

ESTUDO DA TERMO-OXIDAÇÃO ACELERADA DE GRAXAS LUBRIFICANTES ELABORADAS A PARTIR DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ (*Oriza sativa* L.)

S. A. ANTUNES¹, R. TRICHEZ¹, H. HENSE¹

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: h_hense@enq.ufsc.br

RESUMO - O desenvolvimento de novos produtos lubrificantes com óleos vegetais pode ser visto como uma mudança para diminuir o impacto e desenvolver um produto biodegradável, mas são necessários estudos que determinem a qualidade desses produtos logo após a sua produção. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas e químicas após o processo de termo-oxidação acelerada de graxa lubrificante produzida com o resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN) através do teste de estufa de Schaal à temperatura de 70 °C por 11 dias, com amostras retiradas em 1, 3, 5, 7 e 11 dias. Os termogramas obtidos para as amostras retiradas em diferentes tempos do processo de termo-oxidação acelerada foram semelhantes para amostra não degradada e as amostras que passaram pelo processo de termo-oxidação acelerada. Nos espectros de FTIR, não foram detectadas a formação e/ou desaparecimento de picos. Sendo assim, conclui-se que a graxa lubrificante estudada possui uma boa estabilidade termo-oxidativa.

1. INTRODUÇÃO

A graxa lubrificante é um fluido não-newtoniano de característica sólida ou semi-sólida, produzida pela dispersão de um material espessante em um óleo lubrificante. Em sua composição, encontra-se o óleo vegetal ou mineral, chamado de líquido lubrificante, o agente espessante, comumente sabões de lítio, bário, alumínio e cálcio ou argilas, como a bentonita (NAILEN, 2002), e alguns aditivos, que visam atribuir características desejáveis à graxa.

Grande parte dos lubrificantes produzidos atualmente tem como base lubrificante o óleo mineral, obtido de fontes não renováveis (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012). Porém, há alguns anos, procura-se um desenvolvimento mais consciente, onde se busca diminuir os impactos causados ao meio ambiente. Frente a isso, a substituição do óleo mineral pelo óleo vegetal pode ser vista como uma mudança para diminuir o impacto e desenvolver um produto biodegradável. O desenvolvimento destes produtos é um grande desafio para pesquisadores, que devem desenvolver um produto com características semelhantes ou superiores às graxas produzidas com o óleo mineral.

Durante sua utilização, os lubrificantes são degradados por diversos fatores, sendo os mais importantes a oxidação e as temperaturas elevadas. O estudo de seu comportamento diante desses fatores faz com que seja possível determinar a qualidade e eficácia do lubrificante diante de condições adversas. Sendo assim, as estabilidades oxidativa e térmica são pontos cruciais para estimar de forma mais eficiente a vida útil do produto (LIMA, 2009).

Neste trabalho, propriedades termoanalíticas e químicas foram determinadas após o processo de termo-oxidação acelerada de graxa lubrificante produzida com o resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN) através do teste de estufa de Schaal em diferentes tempos, à temperatura de 70°C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das Graxas Lubrificantes

O óleo de arroz degomado e o resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN), utilizados como óleo base da graxa, foram cedidos pela empresa IRGOVEL Ltda. (Pelotas/RS, Brasil). O processo de preparo da graxa lubrificante consistiu de duas etapas distintas: homogeneização da argila no óleo base e mistura dos aditivos. Primeiramente seguiu-se a metodologia de Chtourou, Frikha e Trabelsi (2006). A segunda etapa de preparo foi realizada segundo a metodologia descrita por Stuart e Wallace (2002).

Os aditivos utilizados foram BHT (Sterlitamak Petrochemical Plant, Russia) Carbonato de Cálcio P.A. ACS (Vetec Química Fina LTDA, Brasil) e Neodecanoato de Bismuto (Sigma-Aldrich, Co., USA). O espessante utilizado foi a argila bentonita sódica - Organoclay ARS 80.

2.2. Teste de Estufa de Schaal

Para simular a deterioração termo oxidativa das graxas lubrificantes utilizou-se o teste de estufa de Schaal. Foram colocados 25g de amostra em diferentes frascos de 50 mL e mantidas a 70 ± 2 °C em estufa termostatizada (DL-SE, DeLeo, Brasil). As amostras foram retiradas em intervalos de tempos regulares 1, 3, 5, 7 e 11 dias. Para estocagem, as amostras foram inertizadas com gás nitrogênio e armazenadas em refrigerador doméstico (2 ± 1 °C – Freezer 220, Consul, Brasil).

2.3. Análises Termogravimétricas

A determinação das propriedades térmicas da graxa lubrificante (Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC) foi realizada com a utilização de 10 mg de amostra no equipamento modelo SDT Q600 (TA Instruments, Delaware, Estados Unidos, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. em atmosfera de nitrogênio (rampa de temperatura 20° até 600°C). A curva termogravimétrica (TGA) foi obtida com uma balança termogravimétrica - SDT 2960 da TA Instruments (Delaware, Estados Unidos) com uma taxa de aquecimento de 20°C/min (rampa

de temperatura 20 a 600°C) em atmosfera de nitrogênio para a análise da temperatura de degradação.

2.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando um modelo IR Prestige-21 (Shimadzu Corporation, Japão) equipado com detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises Térmicas

As análises termogravimétricas (TGA) têm por objetivo avaliar a degradação, em porcentagem de massa, térmica da amostra. O eixo principal da Figura 1 mostra as curvas de perda de massa (% TGA) vs. a temperatura (°C) da graxa produzida com o RDBN. Através do diagrama pode-se perceber que o processo de oxidação acelerada não teve muita influência sobre os termogramas das amostras avaliadas, pois, as curvas estão muito próximas entre si. Todos os termogramas foram semelhantes com a média das temperaturas de degradação entre 342 e 493 °C. Como os principais componentes das graxas são o óleo vegetal e a argila bentonita, foi analisado os picos de degradação tendo como base esses dois componentes. Pode-se observar que houve a formação de dois picos de degradação semelhantes, o primeiro devido a degradação dos componentes mais voláteis, entre eles os ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados (SANTOS et al., 2005) e a argila bentonita (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012) e o segundo devido aos compostos menos voláteis, como ácidos graxos saturados (SANTOS et al., 2005).

O eixo secundário do diagrama apresentado na Figura 1 mostra as curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) por fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C). Nas curvas das amostras não degradadas é possível identificar dois picos exotérmicos, provenientes das reações de liberação dos voláteis. Segundo Torres et al. (2005) o comportamento de picos exclusivamente exotérmico é característico de amostras oleosas.

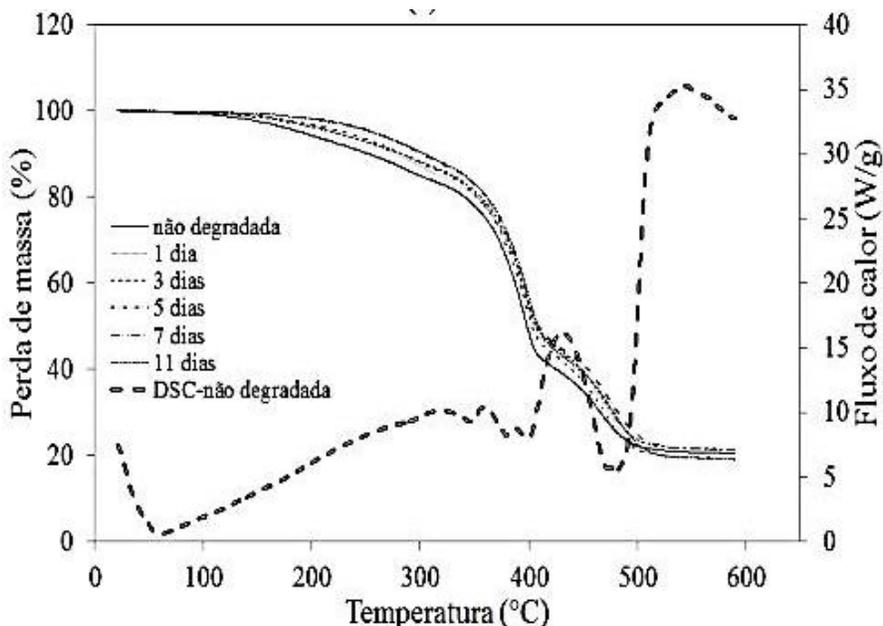


Figura 1 – Curvas de TGA (perda de massa - %) e DSC (Fluxo de calor - W/g) em função da temperatura (°C) da graxa produzida com o RDBN analisadas em diferentes dias do processo de oxidação acelerada.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é realizada com o objetivo de caracterizar a composição química de compostos.

A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho das graxas produzidas com o RDBN (Figura 2) analisadas em diferentes dias do processo de oxidação acelerada. Através dos espectros pode-se perceber que a composição química das graxas analisadas é muito semelhante. Ainda analisando os espectros, nenhum componente foi formado ou degradado durante o processo de oxidação acelerada em ambas as graxas, pois, nenhum pico foi formado ou extinto entre os espectros da amostra não degradada e os das amostras que sofreram o processo de termo-oxidação.

Os picos que representam a presença de argila bentonita na amostra estão sinalizados pelas letras “a” e “b”, respectivamente, o primeiro pico representa os grupos –OH presentes em unidades na camada octaédrica da argila (MANOHAR; NOELINE; ANIRUDHAN, 2006), já o segundo não foi identificado na literatura específica para argilas bentonitas, mas segundo Rohman e Che Man (2010) esses picos são vibração de estiramentos assimétricos do grupo metileno (-CH₂).

O pico “c” é característico de óleos vegetais e representa ligações –C=O, grupo funcional ester carbonila dos triglicerídeos (MANOHAR; NOELINE; ANIRUDHAN, 2006; ALSTADT;

KATTI; KATTI, 2012). O mesmo pico foi identificado por Li et al. (2011) no estudo de FTIR para óleo de arroz refinado.

O pico representado pela letra “d” é característico das ligações C-O do carbonato de cálcio, aditivo clarificante que compõe significativamente a formulação das graxas (10% m/m).

Estes resultados corroboram com os resultados encontrados de TGA e DSC, onde as amostras de graxas se mostraram estáveis e não suscetíveis ao processo de termo-oxidação acelerada.

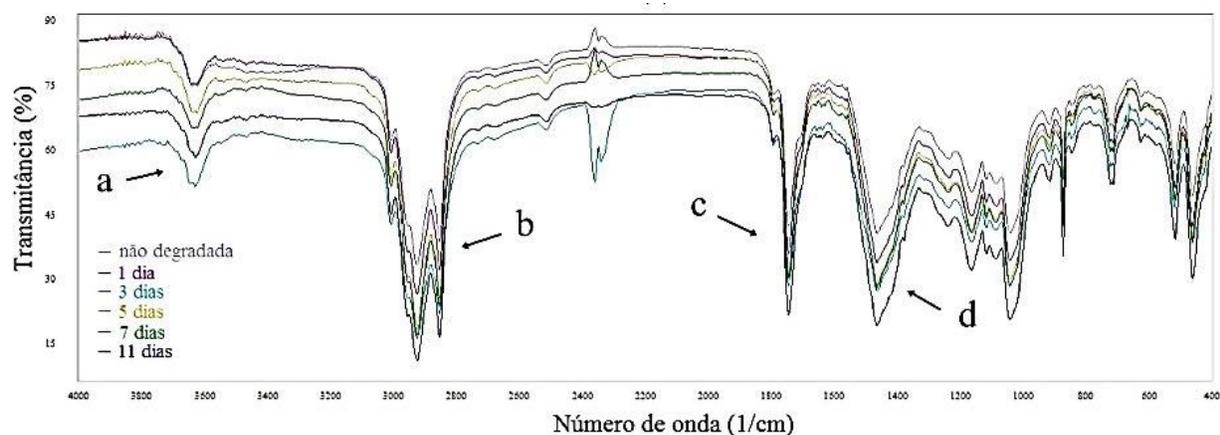


Figura 2 - Espectro de infravermelho (FTIR), expresso em transmitância vs. número de onda, da graxa produzida com o RDBN analisadas em diferentes dias do processo de oxidação acelerada.

4. CONCLUSÕES

O teste de termo-oxidação acelerada de estufa de Schaal foi aplicado em graxa lubrificante produzida a partir do resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN) em diferentes tempos, à temperatura de 70°C.

Os termogramas foram semelhantes para a amostra não degradada e as amostras que passaram pelo processo de termo-oxidação acelerada. Nos espectros de FTIR, não foram formados e também não houve o desaparecimento de picos entre as amostras analisadas.

Sendo assim, pode-se concluir que a graxa lubrificante estudada possui uma boa estabilidade termo-oxidativa.

5. REFERÊNCIAS

ALSTADT, K.; KATTI, K.S.; KATTI, D.R. An in situ FTIR step scan photoacoustic investigation of kerogen and minerals in oil shale. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 8, p. 105-113, 2012.

CHTOUROU, M.; FRIKHA, M. H.; TRABELSI, M. Modified smectitic Tunisian clays used in the formulation of high performance lubricating greases. *Applied Clay Science*, v. 32, p. 210-216, 2006.

HERNAIZ, M.; ARANZABE, A.; MARCAIDE, A.; TERRADILLOS, J.; ARANZABE, E. Controlling degradation in biodegradable greases. *Machinery Lubrication*, Tulsa, jan. 2012.

LI, Y.X.; YANG, J.W.; HUI, F.L.; FAN, W.W.; YANG, Y. Optimization of biodiesel production from rice bran oil via immobilized lipase catalysis. *African Journal of Biotechnology*, v. 10, p. 16314-16324, 2011.

LÍBANO, E.V.D.G.; VOSCONTE, L.L.Y.; PACHECO, E.B.A.V. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica. *Polímeros*, vol. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.

LIMA, L. M. R. *Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes*. 2009. Tese (doutorado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MANOHAR, D.M.; NOELINE, B.F.; ANIRUDHAN, T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, v. 31, p. 194-206, 2006.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 11, 2012.

NAILEN, R. L. Grease: What it is; how it works. *Electrical Apparatus*, v. 55, p. 27, 2002.

New Age Chemical, Inc. Delafield – WI, James A. Stuart; Douglas A. Wallace. *Lubricating Grease Composition*. C10M 169/00. US 6429175 B1. 20 nov. 2000; 6 ago. 2002. U.S. Patent Documents.

SANTOS, J.C.O.; DANTAS, J.P.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. Thermogravimetric analyses of the rice bran oils under frying condition. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2005. Varginha. *Artigo apresentado no II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Varginha: 2005. P. 630-635.

SILVA, R.M. *Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras*. 2010. 189 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

TORRES, M.A.; VIERIA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C.C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 306-312, 2005.