índice de viscosidade maior que 100. Para esses casos, é utilizada uma equação diferente, Esquema 5, que corrige as distorções da equação apresentada no Esquema 4.

$$IV = \{[(\text{antilog } N) - 1] / 0,00715\} + 100$$

- na qual, $N = (\log H - \log A) / \log B$
- H é tabelado e pode ser definido como viscosidade cinemática em mm^2/S a 40°C de um óleo tendo um índice de viscosidade 100 e com a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo.
- A é a viscosidade da amostra a 40°C ;
- B é a viscosidade da amostra a 100°C .

Esquema 5- Equação para cálculo de I.V superior a 100.¹⁷

A Tabela 3 apresenta os valores de IV para algumas bases lubrificantes utilizadas.

Tabela 3- Índice de Viscosidade para algumas bases lubrificantes.²⁰

Bases Lubrificantes	Índice de Viscosidade
Minerais Naftênicos	50-60
Minerais Parafínicos	80-120
Polialfaolefinas	120-170
Diésteres	120-180
Silicones	80-400

Para simplificar a classificação dos lubrificantes de acordo com a sua aplicação, foram criadas classificações para as viscosidades. A classificação grau da *International Organization for Standardization* (ISO) aplica-se aos lubrificantes industriais, enquanto as classificações da *Society of Automotive Engineer* (SAE) aplicam-se aos motores automotivos e óleos de transmissão, conforme apresentado pelas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4- Classificação SAE J300 para óleos automotivos.²⁰

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a baixa temperatura, mPa.S, °C	Viscosidade a altas temperaturas, mm²/S, °C
0w	6200 a -35	> 3,8
5w	6600 a -30	> 3,8
10w	7000 a -25	> 4,1
15w	7000 a -20	> 5,6
20w	9500 a -15	> 5,6
25w	13000 a -10	> 9,3
20	-	5,6 a 9,3
30	-	9,3 a 12,5
40	-	12,5 a 16,3
50	-	16,3 a 21,9
60	-	21,9 a 26,1

Tabela 5- Classificação ISO para óleos industriais.¹⁷

Grau ISO	Valor médio, mm²/S a 40°C	Limites	
		Mínimo	Máximo
2	2,2	1,98	2,42
3	3,2	2,88	3,52
4	4,6	4,14	5,06
6	6,8	6,12	7,48
10	10	9	11
15	15	13,5	16,5
22	22	19,8	24,2
32	32	28,8	35,2
46	46	41,4	50,6
68	68	61,2	74,8
100	100	90	110
150	150	135	165
220	220	198	242
320	320	288	352
460	460	414	506
680	680	612	748
1000	1000	900	1100

Tabela 6- Classificação SAE J306 para óleos de transmissão.

GRAU SAE Viscosidade	Temperatura máxima para viscosidade de 150.000 mPa.S, °C	Viscosidade à 100°C, mm²/S
70w	-55	4,1
75w	-40	4,1
80w	-26	7
85w	-12	11
80	-	7 a 11
85	-	11 a 13,5
90	-	13,5 a 18,5
110	-	18,5 a 24
140	-	24 a 32,5
190	-	32,5 a 41
250	-	> 41

2.2.1 Óleos Bases

Em termos de volume, os óleos básicos são os componentes mais importantes dos lubrificantes. Em média, os lubrificantes são compostos por cerca de 93% de óleos base, de origem mineral ou sintetizado, e 7% de aditivos. Esta proporção varia conforme a aplicação. Em lubrificantes hidráulicos observa-se 99% de óleo base e 1% de aditivo, já os óleos de corte chegam a ter 40% de aditivos em sua formulação.²¹

A obtenção de um óleo básico de qualidade está diretamente ligada à excelência do lubrificante. Para alguns tipos de aplicação, os óleos minerais não são capazes de resistir às exigências de performance, como exemplo, os óleos de motores automotivos atuais, que têm exigências de longos períodos para a troca e de grande estabilidade oxidativa, sendo o uso de bases sintéticas para os novos motores requerida por todas as montadoras de veículos.¹⁸

Nas décadas de 50 e 60, os óleos básicos eram unicamente minerais. Esses óleos sofriam ajustes, por meio da adição de aditivos, para aprimorar

suas propriedades, tais como, viscosidade e acidez. Nas décadas de 1970 e 1980, observaram-se as vantagens que um fluido sintético, de estrutura química uniforme, tinha em relação aos minerais. Porém, o elevado custo desses fluidos tornava a aplicação inviável.¹⁸

Nos últimos anos, com a grande evolução de motores e máquinas industriais, elevaram-se as exigências de desempenho do óleo lubrificante. Critérios ambientais, de saúde e de segurança, entre outros, estão sendo levados em conta na formulação do óleo. Com isso, é cada vez maior o uso de produtos sintéticos, tais como: polialfaolefinas, ésteres etc. Em função desses novos critérios para a avaliação dos lubrificantes, tem crescido o interesse na utilização de óleo vegetais em lubrificação, particularmente em situações que exijam uma menor estabilidade oxidativa.¹⁹

Para a produção de suas bases minerais, o Brasil importa o petróleo árabe leve. Essa escolha se deve à alta densidade do petróleo brasileiro e à falta de investimento nas refinarias de petróleo nacional. Esta importação cria para o país uma indesejável dependência e, mesmo com a importação, a produção de bases minerais não tem sido capaz de abastecer por completo o mercado nacional, conforme mostrado na Tabela 7.^{17, 22}

Tabela 7- Produção e Importação de Óleos Básicos no Brasil.^{2,3}

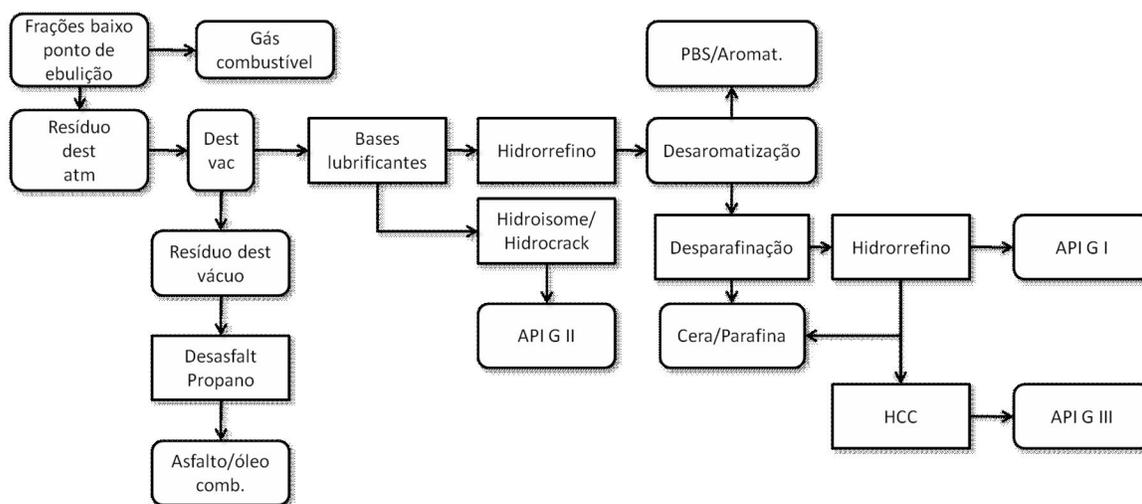
Óleo Básico/Ano	2008	2009	2010 (jan-jun)
Produção Nacional (m ³)	730000	794000	395500
Importacao (m ³)	430000	316000	275700

Além dessa questão, o óleo produzido em território nacional é de baixa qualidade para a produção de lubrificantes com alto desempenho. Os óleos bases produzidos são do grupo I, possuindo alto teor de enxofre, baixo teor de saturados e baixo índice de viscosidade, conforme apresentado pela Tabela 8.^{2,3}

Tabela 8- Classificação da *American Petroleum Institute* (API) para os óleos básicos.¹⁷

Grupo I	Grupo II	Grupo III
Saturados < 90%	Saturados > 90%	Saturados > 90%
Enxofre > 0,03%	Enxofre < 0,03 %	Enxofre < 0,03 %
80 < IV < 120	80 < IV < 120	IV > 120
Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Polialfaolefinas (PAO)	Ésteres, poliglicóis, naftênicos etc.	Polyinternalolefinas (PIO)

O esquema 6 apresenta um modelo para sequência do refino do petróleo para obtenção de bases lubrificantes do grupo I, grupo II e grupo III.



Esquema 6- Fluxograma do refino de petróleo para obtenção de bases lubrificantes.²²

Os principais processos representados no Esquema 6 são: destilação atmosférica (dest. atm), destilação a vácuo (dest. vac), desasfaltamento a propano (desasfalt. propano), hidroisomerização, hidrocrackeamento (hidrocrack), hidrorrefino, desaromatização por furfural, desparafinação e hidrocrackeamento catalítico (HCC).

Conforme visto no Esquema 6, as bases lubrificantes são obtidas por destilação à vácuo do resíduo da destilação atmosférica, após a separação de diversas frações pelo uso da coluna à vácuo. O óleo sofre uma extração de aromáticos por meio de solvente (o mais usado para este fim é o furfural), para o ajuste do índice de viscosidade do óleo e a diminuição da sua toxicidade advinda dos resíduos aromáticos. O óleo extraído também deve ser desparafinado para ajustar o ponto de fluidez. O solvente mais utilizado nesta etapa é o metil-isobuil-cetona (MIBC).²²

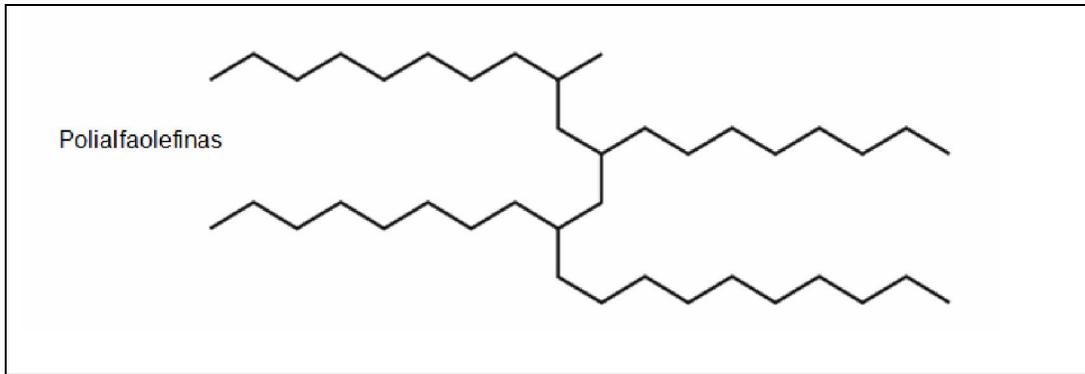
Os óleos refinados pelas refinarias da Petrobras são classificados em: Spindle, neutro leve, neutro médio, neutro pesado, Bright Stock, turbina leve, turbina pesada, cilíndrico e naftênicos, sendo o último obtido em diversas faixas de viscosidade.²³

Conforme já relatado, a necessidade por lubrificantes que possam trabalhar em condições mais adversas conduziu ao desenvolvimento dos produtos sintéticos. Estes apresentam maior resistência a altas temperaturas, melhor estabilidade oxidativa e maior vida útil, porém com maior custo.

Os principais óleos sintéticos e suas estruturas estão descritos na Tabela 9:

Tabela 9. Estrutura química de óleos básicos sintéticos.^{17,18,19}

<p><u>Diésteres</u></p>	$\text{R}' - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}'$
<p><u>Silicones</u></p>	$\dots \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{O} \left[\text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right]_m \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{O} \dots$
<p><u>Poliol éster</u></p>	$\text{R}' - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}$
<p><u>Polibutenos</u></p>	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} // \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$



2.3 Aditivos

Os fluidos à base de óleo mineral e sintéticos, em geral, não podem satisfazer a requisitos de lubrificantes de alto desempenho sem utilizar o benefício das modernas tecnologias de aditivos.

Aditivos são compostos químicos que adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades, ou lhes cedem novas, ou eliminam propriedades indesejáveis. Eles podem alterar propriedades físicas e químicas dos fluidos de base tais como: estabilidade à oxidação, abaixamento no ponto de fluidez, índice de viscosidade, inibição contra a corrosão etc.¹⁷

Dentre os tipos de aditivos utilizados na lubrificação, pode-se citar os detergentes, dispersantes, antioxidantes, passivadores de metais, agentes de extrema pressão, abaixadores do ponto de fluidez, melhoradores de IV, antiespumantes, agentes de adesividade, emulsificantes, demulsificantes, biocidas, corantes, aromatizantes etc.

No presente estudo serão enfatizados dois tipos de aditivos: antioxidantes e abaixadores do ponto de fluidez.

2.3.1 Aditivos antioxidantes

Um dos principais desafios para o desenvolvimento de novos lubrificantes é o aumento da estabilidade oxidativa, tanto durante seu uso quanto em seu armazenamento, pois, com isso, o período de troca em máquinas industriais e veículos é aumentado, havendo menor formação de resíduos para o meio ambiente. Com a oxidação do óleo lubrificante, a sua viscosidade aumenta significativamente, o que reduz a sua eficiência. Além

disso, há o aumento da acidez que favorece a corrosão das peças lubrificadas, bem como, a formação de borra.²⁴

Uma proposta para oxidação de hidrocarbonetos é descrita no Esquema 7.



Esquema 7- Proposta de mecanismo para oxidação de hidrocarbonetos.¹⁸

No princípio da reação de oxidação, o hidrocarboneto sofre um ataque eletrofílico do oxigênio que gera um radical alquila. O radical alquila pode reagir com o oxigênio para formar um radical alquila peróxido.

A próxima etapa no regime de propagação da cadeia é a abstração de hidrogênio por um radical peróxido de outro hidrocarboneto, o que conduz a um hidroperóxido e um radical alquila. Estes podem novamente reagir com o oxigênio, como descrito acima. Vale ressaltar a maior estabilidade de cadeias lineares saturadas em relação às cadeias ramificadas, compostos insaturados e aromáticos.

Os produtos de oxidação formados por este processo são: peróxidos (ROOR), álcoois (ROH), ésteres (RCOOR) etc. Os ésteres, por policondensação, podem gerar compostos com elevado peso molecular, sendo estes produtos os principais responsáveis pelo aumento da viscosidade dos lubrificantes após sua oxidação.¹⁸

Em alguns casos, observa-se a diminuição da viscosidade, após os processos oxidativos, devido à decomposição da estrutura polimérica, como no caso dos polialquilenos glicóis.¹⁹

Os antioxidantes podem ser classificados como antioxidantes primários (sequestradores de radicais) e antioxidantes secundários (decompositores de peróxidos). Os eliminadores de radicais competem com as moléculas do lubrificante pelos radicais reativos do processo de propagação. Já os decompositores de peróxidos, convertem os hidroperóxidos formados durante a reação.¹⁸

2.3.1.1 Antioxidantes fenólicos

Derivados fenólicos mono, di e polinucleares são os antioxidantes mais eficazes. Eles atuam como sequestradores de radicais. Esses fenóis apresentam substituições na 2ª e 6ª posições. O substituinte mais comum é o grupo butila terciário. Os mais simples derivados obtidos são o 2,6-di-terc-butilfenol (2,6-DTB) e o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). A vantagem da utilização de fenóis são as suas altas massas moleculares, o que reduz a volatilidade e faz com que esses produtos sejam adequados para aplicações em altas temperaturas. A representação destes compostos é apresentada na Figura 10.¹⁸

Antioxidantes fenólicos podem formar subprodutos de degradação (quinonas, por exemplo) com o amarelo intenso ou vermelho.

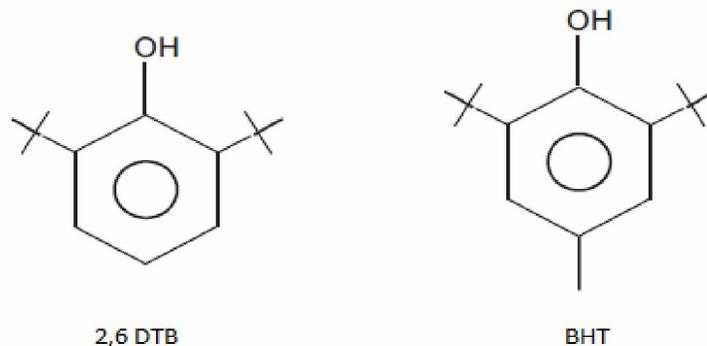


Figura 10- Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes fenólicos¹⁸

2.3.1.2 Antioxidante amínicos

As aminas aromáticas representam outra classe importante de antioxidantes que também agem como sequestradores de radicais. Os produtos típicos desse tipo de reação são difenilaminas (1) e N-fenil-1-naftilamina (2), conforme demonstrado na Figura 11. Os antioxidantes amínicos têm um maior poder sequestrante de radicais e conseguem atuar em temperaturas mais elevadas, porém, formam subprodutos de cor e odor muito forte.¹⁸

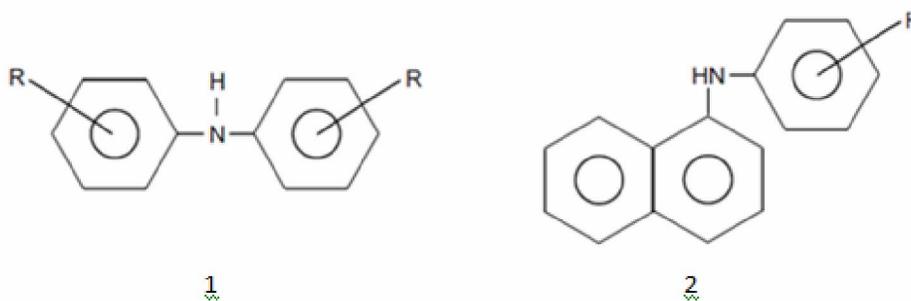
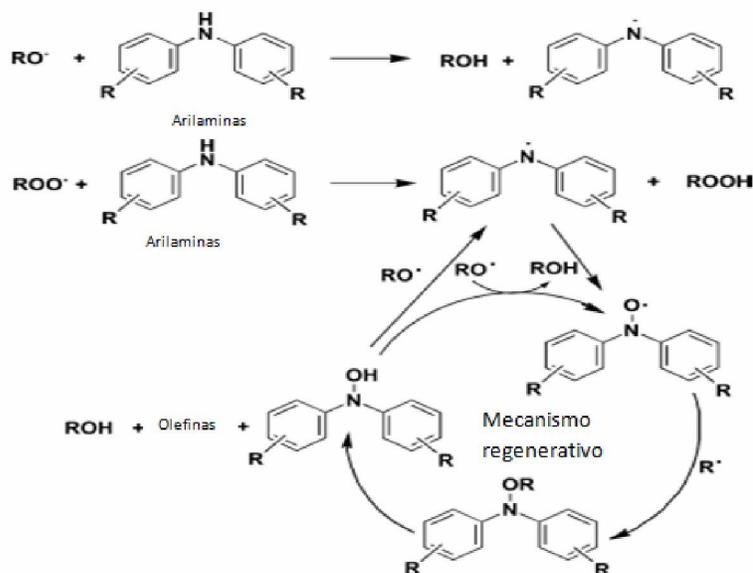


Figura 11- Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes amínicos.

No esquema 8 encontra-se uma proposta de mecanismo orgânico para aditivos amínicos.



Esquema 8- Proposta de mecanismo para antioxidantes amínicos.¹⁹

2.3.1.3 Antioxidantes com Zinco

O principal representante dessa classe de aditivos é o diaquil ditiofosfato de zinco, Figura 12, que atua como sequestrador de radicais. Além de propriedades antioxidantes, esse aditivo melhora características de desgaste e extrema pressão do lubrificante.

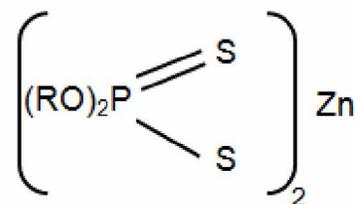


Figura 12- Representação da estrutura química de um aditivo à base de zinco.¹⁷

2.3.2 Abaixadores do Ponto de Fluidez

Abaixadores do ponto de fluidez, em sua grande maioria, são modificadores de viscosidade, sendo usados em óleos de motor, fluídos de transmissão, óleos de transmissão automotiva, fluídos hidráulicos, óleos de circulação, especialmente aqueles destinados ao uso em climas frios, sendo utilizados na proporção em torno de 1%. A necessidade para estes aditivos é

suscetível de redução, devido a uma mudança na utilização de bases minerais do grupos I para os grupo II e III, as quais devido à tecnologia de iso-desparafinagem sofrem alteração da linearidade dos componentes, alcançando um menor ponto de fluidez. Óleos brasileiros do grupo I apresentam ponto de fluidez em torno de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto óleos do grupo III apresentam resultados em torno de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O fenômeno do congelamento a baixas temperaturas está associado à cristalização das parafinas presentes nas frações de óleo mineral. Esses aditivos atuam na alteração da morfologia dos cristais parafínicos. Na figura 13, são representadas duas estruturas morfológicas, à esquerda sem uso de aditivo e à direita com aditivo abaixador do ponto de fluidez.¹⁴



Figura 13– Representação da estrutura morfológica de óleo lubrificante com o uso de aditivo abaixador do ponto de fluidez.¹⁹

Alguns compostos utilizados como aditivos abaixadores do ponto de fluidez, estão mostrados na Figura 14.

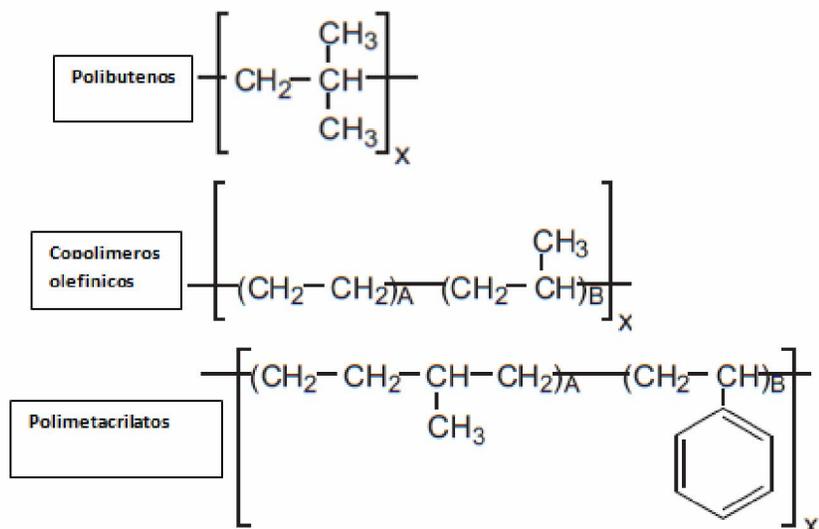


Figura 14- Representação da estrutura química de aditivos abaixadores do ponto de fluidez.^{18,19}

2.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A identificação de óleos vegetais com potencialidades de atuação como bases lubrificantes requer a análise de um grande volume de dados e de diversas variáveis. Para fazer a interpretação comparativa entre os óleos vegetais e as bases lubrificantes utilizadas, empregou-se o método de análise multivariada dos componentes principais. Esta técnica foi introduzida por Karl Pearson em 1901 e fundamentada no artigo de Hotelling, em 1930.²⁵

A Análise de Componentes Principais (PCA) permite transformar um conjunto de dados em um conjunto menor de combinações lineares (componentes principais) que respondam pela maior parte da variabilidade do conjunto original de dados, conforme representado no Esquema 9.²⁵



Esquema 9- Combinação linear de análise dos componentes principais.²⁶

Geometricamente, as componentes principais podem ser vistos como projeções dos dados originais sobre eixos ortogonais (*loadings*) que cobrem o espaço das variáveis. O primeiro eixo é determinado para capturar o máximo de variância, passando pelas zonas mais densas dos dados. A segunda componente principal é determinada por meio do mesmo critério, com a restrição de que deve ser ortogonal em relação ao primeiro. O processo se repete para todos os demais eixos, conforme apresentado na Figura 15.²⁵

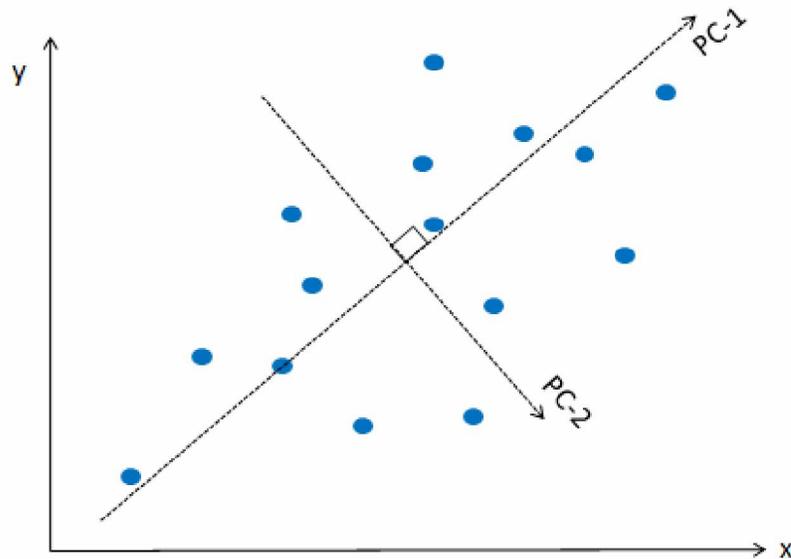


Figura 15- Interpretação geométrica da PCA.

As componentes principais de um conjunto de dados, constituído por n indivíduos, caracterizados por m variáveis, são obtidos a partir de uma matriz, Esquema 10, em que as linhas representam os indivíduos e as colunas, as variáveis.

$$\mathbf{X} = \begin{matrix} 6444774448 \\ \left[\begin{array}{cccc} x_{11} & x_{12} & L & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & L & x_{2m} \\ M & M & O & M \\ x_{n1} & x_{n2} & L & x_{nm} \end{array} \right]_{n \times m} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} 6444774448 \\ \left[\begin{array}{cccc} x_{11} & x_{12} & L & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & L & x_{2m} \\ M & M & O & M \\ x_{n1} & x_{n2} & L & x_{nm} \end{array} \right]_{n \times m} } \right\} amostras$$

Esquema 10- Matriz utilizada para obtenção das componentes principais.

Frequentemente, é necessária a modificação do quadro de partida dos dados, pois as variáveis possuem diferentes unidades de medidas não comparáveis, bem como, uma dispersão muito grande dos dados. Para

ultrapassar esse problema, faz-se um pré-processamento inicial nos dados, tornando-os adimensionais com média nula e variância unitária, obtendo-se uma nova matriz **Z**, conforme Esquemas 10, 11 e 12 descritos abaixo:

$$Z_n = \frac{X_n - \bar{X}}{\sigma}$$

Esquema 11- Equação para pré-processamento de dados

Onde \bar{X} é o vetor que contém as médias das colunas de X, calculado por:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

Esquema 12- Equação para cálculo das médias das colunas de X

e σ_j é vetor que contém os desvios padrões de variáveis, sendo cada desvio padrão calculado por:

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_j)^2}{n-1}} \quad \text{Para } j = 1, 2, 3, \dots$$

Esquema 13- Equação para cálculo dos desvios padrões das variáveis

A partir desse pré-processamento inicial dos dados, pode-se chegar à matriz de covariância **C(z)**, que é encontrada a partir do produto da matriz transposta **Z^t** pela matriz **Z**, formando uma matriz simétrica MxM.²⁷

$$C(z) = Z^t x Z$$

Esquema 14- Equação para cálculo de matriz de covariância

A matriz **C(z)** capta as correlações entre todos os pares de variáveis possíveis. Os termos da diagonal principal de **C(z)** representam a variância de cada variável em particular. Quanto maior os valores da diagonal principal,

maior será a variância encontrada, que é uma medida da sua dispersão estatística.²⁷

Os termos de fora da diagonal de $\mathbf{C}(\mathbf{z})$ são os termos de covariância entre os termos da medição. A covariância é uma medida de como duas variáveis variam conjuntamente.

Quanto menor o valor de um termo fora da diagonal principal, menor será a correlação entre as duas variáveis, logo, tem-se que maximizar os termos da diagonal principal e minimizar os termos fora dela. Uma vez que as covariâncias não podem ser negativas, então o ótimo dessa situação é atingido ao se diagonalizar essa matriz.²⁷

Para fazer isso de maneira mais fácil, o método escolhido por PCA é considerar que a nova matriz \mathbf{R} seja formada por bases ortogonais. Os componentes principais são determinados resolvendo-se a equação característica da matriz de covariância $\mathbf{C}(\mathbf{z})$, Esquema 15, Onde \mathbf{I} é matriz identidade de mesma dimensão em relação à matriz \mathbf{R} .²⁸

$$|\mathbf{R} - \mathbf{I}| = 0$$

Esquema 15- Equação característica da matriz de covariância

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & r(x_1x_2) & r(x_1x_3) & \dots & r(x_1x_p) \\ r(x_2x_1) & 1 & r(x_2x_3) & \dots & r(x_2x_p) \\ r(x_3x_1) & r(x_3x_2) & 1 & \dots & r(x_3x_p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r(x_px_1) & r(x_px_2) & r(x_px_3) & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Esquema 16- Matriz de covariância

Sejam $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_p$ as raízes da equação característica da matriz de covariância.

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_p$$

Para cada autovalor λ_i existe um autovetor $\tilde{\mathbf{a}}_i$.

$$\tilde{\mathbf{a}}_i = \begin{bmatrix} a_{i1} \\ a_{i2} \\ \mathbf{M} \\ a_{ip} \end{bmatrix}$$

Esquema 17- Matriz para obtenção de autovetor

Sendo o autovetor correspondente ao autovalor λ_i , então o i -ésimo escore da primeira componente principal é dado pela equação representada no Esquema 18.

$$Y_i = a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \mathbf{L} + a_{ip}X_p$$

Esquema 18- i -ésimo escore da primeira componente principal

As componentes principais apresentam as seguintes propriedades:

1) A variância do componente principal Y_i é igual ao valor do autovalor λ_i .

$$\hat{\text{Var}}(Y_i) = \lambda_i$$

2) O primeiro componente é o que apresenta maior variância e assim por diante:

$$\hat{\text{Var}}(Y_1) > \hat{\text{Var}}(Y_2) > \mathbf{L} > \hat{\text{Var}}(Y_p)$$

3) O total de variância das variáveis originais é igual ao somatório dos autovalores que é igual ao total de variância dos componentes principais:

$$\sum \hat{\text{Var}}(X_i) = \sum \lambda_i = \sum \hat{\text{Var}}(Y_i)$$

4) Os componentes principais não são correlacionados entre si:

$$\hat{\text{Cov}}(Y_i, Y_j) = 0$$

A contribuição C_i de cada componente principal Y_i é expressa em porcentagem. Essa contribuição é calculada dividindo-se a variância de Y_i pela variância total, conforme apresentado pelo Esquema 19.

$$C_i = \frac{\hat{V}_{ar}(Y_i)}{\sum_{i=1}^p \hat{V}_{ar}(Y_i)} \cdot 100 = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \cdot 100$$

Esquema 19- Equação para cálculo da contribuição de componentes principais sobre a variância total

2.5 ANÁLISE TÉRMICA

Segundo a Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimetria (ICTA), Análise Térmica (AT) é definida como um grupo de técnicas onde as propriedades físicas ou químicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são monitoradas em função da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada.²⁹

Durante a AT podem ocorrer diversos fenômenos físico-químicos: fusão, transição de fase, sublimação, decomposição, transição vítrea, oxidação, combustão, volatilização e catálise. Por meio de um conjunto de técnicas que abrangem, entre outras, termogravimetria e análise térmica diferencial esses fenômenos podem ser detectados.³⁰

2.5.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). As varreduras de temperaturas mais utilizadas estão entre 5 °C min⁻¹ e 10 °C min⁻¹.³⁰

O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho (ou do tempo), conforme apresentado pela Figura 16.³⁰

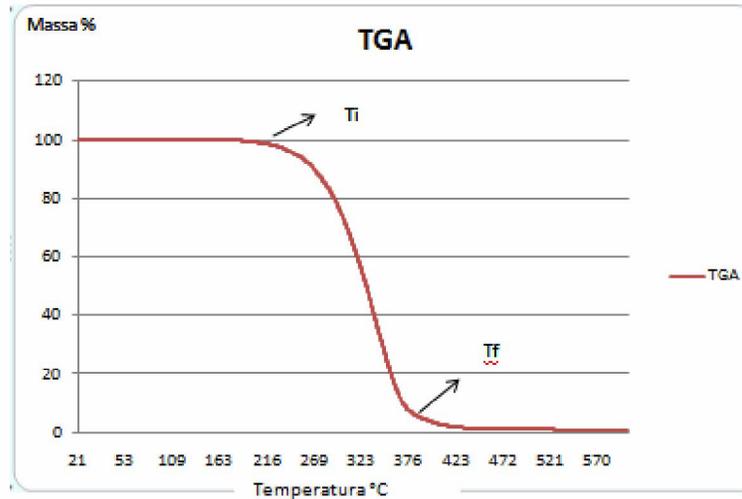


Figura 16- Representação gráfica de uma análise termogravimétrica, curva TG.

No gráfico, a temperatura inicial, indicada por T_i , é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa (T_{onset}). A temperatura final, indicada por T_f , é a maior temperatura para o processo de variação de massa (T_{end}).

Outra ferramenta importante na técnica termogravimétrica é a primeira derivada da curva obtida (dm/dT), termogravimetria derivativa (DTG), o que permite uma avaliação mais detalhada dos dados obtidos. A curva DTG é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais. Por essa técnica, pode-se acompanhar as etapas da reação, bem como localizar os pontos onde a taxa de decomposição é máxima (T_d), conforme representado pela Figura 17.³⁰

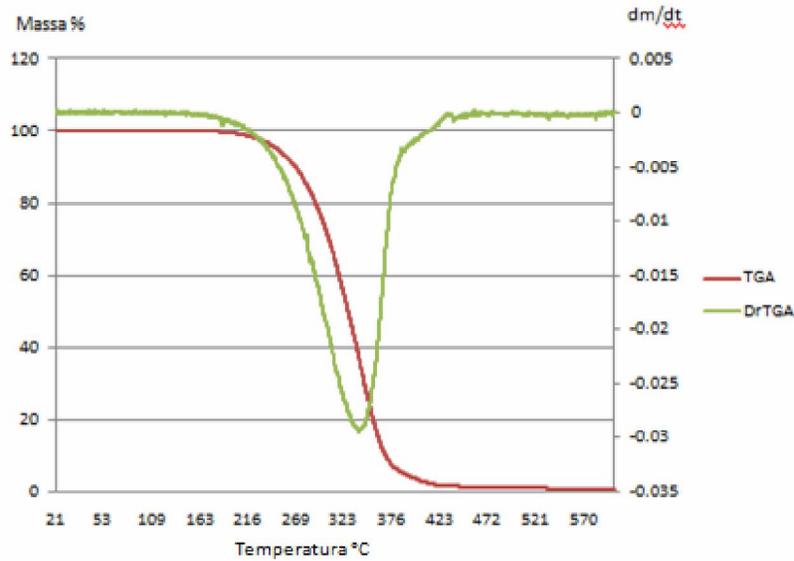


Figura 17- Curva TG e DTG obtidas para um óleo vegetal em atmosfera inerte.

A atmosfera em que é realizado o ensaio TG pode afetar os resultados obtidos para uma mesma amostra. As duas condições mais utilizadas são atmosfera inerte e oxidativa.³¹

2.5.2 Análise Térmica Diferencial

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química à pressão constante, observa-se uma variação energética correspondente à entalpia. A variação controlada de temperatura constitui a base da técnica conhecida como análise térmica diferencial (DTA). Nessa técnica, as amostras de referência e de estudo são aquecidas por meio de uma única fonte de aquecimento.³⁰

A amostra é colocada no equipamento sob uma velocidade de aquecimento uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa linear de aquecimento.³²

À medida que a temperatura do local onde estão as cápsulas é elevada a uma velocidade de aquecimento constante, as temperaturas da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão se manter iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra.

Nessa técnica, pode-se verificar o andamento das reações, classificando-as como endotérmicas ou exotérmicas a partir da linha de base.

Mudanças que causem registros abaixo da linha de base são classificadas como endotérmicas, caso ocorra registros acima da linha de base, são exotérmicas, conforme está apresentado na Figura 18. Outros fenômenos podem ser acompanhados pela DTA, tais como cristalização, ponto de fusão, reticulação etc.

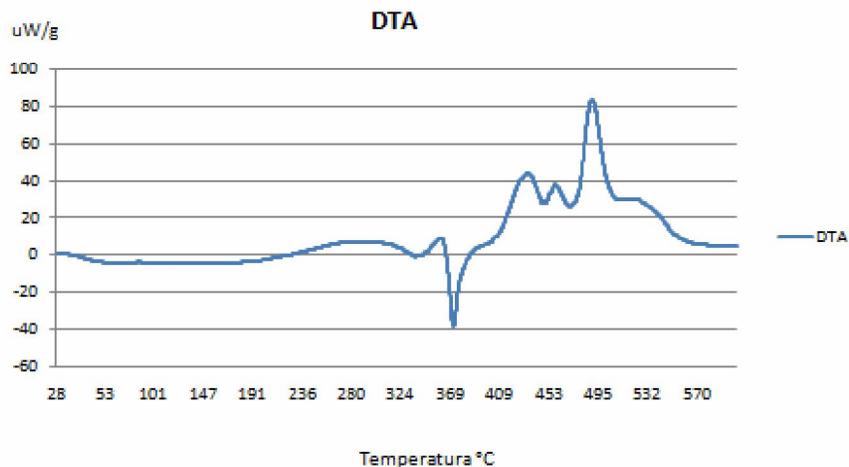


Figura 18- Curva DTA obtida para um óleo vegetal em atmosfera inerte.

Capítulo 3

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMENTOS

Neste trabalho foram estudados óleos vegetais de mamona, algodão, polpa de macaúba, amêndoa de macaúba, babaçu bruto, palma, maracujá, indaiá e macadâmia.

Os óleos vegetais de mamona, algodão, babaçu bruto e palma foram adquiridos junto à empresa Aboissa Óleos Vegetais e os demais óleos foram adquiridos da empresa Cocal Óleos Especiais Ltda. Encontrou-se grande dificuldade na obtenção dos óleos, tanto pela escassez de empresas que trabalham com a extração de óleos vegetais, quanto pelo volume de óleo que as empresas do setor fornecem.

Na primeira etapa do trabalho, foram realizados ensaios aplicados aos óleos lubrificantes nos óleos vegetais, para verificação da sua potencialidade como bases lubrificantes.

Os ensaios aplicados foram viscosidade cinemática a 40 e 100 °C, IV, ponto de fluidez, ponto de fulgor, demulsibilidade, espuma, índice de acidez, densidade, cor ASTM e absorvância.

Os mesmos dados físico-químicos foram obtidos para os óleos minerais: *spindle*, neutro leve, neutro médio, neutro pesado, *brigth stock*, turbina leve e naftênicos 10, 20 e 140 e para óleos sintéticos: etro 4 e etro 6.

Os dados dos ensaios de viscosidade cinemática, IV, ponto de fluidez, ponto fulgor, demulsibilidade, espuma e índice de acidez foram obtidos junto à empresa Petrobras Distribuidora S.A. para os óleos minerais e pela empresa Petronas Lubrificantes S.A. para os óleos sintéticos. As demais propriedades físico-químicas foram determinadas nesta pesquisa.

Após esses ensaios, utilizou-se o método estatístico de análise dos componentes principais para verificação da similaridade entre as bases lubrificantes e bases vegetais, sendo que, este procedimento foi realizado por meio do programa ein*Sight 3.0.

A partir dessas análises, foi possível identificar os óleos vegetais que apresentavam maior similaridade com as bases minerais e sintéticas utilizadas. Com isso foram feitos ensaios para se determinar a estabilidade oxidativa e a análise térmica desses óleos.

A empresa Lubrizol Aditivos Ltda forneceu aditivos melhoradores da estabilidade oxidativa e do ponto de fluidez. Eles foram acrescentados aos óleos vegetais selecionados para verificação da melhora dessas propriedades. Esses aditivos fornecidos pela empresa foram desenvolvidos para utilização com óleos lubrificantes biodegradáveis, pertencendo à série de aditivos Lubrizol 7600, utilizados principalmente em aplicações em que há perda do lubrificante para o meio ambiente.

Para facilitar a visualização das tabelas e figuras, os óleos vegetais, sintéticos e minerais foram representados por números de 1 a 20, conforme a Tabela 10.

Tabela 10. Numeração para óleos vegetais, minerais e sintéticos utilizados.

Amostra	Óleos
Óleo 1	polpa macaúba
Óleo 2	amêndoa macaúba
Óleo 3	babaçu bruto
Óleo 4	Palma
Óleo 5	Algodão
Óleo 6	Mamona
Óleo 7	Maracujá
Óleo 8	Indaiá
Óleo 9	Macadamia
Óleo 10	Spindle
Óleo 11	neutro Leve
Óleo 12	neutro Médio
Óleo 13	neutro Pesado
Óleo 14	turbina Leve
Óleo 15	naftênico hidrogenado 20
Óleo 16	etro 4
Óleo 17	etro 6
Óleo 18	naftênico Hidrogenado 10
Óleo 19	naftênico Hidrogenado 140
Óleo 20	bright Stock

3.2 Ensaios Físico-Químicos

Os ensaios físico-químicos realizados nesses óleos estão listados abaixo, os quais foram instruídos por normas NBR e ISO.

3.2.1 Viscosidade Cinemática

Para este ensaio, utilizaram-se os procedimentos indicados pela norma NBR 10441. Determina-se o tempo, em segundos, para um volume fixo de líquido escoar por gravidade pelo capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura controlada. A viscosidade cinemática é o produto do tempo de escoamento medido pela constante do viscosímetro.³³

O equipamento utilizado para este ensaio foi o viscosímetro automático Herzog HVU490, sendo necessários 20 ml de amostra dos óleos vegetais para cada medida de viscosidade. Foram medidas viscosidades cinemáticas a 40 e 100°C para todos os óleos vegetais estudados. Como solvente de limpeza utilizou-se tolueno e como solvente de secagem acetona, conforme recomendado pela norma.

A temperatura do banho deve ser controlada, sem variar mais que 0,02°C. Após a seleção do capilar viscosimétrico adequado, o ensaio é feito por meio de sucção. A variação entre duas medidas deve ser menor que 0,3% entre duas análises, sendo o resultado da viscosidade cinemática a média das medidas.³³

3.2.2 Índice de Viscosidade

Para este ensaio utilizou-se os procedimentos indicados pela norma NBR 43581. Método mais usual para se expressar a relação da viscosidade com a temperatura do óleo. Parte-se de dois padrões de óleos crus da Pensilvânia e do Golfo do México. Existem duas formas de se calcular o IV de um óleo:

Procedimento A - produtos com IV menor ou igual a 100:

$$IV = [(L-U)/(L-H)]*100$$

Os valores de H e L são tabelados e variam de acordo com a viscosidade do óleo estudado e o valor de U é a viscosidade da amostra a

40°C.

- Procedimento B - produtos com IV maior ou igual a 100

$$IV = \{[(\text{antilog } N) - 1] / 0,00715\} + 100$$

$$\text{na qual } N = (\log H - \log U) / \log Y$$

H é tabelado, U é a viscosidade da amostra a 40 °C e Y é a viscosidade da amostra a 100 °C.

A norma prescreve os procedimentos para cálculo do IV de produtos de petróleo, a partir de viscosidades cinemáticas a 40 e 100°C, sendo aplicáveis a produtos que tenham viscosidade cinemática entre 2 e 70 mm²/s a 100 °C.³⁴

O IV deve ser apresentado com um número inteiro. Resultados com decimais devem ser arredondados para o número inteiro mais próximo.

3.2.3 Demulsibilidade

Neste ensaio, utilizaram-se os procedimentos indicados pela norma NBR 14172. Uma mistura composta por 40 mL de óleo ou fluido sintético e 40 ml de água destilada é agitada por 5 minutos a 54 °C em uma proveta graduada. O tempo necessário para a separação da emulsão assim formada é anotado, caso não haja separação completa após 30 minutos, são anotados os volumes de óleo, água e emulsão, nessa ordem.³⁵

Para a realização do ensaio utilizou-se o equipamento Petrotest DCP30, sendo utilizadas provetas de 100 ml graduadas de 5 até 100 ml, o banho utilizado possui variação máxima de 1 °C para temperatura do ensaio.

As amostras de água e óleo foram colocadas no banho termostático. Após atingir o equilíbrio térmico, a amostra do óleo foi adicionada à proveta contendo 40 ml de água destilada. A rotação da pá de agitação foi ajustada em (1500 ± 15) rpm.

As medidas foram efetuadas a cada 5 minutos até restarem 3 ml ou menos de emulsão antes do tempo máximo do ensaio que foi de 30 minutos para a temperatura de 54 °C.

3.2.4 Espuma

Nessa medida, utilizaram-se os procedimentos indicados pela norma NBR 14235. A amostra, mantida à temperatura de 93,5 °C é soprada com ar, a uma vazão constante por 5 minutos, e então deixada em repouso por 10 minutos. O volume de espuma é medido no final de ambos os períodos.³⁶

O equipamento usado foi o Normalab Analis P640/543, os materiais necessários para realização do ensaio são cilindro graduado de 1000 ml, adaptado com um anel pesado para impedir a flutuação e um tubo para entrada de ar, na parte inferior, no qual é fixado um difusor de gás. No topo do cilindro deve ser adaptada uma rolha de borracha, tendo um furo no centro para o tubo de entrada de ar e um segundo furo descentralizado para o tubo de saída de ar.

No ensaio, verteu-se 180 ml do óleo no recipiente cilíndrico de 1000 ml. A temperatura do banho foi mantida a uma variação máxima de $\pm 0,05$ °C e o suprimento de ar a um fluxo de 94 ml/min ± 5 ml/min.

O resultado foi anotado logo após a passagem de ar pela amostra e 10 minutos após, sendo possível, assim, avaliar a tendência à formação de espuma e a estabilidade da espuma.³⁶

3.2.5 Ponto de Fluidez

Os procedimentos utilizados nesse ensaio foram os indicados pela norma NBR 11349. Após aquecimento preliminar, a amostra é resfriada a uma taxa especificada e examinada quanto às características de escoamento. A menor temperatura na qual o óleo ainda flui é registrada como ponto de fluidez.³⁷

Para este ensaio utilizou-se o Herzog HCP852, com recipiente de ensaio cilíndrico, de vidro transparente, incolor, de fundo chato, linha de marcação a 54 mm ± 3 mm acima da superfície interna do fluido e com diâmetro externo de 33,2 a 34,8 mm e altura de 115 a 125 mm.³⁷

O equipamento possui termômetro com faixa de leitura de -38 a 50 °C, sensor óptico para detecção do ponto de fluidez e banho de resfriamento, que permaneceu em, no mínimo, 15 °C abaixo da temperatura da amostra.

3.2.6 Ponto de Fulgor

As medidas de ponto de fulgor foram efetuadas seguindo os procedimentos indicados pela norma NBR 11341. O ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra em formar uma mistura inflamável com ar sob condições laboratoriais controladas.

Aproximadamente, 70 ml de amostra foram adicionadas à cuba do ensaio. A temperatura da amostra foi aumentada rapidamente no início, e depois a uma taxa mais lenta e constante, próximo do ponto de fulgor. Em intervalos de temperatura especificados, a chama do ensaio foi passada sobre a cuba. O ponto de fulgor foi a menor temperatura do líquido na qual a aplicação da chama de ensaio causou ignição dos vapores da amostra. O ensaio foi realizado no equipamento ISL FP92 562.³⁸

3.2.7 Cor ASTM

Nesse ensaio foram empregados os procedimentos indicados pela norma NBR 14483. Usando uma fonte de luz padrão, uma amostra líquida foi colocada no recipiente de ensaio e comparada com padrões coloridos que possuem cor na faixa de valores de 0,5 a 8,0.³⁹

Colocou-se sobre um tubo de vidro cilíndrico 50 ml de água destilada no compartimento do colorímetro, por meio do qual os padrões de cor foram observados. Em outro tubo semelhante, colocou-se a mesma quantidade da amostra analisada, no outro compartimento do colorímetro. Após esse procedimento, ligou-se a fonte de luz e comparou-se a cor da amostra com os padrões. O ensaio foi realizado com o equipamento Fisher ASTM Colorimeter.

3.2.8 Índice de acidez total

O índice de acidez pode ser entendido como a quantidade de hidróxido de potássio por grama de amostra que é necessária para titular uma amostra em solvente de titulação (mistura de tolueno e 2-propanol). Os procedimentos utilizados nesse ensaio foram os indicados pela norma NBR 14448. A amostra foi dissolvida em uma mistura de tolueno e isopropanol e titulada potenciométricamente com hidróxido de potássio alcoólico, usando eletrodo

indicador de vidro. Os pontos finais foram tomados somente em inflexões bem definidas na curva resultante.⁴⁰

As leituras foram plotadas automaticamente contra os respectivos volumes de solução titulante e os pontos finais foram tomados por inflexões bem definidas da curva resultante.

A solução de titulação foi preparada adicionando 5 ml de água, 495 ml de isopropanol e 500 ml de tolueno. Foram empregadas também uma solução do eletrólito cloreto de lítio 1,0 M em etanol e solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 M.

Utilizou-se um modo dinâmico de adição ao titulante, ou seja, durante a titulação, a velocidade e o volume da adição variaram em função da taxa do sistema. O incremento do volume variou de 0,05 a 0,5 ml. Foi necessário, antes de cada medida de acidez, verificar a resposta do par de eletrodos para a leitura de soluções-tampão não aquosas com pH 4 e 11.

Utilizou-se neste ensaio o titulador automático Metrohm 702 SMTritino. Para realizar o ensaio, pesou-se a amostra conforme tabela 12, em um béquer de 250 ml e foram adicionados 125 ml de solvente de titulação. Preparou-se o eletrodo de tal forma que este ficasse imerso, aproximadamente, pela metade. Utilizou-se agitador magnético para homogeneização da amostra durante a titulação.

Tabela 11- Massa da alíquota no ensaio do índice de acidez.

Índice de acidez (mg KOH/ g de amostra)	Massa da Alíquota (g)
0,05 a 0,9	20 ± 2
5 a 19	5 ± 0,5
20 a 99	1 ± 0,1
100 a 260	0,1 ± 0,01

Durante a titulação, a cada incremento houve uma variação de 5 a 15 mV. A titulação foi finalizada, quando o potencial de 200 mV da solução de pH 11 foi ultrapassado. Para cada série de amostras, fez-se uma titulação em branco com 125 ml de solvente de titulação.

O índice de acidez foi calculado pela seguinte equação apresentada no esquema 20.

$$IAT = (A-B) \times M \times 56,1 / W,$$

Esquema 20- Equação para cálculo do índice de acidez

- em que A é o volume em mililitros, de solução alcoólica de KOH usada para titular a amostra até o ponto final que ocorre a inflexão da curva;
- B é o volume de KOH correspondente à titulação do branco;
- M é a concentração de KOH em mols por litro;
- e W é a massa da amostra em gramas.

3.2.9 Estabilidade Oxidativa

Nesse ensaio, foram utilizados os procedimentos indicados pela norma ISO 6886. Um fluxo de gás passou através da amostra, a uma temperatura especificada. Os gases liberados durante o processo de oxidação, juntamente com o ar, passaram em um frasco contendo água desmineralizada e um eletrodo, utilizado para a medição da condutividade da amostra. O fim do período de indução foi calculado por segunda derivada e está relacionado ao intervalo onde há um aumento abrupto da condutividade, devido aos ácidos formados durante a oxidação.⁴¹

Esse ensaio foi realizado no equipamento Metrohm Rancimat 743. A temperatura usada foi de 110 °C, o fluxo de ar foi controlado para uma vazão de 10 L/h, os eletrodos foram ajustados para leitura de 0 µS/cm a 300 µS/cm, utilizaram-se 50 mL de água desmineralizada e pesaram-se 3 g de óleo vegetal por análise.

3.2.10 Densidade relativa

Para este ensaio foram utilizados os procedimentos indicados pela norma NBR 14065. Para a realização deste ensaio utilizou-se o densímetro digital AntonPaar DMA 4500M. Um pequeno volume de amostra líquida foi introduzido em um tubo oscilante e a mudança na massa do tubo foi usada, em combinação com dados de calibração, para se determinar a densidade relativa.⁴²

Para a limpeza do sistema, utilizou-se heptano e para a secagem, acetona. A densidade relativa pode ser definida como a relação do quociente da massa de um corpo pelo volume ocupado por esse corpo, com a massa específica da água a uma dada temperatura.

3.2.11 Absorbância U.V

Utilizou-se uma varredura de 190 a 700 nm, por meio do equipamento UV-VIS Perker Elmer Lambda 35. A técnica do ultravioleta/visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons, utilizando luz na faixa do visível e do ultravioleta. Nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

Para leitura no equipamento, os óleos vegetais e sintéticos foram previamente diluídos com octano UV/HPLC, em balão volumétrico de 50 mL, por um fator de aproximadamente, 1:100.000, já os minerais foram diluídos por um fator 1:1.000.000, devido a alta absorção dos compostos aromáticos presentes. Posteriormente, realizou-se a transferência dos óleos diluídos para uma cubeta de quartzo de 10.0 mm, utilizando-se micropipetas automáticas de 10 a 100 μL e de 100 a 1000 μL .

3.2.12 Análise Térmica

A estabilidade térmica dos óleos vegetais foi investigada por meio de curvas TG e DTA obtidas em um Analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, modelo DTG – 60H. Para isso, massas entre 5,0 e 15,0 mg de cada amostra foram pesadas e, em seguida, aquecidas em cadinho de platina, da temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera inerte, com nitrogênio (30 mL min^{-1}) e em atmosfera oxidante, com ar sintético (30 mL min^{-1}).

3.3 Mistura de óleos vegetais e aditivos

Para a verificação da melhora das características de estabilidade oxidativa e ponto de fluidez dos óleos vegetais, acrescentou-se a esses uma porcentagem dos aditivos LZ 7600 fornecidos pela empresa Lubrizol. Fez-se mistura dos óleos vegetais selecionados por estatística multivariada com 1% do aditivo LZ 7671A, copolímero de estireno, melhorador do ponto de fluidez e do

aditivo LZ 7652A, que utiliza um sistema amínico e fenólico como melhorador de estabilidade oxidativa.

Para a estabilização das amostras, utilizou-se um banho a 40 °C e uma pá agitadora com rotação de 1000 RPM durante 5 minutos.

Capitulo 4
Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Físico-Químicas

Os óleos utilizados neste trabalho não passaram por nenhum pré-tratamento, sendo utilizados para as análises físico-químicas da maneira como são comercializados.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ensaios realizados nos óleos vegetais.

Tabela 12- Resultados dos ensaios físico-químicos dos óleos vegetais.

Produto	Visc 40 (mm ² /s)	Visc100 (mm ² /s)	IV	Dem. (ml)	Fulgor (°C)	Fluidez (°C)	IAT (mg KOH/g)	Cor	Dens (kg/m ³)	Absorb (nm)
Óleo 1	42,60	8,10	167,00	2,00	216,90	-5,00	85,43	5,50	920,13	198,00
Óleo 2	28,33	6,45	201,00	0,00	219,00	6,00	22,08	1,50	916,60	198,00
Óleo 3	28,13	6,55	204,00	2,00	279,00	20,00	3,93	0,25	923,20	195,00
Óleo 4	38,62	8,37	203,00	3,00	310,90	4,00	4,65	5,50	912,98	204,94
Óleo 5	33,66	7,85	219,00	4,00	331,00	-4,00	2,54	2,00	920,32	204,94
Óleo 6	253,20	19,16	88,00	5,00	295,00	-27,00	1,11	2,00	960,48	202,00
Óleo 7	30,03	7,13	212,00	2,00	253,10	-7,00	23,57	2,50	919,86	202,00
Óleo 8	25,59	5,51	160,00	3,00	209,10	9,00	195,85	4,00	922,14	199,00
Óleo 9	32,79	6,72	167,00	80,00	217,00	11,00	79,94	8,00	909,63	204,94

Na Tabela 13 são apresentados os resultados dos ensaios realizados nos óleos minerais e sintéticos utilizados como bases lubrificantes.

Tabela 13- Resultados dos ensaios físico-químicos dos óleos minerais e sintéticos.

Produto	Visc 40 (mm ² /s)	Visc100 (mm ² /s)	IV	Dem. (ml)	Fulgor (°C)	Fluidez (°C)	IAT (mg KOH/g)	Cor	Dens (kg/m ³)	Absorb (nm)
Óleo 10	9,70	2,57	90,00	0,00	170,00	-9,00	0,05	1,00	859,39	200,00
Óleo 11	30,18	5,17	100,00	0,00	224,00	-6,00	0,05	1,50	870,50	198,00
Óleo 12	50,64	7,10	97,00	0,00	232,00	-6,00	0,05	2,50	880,18	200,00
Óleo 13	97,14	10,87	95,00	0,00	260,00	-3,00	0,05	3,50	886,98	200,00
Óleo 14	26,24	4,85	107,00	0,00	220,00	-6,00	0,05	1,50	859,40	198,00
Óleo 15	21,13	3,64	7,00	0,00	162,00	-42,00	0,05	1,00	901,70	218,00
Óleo 16	18,95	4,23	131,00	0,00	218,00	-18,00	0,05	0,25	827,75	225,00
Óleo 17	35,33	6,28	128,00	0,00	240,00	-18,00	0,05	0,25	847,78	225,00
Óleo 18	10,36	2,45	31,00	0,00	154,00	-54,00	0,05	1,00	886,48	218,00
Óleo 19	143,40	3,64	3,00	1,00	210,00	-21,00	0,05	2,50	918,46	218,00
Óleo 20	511,10	32,53	95,00	1,00	310,00	-3,00	0,05	8,00	902,07	203,67

4.1.1 Viscosidades Cinemáticas

A viscosidade é o principal ensaio físico-químico realizado em óleos lubrificantes para sua adequada aplicação em equipamentos, bem como, é importante para estimar um bom manuseio e armazenamento.

Pelos ensaios realizados nos óleos vegetais notou-se uma ampla faixa de viscosidade obtida, variando de 25,59 a 253,2 mm²/s a 40 °C e 5,507 a 19,16 mm²/s a 100 °C. Nota-se com isso, a vasta possibilidade de aplicações desses óleos em equipamentos e abre-se espaço para possíveis misturas para aplicações em situações que se exijam maior ou menor viscosidade.

4.1.2 Índice de Viscosidade

O IV é uma medida da variação da viscosidade cinemática do óleo em relação à temperatura. Quanto maior o IV menor a redução na viscosidade cinemática com o aumento da temperatura do óleo.

Independente da aplicação do lubrificante, deseja-se obter óleos em que o IV seja o maior possível, para que a variação da viscosidade não interfira no processo de lubrificação do equipamento a ser utilizado.

Os óleos vegetais apresentaram índice de viscosidade superior em relação aos óleos minerais e sintéticos utilizados, variando de 88 a 219. Com exceção do óleo de mamona que apresentou resultado de IV semelhante aos

óleos minerais parafínicos, os demais óleos vegetais tiveram comportamento semelhante ou superior ao de bases sintéticas.

4.1.3 Espuma

A tendência dos óleos a formar espuma poder ser um problema em sistemas tais como engrenagens de alta velocidade, bombeamentos e lubrificação por borrifação. A formação de espuma pode gerar uma lubrificação ineficiente.

A espuma dos óleos foi medida após 10 minutos da passagem do ar comprimido pela amostra. Os resultados apresentados para os óleos vegetais foram iguais aos dos óleos minerais e sintéticos. Nenhum dos óleos analisados apresentou estabilidade da espuma. Por esse motivo, os resultados dessa propriedade não foram inseridos nas tabelas 12 e 13.

4.1.4 Demulsibilidade

O método fornece meios para a determinação das características de separação da água de óleos sujeitos tanto à contaminação com água como à turbulência. Esse método é importante para óleos que em sua aplicação estão sujeitos a contato com água e que a formação de emulsão torna-se prejudicial ao sistema de lubrificação.

Vale salientar que, para aplicações como óleo de corte, óleo de brunimento etc, utilizam-se emulsões de óleos com água, o que demonstra a possibilidade de aplicações para óleos que não apresentam rápida separação com a água.

Pelos resultados nota-se que, com exceção do óleo 9, todos os demais apresentaram boa demulsibilidade, ou seja, a separação óleo/água ocorreu de maneira satisfatória em até 30 minutos, na temperatura de 54 °C. O óleo 9, por essa característica, pode ser testado como óleo emulsificante.

4.1.5 Ponto de Fulgor

Os valores encontrados para os óleos vegetais estão entre 209 e 331 °C. Notam-se valores mais altos que os obtidos para óleos minerais e sintéticos, indicando a boa aplicabilidade dos óleos vegetais em altas temperaturas.

4.1.6 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez de um lubrificante é um indicador da menor temperatura em que o óleo pode ser utilizado. Os lubrificantes são aplicados nas mais diversas faixas de temperaturas. Em casos como a lubrificação de compressores, máquinas frigoríficas, lubrificação aeronáutica, lubrificação de automóveis em países de clima frio etc, é necessário um baixo ponto de fluidez para os óleos lubrificantes.

O óleo vegetal número 6 apresentou baixo ponto de fluidez podendo ser comparado ao desempenho de bases sintéticas e óleos naftênicos. Os óleos 1, 5 e 7 apresentaram baixos ponto de fluidez comparáveis aos de bases minerais convencionalmente utilizadas. Os demais óleos apresentaram alto ponto de fluidez sendo necessário o estudo de aditivos que melhorem estas características para sua aplicação em baixas temperaturas.

4.1.7 Densidade relativa

A densidade relativa é utilizada juntamente com a viscosidade para caracterizar bases lubrificantes pesadas e leves. Os óleos vegetais apresentaram densidade semelhante às bases lubrificantes mais pesadas como Bright Stock e óleo naftênico hidrogenado -140.

4.1.8 Cor ASTM

A determinação da cor de lubrificantes é usada no controle da produção de produtos, podendo indicar o grau de refino e contaminação com outros produtos.

Os resultados obtidos mostraram ampla faixa de classificação para os óleos vegetais que vai desde a classificação ASTM 0,25 a 8.

4.1.9 Absorbância

A determinação da absorbância na região do UV/VIS pode trazer informações sobre as características estruturais das moléculas que compõem os óleos vegetais, minerais e sintéticos utilizados.

No caso dos óleos vegetais, notou-se uma pequena banda de absorção por volta de 200 nm resultante da transição $n \rightarrow \pi^*$. Essa banda sofre um

pequeno efeito batocrômico quando há um aumento na cadeia dos ácidos graxos.⁴³ A Figura 19 apresenta os espectros obtidos para os óleos vegetais em estudo.

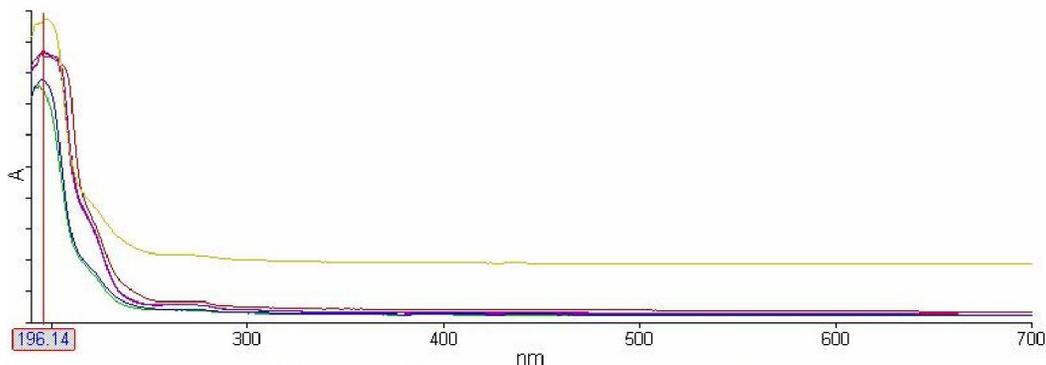


Figura 19- Espectro UV/VIS para óleos vegetais

Para os óleos minerais observou-se uma forte absorção na região próxima a 204 nm devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ originada dos compostos aromáticos encontrados em pequena escala nessas bases minerais.⁴³ A Figura 20 apresenta os espectros obtidos para os óleos minerais em estudo.

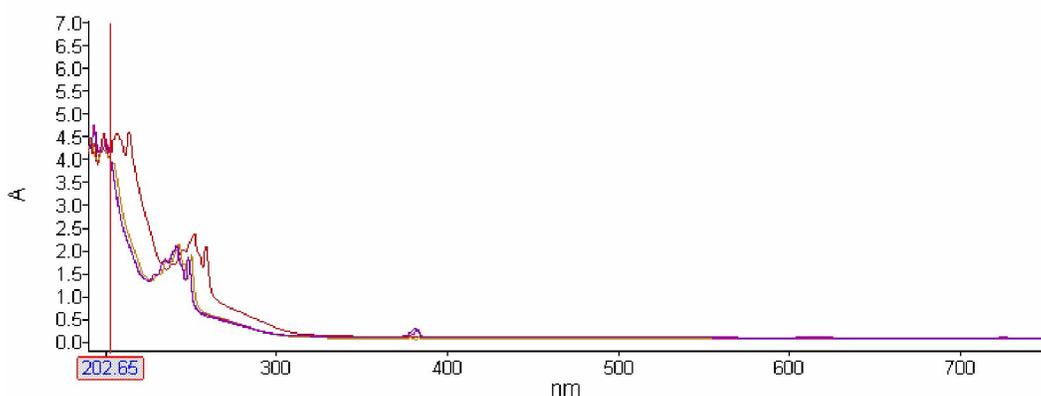


Figura 20- Espectro UV/VIS para os óleos minerais estudados

Os óleos pertencentes ao grupo III são essencialmente parafínicos, tendo uma pequena absorção próximo a 220 nm devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos dienos contidos em sua estrutura.⁴³ A Figura 21 apresenta os espectros obtidos para os óleos sintéticos em estudo.

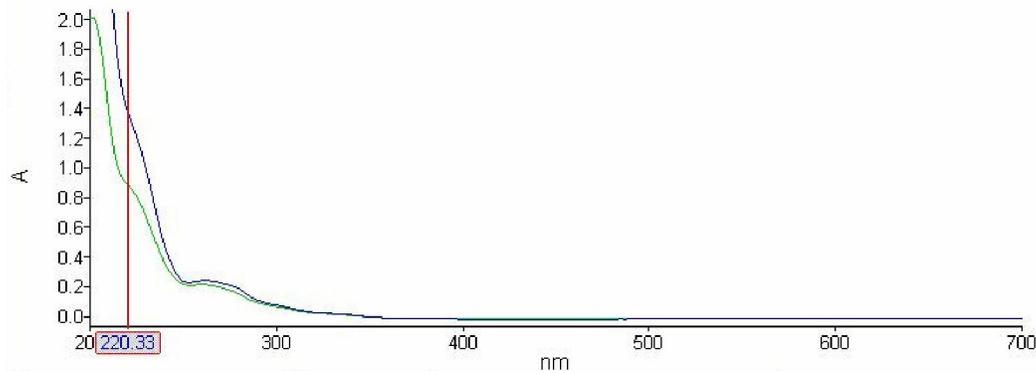


Figura 21- Espectro UV/VIS para os óleos sintéticos estudados

4.1.10 Índice de Acidez

Óleos lubrificantes novos e usados podem conter constituintes ácidos que estão presentes em aditivos ou como produtos de degradação formados durante o uso ou pela degradação do produto. O índice de acidez é uma medida dessa quantidade de substância ácida presente no óleo.

O índice de acidez pode ser usado como um guia no controle da degradação de lubrificantes, uma vez que no seu uso formam-se compostos ácidos, devido à oxidação do produto.

Um dos empecilhos para a utilização das bases vegetais é a baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais devido aos seus sítios oxidativos que advêm das duplas ligações dos ácidos graxos que os constituem. Esta oxidação leva à formação de substâncias ácidas, aumentando o índice de acidez destes produtos, e podendo promover corrosão nos produtos em que eles são usados.

Como esperado, os resultados obtidos no ensaio de IAT para a maioria dos óleos vegetais testados demonstraram a baixa estabilidade oxidativa desses óleos. A alta acidez verificada inviabiliza, assim, o uso desses óleos como base lubrificante sem a devida correção de sua acidez. Para tentar melhorar as características ácidas desses óleos foram utilizados aditivos biodegradáveis melhoradores da estabilidade oxidativa. Contudo, os óleos vegetais 5 e 6 apresentaram baixo IAT, o que sugere uma maior estabilidade oxidativa desses óleos.

4.2 Análise de Componentes Principais

O programa utilizado para obtenção das componentes principais foi o Ein*Sight. Por meio desse programa, obteve-se 3 componentes principais com variância total de 73,83 %.

No primeiro cálculo, foram utilizadas todas as variáveis físico-químicas mostradas nas Tabelas 12 e 13, com exceção da estabilidade da espuma formada, pois todos os óleos apresentaram resultado igual a zero, não contribuindo assim para variância do sistema. Observou-se, no entanto uma baixa variância total, evidenciando uma grande covariância entre as propriedades obtidas.

Na Tabela 14 são representados os valores da variância total da análise de componentes principais:

Tabela 14- Dados PCA geral entre óleos vegetais, minerais e sintéticos.

PCA	Variância acumulada	Porcentagem
PC1	35,18	35,18
PC2	59,7	24,52
PC3	73,84	14,13

O Esquema 21 apresenta os pesos (*loadings*) das componentes principais com relação às propriedades físico-químicas.

- $PC_1 = 0,27 \text{ visc. } 40 + 0,29 \text{ I.V} + 0,18 \text{ demuls.} + 0,38 \text{ fulgor} + 0,36 \text{ fluidez} + 0,20 \text{ I.A.T} + 0,34 \text{ Visc. } 100 + 0,40 \text{ Cor ASTM} + 0,35 \text{ Dens.} - 0,32 \text{ Absorb.}$
- $PC_2 = 0,53 \text{ visc. } 40 - 0,37 \text{ I.V} - 0,24 \text{ demuls.} + 0,17 \text{ fulgor} - 0,33 \text{ fluidez} - 0,34 \text{ I.A.T} + 0,40 \text{ Visc. } 100 + 0,05 \text{ Cor ASTM} + 0,07 \text{ Dens.} + 0,20 \text{ Absorb.}$
- $PC_3 = 0,10 \text{ visc. } 40 - 0,35 \text{ I.V} + 0,54 \text{ demuls.} - 0,39 \text{ fulgor} - 0,16 \text{ fluidez} + 0,36 \text{ I.A.T} + 0,04 \text{ Visc. } 100 + 0,45 \text{ Cor ASTM} - 0,02 \text{ Dens.} + 0,23 \text{ Absorb.}$

Esquema 21- Loadings PC_1 vs PC_2 para PCA geral calculada

Na Figura 22 são apresentados os escores obtidos para PC₁ *versus* PC₂.

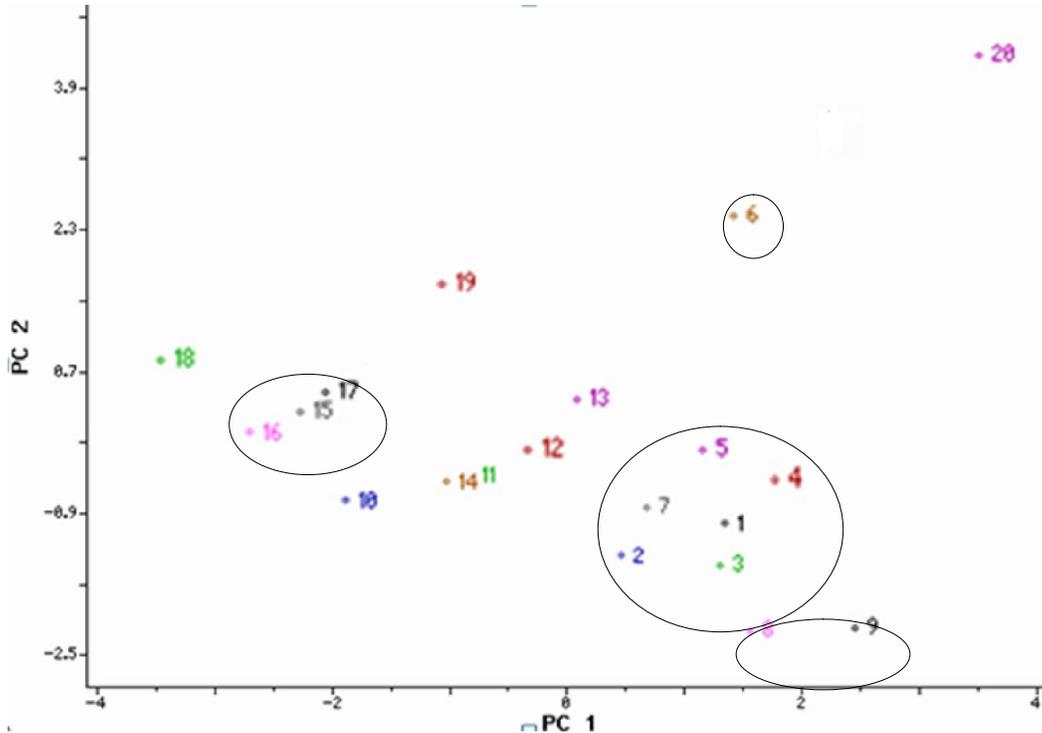


Figura 22. Escores da PC₁ *versus* PC₂ para PCA geral calculada

Pelo gráfico de escores de PC₁ *versus* PC₂, observou-se uma separação dos óleos conforme as matrizes mineral, sintética e vegetal, devido ao fato dos IV encontrados nos óleos vegetais e sintéticos serem maiores do que os encontrados nos óleos minerais. Além disso, os altos valores de pontos de fluidez, I.A.T e valores de densidade encontrados em alguns óleos vegetais também contribuíram para essa separação.

Nota-se, pela Figura 22, a proximidade dos óleos vegetais 1, 2, 3, 4, 5 e 7. A distância observada em relação aos óleos 8 e 9 deve-se ao alto ponto de fluidez desses óleos. O óleo vegetal 6 tem o distanciamento explicado pelo baixo ponto de fluidez e a maior viscosidade em relação aos demais óleos vegetais. Os óleos sintéticos 16 e 17 agruparam-se, como era esperado. Observa-se uma aproximação do óleo naftênico 15 desses óleos, devido ao seu baixo ponto de fluidez.

Na Figura 23 são apresentados os escores obtidos para PC₁ *versus* PC₃.

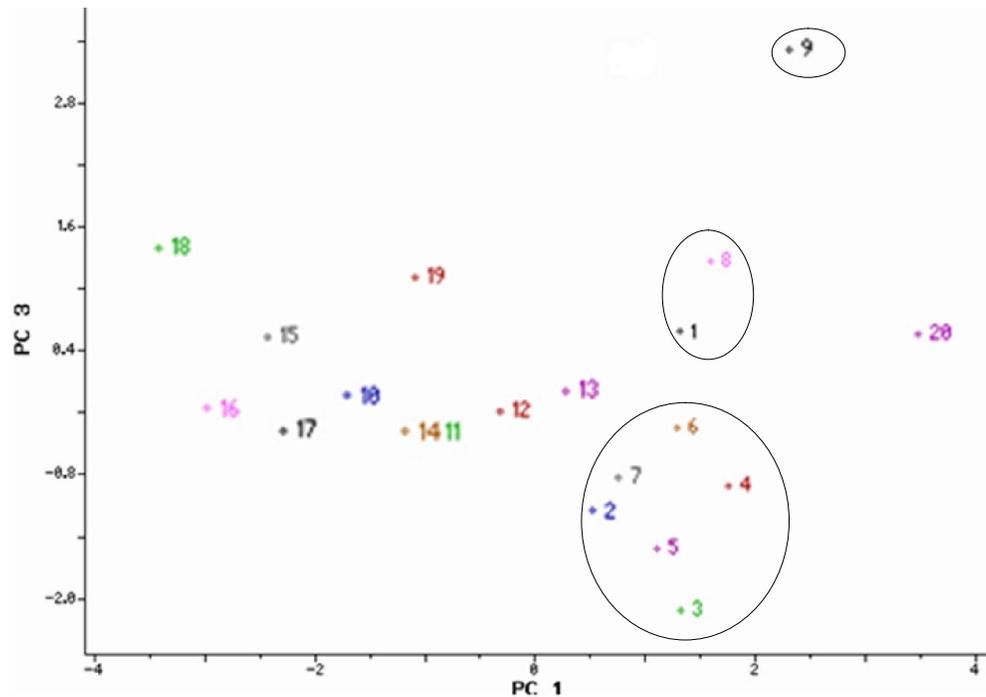


Figura 23. Escores da PC₁ /s PC₃ para PCA geral calculada.

Pelo gráfico de escores de PC₁ *versus* PC₃, observa-se um maior distanciamento entre os óleos vegetais devido à grande diferença do índice de acidez. Além disso, nota-se um grande distanciamento do óleo 9 por causa da sua baixa separação óleo/água, apresentando uma emulsão estável.

Com intuito de aumentar a variância total do sistema, estudaram-se as propriedades que apresentavam pouca variabilidade e alta covariância entre si. Notou-se que os ensaios de absorvância e demulsibilidade apresentavam pouca variabilidade. No ensaio de absorvância, esse fato ocorre, pois a absorção nos diversos óleos ocorre devido à mesma transição, n ã , com valores próximos a 200 nm. No ensaio de demulsibilidade, observou-se resultados semelhantes, com exceção do óleo 9. Além desses ensaios, essa análise da PCA, mostrou que a densidade e o índice de viscosidade não são relevantes para a análise de semelhança, uma vez que a contribuição estatística dessas informações já está presente por meio da viscosidade cinemática a 40 e 100 °C. Dessa forma, a densidade e o índice de viscosidade foram retirados da análise.

Com isso, obteve-se uma nova PCA com três componentes principais, nos quais os dados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15- Dados PCA otimizada entre óleos vegetais, minerais e sintéticos.

PCA	Variância acumulada	Porcentagem
PC1	47,18	47,18
PC2	74,5	27,32
PC3	89,45	14,94

Vale ressaltar o grande aumento da variância acumulada com a segunda PCA utilizada. O Esquema 22 apresenta os pesos (*loadings*) das componentes principais com relação às propriedades físico-químicas.

- $PC_1 = 0,52 \text{ visc. } 40 + 0,43 \text{ fulgor} + 0,19 \text{ fluidez} + 0,03 \text{ I.A.T} + 0,56 \text{ Visc. } 100 + 0,44 \text{ Cor ASTM.}$
- $PC_2 = - 0,28 \text{ visc. } 40 - 0,02 \text{ fulgor} + 0,57 \text{ fluidez} + 0,66 \text{ I.A.T} - 0,21 \text{ Visc. } 100 + 0,34 \text{ Cor ASTM.}$
- $PC_3 = - 0,24 \text{ visc. } 40 + 0,60 \text{ fulgor} + 0,53 \text{ fluidez} - 0,41 \text{ I.A.T} - 0,12 \text{ Visc. } 100 - 0,34 \text{ Cor ASTM.}$

Esquema 22- Loadings PC_1 vs PC_2 para PCA otimizada calculada

Para facilitar a visualização dos resultados das Figuras 24 e 25, os números obtidos foram aumentados, enfatizando os principais resultados através de círculos e linhas nas figuras das PC_1 , PC_2 e PC_3 .

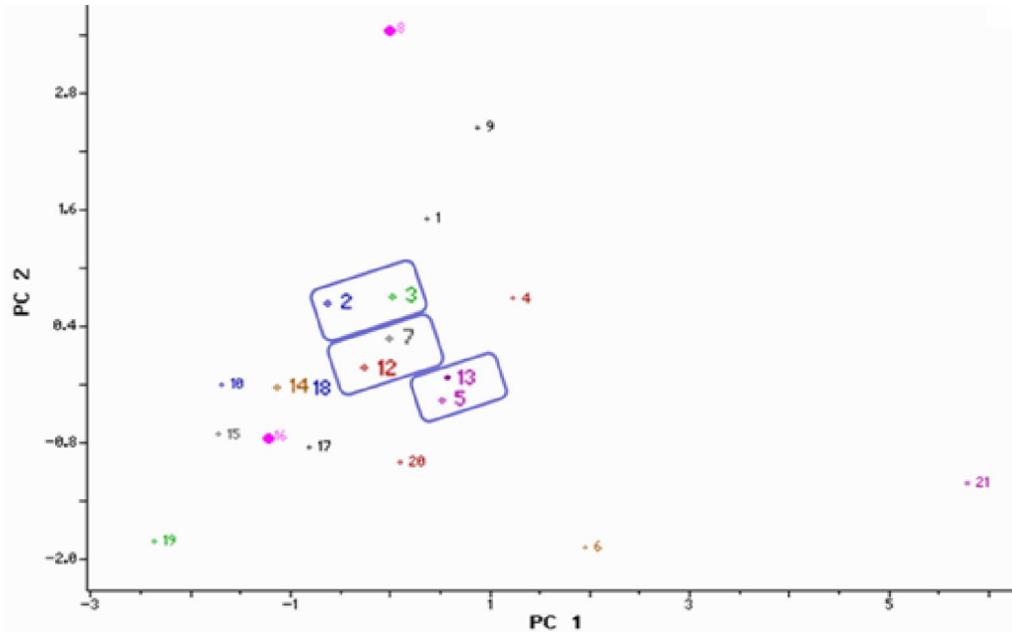


Figura 24- Escores da PC₁ vs PC₂ para PCA otimizada

De acordo com a figura 24, nota-se uma aproximação pela PC₁ dos óleos vegetais 1, 2, 3, 5, 7 e 8 dos óleos minerais 12 e 13, observando para os demais óleos vegetais um distanciamento dos óleos minerais e vegetais. Essa aproximação deve-se à proximidade das viscosidades cinemáticas desses óleos com as bases minerais, devido ao peso que essa propriedade tem na PC₁.

Na PC₂, nota-se uma aproximação do óleo 6 com relação ao óleo 19 e também dos óleos vegetais 5 e 7 com relação às bases minerais 10, 12, 13, 14 e 18. Estas aproximações podem ser explicadas pelos índices de acidez e ponto de fluidez. Muitos óleos vegetais apresentaram altos valores para essas duas propriedades, afastando-os, assim, em relação à similaridade dos óleos minerais e sintéticos.

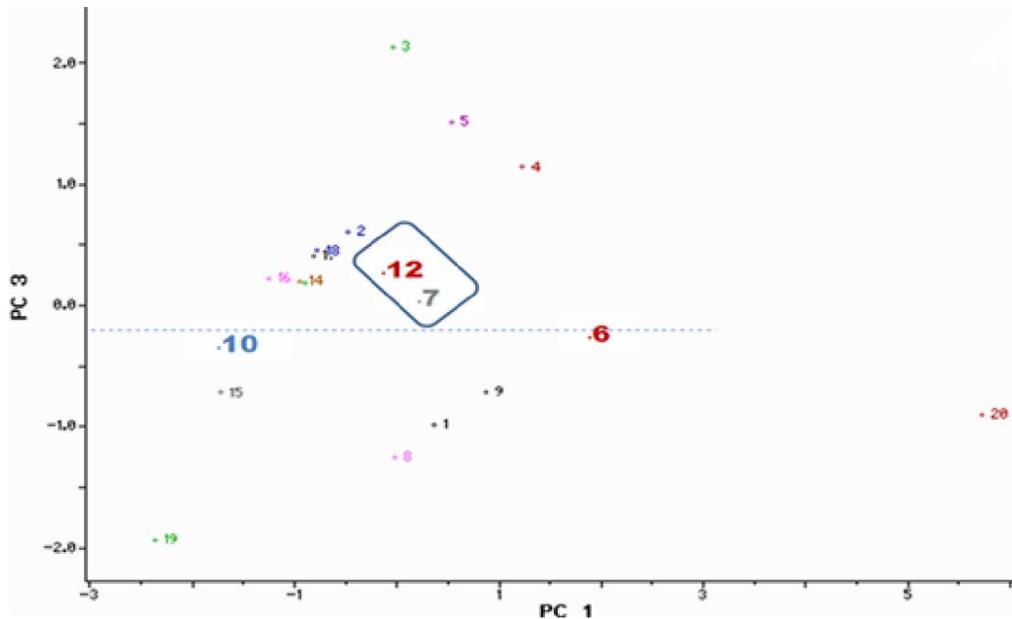


Figura 25- Escores da PC₁ vs PC₃ para PCA otimizada

Na PC₃, Figura 25, nota-se uma aproximação do óleo vegetal 6 ao óleo mineral 10 e um distanciamento dos demais óleos vegetais. Pelos pesos de cada propriedade nota-se que o distanciamento ocorre devido às propriedades do ponto de fulgor e do ponto de fluidez. Vale, no entanto, ressaltar que os pontos de fulgor dos óleos vegetais apresentaram-se maiores que os dos óleos minerais e sintéticos, sendo essa característica desejável para aplicação dos óleos como base lubrificante.

Pela PCA realizada, foi possível selecionar os óleos que tinham a maior similaridade com os óleos minerais e sintéticos, tendo sido selecionados os óleos 2, 5, 6 e 7. Todos esses óleos tiveram boa aproximação aos óleos minerais. Os óleos sintéticos mantiveram-se distantes pelas análises de PCA dos óleos vegetais devido ao seu baixo ponto de fluidez e baixos valores de viscosidade cinemática.

Com isso, o estudo avançou com as análises dos óleos vegetais de amêndoa de macaúba, algodão, mamona e maracujá.

4.3 Estabilidade Oxidativa

Utilizou-se a norma ISO 6886 para a realização dos ensaios de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais. De acordo com essa norma, resultados entre 4 e 12 horas são satisfatórios para óleos vegetais refinados,

ou seja, é desejável que um óleo não tenha um aumento abrupto de sua condutividade antes desse intervalo de tempo.

A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais talvez seja a característica físico-química mais impeditiva do uso desses óleos como bases lubrificantes. As duplas ligações dos ácidos graxos contidos nos óleos vegetais são sítios oxidativos que tornam baixa a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais. Algumas propostas têm sido feitas para contornar essa situação, como a proposta por Sharma e colaboradores⁴, em que são utilizadas rotas orgânicas, por meio de epoxidações das duplas ligações para formação de diésteres e aminas. Neste trabalho, no entanto, serão utilizados aditivos para a melhora dessa característica dos óleos vegetais.

Nas Figuras 26, 27, 28 e 29 estão representados os resultados obtidos para os quatro óleos vegetais.

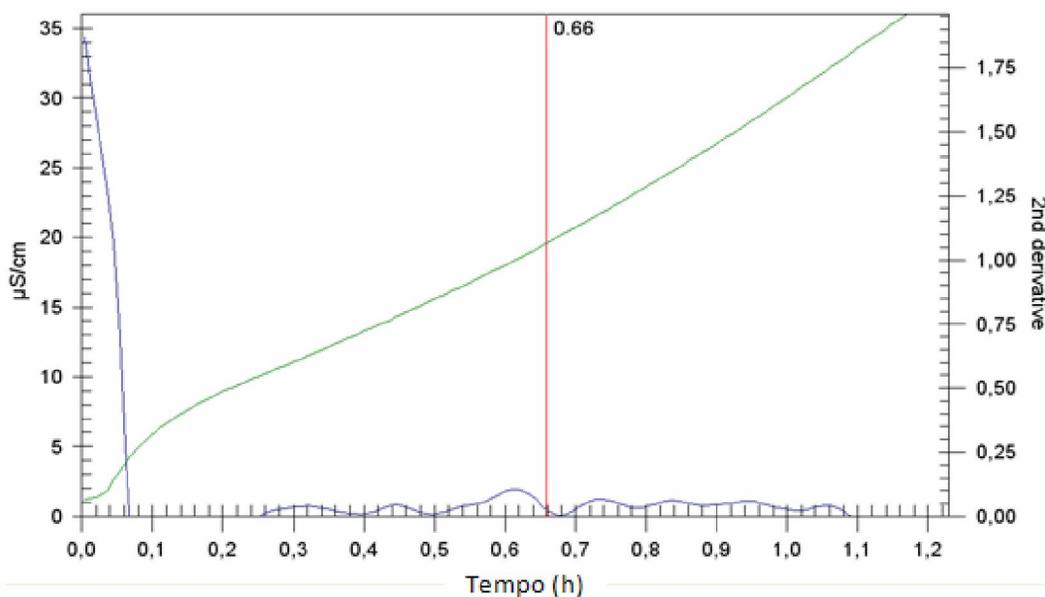


Figura 26- Estabilidade oxidativa do óleo de amêndoa de macaúba.

Para o óleo de amêndoa de macaúba notou-se um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados em 0,66 horas. Este cálculo é feito automaticamente pelo equipamento Rancimat por meio da segunda derivada do gráfico. As comparações dos resultados de condutividade entre os óleos em estudo serão feitas com o valor arbitrário de 30 μS/cm. Para o óleo de amêndoa de macaúba, notou-se que,

com apenas uma hora de ensaio, a condutividade do óleo é superior a 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Observa-se com isso uma baixa estabilidade oxidativa para esse óleo.

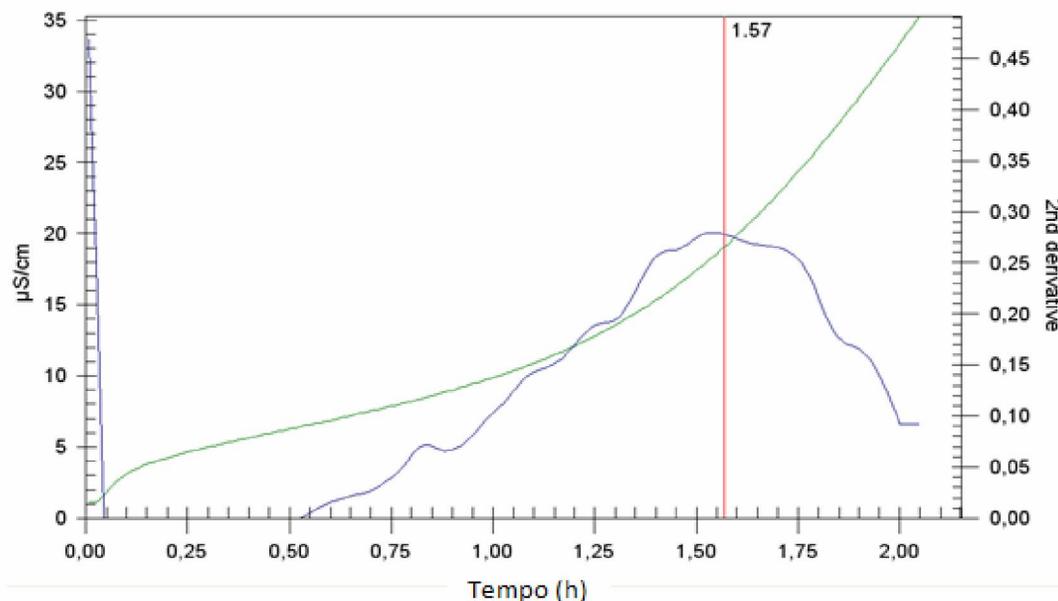


Figura 27. Estabilidade oxidativa óleo de maracujá

Para o óleo de maracujá observou-se um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados em 1,57 horas. Nota-se que com apenas duas horas de ensaio a condutividade do óleo foi superior a 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esse resultado demonstra uma baixa estabilidade oxidativa desse óleo.

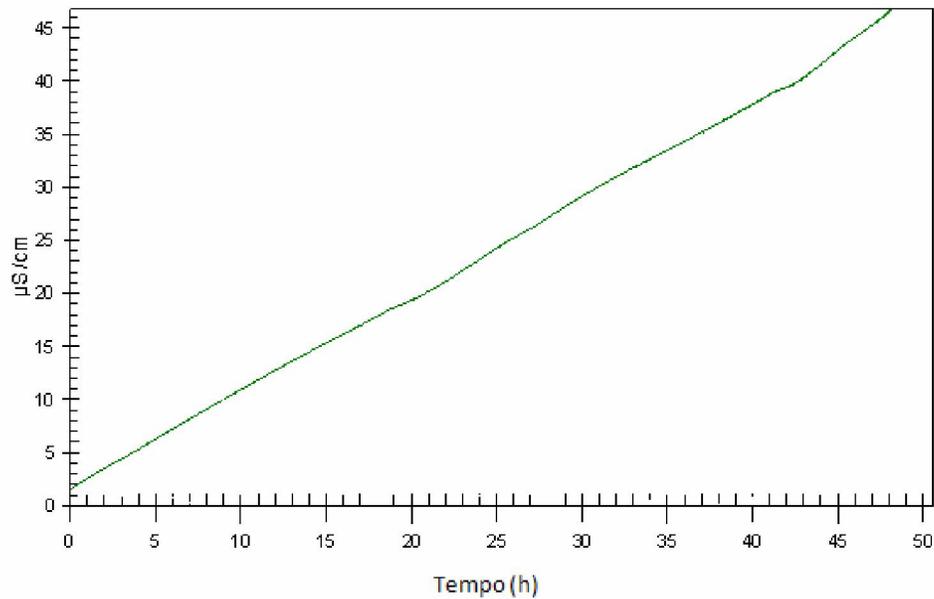


Figura 28- Estabilidade oxidativa do óleo de mamona.

Para o óleo de mamona não se notou um súbito aumento da condutividade da solução aquosa durante as 48 horas da realização do ensaio. O valor de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ é alcançado com aproximadamente 32 horas de ensaio. Esse óleo apresentou a maior estabilidade oxidativa entre os óleos vegetais.

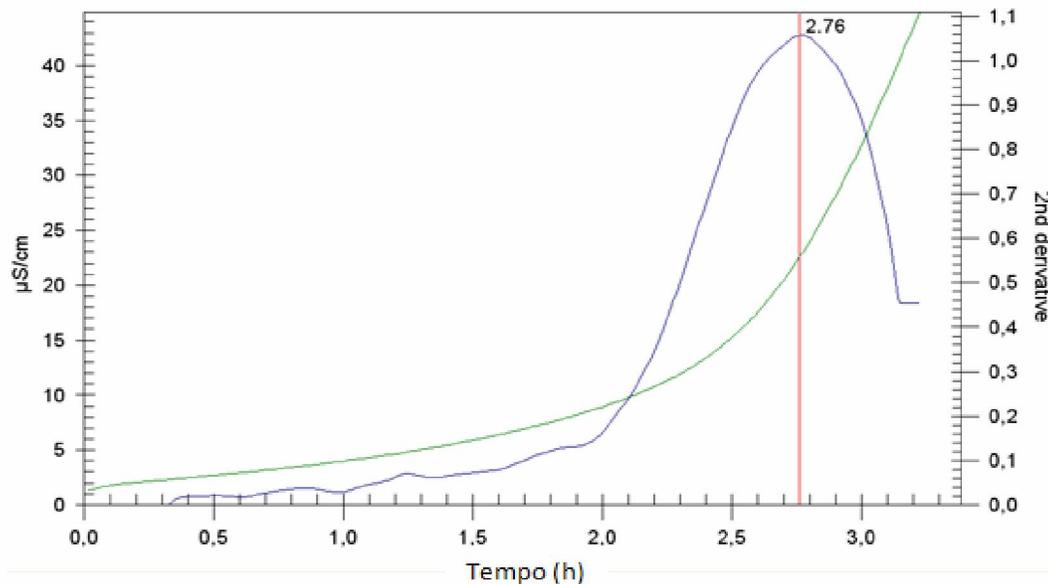


Figura 29- Estabilidade oxidativa do óleo de algodão

O óleo de algodão apresentou um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados em 2,76 horas. Em

apenas duas horas de ensaio, a condutividade do óleo era superior a 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dessa forma, esse óleo apresentou uma baixa estabilidade oxidativa.

4.4 Análise térmica

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos por TG e DTA em atmosferas inerte e oxidante para os óleos vegetais selecionados.

Para os óleos minerais parafínicos e naftênicos, e o sintético etro 4, o estudo de estabilidade térmica foi conduzido apenas em atmosfera oxidante.

4.4.1 Atmosfera Inerte

Os óleos vegetais selecionados foram analisados termicamente em atmosfera inerte (nitrogênio).

De acordo com Eychenne *et. al.*⁴⁴, em ausência de oxigênio, a degradação térmica de óleos vegetais ocorre com a degradação dos ésteres em produtos de baixo peso molecular e a presença de duplas ligações não parece afetar a estabilidade térmica dos óleos, que depende principalmente do comprimento das cadeias carbônicas.

As Figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam as curvas TG, DTG e DTA em atmosfera inerte para os óleos vegetais de amêndoa de macaúba, algodão, mamona e maracujá.

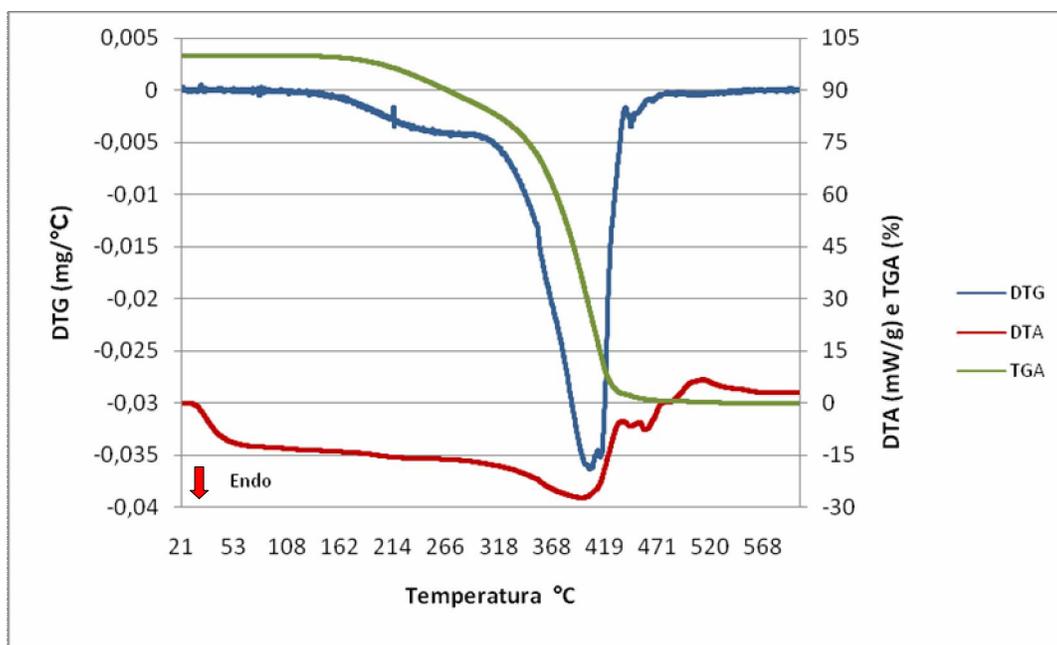


Figura 30- Curvas TG, DTG, DTA do óleo de macaúba em atmosfera inerte

As curvas adquiridas em atmosfera inerte evidenciam que a decomposição do óleo de macaúba ocorre em duas etapas. A primeira, mais branda, ocorre com temperatura inicial de degradação (T_{onset}) igual a 141 °C e temperatura final de degradação (T_{end}) igual a 287 °C, com aproximadamente 14,3% de perda de massa. Essa primeira etapa está relacionada à degradação de compostos com baixa massa molecular.

A segunda etapa da reação ocorre entre as temperaturas 287 a 417 °C com perda de massa de 87,3%. A temperatura onde ocorreu a máxima decomposição do óleo (T_d) foi de 395 °C. Essa etapa está relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal.

Durante a degradação desse óleo observa-se uma reação endotérmica responsável pela degradação das cadeias orgânicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 430 °C observou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados.

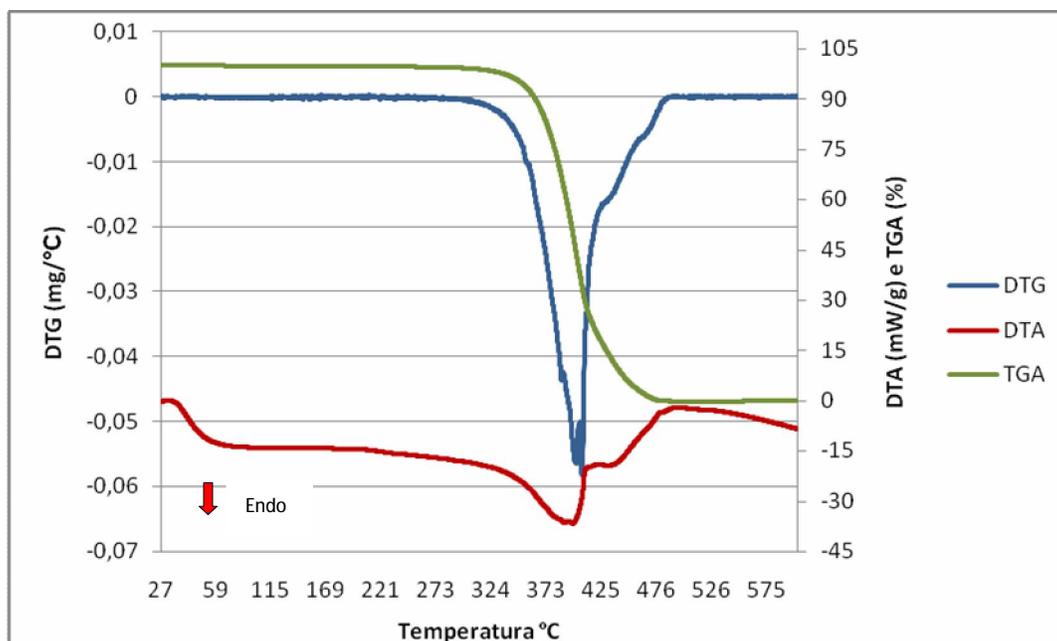


Figura 31- Curvas TG, DTG, DTA do óleo de mamona em atmosfera inerte

As curvas adquiridas em atmosfera inerte evidenciam que a decomposição do óleo de mamona ocorre em uma única etapa, ocorrendo entre as temperaturas 307 e 475 °C, com perda de massa de 99,7% e T_d igual a 396 °C.

Durante a degradação desse óleo observa-se uma reação endotérmica responsável pela degradação das cadeias orgânicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 430 °C, nota-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados.

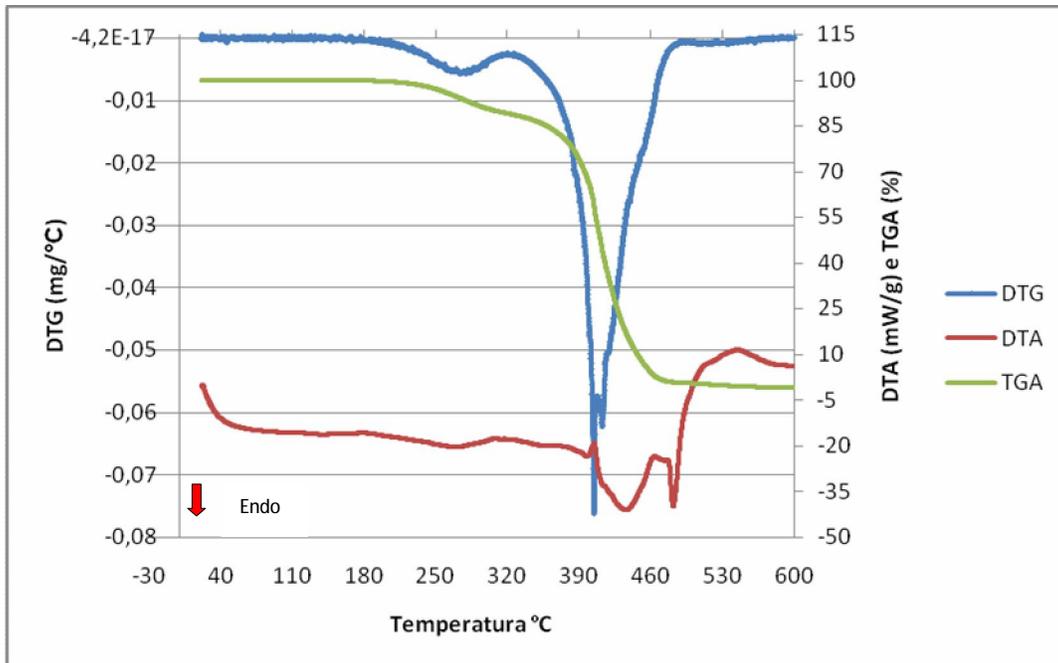


Figura 32- Curvas TG, DTG, DTA do óleo de maracujá em atmosfera inerte.

As curvas adquiridas em atmosfera inerte evidenciam que a decomposição do óleo de maracujá ocorre em duas etapas. A primeira, mais sutil, ocorre entre as temperaturas 201 e 312 °C, com perda de massa de 7,3%. Essa primeira etapa está relacionada à degradação de compostos com baixa massa molecular.

A segunda etapa da reação ocorre entre as temperaturas 312 e 459 °C com perda de massa de 95,7%. A temperatura onde ocorreu a maior perda de massa (T_d) foi de 403 °C. Essa etapa está relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal.

Durante a degradação desse óleo observa-se uma reação endotérmica, responsável pela degradação das cadeias orgânicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 450 °C, nota-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados.

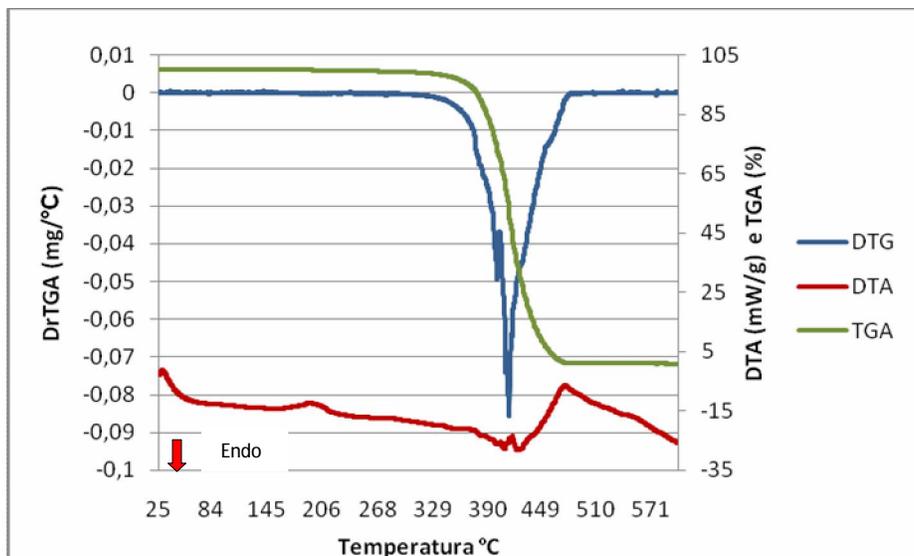


Figura 33- Curvas TG, DTG, DTA do óleo de algodão em atmosfera inerte.

As curvas adquiridas em atmosfera inerte evidenciam que a decomposição do óleo de algodão ocorre em uma única etapa, entre as temperaturas 293 e 461 °C, com perda de massa de 98,5% e T_d igual a 410 °C.

Durante a degradação do óleo observa-se uma reação endotérmica responsável pela degradação das cadeias orgânicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 450 °C, a reação exotérmica pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados.

A seguir, Tabela 16, são reportados os valores de T_d para os óleos vegetais em estudo.

Tabela 16- Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera inerte.

Atmosfera Inerte	T_d 1(°C)	T_d 2(°C)	Perda de Massa Total (%)
Óleo de Algodão	410	-	99,1%
Óleo Am. Macaúba	242	395	99,85%
Óleo de Mamona	396	-	99,8%
Óleo de Maracujá	259	402,9	99,9%

Nota-se, pela perda de massa dos óleos, que as cadeias dos ácidos graxos que compõem os óleos vegetais em estudo foram degradadas em produtos de baixo peso molecular. Observa-se uma maior estabilidade dos óleos de algodão e mamona. Em ambos, as reações de decomposição térmica ocorreram em uma única etapa.

4.4.2 Atmosfera Oxidante

De acordo com Eychenne *et al.*⁴⁴ a decomposição térmica de óleos vegetais em atmosfera oxidante pode ocorrer em dois ou três estágios e está intimamente relacionada com o grau de insaturação dos óleos. Na primeira etapa de degradação térmica oxidativa são formados radicais alquil que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos e peróxidos. Essa reação está ligada diretamente ao grau de insaturação dos ácidos graxos, pois a reação ocorre no sítio da ligação das moléculas.

Na segunda etapa, ocorre a maior perda de massa devido à degradação das cadeias carbônicas. Uma terceira etapa ocorre em temperaturas superiores, por volta de 450 °C, e está relacionada aos resíduos carbonáceos dos óleos.

Devido à formação dos radicais alquil ocorrer em baixa temperaturas, espera-se que em atmosfera oxidante, os óleos estudados apresentem menor estabilidade térmica que em atmosfera inerte (nitrogênio).⁴⁴

As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam as Curvas TG, DTG, DTA para os óleos vegetais selecionados, em atmosfera oxidante.

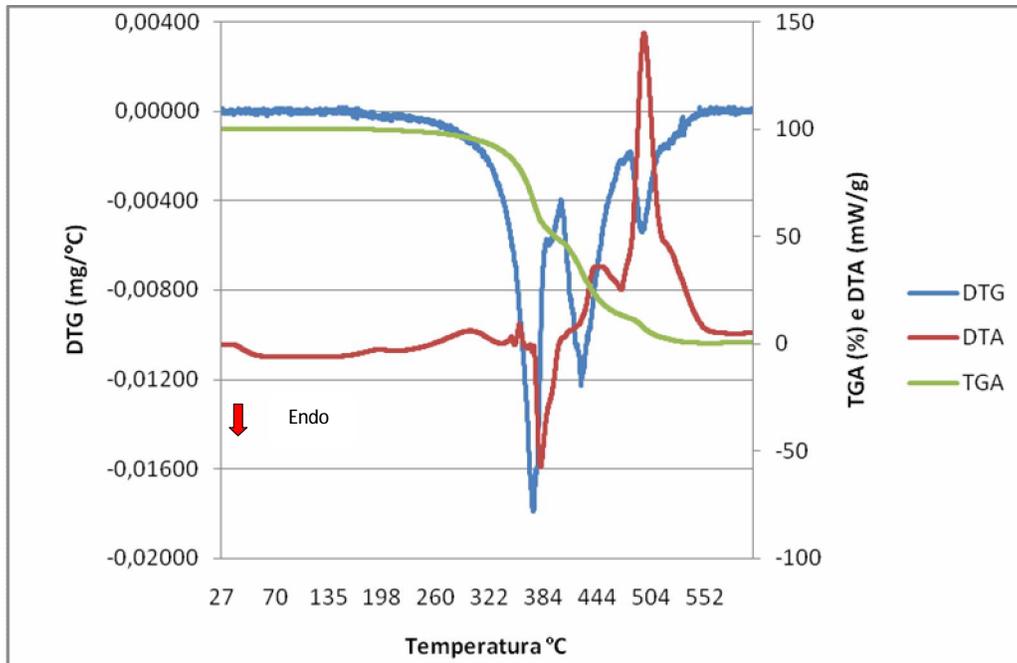


Figura 34- Curvas TG, DTG, DTA do óleo do óleo de algodão em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante evidenciam que a decomposição do óleo de algodão ocorreu em três etapas. A primeira ocorreu entre as temperaturas 197 e 385 °C, com T_d de 376 °C, com perda de massa de aproximadamente 46% e apresentou características endotérmicas. Essa etapa está relacionada com a formação de radicais alquil, ocorrendo reações com oxigênio, gerando peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 389 e 434 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 69,3%. Essa etapa, com características endotérmicas, está relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal.

Após a temperatura de 435 °C, foi observada uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de massa 99,7%.

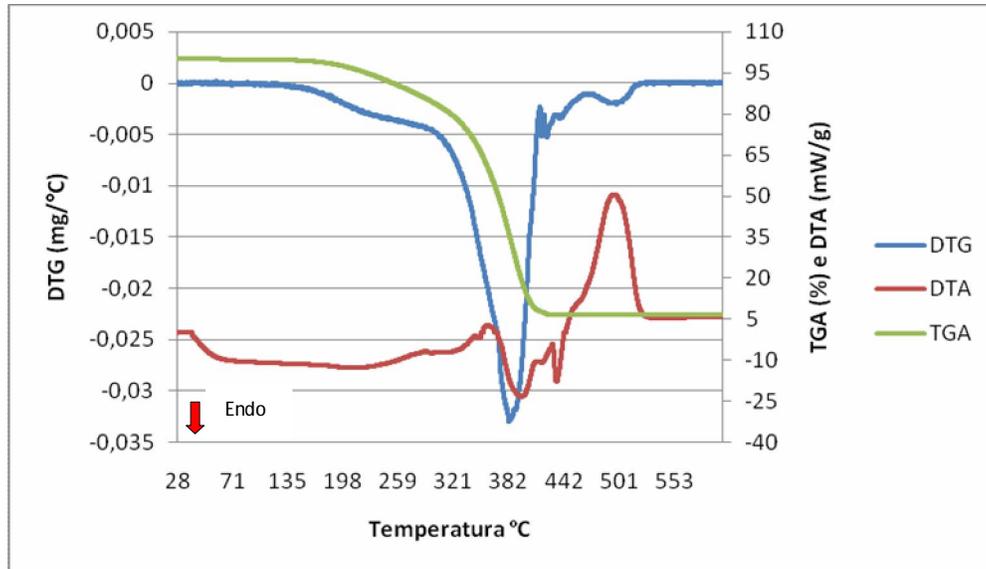


Figura 35- Curvas TG, DTG, DTA do óleo do óleo de amêndoa de macaúba em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante evidenciam que a decomposição do óleo de macaúba ocorreu em três etapas. A primeira ocorreu entre as temperaturas 182 e 306 °C, com perda de massa de, aproximadamente, 17% e características endotérmicas. Essa etapa está relacionada com a formação de radicais alquil e geração de peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 307 e 405 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 88,6% e T_d de 379 °C. Essa etapa apresentou características endotérmicas e está relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal.

Após a temperatura de 435 °C, notou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de massa de aproximadamente 93,3%.

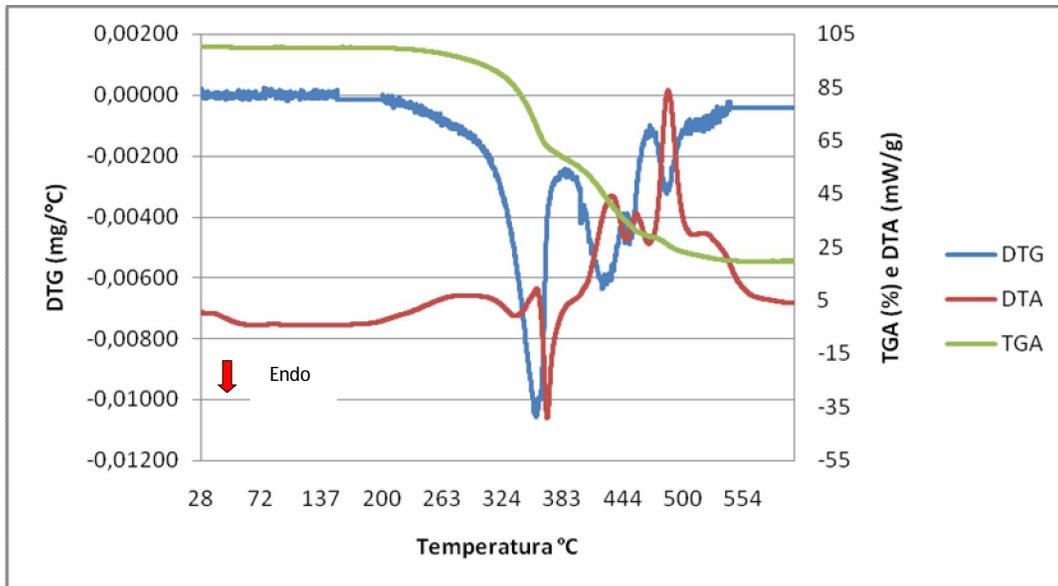


Figura 36- Curvas TG, DTG, DTA do óleo do óleo de mamona em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante evidenciam que a decomposição do óleo de mamona ocorreu também em três etapas. A primeira ocorreu entre as temperaturas 206 e 365 °C, com T_d de 357 °C, perda de massa de, aproximadamente, 33,4% e de características endotérmicas. Assim como para os óleos anteriormente analisados, essa etapa está relacionada com a formação de radicais alquil e reações com oxigênio, produzindo peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 366 e 462 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 66,2%. Essa etapa, com características endotérmicas, também está relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal.

Após a temperatura de 440 °C, notou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de massa 80,2%.

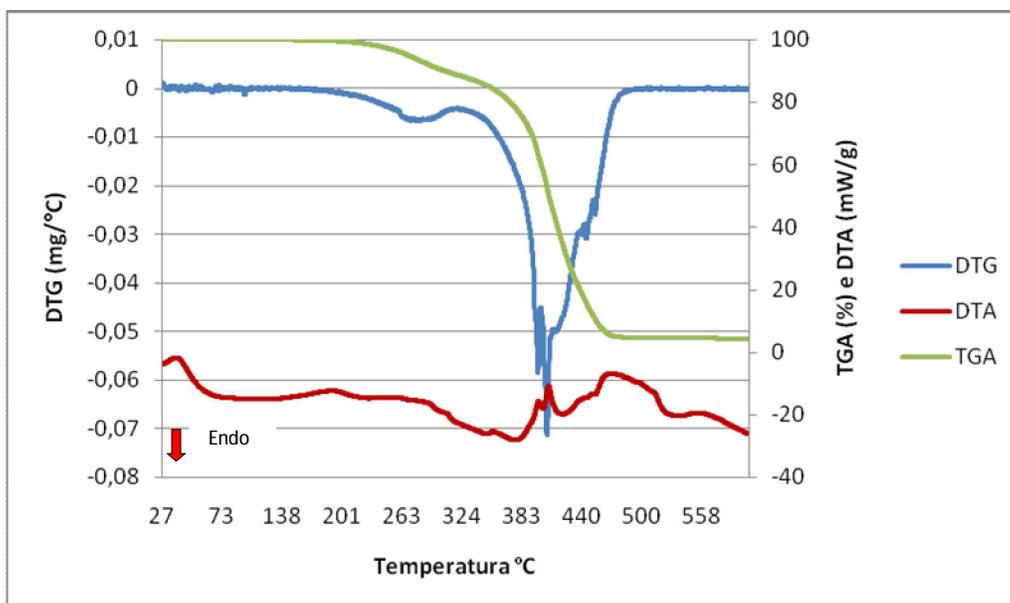


Figura 37- Curvas TG, DTG, DTA do óleo do óleo de maracujá em atmosfera oxidante

O óleo de maracujá, diferentemente dos outros analisados, se decompõe em duas etapas. A primeira ocorreu entre as temperaturas 223 e 305 °C, perda de massa de, aproximadamente 11% e características endotérmicas. Essa etapa, semelhante ao que foi observado nos casos anteriores, está relacionada com a formação de radicais alquil, ocorrendo reações com oxigênio e consequente geração de peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 306 e 455 °C, com perda de massa acumulada de, aproximadamente, 92%, T_d igual a 397 °C e características endotérmicas e exotérmicas. Essas observações sugerem que essa etapa corresponde a uma fusão das duas etapas normalmente previstas para a decomposição dos óleos vegetais: degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal e policondensação e carbonização dos compostos formados.

Após a temperatura de 390 °C notou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados totalizando uma perda de massa 96%.

As Figuras 38, 39 e 40 apresentam as Curvas TG, DTG, DTA para os óleos minerais: parafínico e naftênico e para o óleo sintético etro 4 em atmosfera oxidante.

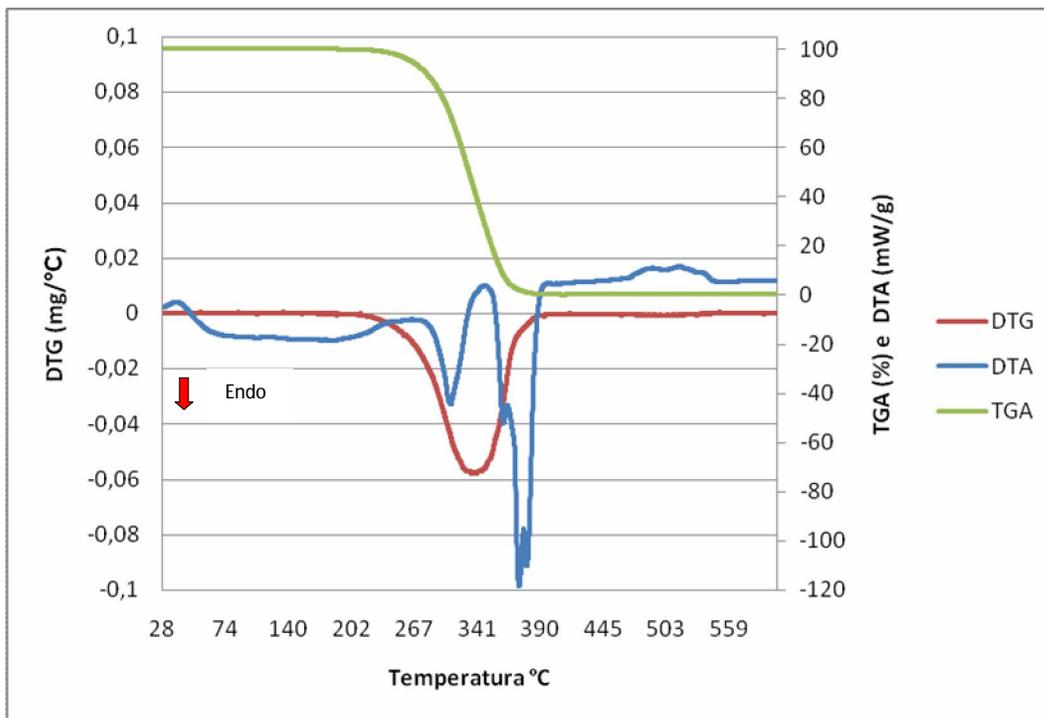


Figura 38- Curvas TG, DTG, DTA do óleo etro 4 em atmosfera oxidante.

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante evidenciam que a decomposição do óleo etro ocorre em uma única etapa, ocorrendo entre as temperaturas 235 e 388 °C, com perda de massa de 99,6% e T_d igual a 375 °C.

Durante a degradação do óleo, observaram-se reações endotérmicas responsáveis pela degradação das cadeias carbônicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 410 °C a perda de massa do óleo era de, aproximadamente, 99,9%.

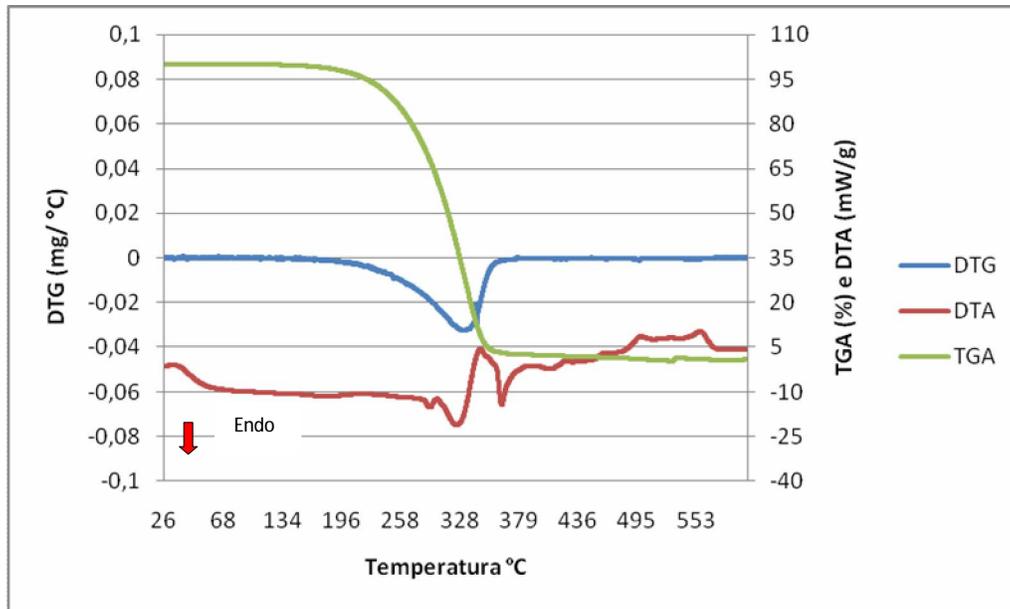


Figura 39- Curvas TG, DTG, DTA do óleo Naftênico hidrogenado 140 em atmosfera oxidante.

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante mostraram que a decomposição do óleo naftênico ocorreu em uma única etapa, entre as temperaturas 162 e 352 °C com perda de massa de 90,1% e T_d igual a 347 °C.

Durante a degradação do óleo, observaram-se, por meio da curva de DTG, reações endotérmicas e exotérmicas responsáveis pela degradação das cadeias carbônicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 430 °C notou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de massa de 99,1%.

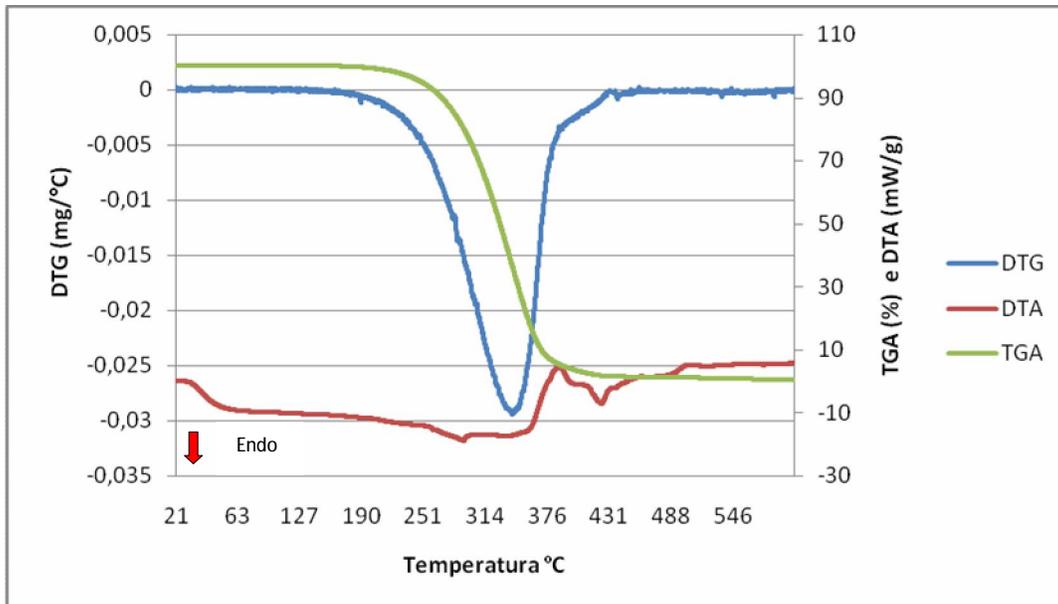


Figura 40- Curvas TG, DTG, DTA do óleo parafínico neutro médio em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas para o óleo parafínico em atmosfera oxidante demonstraram que a decomposição desse óleo ocorreu em uma única etapa, entre as temperaturas 186 e 375 °C, com perda de massa de 92% e T_d igual a 347 °C.

A análise da curva de DTG demonstra a presença de reações endotérmicas e exotérmicas responsáveis pela degradação das cadeias carbônicas do óleo em estudo. Após a temperatura de 380 °C notou-se uma reação exotérmica que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, correspondendo a uma perda de massa total de 99,0%.

A Tabela 17 apresenta os resultados de T_d obtidos nas análises térmicas dos óleos minerais, vegetais e sintético em atmosfera oxidante.

Tabela 17- Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera oxidante

Atmosfera Ambiente	T_d1(°C)	T_d2(°C)	T_d3(°C)	Perda de Massa Total (%)
Óleo de Algodão	376	426	480	99,7
Óleo Am. Macaúba	229	379	492	93,3
Óleo de Mamona	357	424	490	80,2
Óleo de Maracujá	269	397	-	96,0
Óleo Etro 4	307	-	-	99,9
Óleo naftênico Hidrogenado 140	345	-	-	99,1
Óleo Parafínico Neutro Médio	347	-	-	99,0

Dessa forma, destaca-se que, assim como nos experimentos em atmosfera oxidante, os óleos de algodão e mamona tiveram maior estabilidade térmica do que os óleos de amêndoa de macaúba e de maracujá. Vale ressaltar, ainda, que, na presença de oxigênio, a quantidade de insaturações na cadeia carbônica dos ácidos graxos é fator determinante para maior formação de radicais alquil que reagirão com oxigênio, o que aumenta a instabilidade térmica do óleo vegetal.

Notou-se uma menor perda de massa dos óleos vegetais, pois, devido aos radicais alquil, ocorre a formação de compostos policondensados com maior peso molecular que são mais dificilmente degradados.

Para o óleo etro, notou-se um grande pico na curva de DTG e que a reação de decomposição ocorre em uma única etapa. Esse comportamento se deve à grande homogeneidade do óleo, havendo uma menor variação de temperatura para sua decomposição.

Nos óleos minerais, observou-se uma maior estabilidade térmica do óleo parafínico que tem T_{onset} em 186 °C, enquanto o óleo naftênico apresentou este ponto em 162 °C. Este resultado era esperado devido à menor estabilidade dos compostos de cadeia carbônica cíclica em relação aos compostos de cadeia

acíclica. Observou-se também um maior pico de DTG do óleo parafínico comprovando sua maior homogeneidade em relação ao óleo mineral naftênico.

4.5 Resultados dos Óleos Vegetais com aditivos

4.5.1 Estabilidade oxidativa de Óleos Vegetais aditivados.

As Figuras 41, 42, 43 e 44 apresentam os resultados de estabilidade oxidativa com o uso de 1%, em massa, do aditivo LZ 7652A, melhorador da estabilidade oxidativa.

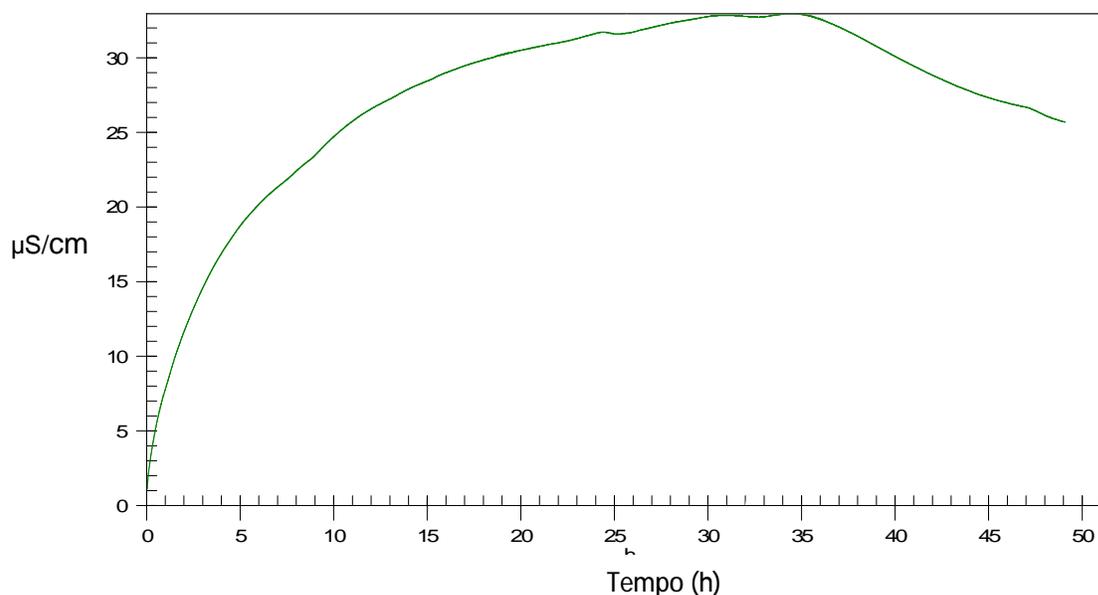


Figura 41- Estabilidade oxidativa do óleo de amêndoa de macaúba aditivado

Para o óleo de amêndoa de macaúba aditivado não se notou, pelo cálculo da segunda derivada, um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados em 48 horas de ensaio. O valor da condutividade de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foi atingido apenas 20 horas após o início do ensaio. Observou-se, portanto, um grande ganho na estabilidade oxidativa do óleo com o uso de 1% do aditivo.

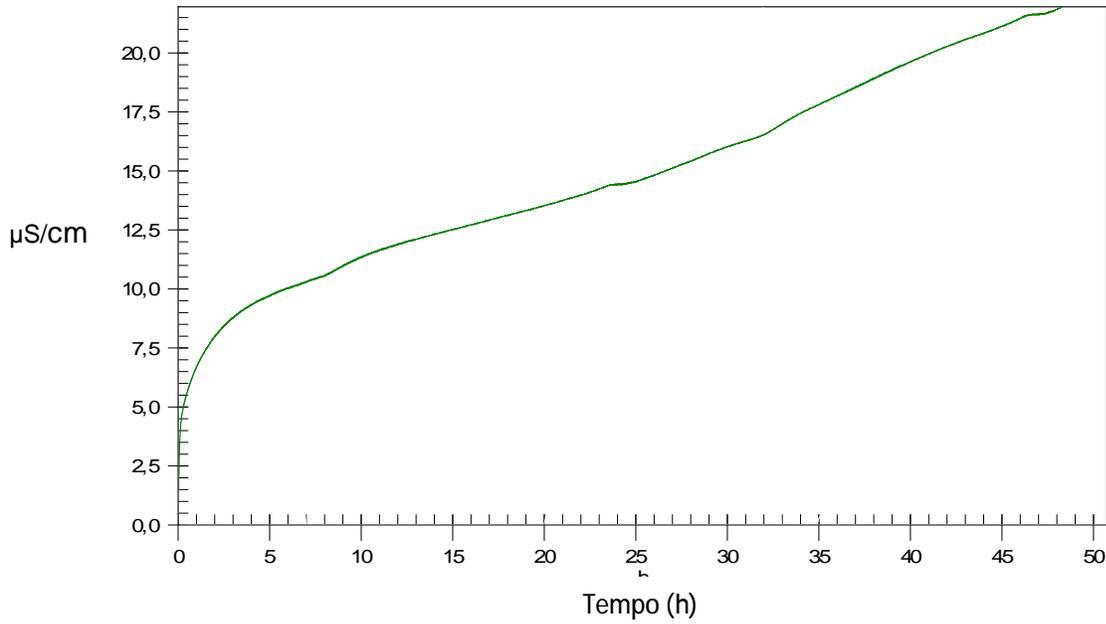


Figura 42- Estabilidade oxidativa do óleo de maracujá aditivado.

Para o óleo de maracujá aditivado não se notou, pelo cálculo da segunda derivada, um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados em 48 horas de ensaio. O valor da condutividade de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ não é atingido mesmo após 48 horas de ensaio. Isso demonstra o grande ganho obtido na estabilidade oxidativa do óleo com o uso de 1% do aditivo.

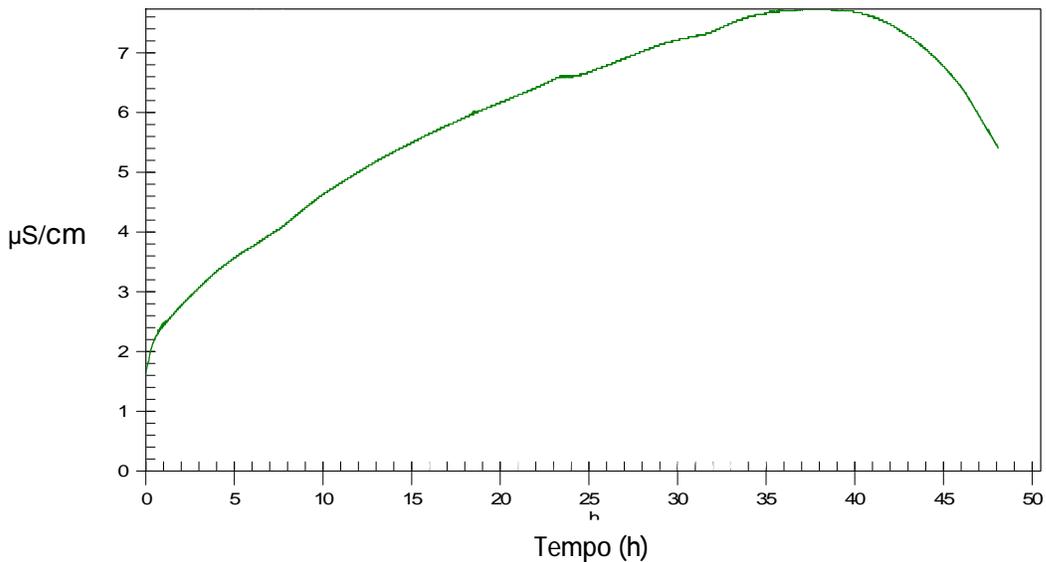


Figura 43- Estabilidade oxidativa do óleo de mamona aditivado.

Para o óleo de mamona aditivado não se notou, pelo cálculo da segunda derivada, um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados, em 48 horas de ensaio. Após 48 horas de ensaio, o valor da condutividade de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ não foi atingido. Isso mostra que, também para o óleo de mamona, houve um grande ganho na estabilidade oxidativa com o uso de 1% do aditivo.

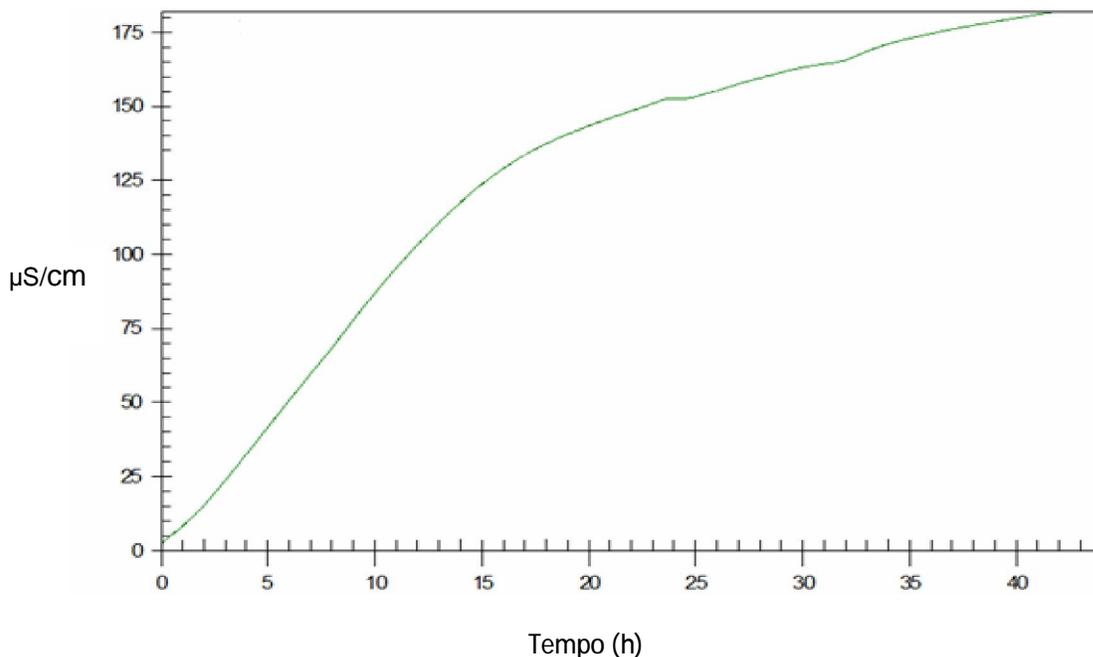


Figura 44- Estabilidade Oxidativa do Óleo de algodão aditivado.

Para o óleo de algodão aditivado não se notou, pelo cálculo da segunda derivada, um súbito aumento da condutividade da solução aquosa pelo aumento dos vapores ácidos formados, em 48 horas de ensaio. Vale ressaltar, no entanto, que ele teve o maior aumento da condutividade da solução aquosa em relação aos demais óleos vegetais estudados. O valor da condutividade de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foi atingido em 4 horas de ensaio.

A Figura 45 apresenta as melhoras obtidas na estabilidade oxidativa dos óleos com a utilização de 1% de aditivo antioxidante.

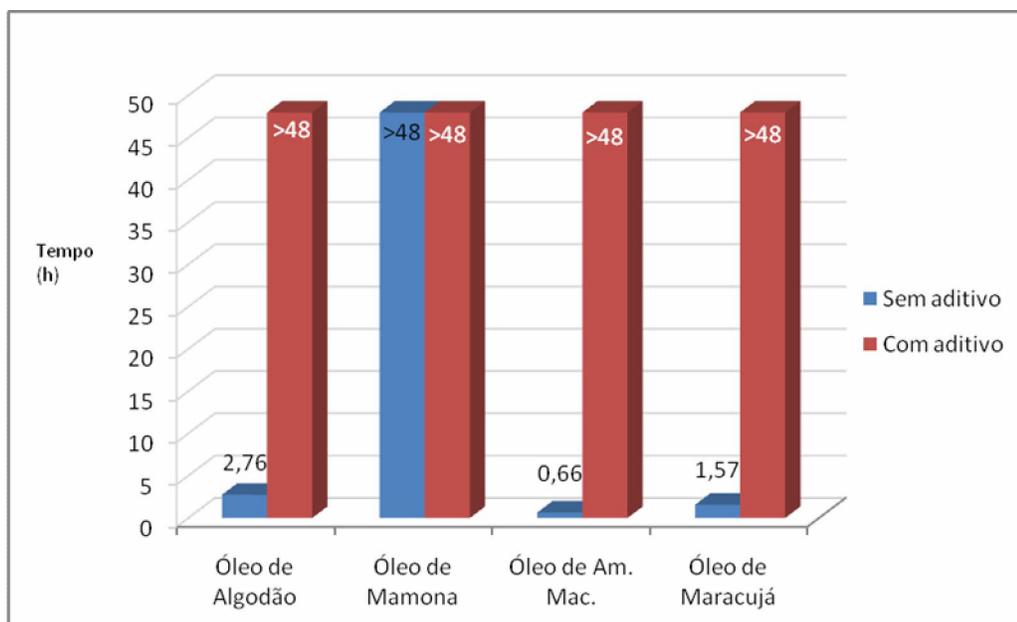


Figura 45 - Comparativo entre os resultados de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais com aditivo e sem aditivo

A Tabela 18 apresenta os dados da segunda derivada e condutividade dos óleos após 48 horas de ensaio, conforme norma ISO 6886.

Tabela 18- Resultados dos ensaios de estabilidade oxidativa dos óleos vegetais com e sem aditivo.

Amostra	2ª Derivada sem aditivo (horas)	2ª Derivada com aditivo (horas)	Condutividade após 48 horas com aditivo (µS/cm)
Algodão	2.76	Não encontrada	175
Am. Macaúba	0.66	Não encontrada	24
Mamona	Não encontrada	Não encontrada	5.5
Maracujá	1.57	Não encontrada	26

Conclui-se que há um ganho na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais com o uso de 1% do aditivo, mesmo esse aditivo não tendo sido desenvolvido especificamente para óleos vegetais. Entretanto, a condutividade medida para o óleo de algodão foi alta se comparada aos demais óleos, sendo necessário o estudo com maiores porcentagens desse aditivo, bem como, o estudo com outros aditivos.

4.5.2 Ponto de fluidez dos Óleos Vegetais aditivados

Para várias aplicações de um óleo lubrificante necessita-se de um baixo ponto de fluidez, alguns óleos vegetais, como visto na Tabela 12, apresentaram altos pontos de fluidez. Com o intuito de aperfeiçoar essa propriedade físico-química, acrescentou-se 1% do aditivo LZ 7671A, que é um abaixador do ponto de fluidez.

Os ácidos graxos, principais componentes dos óleos vegetais, quando saturados, possuem rotação livre em torno de cada ligação carbono-carbono resultando em uma cadeia com grande flexibilidade e com baixo impedimento estéreo. Isto faz com que estas moléculas se organizem de forma quase cristalina, por meio de interações de van der Waals. Já os ácidos graxos que possuem ligações duplas em sua cadeia têm um dobramento da cadeia, o que diminui as interações intermoleculares.

Quanto maior for a organização das cadeias dos ácidos graxos, maior será o ponto de fluidez de um óleo vegetal, uma vez que essa propriedade está relacionada com a organização das cadeias. O aditivo abaixador do ponto de fluidez atua na alteração da morfologia das cadeias parafínicas.

A Figura 46 apresenta os resultados dos pontos de fluidez dos óleos vegetais selecionados com e sem o uso do aditivo LZ 7671A.

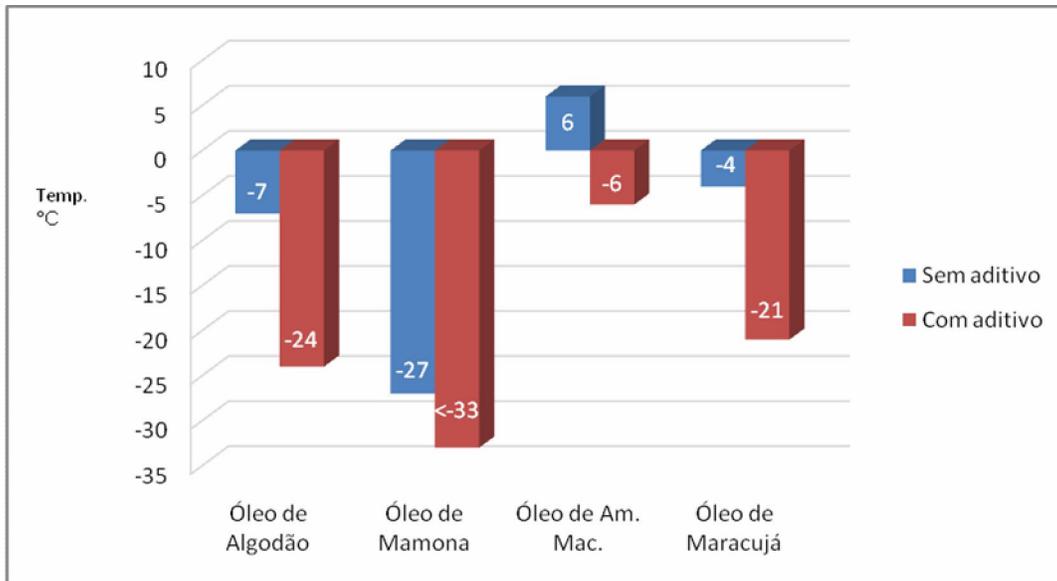


Figura 46- Comparativo entre os resultados do ponto de fluidez com óleos vegetais com aditivo e sem aditivo.

Observou-se um acentuado abaixamento do ponto de fluidez dos óleos vegetais, a variação ficou em torno de 12 a 17 °C. No caso do óleo de mamona, não foi possível finalizar o experimento, pois, de acordo com a norma NBR 11349, deve-se utilizar o banho de resfriamento da amostra a, no mínimo, 20 °C de diferença da amostra, contudo os banhos disponíveis só chegavam a -55 °C, inviabilizando a análise a temperaturas menores que -35 °C. No entanto, notou-se uma grande melhora do ponto de fluidez dos óleos vegetais selecionados, conseguindo atingir uma grande faixa de trabalho para todos os óleos estudados.

4.5.3 Análise térmica de Óleos Vegetais aditivados

As Figuras 47, 48, 49 e 50 apresentam os resultados de análise térmica dos óleos vegetais selecionados, com uso de 1% do aditivo LZ 7652A, melhorador da estabilidade oxidativa.

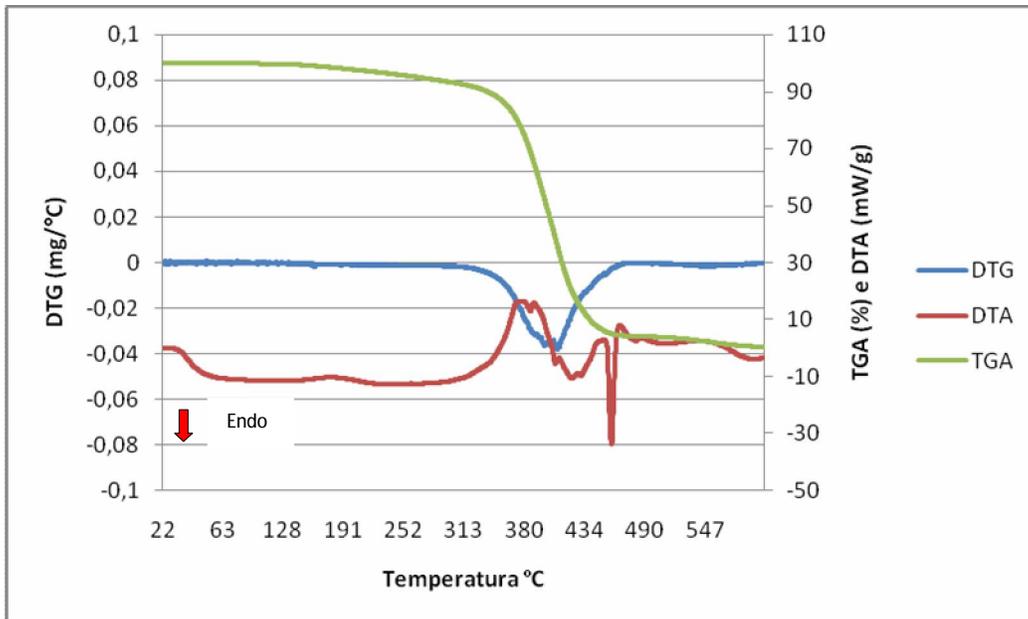


Figura 47- Curvas TG, DTG e DTA do óleo de algodão aditivado em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante mostraram que a decomposição do óleo de algodão aditivado ocorreu em uma única etapa. Observou-se entre as temperaturas 160 e 265 °C, uma perda de massa de, aproximadamente, 4%. Esta degradação está relacionada com a degradação do aditivo utilizado.

A degradação do óleo ocorreu entre as temperaturas 298 e 475 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 99% e com T_d de 399°C.

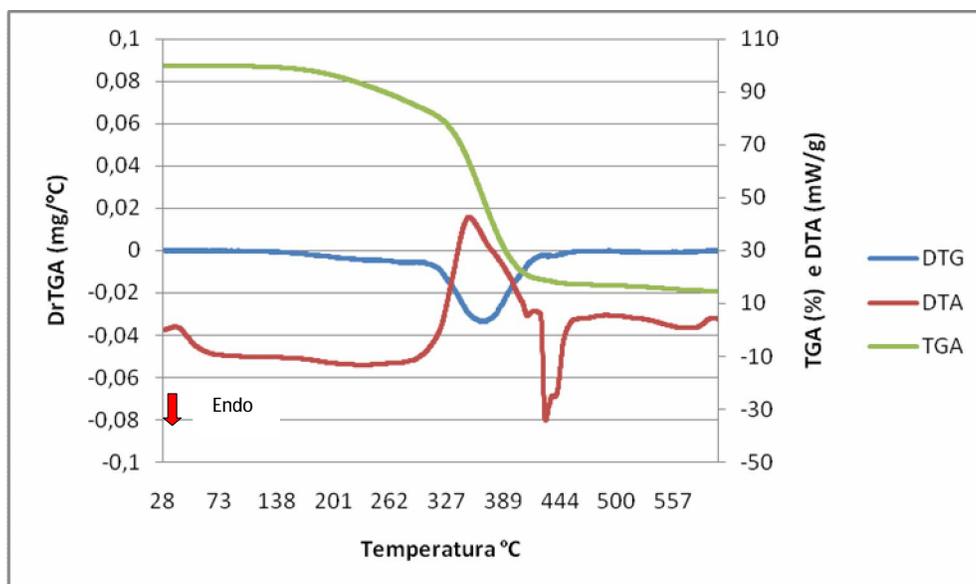


Figura 48- Curvas TG, DTG e DTA do óleo de amêndoa macaúba aditivado em atmosfera oxidante.

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante mostraram que a decomposição do óleo de algodão aditivado ocorreu em uma única etapa. Observou-se entre as temperaturas 159 e 265 °C, uma perda de massa de, aproximadamente, 4%. Esta degradação está relacionada com a degradação do aditivo utilizado.

A degradação do óleo ocorreu entre as temperaturas 289 e 573 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 85% e com T_d de 352°C.

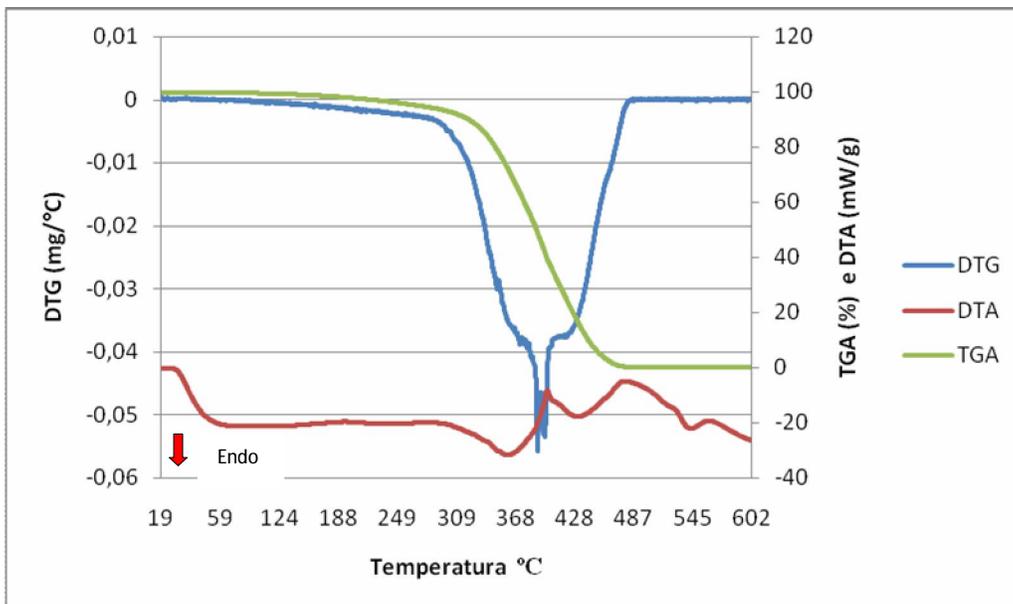


Figura 49- Análise térmica do óleo de mamona aditivado em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante mostraram que a decomposição do óleo de algodão aditivado ocorreu em uma única etapa. Observou-se entre as temperaturas 162 e 261 °C, uma perda de massa de aproximadamente 4%, esta degradação está relacionada com a degradação do aditivo utilizado.

A degradação do óleo ocorreu entre as temperaturas 265 e 463 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 99% e com T_d de 378 °C.

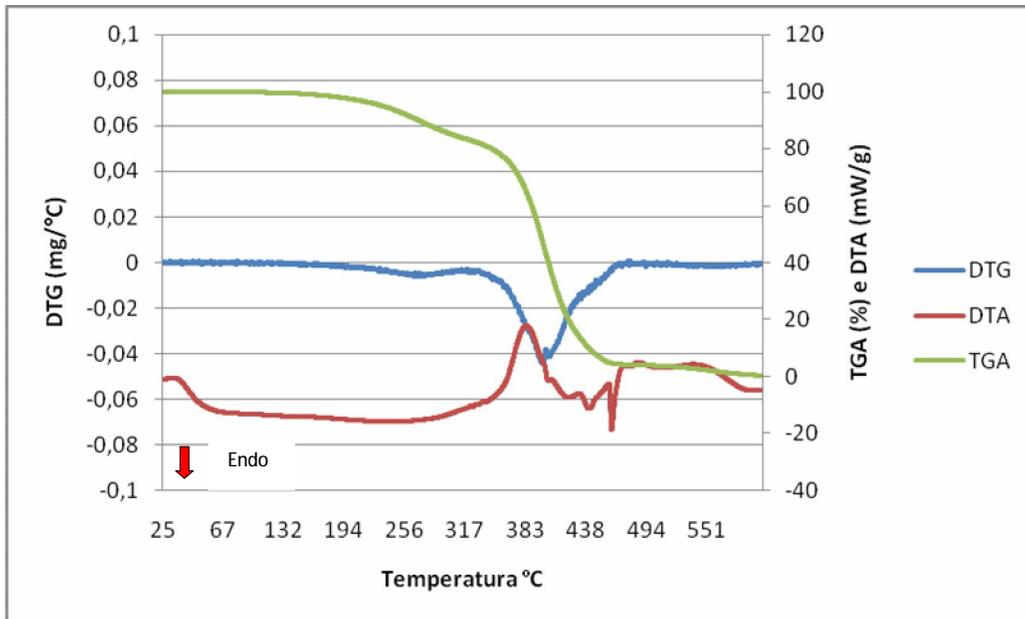


Figura 50- Análise térmica do óleo de maracujá aditivado em atmosfera oxidante

As curvas adquiridas em atmosfera oxidante mostraram que a decomposição do óleo de algodão aditivado ocorreu em uma única etapa. Observou-se entre as temperaturas 165 e 267 °C, uma perda de massa de aproximadamente 4%, esta degradação está relacionada com a degradação do aditivo utilizado.

A degradação do óleo ocorreu entre as temperaturas 280 e 479 °C, com perda de massa acumulada de aproximadamente 99% e com T_d de 394 °C.

A Tabela 19 apresenta os resultados de T_d obtidos nas análises térmicas dos óleos vegetais aditivados em atmosfera oxidante.

Tabela 19- Resultados dos ensaios de análise térmica em atmosfera oxidante com óleos vegetais aditivados.

Atmosfera Ambiente	T_d1(°C)	T_d2(°C)	T_d3(°C)	Perda de Massa Total (%)
Óleo de Algodão	326	426	480	99,7
Óleo de Algodão Aditivado	399	-	-	99,0
Óleo Am. Macaúba	229	379	492	93,3
Óleo Am. Macaúba Aditivado	352	-	-	85
Óleo de Mamona	357	424	490	80,2
Óleo de Mamona Aditivado	378	-	-	99,9
Óleo de Maracujá	269	397	-	96,0
Óleo de Maracujá Aditivado	394	-	-	99,0

Observou-se, em todas as análises térmicas com aditivo antioxidante, que, em torno de 160 °C, há uma pequena variação da massa, pouco notada pela curva de DTG, em que o aditivo utilizado é degradado.

Nota-se um grande ganho na estabilidade térmica dos óleos com a utilização do aditivo antioxidante com base fenólica e amínica, pois ele inibe a formação de radicais alquil nos ácidos graxos. O óleo vegetal que apresentou o maior aumento em sua estabilidade térmica foi o de maracujá, como visto pela Tabela 19.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Pela análise físico-química da viscosidade, notou-se uma ampla faixa de resultados, evidenciando a possibilidade de aplicação dos óleos vegetais em várias áreas da lubrificação, bem como, a realização de possíveis misturas. Quanto ao IV, com exceção do óleo de mamona que apresentou resultados de IV semelhante ao dos óleos minerais parafínicos, os demais óleos vegetais, tiveram comportamento semelhante ou superior às bases sintéticas.

Para o ensaio de espuma, os resultados foram satisfatórios, pois os óleos vegetais apresentaram baixa tendência à formação de espuma e não houve estabilidade da espuma formada. Quanto à demulsibilidade, todos os óleos, com exceção do óleo de macadâmia, apresentaram resultados satisfatórios, com boa separação entre o óleo e a água.

O ponto de fulgor dos óleos vegetais mostrou-se superior aos de bases minerais e sintéticas, indicando a boa aplicabilidade dos óleos vegetais em altas temperaturas.

O ponto de fluidez apresentou uma grande variação dos resultados: para o óleo de mamona obtiveram-se resultados comparáveis aos das bases sintéticas, já os óleos de polpa de macaúba, algodão e maracujá apresentaram resultados comparáveis aos das bases minerais parafínicas. Os demais óleos apresentaram alto ponto de fluidez, sendo necessário o uso de aditivos que melhorem esta propriedade físico-química.

As análises dos ensaios de absorção no UV/Vis apresentaram resultados próximos entre os diversos óleos vegetais, minerais e sintéticos estudados. No caso dos óleos vegetais, verificou-se uma pequena banda de absorção por volta de 200 nm, resultante da transição $n \rightarrow \pi^*$.

Os óleos vegetais de mamona e algodão apresentaram baixo índice de acidez. Esse fato pode ser atribuído à maior estabilidade oxidativa desses óleos. Os demais óleos apresentaram um alto índice de acidez, o que pode ser explicado pela instabilidade oxidativa do óleo ou pelos métodos de extração utilizados, sendo necessária a utilização de aditivos que corrijam esta propriedade.

Pela primeira análise dos componentes principais, notou-se que os ensaios de espuma, demulsibilidade e absorvência não contribuíam para o cálculo estatístico, por apresentarem pouca variância, e que os ensaios de densidade e IV aumentavam a covariância do sistema, diminuindo assim a variância total do sistema. Calculou-se então uma nova PCA e observou-se os óleos que tinham a maior similaridade com os óleos minerais e sintéticos. Os resultados mostraram a maior proximidade dos óleos de amêndoa de macaúba, algodão, mamona e maracujá. Esses óleos apresentaram boa similaridade com relação aos óleos minerais. Os óleos sintéticos mantiveram-se distantes nas análises de PCA dos óleos vegetais, devido aos resultados dos ensaios de índice de acidez, ponto de fluidez e viscosidade.

Para o ensaio de estabilidade oxidativa, o único óleo que apresentou resultado satisfatório, superior a 4 horas, foi o de mamona, pois não foi observado aumento súbito da condutividade mesmo após 48 horas de ensaio, evidenciando a necessidade do uso de aditivos melhoradores da estabilidade oxidativa para os demais óleos.

No ensaio de análise térmica em atmosfera inerte, verificou-se uma maior estabilidade dos óleos de algodão e mamona. Em ambos, a reação de decomposição ocorreu em uma única etapa.

Na análise térmica em atmosfera oxidante, assim como nos experimentos em atmosfera inerte, os óleos de algodão e mamona tiveram maior estabilidade térmica do que os óleos de amêndoa de macaúba e maracujá. Para o óleo etro, observou-se um grande pico na curva de DTG e que a reação de decomposição ocorreu em uma única etapa, notando-se assim, a grande homogeneidade do óleo, pois houve uma menor variação de temperatura para sua decomposição. Nos óleos minerais, notou-se uma maior

estabilidade térmica do óleo parafínico em relação ao óleo naftênico. Os resultados dos óleos de mamona e algodão foram comparáveis aos das bases minerais e sintéticas.

A análise da estabilidade oxidativa com 1% de aditivo antioxidante mostrou um ganho no desempenho dos óleos vegetais, para todos os óleos, o equipamento não detectou, pela segunda derivada, um grande aumento na condutividade, porém, para óleo de algodão, verificou-se uma maior condutividade em comparação com os demais óleos vegetais.

No ensaio do ponto de fluidez, com 1% de aditivo abaixador do ponto de fluidez, observou-se um acentuado abaixamento do ponto de fluidez dos óleos vegetais, sendo que a variação mínima encontrada para os óleos de amêndoa de macaúba, algodão e maracujá foi de 12 °C.

Observou-se, em todas as análises térmicas com aditivo antioxidante, que em torno de 160 °C houve uma pequena variação da massa, pouco notada pela curva de DTG, em que o aditivo utilizado é degradado. Verificou-se um grande ganho na estabilidade térmica dos óleos com a utilização do aditivo antioxidante com base fenólica e amínica, pois ele inibiu a formação de radicais alquil nos ácidos graxos. O óleo vegetal que apresentou o maior ganho em sua estabilidade térmica foi o de maracujá.

Resumidamente, constatou-se, por meio da PCA, que os óleos de mamona, algodão, maracujá e amêndoa de macaúba apresentaram maior similaridade com os óleos minerais convencionalmente utilizados. Os ensaios de análise térmica, revelaram que os óleos vegetais que mais se assemelhavam às bases minerais e sintéticas eram os de mamona e algodão. O ensaio de estabilidade oxidativa, realizado conforme ISO 6886, mostrou que apenas o óleo de mamona apresentava estabilidade oxidativa satisfatória. Além disso, esse óleo apresentou ponto fluidez comparável ao das bases sintéticas. Essas observações permitem concluir que, sem a utilização de aditivos, o óleo que possui maior potencial de uso como base lubrificante é o óleo de mamona.

A utilização de pequenas quantidades de aditivos alterou significativamente esse cenário inicial. Observou-se que a mistura dos óleos vegetais selecionados por PCA com 1% do aditivo LZ 7671A, copolímero de

estireno, melhorador do ponto de fluidez e do aditivo LZ 7652A, que utiliza um sistema amínico e fenólico como melhorador de estabilidade oxidativa melhorou as características de fluidez e estabilidade oxidativa de todos os óleos vegetais, mesmo não sendo esses aditivos desenvolvidos especificamente para matrizes vegetais. O uso desses aditivos conferiu a todos os óleos vegetais selecionados pela PCA um grande incremento em suas propriedades térmicas, oxidativas e de fluidez. Essa proposta aproximou muito os óleos vegetais às bases minerais convencionalmente utilizadas, evidenciando assim a possibilidade de uso desses óleos vegetais aditivados como bases lubrificantes.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para dar continuidade a esse estudo, fazem-se algumas sugestões:

- Utilizar outros aditivos para otimização dos pontos de fluidez e estabilidade oxidativa dos óleos vegetais.
- Preparar misturas com o aditivo antioxidante em proporções superiores a 1%.
- Investigar mecanismos orgânicos para eliminação dos sítios oxidativos dos óleos vegetais.
- Promover estudo cromatográfico dos óleos vegetais para correlação dos resultados obtidos com os ácidos graxos que compõem os óleos.
- Estudar as propriedades das moléculas que compõem os óleos vegetais por meio de técnicas de química teórica.
- Estudar a lubricidade dos óleos vegetais.
- Estudar a volatibilidade dos óleos vegetais em temperaturas e pressões elevadas.
- Promover testes dos óleos vegetais aditivados em máquinas de corte e brunimento e como óleo hidráulico, fazendo uma comparação do desempenho desses com os óleos minerais convencionalmente utilizados.
- Investigar a biodegradabilidade dos óleos vegetais selecionados em comparação aos óleos minerais e sintéticos.

- Utilizar *software* para o estudo de misturas de ácidos graxos para obtenção de bases lubrificantes vegetais em diversas aplicações.
- Investigar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, utilizando procedimentos indicados por outras normas, tais como ASTM D943.
- Realizar, por meio de análise estatística multivariada, estudo da similaridade de misturas entre óleos vegetais, minerais e sintéticos com as bases convencionalmente utilizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Maimon, D.; Passaporte Verde – Gestão Ambiental e Competitividade , Editora Qualitymark, 1996.
2. Fonte:<http://www.anp.gov.br/?pg=36506&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1290440052082>, acessado em outubro de 2010.
3. Carreiro,R.P.; Revista Lubes em Foco, ano IV, Nº 19, Jun/Jul 2010.
4. Erhan, S.Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.;Adhvaryu, A. *J. Agric. Food Chem.***2008**, 56 , 3049-3056.
5. Guimaraes, A.O.; Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
6. Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U.; *Química Nova.* **2007**, 30,5, 1374.
7. Brandão.L.F.P.; Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
8. Voet,D.;Voet,J.G.;Pratt,C.W.;Fundamentos de Bioquímica, trad. Fetzneto.A.G. et al: Artmed Editora: Porto Alegre, 2000.
9. Lopes, R.R.V.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
10. Lehninger, A.L.; Nelson,D.L.;Cox,M.M.; Princípios de Bioquímica, 4ªedição, Sarvier:São Paulo, 2006.
11. Gurr, M.I.;Harwood,J.L.;Frayn,K.N.;Lipid Biochemistry,5th Edition, Blackwell Science: Great Britain,2002.
12. Erhan, S.Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A. Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetable Oils. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 8919-8925.
13. Fonte: <http://www.oilworld.biz/app.php>, acessado em novembro de 2010.
14. Fonte:www.abiove.com.br, acessado em novembro de 2010.
15. Moretto, E.; Alves,R.F.; Óleos e Gorduras Vegetais (processamento e análises).Editora UFSC, Florianópolis, 1986.
16. Rittner,H.;Tecnologia das Matérias Graxas. Editora Herman Ritner. São Paulo, 2002.

17. Carreteiro, R.P.; Belmiro, P.N.A.; Lubrificantes & Lubrificação industrial. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2008.
18. Dresel, W.; Mang, T.; Lubrication and Lubricants. 2nd Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.
19. Rizvi, A. Q.; A Comprehensive Review of Selection and Design. ASTM stock number: MNL59. ISBN 978-0-8031-7000-1.
20. Totten, E. G.; Fuel and Lubricants handbook: technology, properties, performance and testing. PO Box C7000. ASTM International.
21. Stipanovic, A. J.; Lubricant base fluid. MNL1-EB/Jan. 2003 ASTM International.
22. Material Avulso; Apostila do Curso de Refino de Petróleo da Universidade Corporativa Petrobras. Rio de Janeiro, 2009.
23. Brasil. Resolução ANP Nº 129, de 30 de julho de 1999;
Especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional, disponível em www.anp.gov.br/e-legis.
24. Gerald, J. Syed Q. A. Oxidation lubricants and fuels. MNL37-EB/Jun. 2003 ASTM Internacional.
25. Mingoti, S. A.. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada. Editora UFMG. Belo Horizonte: 2005.
26. Jolifer, I, T.; Principal Componentes Analysis. Second Edition. Springer, 2002.
27. Paulo, N, A, P.; tese de doutorado. Universidade de Brasília, Brasília 2009.
28. Regazzi, A.J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, v.2, 2000.
29. http://abratec1.tempsite.ws/abratec/download/nomenclatura_anal_termica_partell.pdf. Acessado em junho de 2010.
30. Mothe, G.C.; Azevedo, A.D.; Análise Térmica de Materiais. 1 edição. Rio de Janeiro, 2009.
31. Drummond, A.L.; Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
32. Dourado, V.M.; Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
33. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 1998.
34. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14358**: cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática. Rio de Janeiro, 2005.

35. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14172**: óleos derivados de petróleo e fluidos sintéticos – determinação das características de emulsão. Rio de Janeiro, 2003.
36. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14235**: óleos lubrificantes – determinação das características espumantes. Rio de Janeiro, 1998.
37. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11349**: determinação do ponto de fluidez. Rio de Janeiro, 2005.
38. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11341**: determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto cleveland. Rio de Janeiro, 1998.
39. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14483**: determinação da cor – método do colorímetro ASTM. Rio de Janeiro, 2005.
40. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1448**: determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica. Rio de Janeiro, 1998.
41. INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 6886**: animal and vegetable fats and oils – determination of oxidative stability (accelerated oxidation test), 2006.
42. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: destilados de petróleo e óleo viscosos – determinação da massa específica e da densidade relativa por densímetro digital. Rio de Janeiro, 1998.
43. SILVERSTEIN, M, R.; BASSLER, C, G., TERENCE, M, T., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7 ed. Rio de Janeiro. 2006.
44. Eychenne, V.; Moulounque, Z.; Gaset, A.; *Thermochim. Acta* **1998**, 320, 201.
45. Lucas, E. F.; Soares, D. G.; Monteiro, E.; Caracterização de Polímeros, E-papers: Rio de Janeiro, 2001.
46. CANACKI, M.; SANLI, H.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, 35, 431. 2.
47. KNOTHE, G.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1059. 3.
48. Assael, M. J.; Antoniadis, K. D. ; Wu, J.; *Int. J. Thermophys.* **2008**, 29, 1257.
49. Andrade; C. K. Z.; Matos, R. A. F., Oliveira, V. B., Durães, J. A., Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, 539.
50. GONCALES, W, A.; BARRETO, E, J.; Tecnologias de energias renováveis soluções energéticas para a Amazônia, 1 edição, ministério de minas e energia, Brasília, 2008..
51. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 35.

52. McMurry, J.; Química Orgânica. Trad. Souza, A.J.; et al. 4 edição, Rio de Janeiro, 1997.
53. Dweck, J.; Sampaio, C.M.S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 75, 385.
54. Faria, E.A.; Leles, M.I.G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T.O.; *Ecl. Quím.* **2002**, 27, 111.
55. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Perez, J.M.; *Thermochimica Acta.* **2003**, 395, 191-200.
56. Dufaure, C.; Thamrin, U.; Moulougui, Zeaphirin. *Thermochimica Acta.* **1999**, 338, 77.
57. Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Sahoo, S.K.; Singh, I.D.; *Fuel* 2002 81 785-791.
58. Fonte: www.renewablelube.com, acessado em novembro de 2010.

Anexos

1. Apresentação oral no XVIII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva – SIMEA 2010;
2. Publicação na revista Lubes em Foco, ano IV, Nº 20, Ago/Set 2010;
3. Aceito para apresentação na forma de poster no evento World Fats & Oils Processing Conference 2011.