

AVALIAÇÃO DO USO DO ÓLEO DE MACAÚBA COMO BASE PARA LUBRIFICANTE

S. C. P. COUTO¹, A. M. de OLIVEIRA²

¹ Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química e Estatística

² Universidade Federal de São João Del-Rei, Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos

E-mail para contato: amaria@ufsj.edu.br

RESUMO – Diante do esforço mundial para a redução da dependência dos produtos de petróleo, propõe-se a substituição da base mineral de lubrificantes por bases vegetais. Sendo assim, o trabalho objetivou avaliar as características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba que tem alta lubricidade, com vistas a seu uso como base para lubrificantes. O óleo foi desacidificado por extração líquido-líquido com solução de NaCl, foi caracterizada sua acidez, densidade, viscosidade cinemática, teor de umidade e espectro de absorção no UV-VIS. Além disso, foram avaliados o índice de acidez e a viscosidade das amostras do óleo de macaúba desacidificado (puro e com 1,5% de aditivo) e do óleo mineral neutro base para lubrificante após 20 ciclos de aquecimento. Os resultados mostraram uma acidez alta. A dificuldade em reduzir a alta acidez e o comportamento irregular da viscosidade na avaliação da estabilidade térmica torna o óleo de macaúba ainda inapto para sua utilização como lubrificante.

1. INTRODUÇÃO

O óleo da polpa de macaúba é rico em ácidos graxos de cadeia longa, predominando o ácido oleico com 46 a 73%. É produzido por prensagem mecânica e utilizado na indústria química, sabões e outras. Destaca-se pela sua alta lubricidade e rendimento (Oliveira, 2008). Com o desenvolvimento do Brasil, a necessidade por óleos lubrificantes tem aumentado. Contudo com a preocupação na geração de energia sustentável, o setor de óleos básicos não tem recebido muitos investimentos provocando um aumento na importação de bases minerais para óleos lubrificantes (Matos, 2011).

Uma alternativa para reverter essa tendência é a substituição da base mineral por bases vegetais. A vantagem dessa substituição é o desenvolvimento de tecnologias próprias e agregação de valor a produtos típicos nacionais, além de melhorar a distribuição de renda gerando empregos para todos os níveis da população. No entanto não é qualquer óleo vegetal que pode ser empregado na lubrificação. Ele necessita de características físico-químicas bem definidas, tais como: viscosidade cinemática, índice de viscosidade, índice de acidez, estabilidade térmica, entre outras (Matos, 2011), além de atender a Resolução ANP N° 10, de 07 de março de 2007, que adota a especificação técnica de acordo com a Portaria ANP n° 129, de 30 de julho de 1999 para óleo lubrificante. Com isso, há a necessidade de um estudo detalhado sobre o óleo de macaúba. Sendo assim, o trabalho objetivou avaliar as

características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba com vistas a seu uso como base para lubrificantes.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. Reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados foram: óleo da polpa de macaúba proveniente da Associação de Pequenos Trabalhadores Rurais de Riacho D'antas e Adjacência de Montes Claros, MG; aditivo dialquil ditiofosfato de zinco LIOVAC 3355 inibidor de corrosão e óleo mineral neutro base para lubrificantes oriundos da empresa Miracema-Noudex; éter etílico da Êxodo Científica; etanol absoluto da Minalcool; hidróxido de potássio da Proquímios; fenoltaleína da Impex; cloreto de sódio da Proquímios.

Os equipamentos utilizados foram: balança digital Shimadzu AY220; estufa Nova Ética; espectrofotômetro Shimadzu UV-3600; densímetro digital Rudolph Research Analytical DDM 2911; viscosímetro da Brookfield DVII +Pro; banho termostático Brookfield.

2.2. Caracterização da amostra de óleo da polpa de macaúba

A acidez inicial dos óleos de macaúba foi determinada por titulação com hidróxido de potássio. Num erlenmeyer de 250 mL, foi adicionado 25 mL da mistura éter etílico e etanol 2:1 e 3 gotas de fenoltaleína a 2 g de óleo da polpa de macaúba. Esta solução foi titulada com solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

Como o óleo oriundo da polpa da macaúba apresentou uma acidez elevada, o que pode provocar a corrosão de peças metálicas dos motores, os ácidos graxos livres foram removidos da amostra por um processo de desacidificação. Para isso foram realizadas extrações líquido-líquido sucessivas com solução de NaCl 10% (m/v). Para isto foram usados 100 mL de óleo de macaúba à temperatura ambiente e 250 mL de solução de NaCl a 40°C . A mistura foi agitada e deixada em repouso por poucos minutos até que as fases aquosa e oleosa se separassem. A fase aquosa foi desprezada e repetiu-se o procedimento até que o índice de acidez do óleo, após cada lavagem, não sofresse alteração.

Após extração dos ácidos graxos livres, a amostra de óleo de polpa de macaúba foi caracterizada quanto a sua acidez, viscosidade, viscosidade cinemática, umidade, densidade e absorção no ultravioleta-visível. Tais ensaios foram escolhidos por serem realizados em testes de qualidade de lubrificantes. Segue abaixo a descrição de cada metodologia utilizada.

- Densidade: Uma pequena alíquota, aproximadamente 5 mL, de amostra sem qualquer tratamento prévio além de processo de desacidificação teve sua densidade foi determinada no Densímetro digital.

- Viscosidade: A viscosidade do óleo de polpa de macaúba foi determinada com um

viscosímetro Brookfield na temperatura de 40°C, que é o valor determinado pela Portaria ANP nº129/1999 para determinação da viscosidade de óleos lubrificantes e vegetal (IPT, 2013). Em cada análise usou-se um volume de aproximadamente 15 mL de amostra. Inicialmente os óleos foram submetidos ao banho termostático, que compõe o equipamento, para manter suas temperaturas constantes.

- Viscosidade cinemática: Por se tratar de um fluido newtoniano o óleo da polpa de macaúba pode ter sua viscosidade cinemática determinada pela razão viscosidade por densidade do óleo. Não sendo necessários procedimentos práticos laboratoriais.

- Umidade: A determinação do teor de umidade do óleo da polpa de macaúba foi realizada em triplicata. Ela se deu pela secagem da amostra, previamente pesada em um pesa-filtro, por 1 hora a 105-110°C seguida de resfriamento em dessecador até atingir a temperatura ambiente. A massa de amostra foi pesada e o procedimento repetido até a concordância de 0,2 mg entre as medidas de massa.

- Absorção no UV-VIS: Para determinação da absorbância na região do ultravioleta-visível fez-se uma varredura do espectro entre 190 a 700 nm utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular. Para tal, o óleo da polpa de macaúba foi previamente diluído com hexano, num balão volumétrico de 50 mL por um fator de 1:100.000. Posteriormente, realizou-se a transferência dos óleos diluídos para uma cubeta de quartzo de 1 cm, utilizando-se micropipetas automáticas de 10 a 100 µL. O óleo mineral neutro também foi analisado, contudo sua diluição foi por um fator de 1:1.000.000 (Matos, 2011).

2.3. Avaliação da estabilidade térmica do óleo puro e com aditivo e do óleo mineral neutro base de lubrificante

A estabilidade térmica da amostra de óleo de polpa desacidificado foi avaliada após diversos ciclos de aquecimento. Para isso, a amostra de óleo desacidificado puro foi submetida a aquecimento em estufa a 120°C por uma hora, seguida de resfriamento à temperatura ambiente (dessecador). Uma parte do óleo da polpa de macaúba desacidificado recebeu 1,5% em volume de aditivo inibidor de corrosão e agente antidesgaste usado na formulação de lubrificantes de motores a gasolina e recebeu o mesmo tratamento para a avaliação da estabilidade térmica. Após 5, 10, 15 e 20 ciclos de aquecimento consecutivos, a acidez e a viscosidade dos óleos de macaúba com e sem aditivo foram determinadas como descrito anteriormente. O mesmo procedimento foi adotado para amostras de óleo mineral neutro base para lubrificantes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da amostra de óleo da polpa de macaúba desacidificada

As características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba desacidificado são discutidos abaixo. Os parâmetros analisados foram acidez, densidade, viscosidade, viscosidade cinemática, umidade e absorbância na região do ultravioleta.

Mesmo passando pelo processo de desacidificação o óleo da polpa de macaúba manteve seu índice de acidez alto: $52,1 \pm 1,3$ mg de KOH g^{-1} de óleo. Amaral (2007) também encontrou elevada acidez no óleo da polpa de macaúba: 59,9 mg de KOH g^{-1} de óleo. Para outros tipos de óleos vegetais a acidez não é tão elevada. O óleo de mamona, por exemplo, possui acidez baixa, 2-3 mg de KOH g^{-1} de óleo. A acidez de óleos vegetais geralmente é proveniente da etapa de colheita dos frutos, amadurecimento e armazenamento impróprios, além de processos insatisfatórios de extração (Amaral, 2007). Este índice elevado pode promover corrosão nos equipamentos em que o óleo é usado (Matos, 2011).

A densidade do óleo de macaúba como era de se esperar é inferior à densidade da água: $0,9202 \pm 0,0002$ $g\ cm^{-3}$. Comparando-a com a densidade do óleo da polpa de macaúba determinada por Amaral (2007), $0,9256$ $g\ cm^{-3}$, os valores são similares entre si. A densidade possui papel fundamental para a determinação da viscosidade cinemática em fluidos newtonianos, como é o caso dos óleos. A viscosidade cinemática encontrada neste trabalho foi de $38,3 \pm 0,5$ cSt (cSt = mm^2s^{-1}). Por se tratar de um fluido newtoniano, a viscosidade entre dois fluidos deve ser comparada na mesma temperatura, visto que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pois nesta condição as forças intermoleculares se tornam menos efetivas (Melo, 2010). Em seus trabalhos Matos (2011) observou uma viscosidade cinemática de $42,60$ mm^2s^{-1} e Melo (2010) de $31,92$ mm^2s^{-1} para o óleo da polpa de macaúba a $40^\circ C$, ou seja, há uma pequena diferença em relação à determinada neste trabalho, diferença esta que pode ser aceita devido aos métodos de análise. Outro fator a ser ponderado, é que a viscosidade geralmente é maior, em materiais mais ácidos, daí mais um motivo para essa diferença de valores. A viscosidade é o principal parâmetro a ser observado em óleos lubrificantes, pois determinada sua adequada aplicação, uma vez que ela influencia a eficácia da lubrificação e da aplicação de um óleo lubrificante (Matos, 2011; Melo, 2010). A ANP recomenda viscosidade máxima de 102 cSt para óleos básicos parafínicos neutro pesado. Diante disso, inicialmente a viscosidade não é empecilho na utilização do óleo de macaúba como lubrificante.

Comparando o teor de umidade do óleo da polpa de macaúba obtido nesse trabalho e o obtido por Amaral (2007) há uma grande diferença. Enquanto a umidade aqui foi $2,0 \pm 0,2$ %, naquele foi de 0,8865%. Esse aumento da umidade pode ser explicado pelo processo de desacidificação e pode ser contornado com a secagem do óleo após o citado processo. É importante o controle da umidade do óleo, uma vez que ela pode desencadear um aumento da sua acidez durante o processo de estocagem, o que prejudicaria ainda mais seu uso.

A determinação da absorvância foi realizada porque o espectro de absorção na região do UV/VIS pode trazer informações sobre as características estruturais das moléculas que compõem os óleos vegetais e minerais (Matos, 2011). Ela fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento ou uso. Quando ocorre absorção em 232 nm indica a presença de compostos primários como dienos, peróxidos e hidroperóxidos, formados nas fases iniciais do processo de oxidação do óleo. Em 270 nm demonstra a formação de compostos secundários do processo de oxidação, como trienos, cetonas e aldeídos. Atualmente não existem normas específicas para absorvâncias em óleo de polpa de macaúba (Ciconini, 2011).

O óleo da polpa de macaúba desacidificado apresentou um espectro de absorvância muito

ruidoso, mas a banda de absorção foi mais expressiva na faixa entre 250 a 300 nm, sendo 253 nm o comprimento de onda máximo. Já o óleo mineral neutro base para lubrificante apresentou absorvância máxima no comprimento de onda de 235 nm. O óleo mineral absorveu próximo ao comprimento de onda que indica a presença de compostos primários do processo de oxidação do óleo. O começo dessa oxidação pode ter acontecido devido às condições de transporte do óleo. Já o óleo de macaúba absorveu próximo a 270 nm demonstrando que ele já está num processo mais avançado de oxidação, tal fato já era de se esperar visto que o óleo vegetal apresentou alta acidez. Como o processo de oxidação do óleo depende de fatores como colheita, transporte, armazenamento, que varia de uma amostra para outra é necessário análises de outras amostras de diferentes regiões para confirmação desse comportamento.

3.2. Avaliação da estabilidade térmica do óleo puro, com aditivo e do óleo mineral neutro base de lubrificante

A Figura 1 apresenta o índice de acidez das amostras do óleo da polpa de macaúba desacidificado, do óleo da polpa de macaúba desacidificado com 1,5% de aditivo após os ciclos de aquecimento referente à etapa de avaliação da estabilidade térmica do óleo.

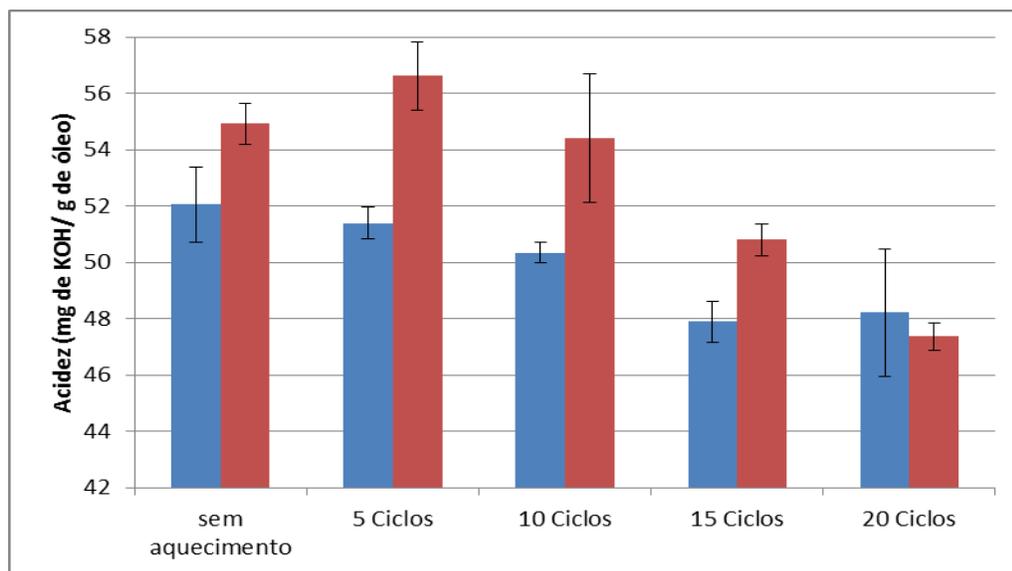


Figura 1 – Variação da acidez do óleo da polpa de macaúba puro (azul) e aditivado (vermelho) após vários ciclos de aquecimento.

Para o óleo de macaúba puro a acidez foi diminuindo com o aumento do número de ciclos de aquecimento. O óleo da polpa de macaúba aditivado teve sua acidez aumentada entre o primeiro e o quinto ciclo de aquecimento. Do quinto ciclo em diante a acidez reduziu seu índice gradualmente até o final da avaliação da estabilidade térmica. Em quase todos os ciclos de aquecimento o óleo de macaúba puro apresentou acidez menor ao óleo aditivado, exceto nos últimos ciclos de aquecimento quando esta se tornou praticamente igual. O óleo mineral base para lubrificantes não teve a acidez

avaliada por se tratar de um óleo neutro.

A Figura 2 mostra a viscosidade das amostras do óleo da polpa de macaúba desacidificado, do óleo da polpa de macaúba desacidificado com 1,5% de aditivo e do óleo mineral neutro base para lubrificante após os ciclos de aquecimento referente à etapa de avaliação da estabilidade térmica do óleo.

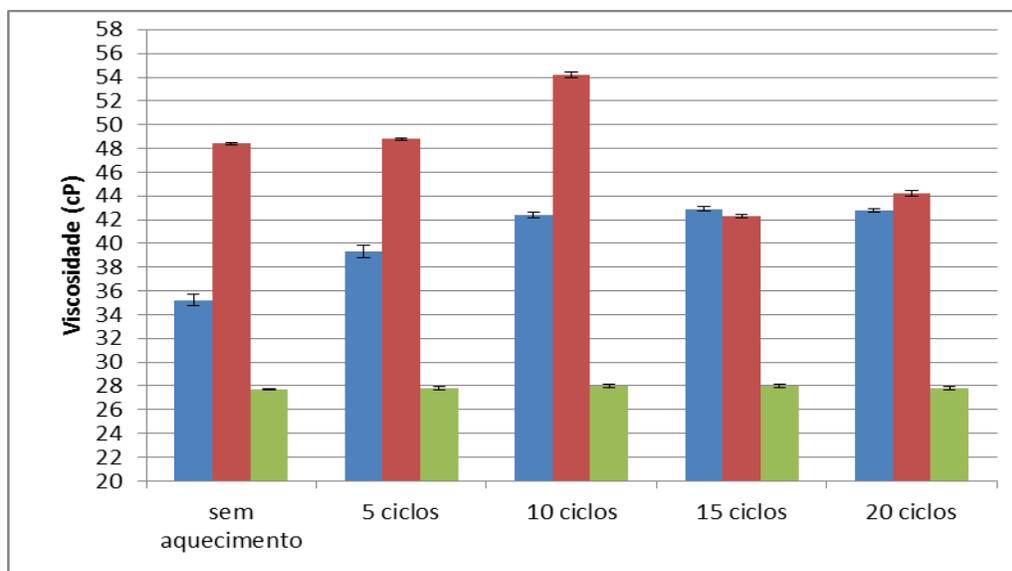


Figura 2 – Variação da viscosidade do óleo da polpa de macaúba puro (azul), óleo da polpa de macaúba aditivado (vermelho) e óleo mineral neutro base para lubrificante (verde), após vários ciclos de aquecimento.

Inicialmente a viscosidade do óleo da polpa de macaúba puro aumentou, mas a partir do décimo ciclo de aquecimento ela se tornou praticamente constante. Já para o óleo de macaúba com 1,5% de aditivo ela mostrou um comportamento irregular, não apresentando nenhuma tendência no decorrer de todo o teste de estabilidade. Isto indica que o aquecimento desta amostra provocou uma alteração da sua estrutura com aumento final da viscosidade do óleo. Já a viscosidade do óleo mineral neutro base para lubrificantes se manteve praticamente constante no decorrer dos ciclos de aquecimento, em torno de 28,0 cP. Tal situação já era esperada visto que este óleo é usado atualmente pelo mercado automobilístico e mudanças no seu comportamento viscoso não poderia ser aceitável. Durante todo o teste de estabilidade a viscosidade do óleo mineral foi menor que as dos outros dois óleos vegetais. Comparando o óleo de macaúba puro com o óleo aditivado, o primeiro apresentou viscosidade menor que a do óleo aditivado, exceto no décimo quinto ciclo quando a viscosidade do óleo de macaúba com aditivo se mostrou levemente inferior a do óleo puro.

Como já mencionado, no que se referem ao óleo da polpa de macaúba puro os resultados mostram que a acidez diminuiu à medida que os ciclos de aquecimento foram aumentando, mas a viscosidade aumentou. Com a queda da acidez esperava-se a redução da viscosidade, contudo isso não aconteceu, mostrando que a ação térmica tem maior influencia sobre a viscosidade do que a

acidez, provavelmente pela possível degradação do óleo com formação de dímeros.

Para contornar esses problemas e utilizar o óleo da polpa de macaúba como base para lubrificante é necessário um melhor controle na produção do óleo, a fim de evitar a formação de ácidos graxos livres ou um método mais eficaz na sua desacidificação. Outro artifício seria o uso de um aditivo que mantenha a viscosidade constante do óleo durante seu processo de aquecimento, já que inicialmente seu valor é adequado para realizar lubrificação.

4. CONCLUSÃO

Os testes com o óleo da polpa de macaúba apresentou alta acidez e a dificuldade em reduzir este índice é o maior empecilho para sua utilização como lubrificante. A acidez provoca corrosão nas peças, o que reduz drasticamente a vida útil dos equipamentos automotores. Inicialmente a viscosidade possui valores adequados para tal propósito. Contudo, ela mostrou um comportamento irregular durante os estudos de estabilidade térmica, o que não assegura a utilização do óleo como lubrificante.

5. REFERÊNCIAS

AMARAL, F.P. *Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart]*. 2007. 66 p. Dissertação (Mestre em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2007.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Portaria ANP nº 129, de 30 de julho de 1999; *Especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional*. Disponível em: www.anp.gov.br/e-legis. Acesso em: 15 mar. 2013.

CICONINI, G. *Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul*, Brasil. 2011. 128 p. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020 p.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. *Caracterização físico-química de óleos lubrificantes automotivos e industriais*, 2013. Disponível em: http://www.ipt.br/solucoes/complementos/22/278-caracterizacao_fisico_quimica_de_oleos_lubrificantes_automotivos_e_industriais.htm. Acesso em: 03 jun. 2013.

MATOS, P.R.R. *Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes*. 2011. 125 p. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química, Brasília, 2011.

MELO, M.A.M.F. *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*. 2010. 118 p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

OLIVEIRA, E.S. *Gaseificação da Macaúba*. 2008. 83 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, BA, 2008.

REZENDE, J.R. *Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel*. 2009. 61 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2009.