Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro

PRODUÇÃO DE BIOGRAXAS E USO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS NA SUA CARACTERIZAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro

2014

CIP - Catalogação na Publicação

L431p

Lazaro, Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro
Produção de Biograxas e Uso de Propriedades Reológicas na sua Caracterização / Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro Lazaro. -- Rio de Janeiro, 2014.
111 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Biograxas. 2. Graxas. 3. Lubrificantes. 4. Óleos vegetais. 5. Reologia. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro

PRODUÇÃO DE BIOGRAXAS E USO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS NA SUA CARACTERIZAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências

Aprovado em 3 de outubro de 2014 por:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda – EQ/UFRJ

Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ

Profa. Dra. Erika Christina Ashton Nunes – EQ/UFRJ

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho – IQ/UFG

Prof. Dr. Leôncio Diógenes Tavares Câmara - IPRJ /UERJ

Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto – Petróleo Brasileiro SA

Agradecimentos

O projeto de uma tese de doutorado exige muita dedicação e esforço. É como uma montanha russa: em alguns momentos nos orgulhamos do que está sendo feito e em outros parece que tudo é um fracasso. Ao final, concluímos que valeu a pena e que, realmente, o projeto é especial. Entretanto, nesta caminhada é fundamental o apoio e a presença de algumas pessoas. No meu caso, gostaria muito de agradecer:

- Aos meus pais pelo incentivo desde o começo e pela convicção de que sempre seriam pais de uma doutora;
- Ao meu marido Danilo pelo apoio nos momentos mais intensos e pela certeza de que eu conseguiria;
- Ao meu irmão Luiz Paulo e às minhas cunhadas Mariana e Marilena pelo suporte, principalmente no dia da defesa;
- A Leny Figueiredo pela ideia deste trabalho que surgiu de uma conversa de corredor no Cenpes;
- A Vânia Periquito pelo empurrão inicial;
- A Nei Canellas por todas as bateladas de graxa necessárias neste projeto (sem você eu estaria perdida!) e pelas análises de cada uma delas;
- A Marco Aurélio Vasconcellos pelo apoio nas análises físico-químicas;
- A Adriana Tinoco por nossas discussões sobre reologia;
- A Guilherme Guerra pelas avaliações reológicas das amostras;
- A Donato Aranda por toda a paciência que teve comigo;
- A Vicky (*in memoriam*) pela companhia em quase todos os finais de semana de trabalho.

E a Deus pela oportunidade e por todas as pessoas que cruzaram meu caminho neste processo e contribuíram de alguma forma para que eu chegasse ao final.

RESUMO

LAZARO, Leticia Maria Seabra Monteiro. Produção de biograxas e uso de propriedades reológicas na sua caracterização. Rio de Janeiro, 2014. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A produção de graxas exige o uso de temperatura elevadas na etapa de produção do sabão espessante. Nesta etapa, o aquecimento provoca degradação de óleos vegetais, alterando suas propriedades e prejudicando a qualidade da graxa final. Foram estudadas alterações no processo, como a redução de temperatura máxima do mesmo, Os resultados obtidos na produção de graxas de sabão de lítio e óleo de soja mostram que estas alterações preservam as propriedades do óleo de soja e permitem a produção de graxas praticamente neutras, mas, em função das alterações na cristalização do sabão, elas precisam de um maior teor de sabão para atingir a consistência desejada do que as graxas produzidas com óleos minerais. Paralelamente, foi estudada uma metodologia de avaliação das propriedades reológicas de graxas que foi aplicada na caracterização das biograxas produzidas pelo processo modificado. Estes resultados foram comparados com dados disponíveis em literatura e mostram o grande potencial dos novos produtos de apresentar um bom desempenho na lubrificação de equipamentos.

Palavras-chave: Biograxas, Graxas , Lubrificantes, Óleos Vegetais, Reologia

ABSTRACT

LAZARO, Leticia Maria Seabra Monteiro. Biogrease production and use of rheological properties for its characterization. Rio de Janeiro, 2014. Doctor degree thesis in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Grease production needs high temperatures at the soap reaction step. The heat causes vegetable oil degradation, changing its properties and reducing the final grease quality. Process changes were studied, like the maximum temperature reduction. The results obtained in lithium greases produced with soybean oil show that these modifications preserve soybean oil properties and allow a quite neutral grease production, but, because of changes in the crystallization process, a higher soap content is necessary to obtain the desirable consistency than with greases produced with mineral oils. In addition, a method to evaluate rheological properties was studied and applied in the produced biogreases characterization. These results were compared with available data in literature and show a great potential of the new products to present a good performance in equipment lubrication.

Keywords: Biogreases, Greases, Lubricants, Vegetable Oils, Rheology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mercado Brasileiro de Lubrificantes - adaptado de (Lubes em Foco Nº10, 2009; Lubes em Foco Nº16, 2010; Lubes em Foco Nº22, 2011; Lubes em Foco Nº28, 2012; Lubes em Foco Nº34, 2013) 11
Figura 2 - Refino do óleo de Soja – Extração (adaptado da fonte (MARTINHO et al., 2008)) 19
Figura 3 - Detalhes do refino de óleo de soja após a extração (adaptado da fonte (MARTINHO et al., 2008)) 20
Figura 4 - Estrutura do triglicerídeo (FOX, 2007;BOOSER, 1997) 21
Figura 5 – Exemplos de polióis para serem usados em transesterificação 25
Figura 6– Esquema da reação de epoxidação – adaptado de (RUDNICK, 2005)..... 26
Figura 7 – Esquema de formação de estolídeos - – adaptado de (RUDNICK, 2005) 27
Figura 8 – Composição média de uma graxa (FLOREA *et al.*, 2003) 29
Figura 9 – Trabalhador de Graxa e Placa Perfurada 33
Figura 10- Fibras de sabão de lítio antes e após submetidas a testes de rolamentos Adaptado de (BONER, 1954) 35
Figura 11- Fibras de sabão de sódio antes e após submetidas a trabalho mecânico Adaptado de (BONER, 1954) 36
Figura 12 – Exemplo de um vaso pressurizado para a produção de graxas 38
Figura 13 – Orientação de partículas em fluidos pseudoplásticos – adaptado de (SCHRAMM, 2006) 41
Figura 14 – Reômetro de placas paralelas 43
Figura 15 - Recuperação da estrutura das graxas cessada a tensão de cisalhamento adaptado de (NOLAN, 2003) 46
Figura 16 – Formação de filme na lubrificação com graxas 48
Figura 17 – Tensão de cisalhamento CEY adaptado de (LUNDBERG *et al.*, 2000). 52
Figura 18 – Resultados de Consistência ao longo de teste de Campo – adaptado de (LUNDBERG et al., 2000) 53
Figura 19 – Identificação da Faixa de Viscoelasticidade Linear 68
Figura 20 – Identificação do ponto da Tensão de Escoamento 69
Figura 21 – Cálculo do Módulo de Armazenagem pela Varredura de Tempo 70

Figura 22 – Fotos da amostra entre as placas durante a execução da varredura de deformação –(A) – inicio do teste (região de viscoelasticidade linear); (B) no ponto da tensão de escoamento; (C) tensões superiores à tensão de escoamento.....71
Figura 23 – Curvas de ângulo de fase (preto), G' (vermelho) e G" (azul) versus *% strain* com e sem uso de lixa - Graxa Li2 72
Figura 24 – Variação de G' em graxas com teor de espessante diferente.....75
Figura 25 – Variação de G' com o Tipo de Espessante 76
Figura 26 – Penetrômetro 77
Figura 27 – Estabilidade ao Cisalhamento.....78
Figura 28 – Agitação do Reator de Graxas 82
Figura 29 – Cabeça do reator de Graxas 83
Figura 30 – Moinho de rolos.....84
Figura 31 – Curvas de Temperatura (SOJA01 a SOJA04) 88
Figura 32 – Variação de G' com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04 92
Figura 33 - Variação de TVL com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04 93
Figura 34 - Variação de tensão de escoamento com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04.....94
Figura 35 – Curvas de Temperatura (SOJA05 a SOJA08) 97
Figura 36 - Variação de G' com a temperatura de processo para as biograxas SOJA05, SOJA06 e SOJA07 e SOJA08 100
Figura 37 – Comparação de SOJA01 e SOJA05 – G' e G" versus tensão a 50°C .101
Figura 38 - Comparação de SOJA04 e SOJA08 - G' e G" versus tensão a 50°C...102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos químicos e aplicações para o óleo de mamona 16
Tabela 2 - Composição de óleos vegetais de acordo com os ácidos graxos e algumas propriedades 22
Tabela 3 – Tipos de Espessante, Propriedades e Aplicações..... 30
Tabela 4- Aditivos utilizados em Graxas Lubrificantes 31
Tabela 5 – Graus de Consistência da NLGI (NOLAN, 2003). 32
Tabela 6 – Ensaios Adicionais utilizados para Caracterização de Graxas 33
Tabela 7 - Resultados do Teste de Creep – adaptado de (COURONNÉ *et al.*, 2000)...50
Tabela 8 – Condições do teste no Reômetro 65
Tabela 9 – Características das Graxas Avaliadas 66
Tabela 10 – Resultados das Avaliações Reológicas 68
Tabela 11- Condições de Teste definidas para o trabalho 72
Tabela 12 – Resultados de Penetração e Propriedades Reológicas após Trabalho..... 74
Tabela 13 – Caracterização do Óleo de Soja..... 80
Tabela 14 – Características dos Materiais Graxos 80
Tabela 15 - Regulagens do Moinho de Rolos 84
Tabela 16 – Matérias-primas utilizadas nas Bateladas com óleo de Soja e ácido 12-hidróxi-esteárico 87
Tabela 17 – Condições de processo das bateladas com óleo de soja e ácido 12-hidróxi-esteárico 88
Tabela 18 – Caracterização das Bateladas produzidas com Óleo de Soja e Ácido 12-hidróxi-esteárico 90
Tabela 19 – Comparação resultados Nolan (NOLAN, 2003) e SOJA04 95
Tabela 20 – Matérias-primas utilizadas nas Bateladas com óleo de soja e óleo de mamona hidrogenado 96
Tabela 21 – Condições de processo das bateladas com óleo de soja e óleo de mamona hidrogenado 96
Tabela 22 - Caracterização das Bateladas produzidas com Óleo de Soja e Óleo de Mamona Hidrogenado 99

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VI
LISTA DE TABELA VIII
CAPÍTULO 1 Introdução.....10
1.1 Objetivo.....13
1.2 Estrutura do Trabalho 14
CAPÍTULO 2 Óleos Vegetais 16
2.1 Aplicações e Processo de Refino 16
2.2 Características dos Óleos Vegetais como Lubrificantes.....20
CAPÍTULO 3 Graxas Lubrificantes.....28
3.1 Definição e Composição 28
3.2 Propriedades das Graxas 31
3.3 Estrutura das Graxas de Sabão Metálico 34
3.4 Processo de Produção.....37
CAPÍTULO 4 Reologia 40
4.1 Princípios de Reologia.....40
4.2 - Reômetros 42
4.3 Reologia em Graxas 45
CAPÍTULO 5 Biograxas 59
CAPÍTULO 6 Materiais e Métodos 65
6.1 Métodos.....65
6.1.1 Desenvolvimento de Metodologia para Avaliação Reológica de Graxas ...65
6.1.2 Avaliação dos Produtos Gerados.....76
6.2 Materiais 79
6.2.1 Matérias-primas 79
6.2.2 Reator 81
CAPÍTULO 7 Discussão de Resultados 85
7.1 Biograxas produzidas com Óleo de Soja e Ácido 12-hidróxi-esteárico 85
7.2 Biograxas produzidas com Óleo de Soja e Óleo de Mamona Hidrogenado.....95
CAPÍTULO 8 - Conclusões.....104
CAPÍTULO 9 - Referências Bibliográficas.....107

CAPÍTULO 1 Introdução

A mais antiga forma de lubrificação foi encontrada no Egito no túmulo de Ra-Em-Ka (2600 a 1700 a.C). Tratava-se de um trenó transportando pedras e um homem despejava um líquido para lubrificar e facilitar o deslizamento do trenó. Este método foi utilizado, também, para transportar as pedras durante a construção das pirâmides (CARRETEIRO *et al.,* 2006) .

Desde então, a lubrificação representa, em aspectos econômicos, sempre uma economia. Quanto melhor a lubrificação, menores o atrito e a fricção, menores as perdas de energia sob a forma de calor, que se traduzem em desperdício.

Os lubrificantes são os produtos responsáveis pela redução de atrito em peças em movimento, seja num automóvel, seja numa máquina industrial. Eles podem ser sólidos, líquidos ou pastosos, sendo que os líquidos representam a maior parte do mercado consumidor de lubrificantes por serem efetivos na grande maioria das aplicações**.** Os sólidos e pastosos são destinados a aplicações especiais, onde os líquidos não são apropriados por escoarem com facilidade, e seu representante mais conhecido é a graxa lubrificante.

As graxas podem ser definidas como uma combinação de um fluido e de um espessante, resultando em um produto homogêneo com propriedades lubrificantes. Elas são empregadas em aplicações onde, além da lubrificação, a função de agente selante, evitando a entrada de contaminantes, é muito importante. Um exemplo seria o uso na lubrificação de rolamentos, principal aplicação das graxas (CARRETEIRO *et al.,* 2006; TOCCI, 2011).

A grande maioria das graxas disponíveis no mercado é formulada com sabões metálicos e óleos minerais. Considerando a tendência cada vez mais forte de uso de produtos de fontes renováveis, a produção de graxas utilizando óleos vegetais e/ou seus derivados torna este processo mais sustentável. Uma breve análise de dados de mercado mostra o valor econômico desta tendência.

O consumo de lubrificantes possui, em geral, uma relação com a situação econômica de uma região. Por exemplo, avaliando-se a evolução do mercado de lubrificantes no Brasil (Figura 1), percebe-se uma queda suave de 2008 a 2009 em vista da crise econômica. Até 2008 o mercado se apresentava crescente. A recuperação brasileira percebida nos números a partir de 2010 ajuda a confirmar a relação direta deste mercado com o desenvolvimento econômico.

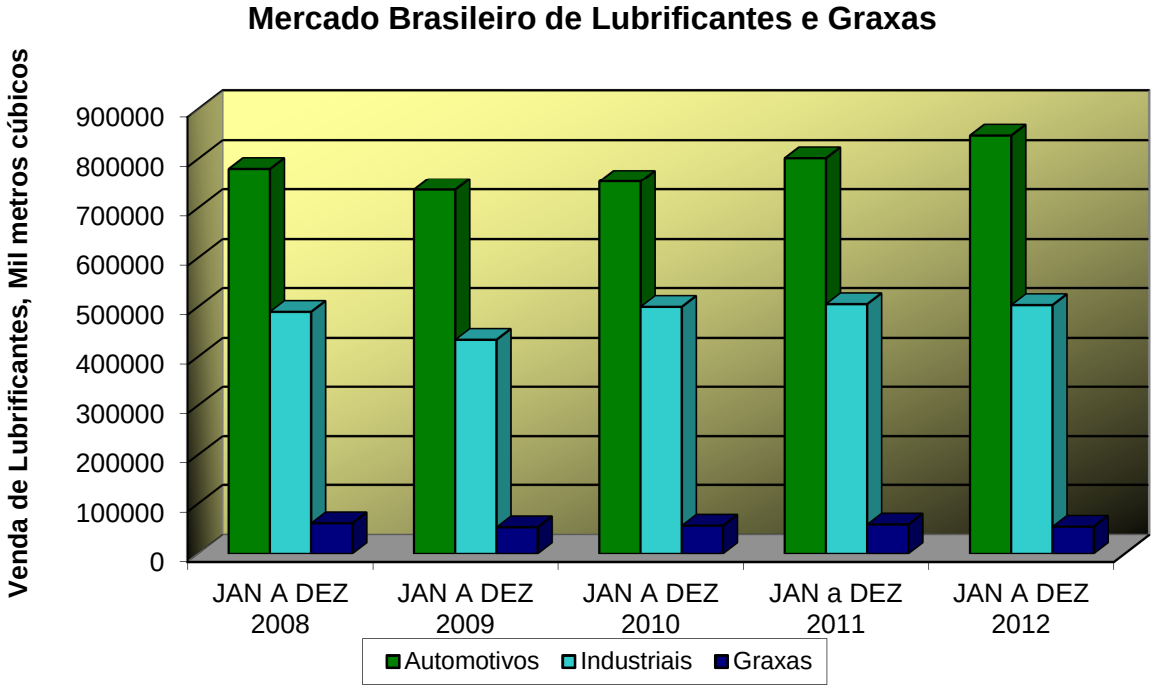


Figura 1 – Mercado Brasileiro de Lubrificantes - adaptado de (Lubes em Foco Nº10, 2009; Lubes em Foco Nº16, 2010; Lubes em Foco Nº22, 2011; Lubes em Foco Nº28, 2012; Lubes em Foco Nº34, 2013)

A pesquisa de mercado mundial realizada pela NLGI (*National Lubricating Grease Institut*e) em 2010 mostra que a produção global de graxas no mundo aumentou 13% em 2010 em relação a 2009, correspondendo a mais de 2,3 bilhões de libras (1,04 milhões de toneladas) (TOCCI, 2011). É importante considerar que este aumento acontece após uma queda em função da crise econômica e pode representar apenas uma recuperação e não necessariamente um crescimento do mercado.

Este total está representado por tipo de espessante da seguinte forma (TOCCI, 2011):

- 10% sabão de cálcio,
- 14% sulfonato de cálcio,

- 75% sabão de lítio (dos quais 23% sabão complexo de lítio).

Os óleos utilizados para esta produção de graxas são, ainda, na maior parte de origem mineral (93%). O uso de sintéticos e semissintéticos corresponde a aproximadamente 3% e os óleos de origem renovável correspondem a menos de 1% da produção mundial de 2010 (TOCCI, 2011).

A formulação de lubrificantes tem sofrido alterações desde 2000, principalmente devido à necessidade de melhorar aspectos de desempenho e compatibilidade com o meio ambiente. Alguns países estabeleceram regulamentações para a classificação e uso de lubrificantes em algumas aplicações. Como exemplos destas regulamentações podem ser citados os selos *Blue Angel* na Alemanha, o *Maple Leaf* no Canadá e o *Green Cross* nos Estados Unidos. Algumas das exigências são o de atendimento a especificações de biodegradabilidade, redução de danos causados a água e solos e redução da emissão de gás carbônico. As graxas lubrificantes estão incluídas na lista de produtos regulamentados e, com isso, é exigido que seus componentes sejam biodegradáveis: desde o espessante até o óleo lubrificante e os aditivos. Neste aspecto, o uso de óleos vegetais na composição de graxas se tornou objeto de diversos estudos (KORFF *et al.*, 2000).

Analisando os dados do mercado brasileiro de lubrificantes e graxas (Figura 1), verifica-se que o mercado de graxas representa cerca de 4% do mercado total de lubrificantes, correspondendo a cerca de 54.078 mil toneladas em 2012.

Considerando-se uma demanda de 0,5% deste mercado em graxas especiais, amigáveis ao meio ambiente, teremos um mercado de cerca de 292 mil toneladas anuais no Brasil. Considerando-se o preço médio destas graxas especiais em torno de R$ 10,85/kg (valor adotado em função de preços pesquisados no mercado), temos como estimativa deste negócio R$ 3,2 bilhões anuais no Brasil, com tendências a crescimento em vista do aumento das exigências de uso deste tipo de produto, especialmente em aplicações *off shore*.

Sendo assim, trata-se de um mercado com potencial crescente e de interesse econômico. Entretanto, as altas temperaturas adotadas na produção de graxas prejudicam as

propriedades dos óleos vegetais e da graxa final produzida como consequência. As alterações de processo estudadas nesta tese mostram que é possível produzir biograxas utilizando temperaturas de processo mais baixas, preservando as propriedades dos óleo vegetais e gerando graxas com propriedades adequadas à lubrificação.

1.1 Objetivo

O objetivo desta tese foi desenvolver um processo de produção de graxas que permitisse o uso de óleos vegetais sem prejuízo de suas propriedades. Além disso, foram estudadas as propriedades reológicas através do estudo de uma metodologia para medir estas propriedades e de sua aplicação nas amostras de biograxas produzidas.

Nesta tese foi utilizado o óleo de soja como substituto para os óleos minerais para compor o que foi denominado como biograxa, em função de sua maior disponibilidade no mercado. Considerando as diferentes características deste óleo quando comparados com os produtos de origem mineral, foram estudadas alterações no processo de produção, especialmente em relação à temperatura máxima do processo. O espessante selecionado foi o sabão simples de lítio por representar a maior parte do mercado de graxas e por ser biodegradável.

Foi avaliada, também, a influência destas alterações nas propriedades da graxa relacionadas à estrutura do espessante. Além dos ensaios tradicionais de caracterização, foram medidas propriedades reológicas, já que a interferência do espessante no escoamento da graxa durante a lubrificação é, com certeza, um aspecto bastante importante a ser analisado.

Como não há, ainda, um procedimento padronizado para a avaliação reológica de graxas, foram comparadas duas metodologias sugeridas na avaliação de graxas de mercado. Uma delas foi considerada mais adequada para a avaliação de graxas e foi adotada na avaliação das biograxas produzidas.

Foram produzidas biograxas de sabão de lítio utilizando o ácido 12-hidróxi-esteárico e o óleo de mamona hidrogenado como fontes de material saponificável. As propriedades destas biograxas foram medidas e os resultados discutidos.

Resumidamente os produtos inéditos desta tese são:

- Processo de produção de biograxas de sabão de lítio e óleo de soja adaptado ao uso de óleos vegetais, com o objetivo de gerar graxas próximas da neutralidade;
- Avaliação de método para medição de propriedades reológicas de graxas,
- Utilização deste método na avaliação das biograxas produzidas e comparação com os ensaios tradicionais de graxas lubrificantes.

1.2 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está organizado em capítulos.

O capítulo 2 apresenta informações sobre a composição dos óleos vegetais, principais aplicações industriais, processo de refino e influência de suas propriedades químicas no uso deles como lubrificantes. São apresentadas, também, algumas alternativas de modificação química destes óleos com o objetivo de melhorar suas propriedades para uso como lubrificante.

O capítulo 3 descreve o que são graxas lubrificantes, sua composição e suas principais propriedades. São destacadas informações sobre a estrutura das graxas de sabão metálico, com mais detalhes sobre as graxas de sabão de lítio, e o processo de produção.

O capítulo 4 apresenta uma breve introdução sobre reologia, reômetros e as principais propriedades reológicas. Contém um item específico sobre o uso de reologia para avaliação de graxas lubrificantes onde é feita uma revisão bibliográfica sobre os estudos já realizados sobre a influência das características reológicas das graxas na lubrificação, redução de atrito e propriedades da estrutura do espessante.

O capítulo 5 apresenta uma revisão bibliográfica sobre biograxas, onde são apresentados estudos sobre novos processos de produção de graxas usando óleos vegetais, influência

dos componentes na biodegradabilidade final da graxa e comparações entre algumas propriedades de graxas biodegradáveis e de graxas com óleos minerais.

O capítulo 6 apresenta os materiais, incluindo matérias-primas utilizadas, descrição do reator e métodos de caracterização adotados. Contém, também, o desenvolvimento e comparação de dois métodos de medição de propriedades reológicas de graxas, sua aplicação em amostras de graxas de mercado e a discussão destes resultados indicando o método considerado mais adequado.

O capítulo 7 contém os processos de produção de biograxas estudados e a discussão dos resultados de caracterização das mesmas, correlacionando-os com as variáveis do processo.

O capítulo 8 apresenta as conclusões do trabalho e sugestões para futuros estudos.

CAPÍTULO 2 Óleos Vegetais

2.1 Aplicações e Processo de Refino

Neste capítulo são apresentadas informações mais detalhadas sobre os óleos de soja e de mamona, que foram os utilizados neste projeto.

Os óleos vegetais apresentam várias aplicações na indústria química. O óleo de mamona, por exemplo, não é recomendado para alimentação devido à presença de ricina, que é tóxica, e de proteínas alergênicas (CASTOR OIL, 2012). Ele possui uma concentração elevada de ácido ricinolêico que possui 18 carbonos, uma insaturação e uma hidroxila. Em função da reatividade desta molécula surgem várias possibilidades de tratamentos químicos e aplicações, conforme apresentado na Tabela 1 (PRYDE, 1979).

Tabela 1 – Processos químicos e aplicações para o óleo de mamona

Processo Químico	Aplicação
Nenhum	Lubrificantes e poliuretano
Sulfatação	Surfactante
Desidratação	Tintas e vernizes
Pirólise	Ácido undecilênico (fungicida, nylon – 11)
Fusão alcalina	Ácido sebácico (plastificantes, poliésteres, poliamidas)
Hidrogenação	Hidroxiestearato de lítio (graxas)

Adaptado de (PRYDE, 1979)

Nota-se que a principal matéria-prima para graxas, cujo espessante é sabão, o hidroxi-estearato de lítio, é um derivado do óleo de mamona.

O óleo de soja também apresenta outras aplicações diferentes da alimentícia, como em tintas e vernizes, resinas e plásticos, ácidos graxos e outras (PRYDE, 1979).

As aplicações como plastificantes e surfactantes são comuns a grande maioria dos óleos vegetais. O uso como resina para tintas é interessante devido a sua adesividade superior, flexibilidade e facilidade de secagem (PRYDE, 1979).

A aplicação como surfactantes inclui a produção de sabões, na qual os óleos vegetais são tradicionais como matéria prima, e outros derivados destes como álcoois sulfatos e alcoxilados e produtos de condensação com dietanolamina (PRYDE, 1979).

Já o uso como plastificantes inclui vários ésteres de ácidos graxos como pelargônico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico (soja), ricinolêico (mamona), azeláico e sebácico. Estes ésteres também possuem aplicação como lubrificantes (PRYDE, 1979).

A pressão para uso de lubrificantes mais amigáveis ao meio ambiente tem sido a principal causa da avaliação de óleos vegetais como alternativas aos óleos básicos lubrificantes minerais. As aplicações onde esta substituição já tem ocorrido com mais frequência são na lubrificação de motosserras, tratamento de metais, equipamentos em indústrias alimentícias, tratores e motores dois tempos (ERHAN *et al.*, 2000) .

Em 2005, apenas 0,1% do mercado global de lubrificantes automotivos e industriais pertenceu a produtos que utilizavam óleos vegetais como componentes e estima-se que mais de 60% do lubrificante usado nos Estados Unidos tenha sido perdido para o meio ambiente (ERHAN *et al.*, 2006). Estes dados mostram o potencial e a necessidade cada vez maior de uso de componentes amigáveis ao meio ambiente.

O uso de óleos vegetais para a produção de combustíveis apresenta uma limitação em relação à disponibilidade e demanda. Em 2009, a produção mundial de óleos vegetais foi cerca de 130 milhões de toneladas, enquanto a demanda de combustíveis para transporte foi de 4 bilhões de toneladas. Entretanto, quando se considera o uso destes óleos para a produção de lubrificantes e químicos, estes representam cerca de 10% de todo o petróleo consumido, viabilizando mais o seu uso, considerando o balanço de demanda e disponibilidade. O refino de óleos vegetais é mais simples e demanda menos energia que o refino de petróleo, porém é importante considerar que alguns destes óleos são utilizados para alimentação, como o óleo de soja, e que óleos vegetais dependem muito

de condições climáticas de cada região, um significativo limitante para sua produção (MENAMIN, 2009).

A primeira etapa do refino de óleos vegetais é a extração do óleo das sementes. Ela requer a aplicação de calor e umidade além de redução de tamanho para, através da aplicação de pressão, retirar-se o óleo nelas contido. Os extratores de parafuso são amplamente utilizados para esta etapa de pressão. Neste processo, cerca de 3 a 5% do óleo fica retido na torta rica em proteína. O desenvolvimento da extração por solvente aumentou a recuperação dos óleos e tornou viável a extração de óleos de sementes como a soja, antes inviáveis pelo método de pressão. As sementes que possuem grande quantidade de óleo necessitam dos dois processos em sequência: extração por prensa e posterior extração com solvente da torta desoleificada (HAMMOND, 2003).

O hexano é o solvente mais utilizado na extração devido à alta solubilidade para gorduras e óleos e pressão de vapor adequada para separação. Por se tratar de produto tóxico, a etapa de recuperação do solvente é extremamente importante. Adotando o refino de óleo de soja como exemplo, as figuras 3 e 4 apresentam um diagrama de blocos com as etapas deste processo (MARTINHO *et al.*, 2008).

A preparação das sementes para a extração com solvente consiste na moagem, cozimento e secagem para que seu tamanho seja reduzido e estejam preparadas para ruptura e liberação do óleo de seu interior. Logo após, elas são submetidas à extração com solvente através de um extrator contracorrente que lava o óleo dos flocos. Estes, após a extração, são aquecidos para a remoção do solvente e posteriormente podem ser utilizados como componente de ração animal. Já a mistura de óleo com solvente segue para a etapa de separação do óleo, onde este é concentrado em evaporadores de múltiplo efeito e o solvente segue para recuperação (MARTINHO *et al.*, 2008;HAMMOND, 2003).

A recuperação do solvente é a etapa que exige o maior investimento de todo o processo e a energia necessária para sua operação é significativamente superior à do processo de prensas-parafuso. Sendo assim, o custo adicional de produção por extração com solvente deve ser compensado pela maior produção de óleo (HAMMOND, 2003).

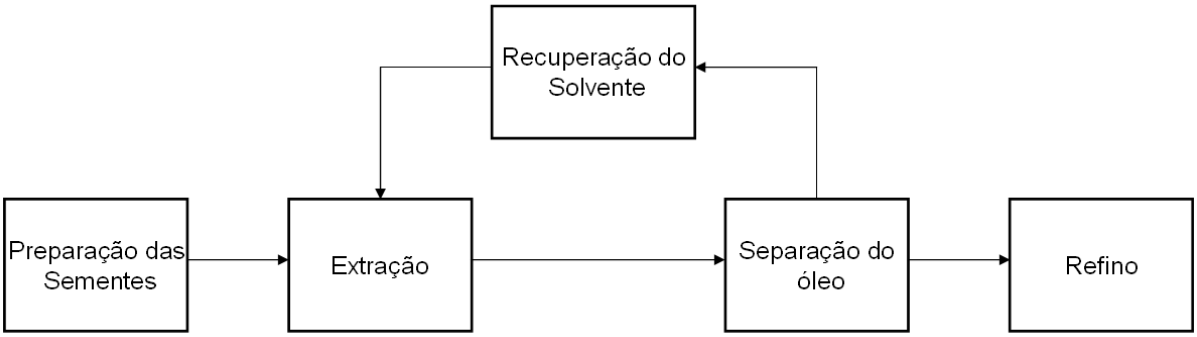


Figura 2 - Refino do óleo de Soja – Extração (adaptado da fonte (MARTINHO *et al.*, 2008))

O óleo concentrado sofre ainda uma etapa chamada de refino que consiste em alguns processos para a retirada de outros componentes como ácidos graxos livres, fosfatídeos, impurezas, clareamento e remoção de voláteis. Neste refino são feitas as seguintes etapas: degomagem, neutralização, clareamento e desodorização (MARTINHO *et al.*, 2008;HAMMOND, 2003).

A degomagem com água é necessária no processamento de óleos ricos em fosfolipídeos, como o óleo de soja, porque estes componentes precipitam durante a armazenagem e prejudicam seu uso e manuseio (HAMMOND, 2003).

A neutralização com álcalis é necessária para retirar os ácidos graxos livres presentes em todos os óleos vegetais. Esta reação é realizada com intensa agitação obtida através de centrífugas, que também separam a mistura de sabões formados, que são pouco solúveis no óleo. Esta mistura contém um pouco de óleo neutro devido à emulsão que se forma pela característica do próprio sabão. Esta retenção deve ser minimizada porque representa perdas no final do processo. O produto neutralizado é lavado com água para a retirada do sabão formado (HAMMOND, 2003).

Antes da etapa de clareamento, o óleo neutralizado é seco. Depois usa-se argila ativada para remover traços de metais, pigmentos e sabão residual, o que é importante para a preservação do óleo durante armazenagem. A argila é separada por filtração e retém cerca de 30% de óleo. A adoção de processo de clareamento em contracorrente ou cocorrente reduz a quantidade de argila necessária e reduz a perda de óleo devido a esta retenção (HAMMOND, 2003).

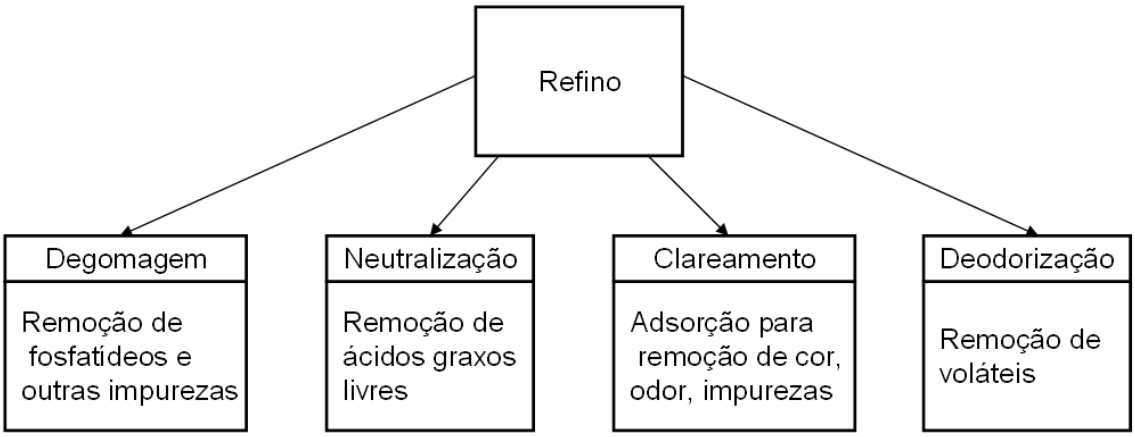


Figura 3 - Detalhes do refino de óleo de soja após a extração (adaptado da fonte (MARTINHO *et al.*, 2008))

A etapa de desodorização consiste na retirada de compostos voláteis do óleo clarificado através da passagem de vapor d'água pelo óleo em torno de 200 e 220°C e pressão de 4 a 10 mbar. Por ser um processo dependente de contato, a área de interface entre vapor e óleo é vital para sua eficiência (HAMMOND, 2003).

O processo de refino dos óleos vegetais não se modifica em função da aplicação que será dada ao produto final.

2.2 Características dos Óleos Vegetais como Lubrificantes

Os óleos básicos são responsáveis por cerca de 80% da composição de um óleo lubrificante acabado, logo, suas propriedades são fundamentais para a qualidade do produto, incluindo sua biodegradabilidade (ERHAN *et al.*, 2000).

Considerando as características importantes de um lubrificante, o óleo básico pode ser considerado o principal responsável por algumas propriedades como: resistência à oxidação, estabilidade hidrolítica, tendência à formação de depósitos, viscometria e propriedades a baixas temperaturas. Já outras, como capacidade de proteção contra corrosão e desgaste, acidez, teor de cinzas, espuma são provenientes dos aditivos selecionados para a sua composição (ERHAN *et al.*, 2000).

Os óleos vegetais apresentam desempenho superior aos minerais em volatilidade, biodegradabilidade, índice de viscosidade e lubricidade. Além disso, eles provêm de fonte renovável, apresentam baixa toxicidade aquática e não se acumulam no meio ambiente (RUDNICK, 2005). Entretanto, a resistência à oxidação, estabilidade hidrolítica, compatibilidade com selos e desempenho a baixas temperaturas são os maiores limitadores de seu uso (ERHAN *et al.*, 2000).

Eles são compostos por moléculas de glicerol com três cadeias de ácidos graxos ligadas aos grupos hidroxila através de ligações do tipo éster, conforme ilustrado na Figura 4.

Esta estrutura resulta em propriedades desejáveis para um lubrificante. A longa cadeia polar dos ácidos graxos interage fortemente com superfícies metálicas, reduzindo atrito e desgaste. As interações intermoleculares são fortes e resilientes a mudanças de temperatura, resultando em maior estabilidade da viscosidade (alto índice de viscosidade) (FOX, 2007).

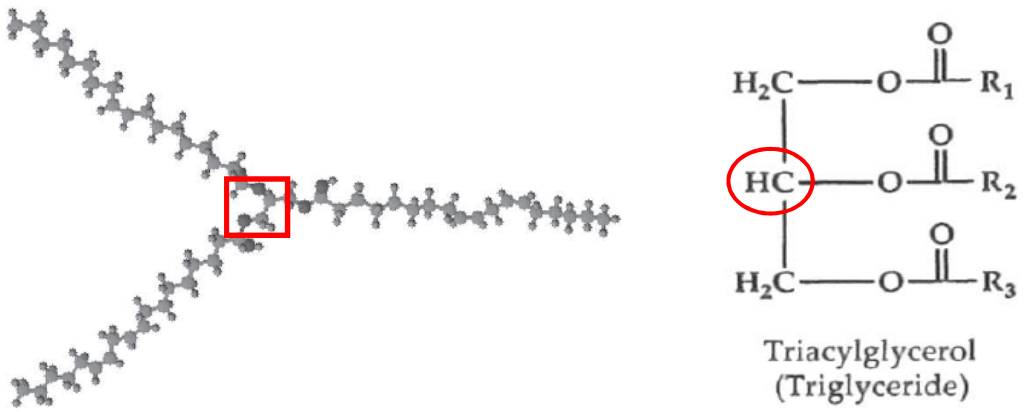


Figura 4 - Estrutura do triglicerídeo (FOX *et al.*, 2007; BOOSER, 1997)

Quando as três hidroxilas do glicerol formam ésteres com ácido graxos, o composto resultante recebe a denominação de triacilglicerol. Quando apenas duas ou uma hidroxilas estão ligadas, chama-se diacilglicerol e monoacilglicerol, respectivamente. Nos óleos vegetais cerca de 98% de sua composição é de triacilgliceróis (RUDNICK, 2005).

A ligação éster é polar o suficiente para que cadeias de ácidos graxos curtas apresentem solubilidade em água. À medida que o número de carbonos na cadeia aumenta, esta solubilidade diminui, afetando, também, a biodegradabilidade (RUDNICK, 2005).

A biodegradabilidade de lubrificante é, em geral, avaliada pela norma CEC-L-33-A-94. Óleos vegetais são tipicamente 99% biodegradáveis. Este valor é reduzido para 90 a 98% de biodegradabilidade após mistura com aditivos para obter o lubrificante acabado. Em comparação, os óleos minerais apresentam resultados em torno de 20% neste teste (RUDNICK, 2005).

As duplas ligações presentes nas cadeias de ácidos graxos são sítios ativos para várias reações químicas como a oxidação. Além disso, há a susceptibilidade à hidrólise da ligação éster e a forte interação molecular, que resulta em propriedades ruins a baixa temperatura (FOX *et al.*, 2007).

Na Tabela 2 é apresentada a composição de alguns óleos vegetais de acordo com os ácidos graxos e algumas propriedades importantes para a aplicação como lubrificantes (FOX *et al.*, 2007).

A estabilidade química dos óleos vegetais está diretamente ligada às poli-insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Através do índice de iodo identificam-se a presença e quantidade destas insaturações. Quanto maior o índice de iodo, maior a quantidade de insaturações do óleo vegetal e menor é sua resistência ao envelhecimento (FLOREA *et al.*, 2003).

Quanto maior o número de insaturações, maior a facilidade com que ocorre a reação de oxidação. Por este motivo, óleos com maior a concentração de ácidos monoinsaturados, como o olêico, iniciam oxidação em temperaturas mais elevadas, enquanto óleos com ácidos poli-insaturados, como o linolêico, iniciam sua degradação à temperatura ambiente (FOX *et al.*, 2007).

Os resultados obtidos nesta tese com óleo de soja podem ser melhores se este for substituído pelo óleo de alma, por exemplo, que apresenta menor concentração de ácidos poli-insaturados.

Tabela 2 - Composição de óleos vegetais de acordo com os ácidos graxos e algumas propriedades

Ácido Graxo	**Palma**	**Soja**	**Girassol**	**Girassol com alto teor de oléico**	**Mamona**
C 14:0 mirístico	1,5	-	-	-	-
C 16:0 palmítico	43	11	6	2,5	8
C 16:1 palmitolêico	-	Traços	-	Traços	-
C 18:0 esteárico	5	4,5	3	2	4
C 18:1 olêico	40	23	17	89,5	-
C 18:2 linolêico	10	55	74	6	-
C 18:3 linolênico	-	Traços	6	-	-
C 18:1 12-OH ricinolêico	-	-	-	-	86
C 20:0	0,5	-	Traços	-	-
C 20:1	-	-	-	-	-
C 22:0	-	0,5	-	Traços	-
Viscosidade Cinemática , cSt 40°C	40	31	33	41	252
Viscosidade Cinemática , cSt 100°C	8,3	7,4	8,3	8,8	20
Índice de Viscosidade	190	218	242	202	90
Ponto de Fluidez,°C	-	-9	-15	-12	-24

Obs.: ácido ricinolêico C 18:1 12-OH apresenta também uma hidroxila no carbono 12
C x:y – x= n° de carbonos do ácido graxo e y= n° de duplas presentes na cadeia do ácido graxo
Adaptado de (FOX *et al.*, 2007)

A oxidação de óleos vegetais pode ser descrita em duas etapas. A primeira envolve a formação de radicais livres de hidroperóxidos na parte de ácidos graxos da molécula. A segunda etapa ocorre quando há concentração suficiente de hidroperóxidos, e consiste na decomposição para formar álcoois, aldeídos e cetonas junto com compostos voláteis (RUDNICK, 2005).

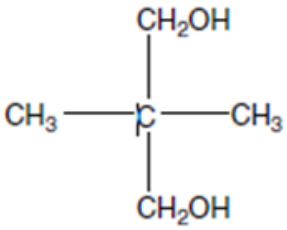
Além da reação de oxidação, a hidrólise da ligação éster ocorre simultaneamente, liberando ácidos graxos. Avaliando a influência destes componentes no processo de

lubrificação, verificam-se que as propriedades antidesgaste melhoram, especialmente em relação à lubrificação limítrofe, quando o filme de lubrificante não é suficiente para manter as superfícies metálicas em movimento completamente separadas. Entretanto, sua presença reduz ainda mais a resistência à oxidação de lubrificantes a base de óleos vegetais (FOX *et al.*, 2007).

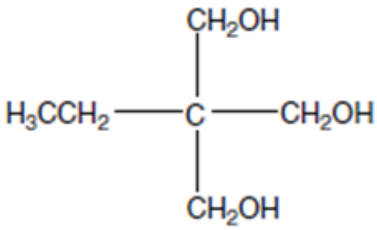
Existem algumas opções para melhorar esta propriedade nestes lubrificantes. É possível selecionar ou modificar geneticamente as sementes de forma a se produzir um óleo vegetal com menor teor de ácidos graxos poli-insaturados, pode-se alterar quimicamente estes ácidos através de reações químicas de interesterificação, hidrogenação ou epoxidação e, por fim, pode-se adicionar antioxidantes à formulação (FOX *et al.*, 2007).

A hidrogenação completa destas insaturações reduz a sensibilidade dos óleos vegetais à hidrólise e à oxidação. Entretanto, o excesso de ácidos graxos saturados prejudica muito as propriedades a baixa temperatura, especialmente as relacionadas a escoamento (FLOREA *et al.*, 2003). Uma possibilidade é realizar a hidrogenação parcial das duplas ligações, equilibrando o ganho na resistência à oxidação com a perda de propriedades a baixa temperatura. Esta alternativa, entretanto, requer uso de catalisadores bastante específicos e caros e ainda não se mostrou eficiente o suficiente para ser viável economicamente (RUDNICK, 2005).

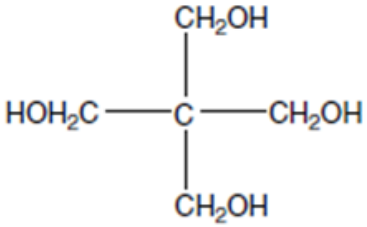
A transesterificação com álcoois com maior número de carbonos pode melhorar algumas propriedades do óleo vegetal. O hidrogênio ligado ao carbono na posição β da molécula de glicerina possui baixa estabilidade, tornando a ligação éster mais suscetível à eliminação. Desta forma, a transesterificação com álcoois que não possuam este hidrogênio, como neopentilglicol, trimetilol propano e pentaeritritol (ver Figura 5), pode ser uma solução para aumentar a estabilidade química do produto (RUDNICK, 2005).



Neo pentil glicol



Tri metilol propano



Pentaeritritol

Figura 5 – Exemplos de polióis para serem usados em transesterificação

A maior parte dos ésteres de álcoois de maior massa molar é preparada em duas etapas, na qual a primeira consiste da hidrólise do óleo vegetal gerando os ácidos graxos livres. O processo mais comum e com alto rendimento é a hidrólise com vapor d'água em fluxo contracorrente, onde a glicerina é extraída continuamente pela água (RUDNICK, 2005).

A resistência à hidrólise depende do tipo de álcool do éster, da extensão das ramificações na cadeia do ácido graxo, da geometria da molécula, dos aditivos utilizados e das condições de operação. Ácidos graxos lineares tendem a ser mais suscetíveis à hidrólise. Outros fatores influenciam esta propriedade como a acidez residual do produto e o teor de compostos residuais, que devem ser mínimos, e o grau de esterificação, que deve ser máximo (RUDNICK, 2005).

Uma outra alternativa para melhorar as propriedades dos óleos vegetais é a epoxidação. Os reagentes mais comuns são perácidos como ácido perfórmico e o ácido peracético que resultam na formação de anéis de oxiranos nas duplas ligações, conforme demonstrado na Figura 6.

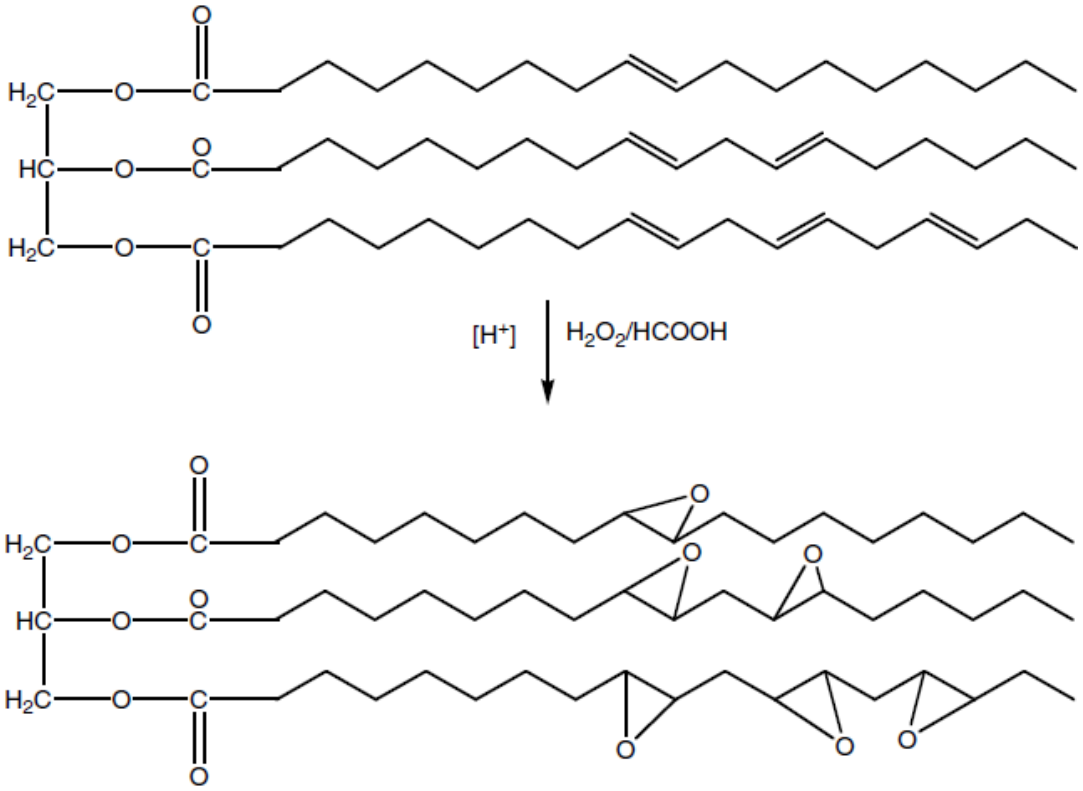


Figura 6– Esquema da reação de epoxidação – adaptado de (RUDNICK, 2005)

Os óleos vegetais epoxidados apresentam desempenho superior no que se refere à estabilidade térmica e oxidativa, permitindo seu uso em aplicações com temperaturas elevadas (RUDNICK, 2005).

Os estolídeos são um grupo de compostos interessantes a ser considerado. Eles são formados a partir da reação de insaturações de ácidos graxos insaturados com a carboxila de outro ácido graxo, conforme demonstrado na Figura 7. Como resultado, obtêm-se produtos com índice de viscosidade mais elevado, maior resistência à oxidação e melhores propriedades a baixa temperatura. Quanto mais extensa a oligomerização, maior a viscosidade do óleo e também o ponto de fluidez (RUDNICK, 2005).

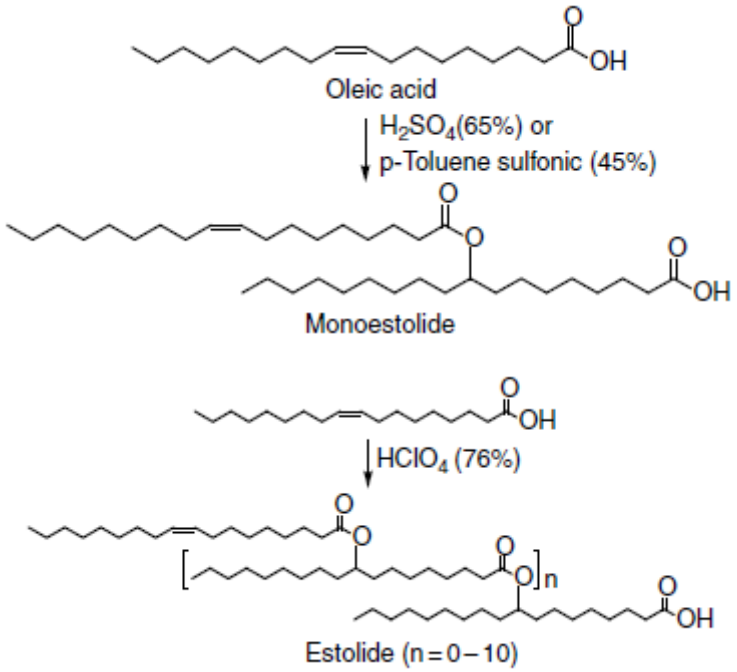


Figura 7 – Esquema de formação de estolídeos - – adaptado de (RUDNICK, 2005)

As alternativas apresentadas podem melhorar as propriedades dos óleos vegetais, mas, infelizmente, afetam, também, sua biodegradabilidade. Por exemplo, cadeias ramificadas, cadeias lineares longas e ligações éster estericamente impedidas resultam em maior estabilidade hidrolítica, mas dificultam a biodegradabilidade (RUDNICK, 2005).

Os óleos vegetais não podem ser usados em qualquer aplicação como lubrificantes. A faixa de temperatura recomendada para uso de óleos vegetais como lubrificantes varia de -40°C até no máximo 120°C. É fundamental identificar os pontos de convergência entre suas propriedades e as necessidades do equipamento a ser lubrificado. Além disto, é importante destacar que não há produção de óleo vegetal suficiente globalmente que permita o uso generalizado destes óleos como lubrificantes (RUDNICK, 2005).

O processo e as formulações desenvolvidos neste trabalho para podem ser utilizados tanto com óleos vegetais *in natura* como com os modificados.

CAPÍTULO 3 Graxas Lubrificantes

3.1 Definição e Composição

A definição de graxas lubrificantes se alterou ao longo do tempo. Inicialmente a definição usada era de uma combinação sólida ou semisólida de um produto de petróleo e um sabão ou mistura de sabões, contendo ou não aditivos sólidos adequados para certos tipos de lubrificação. Com a evolução dos tipos de graxa existentes, a definição mais completa seria um lubrificante sólido ou semifluido consistindo de um agente espessante e um líquido lubrificante, podendo conter outros ingredientes para adicionar propriedades especiais (BONER, 1954).

A função do espessante nas graxas é mantê-la em contato com a superfície em movimento e não vazar em função de gravidade ou força centrífuga ou ser expulsa sob pressão. O maior desafio é obter uma estrutura que se mantenha sob cisalhamento e sob as temperaturas presentes na aplicação, ao mesmo tempo em que esta precisa fluir para os rolamentos e através dos aplicadores de graxa e sem exigir mais energia para que as peças do equipamento se movam (BONER, 1954).

As graxas apresentam algumas vantagens em relação os lubrificantes líquidos, tais como (BONER, 1954; DRESEL, 1994):

- funcionam como agente de selagem impedindo a entrada de contaminantes;
- exigem selos mais simples e baratos para os equipamentos;
- mantêm lubrificação mesmo com o equipamento parado por longos períodos impedindo corrosão;
- em alguns casos podem reduzir o ruído de alguns equipamentos e lubrificar melhor na presença de água sem que ocorra corrosão;
- apresentam coeficientes de fricção menores e são mais adesivas;
- se desempenham bem na presença de água.

Além da função de selagem, é esperado da graxa que atenda a outros requisitos importantes como (BONER, 1976):

- proteger as partes lubrificadas contra corrosão,

- resistir a vazamentos,
- apresentar estrutura de espessante estável que não sofra alterações durante o uso,
- ser compatível com os elastômeros do equipamentos,
- tolerar alguma contaminação sem prejuízo de suas propriedades.

A grande vantagem do uso de graxas é o fato de não serem necessários bombas, reservatório, resfriadores e filtros para sua aplicação, mas, em contrapartida, a função de retirada de calor das partes em movimento fica muito prejudicada (BONER, 1976).

A distribuição dos principais componentes de uma graxa na sua composição está demonstrada na Figura 8.

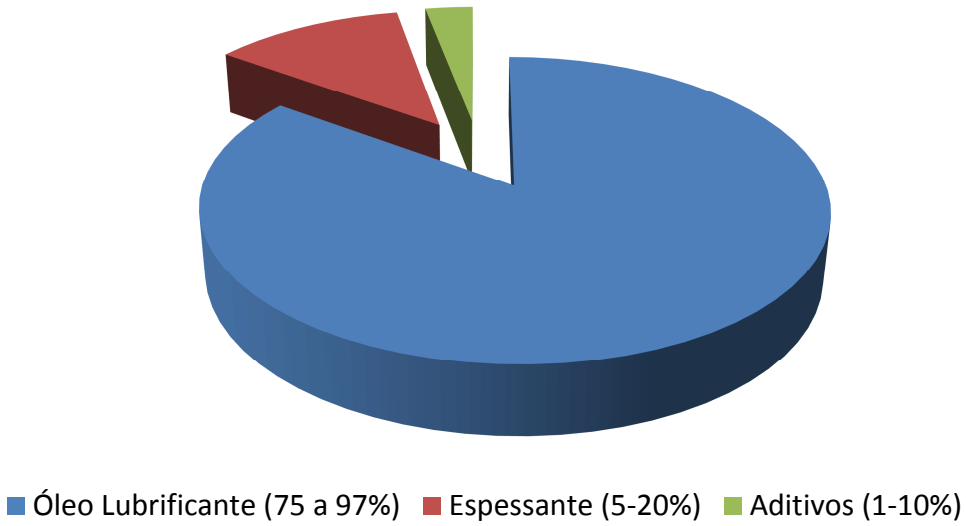


Figura 8 – Composição média de uma graxa (FLOREA *et al.*, 2003)

Existem vários tipos de espessantes e de óleos lubrificantes e a sua combinação determina algumas propriedades finais da graxa que as tornam mais adequadas para algumas aplicações, conforme demonstrado na Tabela 3. Na primeira coluna, os metais se referem a graxas de sabão dos metais citados. Neste projeto foi selecionado o sabão de lítio como espessante por ser o mais utilizado na produção de graxas e por atender às necessidades da maior parte das aplicações. Além disto, este espessante compõe muitas graxas disponíveis no mercado que atendem a requisitos de biodegradabilidade.

Os principais aditivos utilizados em graxas são citados na Tabela 4, incluindo suas funções e alguns exemplos de compostos.

Tabela 3 – Tipos de Espessante, Propriedades e Aplicações

ESPESSANTE	Faixa de temperatura de serviço, ºC		Ponto de Gota , ºC	Resistência à Água	Aplicações Preferenciais
	Óleo mineral	Óleo sintético			
Alumínio	-20 a 70	-	120	Boa	Engrenagens, válvulas
Cálcio	-30 a 50	-	100	Muito boa	Selos tipo labirinto sob impacto de água
Lítio	-35 a 120	-60 a 160	170 / 200	Boa	Rolamentos
Sódio	-30 a 100	-	150 / 170	Insatisfatória	Engrenagens
Complexo Alumínio	-30 a 140	-60 a 160	> 230	Boa	Rolamentos e mancais planos, engrenagens pequenas
Complexo Bário	-25 a 140	-60 a 160	> 220	Muito boa	Rolamentos e mancais planos
Complexo Cálcio	-30 a 140	-60 a 160	> 190	Muito boa	Rolamentos, selos (alta velocidade), correntes
Complexo Lítio	-40 a 140	-60 a 160	> 220	Boa	Rolamentos , acoplamentos
Complexo Sódio	-30 a 140	-60 a 160	> 220	Satisfatória	Rolamentos (sujeitos a vibração)
Bentonita	-40 a 140	-60 a 180	Não há	Boa	Válvula, engrenagens
Poliuréia	-30 a 160	-40 a 180	Não há	Boa	Rolamentos (selados que não precisam de relubrificação ao longo da vida útil)
PTFE	-	-40 a 260	250	Boa	Rolamentos sujeitos a ambientes agressivos

Adaptado de (BLOCH, 2000)

Tabela 4- Aditivos utilizados em Graxas Lubrificantes

Tipo de Aditivo	Função	Exemplo de compostos
Antioxidante	Retardar a oxidação durante operação ou estocagem	Aminas orgânicas, compostos fenólicos ou com enxofre
Anticorrosivos	Retardar corrosão de metais	Sulfonatos,fosfatos
Antidesgaste	Retardar desgaste em condições normais de operação	Ditiofosfato de zinco, tricresil fosfato
Agentes de Extrema pressão	Retardar desgaste em condições severas, alta pressão de carga	Compostos orgânicos contendo fósforo e enxofre

Adaptado de (BONER, 1976)

Os tipos de espessante, os óleos básicos e os aditivos interferem nas principais propriedades das graxas e seu uso de forma adequada permite obter produtos com a melhor relação de custo e benefício.

3.2 Propriedades das Graxas

As principais propriedades das graxas lubrificantes são medidas e padronizadas por métodos ASTM (*American Society for Testing and Materials*), conforme descrito a seguir (BONER, 1976; ASTM International, 2013):

- Penetração – mede o quanto um material plástico, como as graxas, resiste à deformação provocada pela queda de um cone metálico padronizado segundo o ASTM D 217;
- Ponto de Gota – é a temperatura na qual uma gota do material cai de um orifício em condições padronizadas pelo ASTM D 566;
- Estabilidade ao cisalhamento – mede a variação de penetração de uma graxa após sofrer cisalhamento sob condições padronizadas pelo ASTM D 1831;
- Estabilidade mecânica – mede a variação de penetração de uma graxa após ser submetida a trabalho num trabalhador de graxa padronizado pelo ASTM D 217 (adota-se, em geral, o trabalho 10.000 vezes).

A penetração trabalhada 60 vezes é também chamada de consistência da graxa e utilizada para classificá-la de acordo com a classificação criada pela NLGI (*National Lubricating Grease Institute*) conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Graus de Consistência da NLGI (NOLAN, 2003).

Grau NLGI	Faixa de penetração trabalhada 60 vezes, mm/10
000	445 a 475
00	400 a 430
0	355 a 385
1	310 a 340
2	265 a 295
3	220 a 250
4	175 a 205
5	130 a 160
6	85 a 115

Trabalhar a graxa significa forçá-la passar por uma placa perfurada que sobe e desce em um dispositivo chamado de trabalhador de graxa mostrado na Figura 9. A tampa com a placa é acoplada à cuba onde a amostra de graxa está contida. No trabalhador, um motor força a placa perfurada para cima e para baixo.

A estabilidade mecânica e ao cisalhamento são propriedades relacionadas à resistência e à qualidade da estrutura do espessante da graxa. Elas estão diretamente relacionadas ao processo de produção e à qualidade das matérias-primas utilizadas. Estes ensaios são os principais utilizados neste projeto.

O ponto de gota está relacionado com a temperatura na qual a estrutura do espessante se desfaz a ponto do produto fluir por um orifício padronizado. Muitas vezes esta propriedade é utilizada para definir a temperatura máxima de uso de uma graxa.

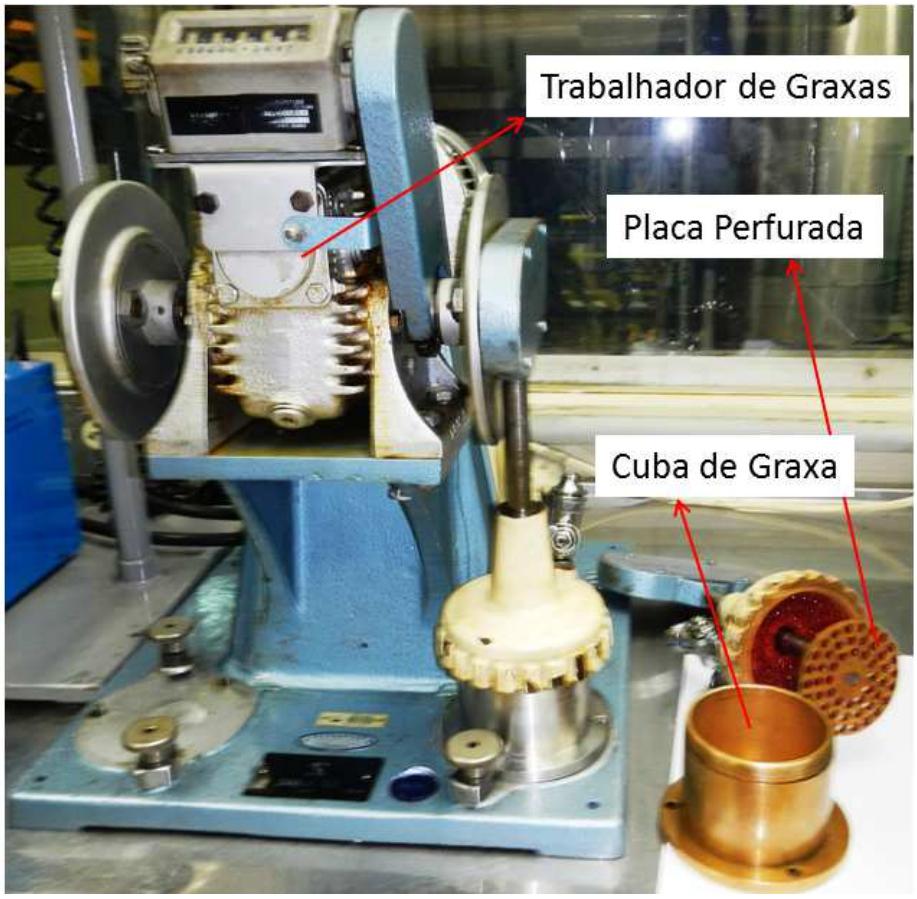


Figura 9 – Trabalhador de Graxa e Placa Perfurada

Além destas propriedades, existem várias outras citadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Ensaios Adicionais utilizados para Caracterização de Graxas

Ensaio	Método ASTM
Estabilidade à oxidação - Método vaso de pressão	D 942
Análise de Graxas	D 128
Separação de óleo durante a estocagem	D 1742
Propriedades de proteção contra corrosão	D 1743
Propriedades de proteção contra corrosão em condições dinâmicas - EMCOR	D 6138
Característica de lavagem por água	D 1264
Resistência a *Spray* de água	D 4049
Corrosividade ao cobre	D 4048

Adaptado de (ASTM International, 2013)

3.3 Estrutura das Graxas de Sabão Metálico

Os dois principais componentes da graxa, o espessante e o lubrificante são insolúveis uma na outra e a parte sólida é capaz de se manter dispersa na parte fluida (BONER, 1976).

Nem todos os sabões são adequados para a produção de graxa. Os de cálcio, lítio e alumínio são mais adequados, enquanto os de zinco e chumbo apresentam pouca habilidade de espessar óleos lubrificantes. Existem, também, graxas de sabões mistos. Em alguns casos, além de simplesmente ajudar a espessar o óleo, estes outros sabões podem ter outras funções, como por exemplo, usar sabão de sódio, que cristaliza a temperatura ambiente, em uma mistura para induzir a cristalização de outro sabão. (BONER, 1954).

A estrutura geral da fase sabão das graxas é constituída de cristalitos que tomam a forma de fibras, mas não é claramente explicado porque uma pequena quantidade de sólido consegue imobilizar um grande volume de óleo. A complexa rede formada pelas fibras encapsula o óleo através de forças de interação, da sorção direta do óleo pela polaridade da molécula de sabão e pela penetração do óleo nos entrelaces das fibras. A retenção do óleo nesta estrutura se deve à atração entre as fibras intercaladas por várias camadas de moléculas do óleo e não pelo inchamento das fibras. (COURONNÉ *et al.*, 2000; ADHVARYU *et al.*, 2005) .

O crescimento de fibras em uma rede de sabão é resultado da fusão e solidificação de fibras curtas adjuntas. Este fenômeno é controlado pelo processo de produção. Quanto menor o comprimento das fibras, maior é a tendência de se obter uma graxa menos consistente e mais macia (ADHVARYU *et al.*, 2005; BONER, 1954).

O formato das fibras depende da composição do sabão, do óleo lubrificante empregado e do processo. O ideal é haver um balanço entre fibras longas e finas, que resistem mais ao cisalhamento, e fibras curtas, que retêm mais óleo (BONER, 1954).

A quebra da estrutura de fibras de uma graxa ocorre quando as fibras não resistem à flexão contínua. O ideal é que a tensão das fibras seja maior que o estresse encontrado na aplicação (BONER, 1954).

A estrutura da graxa é fundamental na resistência a maiores deformações: com o aumento do comprimento das fibras, a fibra longa pode fazer mais contato com fibras próximas do que uma fibra curta, gerando uma rede mais resistente. Quando a fibra quebra em situação de extremo cisalhamento gerando fibras curtas, a consistência da graxa diminui, mas quando ela se divide em fibras mais finas, a consistência da graxa aumenta (ADHVARYU *et al.*, 2005).

Comparando as imagens de fibras de uma graxa de sabão de lítio antes e após estar sujeita a testes de rolamentos, nota-se que as fibras foram totalmente rompidas reduzindo seu tamanho para menos de 700 Angstrons, conforme a Figura 10. Verifica-se que ocorreu ruptura das fibras por cisalhamento, com consequente perda de consistência da graxa. Existem casos em que, após o trabalho mecânico as fibras de graxa se alongam ao invés de romperem (ver Figura 11). Esta diferença de comportamento depende do sabão e das condições do processo de produção, especialmente da etapa de crescimento das fibras. (BONER, 1954).

Figura 10- Fibras de sabão de lítio antes e após submetidas a testes de rolamentos Adaptado de (BONER, 1954)

Figura 11- Fibras de sabão de sódio antes e após submetidas a trabalho mecânico Adaptado de (BONER, 1954)

Na maioria dos casos, após uma graxa ser submetida a trabalho ou cisalhamento, ela se torna mais macia. Este amaciamento pode ser provocado por quebra das fibras em fragmentos menores ou quebra das ligações entre as fibras ou as fibras sofrem uma reorientação. Assim que o trabalho ou cisalhamento cessam, a estrutura se refaz, mostrando um comportamento tixotrópico. Esta característica pode recuperar a consistência da graxa até valores inferiores, semelhantes ou até mesmo superiores aos da graxa original. Tudo depende da estrutura do sabão, do tipo de sabão, do tipo de óleo lubrificante e do processo de produção (BONER, 1954).

Com o aumento de temperatura, o sabão se torna mais macio e a viscosidade do óleo cai até o ponto em que a rede de fibras de sabão se desfaz e passa-se a ter uma solução de sabão em óleo. Esta temperatura é próxima ao ponto de gota na maioria dos casos. O aumento de temperatura interfere na tixotropia, prejudicando o seu efeito. Desta forma, além do trabalho mecânico ao qual a graxa será submetida na aplicação, a temperatura de operação também é importante para o seu desempenho: o ponto de gota pode ser uma boa referência neste caso (BONER, 1954).

Uma graxa é considerada de boa qualidade quando ela apresenta um elevado ponto de gota, uma boa estabilidade mecânica, ou seja, uma pequena diferença entre a penetração trabalhada 10.000 vezes e a trabalhada 60 vezes, e uma boa estabilidade ao cisalhamento, ou seja, pequena diferença de penetração após e antes do cisalhamento no teste de rolo. Estas três propriedades estão relacionadas

à estrutura da graxa e, consequentemente, ao tipo de sabão e ao processo de produção.

3.4 Processo de Produção

A produção de graxas à base de sabão metálico em batelada consiste das seguintes etapas (BONER, 1976):

- Dispersão do material necessário à saponificação em uma porção de óleo;
- Adição do agente de saponificação (em geral hidróxido do metal do sabão) frequentemente dissolvido ou suspenso em água;
- Aquecimento para promover a saponificação;
- Desidratação do meio para retirar a água;
- Aquecimento adicional para completar a dispersão do sabão (normalmente em uma quantidade de óleo inferior ao total previsto para a graxa);
- Cristalização do sabão fundido;
- Resfriamento, em geral com adição de óleo;
- Introdução dos aditivos;
- Homogeneização e moagem.

Estas etapas são típicas de graxas com lubrificantes minerais. Quando a parte líquida é composta por ésteres, normalmente estes não toleram compostos alcalinos livres. Neste caso, o uso de sabão pré-formado pode ser mais adequado, já que se inicia o processo com a etapa de dispersão do sabão em parte do óleo (BONER, 1976).

Em geral se utilizam vasos pressurizados para a saponificação devido à rapidez e à uniformidade da reação. O aquecimento pode ser obtido através de vapor (superaquecido ou não, dependendo da temperatura máxima necessária) ou de fluidos térmicos. O tempo de residência da etapa de saponificação varia de 30 minutos a uma hora, enquanto a etapa de resfriamento é bem mais lenta. Sendo assim, pode-se transferir o concentrado de sabão para outro vaso para esta etapa. Este não precisa ser pressurizado (BONER, 1976).

Os agitadores são em geral duplos e funcionam em rotações contrárias. É necessário que este disponha de um raspador para homogeneizar o material retido próximo às paredes em função da viscosidade elevada da graxa nas diferentes etapas. Os motores devem ser potentes o suficiente para atingir a rotação desejada (Figura 12) (BONER, 1976).

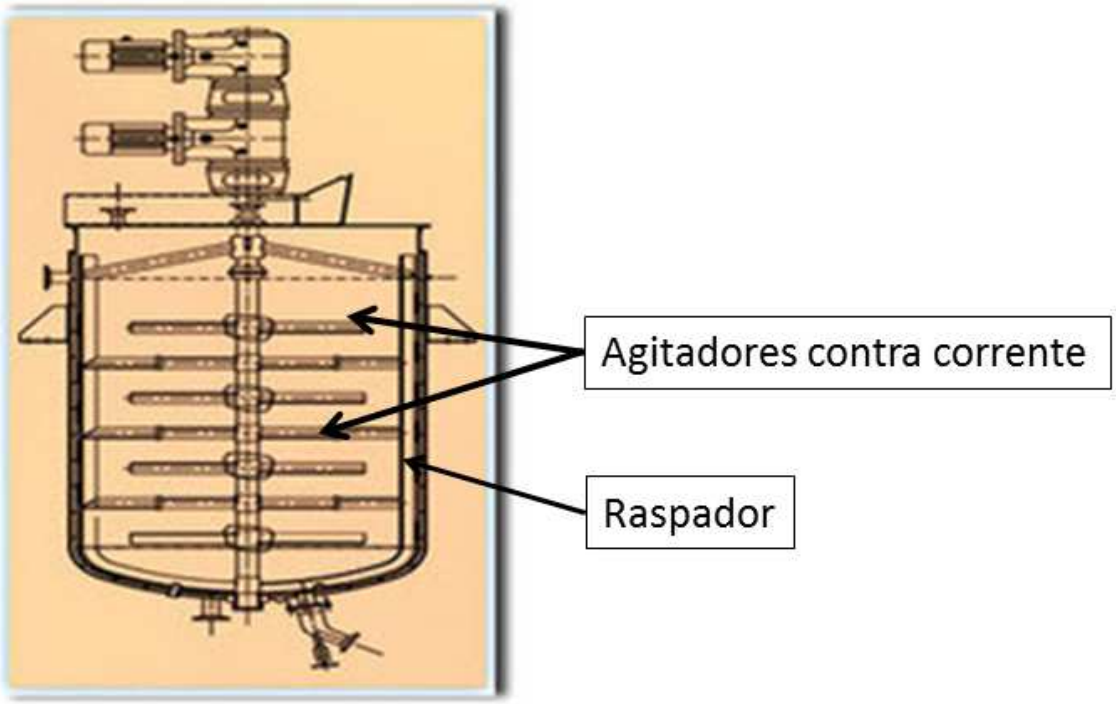


Figura 12 – Exemplo de um vaso pressurizado para a produção de graxas
Adaptado de (Punja Eletrokem Engineering Limited, 2013)

Avaliando a evolução de uma graxa durante seu processo de produção, verifica-se a importância de se elevar a temperatura até 180°C, no caso de graxas de 12 hidróxi-estearato de lítio, para que se inicie a transição para a fase cera e se complete a desidratação. Uma compacta microestrutura de fibras é percebida após se manter a mistura de sabão e óleo por 60 minutos a 180°C, não sendo necessário fundir o sabão para que a cristalização ocorra (MANSOT *et al.*, 1989). Entretanto, é importante manter um equilíbrio entre o tamanho da fibra e sua superfície específica. Por isto a moagem é fundamental, porque reduz o tamanho das fibras, aumentando a superfície específica e, consequentemente, as interações entre partículas e entre

espessante e óleo. Estes fenômenos foram comprovados por análise de calorimetria, microscopia eletrônica e propriedades reológicas (DELGADO, 2005). A orientação das fibras de sabão nas graxas é aperfeiçoada pelo processo de moagem (BONER, 1954).

A fase do espessante em uma graxa de sabão consiste de cristalitos em forma de fibras, ramificações ou discos ovalados que formam uma rede complexa que retém o óleo e sua dureza e consistência são fundamentais para as propriedades finais da graxa (DELGADO *et al.*, 2005).

Quando a taxa de resfriamento na fase final do processo é muito alta, o comprimento das fibras é menor, reduzindo a razão entre comprimento e largura da fibra. Mesmo assim, a homogeneização final, correspondendo à moagem em um processo industrial, se mostrou ser mais relevante na qualidade da estrutura (fibras mais curtas, maior superfície específica, maior interação e maior consistência) que o perfil de resfriamento (FRANCO *et al.*, 2005).

CAPÍTULO 4 Reologia

4.1 Princípios de Reologia

A reologia descreve o comportamento de um corpo sob a influência de tensões. Devido ao comportamento não-Newtoniano das graxas, é importante considerar a reologia das mesmas em sua avaliação.

Os sólidos ideais se deformam elasticamente, ou seja, a energia necessária para que a deformação ocorra é totalmente recuperada com a remoção da tensão. Já os fluidos ideais (líquidos ou gases) se deformam irreversivelmente sob a aplicação de tensão e a energia não é recuperada (SCHRAMM, 2006).

Os corpos reais, na verdade, não são nem sólidos ideais nem líquidos ideais. Eles se comportam tanto quanto sólidos como líquidos, dependendo das condições aplicadas sobre eles. Um exemplo é a chapa de aço: um sólido típico que pode ser forçado a fluir quando pressionado sobre um molde para estampagem de peças (SCHRAMM, 2006) .

A tensão de cisalhamento é uma força aplicada tangencialmente a uma área e seu valor é igual à força de cisalhamento dividida pela área.

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad \text{(equação 1)}$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa – Pascal)

F é a força de cisalhamento (N – Newtons) e

A é a área (m^2)

O fluxo de fluidos pode ser estudado através da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, conforme equação 2

$$\tau = \eta . \gamma \qquad \text{(equação 2)}$$

onde:

γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e

η é a viscosidade dinâmica (Pa.s)

A taxa de cisalhamento é a taxa de deformação sofrida e a proporcionalidade entre estas grandezas é a viscosidade dinâmica (SCHRAMM, 2006).

Nos fluidos Newtonianos, a viscosidade é constante e não varia com a tensão de cisalhamento, considerando-se temperatura constante. Nos fluidos não-Newtonianos a viscosidade sofre variações com a tensão aplicada, conforme (SCHRAMM, 2006).

No fluido pseudoplástico a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é comum em fluidos que, apesar de parecerem homogêneos, na verdade possuem partículas em dispersão que se orientam na direção da força de cisalhamento. Quando isto ocorre, a resistência ao movimento diminui e o fluxo ocorre. Este comportamento está ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Orientação de partículas em fluidos pseudoplásticos – adaptado de (SCHRAMM, 2006)

É possível identificar nos fluidos pseudoplásticos um comportamento no qual é necessária uma tensão mínima para que o fluxo ocorra: abaixo dela, o fluido se comporta como sólido e não ocorre fluxo, apenas deformação. As graxas lubrificantes apresentam este comportamento e a tensão mínima necessária para

que ocorra o fluxo é chamada de tensão de escoamento ou *yield stress* (SCHRAMM, 2006).

Já os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é comum em emulsões de polímeros contendo plastificantes. Durante o repouso, o plastificante lubrifica os vazios entre as partículas facilitando o fluxo. Com o aumento da força de cisalhamento, as partículas se separam e o volume de plastificante é insuficiente para preencher todo o espaço vazio, dificultando o fluxo (SCHRAMM, 2006).

O comportamento de um fluido pode ser classificado e avaliado através da medição de tensão de cisalhamento, viscosidade e taxa de cisalhamento. Estas propriedades são medidas nos reômetros.

4.2 - Reômetros

A definição da tensão de cisalhamento é válida sempre. Porém, dependendo da geometria selecionada que contém a amostra de fluido a ser testada, as medições das propriedades podem variar. Os tipos mais comuns de reômetros são:

- cilindros coaxiais,
- cone-placa,
- placas paralelas.

Nos reômetros a velocidade relativa entre as peças e a distância entre elas estão relacionadas com a tensão de cisalhamento. Já a resistência ao movimento das peças está relacionada à deformação. As equações precisam ser adaptadas para cada tipo de geometria (SCHRAMM, 2006).

Por exemplo, no reômetro de placas paralelas (Figura 14), a taxa de cisalhamento é dependente do raio, a tensão é proporcional ao torque exercido, que pode ser medido com bastante precisão, e as variáveis estão relacionadas com a distância

entre as placas, o raio delas, a rotação e o ângulo de deflexão. Neste projeto adotou-se este tipo de geometria.

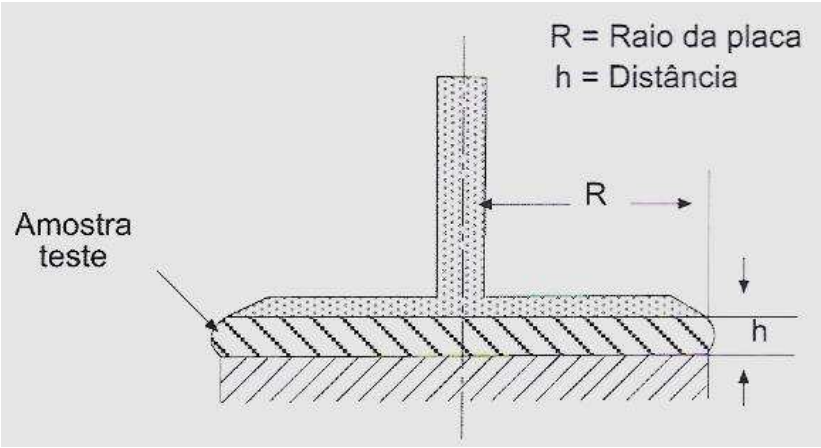


Figura 14 – Reômetro de placas paralelas

Além de estudar o comportamento dos fluidos apenas pela variação de suas propriedades reológicas, é possível efetuar outros tipos de teste nos reômetros. Um deles é o teste de *Creep* ou ensaio de fluência e recuperação. Ele permite diferenciar com clareza respostas elásticas e respostas viscosas (SCHRAMM, 2006).

Neste teste, aplica-se uma tensão cisalhante constante por um tempo determinado e avalia-se o comportamento da amostra após remoção da tensão. Em uma resposta elástica, a amostra recupera totalmente a energia inicial, retornando ao formato inicial. Em uma resposta viscosa, a amostra flui, a energia se perde, não ocorre recuperação e a amostra não retorna à condição inicial (SCHRAMM, 2006).

Em fluidos pseudoplásticos que possuem tensão mínima para escoar, se a tensão constante for superior à tensão de escoamento, ocorre a resposta viscosa; caso contrário, ocorre a resposta elástica, ou seja, há deformação mas não há fluxo. (SCHRAMM, 2006).

Outra forma de avaliação são os testes de oscilação forçada. Ao invés de se aplicar uma tensão constante, aplica-se uma tensão variável de acordo com uma função senoidal. No caso de um reômetro de placas paralelas, a placa superior oscila sobre

a amostra e a placa inferior. Pode-se variar a amplitude das tensões, a frequência com que são aplicadas e o ângulo de deformação, obtendo-se informações adicionais sobre o material (SCHRAMM, 2006).

Dentre as informações adicionais, é possível obter:

- ângulo de fase de resposta à tensão aplicada (δ),
- G’ que é o módulo elástico ou de armazenamento,
- G” que é o módulo viscoso ou de perda e
- G^* que é o módulo complexo (composição de G’ e G”)

Medindo-se a deformação e o ângulo de fase na qual esta responde à tensão aplicada, obtém-se que se este ângulo for de 90°, a resposta é viscosa e se ele for de 0°, a resposta é elástica. Na realidade, as amostras reais apresentam um comportamento intermediário, onde este ângulo de fase varia entre 0 e 90 ° (SCHRAMM, 2006).

O módulo de armazenamento G’ indica a energia de tensão que é temporariamente armazenada durante o teste e que é recuperada. Já o módulo de perda G” indica a energia usada para iniciar o fluxo e que é irreversivelmente perdida, sendo transformada em calor de cisalhamento (SCHRAMM, 2006).

Já o módulo complexo G* está relacionado a G’ e G” de acordo com as equações 3 e 4:

$$G' = G^* \cos(\delta) \qquad \text{(equação 3)}$$

$$G'' = G^* \operatorname{sen}(\delta) \qquad \text{(equação 4)}$$

Estas propriedades fornecem informações adicionais e mais detalhadas sobre a estrutura do espessante das graxas e sua influência nas propriedades finais do produto, conforme descrito no item 4.3.

4.3 Reologia em Graxas

A presença de um agente espessante na composição das graxas altera a natureza do fluido lubrificante que passa a ter comportamento não-Newtoniano. Isto permite que elas permaneçam no ponto de lubrificação sem a necessidade de um reservatório. Desta forma, o uso de reologia para avaliar suas características deve ser considerado (NOLAN, 2003).

Durante seu uso, a graxa funciona com um material em evolução porque sua estrutura e composição se alteram devido à oxidação, cisalhamento, migração e evaporação (COURONNÉ *et al.*, 2000).

Quando submetidas a baixas tensões de cisalhamento, as graxas se comportam como sólidos, se deformando plasticamente. Este comportamento se mantém na faixa de viscoelasticidade linear (VL) na qual o módulo de armazenamento (G') se mantém constante. A partir de uma determinada tensão (tensão máxima desta faixa – TVL), este módulo apresenta queda até a tensão de escoamento (*yield stress*), à partir da qual o módulo de perda (G") supera o de armazenamento e ocorre o escoamento (LIDAN *et al.*, 2013).

Considerando uma mesma graxa, o comportamento reológico é semelhante em diferentes temperaturas. Entretanto, a temperaturas mais baixas verifica-se que a estrutura do espessante é mais resistente e (HEYER *et al.*, 2009):

- G' e G" são mais elevados;
- A faixa de viscoelasticidade linear se localiza num intervalo de tensões de cisalhamento superiores, logo TVL é superior;
- A tensão de escoamento também é superior.

Nolan demonstrou que a varredura de tensão e deformação em amostras de graxa comprovam o comportamento descrito acima claramente. Os testes foram realizados em reômetro oscilatório, através da qual obtém-se o módulo de armazenamento (G') em função da deformação *(%strain*). As curvas mostram a parte na qual a graxa se comporta como um sólido, onde G' é constante, e o momento a partir do qual se

inicia o escoamento. Percebe-se que, quanto maior o teor de sabão da graxa, maior é o G', havendo, inclusive, uma correlação linear entre estas propriedades para o mesmo tipo de espessante e óleo lubrificante (NOLAN, 2003).

O módulo de armazenamento G' representa, em termos de energia, a energia armazenada no material que será restaurada logo que a deformação terminar e está relacionada com as características de sólido que a graxa possui. Desta forma, G' apresenta valores maiores para uma mesma graxa em temperaturas mais baixas e vice-versa (HEYER *et al.*, 2009).

Nolan realizou, também, uma avaliação de estabilidade ao cisalhamento. Após as medições de G' pela varredura de tensão, o reômetro foi programado para monitorar a recuperação da estrutura das graxas por 60 minutos em uma deformação baixa e fixa de 0,1*%strain*. A Figura 15 mostra que em todos os casos a recuperação foi próxima de 100%, ou seja, após 60 minutos o módulo de armazenamento das graxas atingiu valores próximos aos obtidos antes do fluxo ocorrer (NOLAN, 2003).

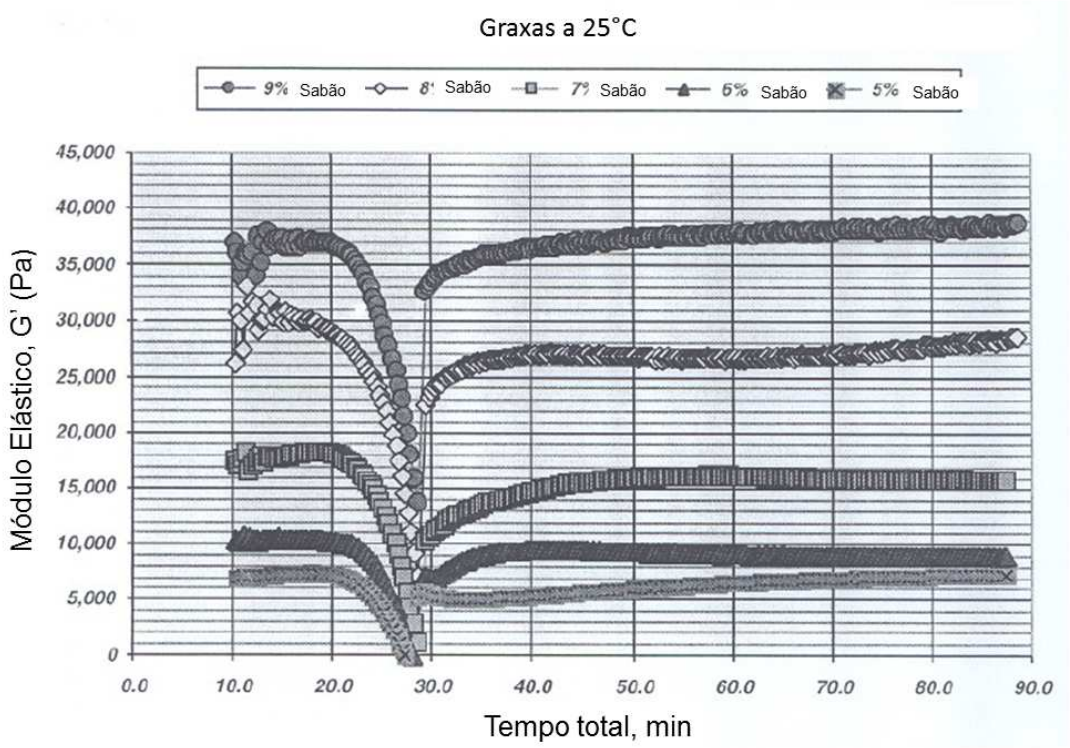


Figura 15 - Recuperação da estrutura das graxas cessada a tensão de cisalhamento adaptado de (NOLAN, 2003)

A lubrificação com graxas considera que a degradação por cisalhamento da estrutura do espessante é que permite a formação do filme lubrificante que se forma entre as superfícies em contato. A complexidade deste mecanismo pode ser observada na Figura 16.

A curva a representa o filme lubrificante completo e constante. As curvas b, c, e d mostram a redução da espessura do filme, mas em c há uma estabilização desta espessura e em d ocorre um aumento desta espessura em função da reposição de óleo. A curva d é mais representativa da lubrificação com graxas, mas, dependendo das condições de operação, todas elas podem ocorrer.

Mérieux e colaboradores avaliaram este comportamento em uma geometria de esfera e disco. A cada revolução da esfera sobre o disco, parte da graxa é ejetada da superfície e o filme lubrificante é reduzido. Como as graxas possuem uma tensão de escoamento, a reposição de lubrificante no contato entre as superfícies não ocorre prontamente. Após as primeira revoluções, nota-se a presença de uma camada rica em espessante que ajuda a manter a separação das superfícies e evitar o contato entre elas. Com o aumento das revoluções, a degradação da graxa ocorre, a tensão de escoamento da mesma se reduz e o comportamento viscoso começa a prevalecer. Este efeito pode ser observado em experimentos controlados, onde à medida que o cisalhamento foi aplicado por mais tempo, a tensão de escoamento foi se reduzindo. Foi criado um modelo matemático para prever a redução da espessura de filme considerando o cisalhamento da graxa e ele se mostrou bem próximo dos valores medidos (MÉRIEUX *et al.*, 2000).

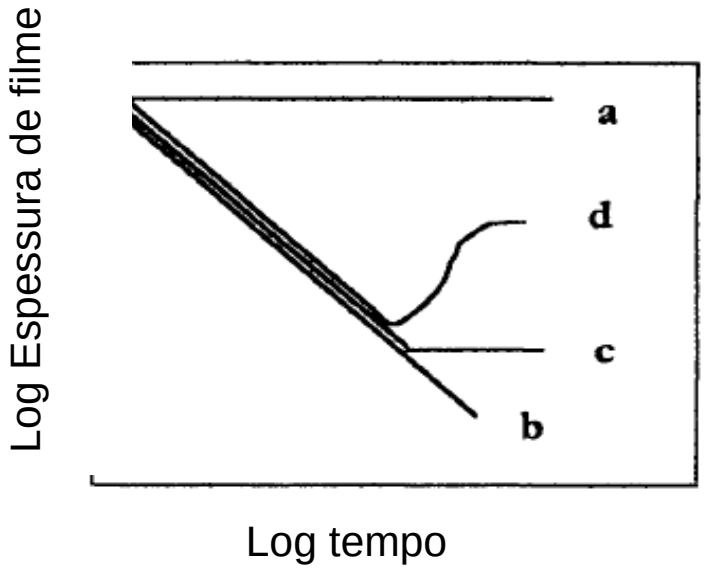


Figura 16 – Formação de filme na lubrificação com graxas
adaptado de (MÉRIEUX *et al.*, 2000)

A composição das graxas interfere diretamente nas suas propriedades. Considerando o mesmo processo de produção, o tipo de espessante e o óleo básico selecionado já são suficientes para alterar suas propriedades. Por exemplo, as graxas de sabão de lítio apresentam uma estrutura de fibras largas (aproximadamente 50 nm de diâmetro), enquanto graxas de sabão de alumínio parecem uma suspensão coloidal na qual não se consegue identificar as fibras. Já em graxas de lítio, o uso de básicos sintéticos produz graxas mais duras, considerando o mesmo processo e o mesmo teor de sabão, do que o uso de básicos minerais. Já nas graxas de alumínio, este efeito é inverso (COURONNÉ *et al.*, 2000).

A determinação da tensão de escoamento em graxas pode ser realizada de três formas diferentes (COURONNÉ *et al.*, 2000):

- Teste de *Creep*,
- Método oscilatório e
- Varredura de tensão.

O teste de *Creep* consiste em aplicar uma tensão por um tempo determinado, retirá-la e observar o comportamento da amostra. Quanto mais elástico for o comportamento, maior será a recuperação. Na tensão de escoamento esta recuperação começa a cair. Este método determina uma faixa de tensão onde ocorre a de escoamento e a medição precisa requer um grande número de experimentos (COURONNÉ *et al.*, 2000).

No método oscilatório, determina-se o modulo de armazenamento G' e o módulo de perda G" numa frequência de 1 Hz. No ponto no qual eles se igualam, determina-se a tensão de escoamento (COURONNÉ *et al.*, 2000).

No método de varredura de tensão, mede-se a deformação observada a cada tensão aplicada. A tensão de escoamento é aquela a partir da qual ocorre fluxo, identificado pela medição da viscosidade das graxas, similar ao descrito para fluidos pseudoplásticos com limite de escoamento na curva 4 (COURONNÉ *et al.*, 2000; SCHRAMM, 2006).

Couronné e colaboradores aplicaram o teste de *Creep* em tensões inferiores, próximas e superiores à tensão de escoamento por 1 minuto para cada graxa testada. Foi medida a deformação nos primeiros milissegundos, logo após a aplicação de cada tensão. Esta deformação foi chamada de deformação crítica e corresponde à deformação puramente elástica e reversível. Cessando a aplicação de tensão, foi medida a recuperação da deformação como um percentual em relação à deformação crítica. O tempo de recuperação adotado foi de 1000 segundos, cerca de 16 minutos. Nestas condições de teste, verificou-se que a aplicação de tensões abaixo da tensão de escoamento (σ_y) permite a recuperação praticamente total da deformação máxima da graxa. Quando ela é próxima ou superior à tensão de escoamento, a graxa flui e praticamente não há recuperação da deformação, conforme apresentado na Tabela 7 (COURONNÉ *et al.*, 2000). As siglas na coluna da esquerda definem o tipo de graxa testada.

Tabela 7 - Resultados do Teste de *Creep* – adaptado de (COURONNÉ *et al.*, 2000)

	Deformação crítica γ_c				Recuperação da deformação (% da deformação crítica)			
	$50\%\sigma_y$	$90\%\sigma_y$	$110\%\sigma_y$	$150\%\sigma_y$	$50\%\sigma_y$	$90\%\sigma_y$	$110\%\sigma_y$	$150\%\sigma_y$
LiM	0.017	0.051	0.166	0.292	71	2.9	0.04	0.010
$LiMA_1$	0.051	0.126	0.144	0.441	65	4.4	0.06	0.010
$LiMA_2$	0.041	0.118	0.269	0.258	75	0.2	0.02	0.010
$LiMA_1A_2$	0.053	0.090	0.163	0.224	71	46	0.10	0.040
$LiSA_1$	0.031	0.069	0.135	0.211	77	50	1.20	0.002
$LiSA_2$	0.028	0.076	0.113	0.234	82	48	0.09	0.010
$AlMA_1$	0.053	0.107	0.140	0.360	93	90	0.03	0.007
$AlMA_2$	0.049	0.103	0.177	0.218	92	90	0.14	0.010
AlS	0.110	0.224	0.251	0.245	77	0.01	0.01	0.003
$AlSA_1A_2$	0.075	0.157	0.158	0.216	88	0.05	0.02	0.020

σ_y tensão de escoamento

Nolan observou recuperação quase total da estrutura de algumas das graxas testadas quase 90 minutos após o escoamento ter ocorrido. Couronné e colaboradores avaliaram esta recuperação de forma diferente e por cerca de 16 minutos de recuperação. Observando as curvas obtidas por Nolan (Figura 15), verifica-se que, para algumas amostras testadas, 16 minutos não foram suficientes para a recuperação total da estrutura. Desta forma, os resultados obtidos pelos dois autores não são contraditórios.

Comparando a tensão de escoamento com a consistência das graxas medida pela penetração, nota-se que variações de 1600 unidades na tensão de escoamento correspondem a variações de 125 unidades na consistência, mostrando a maior sensibilidade desta propriedade na caracterização de uma graxa (COURONNÉ *et al.*, 2000).

Laüger adaptou um tribômetro na estrutura de um reômetro e fez diversas medições de tensão de escoamento e módulo de armazenamento (G)' e, separadamente, montou curvas tribológicas de Stribeck que correlacionam coeficiente de fricção com a velocidade de deslizamento, viscosidade e força normal (carga) (LAÜGER *et al.*, 2009).

Neste trabalho, Laüger verificou que a baixas velocidades de deslizamento, o coeficiente de atrito é inferior para uma mesma graxa em temperaturas baixas porque, nestas condições, ela apresenta maior módulo de armazenamento (G'). Em função da estrutura mais resistente, identificada pelo maior valor de G', forma-se um filme de lubrificação mais espesso, resultando em menor coeficiente de atrito nestas condições. Em velocidades maiores, parte da graxa presente no contato se move e ocorre pouca reposição de graxa para este ponto. Sendo assim, o coeficiente de atrito aumenta com a velocidade em função da menor espessura de filme. As graxas que possuem maior tensão de escoamento apresentam menor reposição de graxa no ponto de contato em velocidades mais altas, gerando filmes menos espessos e, consequentemente, maior coeficiente de atrito. Por esta razão, as graxas mais consistentes, que apresentam maior tensão de escoamento, apresentam aumento do coeficiente de atrito em velocidades inferiores às graxas com menor tensão de escoamento (menor G' e menor consistência) (LAÜGER *et al.*, 2009).

As medidas de fricção estática, ou seja, o coeficiente de fricção medido até o ponto em que se verifica variação brusca de velocidade e inicia-se o movimento, mostram que graxas com maior G' apresentam fricção estática menor porque mantêm o filme lubrificante mais espesso (LAÜGER *et al.*, 2009). Em compensação, para estas mesmas graxas o torque necessário para iniciar o movimento é maior em função da maior resistência do material. Desta forma, correlacionando estes resultados com o projeto de rolamentos esféricos, verifica-se que a graxa tem que ser projetada considerando a estrutura adequada para manter os rolamentos lubrificados (tensão de escoamento) e para não exigir torques tão elevados para iniciar o movimento (módulo de armazenamento) (HEYER *et al.*, 2009).

Em resumo, Laüger verificou que as graxas com maior módulo de armazenamento apresentam menor coeficiente de atrito estático e, quando há movimento, elas apresentam um aumento de coeficiente de atrito em velocidades menores devido a maior dificuldade de reposição de graxa no ponto de contato em função da maior tensão de escoamento (LAÜGER *et al.*, 2009).É importante ressaltar que neste trabalho foram consideradas graxas similares mas com graus de consistência diferentes.

Lundberg comparou os testes tradicionais de estabilidade mecânica (penetração supertrabalhada 10.000 vezes) e de estabilidade ao cisalhamento em graxas com um teste de campo em rolamentos de vagões de um trem. Nesse trabalho, foram medidas as tensões de cisalhamento de todas as graxas em condições pré-determinadas (tensão de cisalhamento CEY –ver Figura 17), antes do uso e em várias amostras coletadas ao longo do teste. A determinação da tensão CEY se assemelha bastante com a medição de tensão de escoamento à partir da curva de fluxo (tensão de cisalhamento versus deformação). Os testes tradicionais foram realizados nas amostras de graxas novas e comparados com os dados reológicos das amostras coletadas durante o teste.

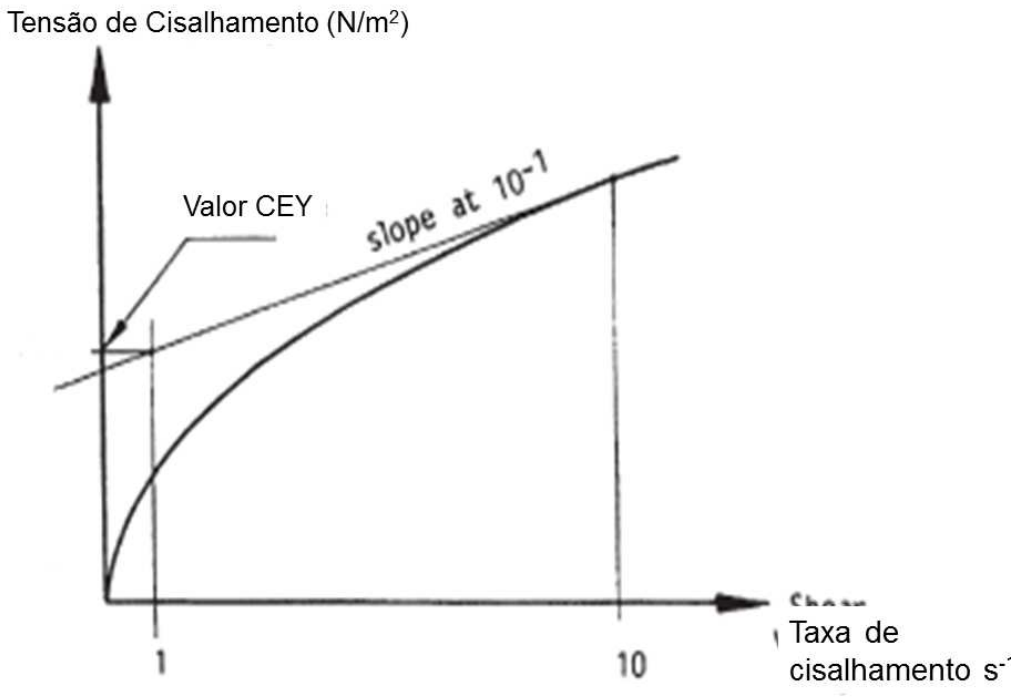


Figura 17 – Tensão de cisalhamento CEY adaptado de (LUNDBERG *et al.*, 2000).

O valor CEY para cada graxa, identificada pelas letras da legenda, sofreu queda na medida realizada na primeira amostra coletada após o início do teste de campo. Entretanto, nesta medição já foi possível identificar diferenças de desempenho entre elas, já que algumas sofreram pouca queda na tensão de cisalhamento CEY e

outras apresentaram quedas bastante significativas. Nas amostras seguintes, nota-se que algumas graxas apresentaram maior estabilidade desta propriedade do que outras, conforme se observa na Figura 18.

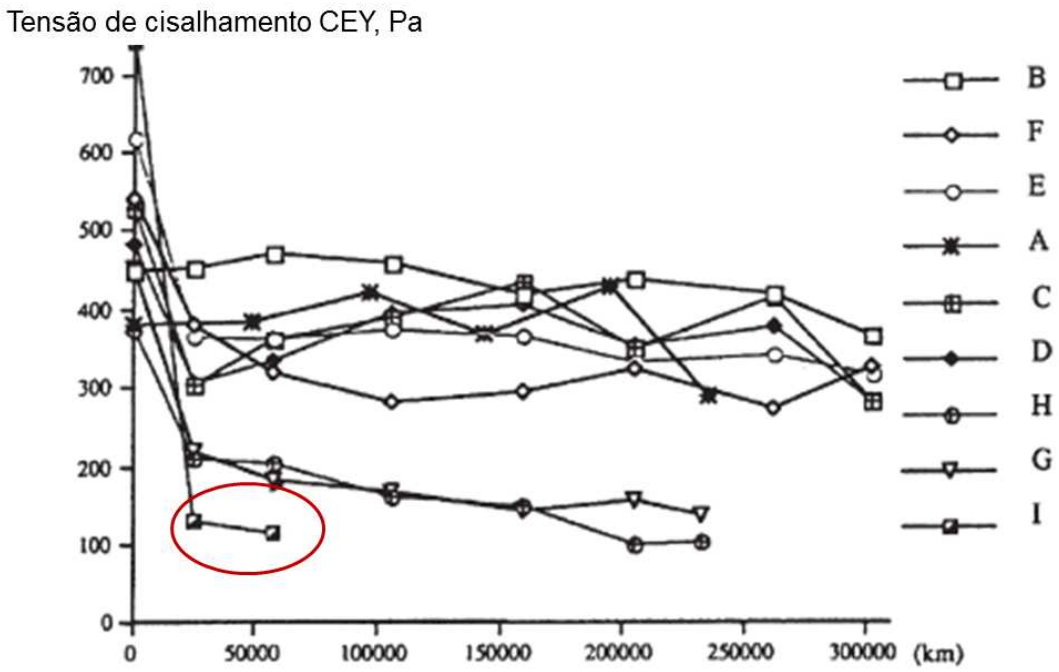


Figura 18 – Resultados de Consistência ao longo de teste de Campo – adaptado de (LUNDBERG *et al.*, 2000)

A graxa I destacada na Figura 18 foi suspensa do teste e substituída pela graxa A devido a grande queda de tensão percebida nos primeiro 5.000 km de teste, indicando que não suportaria a duração total do mesmo (LUNDBERG *et al.*, 2000).

Ao final desse teste foram comparados os resultados de queda de tensão CEY com os resultados de penetração supertrabalhada e estabilidade ao cisalhamento para cada amostra testada. Algumas inconsistências foram detectadas, tais como (LUNDBERG *et al.*, 2000):

- A graxa que apresentou o pior desempenho em penetração trabalhada 10.000 vezes foi a que apresentou menor variação de tensão de cisalhamento ao final do teste de campo (graxa B);

- Esta mesma graxa apresentou desempenho intermediário no teste de estabilidade ao cisalhamento;
- A graxa C apresentou o pior resultado no teste de estabilidade ao cisalhamento e apresentou desempenho intermediário no teste de campo.

Estas inconsistências mostram que a medida de estabilidade mecânica realizada através da penetração trabalhada 10.000 vezes não é representativa do desempenho verificado na prática. A mesma conclusão foi verificada para o teste de estabilidade ao cisalhamento.

Nesse mesmo trabalho, verificou-se uma melhor correlação entre a tensão de CEY e os danos de fadiga de superfície verificados nas superfícies dos rolamentos após o teste. Eles foram classificados de acordo com a avaliação ao microscópio e o menor dano foi verificado no rolamento lubrificado pela graxa com menor diferença de tensão de cisalhamento CEY entre início e fim do teste (LUNDBERG *et al.*, 2000). Comprova-se, então, que a penetração supertrabalhada e a estabilidade ao cisalhamento, ensaios tradicionais para caracterização da estrutura de graxas, não são representativos do que ocorre na aplicação de campo.

Atualmente já é claro que o espessante interfere na formação do filme lubrificante, na medida em que se encontram partículas do mesmo sobre as superfícies em contato. O comportamento elástico das graxas na faixa de viscoelasticidade linear está relacionado com o grau de emaranhamento das fibras e sua resistência mecânica. Delgado e Franco verificaram que as amostras que apresentaram módulos de armazenamento (G') maiores nesta faixa, apresentaram, também, maiores coeficientes de fricção nas condições adotadas para esta medição (DELGADO *et al.*, 2008).

Couronné e colaboradores avaliaram a espessura de filme formada por várias graxas em um tribômetro de esfera e disco. Foi verificado que a formação do filme é influenciada pela interação entre o espessante e o tipo de óleo. Entretanto não se consegue predizer esta influência facilmente. Neste trabalho foi confirmada a mesma conclusão de Lundberg (LUNDBERG *et al.*, 2000) sobre a falta de correlação entre a estabilidade mecânica, medida através da penetração supertrabalhada, e a

capacidade de lubrificação da graxa. O módulo de armazenamento (G') das amostras avaliadas mostrou que quanto maior ele for, maior é a dificuldade da graxa formar um filme espesso para a lubrificação (COURONNÉ *et al.*, 2003).

As propriedades reológicas de uma graxa foram estudadas por Delgado durante seu processo de produção. Ao longo da produção de uma graxa de sabão de lítio, G' varia de forma diretamente relacionada com a concentração de óleo. À medida que ocorre alimentação de óleo no processo, G' sofre uma queda (DELGADO *et al.*, 2005). Este comportamento é bastante coerente, já que incialmente tem-se uma grande concentração de sabão e a incorporação do óleo nesta estrutura é feita através de adições mais lentas à mistura.

A medição das propriedades reológicas das graxas pelo método oscilatório tem sido feita usando-se duas geometrias: placas paralelas e cone-placa. Na geometria de placas paralelas, alguns autores defendem o uso de papel abrasivo fixado sobre as placas para reduzir o efeito de deslizamento, enquanto outros autores consideram mais adequado não utilizar este artifício por ser uma situação mais representativa da aplicação. Quando se adota a geometria cone-placa não é possível fixar o papel abrasivo adequadamente (COURONNÉ *et al.*, 2000).

Ferreira e colaboradores avaliaram propriedades reológicas de graxas através de um sistema de pistão e camisa. Foi verificado que, quando em descanso, as graxas se comportam como sólido devido às ligações da rede de fibra do sabão. Ao serem submetidas à deformação, a quantidade destas conexões diminui até a total ruptura, explicando, assim, o comportamento dos módulos de armazenamento, que decai mais rapidamente, e de perda, cuja queda é mais lenta. O efeito de deslizamento próximo à superfície metálica nos ensaios reológicos é consequência da natureza das graxas. O mecanismo sugerido é que neste ponto haja uma composição de graxa mais pobre em espessante, apresentando, assim, menor tensão de escoamento e menor resistência ao movimento, permitindo o deslizamento (FERREIRA *et al.*, 1987).

Através de avaliações por Microscopia por Força Atômica foi verificado que apenas o aumento de temperatura de 25 para 75°C em uma amostra de graxa de lítio é

suficiente para alterar a rede de fibras do espessante tornando-a menos densa e aumentando os espaços vazios. O entrelaçamento das fibras se reduz fortemente com o aumento de temperatura (SÁNCHEZ *et al.*, 2011).

Quando tensões superiores às da faixa de viscoelasticidade linear são aplicadas em graxas, ocorrem alterações na estrutura do espessante que podem não ser reversíveis. O grau de irreversibilidade depende da temperatura, do nível de tensão aplicada e do período durante o qual ela foi aplicada: quanto maiores estas variáveis forem, maior é a irreversibilidade, ou seja, o dano à estrutura é definitivo. A recuperação da estrutura é verificada através do valor de G' medido após a aplicação da tensão novamente dentro da faixa de viscoelasticidade linear. Este efeito foi confirmado pela Microscopia de Força Atômica realizada na amostra após a aplicação da tensão elevada: as fibras se tornam mais curtas e surgem mais espaços vazios (SÁNCHEZ *et al.*, 2011).

Usando microscópio eletrônico de varredura, Delgado e colaboradores verificaram que a viscosidade do óleo lubrificante afeta a estrutura de graxas de sabão de lítio. Foi observado que viscosidades mais elevadas dificultam a formação da rede de fibras, reduzindo a interação entre elas na etapa de cristalização e gerando mais espaços vazios. O poder de solvência do óleo também interfere na estrutura. Por esta razão, óleos naftênicos com maior solvência geram graxas com estrutura mais emaranhada e resistente (DELGADO *et al.*, 2006).

Nas curvas de fluxo das graxas avaliadas (viscosidade da graxa versus taxa de cisalhamento) não foi identificada grande influência da viscosidade do óleo. Entretanto, em altas taxas de cisalhamento este efeito se altera porque a interação entre espessante e óleo praticamente não existe mais e o comportamento da graxa passa a ser Newtoniano (DELGADO *et al.*, 2006).

Durante a lubrificação é muito importante que haja um suprimento constante de lubrificante para o ponto de contato. Este mecanismo é bastante complexo no uso de graxas e as degradações mecânica e térmica da mesma afetam este suprimento. Submetendo amostras de graxa a temperaturas de 120 e 150°C, Couronné e Vergne verificaram que a viscosidade do óleo presente nas graxas avaliadas não se alterou

significativamente. As graxas de lítio testadas se tornaram mais macias com o envelhecimento observado por redução no módulo de armazenamento (G') e na tensão de escoamento. Este efeito pode ser confirmado pela redução no comprimento das fibras observado por microscopia eletrônica de transmissão e pela redução no ponto de gota (COURONNE *et al.*, 2000).

O aumento da temperatura na lubrificação por graxas apresenta dois efeitos opostos: um amaciamento da graxa fazendo com que ela flua para fora da região de contato ou melhoria na reposição de graxa na mesma região de contato. Em graxas de lítio produzidas com óleo mineral, foi avaliada a influência do aumento de temperatura no módulo de armazenamento (G'), mantendo-se frequência e deformação constantes e dentro da faixa de viscoelasticidade linear. Foi observada uma queda brusca de G' por volta de 110°C; abaixo desta temperatura, praticamente não há variação desta propriedade. Provavelmente ocorre uma alteração importante de microestrutura nesta temperatura afetando as propriedades reológicas (DELGADO *et al.*, 2006).

Neste mesmo trabalho foi avaliada a reversibilidade destas alterações. Foram realizados ciclos de tensão de cisalhamento, iniciando-se pela aplicação de baixa tensão dentro da faixa de viscoelasticidade linear por 500 segundos, seguido de aumento da tensão por mais 2.000 segundos e retornando à tensão inicialmente aplicada até completar 4.000 segundos de teste. Este procedimento foi realizado em várias temperaturas (DELGADO *et al.*, 2006).

Os resultados mostram em tensões elevadas fora da faixa de viscoelasticidade linear, a recuperação da estrutura, medida através do módulo complexo (G^*), é menor. Da mesma forma, a recuperação nos testes realizados em temperaturas mais elevadas também é inferior, mostrando a irreversibilidade do processo nestas condições. Este efeito pode ser explicado pelo sangramento de óleo da estrutura do espessante e pela destruição parcial da rede que é responsável pela retenção do óleo. Verificou-se, adicionalmente, que a tensão de escoamento também sofre redução com o aumento de temperatura (DELGADO *et al.*, 2006).

As propriedades reológicas das graxas fornecem informações adicionais sobre sua estrutura. Já existem indícios de que quanto menor for o dano a esta estrutura ao longo do uso, melhor será o desempenho da graxa (LUNDBERG *et al.*, 2000). Em relação às propriedades tribológicas, uma graxa com maior módulo de elasticidade apresenta menor atrito estático, entretanto, após o início do movimento, maiores tensões de escoamento dificultam a reposição da graxa no ponto de contato, gerando filmes mais finos e, possivelmente, menor proteção (LAÜGER *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 5 Biograxas

O termo biograxa tem sido utilizado como marca comercial de graxas biodegradáveis ou de graxas que utilizam produtos de origem renovável ou vegetal em sua composição. Não há uma definição oficial para este termo. Neste trabalho, biograxa se refere sempre a graxas que possuem componentes de origem renovável em sua composição. O produto final possui a maior parte de seus componentes biodegradáveis, mas esta propriedade não foi medida.

Uma das principais aplicações onde se requer o uso de graxas biodegradáveis é em ferrovias. Nas curvas, há injeção de graxa para reduzir o desgaste das rodas com os trilhos. Como esta graxa se acumula próximo ao ponto de injeção e entra em contato direto com o meio ambiente, é importante que ela seja biodegradável (RUDNICK, 2005).

Gangule e Dwivedi denominaram de graxa totalmente de óleo vegetal aquela na qual tanto o espessante quanto o óleo são derivados de óleo vegetal. Como este componente é prontamente biodegradável e o sabão (espessante) também o é, este tipo de graxa apresentará um alto grau de biodegradabilidade. Utiliza-se um processo no qual as reações de saponificação dos ácidos graxos do óleo vegetal e a esterificação destes mesmos ácidos ocorrem simultaneamente. O álcali utilizado para a saponificação também é catalisador da esterificação. O óleo vegetal utilizado foi o *karanja oil (*60,31 % de ácido oleico e 16,38% de ácido palmíticos, principalmente), o álcali foi hidróxido de sódio e o álcool para a esterificação o 2 etil-hexanol. O álcali é dissolvido no álcool e o óleo vegetal é adicionado na temperatura de reação. As etapas de purificação incluem lavagem dos produtos com água para a retirada de glicerol formado e de álcali não reagido, seguida de destilação para remoção de álcool não reagido. Com o resfriamento após a destilação, o sabão se cristaliza e a graxa resultante é moída. A temperatura ótima de reação foi determinada como 80°C, o que preserva as características do óleo vegetal minimizando sua degradação térmica. As graxas obtidas foram analisadas através da consistência (não é realizada a penetração trabalhada, logo não se pode classificar as graxas nos graus NLGI) e ponto de gota. Este se apresentou baixo

para diversas aplicações, em torno de 75°C, o que limitaria bastante o uso do produto. Além disso, não são apresentadas outras propriedades importantes relacionadas à resistência mecânica das graxas (GANGULE *et al.*, 2000).

Dwivedi e Sapre utilizaram o procedimento desenvolvido por Gangule e Dwivedi utilizando óleo de mamona e hidróxido de sódio para produzir uma graxa de sódio. As reações de alcoólise e esterificação do óleo de mamona foram realizadas simultaneamente no mesmo meio utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. O processo de purificação é o mesmo adotado por Gangule e colaboradores e a graxa resultante apresentou 20% de sabão, boa consistência e ficou neutra. Este mesmo processo foi realizado utilizando-se hidróxido de lítio para produzir graxa com sabão de lítio, mas a alta reatividade do lítio e sua retirada do meio a partir do momento que reagia com o ácido graxo para a formação do sabão prejudicaram os rendimentos. Outro problema foi observado: como tanto o espessante como o éster resultante possuem a insaturação na cadeia do ácido graxo proveniente do ácido ricinolêico, a estabilidade à oxidação da graxa final ficou prejudicada. Entretanto, sua biodegradabilidade é bastante elevada, além do uso quase total de matérias-primas de fonte renovável (DWIVEDI *et al.*, 2002).

Florea e colaboradores estudaram a influência das bases lubrificantes nas propriedades de graxas biodegradáveis. Citam a composição média de graxas, conforme Figura 8. Para que a graxa seja biodegradável, seus componentes também o devem ser. Sendo assim, citam alguns componentes adequados para este tipo de graxa (FLOREA *et al.*, 2003):

- Óleo lubrificante – óleos vegetais, ésteres sintéticos e poliol-ésteres
- Espessantes – sabões de lítio e cálcio provenientes de gorduras e provenientes de ácidos orgânicos, bentonita, poliuréia e sabões de alumínio
- Aditivos – alguns compostos sulfurizados, benzotriazol, ácido succínico e acetato de tocoferol

O espessante utilizado por Florea e colaboradores foi o hidróxi-estearato de lítio. O sabão foi preparado separadamente e posteriormente misturado ao óleo: não há descrição detalhada de como este processo foi realizado. As graxas preparadas com óleo de soja e misturas de óleo de soja e de mamona apresentaram pontos de gota

variando de 175 a 196°C, característicos de graxas de sabão de lítio. A separação de óleo e a estabilidade mecânica, medida pela comparação entre as penetrações trabalhadas 60 e 10000 vezes, apresentaram bons resultados. A biodegradabilidade foi medida pelo método CEC-L-33-A-94 e apresentou resultados superiores a 85% para todas as graxas produzidas. Ressalta-se a necessidade de utilizar um maior teor de espessante em graxas cujo óleo é de origem vegetal, para se obter a mesma consistência de graxas convencionais. Não foram apresentados resultados sobre a acidez ou alcalinidade destas graxas (FLOREA *et al.*, 2003).

As graxas de sabão de lítio são as mais utilizadas comercialmente e, aparentemente, a presença do lítio não afeta a biodegradabilidade do produto final. Entretanto, Dresel cita efeitos prejudiciais ao meio ambiente do 12-hidroxiestearato de lítio devido a sua interferência na fertilidade de fêmeas, ou seja, mesmo sendo biodegradável, sua decomposição pode afetar a reprodução animal (DRESEL, 1994).

O uso de antioxidantes é fundamental para o bom desempenho de biograxas que utilizem óleos vegetais em sua composição. A degradação de biograxas em testes de rolamentos ocorre não somente devido à oxidação do óleo, mas também em função da degradação da estrutura do espessante: ele se torna mais macio e reduz sua capacidade de retenção de óleo, propiciando vazamentos e problemas de lubrificação. O óleo vegetal por sua vez sofre oxidação aumentando seu peso molecular devido à oxidação e à polimerização. O uso de antioxidantes adequados reduz estes efeitos (KATO *et al.*, 1999).

Segundo Adhvaryu e colaboradores, o comprimento da cadeia de ácidos graxos, bem como a presença de insaturações influenciam a estrutura da fibra de sabão, a rede de fibras e, consequentemente, as propriedades estruturais da graxa. Em seus experimentos, foram produzidas graxas de sabão de lítio a partir de ácidos graxos diferentes e usando óleo de soja como lubrificante. O processo de produção foi o mesmo constituindo de mistura do hidróxido de lítio, ácido graxo e óleo de soja (cerca de 20 a 40% do total) a 90°C, aumento lento da temperatura até 190°C e manutenção neste patamar por 3 horas com agitação. Após este período de cozimento, a mistura foi resfriada e feita a adição do volume final de óleo de soja. A

graxa fria foi moída em moinho de 3 rolos até que o tamanho das partículas atingisse a faixa de 2 a 3 µm. A análise das amostras foi feita por consistência e por microscopia de transmissão de elétrons. Os resultados indicam que a graxa preparada com estearato de lítio apresentou uma estrutura mais compacta que a preparada com ácido palmítico, e, aparentemente, aquela estrutura é capaz de reter mais óleo, gerando uma graxa mais consistente. A presença de insaturações na cadeia do ácido graxo impacta a estrutura da fibra de forma significativa, gerando uma estrutura mais fina e compacta, o que foi comprovado nas graxas produzidas com ácido olêico e ácido linolêico (ver estrutura dos ácidos na Tabela 2). As fibras mais finas resultam em uma graxa menos consistente devido a uma matriz mais frágil e que retém menor quantidade de óleo (ADHVARYU *et al.*, 2005).

O tamanho das fibras de graxas de lítio e ésteres foi estudado por Kimura e colaboradores. O espessante selecionado foi o 12-hidróxi-estearato de lítio e este já foi utilizado pronto. O óleo lubrificante selecionado foi sintético do tipo poliol-éster. O processo de produção consistiu em misturar o sabão pré-formado aos óleos, aquecer a 230°C e resfriar a taxas diferentes observando o tamanho das fibras. Através de vários experimentos, foi verificado que (KIMURA *et al.*, 2001):

- Taxas de resfriamento altas produzem graxas com fibras curtas;
- As graxas com fibras mais curtas apresentaram menor consistência;
- O teor de sabão está diretamente ligado à consistência das graxas.

As fibras de sabão crescem quando mantidas em circunstâncias nas quais a temperatura flutua próxima à temperatura de dissolução, facilitando o crescimento de fibras longas. Este efeito foi confirmado no experimento de Kimura e colaboradores através da produção de graxas com alta concentração de sabão e posterior diluição através da adição de óleo e aquecimento a 190°C por 60 minutos. A consistência obtida foi menor do que da graxa produzida através da dissolução da mesma quantidade de sabão em toda a quantidade de óleo e posterior resfriamento. Isto ocorreu devido a melhor cristalização e crescimento das fibras. Outro aspecto identificado foi o beneficio da adição de 12 hidróxi-estearato de lítio em pó em baixa concentração na etapa de manutenção a 190°C: isto funciona como um núcleo para o desenvolvimento das fibras. A polaridade do óleo facilita a dissolução do sabão e, consequentemente, prejudica a cristalização do sabão. Por esta razão, as graxas

com óleo mineral apresentam fibras mais longas do que as graxas com ésteres (KIMURA *et al.*, 2001).

Cousseau e colaboradores avaliaram o coeficiente de fricção de graxas convencionais com óleo mineral comparativamente a graxas biodegradáveis formuladas com ésteres. O equipamento utilizado foi uma máquina para o ensaio de Quatro Esferas modificada para conter um rolamento. Os testes adotaram uma carga axial de 7000 Newtons, rotação de 1000 rpm e duração de 48 horas. A temperatura foi medida ao longo do teste e amostras das graxas foram analisadas ao final do teste por ferrografia. Os resultados mostraram que as graxas com óleo mineral apresentaram as espessuras de filme maiores, consequentemente maior fricção de torque e aumento de temperatura. Em compensação, este filme mais espesso permitiu menor desgaste. As graxas compostas com ésteres apresentaram filmes mais finos, menor aumento de temperatura, mas geraram mais desgaste nos rolamentos (COUSSEAU *et al.*, 2009).

Hernaiz e colaboradores avaliaram a degradação de uma graxa biodegradável com a temperatura comparativamente com uma graxa mineral. As amostras foram aquecidas em um reator a 140°C com fluxo de ar e agitação e amostras foram coletadas e analisadas ao longo do tempo. Os métodos adotados para avaliação foram acidez do óleo extraído, espectro do infravermelho, reologia (tensão de escoamento) entre outros. A acidez da graxa biodegradável foi bem superior a da graxa mineral, mas apresentou comportamento similar: aumento inicial, patamar com pouca variação e, logo após, aumento acentuado. Na avaliação por infravermelho verifica-se o consumo do aditivo antioxidante e a avaliação da banda relacionada com produtos de oxidação não foi muito conclusiva. Em relação à tensão de escoamento, verifica-se na graxa biodegradável, uma queda inicial mostrando que a estrutura é afetada pela oxidação, porém as últimas amostras apresentam uma elevação que não chega a atingir os valores originais, mas mostram como a oxidação provoca um endurecimento da graxa. A avaliação da tensão de escoamento na graxa de base mineral não foi informada (HERNAIZ *et al. ,* 2012).

O fato das biograxas utilizarem óleos vegetais ou ésteres que possuem maior polaridade que os tradicionais óleos minerais provocam alterações no desempenho

da graxa final. Alguns aspectos citados são: a resistência à degradação, o coeficiente de atrito e a formação do filme lubrificante, o crescimento das fibras, a consistência final da graxa e a resistência de sua estrutura. Tudo isto tem que ser considerado na produção de biograxas de forma a se obter um produto com características semelhantes às graxas tradicionais e com o benefício da maior biodegradabilidade.

CAPÍTULO 6 Materiais e Métodos

6.1 Métodos

6.1.1 Desenvolvimento de Metodologia para Avaliação Reológica de Graxas

Ainda não existe um método padronizado para a avaliação reológica de graxas lubrificantes. Sendo assim, algumas variáveis foram estudadas para a definição da metodologia a ser utilizada neste trabalho. Foram elas:

- Módulo de armazenamento (G'),
- Módulo de perda (G"),
- Tensão limite de escoamento (τ_0);
- Tensão máxima na faixa de viscoelasticidade linear (TVL) e
- Ângulo de fase (δ)

O equipamento utilizado foi em reômetro ARG 2 da TA *Instruments* em oscilação forçada. As condições de teste estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições do teste no Reômetro

Geometria	Placas paralelas de 25 mm de diâmetro
Temperatura	25ºC
Tipo de teste	Varredura de deformação
Faixa de deformação (% *strain*)	0,01 a 1000
Frequência	1 Hz
Tempo para equilíbrio	1 min
Gap	1 mm

Foram selecionadas graxas representativas da maior parte do mercado, cujas características são apresentadas na Tabela 9. A diferença entre Li1 e Li2 é a consistência e o teor de sabão.

Tabela 9 – Características das Graxas Avaliadas

Graxas	Li1	Li2	CLi2	Arg2
Composição				
Espessante	12-hidróxido estearato de lítio	12-hidróxido estearato de lítio	Complexo de lítio	Bentonita
Óleo Lubrificante	Mineral	Mineral	Mineral	Mineral
Consistências				
Grau NLGI	1	2	2	2
Penetração Trabalhada 60 vezes, mm/10	315	266	281	269
Penetração Trabalhada 10.000 vezes, mm/10	326	288	293	341
Diferença, mm/10	+11	+22	+12	+72

Dois aspectos foram avaliados no desenvolvimento da metodologia:

- a influência de uma varredura de tempo à baixa deformação antes do teste oscilatório e
- o uso de superfície áspera (lixa) aplicada na placa superior para evitar o efeito de deslizamento.

Yonggang e Jie avaliaram como efeitos de deslizamento e ruptura da amostra podem interferir nos resultados obtidos com a geometria de cone e placa. Por observação, verificaram que o deslizamento ocorre em deformações inferiores a 10 s^{-1}, aumentando à medida que a deformação diminui. Para deformações superiores, consideraram que este efeito é pequeno quando comparado com a deformação viscosa. O uso de sensores diferentes no reômetro pode ajudar a identificar quando este efeito ocorre através de alteração do posicionamento da curva de fluxo. Esse trabalho não utilizou o método oscilatório (YONGGANG *et al.*, 1998).

Yeong e colaboradores confirmaram a presença do efeito de deslizamento usando a geometria cone e placa, especialmente na região de baixas deformações (inferiores a 1 s^{-1}), obtendo-se valores inferiores para a tensão de cisalhamento necessária para determinada viscosidade. Além disso, compararam os resultados em uma geometria cone-placa onde a superfície do cone foi lixada para se tornar mais rugosa: a tensão de escoamento obtida com o cone liso foi inferior à obtida com o cone rugoso (YEONG *et al.*, 2004). O efeito de deslizamento faz com que as propriedades sejam de uma graxa mais macia e menos consistente. Quando este efeito ocorre, não se mede a propriedade real do material.

A ruptura da amostra pode provocar a leitura de tensões de cisalhamento erroneamente baixas. A redução do ângulo e do diâmetro do cone reduz este efeito, tornando-o tolerável (YONGGANG *et al.*, 1998). Esta redução aproxima a geometria de cone mais da geometria de placas paralelas, sendo, portanto, um indício de que esta seja mais adequada para este tipo de avaliação.

Yonggang e Jie também confirmaram o efeito tixotrópico da graxa de lítio avaliada, verificando que a tensão de escoamento diminui com os ciclos de aumento e redução da tensão de cisalhamento (YONGGANG *et al.*, 1998). Por esta razão foi avaliada a inclusão de varredura inicial de tempo sob baixa deformação para uniformizar a condição inicial das graxas.

Os primeiros testes, cujos resultados estão identificados como sem lixa na Tabela 10, foram realizados sem a varredura inicial de tempo e sem o uso de lixa na placa superior. Foi realizada apenas a varredura de deformação nas condições descritas na Tabela 8. Nestas condições, o módulo de armazenamento G’ foi medido na faixa de viscoelasticidade linear. Em condições de baixa deformação, G’ é constante e facilmente determinado. À medida que a deformação aumenta, G’ começa a sair da faixa de viscoelasticidade linear e começa a sofrer uma queda. Na tensão de escoamento, os módulos de armazenamento (G)’ e de perda (G”) se igualam e o ângulo de fase é de 45°. A partir deste ponto, o módulo de perda supera o de armazenamento e a graxa apresenta um comportamento mais viscoso que elástico.

Tabela 10 – Resultados das Avaliações Reológicas

	Li1		Li 2		CLi 2		Arg2	
	Sem lixa	Com lixa	Sem lixa	Com lixa	Sem lixa	Com lixa	Sem lixa	Com lixa
G', Pa	11691	10184	25918	27521	32307	33788	26347	33914
TLV, Pa	14,1	17,8	20,2	28,3	25,1	38,7	63,8	103
τ_0, Pa	303	366	665	935	746	870	779	1118

A Figura 19 mostra como estes cálculos foram realizados. O módulo de elasticidade está representado na curva vermelha e a faixa delimitada pelas linhas verticais vermelhas representam a faixa na qual esta propriedade não varia, ou seja, a faixa de viscoelasticidade linear. No limite máximo desta faixa identifica-se a tensão de cisalhamento (Tensão máxima na faixa de viscoelasticidade linear - TVL) e para calcular G', faz-se a média dos valores na faixa onde ele é constante. O limite desta faixa é confirmado pela curva de torque do equipamento: a partir do ponto onde ela não é mais linear, termina a faixa de viscoelasticidade linear. A curva de torque foi considerada uma reta até o ponto de maior deformação no qual o coeficiente da mesma se apresentou superior a 0,99990.

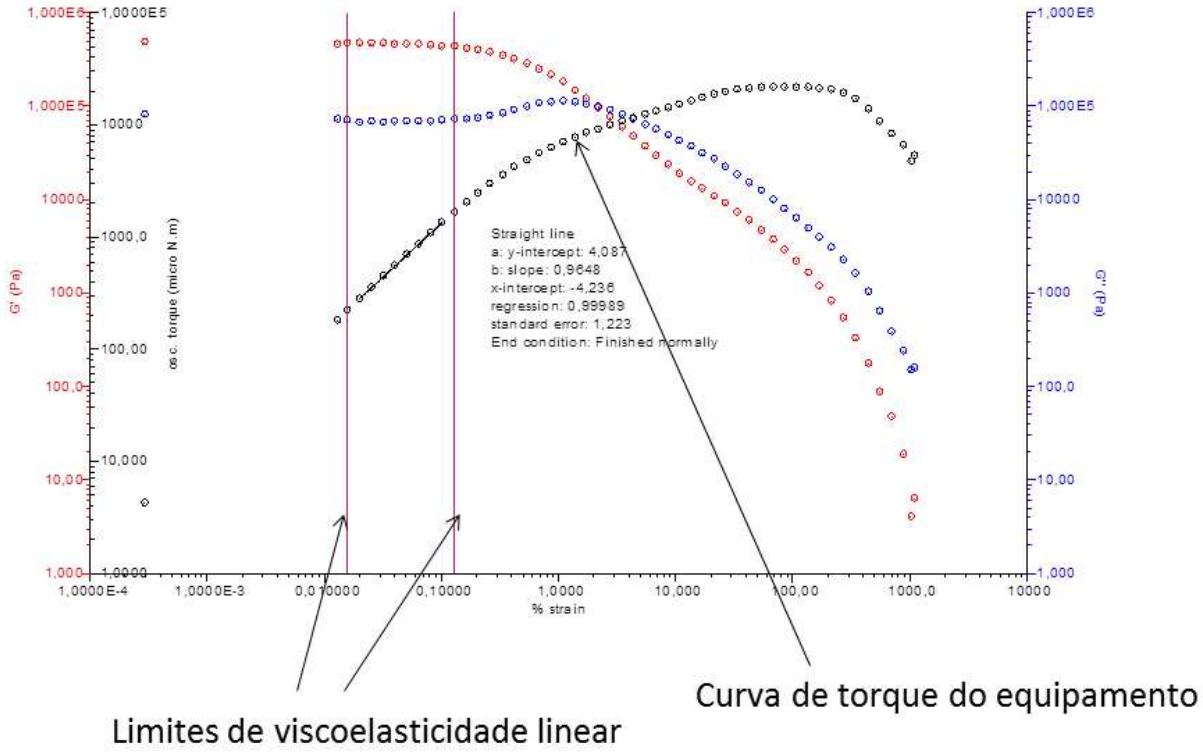


Figura 19 – Identificação da Faixa de Viscoelasticidade Linear

A tensão de escoamento é verificada no ponto de interseção de G' (curva vermelha) e G" (curva em azul). Confirma-se este ponto com a curva do ângulo de fase , no ponto onde ele é 45°, e tem-se a tensão de escoamento (Figura 20).

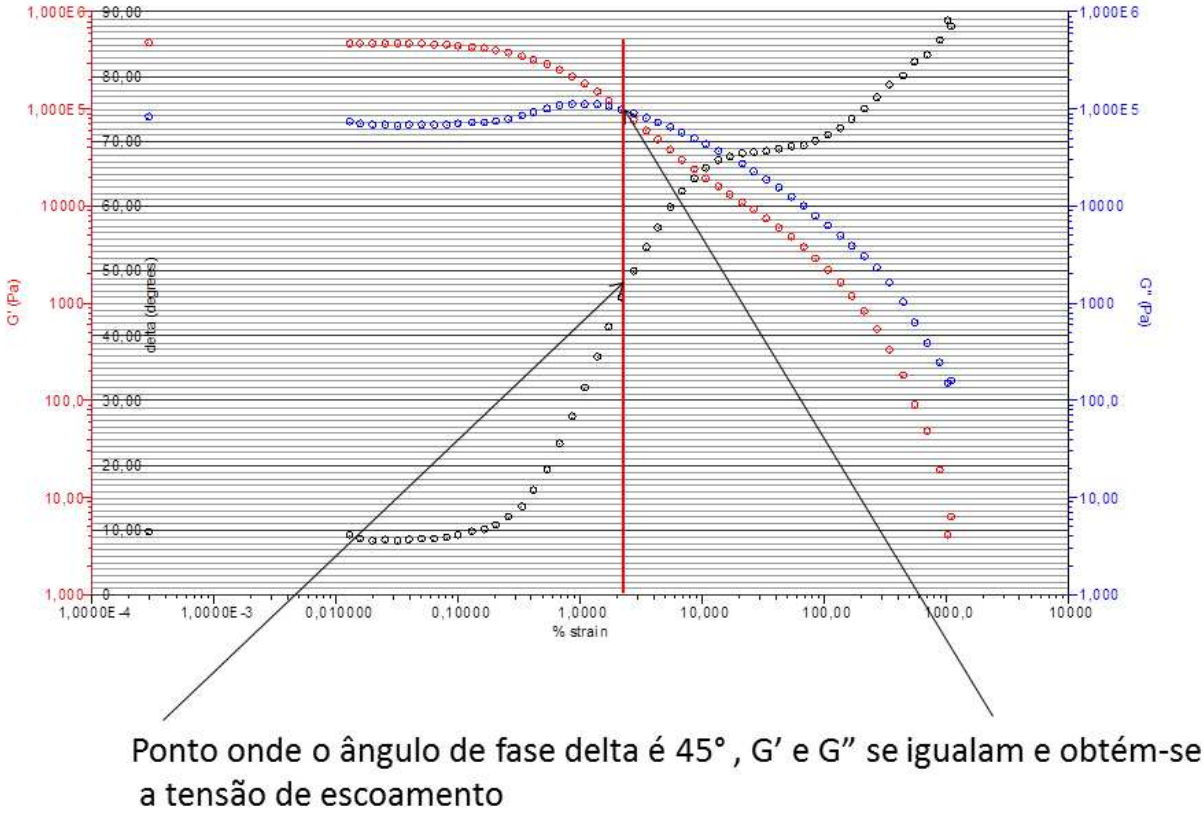


Figura 20 – Identificação do ponto da Tensão de Escoamento

Os testes realizados com a aplicação de lixa na placa superior e com a prévia varredura de tempo à baixa deformação estão identificados na Tabela 10 como com lixa. As medições de TVL e da tensão de escoamento foram realizadas nas curvas de varredura de deformação da maneira já descrita para os testes sem lixa.

As medições de G' foram realizadas na curva de varredura de tempo (figura 21). Foi calculada a média dos últimos valores desta curva. A quantidade de valores selecionados para o cálculo da média foi considerada aceitável quando o desvio padrão calculado foi inferior a 0,5%.

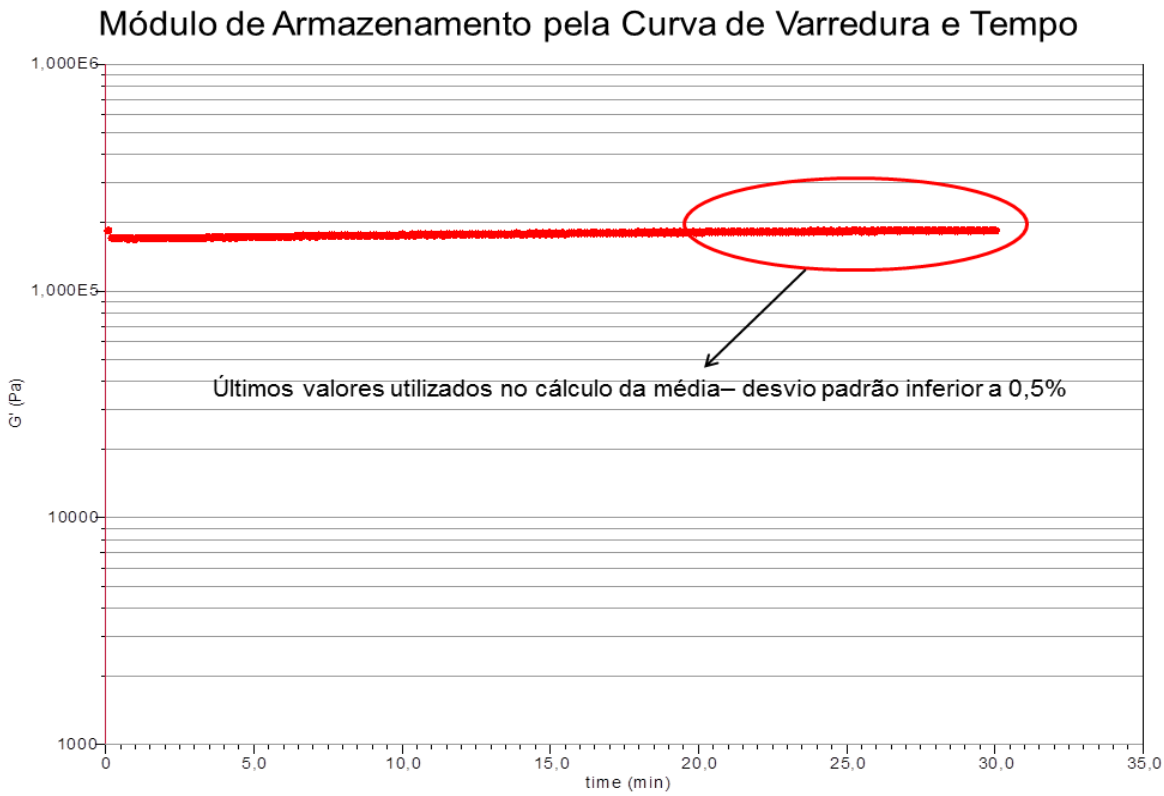
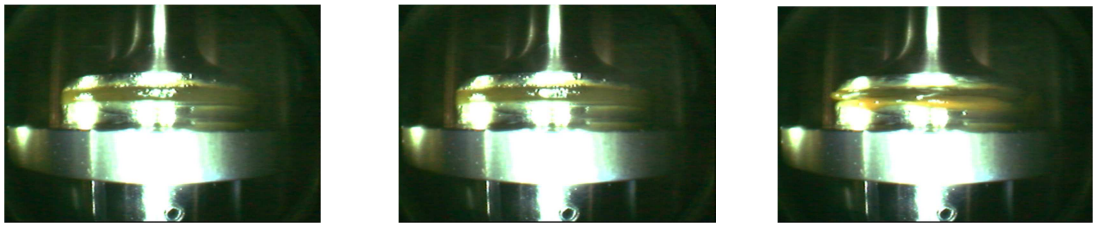


Figura 21 – Cálculo do Módulo de Armazenagem pela Varredura de Tempo

Observando o comportamento da amostra entre as placas (Figura 22), verifica-se que até atingir a tensão de escoamento, a amostra se mantém uniformemente distribuída entre as placas. Acima desta, parte da amostra é expelida da área entre as superfícies devido ao escoamento que ocorre. Desta forma, as curvas apresentadas e os resultados até a tensão de escoamento podem ser considerados válidos. Em tensões superiores, já não há garantias de que toda a amostra tenha se mantido dentro do volume entre as geometrias e as curvas já podem sofrer alterações em função desta ruptura das amostras.



(A) (B) (C)

Figura 22 – Fotos da amostra entre as placas durante a execução da varredura de deformação –(A) – inicio do teste (região de viscoelasticidade linear); (B) no ponto da tensão de escoamento; (C) tensões superiores à tensão de escoamento

Os resultados mostram que o uso da varredura inicial de tempo e da lixa interferem nos resultados de todas as propriedades reológicas.

Verifica-se que a tensão máxima na fase de viscoelasticidade linear, TVL, e a tensão de escoamento são inferiores quando não se aplica a lixa na placa superior, confirmando o efeito descrito por Yeong e colaboradores (YEONG *et al.*, 2004). O efeito de deslizamento gera resultados como se a amostra fosse mais macia e menos resistente do que ela realmente é. A Figura 23 ilustra este efeito através da diferença nas curvas obtidas pelos dois métodos para a graxa Li2. Este efeito é esperado porque a principal função das graxas é lubrificar, ou seja, reduzir o atrito entre duas superfícies em movimento facilitando o deslizamento de uma sobre a outra.

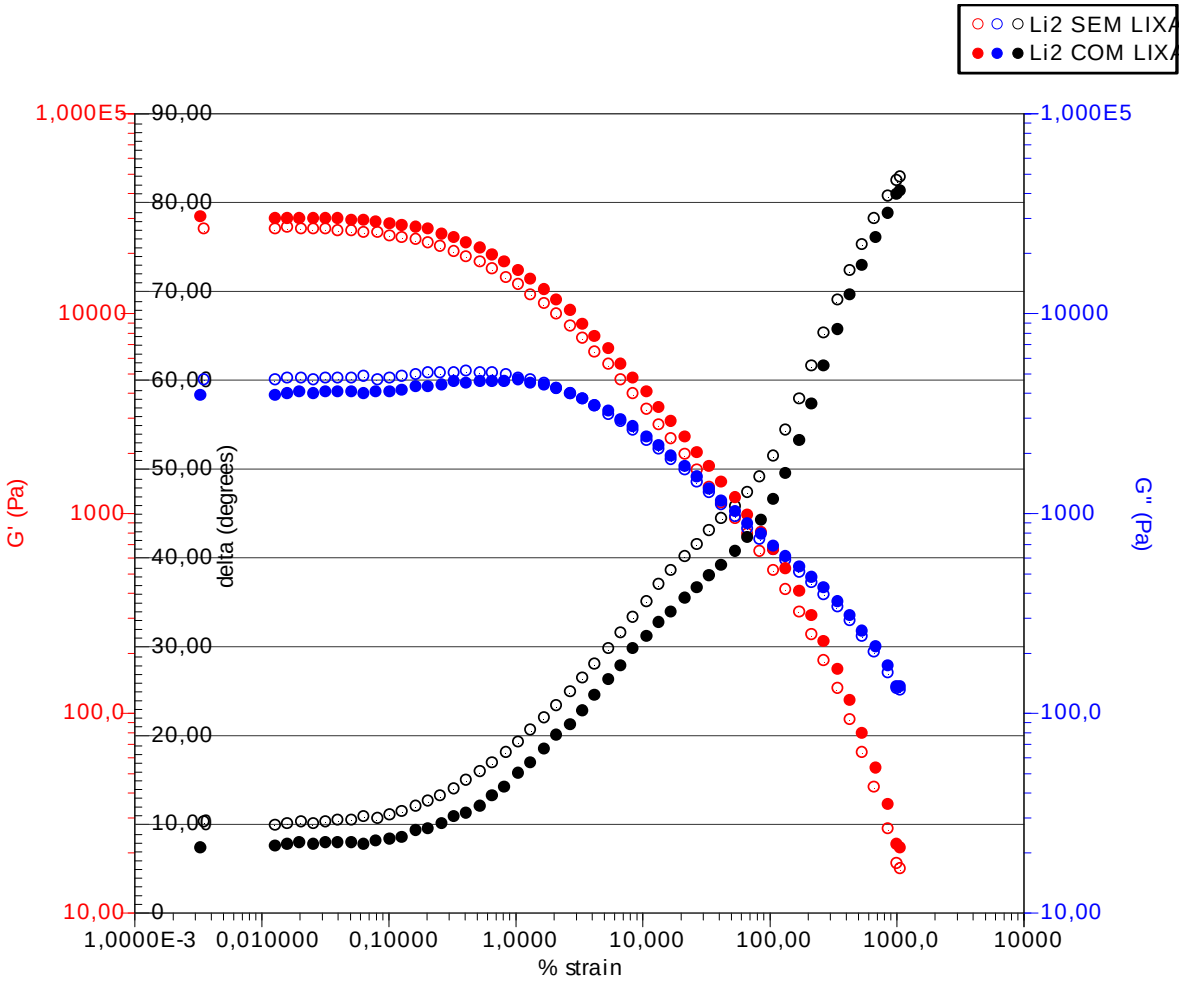


Figura 23 – Curvas de ângulo de fase (preto), G' (vermelho) e G" (azul) versus *% strain* com e sem uso de lixa - Graxa Li2

Em vista dos resultados obtidos, foram selecionadas as condições dos testes com lixa, descritas na Tabela 11, para avaliar o efeito do ensaio de estabilidade mecânica sobre as graxas descritas na Tabela 9.

Tabela 11- Condições de Teste definidas para o trabalho

Geometria	Placas paralelas de 25 mm de diâmetro com aplicação de lixa na placa superior
Temperatura	25ºC
Tipo de teste	Varredura de deformação após varredura de tempo (30 minutos) à baixa deformação (0,10% *strain*)
Faixa de deformação (% *strain*)	0,01 a 1000
Frequência	1 Hz
Tempo para equilíbrio	1 min

Esta metodologia foi aplicada nas amostras das graxas apresentadas na Tabela 9, tanto na alíquota nova quanto nas alíquotas trabalhadas 60 e 10.000 vezes.

Ao submeter uma amostra de graxa ao trabalho num trabalhador de graxas, pode ocorrer um realinhamento das fibras, provocando um aumento de consistência (graxa fica mais dura). Este efeito foi observado na amostra Li1 comparando-se os resultados de G' entre as alíquotas nova e a trabalhada 60 vezes, onde se observa um aumento desta propriedade, conforme descrito por Bonner (BONER, 1954).

Os resultados apresentados na Tabela 12 demonstram coerência entre as diferenças de penetração com o trabalho e as propriedades reológicas. Os valores apresentados foram obtidos através de até 4 repetições de cada ensaio.

Comparando-se os resultados de Li1 e Li2 pode-se identificar o efeito do teor de espessante nas propriedades da graxa. A penetração é mais elevada na graxa com menor teor de espessante, Li1, e as demais propriedades são inferiores, comprovando o mesmo efeito relatado por Nolan (NOLAN, 2003).

O comportamento delas com o trabalho foi similar ao da penetração. O trabalho 10.000 vezes provocou danos à estrutura, tornando estas duas graxas mais macias. Este efeito pode ser observado na queda no módulo de armazenamento G' (Figura 24), mostrando que a característica "sólida" sofreu uma redução.

Nota-se, também, uma relação entre o comportamento de G' e da tensão máxima da faixa de viscoelasticidade linear (TVL): quando há danos na estrutura do espessante provocando uma queda nos valores de G', nota-se, também, uma queda nos valores de TVL, mostrando que a faixa de tensões nas quais a graxa apresenta características elásticas também se reduz.

Neste caso comparativo de Li1 e Li2 observa-se queda da tensão de escoamento com o efeito do trabalhador, mostrando que com o trabalho estas graxas fluem em tensões inferiores. Este efeito, porém, não foi observado em todas as amostras.

Tabela 12 – Resultados de Penetração e Propriedades Reológicas após Trabalho

	Li1			Li2			CLi2			Arg 2		
	nova	60x	10.000x	nova	60x	10.000x	nova	60x	10.000x	nova	60x	10.000x
Penetração, mm/10	*****	315	326	*****	266	288	*****	281	293	*****	269	341
TVL, Pa	17,8	18,6	12,9	28,3	33,2	19,2	38,7	33,5	34,2	103,0	95,9	41,2
τ_0,Pa	366	430	358	935	905	852	870	843	746	1118	875	309
G', Pa	10184	11734	10121	27521	26475	23173	33788	32882	29611	33914	25527	11048

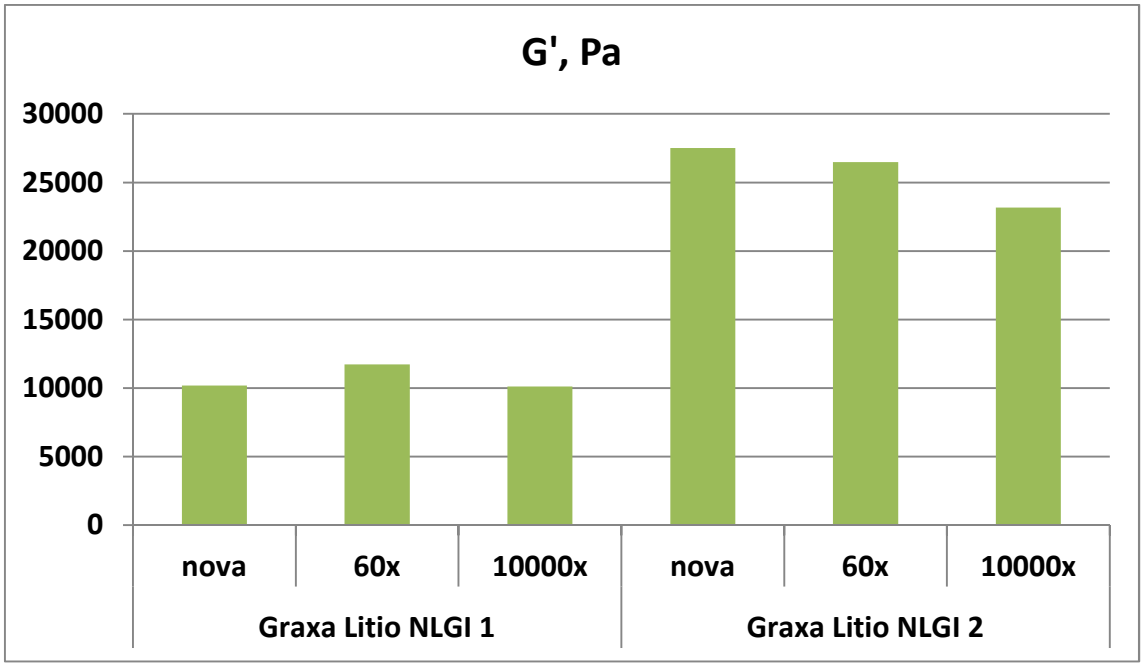


Figura 24 – Variação de G' em graxas com teor de espessante diferente

Comparando as graxas de mesmo grau de consistência (Li2,CLi2 e Arg 2) é possível avaliar o efeito do tipo de espessante.

A graxa Arg2 apresentou o maior valor de G' quando nova. Entretanto, após o trabalho, tanto 60 quanto 10.000 vezes, sua estrutura se tornou muito mais macia que a das demais graxas de grau NLGI 2. Isto pode ser observado pela redução mais significativa de G' com o trabalho 10.000 vezes (Figura 25) e com o aumento também significativo da penetração. A tensão de escoamento também sofreu queda, especialmente com o trabalho 10.000 vezes. A TVL, apesar da redução, mostra que a faixa de tensão na qual Arg2 se comporta como sólida é maior do que nas demais graxas NLGI 2.

Os resultados de Li2 e CLi2 mostram que a estrutura de CLi2 é mais resistente. O sabão complexo apresenta ligações cruzadas entre as fibras de sabão, responsáveis pela maior resistência da estrutura, especialmente à temperatura. Sendo assim, o maior valor de G' para a graxa CLi2 está coerente com esta diferença de estrutura. Apesar da queda de G' observada na CLi2, não se nota alterações significativas nos valores de TVL com o trabalho, ou seja, a faixa de tensões na qual esta graxa apresenta comportamento viscoelástico linear praticamente não se alterou com o trabalho mecânico.

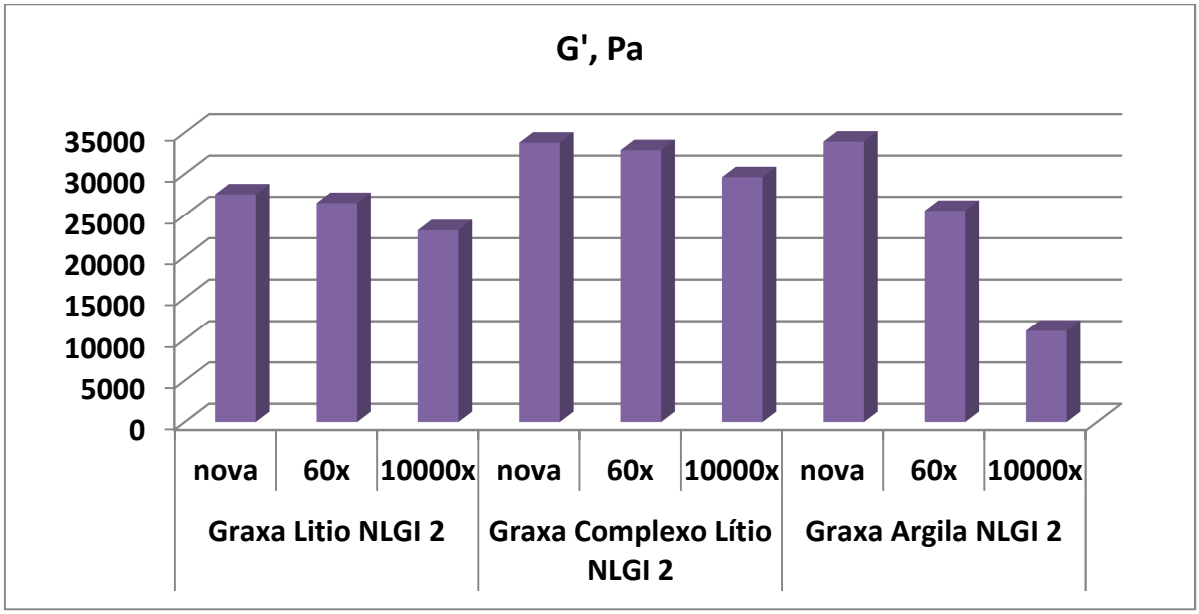


Figura 25 – Variação de G' com o Tipo de Espessante

6.1.2 Avaliação dos Produtos Gerados

As graxas produzidas foram caracterizadas pelos seguintes ensaios:

- Penetração Trabalhada 60 vezes (ASTM D 271),
- Penetração Trabalhada 10.000 vezes (ASTM D 271),
- Acidez ou alcalinidade (ASTM D 128),
- Estabilidade ao Cisalhamento (ASTM D 1831),
- Ponto de gota (ASTM D 566),
- Módulo Elástico (G'),
- Tensão a partir da qual a graxa não apresenta mais comportamento apenas elástico (TVL),
- Tensão de Escoamento (τ_0).

A penetração trabalhada das graxas consiste em medir em mm/10 o quanto um cone padronizado penetra na amostra de graxa durante 5 segundos a 25°C (Figura 26). Trabalhar a graxa consiste em forçar, com um motor e equipamento adequados, a passagem da graxa através der uma placa perfurada padronizada o número de vezes que se determinar.

A penetração após o trabalho 60 vezes é uma medida adotada internacionalmente para medir a consistência de graxas e é adotada para classificá-la de acordo com os graus definidos pela NLGI (ASTM D 217).

Já a penetração trabalhada 10.000 vezes é utilizada para avaliar a resistência da estrutura da graxa ao trabalho mecânico. Quanto menor a diferença entre as duas penetrações (trabalhada 10.000 vezes menos a trabalhada 60 vezes), melhor a estabilidade mecânica da graxa.

Figura 26 – Penetrômetro

A estabilidade ao cisalhamento é medida através da diferença de penetrações na amostra antes e após esta ser submetida ao procedimento de cisalhamento. Este é feito dentro de um cilindro metálico padronizado, dentro do qual se espalham 50 gramas de graxa pelas paredes internas. Coloca-se um rolo metálico maciço, também padronizado, dentro do cilindro e este conjunto é posto para girar num equipamento adequado (Figura 27). Após o ensaio, coleta-se a graxa de dentro do

cilindro e mede-se a penetração trabalhada 60 vezes da mesma. Este valor é comparado com a mesma penetração medida na graxa que não foi submetida ao teste. Como a quantidade de amostra é pequena, utiliza-se a penetração em ¼ de escala e o valor medido é convertido para a escala 1/1., perdendo-se precisão nesta medida. Quanto menor a diferença entre as duas penetrações, maior é a estabilidade da graxa ao cisalhamento.

O ponto de gota é a temperatura a partir da qual a graxa perde sua estrutura e sua consistência. Ele é medido colocando-se uma quantidade de graxa em uma cuba metálica contendo um furo na parte inferior. Este aparato é aquecido e observa-se a temperatura na qual a gota que se forma através do orifício pinga. É uma forma de estimar a temperatura máxima a qual uma graxa pode ser submetida na aplicação.

Figura 27 – Estabilidade ao Cisalhamento

A acidez ou a alcalinidade são medidos para avaliar a neutralização da graxa no processo de produção. Inicialmente verifica-se se a graxa está ácida ou alcalina através do uso de indicador e, depois titula-se com o ácido ou base adequados de acordo com o método ASTM D 128. O resultado obtido é reportado como % de ácido (%H+) , considerando toda a acidez como sendo ácido oleico, ou % alcalino (%OH-), considerando toda a alcalinidade como hidróxido de potássio.

O módulo de armazenamento G’, a tensão máxima TVL e a tensão de escoamento foram medidos em reômetro ARG 2 da TA *Instruments* em oscilação forçada nas condições de teste definidas na Tabela 11 do item 6.1.1.

As curvas das propriedades reológicas obtidas foram similares às apresentadas por Laüger e colaboradores apresentaram o mesmo tipo de comportamento: módulo de armazenamento G' superior ao módulo de perda G" na fase de viscoelasticidade linear, ambos apresentam queda à medida que a deformação aumenta até o ponto em que se cruzam (ângulo de fase de 45° e tensão de escoamento) (LAÜGER *et al.*, 2009).

Estas propriedades foram medidas nas bateladas produzidas neste projeto onde se variaram o material saponificável e as condições do processo.

6.2 Materiais

6.2.1 Matérias-primas

O óleo vegetal utilizado foi o óleo de soja e sua caracterização foi realizada através dos seguintes métodos:

- Viscosidade cinemática a 40 e a 100°C (cSt) pelo ASTM D 7042,
- Índice de acidez (mg KOH/g) pelo ASTM D 974,
- Cor pelo ASTM D 1500,
- Índice de saponificação (mg KOH/g) pelo ASTM D 5558.

O índice de acidez é medido através de uma titulação colorimétrica da amostra com solução alcoólica de hidróxido de potássio. O índice de saponificação é medido promovendo-se a saponificação da amostra com hidróxido de potássio em excesso. O que não é consumido na reação é dosado por titulação e a diferença consiste na quantidade de álcali necessária para saponificar a amostra.

Estas duas propriedades fornecem informações sobre a pureza do óleo vegetal em relação a sua composição de ácidos graxos. Quanto melhor o seu refino, menor será sua acidez. Quanto maior seu índice de saponificação, menos compostos não saponificáveis ele contém.

As matérias-primas utilizadas para a produção de sabão foram:

- óleo de mamona hidrogenado e ácido 12 hidróxi esteárico como material graxo (fornecidos pela Miracema Nuodex)
- hidróxido de lítio monohidratado como álcali

A caracterização destes materiais consta das Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 13 – Caracterização do Óleo de Soja

Óleo de Soja	
Viscosidade cinemática a 40°C	32,24 cSt
Viscosidade cinemática a 100°C	7,670 cSt
Índice de acidez	0,05 mg KOH/g
Cor	L 1,0
Índice de saponificação	212 mg KOH/g

Tabela 14 – Características dos Materiais Graxos (Miracema Nuodex)

Óleo de Mamona hidrogenado 90% triglicerídeos de ácidos 12-hidroxi-esteárico e de ácidos palmítico (C16) e oleico (C18)		
Viscosidade Cinemática a 100°C	ASTM D 445	25 a 35 cSt
Acidez como ácido oleico	AOCS Cd 3a-63/89	2 % máximo
Composição Cromatográfica	AOCS Ce 1-62/90	
ácido 12-hidróxi-esteárico		85 a 90%
ácido palmítico		2% máximo
ácido esteárico		6 a 13 % máximo
ácido oleico		2% máximo
Ácido 12 Hidróxi Esteárico 88% de ácido 12-hidroxi-esteárico puro, sendo que os restantes são ácidos oléicos (C18) e ácido palmítico (C16)		
Viscosidade Cinemática a 100°C	ASTM D 445	15 a 25 cSt
Acidez	AOCS Cd 3a-63/89	175 a 185 %
Composição Cromatográfica	AOCS Ce 1-62/90	
ácido 12-hidróxi-esteárico		82 a 90%
ácido palmítico		2% máximo
ácido esteárico		6 a 13 % máximo
ácido oleico		2% máximo

A composição dos dois materiais graxos é semelhante porque ambos são obtidos do processamento do óleo de mamona. A diferença entre elas é que o óleo de mamona

hidrogenado ainda contém os ácidos graxos ligados à glicerina, gerando, assim, baixa acidez no produto final. O ácido 12-hidróxi-esteárico provém da hidrólise do óleo de mamona, da separação da glicerina gerada e da hidrogenação da dupla ligação presente no carbono 18 do ácido ricinolêico. Resumindo, as duas fontes de material saponificável são compostas por ácido 12-hidróxi-esteárico sendo que no óleo de mamona hidrogenado este está ligado à glicerina.

Na etapa de saponificação, o ácido gera água como produto e o óleo de mamona hidrogenado gera glicerina. O sabão gerado nas duas reações é o 12-hidróxi-estearato de lítio, mas a reação com o óleo de mamona hidrogenado gera glicerina que fará parte da composição da graxa final. O interesse na avaliação do óleo de mamona hidrogenado neste trabalho se deve ao custo inferior do mesmo.

6.2.2 Reator

O reator utilizado é um reator *Parr* com capacidade de 2 litros. O sistema de agitação foi adaptado para a produção de graxas, conforme a Figura 28. A conexão com o motor é feita por correia (Figura 29). Estas adaptações foram feitas para que se obtivesse um sistema de agitação similar aos existentes nos reatores comerciais de graxas, conforme apresentado na Figura 12.

Na tampa do reator há um manômetro para medir a pressão interna e três válvulas: uma de segurança, uma para alimentação de óleo e outra para a despressurização do sistema.

O vaso do reator fica dentro de um bloco que contém resistências elétricas para aquecimento e serpentinas, que podem ser alimentadas com água ou ar, para resfriamento.

A temperatura é medida na camisa do reator e no interior com termopares. O controle é feito por um controlador e, ao longo do processo, se faz a alteração do *set point* para manter a temperatura no valor desejado.

A alimentação das matérias primas para a produção do sabão é feita diretamente no vaso do reator antes de colocá-lo no bloco e a alimentação de óleo ao longo do processo é feita de um reservatório de vidro com o uso de uma bomba peristáltica.

As bateladas de biograxa consistem, basicamente, das seguintes etapas:

- alimentação das matérias primas (parte do óleo, material saponificável e hidróxido de lítio);
- aquecimento até temperatura suficiente para a saponificação (100°C ou acima) com pressão ou vácuo;
- despressurização (quando aplicável);
- aquecimento até temperatura de cristalização do sabão formado;
- resfriamento através de adição lenta do óleo restante e de circulação de ar pela camisa, se necessário;
- adição de antioxidante dissolvido em óleo abaixo de 60°C e
- moagem.

Figura 28 – Agitação do Reator de Graxas

Algumas bateladas foram realizadas com o sistema pressurizado. Nestes casos, a pressão foi obtida através do fechamento de todas as válvulas do reator. A etapa de despressurização é feita lentamente pela válvula destacada na
Figura 29 para evitar a saída de produto.

As bateladas que foram realizadas com vácuo utilizaram a mesma válvula de despressurização ligada ao sistema de vácuo de linha. O vácuo foi controlado com um vacuômetro.

A adição de óleo à graxa, em qualquer fase após início do processo, é feita pela válvula de alimentação que está ligada através de um tubo de silicone à bomba peristáltica que bombeia o óleo do vaso alimentador (proveta com o fundo adaptado com torneira).

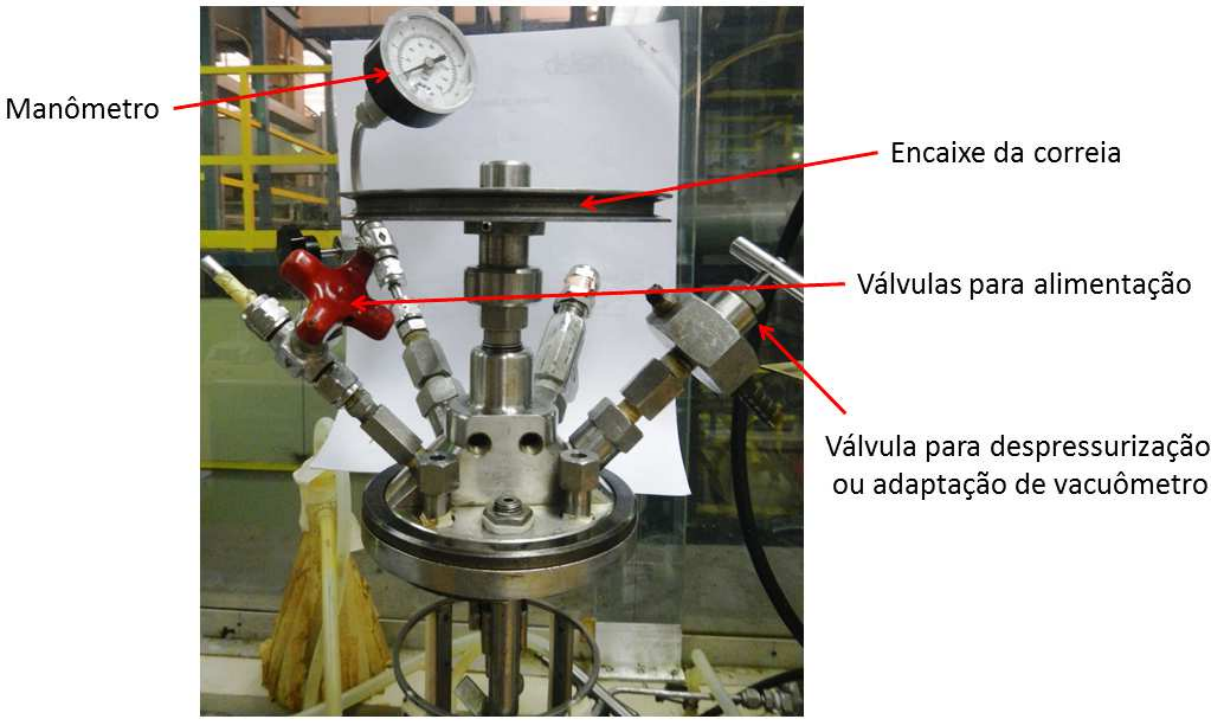


Figura 29 – Cabeça do reator de Graxas

A adição de antioxidante é feita através da válvula de alimentação, dissolvendo-o em parte do total de óleo adicionado.

A moagem da graxa é feita em moinho de rolos (Figura 30). Eles são feitos de aço e a distância entre eles é controlada e medida por um calibrador de folgas. Esta etapa

foi padronizada para todas as bateladas conforme descrito na Tabela 15. Cada batelada sofre 3 passagens no moinho.

Tabela 15 - Regulagens do Moinho de Rolos

REGULAGEM	1ª Moagem	2ª Moagem	3ª Moagem
Distância entre Rolo 1 e Rolo 2	0,25 mm	0,10 mm	0,10 mm
Distância entre Rolo 2 e Rolo 3	0,25 mm	0,10 mm	0,10 mm

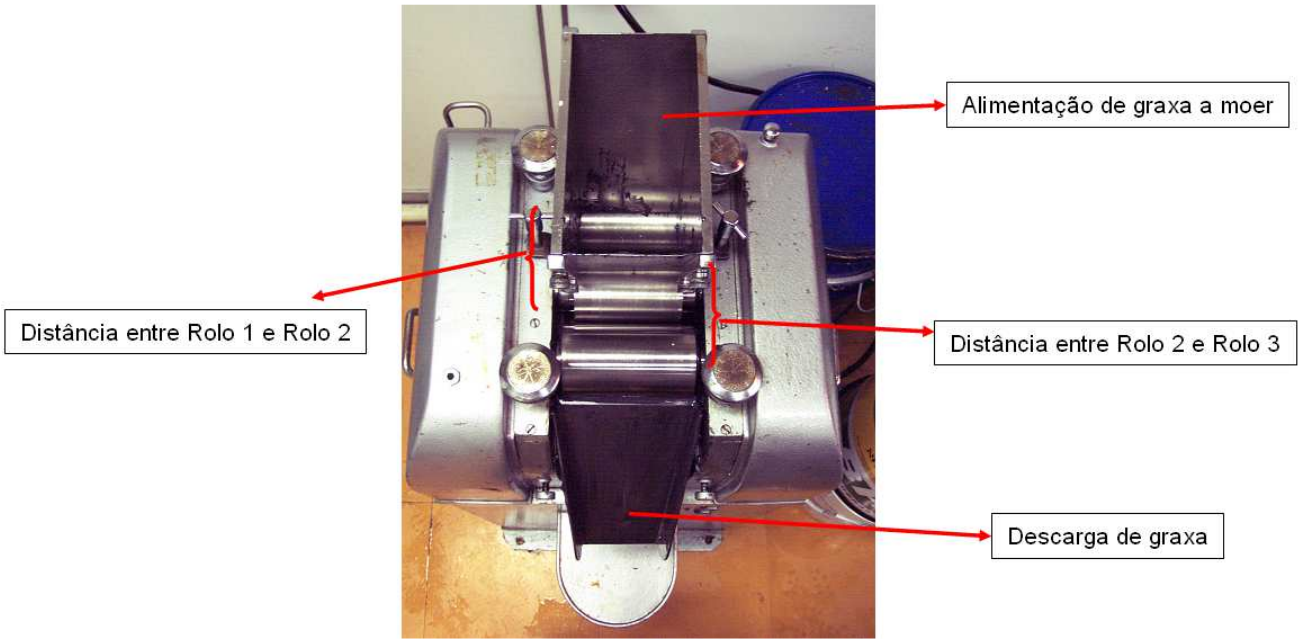


Figura 30 – Moinho de rolos

CAPÍTULO 7 Discussão de Resultados

7.1 Biograxas produzidas com Óleo de Soja e Ácido 12-hidróxi-esteárico

A primeira batelada de biograxa com óleo de soja e sabão de lítio foi realizada utilizando o procedimento descrito por Boner (BONER, 1976) no item 3.4, com algumas adaptações, conforme descrito a seguir:

- Dispersão do material necessário à saponificação em uma porção de óleo (ácido, hidróxido de lítio e água para facilitar o contato entre os reagentes);
- Aquecimento para promover a saponificação sob pressão;
- Após a saponificação, desidratação do meio através de despressurização;
- Aquecimento adicional para completar a dispersão do sabão e até 230°C para fundir o sabão formado;
- Cristalização do sabão fundido através de *quench* e resfriamento na camisa do reator;
- Resfriamento lento com adição de óleo;
- Introdução dos aditivos;
- Homogeneização e moagem.

O objetivo desta batelada foi comprovar que as condições mais usuais de produção de graxas de lítio prejudicam aas propriedades do óleo de soja e da graxa final resultante. Obteve-se uma graxa muito ácida (5,8% H+) e concluiu-se que a adição de água e a pressão do sistema durante a saponificação contribuíram para a hidrólise do óleo vegetal, facilitando a geração de ácidos. A partir daí foi avaliada a utilização de vácuo ao invés de pressão para retirar a água formada durante a etapa de saponificação, evitando, assim, a hidrólise do ácido graxo proveniente da composição do óleo de soja.

A produção de graxas de sabão com óleos minerais, tradicionalmente, se preocupa em gerar uma graxa o mais próxima da neutralidade possível. Como o óleo mineral é mais resistente quimicamente às temperaturas às quais é submetido no processo de produção de graxas, o controle da saponificação e da neutralização da mistura

reacional se torna mais fácil, pois o óleo pode ser considerado praticamente inerte. Outro fator importante é o curto tempo de residência nas temperaturas mais elevadas, que também contribui para a pouca reatividade do óleo mineral.

Entretanto, quando se usa óleo vegetal, esta realidade se modifica porque este não possui a mesma estabilidade que o óleo mineral, tornando o balanço entre ácido e base da saponificação mais complexo, já que ocorre produção de ácidos no meio. Na revisão bibliográfica realizada no capítulo 5 não é citado o resultado de acidez ou alcalinidade de nenhuma graxa à base de óleo vegetal produzida.

A experiência de Delgado e colaboradores (DELGADO *et al.*, 2005) Mansot e colaboradores (MANSOT *et al.*, 1989) e de Kimura e colaboradores (KIMURA *et al.*, 2001) mostra que não é necessário atingir a temperatura de fusão do sabão de lítio para que a cristalização se inicie: mantendo a mistura após a saponificação a 180°C, promove-se desidratação e transição para a fase cera iniciando a formação de cristais.

Em vista disto, foram planejadas as bateladas SOJA01 a SOJA04, descritas com mais detalhes nas Tabela 16 e Tabela 17, com o objetivo de avaliar a interferência da temperatura do processo na acidez da graxa final.

As matérias-primas utilizadas nestas bateladas estão apresentadas na Tabela 16. Nela constam o material saponificável utilizado, a quantidade de hidróxido de lítio e a quantidade de óleo soja total adicionada no processo. Em todas as bateladas foram adicionados 5 g do mesmo antioxidante ao final do processo para evitar oxidação do material durante a estocagem das amostras.

A relação entre as quantidades de óleo de soja, material saponificável e hidróxido de lítio foram obtidas da produção de graxas de sabão simples de lítio com óleo mineral para atingir um grau de consistência NLGI 2.

Tabela 16 – Matérias-primas utilizadas nas Bateladas com óleo de Soja e ácido 12-hidróxi-esteárico

Batelada	Saponicável,g		LiOH,g	Total de óleo,g
	Tipo	Quantidade		
SOJA01	Ácido 12- hidróxi-esteárico	100	21	530
SOJA02				
SOJA03				
SOJA04				

Todas estas bateladas foram realizadas com as mesmas etapas iniciais:

- alimentação do reator com o material saponificável (ácido 12-hidróxi-esteárico), hidróxido de lítio e parte do óleo total (250g);
- aquecimento desta mistura sob agitação até 120°C e manutenção do sistema a esta temperatura por duas horas sob vácuo de 50 mm Hg (pressão absoluta de 700 mm Hg) para a saponificação e retirada da água formada na reação.

Na batelada SOJA01, após a saponificação, foi feito aquecimento até 230°C para fusão do sabão e adição rápida de óleo (90 g em 10 minutos), provocando um resfriamento rápido e início de cristalização do sabão. Depois desta etapa, foi realizada a adição lenta do restante de óleo (vazão média de 10 ml/min) para promover o resfriamento, crescimento das fibras e incorporação do óleo na rede de espessante formada.

Nas bateladas SOJA02, SOJA03 e SOJA04 a mistura após a saponificação foi mantida por 1 hora a temperaturas diferentes. Logo após, foi iniciada a adição lenta do restante de óleo (vazão média de 10 ml/min.). Estas diferentes condições de processo estão descritas na Tabela 17.

Tabela 17 – Condições de processo das bateladas com óleo de soja e ácido 12-hidróxi-esteárico

Batelada	Etapas finais do processo
SOJA01	Aquecimento da mistura até 230°C, *quench* com adição de 90 g de óleo e resfriamento rápido seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA02	Aquecimento da mistura até 180°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA03	Aquecimento da mistura até 150°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA04	Aquecimento da mistura até 120°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento

Na Figura 31 estão apresentadas as curvas de temperatura de cada um destes processos, onde se observam os platôs da fase de cristalização dos processos SOJA02, 03 e 04.

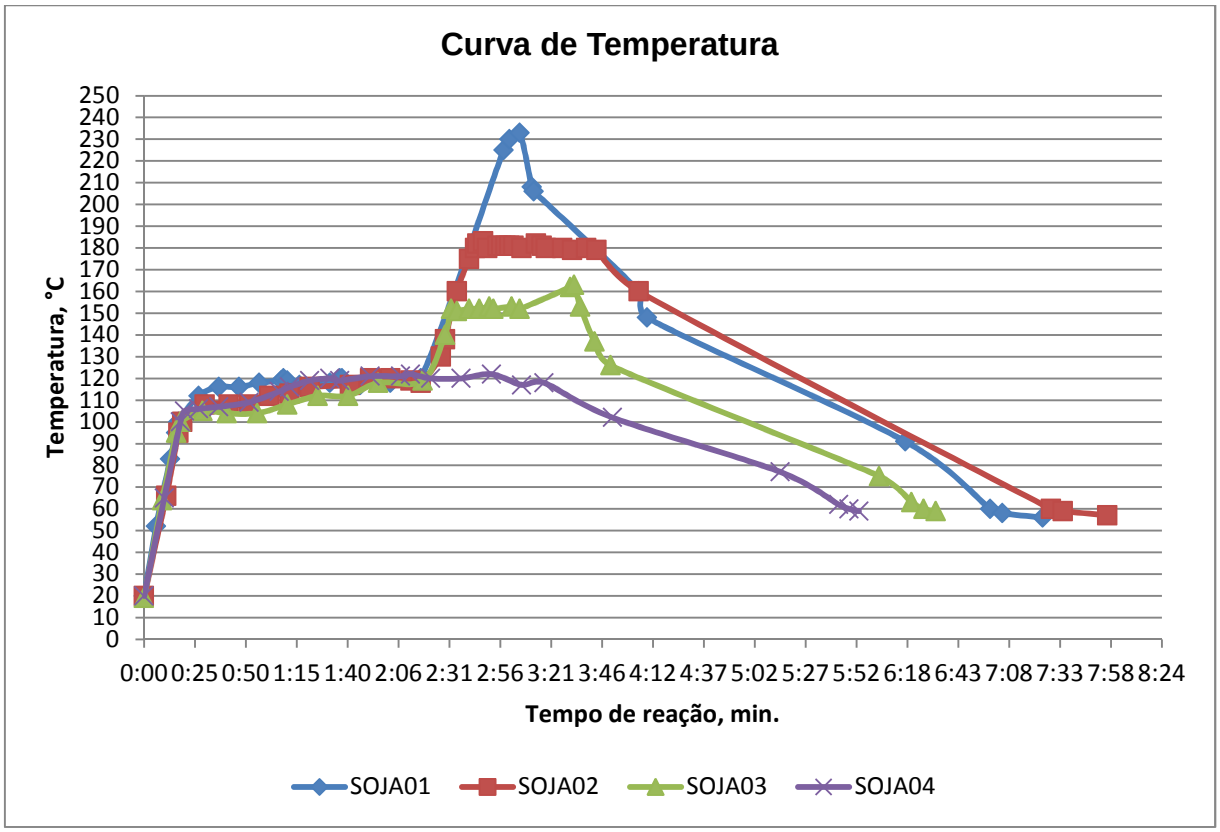


Figura 31 – Curvas de Temperatura (SOJA01 a SOJA04)

As biograxas produzidas foram moídas nas condições definidas na Tabela 15 e analisadas de acordo com as propriedades descritas no item 6.1.2, sendo que as propriedades reológicas foram medidas com a metodologia desenvolvida no item 6.1.1 em duas temperaturas: a 25 e a 50°C. Os resultados estão apresentados na Tabela 18.

Analisando a acidez ou alcalinidade das biograxas produzidas nota-se um decréscimo da acidez com a redução da temperatura máxima de cristalização do sabão de lítio, obtendo-se no processo SOJA04 uma graxa praticamente neutra.

Como as quantidades de matéria-prima foram iguais em todas as bateladas e as biograxas resultantes foram ou ácidas ou praticamente neutras, pode-se afirmar que todo o hidróxido de lítio reagiu produzindo sabão, seja com o ácido graxo adicionado seja com o ácido graxo proveniente do óleo de soja. Desta forma, pode-se concluir que estas bateladas possuem o mesmo teor de sabão (cerca de 18,6% em massa). Com a alteração da temperatura de cristalização foi possível obter graxas com consistências diferentes apesar do mesmo teor de sabão.

Tabela 18 – Caracterização das Bateladas produzidas com Óleo de Soja e Ácido 12-hidróxi-esteárico

Bateladas	Penetração Trabalhada 60x, mm/10	Penetração Trabalhada 10 000x, mm/10	Diferença, mm/10	Estabilidade Cisalhamento, mm/10	Acidez/ alcalinidade, %	Ponto de gota,°C	TVL, Pa		G', Pa		Tensão Escoamento (τ_0), Pa	
							25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C
SOJA01	290	311	21	3	8,15 H+	162,0	449	254	$2,0\ 10^5$	$1,1\ 10^5$	2189	518
SOJA02	302	310	8	3	6,77 H+	168,5	234	120	$1,7\ 10^5$	$0,9\ 10^5$	945	347
SOJA03	322	322	0	-6	2,12 H+	184,0	65	35	$0,63\ 10^5$	$0,4\ 10^5$	1049	120
SOJA04	363	376	13	7	0,05 OH-	190,0	19	17	$0,19\ 10^5$	$0,1\ 10^5$	174	56

As consistências medidas pela penetração trabalhada 60 vezes mostram que a redução de temperatura provocou uma redução na quantidade de óleo retida na rede de fibras de sabão, gerando graxas mais macias (maior penetração). Este efeito pode ser observado, também, na redução do módulo de armazenamento G' com a temperatura de cristalização, tanto na medida feita a 25°C quanto na realizada a 50°C.

A estabilidade mecânica medida pela diferença entre as penetrações trabalhadas 10.000 e 60 vezes apresentou melhores resultados nas biograxas SOJA02 e SOJA03. Admitindo-se uma variação de até no máximo 10 mm/10 como limite máximo de especificação, o resultado da SOJA04 estaria limítrofe e o de SOJA01 considerado ruim. A repetitividade deste método para os valores medidos é de 7 mm/10; a variação sugerida como referência permite, então, que haja variação muito pequena nos resultados de penetração.

Os resultados de estabilidade ao cisalhamento não apresentaram uma tendência clara com a redução de temperatura máxima do processo na diferença entre as consistências medidas antes e após o cisalhamento. A SOJA03 apresentou, inclusive, um endurecimento após o processo de cisalhamento. Considerando-se um valor máximo de variação de 15 mm/10 como especificação, apesar de SOJA04 apresentar o pior resultado, todos os resultados seriam aceitáveis. Como a precisão do ensaio de estabilidade ao cisalhamento é menor porque se usa a penetração em ¼ de escala convertida para escala inteira, é interessante que o limite máximo de variação admitido seja um pouco superior.

Estes limites máximos de variação adotados nesta discussão para a estabilidade mecânica e a estabilidade ao cisalhamento provém, também, da avaliação de resultados de várias bateladas de graxas ao longo dos anos e da experiência profissional da autora.

Os resultados de ponto de gota mostram que houve um aumento desta propriedade com a redução da temperatura de cristalização. Apesar da consistência mais macia e de menor retenção de óleo, a estrutura da biograxa SOJA04 apresentou o maior

ponto de gota. O ponto de gota de SOJA04 foi similar aos obtidos nos experimentos de Florea e colaboradores (FLOREA, LUCA, *et al.*, 2003).

Considerando apenas os ensaios tradicionais de caracterização de graxas (consistências, estabilidade ao cisalhamento e ponto de gota), SOJA04 seria considerada uma graxa promissora.

As propriedades reológicas foram medidas em duas temperaturas: 25 e 50°C. Os resultados foram inferiores na temperatura de ensaio mais elevada (50°C). Este comportamento já foi reportado por Lidan e colaboradores (LIDAN *et al.*, 2013) e era esperado.

Entretanto, quando se analisa estes resultados com as temperaturas de cristalização, observa-se uma tendência de aumento das 3 propriedades selecionadas (G', TLV e τ_0) com a temperatura máxima do processo (ver Figura 32 e Figura 33).

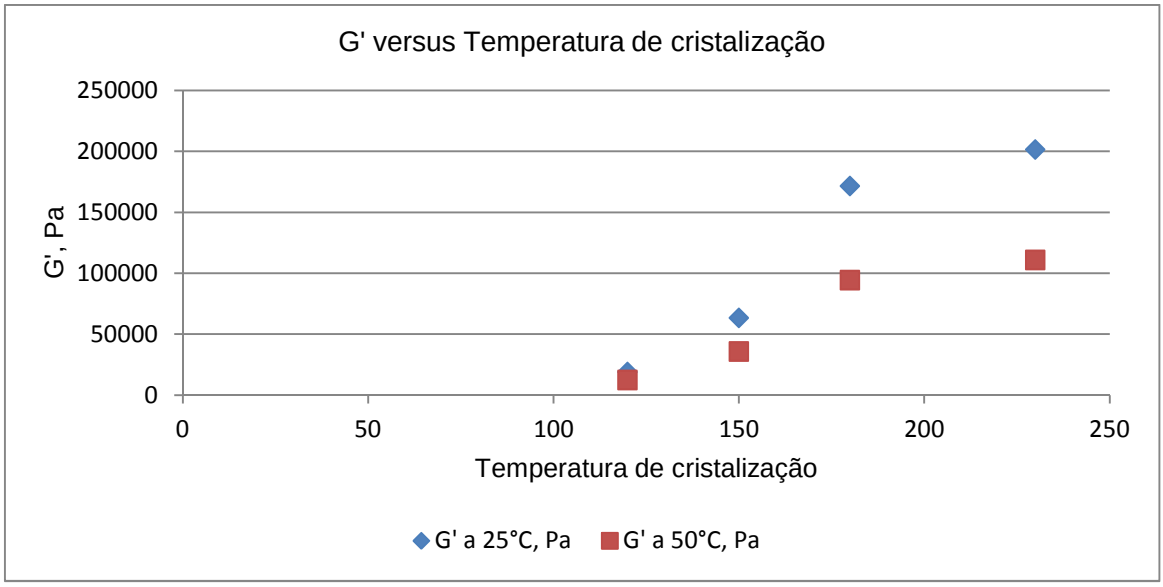


Figura 32 – Variação de G' com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04

Estes resultados sugerem que estas propriedades podem ser obtidas dentro de uma faixa de variação apenas pelo controle de temperatura do processo. Atualmente o controle de produção de graxas é realizado em função da penetração trabalhada 60 vezes e as propriedades reológicas não são controladas. À medida que as pesquisas mostram o quanto estas propriedades são mais significativas para se entender como a lubrificação com graxas ocorre, a interferência de variáveis de processo nos resultados das mesmas passa a ser importante.

Estas duas propriedades definem a faixa de viscoelasticidade linear, na qual a biograxa apresenta comportamento predominantemente elástico. Observa-se que com a redução de temperatura de cristalização, a faixa de tensão viscoelástica linear se reduz, indicando que as graxas apresentam maior facilidade para fluir, o que é desejado para uma melhor lubrificação. Observa-se, também, que a variação destas propriedades reológicas com a temperatura também é menor quando a temperatura de cristalização é reduzida. Desta forma, a biograxa SOJA04, apesar de apresentar as propriedades com valores mais baixos, é a que apresenta menor variação delas com o aumento de temperatura, o que resulta em maior uniformidade de desempenho.

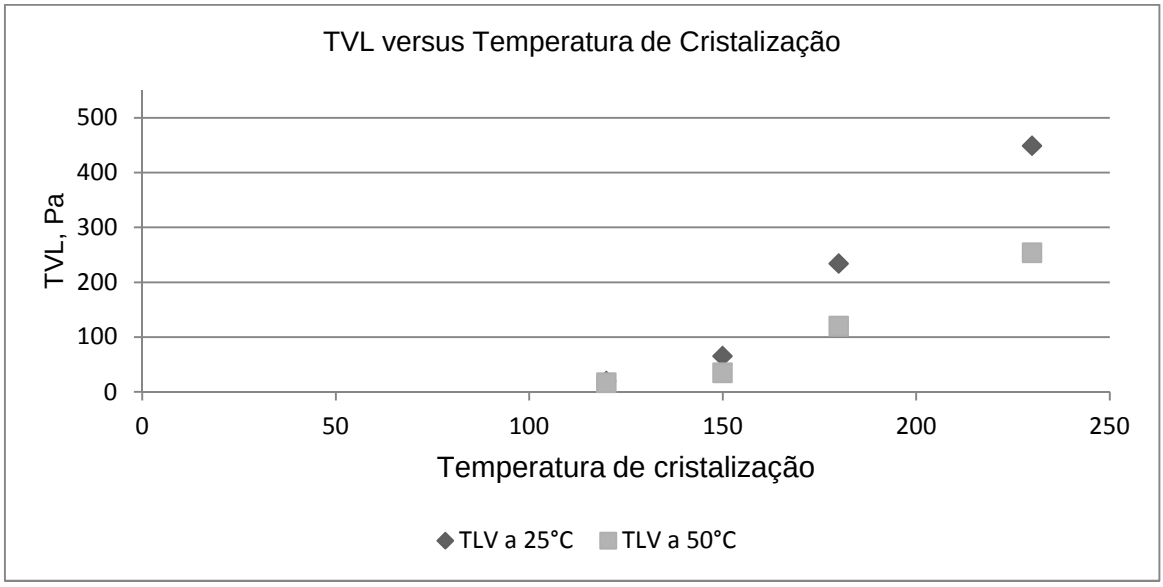


Figura 33 - Variação de TVL com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04

A tensão de escoamento é uma propriedade importante na lubrificação, pois em velocidades elevadas, ela é que determina a reposição de lubrificante no ponto de contato. Sendo assim, elevados valores geram coeficientes de atrito mais altos. No trabalho de Heyer e Laüger, a amostra de graxa NLGI 0, que apresentou menor coeficiente de atrito, possuía tensão de escoamento de 120 Pa a 25 °C (HEYER *et al.*, 2009), valor próximo ao obtido para SOJA04. Este é, portanto, um indicativo de que SOJA04 apresente baixo coeficiente de atrito e boa reposição no ponto de contato de lubrificação (Figura 34).

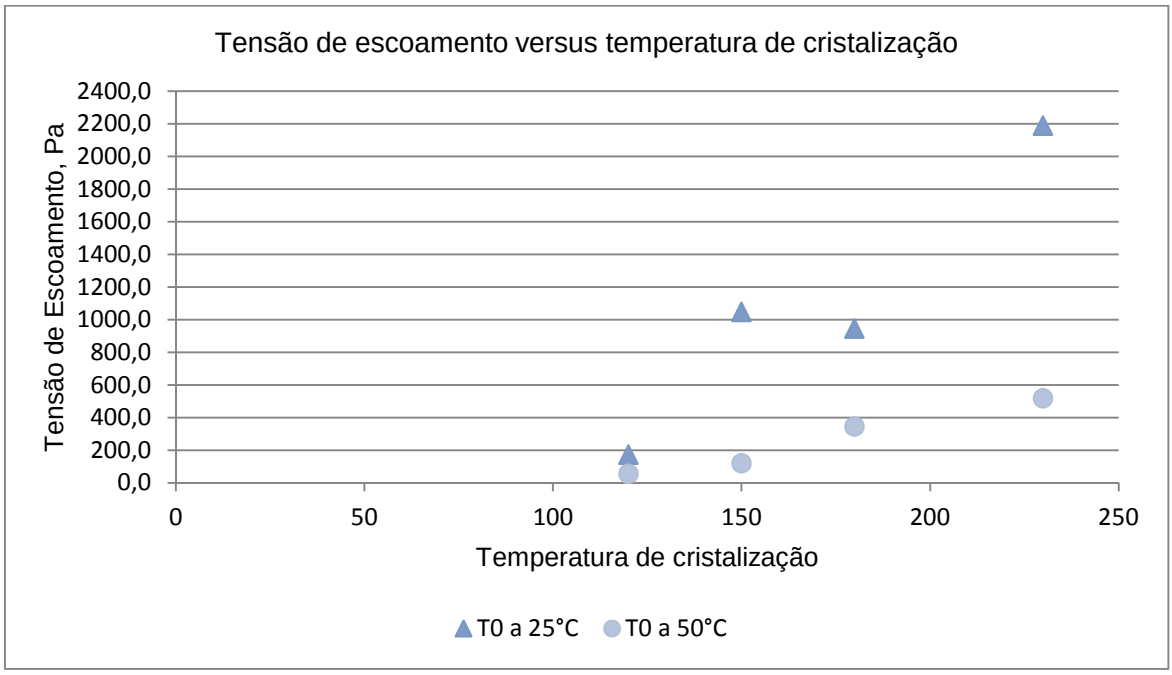


Figura 34 - Variação de tensão de escoamento com a temperatura de processo para as biograxas SOJA01, SOJA02 e SOJA03 e SOJA04

Comparando SOJA04 com os resultados apresentados na Tabela 12, verifica-se que ela se assemelha mais à graxa Li1, que também é uma graxa de sabão simples de lítio só que com grau de consistência NLGI 1 e produzida com óleo mineral. Nota-se que, apesar de ter sido balanceada para se obter consistência grau NLGI 2, obteve-se com SOJA04 uma graxa muito mais macia. A TVL de ambas a 25°C é semelhante, assim como a estabilidade mecânica. Entretanto, SOJA04 apresenta tensão de escoamento inferior (cerca de metade do valor de Li1 a 25 °C) e G' quase 10 vezes mais baixo. Conclui-se que SOJA04 se assemelha a Li1 na estabilidade mecânica, mas apresenta propriedades reológicas com valores significativamente

inferiores, que sugerem uma facilidade maior de escoamento na aplicação (tensão de escoamento inferior).

A Tabela 19 mostra alguns resultados comparativos do trabalho de Nolan (NOLAN, 2003), uma graxa de lítio com óleo mineral contendo 7% de sabão e SOJA04, já que estas duas amostras possuem valores de G' similares.

Tabela 19 – Comparação resultados Nolan (NOLAN, 2003) e SOJA04

	Graxa com 12,hidróxi-estearato de lítio e óleo base	SOJA04 12,hidróxi-estearato de lítio e óleo de soja
Teor de sabão, %	7	18,6
Penetração Trabalhada 60 vezes, mm/10	232	363
Módulo de armazenamento G', Pa	18.100	18.842
Tensão de escoamento, Pa	900	174

Estes resultados mostram como a interação óleo e espessante interfere nas propriedades reológicas. Na graxa de sabão de lítio e óleo de soja é necessário um teor de sabão mais elevado e ainda se obtém uma graxa mais macia, com tensão de escoamento inferior, mas com módulo de armazenamento semelhante. Estas diferenças certamente afetam a lubrificação. As estruturas das duas graxas são semelhantes (G'), mas SOJA04 escoa com maior facilidade (menor tensão de escoamento).

7.2 Biograxas produzidas com Óleo de Soja e Óleo de Mamona Hidrogenado

O óleo de mamona hidrogenado também é uma matéria-prima saponificável utilizada em graxas e apresenta um custo inferior ao ácido 12-hidróxi-esteárico por exigir uma etapa a menos de processamento. Por esta razão, foram realizadas as bateladas de graxa partindo das quantidades de matéria-prima descritas na Tabela 20.

Tabela 20 – Matérias-primas utilizadas nas Bateladas com óleo de soja e óleo de mamona hidrogenado

Batelada	Saponicável,g		LiOH,g	Total de óleo,g
	Tipo	Quantidade		
SOJA05	Óleo de mamona hidrogenado	100	21	530
SOJA06				
SOJA07				
SOJA08				

Foram utilizadas as mesmas etapas iniciais descritas para as bateladas anteriores:

- alimentação do reator com o material saponificável (óleo de mamona hidrogenado), hidróxido de lítio e parte do óleo total (250g);
- aquecimento desta mistura sob agitação até 120°C e manutenção do sistema a esta temperatura por duas horas sob vácuo de 50 mmHg (pressão absoluta de 700 mm Hg) para a saponificação.

As etapas realizadas após a saponificação foram realizadas de acordo com a Tabela 21.

Tabela 21 – Condições de processo das bateladas com óleo de soja e óleo de mamona hidrogenado

Batelada	Etapas finais do processo
SOJA05	Aquecimento da mistura até 230°C, quench com adição de 90 g de óleo e resfriamento rápido seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA06	Aquecimento da mistura até 180°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA07	Aquecimento da mistura até 150°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento
SOJA08	Aquecimento da mistura até 120°C, manutenção nesta condição por 1 hora seguido de adição lenta do restante de óleo promovendo, também, resfriamento

As curvas de temperatura dos processos SOJA05 a SOJA08 estão apresentadas na Figura 35.

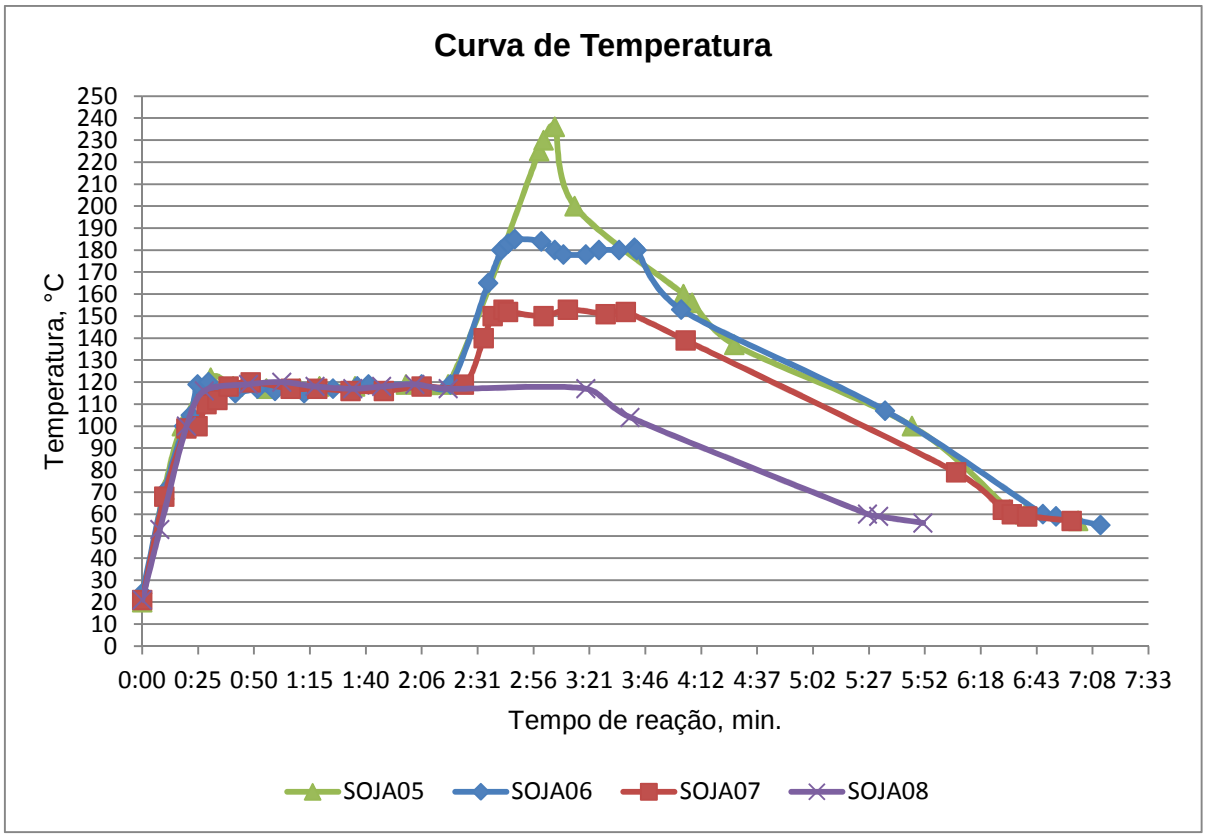


Figura 35 – Curvas de Temperatura (SOJA05 a SOJA08)

Os resultados destas bateladas estão na

Tabela 22.

Como as graxas produzidas ou ficaram ácidas ou pouco alcalinas, considerou-se que todo o hidróxido de lítio reagiu gerando graxas com aproximadamente o mesmo teor de sabão: 18,6%. A diferença principal destas bateladas é a presença de glicerina na mistura reacional.

Foi observado o mesmo efeito de redução de acidez verificado nas bateladas feitas com ácido 12-hidróxiesteárico. Entretanto, as penetrações trabalhadas 60 vezes apresentaram valores inferiores aos das graxas obtidas por processos similares, mas utilizando o ácido 12-hidróxi-esteárico como material saponificável. Não foi

observada uma tendência clara em relação ao comportamento das consistências com a redução de temperatura de cristalização.

As estabilidades mecânicas de SOJA05, 07 e 08 apresentaram resultados muito ruins e, adotando-se o limite máximo de 10 mm/10 para esta propriedade (o mesmo adotado no item 7.1), os resultados obtidos não seriam aceitáveis. A graxa SOJA06 apresentou um resultado muito bom para este ensaio, visto que a amostra cisalhada apresentou penetração inferior à da amostra sem este tratamento.

Comparando as penetrações trabalhadas 60 vezes entre os mesmos processos, mas com materiais saponificáveis diferentes, nota-se que o uso de óleo de mamona hidrogenado gerou graxas mais duras e com menores pontos de gota.

As propriedades reológicas das graxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado não apresentaram nenhuma tendência com a alteração da temperatura de cristalização do sabão, conforme pode ser observado na Figura 36. A tensão de escoamento e TVL também não apresentaram uma tendência clara de comportamento com esta variável.

Os módulos de armazenamento medidos a 25°C apresentaram valores superiores aos dos processos usando o ácido 12-hidróxi-esteárico como material saponificável. Entretanto, esta mesma propriedade medida a 50°C apresentou valores superiores nas graxas cristalizadas a 150 e a 120°C (SOJA07 e SOJA08) e usando óleo de mamona hidrogenado para a produção do sabão. No caso de SOJA05 e SOJA06, este efeito foi exatamente o oposto.

As tensões de escoamento das graxas SOJA05 a SOJA08 apresentaram valores próximos quando medidas a 50°C; este comportamento não foi observado nas medidas feitas a 25°C.

Tabela 22 - Caracterização das Bateladas produzidas com Óleo de Soja e Óleo de Mamona Hidrogenado

Bateladas	Penetração Trabalhada 60x, mm/10	Penetração Trabalhada 10 000x, mm/10	Diferença, mm/10	Estabilidade Cisalhamento, mm/10	Acidez/ alcalinidade, %	Ponto de gota,°C	TVL, Pa		G', Pa		Tensão Escoamento (τ 0), Pa	
							25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C
SOJA05	248	301	53	38	6,33 H+	150,0	300	117	$2,3\ 10^5$	$1,0\ 10^5$	842	244
SOJA06	291	285	-6	47	6,51 H+	148,5	421	71	$4,1\ 10^5$	$0,8\ 10^5$	3866	214
SOJA07	216	253	37	15	3,48 H+	157,0	593	107	$3,4\ 10^5$	$1,4\ 10^5$	1897	275
SOJA08	223	252	29	36	0,64 OH-	166,0	366	73	$2,8\ 10^5$	$0,8\ 10^5$	1311	162

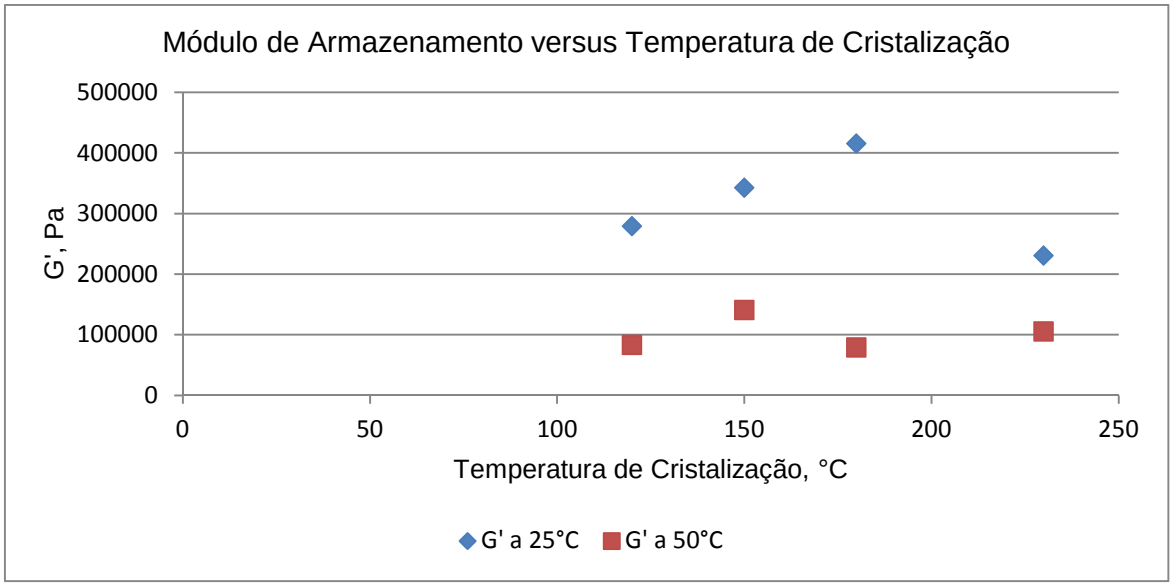


Figura 36 - Variação de G' com a temperatura de processo para as biograxas SOJA05, SOJA06 e SOJA07 e SOJA08

Não foi possível identificar claramente o efeito da glicerina nas propriedades reológicas das graxas produzidas pelos diferentes processos porque, em vista das diferentes temperaturas máximas de cada processo, provavelmente as quantidades retidas na graxa foram diferentes. A Figura 37 e a Figura 38 mostram as curvas de G' e G" versus a tensão oscilatória para as duas duplas de graxas:

- SOJA01 e SOJA05 – produzidas com o mesmo processo com fusão do sabão a 230°C, mas SOJA01 com ácido 12-hidróxi-esteárico e SOJA05 óleo de mamona hidrogenado;
- SOJA04 e SOJA08 – produzidas com temperatura máxima de processo de 120°C e SOJA04 com ácido 12-hidróxi-esteárico e SOJA08 com óleo de mamona hidrogenado.

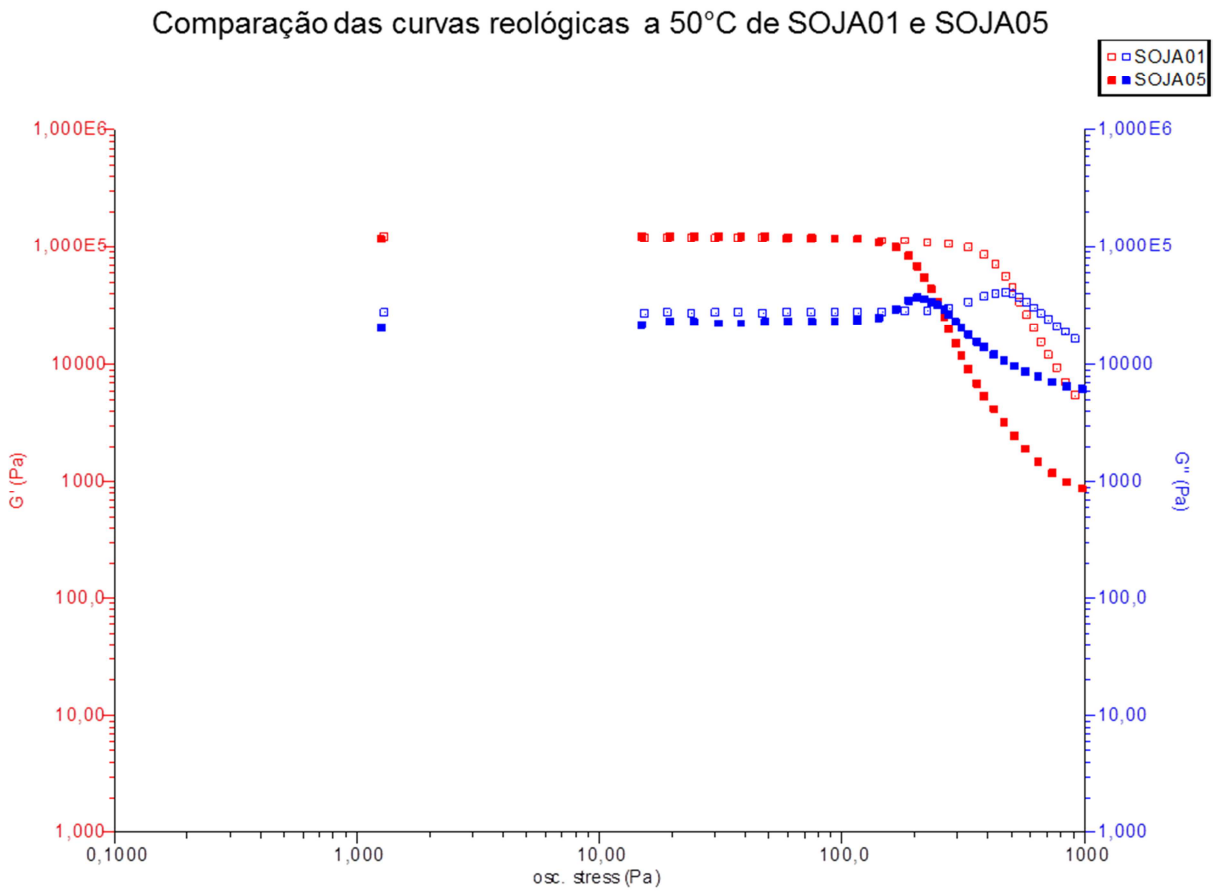


Figura 37 – Comparação de SOJA01 e SOJA05 – G' e G" versus tensão a 50°C

Comparando SOJA01 e SOJA05 (Figura 37), verifica-se que elas apresentam valores de G' próximos, bem como os de G". Entretanto, SOJA05 apresenta tensão de escoamento inferior a SOJA01. Neste caso, o uso do óleo de mamona hidrogenado parece ser mais adequado porque gera uma graxa com maior facilidade de fluir, o que deve gerar maior reposição de lubrificante no ponto de contato. Vale lembrar que por este processo ambas as graxas apresentaram acidez elevada.

Entretanto, quando se comparam SOJA04 e SOJA08, o uso do óleo de mamona hidrogenado gerou efeito exatamente oposto. SOJA08, além de apresentar valores superiores de G' e G", também apresentou maior tensão de escoamento, o que deve proporcionar um desempenho inferior em relação à lubrificação e coeficiente de atrito (Figura 38). Estas duas bateladas apresentaram leve alcalinidade.

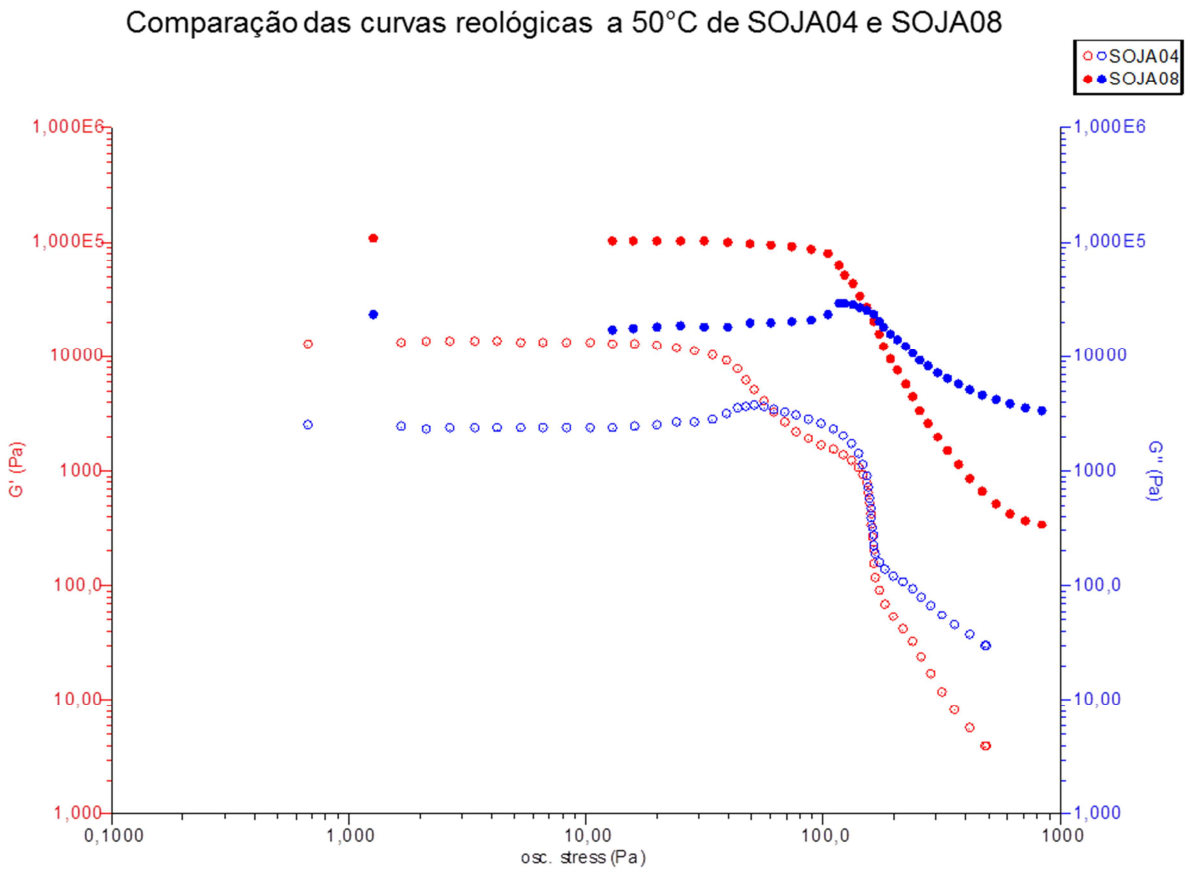


Figura 38 - Comparação de SOJA04 e SOJA08 - G' e G" versus tensão a 50°C

Segundo Bhatia et al., a incorporação de 15 a 25 % de óleo de mamona hidrogenado na mistura de gorduras melhora o ponto de gota e a estabilidade da graxa ao cisalhamento. Além disso, afirmam que graxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado apresentam melhor estabilidade ao cisalhamento (BATHIA, SOVANI e DHAWAN, 1992). Este efeito não foi observado nas graxas produzidas com óleo de soja.

Já Kinnear e Kranz mostram que uma graxa de lítio com óleo mineral produzida com óleo de mamona hidrogenado apresenta ponto de gota inferior e separação de óleo superior ao da mesma graxa produzida com ácido 12-hidroxi-esteárico, comprovando, assim, um desempenho inferior (KINNEAR *et al.*, 1998). O efeito observado na variação de ponto de gota pode ser observado nas biograxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado.

Os pontos de gota foram inferiores aos obtidos usando o ácido 12-hidróxi-esteárico como material saponificável e não atingiram a faixa observada por Flores e colaboradores (FLOREA *et al.*, 2003).

As biograxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado como material saponificável apresentaram consistências mais duras e propriedades reológicas também superiores, apesar de possuírem o mesmo teor de sabão estimado de 18,6%. A presença da glicerina influenciou a interação do óleo com o espessante produzindo este efeito. Entretanto, a resistência destas estruturas mais consistentes avaliada pelos ensaios de estabilidade mecânica e ao cisalhamento foi ruim.

Os resultados obtidos não permitem avaliar com clareza o efeito da glicerina porque não foi possível determinar o teor de glicerina retido nas biograxas SOJA05, 06, 07 e 08. Logo, esta é a provável causa da aparente incoerência dos resultados.

As biograxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado não apresentaram propriedades reológicas previsíveis com a variação da temperatura de cristalização do sabão como pode ser verificado com as biograxas produzidas com ácido 12-hidróxi-esteárico. O único efeito similar percebido, foi a redução da acidez da graxa final com a temperatura de cristalização.

CAPÍTULO 8 - Conclusões

Apesar de ainda possuírem uma participação pequena no mercado mundial de graxas, as biograxas apresentam uma forte tendência de crescimento devido a legislações que exigem uso de produtos amigáveis ao meio ambiente .

Foram produzidas biograxas de óleo de soja tanto com ácido 12-hidróxi-esteárico como com óleo de mamona hidrogenado. As propriedades relacionadas à estrutura da graxa foram medidas como estabilidades mecânica e ao cisalhamento e ponto de gota. Entretanto, verificou-se que elas não apresentam correlação com o desempenho de campo e fornecem pouca informação sobre a estrutura da graxa. As propriedades reológicas já se mostraram bastante úteis para avaliar a estrutura do espessante de graxas e algumas tendências já foram observadas como (DELGADO *et al.*, 2008; LAÜGER *et al.*, 2009; LUNDBERG *et al.*, 2000):

- O módulo de armazenamento mais elevado gera menores coeficientes de atrito estático, mas fazem com que mais energia seja necessária para iniciar o movimento;
- Baixas tensões de escoamento são importantes na reposição de lubrificante no ponto de contato em altas velocidades reduzindo o coeficiente de atrito.

Como não há ainda um método padronizado para a avaliação de propriedades reológicas de graxas, foram avaliadas duas metodologias, onde principalmente o efeito do uso de artifícios para evitar o efeito de deslizamento das geometrias foi avaliado. Foi ainda avaliada a influência de uma etapa anterior à medição de estabilização e condicionamento da amostra para minimizar efeitos provenientes de tixotropia. A avaliação destas metodologias foi realizada através da análise de graxas comerciais e a comparação dos resultados obtidos: a metodologia considerada mais adequada para a medição de propriedades como módulo de armazenamento (G’), módulo de perda (G”), tensão máxima na faixa de viscoelasticidade linear (TVL) e tensão de escoamento foi aplicada nas amostras das biograxas produzidas.

As limitações dos óleos vegetais em relação à exposição a altas temperaturas dificultam seu uso na produção de graxas sem acidez. As temperaturas inerentes ao processo de produção de graxas provocam degradação e hidrólise deste tipo de óleo gerando ácidos. Nesta tese foi possível produzir graxas de sabão de lítio com óleo de soja praticamente neutras, alterando algumas etapas do processo como a saponificação, que passou a ser feita sob vácuo ao invés de sob pressão, e reduzindo a temperatura de cristalização do sabão. A revisão bibliográfica sobre biograxas mostrou algumas propostas de processos novos, mas o aspecto da acidez não foi mencionado em nenhuma delas (ADHVARYU *et al.*, 2005; DWIVEDI *et al.*, 2002; GANGULE *et al.*, 2000).

Os resultados das biograxas produzidas com ácido 12-hidróxi-esteárico mostraram uma tendência de redução de acidez, aumento da penetração trabalhada 60 vezes e do ponto de gota com a redução da temperatura de cristalização do sabão. Em relação às propriedades reológicas, verificou-se uma redução do módulo de armazenamento e da TVL. O comportamento destas variáveis com a temperatura de cristalização do espessante sugere que seja possível produzir uma graxa com estas propriedades controladas, alterando apenas a temperatura de cristalização do sabão. A graxa SOJA04 deve ter um desempenho promissor, porque apresentou boa consistência, módulo de armazenamento e tensão de escoamento mais baixos, além de ser praticamente neutra.

Os resultados das biograxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado não apresentaram uma tendência clara de comportamento com a temperatura de cristalização do sabão. A presença de glicerina na composição das graxas não é claramente estudada, tanto que as referências bibliográficas apresentam conclusões contraditórias. Entretanto, considerando-se a revisão bibliográfica realizada, baixos valores de módulo de armazenamento e de tensões de escoamento são desejáveis. As biograxas produzidas com óleo de mamona hidrogenado não foram consideradas muito promissoras para um bom desempenho nestes requisitos.

Apesar de se sugerir uma metodologia mais apropriada para a medição de propriedades reológicas de graxas, ainda se faz necessária a avaliação estatística

de resultados para medir sua precisão e possíveis limitações em função da consistência das amostras. Além disso, é fundamental aprofundar o estudo da influência das propriedades reológicas das graxas no processo de lubrificação. Na lubrificação de um rolamento, por exemplo, a graxa se mantém estável enquanto não há movimento, mas é importante que ela flua à medida que a rotação começa a ocorrer para que haja lubrificação de todos os pontos de contato. Este comportamento pode ser estudado através da reologia.

As alterações sugeridas no processo de produção de graxas usando óleo de soja mostraram que é possível produzir uma biograxa próxima da neutralidade. É importante utilizar este novo processo para produzir biograxas com vários graus de consistência e avaliar outras propriedades como, por exemplo, resistência à lavagem por água, resistência à oxidação e seu desempenho com aditivos. O planejamento de experimentos é uma ferramenta bastante adequada para este estudo.

CAPÍTULO 9 - Referências Bibliográficas

ASTM INTERNATIONAL.www.astm.org.

ADHVARYU, A.; SUNG, C.; ERHAN, S. Z. Fatty Acids an Antioxidant Effects on Grease Microstructures. Industrial Crops and Products, 21, 285-291, 2005.

BLOCH, H. P. Practical Lubrication for Industrial Facilities. The Fairmont Press, 2000.

BONER, C. J. Manufacture and Application of Lubricating Greases. Reithold Publishing Corporation, 1954.

BONER, C. J. Modern Lubricating Greases. Scientific Publications, 1976.

BOOSER, E. R. Tribology Data Handbook. CRC Press Ltd., 1997. Cap. Chapter 11 - Vegetable OIls - Structure and Performance.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes & Lubrificação Industrial. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

COURONNÉ, I.; VERGNE, P.; PONSONNET, L.; TRUONG-DINH, N.; GIRODIN, D. Influence of Grease Composition on its Structures and its Rheological Behavior. Thinning Films and Tribological Interfaces, 425-432, 2000.

COURONNÉ, I.; VERGNE, P.; MAZUYER, D.; TRUONG-DINH, N.; GIRODIN, D. Effects fo Grease Composition and Structure on Film Thickness in Rolling Contact. Tribology Transactions, 46, 1, 31-36, 2003.

COURONNE, I.; VERGNE, P. Rheological Behavior of Greases: Part 2 - Effect of Thermal Aging, Correlation with Physico-Chemical Changes. Tribology Transactions, 43, n. Nº 4, 788-794, 2000.

COUSSEAU, T; GRAÇA, B; CAMPOS, A; SEABRA, J. Thrust Ball Bearings Lubricated with Biodegradable Greases. 17th International Colloquium Tribology, 2009.

DELGADO, M. A.; SANCHEZ, M. C.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Relationship among Microstructure, Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease. Chemical Engineering Research and Design, 83(A9), 1085-1092, September 2005.

DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C.Influence of Soap Concentration and Oil Viscosity on the Rheology and Microstructure of Lubricating Greases. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 6, 1902-1910, 2006.

DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Thermorheological Behaviour of a Lithium Lubricating Grease. Tribology Letters, 23, 1, 47-54, 2006.

DELGADO, M. A.; FRANCO, J. M. Effect of Rheological Behaviour of Lithium Greases on the Friction Process. Industrial Lubrication and Tribology, 60, 1, 37-45, 2008.

DRESEL, W. H. Biologically Degradable Lubricating Greases Based on Industrial Crops. Industrial Crops and Products, 2, 281-288, 1994.

DWIVEDI, M. C.; SAPRE, S. Total Vegetable-oil Based Greases Prepared from Castor Oil. Journal of Synthetic Lubrication, 19-3, 229-241, October 2002.

ERHAN, S. Z.; ASADAUSKAS, S. Lubricant Basestocks from Vegetable Oils. Industrial Crops and Products, 11, 277-282, 2000.

FERREIRA, L. A.; VERGNE, P.; BERTHE, D. A Contribution to the Study of Shear Rheology of Grease. Tribology Series, 12, 65-71, 1987.

FLOREA, O.; LUCA, M.; CONSTANTINESCU, A.; FLORESCU, D.; ROMANIA, P. The Influence of Lubricating Fluid Type on the Properties of Biodegradable Greases. Journal of Synthetic Lubrication, v. 19, p. 303-313, January 2003. ISSN 0265-6528.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable Oil-based Lubricants - A Review of Oxidation. Tribology International, v. 40, p. 1035-1046, 2007.

FRANCO, J. M.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; SANCHEZ, M. C.; GALLEGOS, C. Mixing Rheometry for Studying the Manufacture of Lubricating Greases. Chemical Engineering Science, 60, 2409-2418, 2005.

GANGULE, N. G.; DWIVEDI, M. C. Total Vegetable Oil Greases. Journal of Synthetic Lubricants, 17, 333-349, 2000.

HAMMOND, E. W. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Elsevier Science Ltd., 2003. Cap. Vegetable Oils.

HERNAIZ, M.; ARANZABE, A.; MARCAIDE, A.; TERRADILLOS, J.; ARANZABE, E. Machinery Lubrication. Machinery Lubrication. Disponivel em: <www.machinerylubrication.com>. Acesso em: abril 2012.

HEYER, P.; LAUGËR, J. Correlation between Friction and Flow of Lubricating Greases in a New Tribometer Device. Lubrications Science, 21, 253-268, 2009.

CASTOR_OIL. Wikipedia, 2012. Disponivel em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Castor_oil>. Acesso em: 13 setembro 2012.

KATO, N.; KOMIYA, H.; KIMURA, A.; KIMURA, H. Lubrication Life of Biodegradable Greases with Rapeseed Oil Base. Journal of the Society f Tribologists and Lubrication Engineers, 19-25, August 1999.

KIMURA, H.; IMAI, Y.; YAMAMOTO, Y. Study on Fiber Lenght Control for Ester-based Lithium Soap Grease. Tribology Transactions, 44, 3, 405-410, 2001.

KINNEAR, S.; KRANZ, K. An Economic Evaluation of 12-Hydroxistearic Acid and Hydrogenates Castor Oil as Raw Materials for Lithium Soap Lubricating Grease. NLGI Spokesman, 62, 5, 13-19, 1998.

KORFF, J.; CRISTIANO, A. Requirements for Environmentally Acceptable Greases According to "Blue Angel Regulation". NLGI Spokesman, 64, 8, 22-29, 2000.

LAÜGER, J.; HEYER, P.; PAAR, A. Temperature-Dependent Rheology and Tribology of Lubrication Greases. NLGI Spokesman, 72, 10, 9-19, February 2009.

LIDAN, Y.; HAINING, Y.; HONGWEI, S.; QINGHUA, D.; BINGLIN, Z.; The Comparison of Rheology between Lithium Grease and Lithium Complex Grease. NLGI Spokesman, 77, 1, 28-35, March/ April 2013.

LUBES em Foco Nº10, Rio de Janeiro, v. II, 2009.

LUBES em Foco Nº16, Rio de Janeiro, v. III, 2010.

LUBES em Foco Nº22, Rio de Janeiro, v. IV, 2011.

LUBES em Foco Nº28, Rio de Janeiro, v. V, 2012.

LUBES em Foco Nº34, v. VI, Dez/Jan 2013.

LUBRICANT Industry Fastbook 2010, 2010.

LUNDBERG, J.; HÖGLUND, E. A New Method for Determining the Mechanical Stability of Lubricating Greases. Tribology International, 33, 217-223, 2000.

MANSOT, J. L.; TERECH, P.; MARTIN, J. M. Structural Investigation of Lubricating Greases. Colloid and Surfaces, 39, 321-333, 1989.

MARTINHO, A.; MATOS, H. A.; GANI, R.; SARUP, B.; YOUNGREEN, W. Modelling and Simulation of Vegetable Oil Processes. Food and Bioproducts Processing, 86, 87-95, 2008.

MCMENAMIN, H. Biotechnology Transforms Plants into Green Chemicals, Better Lubricants. Fuels and Lubes International Quarter Three, 2009.

MÉRIEUX, J-S.; HURLEY, S.; LUBRECHT, A. A.; CANN, P. M. Shear-degradation of Grease and Base Oil Availability in Starved EHL Lubrication. Thinning Film and Tribological Interfaces, 581-588, 2000.

NOLAN, S. J. The Use of Controlled Stress Rheometer to Evaluate the Rheological Properties o Grease. NLGI Spokesman, 67, 18-26, June 2003.

PRYDE, E. H. Vegetable Oil Raw Material. Journal of American Oil Chemists' Society, v. 56, p. 719A a 725A, November 1979.

PUNJA PETROKEM ENGINEERING LIMITED www.punjapetrokemengg.com.

RUDNICK, L. R. Synthetics, Mineral OIls and Bio-based Lubricants - Chemistry and Technology. CRC Press, 2005. Cap. 21 - Natural Oils as Lubricants.

RUDNICK, L. R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-based Lubricants - Chemistry and Technology. CRC Press, 2005. Cap. Chapter 22 - Chemically Functionalized Vegetable Oils.

SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C.; URQUIOLA, F.; URCHEGUI, R. Atomic Force Microscopy and Thermo-Rheological Characterisation of Lubricating Greases. Tribology Letters, 41, 463-470, 2011.

SCHRAMM, G. Reologia e Reometria, Fundamentos Teóricos e Práticos. tradução Mothé, C.G e outros. ed. Artliber Editora Ltda., 2006.

TOCCI, L. http://www.lubereport.com/. Lube Report, 29 June 2011. Disponivel em: <http://www.lubereport.com/>. Acesso em: 3 Julho 2011.

YEONG, S. K.; LUCKHAM, P. F.; TADROS, T. F. Steady Flow and Viscoelastic Properties of Lubricating Grease Containing Various Thickener Concentrations. Colloid and Interface Science, 274, 285-293, 2004.

YONGGANG, M.; JIE, Z. A Rheological Model for Lithium Lubricating Grease. Tribology International, 31, 10, 619-625, October 1998.