



Lubrificantes Ambientalmente Corretos

Andréa Corrêa Cardoso

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro – Eng. Química

Abril de 2012

LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS

Andréa Corrêa Cardoso

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Prof. Juacyara Carbonelli Campos - D.Sc

Mosart Lopes Campello, Mosart - Eng. Químico

Viviane de Souza Lima – M. Sc.

Orientado por:

Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.

Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro – Eng. Química

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Abril de 2012

Cardoso, Andréa Corrêa.

Lubrificantes ambientalmente corretos / Andréa Corrêa Cardoso. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

Xiii, 169p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Erika Christina Ashton N. Chrisman e Leticia Lazaro

1. Lubrificantes. 2. Meio Ambiente. 3. Lubrificantes Ambientalmente Corretos. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Erika Christina Ashton N. Chrisman e Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro. I. Título: Lubrificantes Ambientalmente Corretos

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS

Andréa Corrêa Cardoso

Fevereiro, 2012

Orientadores: Prof. Erika Christina Ashton N. Chrisman - D.Sc.
Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro – Eng. Química

Atualmente, tem sido visto uma crescente preocupação das questões ambientais. A sociedade tem procurado produtos ambientalmente corretos, em substituição aos que são usados atualmente. Isso inclui também os lubrificantes.

O consumo dos lubrificantes é de cerca de 40 milhões de toneladas por ano, e aproximadamente 90% é de origem mineral, sendo estimado que 50% terminam por poluir o meio ambiente, por isso, na maioria das vezes, eles são vistos como agentes poluidores. Existem também impactos positivos, porém estes não costumam ser destacados.

O que é um lubrificante ambientalmente correto? Não existe uma definição. A maioria dos produtos disponíveis no mercado, usa conteúdo renovável, biodegradabilidade e toxicidade como propriedades ambientais desejáveis, mas é mais que isso. O que define o impacto ambiental positivo ou negativo, é a avaliação do ciclo de vida do produto.

O objetivo desse trabalho é uma revisão dos impactos ambientais dos lubrificantes e demonstrar que um produto realmente ambientalmente correto é aquele que contribui com a otimização da eficiência de energia, minimização do desgaste do equipamento a ser lubrificado e maximização da sua vida útil de forma a reduzir a quantidade de lubrificante requerida.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	4
I.1 – JUSTIFICATIVA	4
I.2 – OBJETIVOS	4
I.3 – LUBRIFICANTES E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	5
I.4 – PRODUÇÃO E MERCADO DOS LUBRIFICANTES.....	6
I.5 – MERCADO BRASILEIRO	9
I.6 – DEMANDA ENERGÉTICA E AQUECIMENTO GLOBAL	10
I.7 – PREÇO DA ENERGIA	12
I.8 – DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.....	14
CAPÍTULO II – LUBRIFICANTES E LUBRIFICAÇÃO.....	17
II.1 – ATRITO.....	17
II.2 – DESGASTE.....	18
II.3 - OBJETIVO DA LUBRIFICAÇÃO.....	19
II.4 - REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO	21
II.4.1 - Lubrificação Hidrodinâmica	21
II.4.2 - Lubrificação Limítrofe	22
II.4.3 - Lubrificação Elastohidrodinâmica	22
II.5 – TIPOS DE LUBRIFICANTES.....	23

II.5.1 - Líquidos	23
II.5.2 - Graxas	24
II.5.3 - Sólidos	24
II.5.4 - Gases	24
II.6 – REOLOGIA DOS LUBRIFICANTES.....	25
II.6.1 - Viscosidade.....	25
II.6.2 – Influência da Temperatura na Viscosidade.....	27
II.6.3 – Índice de Viscosidade	28
II.6.4 – Influência da Pressão na Viscosidade	29
II.6.5 – Classificações da Viscosidade.....	29
II.7 – COMPOSIÇÃO DOS LUBRIFICANTES.....	32
CAPÍTULO III – LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS	34
CAPÍTULO IV – ÓLEOS BÁSICOS	37
IV.1 – EVOLUÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS.....	37
IV.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS	38
IV.3 – ÓLEOS BÁSICOS MINERAIS.....	40
IV.3.1 – Tipos de Óleos Básicos	40
IV.3.2 – Processos de Produção	42
IV.4 – ÓLEOS BÁSICOS SINTÉTICOS	51

IV.4.1 – POLIALFAOLEFINAS.....	52
IV.4.2 – POLIALQUILENOS GLICÓIS	55
IV.4.3 – POLIBUTENOS	59
IV.4.4 – AROMÁTICOS ALQUILADOS.....	60
IV.4.5 – ÉSTERES	61
IV.5 – ÓLEOS BÁSICOS DE ORIGEM BIOLÓGICA.....	65
CAPÍTULO V – ADITIVOS	74
CAPÍTULO VI – CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES	80
VI.1 – AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES.....	80
VI.2 – ETAPAS DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES.....	83
VI.3 – AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DE UM BIOLUBRIFICANTE.....	85
VI.4 – EXEMPLOS DE AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES.....	87
VI.4.1 – Exemplo I - Performance	87
VI.4.2 – Exemplo II – Óleo Básico.....	89
VI.4.3 – Exemplo III – Óleo Básico	94
VI.4.4 – Exemplo IV – Óleo Básico	95
CAPÍTULO VII – BIODEGRADABILIDADE DOS LUBRIFICANTES.....	98
VII.1 – O QUE É BIODEGRADABILIDADE?	98
VII.2 – DEFINIÇÕES	99

VII.3 – TESTES PARA AVALIAR A BIODEGRADABILIDADE	100
VII.3.1 – Testes da OECD	101
VII.3.2 – Testes da CEC	103
VII.3.3 – Outras Organizações	104
VII.4 – BIODEGRADABILIDADE DAS SUBSTÂNCIAS CONTIDAS NOS ÓLEOS LUBRIFICANTES	106
VII.5 – IMPORTÂNCIA DA BIODEGRADABILIDADE NOS LUBRIFICANTES 113	
CAPÍTULO VIII – TOXICIDADE	115
VIII.1 – O QUE É TOXICIDADE?	115
VIII.2 – DEFINIÇÕES	115
VIII.3 – TESTES PARA AVALIAR A TOXICIDADE	117
VIII.4 – TOXICOLOGIA DOS ÓLEOS BÁSICOS E ADITIVOS	118
CAPÍTULO IX – MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS	124
CAPÍTULO X – PERFORMANCE	129
X.1 – REDUÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO	130
X.2 – PROTEÇÃO DO EQUIPAMENTO	134
X.3 – EXTENSÃO DO TEMPO DE VIDA DO LUBRIFICANTE	135
X.4 – MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE	138
X.5 – CONTROLE DAS CONDIÇÕES DO LUBRIFICANTE	140

CAPÍTULO XI – RECICLAGEM E DISPOSIÇÃO	143
XI.1 – RECONDICIONAMENTO	147
XI.2 – QUEIMA COMO COMBUSTÍVEL.....	147
XI.3 – RERREFINO	147
XI.4 – CONCLUSÃO.....	150
CAPÍTULO XII – PANORAMA ATUAL DOS LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS.....	152
XII.1 – PROGRAMAS DE ROTULAGEM.....	154
XII.1.1 – Nacionais.....	154
XII.1.2 – Internacionais	155
XII.2 – FATORES LIMITANTES PARA O AUMENTO DO USO DE BIOLUBRIFICANTES.....	157
CAPÍTULO XIII – CONCLUSÃO	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Refinarias por continente. Quantidade e capacidade instalada. Fonte: Zamboni, 2005.....	8
Figura I.2 - Participação do Mercado de lubrificantes por país. Fonte: Kline, 2008.	10
Figura I.3 - Consumo energético mundial de 1971 a 2009 por combustível (Mtoe). Fonte: IEA, 2011.	11
Figura I.4 - % produção de CO2 global em 2009 e % consumo energético global em 2009. Fonte: IEA, 2011.....	12
Figura I.5 - Preço spot do óleo cru em USD/barril. Fonte: IEA, 2011.....	13
Figura I.6 - Custos de importação do vapor de carvão em USD/tonelada. Fonte: IEA, 2011.	13
Figura I.7 - Preço de importação do gás natural em USD/MBtu. Fonte: IEA, 2011.....	14
Figura II.1 - Regimes de Lubrificação. a – lubrificação hidrodinâmica; b – lubrificação limítrofe; c – lubrificação elastohidrodinâmica. Fonte: Shell, 2006.....	23
Figura II.2 - Tabela comparativa das principais características dos diferentes tipos de lubrificantes. Fonte: Shell, 2006.....	25
Figura II.3 - Explicação da Viscosidade. Fonte: Mang, 2007b.....	26
Figura II.4 - Comportamento V-T de alguns óleos. A – linear; B – duplo logaritmo; a – óleos parafínicos; b – óleos naftênico; c- óleo vegetal. Fonte: Mang, 2007b.	28

Figura II.5 - Tabela comparativa de classificações de viscosidade. Fonte: Noria, 2001.....	32
Figura IV.1 - Etapas da destilação para fabricação de óleos básicos. Fonte: Mang e Lingg, 2007.	43
Figura IV.2 - Processo de remoção de asfaltos. Fonte: Mang e Lingg, 2007.....	44
Figura IV.3 - Processo de extração por solvente. Fonte: Mang e Lingg, 2007.....	46
Figura IV.4 - Processo de remoção de parafinas. Fonte: Mang e Lingg, 2007.....	47
Figura IV.5 - Reações químicas que ocorrem durante a hidrogenação. Fonte: Mang e Lingg, 2007.	49
Figura IV.6 - Etileno – a fonte de muitas bases sintéticas. Fonte: Dresel, 2007.....	52
Figura IV.7 - As 3 etapas para a produção de PAOs. Fonte: Dresel, 2007.	55
Figura IV.8 - As 3 etapas de produção dos PAGs. Fonte: Lawford, 2006.	58
Figura IV.9 - Estrutura esquemática de um triglicerídeos de um óleo natural, mostrando as posições vulneráveis de degradação química. Fonte: Boyde, 2002.	70
Figura VI.1 - Exemplo de um sistema de produto para um LCA. Fonte: ISO, 2006.....	82
Figura VI.2 – Ciclo de Vida de um fluido hidráulico de origem mineral em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002.....	90

Figura VI.3 - Fluxo de Material para a produção de um fluido hidráulico de origem vegetal (óleo de colza) em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002 ²⁰ .	91
Figura VI.4 - Fluxo de Material para a produção de um fluido hidráulico de origem sintética (éster sintético) em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002.	92
Figura VI.5 - O potencial de contribuição para o aquecimento global por base dos fluídos estudados. Fonte: Vag et al., 2002.	93
Figura VI.6 - O potencial de acidificação reportado por espécie. Fonte: Vag et al., 2002 ²² .	93
Figura VI.7 - Resultado da comparação do inventário do ciclo de vida para óleo de soja e óleo mineral, mostrando uma faixa de 10-90% de probabilidade por 100m ² de produção de alumínio. Dois casos para óleo de soja são mostrados: sem mudança na performance, e bem com como esperado 75% na redução da quantidade de uso do óleo para produzir uma quantidade similar de alumínio. Todos os valores estão reportados em kg/100m ² rolled alumínio, exceto as emissões de CO ₂ e NO ₃ que estão em Mg/100m ² . Fonte: Miller et al., 2007.	96
Figura VII.1 - Comparação dos testes de biodegradabilidade primária e final. Fonte: Sullivan e Miller, 2005.	101
Figura VII.2 - Comparação dos tempos de biodegradabilidade pronta e inerente. Fonte: Sullivan e Miller, 2005.	108
Figura VII.3 - Biodegradabilidade da PAO versus óleo mineral de mesma viscosidade: MVI, médio índice de viscosidade (óleo naftênico, conteúdo de aromáticos de 1,9%); HVI, alto índice de viscosidade (óleo parafínico, conteúdo de aromáticos de 2,6%); LVI, baixo índice de viscosidade (óleo naftênico, conteúdo de aromáticos de 12,3%). Fonte: Rudnick, 2006.	109

Figura VII.4 - Biodegradabilidade versus tempo para as PAOs. Fonte: Rudnick, 2006	110
Figura X.1- Benefícios oferecidos pelos lubrificantes. Fonte: Shell, 2011.	129
Figura X.2 - Custos associados aos equipamentos rotativos. Fonte: Culbertson, 2001.....	131
Figura X.3 - Potencial de redução dos custos de manutenção devido a boas práticas de lubrificação. Fonte: Johnson, 2010.	134
Figura X.4 - Causa das falhas em mancais em uma indústria. Fonte: Budris, 2011	142
Figura XI.1 - Suprimento, uso e disposição dos lubrificantes na Europa Ocidental. Fonte: CONCAWE, 1996.	144

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Demanda de lubrificantes por região no mundo. Fonte: Mang, 2007a.....	8
Tabela IV.1- Classificação API dos óleos básicos. Fonte: Carreteiro e Belmiro, 2006.....	40
Tabela IV.2 - Características dos óleos naftênicos e parafínicos. Fonte: Carreteiro e Belmiro, 2006.....	41
Tabela IV.3 - Composição típica dos ácidos graxos dos óleos vegetais mais comuns para uso em lubrificantes. Fonte: Erhan e Sharma, 2007.....	67
Tabela VI.1 - Tabela de decisão para o uso de um fluido hidráulico ambientalmente correto. Fonte: Cunningham et al., 2004.....	87
Tabela VII.1 - Métodos mais importantes de avaliação da biodegradabilidade. Fonte: Luther, 2007.	105
Tabela VII.2 - Biodegradabilidade típica dos óleos básicos constituintes do lubrificantes Fonte: CEC, 1993.	107
Tabela VII.3 - Biodegradabilidade os vários tipos de ésteres. Fonte: Randles, 2006.	111
Tabela VII.4 - Resultado do teste OECD 301F para diferentes tipos de ésteres fosfatados. Fonte: Phillips et al., 2006.	112
Tabela VII.5 - Biodegradabilidade dos óleos vegetais e de outros óleos básicos. Fonte: Erhan e Sharma, 2007.....	113
Tabela VIII.1 - Classificação ASTM de ecotoxicidade. Fonte: Miller e Sulivan, 2005.....	118

Tabela VIII.2 - Toxicidade comparativa dos óleos básicos para lubrificantes. Fonte: Luther, 2007 (primeira coluna) e Rudnick e Bartz, 2006 (segunda coluna).	121
Tabela IX.1 - Comparação da biodegradabilidade com a renovabilidade. Fonte: Randles, 2006.	124
Tabela X.1 - Tabela comparativa da performance dos diferentes tipos de óleos básicos. Fonte: Rudnick e Bartz 2006.	137
Tabela XII.1 - Consumo de lubrificantes em 2004 na EU. Fonte: Krop e Theodori, 2009.....	153
Tabela XII.2 - Comparação dos programas de rotulagem. Fonte: US EPA, 2011.....	156

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação II.1 - Taxa de cisalhamento	26
Equação II.2 - Viscosidade dinâmica	26
Equação II.3 - Viscosidade cinemática.....	27
Equação IV.1 - Reação formação dos ésteres.....	63
Equação IV.2 - Reação de formados dos ésteres fosfatados	64

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIações

AGMA - American Gear Manufacturers Association

ANP - Agência Nacional de Petróleo

API - American Petroleum Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATIEL - Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrifiants

CBA - Análise de Custo-benefício

CFC - Clorofluorcarbono

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONCAWE - Co-ordinating European Council for Development of Performance Tests for Lubricants and Engine Fuels

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCO – Demanda Química de Oxigênio

DIN - Deutsches Institut für Normung

EC - Efeitos Relevantes

EL - Efeito de carga

EPA - Environmental Protection Agency

GWP - Global Warming Potential (Potencial de Aquecimento Global)

GEE - Gases de Efeito Estufa

IEA - International Energy Agency

IL - Taxa de inibição

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change

ISO - International Organization for Standardization

IV – Índice de Viscosidade

K_{ow} – Coeficiente de partição Octanol-Água

LC - Valores de Relevantes

LCA - Life Cycle Assessment (Avaliação do Ciclo de Vida)

LL - Carga letal

NMP - n-metil-pirrolidona

NOAA - Administração Nacional Oceânica e Atmosférica

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development

PAC - Composto Aromático Policíclico

PAG – Polialquileno Glicol

PAO – Polialfaolefina

PIO - Polinternaolefina

RCRA - Ato de Recuperação e Conservação dos Recursos

SAE - Society of Automotive Engineer

STLE - Society of Tribologists and Lubrication Engineers

SUS - Saybolt Universal Second

USDA - United States Department of Agriculture

WAF - Fração acomodada na água

WSF - Fração solúvel em água

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 – JUSTIFICATIVA

A idéia da necessidade de escrever esse trabalho foi decorrente da falta de informação sobre os lubrificantes ambientalmente corretos disponíveis no mercado. Depois de observar alguns dos produtos que reivindicam essa classificação, foi verificado que não existia um critério para tal, e que esses produtos diferiam muito entre si, dificultando uma comparação.

Durante a pesquisa, foi constatado que não existe realmente uma definição do que é um lubrificante ambientalmente correto e que, de acordo com o conceito de lubrificantes e objetivo da lubrificação, os critérios que esses produtos eram classificados, estavam muito limitados. Na maioria dos casos, os fabricantes classificavam esses produtos pelo seu conteúdo renovável, biodegradabilidade e toxicidades, mas não era levada em consideração a importância da performance.

Foram avaliadas as informações existentes sobre os diferentes tipos de lubrificantes e indicadas as informações que ainda não existem e que seria importantes para a classificação do ponto de vista ambiental, como a avaliação completa do ciclo de vida do produto. É mostrado também, que boa parte da otimização do uso dos lubrificantes é de responsabilidade dos usuários finais e não do fabricante, o que até então tem sido indicado.

I.2 – OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são demonstrar a importância dos lubrificantes e seus impactos no meio ambiente, definir o que são lubrificantes ambientalmente corretos e avaliar as possibilidades existentes no mercado atualmente e tendências futuras, e mostrar como os lubrificantes são fundamentais para a economia de energia e conseqüentemente, redução das emissões de gases de efeito estufa.

I.3 – LUBRIFICANTES E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

O objetivo de um lubrificante é reduzir o atrito entre duas superfícies, facilitando o seu movimento relativo. Eles são elementos fundamentais para o funcionamento dos equipamentos industriais e dos motores de combustão interna, que são responsáveis por gerar força ou energia.

Os lubrificantes possuem um alto impacto ambiental, podendo ser positivo ou negativo. O impacto positivo é conseguido pela redução do atrito e desgaste, possibilitando ganhos de energia, proteção dos recursos e também diminuição das emissões.

O impacto ambiental negativo do uso dos lubrificantes, se baseia no fato que atualmente a maioria são derivados de produtos de petróleo, provenientes de matéria-prima não-renovável e a sua perda durante ou após o uso, gera poluição e pode gerar produtos tóxicos para o meio ambiente (Betton, 2008).

Para que possa ser demonstrada a importância da lubrificação, uma pesquisa científica mostrou que 0,4% do PIB dos países Ocidentais pode ser salvo em termos de energia se o atual conhecimento tribológico, por exemplo a ciência do atrito, desgaste e lubrificação, for apenas aplicado aos processos lubrificados (Mang, 2007a).

Os primeiros lubrificantes usados pela humanidade eram derivados de óleos vegetais e gorduras animais, mas atualmente a maioria dos lubrificantes são produzidos através do refino do petróleo. As razões para a predominância dos óleos minerais são simples e óbvias: performance, disponibilidade e preço (Prince, 2010).

Óleos sintéticos são usados em aplicações que demandam performances melhores do que as alcançadas pelos óleos minerais, mas tem a desvantagem do preço. Sua parcela de mercado ainda é pequena, mas está em constante crescimento. Com o aumento da preocupação ambiental no fim do último século, os óleos vegetais voltaram a serem utilizados como lubrificantes, e tem a vantagem de serem biodegradáveis e não-tóxicos para o meio ambiente, mas devido a custos e

restrições de performance, tem sido usados apenas em aplicações de áreas ambientalmente sensíveis.

I.4 – PRODUÇÃO E MERCADO DOS LUBRIFICANTES

A grande maioria dos óleos lubrificantes são produzidos a partir do refino do petróleo. As informações quanto a produção e consumo de óleos lubrificantes variam de acordo com a fonte, pois em sua maioria são estimativas. A seguir serão apresentadas essas informações, através do tempo, para que se possa acompanhar a evolução do mercado.

A estimativa da demanda global total de óleos básicos minerais em 1990 foi de 35Mt (Durant e Teintze, 1991). Em 1999, a produção global anual de lubrificantes e fluídos funcionais relacionados (fluídos hidráulicos, óleos de transformadores e de metalurgia) era de aproximadamente 38 Mt dos quais os aditivos eram responsáveis por 1,5-2 Mt por ano, enquanto os óleos sintéticos representavam aproximadamente 0,7 Mt por ano (SRI, 1999). Por comparação, a produção anual global de químicos total é estimada em 400 Mt (EU, 2001). Essa informação inclui apenas os aditivos e fluídos sintéticos, não estando incluídos os óleos minerais. Se os óleos minerais fossem considerados como produtos químicos, a indústria dos lubrificantes seria responsável por aproximadamente 8,5% do total global dos produtos químicos (Boyde, 2002). Apesar dessas informações serem de 1999 e 2001, essa informação é para demonstrar que os lubrificantes representam um número muito pequeno na indústria química.

Em 2004, 37,4 milhões de toneladas de lubrificantes foram consumidos globalmente (53% óleos automotivos, 32% óleos industriais, 5% óleos marítimos e 10% óleos de processo). Destes, aproximadamente 7% (p/p) dos óleos básicos são sintéticos (incluindo os do Grupo III), segmento com previsão de crescimento para 10% em 2015 (Mang, 2007a).

Em 2009, o consumo anual de lubrificantes foi de 40 milhões de toneladas com uma projeção de crescimento de 1,6% anualmente pelo menos pelos próximos 3 anos (Ing, 2009).

Em todo o mundo, existem 1380 fabricantes de lubrificantes de grandes a pequenos. Por outro lado, existem companhias de petróleo verticalmente integradas cujo principal objetivo do negócio é descobrir, extrair e refinar o petróleo cru. Lubrificantes representam apenas uma pequena parte de seus negócios. Atualmente, existem cerca de 180 companhias de petróleo, nacionais e multinacionais, engajadas em fabricar lubrificantes, as outras 1200 companhias independentes, se concentram principalmente na produção e comercialização de lubrificantes. Enquanto as grandes empresas focam em grandes volumes como óleos de motores, óleos hidráulicos e de engrenagens, muitas companhias independentes, se concentram em especialidades e nichos de mercado, onde além de alguns lubrificantes feitos sob medida pode-se obter como parte do pacote, serviços técnicos para seus clientes (Mang, 2007a).

A atividade principal da indústria do petróleo é a produção de combustíveis, apenas 1% do óleo cru refinado é transformado em óleo básico para produção de lubrificantes (Institute of Petroleum, 1992).

Dentro desse mercado Global, a ExxonMobil é a empresa que apresenta a maior capacidade de produção: aproximadamente 110 kBD, seguida pela Shell com aproximadamente 40 kBD. A Petrobrás ocupa a 6º posição com cerca de 20 kBD. (ICIS, 2010). Essas informações são relativas apenas a produção de óleos básicos do Grupo I.

A Figura I.1 mostra a distribuição das refinarias por continente e a sua capacidade instalada:

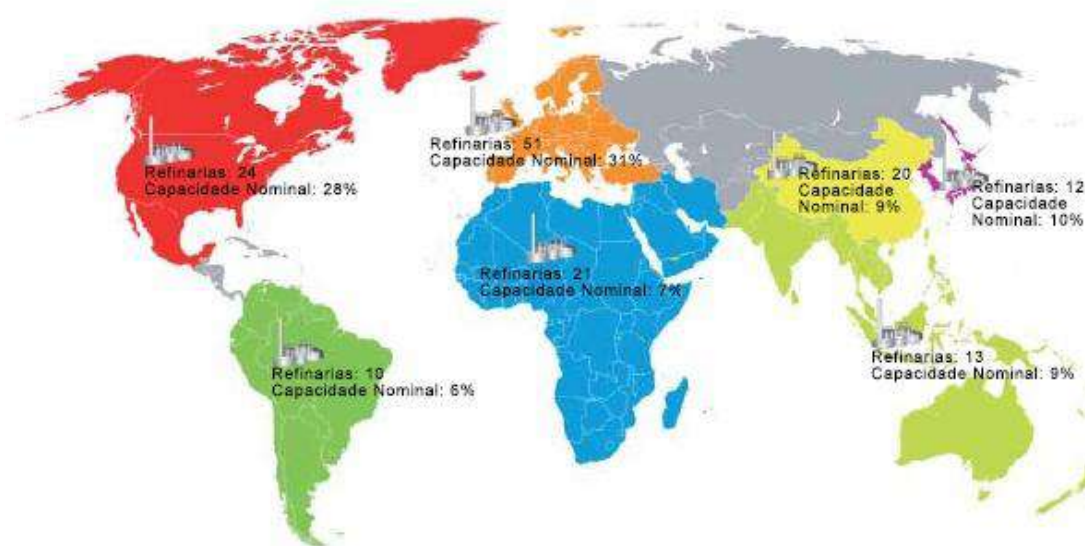


Figura I.1 - Refinarias por continente. Quantidade e capacidade instalada.
Fonte: Zamboni, 2005.

Pode ser observado que o maior número de refinarias e a capacidade instalada está na Europa, seguida pela América do Norte. A América do Sul é responsável por apenas 6%, sendo o continente de com o menor número de refinarias e capacidade instalada. Não foi conseguido uma informação mais atualizada, e apesar de algumas refinarias terem sido ou estarem sendo construídas, a distribuição pelo global, não mudou.

A Tabela I.1 a quantidade demandada de lubrificantes por região no mundo em 2004 (sem a inclusão dos lubrificantes marítimos) (Mang, 2007a; Lingg, 2006; Gosalia, 2006; Fuchs, 2000), com alta dependência da ásia-pacífico seguida da américa do Norte:

Tabela I.1 - Demanda de lubrificantes por região no mundo. Fonte: Mang, 2007a.

Região	Quantidade (kT)
América do Norte	8.170
América Latina	3.215
Europa Ocidental	4.705
Europa Oriental e Central	4.835
Oriente Médio	1.775

África	1.850
Ásia-Pacífico	11.580
Mundo	36.130

Não foi conseguida uma informação mais atualizada, mas o objetivo dessa tabela é mostrar a distribuição do mercado de lubrificantes pelo mundo, e essa informação tem se mantido constante.

Na recessão de 2008-2009, o consumo de lubrificantes em todo o mundo caiu. A Shell continuou líder de mercado pelo 4º ano consecutivo, com 13,4% das vendas de lubrificantes, seguida da ExxonMobil com 11% e BP com 7%. Na sequência temos a Chevron, Total e Petro-China. Em seu relatório, a Kline estimou que a demanda em 2009 foi de 35 milhões de toneladas, significando um declínio de 8,4% em relação ao ano anterior (2008), seguido de outros 2 declínios experimentados entre 2007 e 2008 (Kline, 2010).

As estimativas para 2012 são que a demanda global de lubrificantes irá aumentar em 1,6% por ano para 40,5 toneladas métricas. Embora esse crescimento seja modesto em termos de volume, o ganho em valor será substancial pela substituição de lubrificantes de alta performance pelos de menores valores.

Avanços serão mais fortes em países em desenvolvimento, como a Ásia, devido a rápida industrialização que está ocorrendo, bem como pelo aumento do número de carros, particularmente na China. Essas tendências também terão crescimento favorável na região da África/Oriente Médio e América Latina. Em contraste a estes dados, nos países mais desenvolvidos da Europa Oriental, EUA e Canadá, bem como na União Européia e no Japão, a maior disponibilidade de lubrificantes de alta performance, o aumento da competição global e o aumento das restrições da regulamentações ambientais irão restringir os avanços ou contribuir negativamente no crescimento da demanda de lubrificantes. (Noria, 2011).

I.5 – MERCADO BRASILEIRO

No mercado Brasileiro, a Petrobras possui atualmente uma capacidade nominal de produção de óleos básicos parafínicos do grupo I da ordem de 800.000

m³/ano, divididos por três de suas refinarias, a REDUC no Rio de Janeiro, a RLAM na Bahia e a LUBNOR no Ceará (ICIS, 2008).

A Figura I.2 mostra que o Brasil é o sexto mercado de lubrificantes no mundo em volume, essas informações são de 2008. Vale destacar que os outros países pertencentes ao BRIC ocupam posição de destaque no consumo de lubrificantes, o ocupando a China em 2º lugar, a Rússia em 3º e a Índia em 5º.

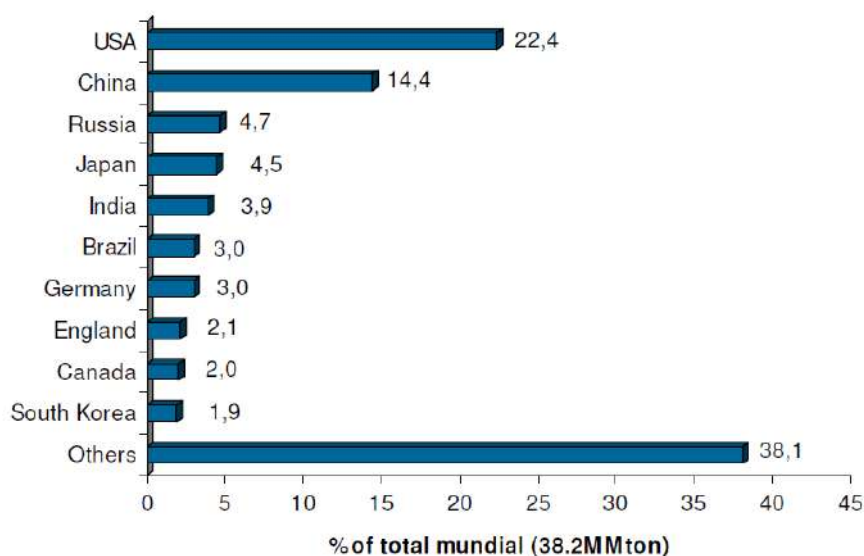


Figura I.2 - Participação do Mercado de lubrificantes por país. Fonte: Kline, 2008.

A estimativa de crescimento do mercado brasileiro entre 2012-2020 é de 2,5% ao ano (ICIS, 2010).

I.6 – DEMANDA ENERGÉTICA E AQUECIMENTO GLOBAL

Energia sempre desempenhou um papel importante no desenvolvimento humano e econômico e no bem-estar da sociedade. A sociedade moderna usa cada vez mais energia para a indústria, serviços e transporte. Isso é particularmente verdade para o petróleo, o qual se tornou o *commodity* mais comercializado, e parte do crescimento da economia está relacionada ao seu preço. Entretanto, nem o petróleo e nenhum dos outros combustíveis fósseis, tais como carvão e gás natural, são recursos ilimitados. O efeito combinado do crescimento da demanda e o esgotamento dos recursos promove uma necessidade de monitoramento constante

da situação energética atual, incluindo dependência, segurança e eficiência energética, bem como, questões ambientais (IEA/OECD, 2005).

De acordo com a IEA (International Energy Agency), no seu relatório de 2011 (Key World Energy Statistics), o consumo de energia mundial está em constante crescimento e é dependente de fontes não renováveis de energia, como pode ser visto na Figura I.3.

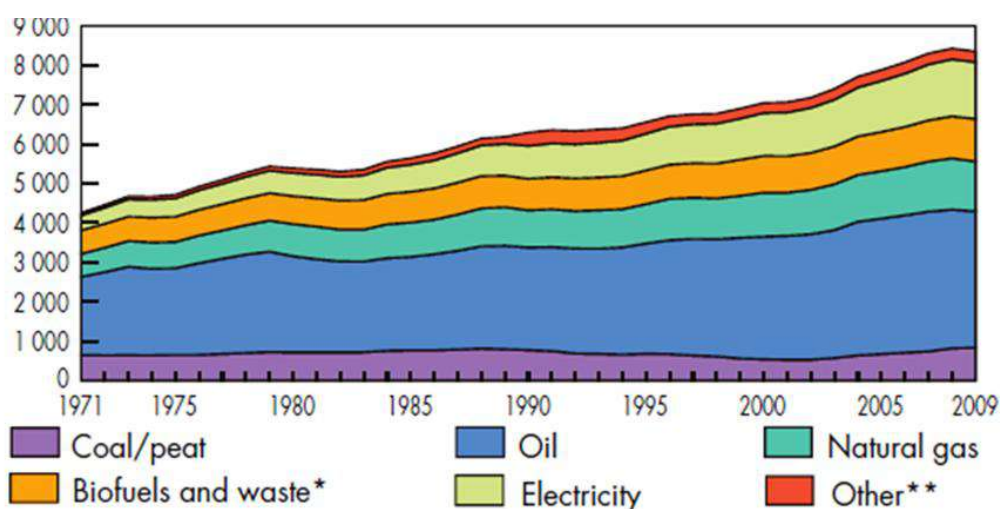


Figura I.3 - Consumo energético mundial de 1971 a 2009 por combustível (Mtoe).
Fonte: IEA, 2011¹.

Emissão de gases de efeito estufa (GEE) resultantes pela provisão de serviços de energia tem contribuído significativamente para o aumento histórico nas concentrações de GEE na atmosfera. O IPCC Fourth Assessment Report (AR4) concluiu que “Muito do aumento observado da temperatura global média desde os meados do século 20 é muito provável devido ao aumento observado nas concentrações de gases de efeito estufa de origem antropogênica” (Le Treut et al, 2007).

O uso global de combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás) tem aumentado e dominado o fornecimento de energia, levando a um rápido aumento nas emissões de CO₂ (Le Treut et al, 2007).

¹ coal/peat = carvão/turfa; biofuels and waste = biocombustíveis e resíduos; oil = óleo; electricity = eletricidade; natural gas = gás natural; other = outros

Na Figura I.4 é mostrado um comparativo da % do consumo energético por fonte combustível versus a % de produção de CO₂.

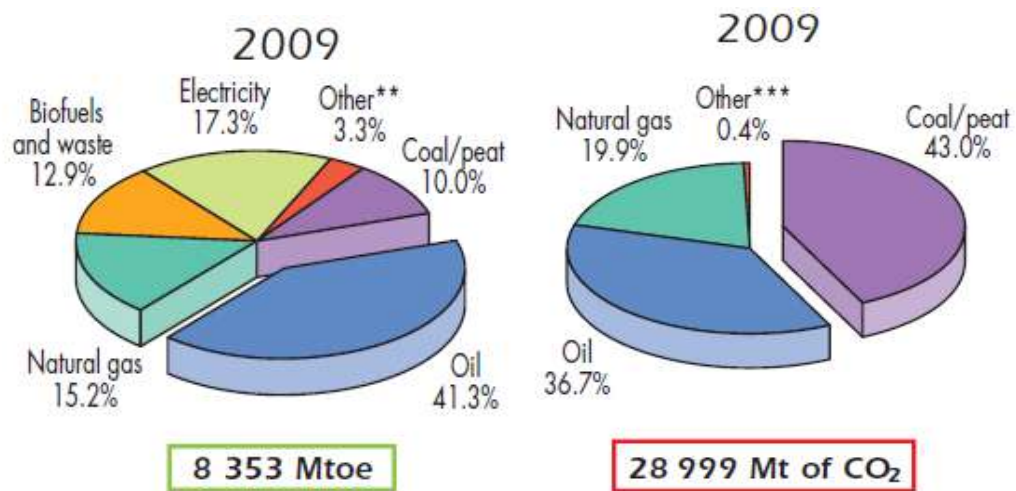


Figura I.4 - % produção de CO₂ global em 2009 e % consumo energético global em 2009.
Fonte: IEA, 2011².

72% dos GEE é CO₂, 18% metano e 9% óxidos nitrosos, portanto, as emissões de CO₂, são a mais importante causa do aquecimento global, inevitavelmente criada pela queima de combustíveis, tais como, petróleo, gás natural, diesel, etanol.

I.7 – PREÇO DA ENERGIA

Nas Figuras I.5 a I.7 são apresentadas as tendências dos preços dos principais combustíveis usados para geração de energia, petróleo, carvão e gás natural:

² coal/peat = carvão/turfa; biofuels and waste = biocombustíveis e resíduos; oil = óleo; electricity = eletricidade; natural gas = gás natural; other = outros

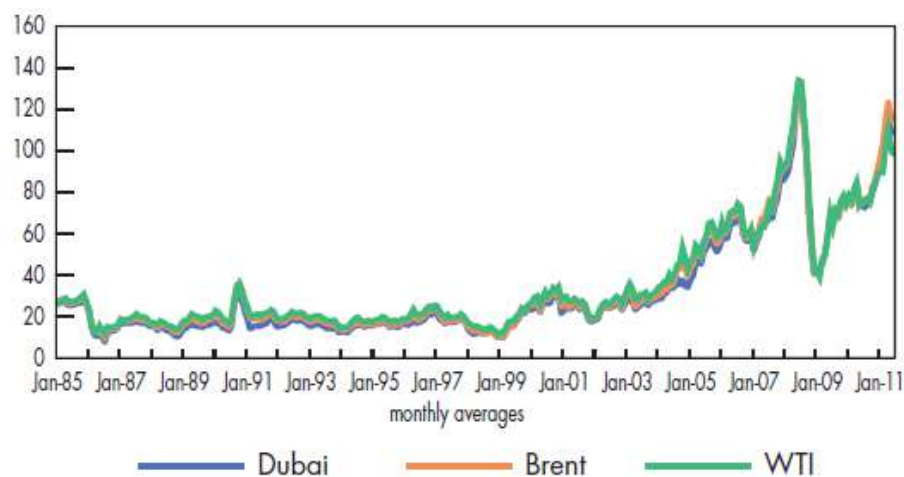


Figura I.5 - Preço spot do óleo cru em USD/barril. Fonte: IEA, 2011³.

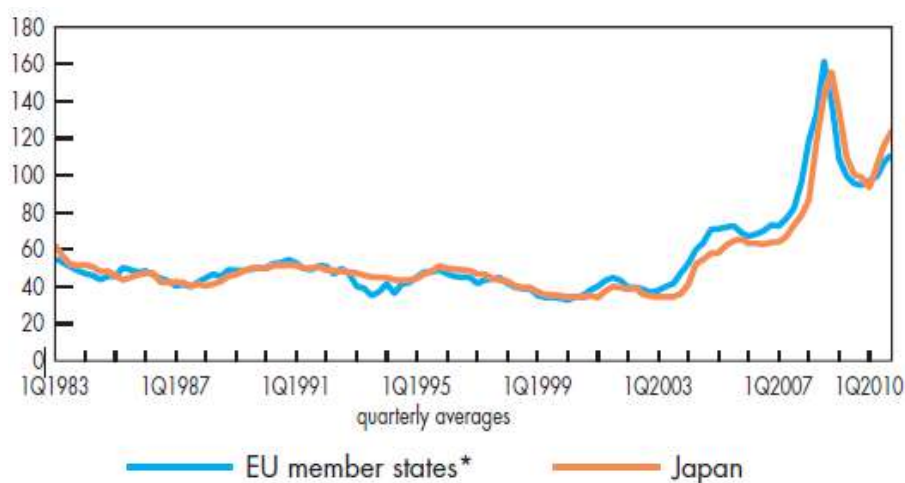


Figura I.6 - Custos de importação do vapor de carvão em USD/tonelada. Fonte: IEA, 2011⁴.

³ monthly averages = médias mensais

⁴ quarterly averages = médias semestrais; EU member states = países membros da União Européia; Japan = Japão

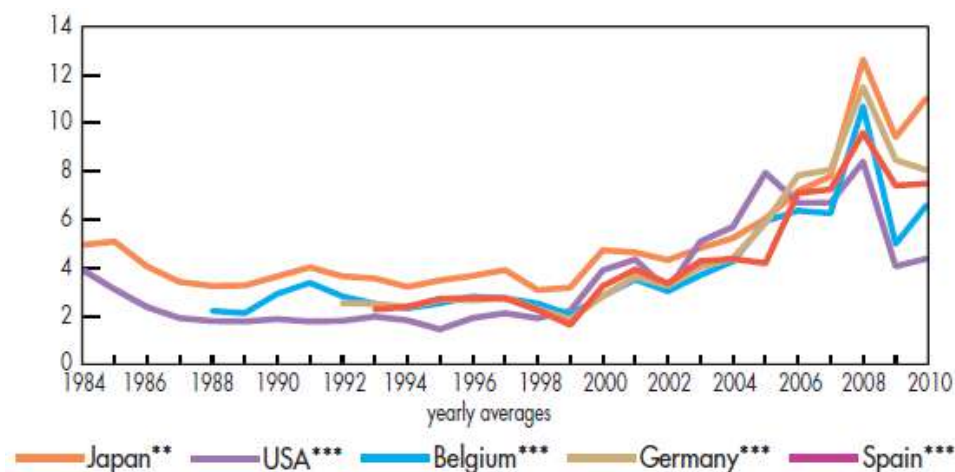


Figura I.7 - Preço de importação do gás natural em USD/MBtu. Fonte: IEA, 2011⁵.

Pode-se verificar, em todos os casos, uma tendência de aumento de preço desses combustíveis e uma preocupação generalizada sobre a oferta e demanda de energia no futuro e, conseqüentemente, de seus custos. Vale reforçar que no caso dos lubrificantes minerais, o custo é influenciado diretamente pelo preço do óleo cru.

I.8 – DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Desenvolvimento sustentável é definido como a forma de atender as necessidades da geração atual sem comprometer as necessidades das gerações futuras. Com isso, existe uma crescente percepção de que o nosso modelo atual de desenvolvimento é insustentável e que a crescente carga que nós estamos colocando nos recursos de água, terra e ar e no sistema ambiental do nosso planeta não pode continuar. Isso envolve uma melhor qualidade de vida para todos, agora e para as gerações que estão por vir, e oferece uma visão de progresso que integra as necessidades imediatas e futuras, locais e globais, e relaciona as necessidades sociais, ambientais e econômicas como componentes inseparáveis e interdependentes do progresso humano (Carlsson et al., 2007).

As preocupações relacionadas a mudança climática apresentam uma oportunidade para a bioeconomia, através do uso de plantas como matérias-primas, para substituir as alternativas emissões dos gases de efeito estufa.

⁵ yearly averages = médias anuais; Japan = Japão; USA = EUA; Belgium = Bélgica; Germany = Alemanha; Spain = Espanha

Desenvolvimentos de produtos biorenováveis são um meio sustentável de prover os produtos essenciais necessários para a sociedade (Carlsson et al., 2007).

A mudança climática, por outro lado, também dá origem a preocupação real em respeito ao desenvolvimento sustentável global da agricultura e das florestas . A mudança na temperatura, a disponibilidade de água e as condições extremas do tempo estão entre as questões que irão impactar a agricultura nos anos que estão por vir (Carlsson et al., 2007).

A importância do uso de materiais de origem biológica no futuro da indústria foi identificada, com claras vantagens e podendo ser economicamente competitiva para a maioria dos setores. O uso de biomateriais pode permitir a redução de matérias primas e consumo de energia, poluição e geração de resíduos para o mesmo nível de produção industrial (Cunningham, 2004).

No próximo capítulo – Capítulo II - serão apresentados os conceitos importantes sobre lubrificantes e lubrificação, que darão base para o entendimento dos assuntos abordados durante todo o trabalho.

No Capítulo III, será definido o que é um lubrificante ambientalmente correto.

O Capítulo IV apresentará os diferentes tipos de óleos básicos, seus processos produtivos e suas características e no Capítulo V, os aditivos.

No Capítulo VI, será apresentado o conceito do ciclo de vida de um produto e as informações que existem a respeito dos lubrificantes.

Nos Capítulos seguintes VII a XI, as propriedades e práticas importantes dos lubrificantes, do ponto de vista ambiental, serão apresentadas separadamente, são elas: Biodegradabilidade, Toxicidade, Matérias-primas Renováveis, Performance e Reciclagem e Disposição dos Lubrificantes.

Por último, no Capítulo XII, será apresentado o panorama atual dos lubrificantes ambientalmente corretos e após isso, a Conclusão do trabalho no Capítulo XIII.

CAPÍTULO II – LUBRIFICANTES E LUBRIFICAÇÃO

II.1 – ATRITO

Atrito é a força que resiste ao movimento relativo de duas superfícies em contato e depende da natureza das mesmas. Ele é o resultado das asperezas das superfícies. Duas superfícies que parecem estar em contato, na verdade só se tocam nos pontos salientes das suas asperezas. A carga total atua apenas sobre minúsculos pontos e a pressão sobre cada um deles é enorme. Quando as superfícies se movem, as asperezas podem interagir provocando a soldagem entre as superfícies. Quanto maior a carga aplicada, maior o atrito (Shell, 2006).

Dependendo da aplicação, o atrito pode ser desejado ou indesejado. Em operações de motores ou equipamentos com mancais ou engrenagens, o atrito é indesejável porque causa desgaste e gera calor, o qual freqüentemente leva a falhas prematuras dos equipamentos (Marth, 2008).

A energia despendida na superação do atrito é dispersada como calor e é considerada como desperdício porque trabalho útil não é realizado (Mang, 2007b).

Atrito de Deslizamento

Para baixas pressões a força de atrito é diretamente proporcional a carga entre as duas superfícies. Com o aumento da pressão o atrito não aumenta proporcionalmente; mas quando a pressão se torna extremamente alta, o atrito aumenta em uma taxa elevada até que as superfícies se fundam (Oberger et al, 1988).

O valor da força/carga é definido como o coeficiente de atrito μ . O atrito e o coeficiente de atrito são independentes da área de contato enquanto a força normal continuar a mesma. Isso é verdade apenas para pressões moderadas. Para altas pressões, essa lei é modificada da mesma maneira que no primeiro caso (Oberger et al, 1988).

N Figura II.1 é mostrado o coeficiente de atrito μ , onde N é a força normal, v a velocidade e F a força de atrito.

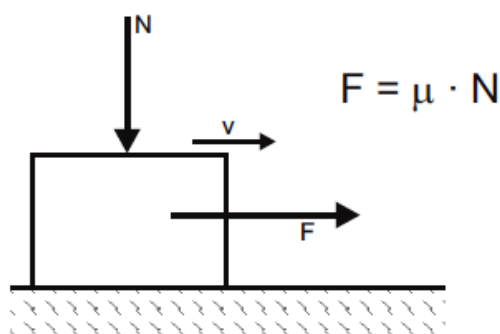


Figura II.1 - Coeficiente de atrito. Fonte: Mang, 2007b

Para velocidades muito baixas, a força de atrito é independente da velocidade. Com o aumento da velocidade, o atrito diminui. Uma vez que o corpo está em movimento, a força requerida para mantê-lo em movimento é menor que a força requerida para iniciar o movimento e existe alguma dependência da velocidade (Oberg et al, 1988).

Atrito de Rolamento

Quando um corpo rola em uma superfície, a força resistente ao movimento é chamada de atrito de rolamento ou resistência ao rolamento. A experiência mostra que muito menos força é requerida para rolar um objeto do que para deslizá-lo ou arrastá-lo. Como uma força é requerida para iniciar e manter o movimento de rolamento deve existir uma definição de atrito, mas pequena quantidade é envolvida. Diferente do coeficiente de atrito de deslizamento, o coeficiente de atrito de rolamento varia com as condições e tem dimensões expressas em unidades de comprimento (Oberg et al, 1988).

II.2 – DESGASTE

Desgaste é definido como o dano progressivo resultando em perda de material devido ao contato relativo entre partes adjacentes de trabalho. Mesmo que algum desgaste seja esperado durante as condições normais de um equipamento, atrito excessivo causa desgaste prematuro, e isso leva a custos econômicos significantes devido a falha do equipamento, custos com peças de reposição e tempo perdido. O desgaste também é responsável por perdas totais de eficiência de um sistema (Marth, 2008).

A taxa de desgaste é definida como o volume de material perdido a partir do desgaste da superfície por unidade de comprimento do deslizamento, e é expresso por unidades de comprimento ao quadrado. Para qualquer aplicação específica de deslizamento, a taxa de desgaste depende da carga normal, da velocidade relativa de deslizamento, da temperatura inicial e das propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos materiais em contato (Marth, 2008).

Ordinariamente, desgaste é pensado apenas em termos de desgaste abrasivo ocorrendo em conexão com o movimento de deslizamento e atrito. Entretanto, desgaste pode também ser resultado de adesão, fadiga e corrosão (Shell, 2006).

Esses tipos de desgaste ocorrem por diferentes mecanismos. O desgaste adesivo ocorre quando as micro asperezas das superfícies aderem uma a outra devido a alta pressão entre elas, quando ocorre o movimento essa ligação quebra, causando desgaste. A fadiga é resultante da formação de trincas e esfoliação do material causados por carregamentos alternados repentinos. No desgaste corrosivo, o ambiente que envolve as superfícies reage quimicamente com elas e se, material é raspado, ocorre desgaste.

II.3 - OBJETIVO DA LUBRIFICAÇÃO

Um lubrificante é um material usado para facilitar o movimento relativo entre corpos sólidos minimizando o atrito e desgaste entre as superfícies que estão interagindo (Mang, 2007). Ele fornece uma película que separa as superfícies e facilita o seu movimento.

A redução de desgaste e atrito é atingida inserindo um material de menor viscosidade entre as superfícies que tem um coeficiente de atrito relativamente alto. Logo, as superfícies que estavam sujeitas a desgaste, são substituídas por um material com um coeficiente de atrito mais desejável. Qualquer material usado para reduzir o atrito dessa maneira é um lubrificante (Marth, 2008).

Em um modelo simples em que um líquido atua como lubrificante, é como se este fosse composto de várias camadas, com as duas camadas externas aderindo firmemente às superfícies. Conforme uma superfície se move sobre a outra, as

camadas externas mantêm-se aderentes às superfícies, mas as interiores são forçadas a deslizar umas sobre as outras. A resistência ao movimento deixa de ser controlada pela força necessária para separar as asperezas das duas superfícies em movimento. Ela passa a ser determinada pela força necessária para fazer deslizar as camadas de lubrificante, umas sobre as outras, que é muito inferior à que seria necessária para superar o atrito entre duas superfícies sólidas sem lubrificação (Shell, 2006).

A lubrificação é peça fundamental para possibilitar o funcionamento dos equipamentos mecânicos com o objetivo da redução do desgaste e do atrito, como pode ser visto abaixo:

“Pode ser considerado que de 60 a 80% de todas as falhas de mancais (catastróficas, funcionais e prematuras) estão relacionadas a lubrificação, onde pode ser incluído, seleção incorreta do lubrificante, aplicação deficiente, contaminação ou degradação do lubrificante”

Mark Barnes (Noria, 2007).

“É geralmente aceito dentro da comunidade de lubrificação que mais de 60% de todas as falhas mecânicas estão ligadas diretamente a lubrificação deficiente ou incorreta”,

Kenneth E. Bannister (Totten et al., 2003).

A STLE (Society of Tribologists and Lubrication Engineers) reconhece e estabelece que aproximadamente de 50% das falhas em mancais é devido a abrasão ou simplesmente falta de lubrificação.

Além de facilitar o movimento das superfícies reduzindo o desgaste e atrito, os lubrificantes possuem também outras funções importantes que são:

- Refrigeração das máquinas;
- Proteção contra a corrosão das superfícies;
- Manutenção da limpeza do sistema;

- Vedação do sistema;
- Transmissão de força nos casos dos óleos hidráulicos;
- Isolamento elétrico no caso de óleo de transformador.

II.4 - REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO

II.4.1 - Lubrificação Hidrodinâmica

A lubrificação hidrodinâmica ou também conhecida como lubrificação de película densa, acontece quando as duas superfícies em movimento estão totalmente separadas por uma película de lubrificante (Shell, 2006).

Em mancais sujeitos a cargas elevadas, tais como mancais de escora e mancais de apoio horizontais, a viscosidade do fluido sozinha não é suficiente para manter uma película de filme entre as superfícies em movimento. Nesse tipo de mancais, altas pressões de fluido são requeridas para suportar a carga até que a película do fluido seja estabelecida. Se essa pressão é fornecida por uma fonte externa, é chamada de lubrificação hidroestática. Se essa pressão é gerada internamente, isso é, dentro do mancal pela ação dinâmica, é referida como lubrificação hidrodinâmica. Na lubrificação hidrodinâmica, uma cunha de óleo é formada pelo movimento relativo do mancal através da sua superfície. A espessura do fluido é uma função da viscosidade, da velocidade e da carga. Ela é diretamente proporcional a viscosidade e velocidade e é inversamente proporcional a carga (Marth, 2008).

O coeficiente de atrito na lubrificação hidrodinâmica depende da viscosidade, das superfícies de contato, da velocidade relativa, da área das superfícies, da espessura do filme, da forma geométrica das superfícies e da carga exercida sobre o filme fluido (Carreteiro e Belmiro, 2006).

Teoricamente, lubrificação hidrodinâmica reduz a zero o desgaste. Na realidade, a mancal tende a mover verticalmente ou horizontalmente devido a mudança e cargas ou outras perturbações e algum desgaste pode ocorrer. Entretanto, lubrificação hidrodinâmica reduz o atrito de deslizamento e desgaste a níveis aceitáveis.

II.4.2 - Lubrificação Limítrofe

Quando um filme fluído não consegue ser desenvolvido completamente entre as superfícies que estão sujeitas ao desgaste, a espessura do filme pode ser reduzida e permitir contato momentâneo entre as asperezas das superfícies. Essa condição é caracterizada como lubrificação limítrofe. A carga inteira é suportada por camadas muito finas de lubrificante adjacentes às superfícies. O atrito é menor do que em superfícies sem qualquer lubrificação e é determinado principalmente pela natureza química do lubrificante. Lubrificação limítrofe ocorre quando algum dos fatores essenciais que influenciam na formação do filme de fluído não são alcançados (Shell, 2006).

O exemplo mais comum de lubrificação limítrofe inclui mancais, os quais normalmente operam com lubrificação hidrodinâmica, mas experimentam condições de lubrificação limítrofe durante os momentos de início e parada dos equipamentos. Outros exemplos incluem os contatos dos dentes de engrenagens e equipamentos de movimento alternativos (Marth, 2008).

O valor do coeficiente de atrito na lubrificação limítrofe é de dez a cem vezes maiores que na hidrodinâmica (Carreteiro e Belmiro, 2006).

II.4.3 - Lubrificação Elastohidrodinâmica

A lubrificação elastohidrodinâmica é um tipo de lubrificação hidrodinâmica que pode ocorrer em alguns pontos de contato submetidos a fortes cargas como em alguns rolamentos e tipos de engrenagens (Shell, 2006).

Uma cunha de óleo, similar a que ocorre da lubrificação hidrodinâmica, é formada na borda do mancal. Adesão do óleo no elemento de deslizamento e o aumento da pressão suportado pela superfície criam um filme entre os dois corpos. Por causa da área de contato ser extremamente pequena em dentes de engrenagens, a força por unidade de área, ou pressão da carga, é extremamente alta (Marth, 2008).

Pressões de carga em mancais de rolamentos pode atingir 34.450 kPa e rolamentos esféricos pode atingir 689.000 kPa (Marth, 2008). O aumento da pressão tem dois efeitos. Em primeiro lugar provoca um aumento da viscosidade do lubrificante e, portanto, da sua capacidade de carga. Em segundo lugar, a pressão deforma as superfícies sujeitas a carga e distribui a mesma por uma área maior (Shell, 2006).

A Figura II.1 ilustra a comparação entre os três tipos de regimes de lubrificação, hidrodinâmica (onde as duas superfícies estão completamente separadas), limítrofe (onde a película de lubrificante é tão fina que permite o contato entre as superfícies) e a elastohidrodinâmica (nos casos onde as superfícies estão em movimento rotativo).

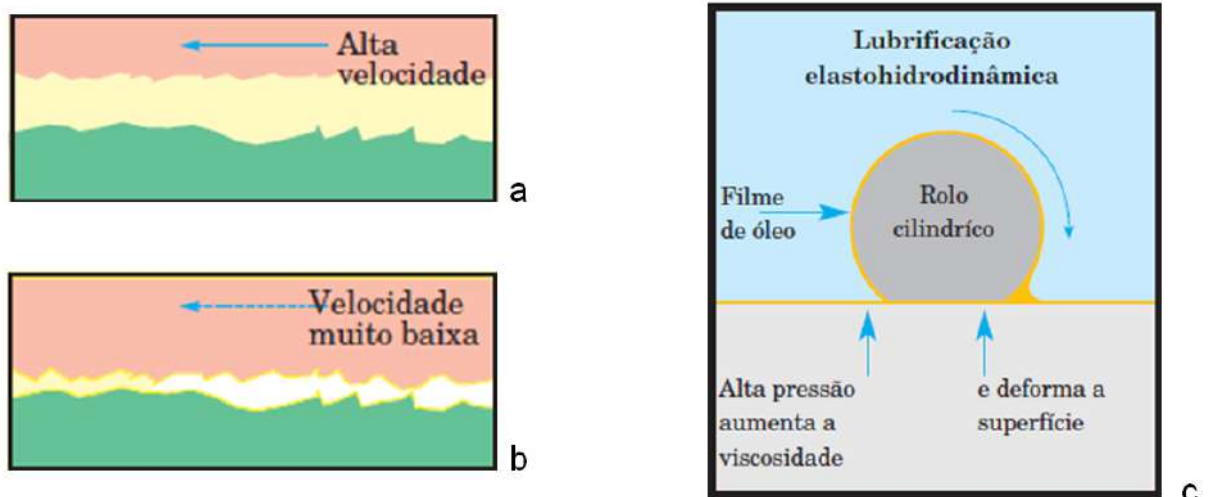


Figura II.1 - Regimes de Lubrificação. a – lubrificação hidrodinâmica; b – lubrificação limítrofe; c – lubrificação elastohidrodinâmica. Fonte: Shell, 2006.

II.5 – TIPOS DE LUBRIFICANTES

II.5.1 - Líquidos

Muitos líquidos diferentes podem ser usados como lubrificantes, mas os mais largamente usados são os óleos minerais derivados do petróleo. Outros óleos usados como lubrificantes incluem óleos naturais (animais e vegetais) e óleos

sintéticos. Na temperatura normal de operação das máquinas, os óleos fluem livremente, e podem ser facilmente alimentados para uma máquina permitindo uma lubrificação eficaz e removendo calor e partículas contaminantes. Por outro lado, por serem líquidos, os óleos podem escapar dos locais que devem lubrificar, podem vaziar, e podem não ser vedantes eficazes, não impedindo a entrada de contaminantes.

II.5.2 - Graxas

Uma graxa é um lubrificante semi-sólido composto de um agente espessante (um sabão orgânico ou inorgânico ou argila) e um óleo lubrificante. As graxas protegem as superfícies da contaminação externa, mas como não fluem livremente como um óleo, são mais difíceis de lubrificar uma máquina e são piores refrigerantes.

II.5.3 - Sólidos

As principais substâncias usadas como lubrificantes sólidos são o grafite, o bissulfeto de molibdênio e o teflon. São muito menos usados do que os óleos e graxas, mas são essenciais para aplicações especiais em condições que os óleos e graxas não podem suportar. Podem, por exemplo, ser usados em temperaturas extremas e ambientes químicos reativos, sendo normalmente usados como aditivos, principalmente em graxas, como aditivos de extrema pressão.

II.5.4 - Gases

Ar, e outros gases, podem ser usados como lubrificantes, mas geralmente somente para fins especiais. Mancais lubrificados com gás podem operar em velocidades muito altas, mas somente podem suportar cargas relativamente baixas. Mancais deste tipo são aplicados nas brocas de alta velocidade usadas por dentistas (Shell, 2006).

	Óleos	Graxas	Sólidos	Gases
Lubrificação hidrodinâmica	****	*	-	***
Lubrificação limite	**	**	***	-
Refrigeração	****	*	-	**
Facilidade de lubrificar o mancal	***	*	-	***
Retenção no mancal	*	***	****	*
Vedante à entrada de contaminantes	*	***	**	*
Proteção contra a corrosão	***	***	**	-
Faixa de temperatura de operação	**	**	****	***

Chave: Excelente **** Muito bom *** Bom ** Satisfatório * Inaplicável -

Figura II.2 - Tabela comparativa das principais características dos diferentes tipos de lubrificantes. Fonte: Shell, 2006.

Nesse trabalho serão apenas considerados como lubrificantes, os óleos lubrificantes e graxas, devido ao fato da reduzidíssima quantidade de lubrificantes sólidos e gasosos envolvidos. Detalhamento sobre os óleos lubrificantes e graxas serão apresentados ao longo do trabalho.

II.6 – REOLOGIA DOS LUBRIFICANTES

II.6.1 - Viscosidade

Viscosidade é a medida do atrito interno de um fluido (Mang, 2007c). Pode ser definida de forma mais simples como a resistência ao escoamento (Shell, 2006). Viscosidade e suas dimensões são melhores explicados com um modelo de camadas paralelas do fluido que poderiam ser vistas molecularmente. Se esse pacote de camadas de fluido é cisalhada (τ), a camada individual do fluido é

deslocada na direção da força de cisalhamento. As camadas superiores se movem mais rapidamente do que as camadas inferiores por causa das forças moleculares atuando na resistência do movimento entre as camadas. Essas forças criam resistência ao cisalhamento e para essa resistência é dado o termo de viscosidade dinâmica. A diferença de velocidade entre duas camadas de fluídos, relacionada ao seu deslocamento linear, é referido como taxa de cisalhamento S . Esse gradiente de velocidade é proporcional a tensão de cisalhamento (τ). A constante de proporcionalidade η é chamada de viscosidade dinâmica e tem a unidade de Pa.s. A Figura II.3 ilustra essa descrição da viscosidade (Mang, 2007b).

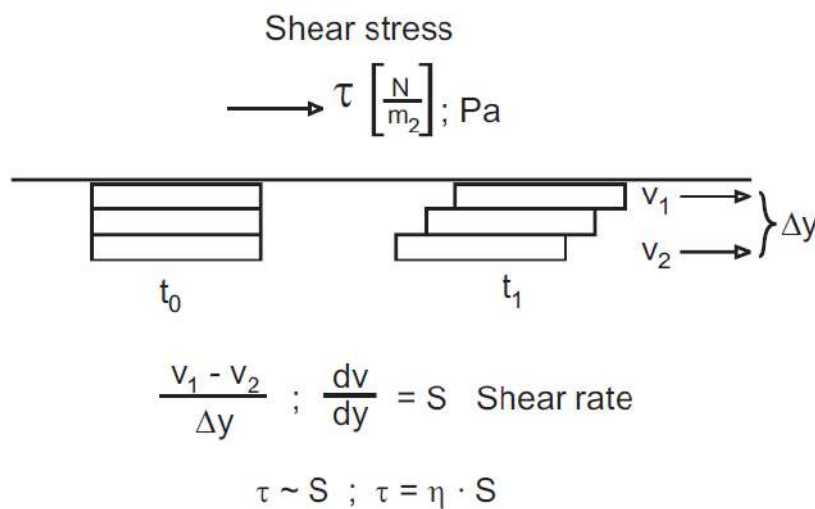


Figura II.3 - Explicação da Viscosidade. Fonte: Mang, 2007b⁶.

Taxa de cisalhamento

$$S = \frac{dv}{dy} \left[\frac{m}{s \cdot m} \right] \text{ ou } [s^{-1}] \quad \text{Equação II.1}$$

Viscosidade dinâmica

$$\eta = \frac{\tau}{S} \left[\frac{N}{m^2 \cdot s^{-1}} \right] \text{ ou } \left[\frac{Pa}{s} \right] \text{ ou Centipoise} \quad \text{Equação II.2}$$

⁶ shear stress = tensão de cisalhamento; shear rate = taxa de cisalhamento

A determinação de laboratório da viscosidade em tubos capilares é influenciada pelo peso do fluido. A relação entre a viscosidade dinâmica e gravidade específica é referida como viscosidade cinemática ν , conforme Equação II.3 (Mang, 2007b).

Viscosidade cinemática

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{Pa \cdot s}{kg \cdot m^{-3}} \right] \text{ ou } \left[\frac{N \cdot s \cdot m^3}{m^2 \cdot kg} \right] \text{ ou } \left[\frac{kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot s \cdot m^3}{m^2 \cdot kg} \right] \text{ ou } \left[\frac{mm^2}{s} \right] \text{ ou Centistoke}$$

Equação II.3

II.6.2 – Influência da Temperatura na Viscosidade

A viscosidade de todos os óleos usados para aplicação em lubrificação diminui significativamente quando a temperatura aumenta. O mesmo acontece quando a temperatura diminui e a viscosidade aumenta. O comportamento V-T (viscosidade-temperatura) é hiperbólico, mas para facilitar interpolações, esse comportamento é representado em um gráfico em linha reta, utilizando os logaritmos da viscosidade e da temperatura (Mang, 2007b).

A Figura II.4 mostra o comportamento da viscosidade para os óleos parafínicos, naftênicos e vegetais.

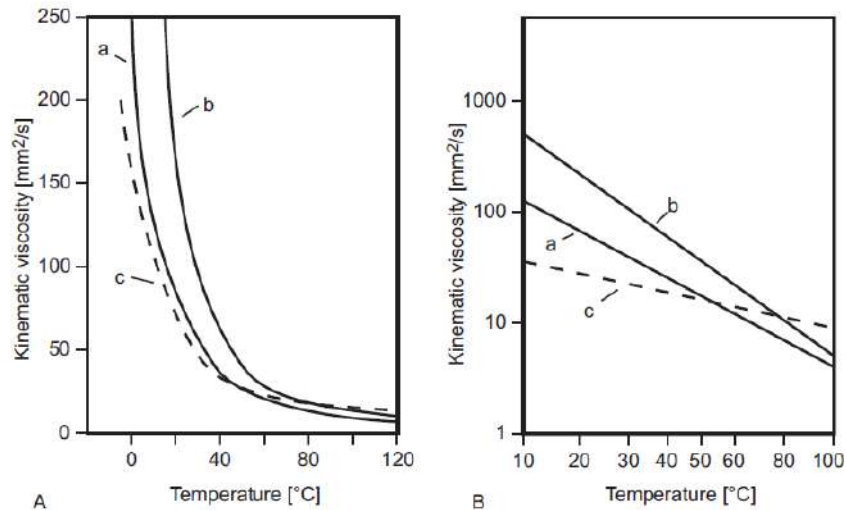


Figura II.4 - Comportamento V-T de alguns óleos. A – linear; B – duplo logaritmo; a – óleos parafínicos; b – óleos naftênicos; c – óleo vegetal. Fonte: Mang, 2007b⁷.

II.6.3 – Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade é uma escala arbitrária para óleos lubrificantes que indica a extensão da variação da viscosidade com a variação da temperatura (Wright, 2008a).

Os índices de viscosidade podem ser classificados como (Mang, 2007b):

- Baixo IV: abaixo de 35
- Médio IV: 35 a 80
- Alto IV: 80 a 110
- Muito Alto IV: 110 a 125
- Super IV: 125 a 160
- Super Alto IV: 160 a 200

Um alto índice de viscosidade indica uma pequena variação da viscosidade do óleo com mudanças na temperatura. Um baixo índice de viscosidade indica uma grande variação da viscosidade com a mudança da temperatura. Para um fluido com alto índice de viscosidade pode ser esperado que sofra uma menor mudança na

⁷ kinematic viscosity = viscosidade cinemática

viscosidade com temperaturas extremas e é considerado que tenha uma viscosidade estável (Mang, 2007b).

Na prática, o sistema de índice de viscosidade tem várias limitações, em particular para os óleos de alto índice de viscosidade. A sua utilização principal, portanto, é somente dar uma indicação do grau de variação da viscosidade com a temperatura (Shell, 2006).

II.6.4 – Influência da Pressão na Viscosidade

A viscosidade de um líquido depende tanto da pressão quanto da temperatura. Um aumento de pressão comprime as moléculas de um líquido que se juntam mais, aumentando o atrito entre elas e provocando um aumento da viscosidade. Para muitas aplicações, este efeito não é significativo, mas quando os lubrificantes são sujeitos a pressões muito altas (200 bar ou mais), como podem ocorrer, por exemplo, nos pontos de contato de engrenagens e de mancais de rolamento, a viscosidade do lubrificante pode ser afetada (Shell, 2006).

A dependência exponencial da viscosidade com a pressão significa que a viscosidade aumenta muito rapidamente com a pressão. V-p (viscosidade-pressão), essa dependência é definida pela estrutura química das substâncias, tendo o arranjo espacial das moléculas uma significância particular (Mang, 2007b).

II.6.5 – Classificações da Viscosidade

Para simplificar a classificação dos lubrificantes de acordo com a sua aplicação, foram introduzidas classificações da viscosidade que são internacionalmente aceitas e utilizadas tanto pelos fabricantes de óleos lubrificantes, quanto pelos fabricantes de equipamentos. A classificação ISO se aplica para lubrificantes industriais enquanto a classificação SAE se aplica para óleos automotivos, incluindo os óleos de motores e as engrenagens automotivas e transmissões (Mang, 2007b).

Existe também a classificação da AGMA (American Gear Manufacturers Association) para óleos de engrenagens, e a viscosidade do óleo lubrificante

também pode ser expressa em termos de SUS (Saybolt Universal Seconds), em centistokes (cSt) para a viscosidade cinemática e em centipoise (cP) para viscosidade absoluta. A temperatura pode ser medida tanto em Celsius quanto em Fahrenheit e nas temperaturas de 40 °C (104 °F) ou 100 °C (212 °F).

Classificação ISO

Essa classificação (ISO 3438) define 20 graus de viscosidade em um range de 2 a 3200 mm²/s (1 mm²/s = 1 cSt) a 40 °C. Para produtos derivados de petróleo, essa faixa cobre do querosene aos óleos de cilindros (Noria, 2001).

Cada grau de viscosidade é designado pelo mais próximo número inteiro do ponto médio da viscosidade cinemática em mm²/s a 40 °C e uma faixa de + ou – 10% desse valor é permitido. São eles: ISO VG 2, 3, 5, 7, 10, 15, 22, 32, 46, 68, 100, 150, 220, 320, 460, 680, 1000, 1500, 2200 e 3200 (Noria, 2001).

Essa classificação é baseada no princípio que o ponto médio da viscosidade cinemática de cada grau deve ser aproximadamente 50% maior do que o precedente (Noria, 2001).

Classificação SAE

Para óleos de motor há onze graus especificados, cada um correspondendo a uma faixa de viscosidades. Em cinco deles são feitas medidas de viscosidade a 100°C. Em ordem crescente de viscosidade, SAE 20, SAE 30, SAE 40, SAE 50 e SAE 60. Para os restantes graus são feitas medidas de viscosidade máxima a temperaturas mais baixas: SAE 0W (medido a -35°C), SAE 5W (medido a -30°C), SAE 10W (medido a -25°C), SAE 15W (medido a -20°C), SAE 20W (medido a -15°C) e SAE 25W (medido a -10°C). O sufixo 'W' indica que o óleo é adequado para o inverno (Shell, 2006).

Óleos que se enquadram em somente um dos graus acima indicados são conhecidos como monoviscosos. Óleos que atendam simultaneamente os requisitos de dois graus SAE, são conhecidos como multiviscosos. Por exemplo, um óleo SAE

20W-20 tem uma viscosidade a 100°C na faixa do SAE 20 e a -15°C enquadra-se na faixa de um SAE 20W (Shell, 2006).

Um sistema similar ao usado para óleos de motor é usado na classificação de óleos automotivos para engrenagens. Neste sistema a viscosidade dos graus SAE 80, 85, 90, 140 e 250 é medida a 100°C e os graus SAE 70W, 75W, 80W e 85W são medidos a -55°C, -40°C, -26°C e -12°C respectivamente. O sistema de classificação para estes óleos de engrenagens é independente do usado para óleos de motor, tornando difícil a comparação de viscosidades. Por exemplo, um óleo de motor SAE 50 pode ser na realidade mais viscoso do que um SAE 80W para engrenagens (Shell, 2006).

Classificação AGMA

A classificação AGMA define 9 ranges de viscosidades para os óleos de engrenagens industriais (Mang, 2007b).

Devido a utilização dessas diversas classificações de viscosidade, foi criada uma tabela comparada para auxiliar quando na necessidade de equivalência de viscosidades apresentada na Figura II.5.

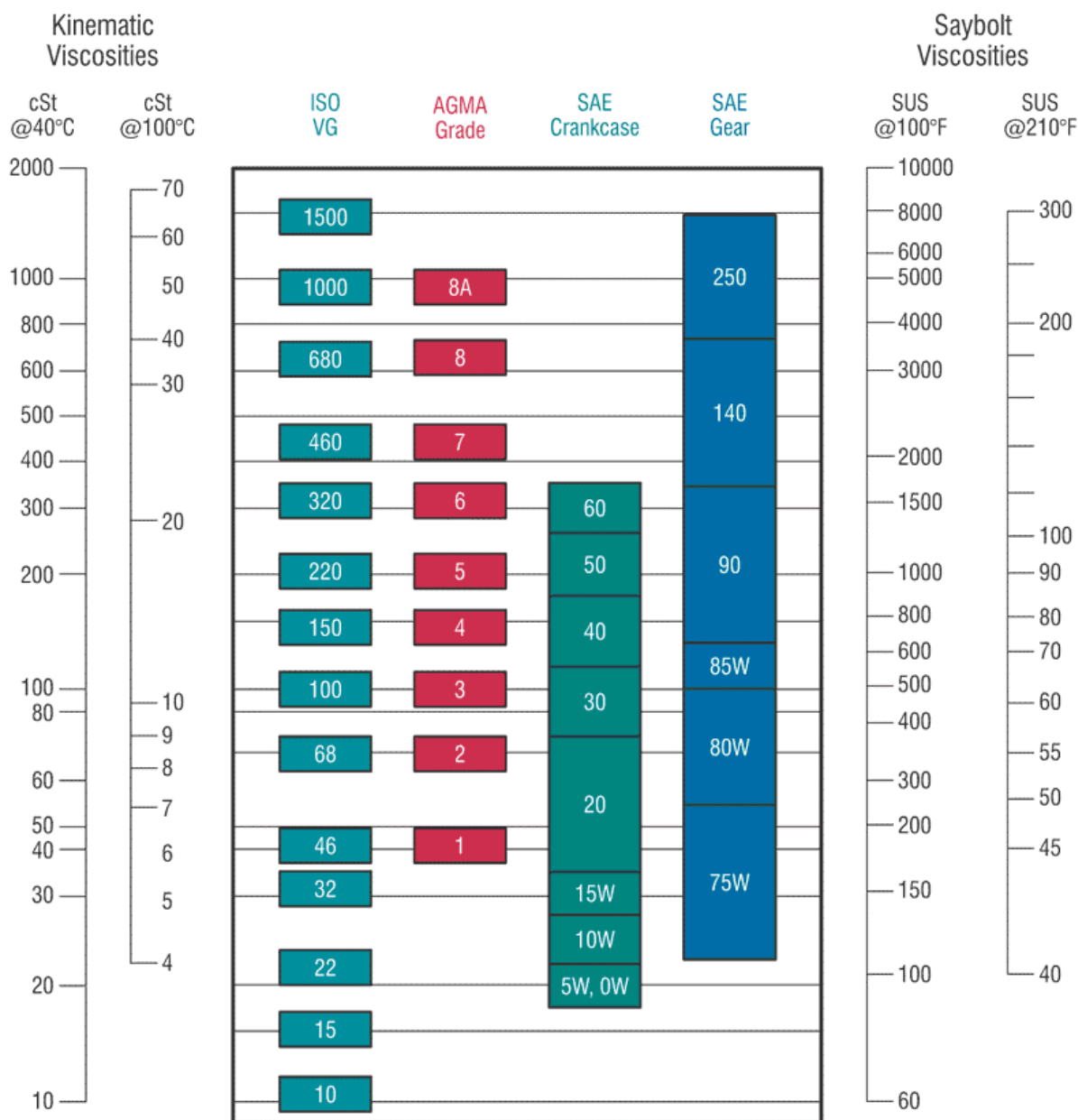


Figura II.5 - Tabela comparativa de classificações de viscosidade. Fonte: Noria, 2001⁸.

II.7 – COMPOSIÇÃO DOS LUBRIFICANTES

Em termos de volume, os óleos básicos são os mais importantes componentes dos lubrificantes. Em uma média, em peso, eles representam mais de 95% das formulações de lubrificantes. Existem famílias de lubrificantes (por exemplo, óleos hidráulicos e de compressores) em que os aditivos químicos representam

⁸ kinematic viscosities = viscosidades cinemáticas; crankcase = cárter; gear = engrenagem

apenas 1% enquanto 99% são os óleos básicos. Por outro lado, outros lubrificantes (por exemplo, alguns lubrificantes para metalurgia, graxas ou óleos de engrenagens) podem conter mais de 30% de aditivos (Mang e Lingg, 2007).

O óleo básico é que determina as propriedades fundamentais de um lubrificante e ele pode ser de origem mineral ou sintética. Os diferentes tipos de óleo básico serão vastamente explorados no decorrer do trabalho.

Os óleos básicos geralmente não conseguem satisfazer os requerimentos de alta performance dos lubrificantes sem usar o benefício da moderna tecnologia dos aditivos. Aditivos são substâncias químicas sintéticas que podem melhorar vários dos diferentes parâmetros dos lubrificantes. Eles podem melhorar as propriedades existentes, suprimir propriedades indesejáveis e introduzir novas propriedades no óleo básico (Braun, 2007).

Há muitos tipos diferentes de aditivos, sendo que alguns podem cumprir diferentes funções. A combinação de aditivos usados nos lubrificantes dependem da sua aplicação final. Os aditivos podem ser divididos em três categorias (Shell, 2006):

- Aditivos que modificam a performance do lubrificante – Estão incluídos os melhoradores do índice de viscosidade e abaixadores do ponto de fluidez;
- Aditivos que melhoram a performance do lubrificante – Estão incluídos os anti-oxidantes e os agentes anti-espuma;
- Aditivos que protegem as superfícies lubrificadas – Estão incluídos os inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, detergentes, dispersantes e aditivos anti-desgaste.

Segundo a definição da ASTM D 288, uma graxa pode ser definida como um produto sólido a semi-fluído da dispersão de um agente espessante em um lubrificante líquido. As graxas são compostas de um óleo básico (70-95%), um agente espessante (3-30%) e aditivos (0-10%) (Wright, 2008b).

Os agentes espessantes são em geral, sabões metálicos, complexo de sabões metálicos ou compostos inorgânicos.

CAPÍTULO III – LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS

Lubrificantes ambientalmente corretos (environmentally friendly lubricants) são aqueles que não causam danos ao meio ambiente. Além de ser subjetivo, não existe um padrão internacional para esse conceito. São encontrados também termos como, ambientalmente aceitável (environmentally acceptable), compatível ecologicamente (ecologically compatible), ecologicamente amigáveis (eco friendly), “verde” (green), entre outros.

Existem, porém, critérios objetivos que podem mensurar as propriedades dos lubrificantes que estão relacionadas a proteção do meio ambiente, como por exemplo (Luther, 2007):

- Biodegradabilidade;
- Solubilidade em água, poluição da água;
- Toxicidade ecológica e segurança fisiológica;
- Desempenho, aprovações e intervalos de troca do óleo;
- Melhor eficiência, menor consumo de energia;
- Redução das emissões no uso;
- Compatibilidade com lubrificantes e materiais convencionais;
- O uso de matérias-primas renováveis;
- Prêmios ambientais.

Os aspectos ambientais dos lubrificantes estendem, além dos óbvios impactos diretos, para os impactos secundários, tais como, economia de energia devido ao melhor desempenho (Betton, 2008).

O lubrificante perfeito a partir de um ponto de vista ambiental deveria ser consistente com um material que (Betton, 2008):

- É obtido através de um recurso renovável;
- Não requer uma grande quantidade de energia para ser produzido;
- É um lubrificante perfeito que reduz a fricção para níveis muito baixos;
- Não é afetado pelo calor e pressão;
- Não contém nenhum componente potencialmente tóxico ou perigoso;
- Não é consumido durante o processo de lubrificação;
- Não é dependente da temperatura para funcionar;

- É prontamente biodegradável se derramado;
- Pode trabalhar durante todo o tempo de vida do equipamento que está sendo lubrificado;
- É recuperável e reutilizável;

Infelizmente, tal material não existe, e baseado no nosso estado atual de conhecimento de como os lubrificantes trabalham, não está nem perto de existir (Betton, 2010).

Então, dentre as possibilidades de escolhas dos lubrificantes existentes, deve-se avaliar qual tipo oferece o melhor benefício ambiental para a aplicação requerida. É de extrema importância que o usuário final tenha a conscientização dos parâmetros do lubrificante relacionados a proteção do meio ambiente e da máquinas no momento da seleção do mesmo.

Muito do foco em “verde” tem sido determinar a fonte da matéria-prima e a disposição final do lubrificante. Esses fatores são importantes, mas o que está se perdendo é como a função básica de um lubrificante impacta na sua aplicação atual. Os lubrificantes são designados para aumentar a produtividade e reduzir o uso de energia. Esses parâmetros devem ser considerados na hora de responder o que é “verde” (Canter, 2010).

A forma mais adequada para avaliar os impactos ambientais de um lubrificante é através da avaliação do seu ciclo de vida, do berço ao túmulo. O quanto de energia é necessária para produzir, transportar e dispor o lubrificante e o quanto de economia de energia ele promove através da redução de atrito e desgaste dos equipamentos. Porém existem outros parâmetros que não estão relacionados diretamente com energia como, biodegradabilidade, toxicidade e origem da matéria-prima.

Os efeitos de uma substância podem ser medidos pelas suas pegadas de carbono. Elas medem a quantidade de gases do efeito estufa emitidos por uma substância específica usada em um processo particular. Essa medida pode ser positiva, negativa ou neutra. Uma medida positiva significa que o processo reduz a emissão de gases do efeito estufa, por tirar mais gases do que emite. Uma pegada

neutra significa que não faz diferença, enquanto taxas negativas refletem um aumento das emissões (Canter, 2010).

Ao longo desse trabalho será explorado o que é importante avaliar para determinar se um lubrificante possa ser classificado como sendo ambientalmente correto, já que não existe uma definição única desse conceito e um lubrificante perfeito para o meio ambiente não existe.

CAPÍTULO IV – ÓLEOS BÁSICOS

IV.1 – EVOLUÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS

Desde o seu humilde início a mais de 3000 anos atrás, a tecnologia de lubrificação tem visto muitas fases de evolução. À medida que continua a evoluir a um ritmo cada vez maior, o desempenho do óleo básico vem fazendo a maior contribuição para o desempenho do lubrificante acabado (Chevron, 2003).

A lubrificação começou com gorduras e óleos animais e lentamente evoluiu para o uso de óleos minerais. Inscrições antigas que remontam de 1400 d.c. mostram carne e gordura de carneiro (sebo) sendo aplicados em eixos de carruagens. Pequenas mudanças através dos anos ocorreram exceto que os óleos algumas vezes vinham de animais mais exóticos, tais como baleias (Chevron, 2003).

Em 1852, os produtos originados do petróleo se tornaram disponíveis. Eles não foram amplamente aceitos de início, pois não tinham desempenho tão bom quanto os de origem animal. Óleo cru não gerava um bom lubrificante. A indústria de óleos básicos estava em um processo de aprendizado (Chevron, 2003).

O refino de petróleo tem continuamente evoluído através das décadas em resposta as mudanças de demandas de desempenho, requerimentos governamentais e necessidades dos clientes para produtos diferentes e melhorados (Henderson, 2006).

A demanda original das primeiras refinarias entre os anos de 1860 e 1870 era maximizar a produção de querosene como uma fonte de luz mais barata e mais eficiente que o óleo de baleia. Depois disso, o mais importante produto foi a cera parafínica para a produção de velas. Óleos lubrificantes não tinham lugar nessas refinarias e eram freqüentemente considerados como um co-produto indesejável da produção de ceras (Henderson, 2006).

Com o aumento da demanda por óleos automobilísticos, teve-se a necessidade por lubrificantes melhores. Os fabricantes de lubrificantes melhoraram o refino dos óleos minerais fazendo cortes estreitos na destilação do óleo cru. Em

1923, a SAE classificou os óleos de motores por viscosidade: leve, média e pesada. Os óleos de motor não continham nenhum aditivo e tinham que ser substituídos a cada 800 a 1000 milhas. Em 1920, muitos fabricantes de lubrificantes começaram o processamento desses óleos básicos para melhorar seu desempenho (Chevron, 2003).

Embora o mais importante requerimento dos óleos básicos nos anos cinqüenta era a correta viscosidade e a ausência de compostos ácidos, os óleos básicos nos anos sessenta foram rebaixados para solventes ou transportadores de aditivos na euforia em torno da química dos aditivos. Nos anos setenta, houve a percepção que alguns fluídos sintéticos com estruturas químicas uniformes ofereciam desempenho superior do que os óleos minerais. Naquela época, o preço consideravelmente mais alto desses produtos prejudicava sua aceitação no mercado. Nos anos oitenta, entretanto, com menor preço, óleos hidrocraqueados quase-sintéticos foram introduzidos na Europa Ocidental que correspondiam de perto com as propriedades dos hidrocarbonetos sintéticos. Na década de noventa, o desenvolvimento dos óleos básicos foi influenciado pela demanda cada vez maior de desempenho dos lubrificantes e por critérios ambientais, de saúde e de segurança. Isso levou a óleos quimicamente mais puros, tais como produtos hidrocraqueados, polialfaolefinas e ésteres, ganharem aceitação. Óleos graxos naturais, particularmente seus derivados oleoquímicos, tem experimentado um renascimento por causa das suas características técnicas, mas, acima de tudo, por causa da sua rápida biodegradabilidade (Mang e Lingg, 2007).

IV.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS

O API (American Petroleum Institute) e a ATIEL (Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrifiants) adotaram um sistema de classificação para os óleos básicos de acordo com a sua composição química. A razão mais importante para esses grupos foi a necessidade de padronizar os óleos básicos para os óleos de motores (Carreteiro e Belmiro, 2006).

Os grupos estão divididos da seguinte forma:

Grupo I – são definidos como tendo um índice de viscosidade entre 80 a 120, um teor de enxofre maior que 0,03% e teor de saturados menor que 90%. Os óleos básicos deste grupo são geralmente produzidos pela rota solvente e são uma mistura não uniforme de diferentes cadeias de hidrocarbonetos. Esse método, relativamente simples de processamento, faz com que esse grupo seja comparavelmente mais barato que os outros, que são mais refinados. Por causa da sua baixa qualidade no refino, os óleos básicos do grupo I tendem a ser de qualidade inferior e são usados em aplicações com demandas menos exigentes.

Grupo II – são similares ao grupo I, mas seu teor de saturados é > 90% e seu teor de enxofre < 0,03%. Em geral os óleos básicos do grupo II têm desempenho melhor que o grupo I, mas como eles precisam de processos de refino diferentes, são mais caros. Ao invés de extração por solventes, o destilado é hidroprocessado. Esses óleos básicos são formulados em lubrificantes com boa qualidade e são comumente usados em várias aplicações.

Grupo III – são diferenciados do grupo II pelo índice de viscosidade maior ou igual a 120. Eles têm desempenho ainda melhor que o grupo II, pois recebem um tratamento mais severo por hidrogênio. Por sofrer um alto nível de refino, apresentam uma boa uniformidade e estabilidade molecular. Eles são comumente classificados como sintéticos ou semi-sintéticos.

Grupo IV – nesse grupo estão as Polialfaolefinas (PAO). São óleos básicos sintéticos e apresentam excelente qualidade e ponto de fluidez muito baixo. Apresentam muito boa estabilidade química e cadeias de moléculas altamente uniformes.

Grupo V – são definidos como os óleos básicos que não estão classificados em nenhum outro grupo. Estão incluídos os ésteres, polialquilenoglicóis (PAG), silicones, polibutenos, etc. Eles geralmente têm parâmetros de extrema qualidade e geralmente não são usados como óleos básicos, mas são adicionados para beneficiar as propriedades de outros óleos básicos. Podem ser usados como aditivos.

Grupo VI – foi criado exclusivamente para abrigar um tipo de oligômero de olefina fabricado na Europa, chamado Polinternalolefina (PIO), a fim de simplificar os processos de aprovação.

A Tabela V.1 apresenta a comparação entre os grupos de óleos básicos citados acima.

Tabela IV.1- Classificação API dos óleos básicos. Fonte: Carreteiro e Belmiro, 2006.

Grupo	Teor de saturados (% em peso)	Teor de enxofre (% em peso)	Índice de Viscosidade
I	<90	>0,03	80 < IV < 120
II	>90	<0,03	80 < IV < 120
III	>90	<0,03	IV >= 120
IV		Polialfaolefinas	
V	Todos os óleos básicos não incluídos nos grupos I a IV		
VI		Polinternalolefinas	

IV.3 – ÓLEOS BÁSICOS MINERAIS

Os óleos básicos minerais consistem predominantemente de hidrocarbonetos, mas contém também alguns componentes de enxofre e nitrogênio e traços de alguns metais. Os hidrocarbonetos são complexos e os óleos básicos contêm misturas variáveis de parafinas (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), e aromáticos, tendo o número de carbono variando de cerca de 15 a 50. Os óleos básicos minerais são usualmente descritos como naftênicos ou parafínicos dependendo do tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. A proporção desses tipos diferentes tipos de hidrocarbonetos é que determina as características do óleo básico (CONCAWE, 1997).

IV.3.1 – Tipos de Óleos Básicos

Como as propriedades de um óleo básico, refletem essencialmente a sua composição química, é importante analisar mais detalhadamente sua composição. São eles (Shell, 2006):

Parafínicos

São formados de átomos de carbono, agrupados em cadeias retilíneas ou ramificadas. São muito estáveis quando sujeitos a calor ou oxidação. Tem um alto índice de viscosidade, mas um comportamento apenas regular nas propriedades de escoamento em baixa temperatura.

Naftênicos

Tem moléculas em que alguns dos seus átomos de carbono se apresentam na forma de anéis. Estes compostos são menos estáveis do que os alcanos e as viscosidades são mais sensíveis às mudanças de temperatura. Contudo, tem um bom comportamento em baixas temperaturas. São também bons solventes e bons lubrificantes em regimes de lubrificação limítrofe.

Aromáticos

Como os cicloalcanos, os aromáticos contem anéis de átomos de carbono. Porém, contem uma proporção inferior de hidrogênio. São bons solventes e bons lubrificantes em condições de lubrificação limítrofe, mas tem características fracas de viscosidade. Além do seu conteúdo de hidrocarbonetos, os óleos minerais podem incluir pequenas quantidades de compostos que contem elementos como o oxigênio, nitrogênio e enxofre. Muitos destes compostos são instáveis quando sujeitos a calor ou oxidação e podem promover a formação de lacas, vernizes e outros depósitos.

Como os óleos aromáticos não são adequados para fins de lubrificação. Os óleos lubrificantes minerais podem, então, ser classificados, de acordo com a sua origem, em naftênicos e parafínicos, Tabela IV.2 (Carreteiro e Belmiro, 2006).

Tabela IV.2 - Características dos óleos naftênicos e parafínicos.
Fonte: Carreteiro e Belmiro, 2006.

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Resistência a oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

IV.3.2 – Processos de Produção

Refino

Desde o início da indústria do petróleo, os óleos minerais têm sido usados como óleos básicos para a produção de lubrificantes. O processo de conversão de petróleo cru em um óleo básico acabado é referido com refino. No que diz respeito a fabricação do óleo básico, o processo real de refino só começa apenas após os estágios de destilação. O refino é então, usado para descrever todas as etapas de fabricação após a destilação a vácuo (Mang e Lingg, 2007).

Atualmente o refino dos óleos básicos ocorre por extração por solventes ou através de tratamento por hidrogênio. O uso de tratamento ácido está caindo em desuso, devido a geração de resíduos ácidos de difícil destinação. Esse tipo de refino ainda é usado em alguns casos para o re-refino de óleos lubrificantes usados.

Destilação

A fabricação do óleo básico para formulação de lubrificantes é composta de diversas etapas. Inicialmente ele é separado das frações leves do petróleo por destilação fracionada em pressão atmosférica, sendo o óleo básico parte do resíduo dessa destilação. O resíduo da destilação atmosférica é sujeito a destilação a vácuo para remover os compostos requeridos para os lubrificantes. Os cortes da destilação a vácuo, sobretudo, irão determinar a viscosidade e o ponto de fulgor dos óleos básicos posteriormente. A precisão do corte da fração nos limites superiores e inferiores de ebulição são de grande importância (Mang e Lingg, 2007).

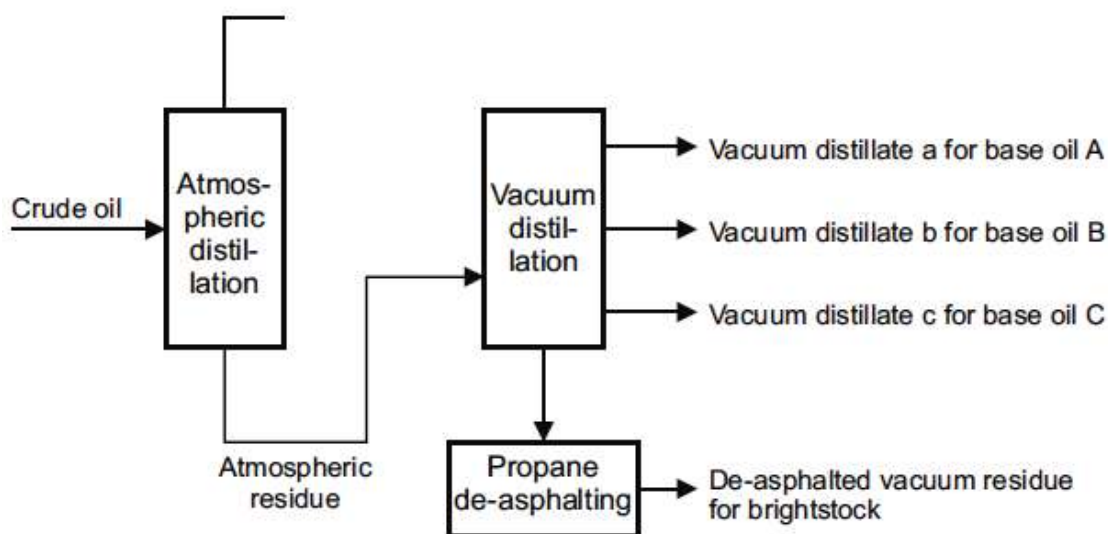


Figura IV.1 - Etapas da destilação para fabricação de óleos básicos. Fonte: Mang e Lingg, 2007⁹.

Remoção de asfalto

Embora o resíduo da destilação a vácuo ainda contenha hidrocarbonetos altamente viscosos que podem fornecer componentes valiosos para os óleos básicos, a destilação não pode separá-los dos asfaltos que estão também presentes e processos de extração devem ser usados para separar esses óleos básicos altamente viscosos comumente conhecidos como *brightstocks*. O *brightstock* é separado dos asfaltos por extração com propano, que dissolve o óleo, mas não dissolve os asfaltos que são assim separados (Mang e Lingg, 2007).

⁹ crude oil = óleo cru (petróleo); atmospheric distillation = destilação atmosférica; atmospheric residue = resíduo atmosférico; vacuum distillation = destilação a vácuo; vacuum distillate = destilado a vácuo; base oil = óleo básico; propane de-asphalting = retirada dos asfaltenos com propano; de-asphalted vacuum residue for brightstock = resíduo do processo da desasfaltenação para usar como brightstock

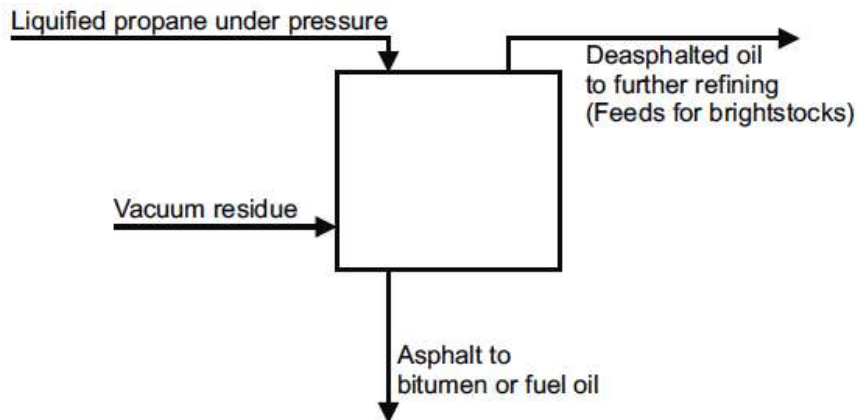


Figura IV.2 - Processo de remoção de asfaltos. Fonte: Mang e Lingg, 2007¹⁰.

Após a destilação a vácuo, o destilado contém componentes que podem afetar negativamente as propriedades do lubrificante, logo o refino tem por objetivo processar o óleo básico de forma a melhorar o seu comportamento enquanto lubrificante.

O refino tradicional do óleo básico ocorre pela rota solvente, mas tecnologias de processamento por hidrogênio estão se tornando cada vez mais utilizadas, pois produzem um óleo básico com qualidade superior. Existem também diversas configurações de processamento e que podem misturar as duas rotas de produção de óleos básicos.

Rota Solvente

Aproximadamente em 1930, o processamento por solvente emergiu como uma tecnologia viável para melhorar o desempenho dos óleos básicos usando um solvente razoavelmente seguro e reciclável. Os solventes e os equipamentos usados para fabricar óleos básicos refinados por solvente evoluíram ao longo do tempo, mas a estratégia básica não mudou desde 1930. Os dois principais passos são (Chevron, 2003):

¹⁰ liquified propane under pressure = propano liquefeito sob pressão; deasphalted oil to further refining (feeds for brightstock) = óleo sem alfastenos para refino posterior (alimentação para brightstock); vacuum residue = resíduo do vácuo; asphalt to bitumen or fuel oil = asfalto para fabricação de bitumen ou óleo combustível

1. Remoção de aromáticos pela extração por solventes;
2. Remoção de ceras por refrigeração e precipitação na presença de um solvente diferente.

Extração de aromáticos

A extração por solventes é baseada na separação físico-química. Os aromáticos são removidos pela alimentação do óleo cru originado da destilação a vácuo em um extrator por solvente onde é contatado contra corrente com um solvente (Chevron, 2003). O solvente é então evaporado, criando o óleo básico que é conhecido como solvente refinado ou solvente neutro e um extrato rico de aromáticos. A seletividade do meio de extração para aromáticos é um importante parâmetro de seleção dos solventes. Os solventes utilizados são o furfural e n-metilpirrolidona (NMP) e fenol. Recentemente, o NMP ganhou uma posição de destaque devido a sua não-toxicidade e sua baixa proporção solvente-óleo com alta seletividade (Mang e Lingg, 2007).

Além da remoção dos aromáticos ser necessária para melhorar o desempenho de lubrificação do óleo, existem também considerações relativas a saúde (Chevron, 2003). Todos os óleos crus contêm compostos aromáticos policíclicos (PACs). Alguns desses, particularmente os compostos de 4-6 anéis condensados, são conhecidos como carcinogênicos, que devem então ser removidos (CONCAWE, 1997).

A extração por solvente tipicamente remove de 50 a 80% das impurezas: aromáticos, compostos polares e espécies contendo nitrogênio e enxofre (Chevron, 2003).

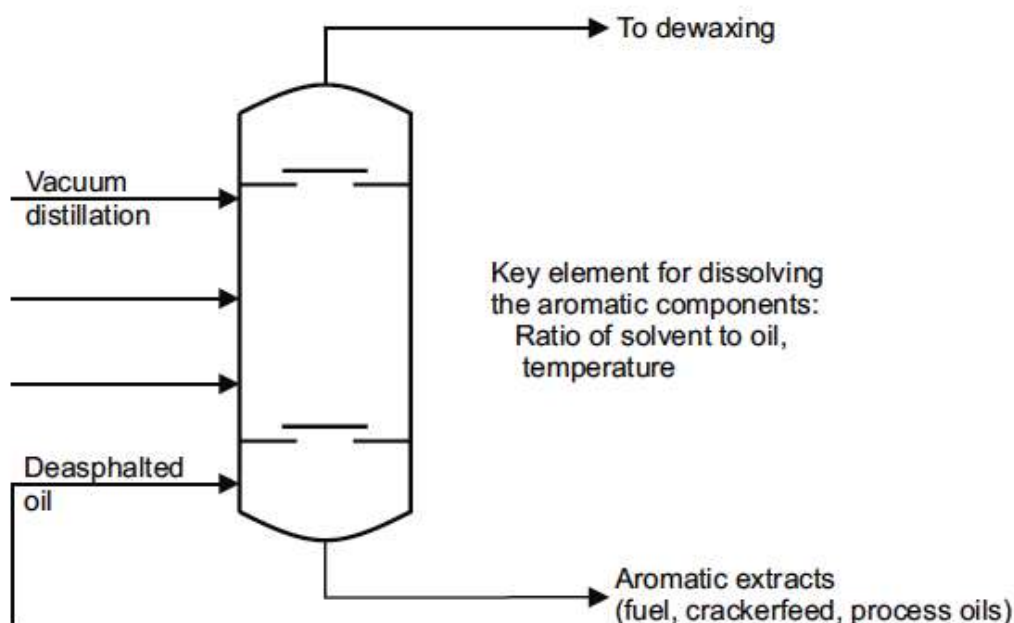


Figura IV.3 - Processo de extração por solvente. Fonte: Mang e Lingg, 2007¹¹.

Desparafinação por solvente

Nos processos tradicionais de refino, a extração por solvente é seguida pela desparafinação por solvente. Longas cadeias de parafinas com elevado ponto de fusão afetam negativamente as propriedades a frio dos lubrificantes e levam a um alto ponto de fluidez. Isso é causado pela cristalização das ceras a baixa temperatura que resultam em turbidez e um aumento da viscosidade. Essa remoção tem, entretanto, sido uma importante consideração desde o início do refino do óleo cru (Mang e Lingg, 2007).

As ceras são removidas primeiramente pela diluição do refinado em um solvente para diminuir sua viscosidade para melhorar a filtrabilidade a baixas temperaturas. Os solventes utilizados são cetonas e hidrocarbonetos clorados. O óleo diluído é então refrigerado entre -10 °C e -20 °C, cristais de ceras são formados, precipitados e então, removidos por filtração (Chevron, 2003).

¹¹ to dewaxing = para desparafinização; vacuum distillation = destilação a vácuo; deasphalted oil = óleo sem asfaltenos; key element for dissolving the aromatic components: ratio of solvent to oil, temperature = elemento chave para dissolver o conteúdo aromático: taxa do solvente para o óleo, temperatura; aromatic extracts (fuel, crackerfeed, process oils) = estratos aromáticos (combustível, alimentação para craqueamento, óleos de processo)

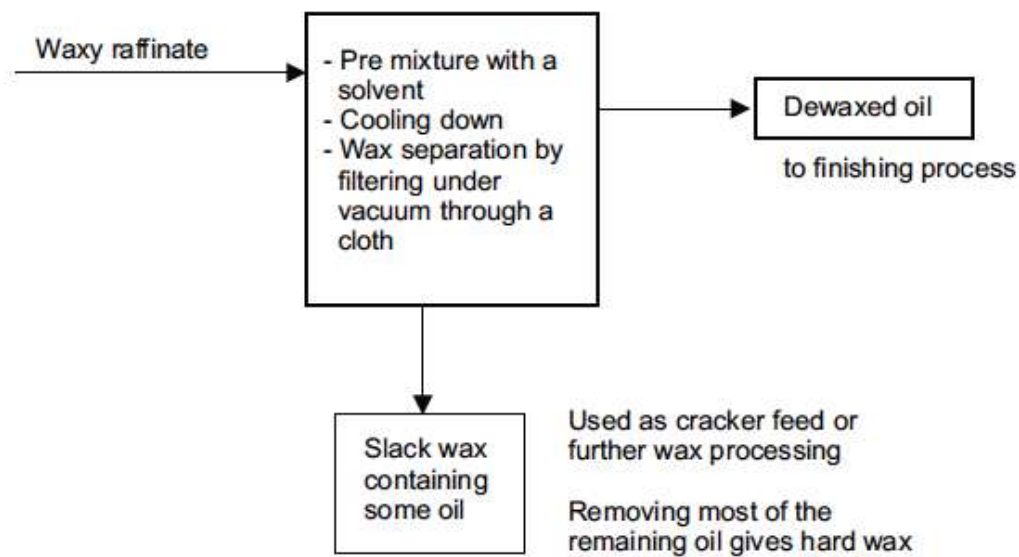


Figura IV.4 - Processo de remoção de parafinas. Fonte: Mang e Lingg, 2007¹².

Finalização

Um estágio de finalização freqüentemente segue os dois estágios de refino de extração e desparafinação. No passado, eram, freqüentemente, empregados métodos adsorventes, mas atualmente os processos quase sempre usam hidrogênio (hidrofinalização). A finalização deve melhorar a cor do produto e remover substâncias tensoativas que podem afetar negativamente as propriedades de liberação de ar e demulsificantes do lubrificante (Mang e Lingg, 2007).

Dependendo da temperatura, pressão, catalisador e velocidade espacial da hidrofinalização, um processo mais ou menos severo de hidrogenação pode ser iniciado. Em geral, o processo de hidrofinalização é referido como hidrotreatamento leve e o foco é em melhorar a cor, odor e estabilidade ultravioleta. Finalizações adicionais com adsorventes (argilas, bauxita) são algumas vezes usadas para fabricação de óleos de refrigeração, transformadores ou de turbinas (Mang e Lingg, 2007).

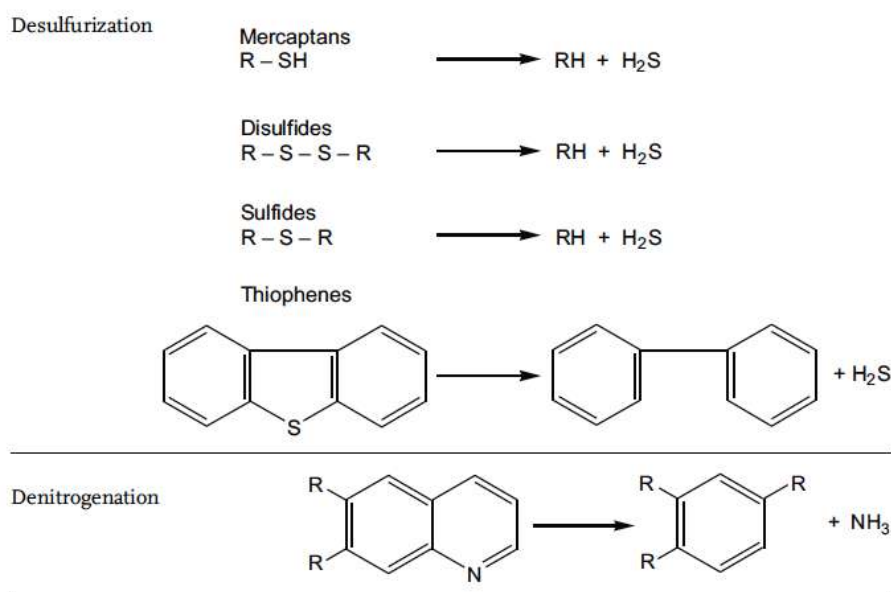
¹² waxy raffinate = refinado ceroso; pre mixture with a solvent = pré-mistura com um solvente; cooling down = resfriamento; wax separation by filtering under vacuum through a cloth = separação a vácuo pela filtração sob vácuo através de um tecido; dewaxed oil = óleo sem ceras; to finishing process = para finalização do processo; slack wax containing some oil = ceras contendo algum óleo; used as cracker feed or further wax processing = usado como alimentação pra craquemanto ou para processamento de ceras posteriormente; removing most of the remaining oil gives hard wax = removendo a maioria do óleo remanescente resulta em ceras duras

Fabricação de óleo básico por tratamento por hidrogênio

Desde 1995, mais da metade de todas as novas plantas para produção de óleos básicos foram construídas ou planejadas para usar a tecnologia de hidrocraqueamento. Além da produção de óleos de maior valor agregado, plantas de hidrocraqueamento suficientemente grandes oferecem um custo operacional favorável e maior flexibilidade do óleo cru, apesar do alto custo do investimento inicial (Mang e Lingg, 2007).

O refino tradicional por solventes é a separação de componentes não desejáveis provenientes da destilação a vácuo. A hidrogenação e hidrocraqueamento na fabricação de óleos básicos influenciam significativamente as estruturas químicas das moléculas dos óleos minerais. As moléculas instáveis são quimicamente estabilizadas pela remoção dos heteroátomos (enxofre, oxigênio e nitrogênio) e ainda, a hidrogenação severa pode converter aromáticos em naftênicos saturados ou estruturas parafínicas. Em adição ao processo de hidrogenação, o hidrocraqueamento quebra as moléculas maiores em menores (Mang e Lingg, 2007).

Segue na Figura IV.5 as reações químicas que ocorrem durante a hidrogenização:



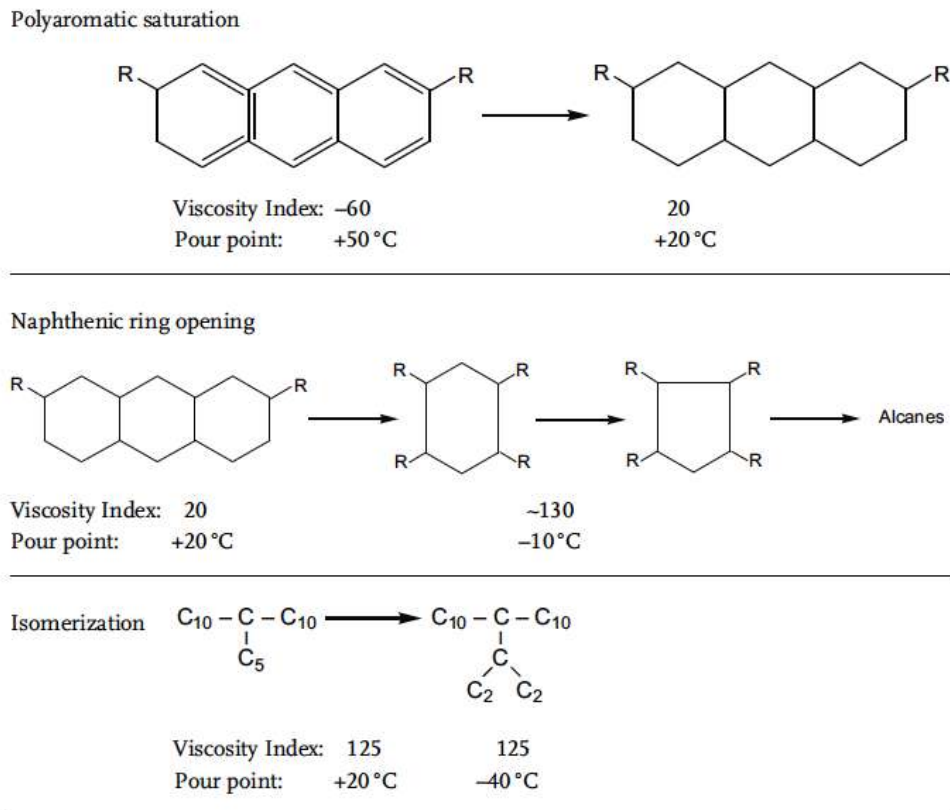


Figura IV.5 - Reações químicas que ocorrem durante a hidrogenação. Fonte: Mang e Lingg, 2007¹³.

Hidrotratamento

O Hidrotratamento promove a conversão de parte dos hidrocarbonetos não-saturados para saturados com o objetivo de melhorar o rendimento antes da extração por solvente. Esse processo retira grande quantidade de compostos de enxofre e de nitrogênio. Consiste na adição de hidrogênio ao óleo básico em condições de pressões acima de 500 psi e temperaturas acima de 600 °F na presença de um catalisador. Como resultado, o procedimento elimina impurezas, gera moléculas estáveis, melhora a cor e aumenta a vida útil do óleo básico (Zamboni, 2005). O hidrotratamento por ele mesmo não é geralmente suficiente para fazer um óleo básico (Chevron, 2003).

¹³ desulfurization = desulfurização; mercaptans = mercaptanos; disulfides = disulfidos; sulfides = sulfidos; triophenes = triofenos; denitrogenation = desnitração; polyaromatic saturation = saturação poliaromática; viscosity index = índice de viscosidade; pour point = ponto de congelamento; naphthenic ring open = abertura do anel naftênico; isomerization = isomerização

Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento é uma forma mais severa de hidrotratamento. No hidrocraqueamento, o fluxo de óleo básico é alimentado sob um leito catalítico de alta atividade a temperaturas acima de 650 °F e pressões acima de 1000 psi. As moléculas são remodeladas e algumas são quebradas em moléculas menores. Quase todo enxofre e nitrogênio são removidos, e muitos compostos aromáticos são saturados com hidrogênio. Remodelamento molecular ocorre visto que isoparafinas e componentes de anéis saturados são formados. Entretanto, ceras, principalmente as n-parafinas no geral, não são afetadas pelo hidrocraqueamento e devem ser removidas em um processo subsequente em ordem a reduzir o ponto de congelamento. Combustíveis limpos (diesel e jet, bem como nafta) são co-produtos desse processo (Chevron, 2003). O rendimento das moléculas saturadas é muito maior que o alcançado com hidrotratamento e extração por solvente (Zamboni, 2005). Uma vantagem adicional do hidrocraqueamento é a baixa dependência da qualidade do óleo cru (Mang e Lingg, 2007).

Hidroisomerização de parafinas e desparafinação catalítica

Desparafinação catalítica é um processo a altas temperaturas e altas pressões em que um catalisador seletivamente quebra as moléculas de ceras presentes no óleo básico em produtos leves, tais como gás e nafta. Embora esse processo seja eficiente, ele é de certa forma um desperdício, pois ceras de alto valor são convertidas em combustíveis de baixo valor (Chevron, 2003).

Na hidroisomerização, o processo é similar, mas a cera é seletivamente convertida (isomerizada) em óleos básicos de qualidade muito alta. Ambos os processos removem as ceras e, portanto diminuem o ponto de fluidez do óleo básico, mas a hidroisomerização resulta em óleos básicos de maiores IV e apresenta melhores rendimentos (Chevron, 2003).

Hidrofinação

O processo final das plantas modernas de óleo básico é a hidrofinação, que utiliza sofisticadas catálises e pressões acima de 1000 psi para dar um

polimento final no óleo básico. Em essência, as poucas impurezas remanescentes são convertidas em moléculas estáveis (Chevron, 2003). É um processo que elimina compostos de nitrogênio e enxofre, melhora a cor da base e sua estabilidade térmica e à oxidação (Zamboni, 2005).

O hidrocessamento moderno faz produtos com excepcional pureza e estabilidade devido a um extremamente alto grau de saturação por hidrogênio. Esses produtos são distintivos porque, diferente dos outros óleos, eles tipicamente não possuem cor. Pela combinação de hidrocraqueamento, isodesparafinação e hidrofinação, moléculas com qualidades ruins de lubrificação são transformadas e remodeladas em moléculas de óleo básico de maior qualidade. Ponto de fluidez, IV e estabilidade a oxidação são controladas independentemente em processos catalíticos separados (Chevron, 2003).

IV.4 – ÓLEOS BÁSICOS SINTÉTICOS

Os óleos sintéticos são usados quando os óleos minerais não atendem as necessidades de lubrificação para uma determinada aplicação ou quando pode ser obtida melhor performance ou qualidade desejável que pode ser cumprida por um óleo sintético.

A forma mais amplamente utilizada para a classificação dos óleos sintéticos é pela sua estrutura química. Existem diversos compostos que são utilizados como lubrificantes sintéticos, mais nesse trabalho iremos focar apenas nos mais amplamente utilizados ou que tenha potencial de ampla utilização no mercado ou que possam fornecer alguma propriedade desejável do ponto de vista ambiental.

A estimativa da utilização dos lubrificantes sintéticos varia de acordo com a fonte, mas independente do número encontrado (de 3-7%), é ainda uma parcela muito pequena do total dos lubrificantes utilizados, mas seu uso está em crescente expansão. Dentre os óleos sintéticos, a PAO lidera o mercado, sendo seguida pelos ésteres e polialquilglicóis. A parcela de mercado em 2008 desses produtos combinados foi de 90% (Muller et al, 2009).

Os óleos sintéticos principais e que serão abordados nesse trabalho são: as polialfaolefinas, os aromáticos alquilados, os polibutenos, os diésteres alifáticos, os poliálcois, os polialquilglicóis e os ésteres fosfatados (Brown et al., 2010).

Em contraste com os óleos básicos minerais, que contêm diferentes hidrocarbonetos e derivados químicos desses hidrocarbonetos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, que devem ser purificados e refinados e destilados, os óleos sintéticos usualmente são preparados pela reação de poucos compostos químicos definidos – embora em muitos casos sejam derivados do petróleo também – e feitos sob medida para a sua aplicação pela correta escolha das condições de reação (DRESEL, 2007).

Como pode ser visto na Figura IV.6, todos os hidrocarbonetos sintéticos podem ser obtidos a partir do etileno:

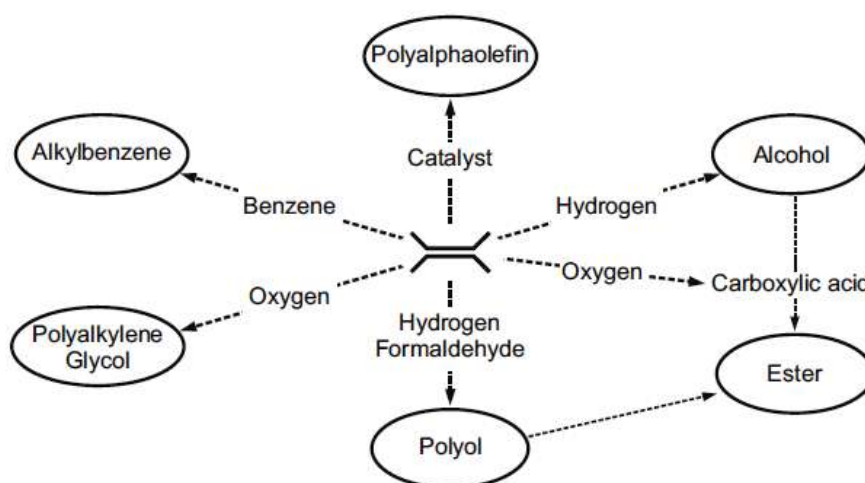


Figura IV.6 - Etileno – a fonte de muitas bases sintéticas. Fonte: Dresel, 2007¹⁴.

IV.4.1 – POLIALFAOLEFINAS

As polialfaolefinas (PAOs) são óleos básicos de origem sintética e o termo é referente ao oligômero hidrogenado de uma alfa-olefina, usualmente alfa-deceno

¹⁴ polyalphaolefin = polialfaolefina; alkylbenzene = alquilbenzeno; benzene = benzeno; polyalkylene glycol = polialquileno glicol = polialquileno glicol; oxygen = oxigênio; catalyst = catálise; hydrogen = hidrogênio; alcohol = alcóol; carboxylic acid = ácido carboxílico; ester = éster. hydrogen formaldehyde = hidrogênio formaldeído; polyol = poliálcois

(Betton, 2008) ou uma mistura de alfa-olefinas contendo, em geral, um mínimo de seis e um máximo de doze átomos de carbono (Dresel, 2007).

As PAOs têm sido usadas em lubrificantes desde o início dos anos 50. O desenvolvimento comercial de fluídos de PAO como lubrificantes e fluídos funcionais de alta performance começou no início dos anos 70, mas o crescimento significativo no mercado e na variedade de aplicações finais não começou até o final da década de 80. As PAOs convencionais variam de 2 até 10 cSt (viscosidade a 100 °C), mas existem também as PAOs de alta viscosidade (Rudnick, 2006).

As PAOs estão ganhando aceitação como lubrificantes de alta performance e fluídos funcionais, pois exibem certas características inerentes e altamente desejáveis. Algumas delas são (Rudnick, 2006):

- Uma ampla faixa de temperatura de operação
- Boa viscosidade (alto IV)
- Estabilidade térmica
- Estabilidade a oxidação
- Estabilidade hidrolítica
- Biodegradabilidade (para baixas viscosidades)
- Estabilidade ao cisalhamento
- Baixa corrosividade
- Compatibilidade com óleos minerais
- Compatibilidade com vários materiais de construção
- Baixa toxicidade

Vários métodos para a oligomerização das alfa-olefinas tem sido investigados para a produção de óleos básicos, sendo os mais importantes os processos de radicais livres, catálise por Ziegler e catálise Friedel-Crafts (Brown et al., 2010).

A oligomerização por radical livre é possível, mas já não mais importante, pois tem uma alta energia de ativação e dá baixos rendimentos de produtos de qualidade inferior. No geral, esse processo não é passível de controle do grau de polimerização. Os produtos da oligomerização por radicais livres tendem a ter características viscosidade/temperatura ruins devido a isomerização do esqueleto durante o processo (Brown et al., 2010).

A oligomerização por Ziegler é baseada na modificação da primeira geração de catalisadores. O rendimento da reação é elevado e produz produtos de alta qualidade. A sua desvantagem é de tender a ter produtos com uma ampla faixa de distribuição de oligômeros. Embora melhorias tenham sido feitas, o requerimento de um solvente, dificuldades no manuseio, separação e recuperação do catalisador tem levado ao uso de um catalisador catiônico do tipo Friedel-Crafts (Brown et al., 2010).

A oligomerização por Friedel-Crafts tem se mostrado superior as apresentadas anteriormente. Ela apresenta maiores conversões de monômeros, tempos de reações menores e maior controle através da distribuição dos oligômeros. O catalisador utilizado é o trifluoreto de boro e o processo de produção de PAOs nesse trabalho será descrito em cima desse tipo de oligomerização (Brown et al., 2010).

As polialfaolefinas são fabricadas por uma seqüência de reações em duas etapas a partir de alfa-olefinas lineares, que são derivadas do etileno. A primeira etapa é a síntese de uma mistura de oligômeros, que são polímeros de relativamente baixo peso molecular (Rudnick, 2006).

Para a produção de PAO de baixa viscosidade (2 até 10 cSt), o catalisador para a reação de oligomerização é usualmente o trifluoreto de boro. O catalisador BF_3 é usado em conjunto com um cocatalisador prótico tais como água, um álcool, ou um ácido carboxílico fraco (Rudnick, 2006).

Pesquisadores têm aprendido como controlar vantajosamente a composição do produto final de PAO de modo a adequar a distribuição final do oligômero para atender os requerimentos dos produtos finais. Em adição ao controle da distribuição dos oligômeros pela manipulação dos parâmetros da reação, os produtores de PAO pode também fazer alterações maiores nas propriedades dos produtos pela variação da escolha da olefina de iniciação (Rudnick, 2006).

Um segundo passo do processo de fabricação implica na hidrogenação dos oligômeros insaturados. Uma destilação é requerida para remover qualquer monômero não reagido, para separar os dímeros, os quais são marcados como um

produto de 2,0 cSt, e em alguns casos para coprodução de PAO de menor ou maior grau (Rudnick, 2006).

Não é normalmente possível fabricar PAO de alta viscosidade (40 e 100 cSt) usando a tecnologia do $\text{BF}_3 \cdot \text{ROH}$, entretanto, existem vários outros sistemas de catalisadores que podem gerar esses produtos desejáveis (Rudnick, 2006).

Segue na Figura IV.7 a síntese das 3 etapas de produção das PAOs:

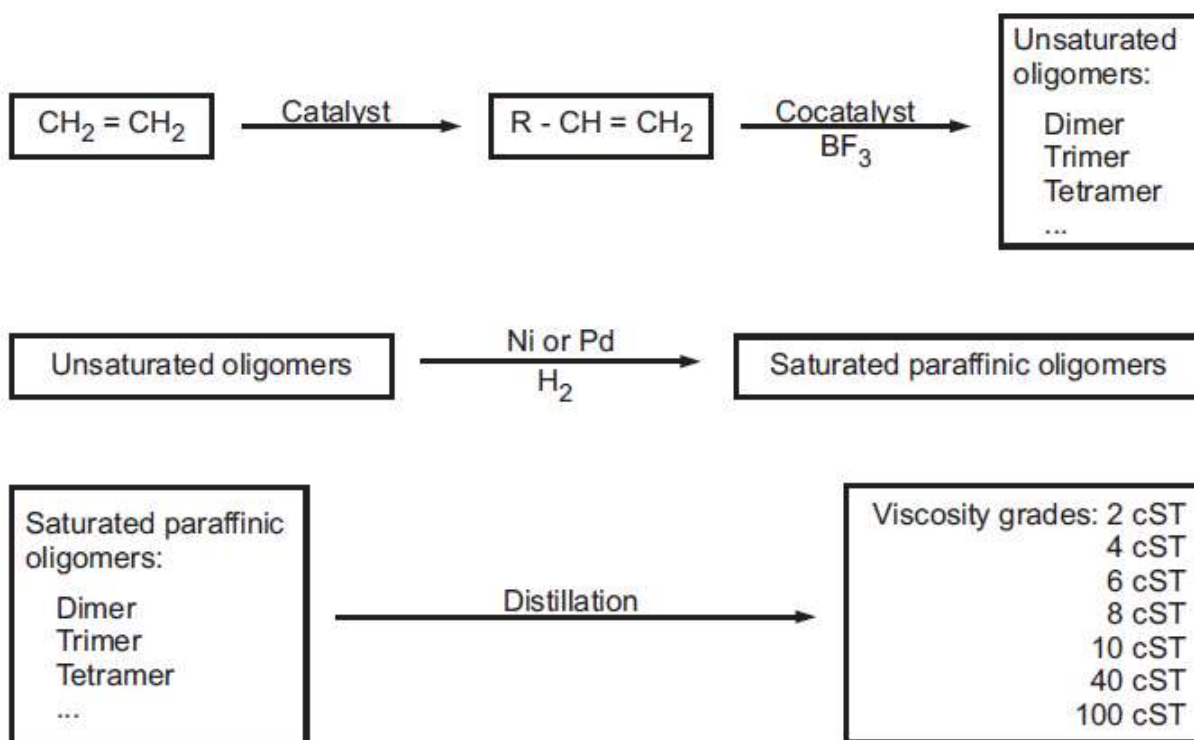


Figura IV.7 - As 3 etapas para a produção de PAOs. Fonte: Dresel, 2007¹⁵.

IV.4.2 – POLIALQUILENOS GLICÓIS

O termo “polialquilenoglicol” é aplicado a uma faixa extensiva de moléculas poliméricas que dependendo da sua estrutura química, podem ter propriedades físicas bastante diferentes. Por exemplo, polialquilenoglicóis podem ser sólidos ou líquidos, solúveis em água ou não, e podem ser produzidos para quase qualquer

¹⁵ catalyst = catálise; cocatalyst = cocatálise = co-catálise; unsaturated oligomers = oligômeros insaturados; dimer = dímero; trimer = trímero; tetramer; tetraro; saturated paraffinic oligomers = oligômeros parafínicos saturados; distillation = destilação; viscosity grades = classificação de viscosidades

viscosidade requerida. Os poliglicóis (polialquilenoglicóis ou PAG) têm as seguintes características químicas inerentes e propriedades físicas que fazem deles adequados para um grande número de aplicações de lubrificantes (Brown et al., 2010):

- Ampla faixa de viscosidade;
- Excelentes características viscosidade/temperatura;
- Baixo ponto de congelamento;
- Boa estabilidade térmica;
- Alto ponto de fulgor;
- Boa lubricidade;
- Baixa toxicidade;
- Boa estabilidade ao cisalhamento;
- Podem ser solúveis em água ou não;
- Não-corrosivo para os mais metais comuns;
- Produtos de degradação voláteis ou solúveis;
- Pouco efeito em borrachas;
- Tipicamente não-inflamáveis em soluções aquosas.

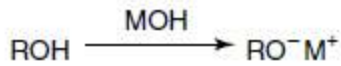
Embora seja amplamente aceito que os PAG tenham todos os atributos requeridos para um bom lubrificante, o seu uso tem sido restrito a aproximadamente 10% do mercado de lubrificantes industriais. Algumas razões podem ser atribuídas para isso (percebida desvantagem de preço, incompatibilidade com os outros lubrificantes mais comuns, etc.), mas poderia ser argumentado que o pensamento tradicional na indústria resultou em um estigma que prejudica a sua ampla utilização no mercado. Os lubrificantes de PAG são únicos dentro os sintéticos, devido ao seu alto conteúdo de oxigênio e inerente polaridade, que fazem deles largamente insolúveis em produtos de petróleo ou polialfaolefinas (outra desvantagem percebida) (Lawford, 2006).

A polaridade da molécula pode ser ajustada de acordo com a escolha do monômero que por sua vez ajusta a solubilidade em água e hidrocarbonetos. Esses lubrificantes oferecem uma oportunidade única do desenvolvimento de verdadeiros lubrificantes solúveis em água (Lawford, 2006). PAGs com 100% de oxipropilenos são insolúveis em água; enquanto aqueles com 50 a 75% de oxietileno são solúveis em água na temperatura ambiente (Beatty e Greaves, 2006).

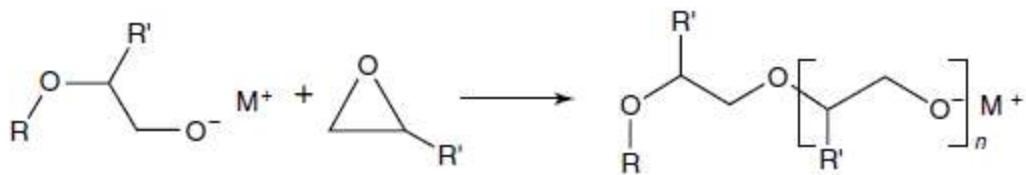
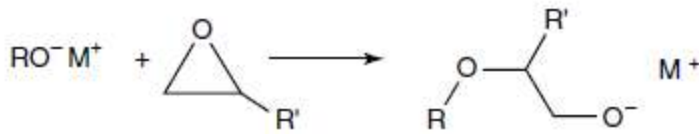
As áreas de aplicação típicas são óleos industriais para engrenagens e graxas, lubrificação de compressores, fluídos de metalurgia, fluídos de resfriamento aquosos, fluídos hidráulicos resistentes ao fogo, lubrificantes têxteis e líquidos de transferência de calor (Beatty e Greaves, 2006).

Os PAGs são produzidos pela reação de compostos contendo átomos ativos de hidrogênio, por exemplo, alcoóis, água, óxidos de alquilenos (também referidos como epóxidos), usualmente na presença de um catalisador básico tais como hidróxido de sódio ou potássio ou aminas terciárias. Os mais comumente usados óxidos de alquilenos são o óxido de etileno ou óxido de propileno (Brown et al., 2010). Ocorre uma polimerização desses monômeros de óxidos alcalinos em uma molécula de iniciação contendo um labile ou átomo de hidrogênio ácido na presença de catalisadores. A fabricação de PAG pode ser essencialmente dividida em três partes: (1) catálise de um iniciador, (2) construção do polímero (alcoxilação), e (3) tratamento (remoção do catalisador). Seguem as etapas na Figura IV.8 (Lawford, 2006):

Step 1 Catalysis of initiator



Step 2 Alkoxylation



R' = H — Ethylene Oxide
R' = CH₃ — Propylene Oxide
R' = CH₂CH₃ — Butylene Oxide

Step 3 Treatment

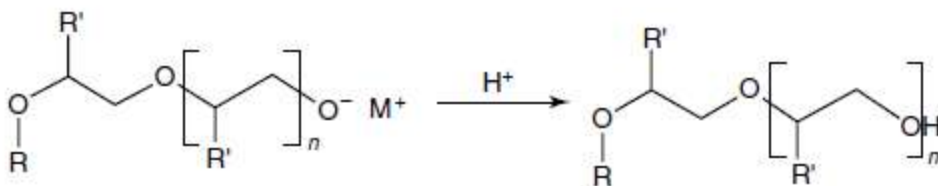


Figura IV.8 - As 3 etapas de produção dos PAGs. Fonte: Lawford, 2006¹⁶.

Após a reação de polimerização, o PAG irá passar por algumas formas de tratamento para remover ou neutralizar o catalisador. No caso de hidróxidos alquil-metálicos, três tipos de tratamento estão disponíveis para a produção comercial (Lawford, 2006):

- Neutralização do ácido;
- Troca iônica;
- Adsorção dos metais usando silicato de magnésio (remoção das cinzas).

¹⁶ step = etapa; catalysis of initiator = catálise do iniciador; alkoxylation = alcoxilação; ethylene oxide = óxido de etileno; propylene = propileno; butylene = butileno; treatment = tratamento

A remoção das cinzas é a forma mais comum de tratamento, já que o PAG pode ser tratado seco (não aquoso) com bons resultados (menos do que 5 ppm de Na/K) em um sistema relativamente simples.

As propriedades dos PAGs são ajustadas de acordo com a variação dos parâmetros da reação. Pela variação da molécula de iniciação pode se produzir cadeias lineares ou ramificadas; pela variação do óxido alcalino, as propriedades, tais como, ponto de congelamento, solubilidade em água e IV, são manipuladas; pelo controle do peso molecular, pode se conseguir produtos com viscosidade a 40 °C de 8 cSt até 100000 cSt (Lawford, 2006).

IV.4.3 – POLIBUTENOS

Os polibutenos usados em lubrificantes são principalmente compostos por isobutenos e são freqüentemente referidos como polisobutenos (Dresel, 2007).

Eles são produzidos pela polimerização de uma corrente de hidrocarbonetos contendo uma alta proporção de isobutenos. Existem 3 fontes principais de matéria-prima de isobutenos (Decroocq e Casserino, 2006):

- Refino de quebras catalíticas produzindo gasolina;
- Craqueamento produzindo etileno;
- Produtos da desidratação de um álcool butílico terciário, que é um co-produto da produção de óxido de propileno.

As propriedades dos polibutenos para as aplicações de lubrificantes são as seguintes (Brown et al., 2010):

- Ampla faixa de graus disponíveis;
- Graus de viscosidade têm alto índice de viscosidade;
- Todos os graus despolimerizam sob elevadas temperaturas, sem deixar resíduos;
- Estável a radiação UV e sob condições menos severas, a degradação oxidativa;
- Graus de média e alta viscosidades provem adesividade e aderência;

- Sem cor;
- Hidrofóbico;
- Praticamente não-tóxico;
- Boa capacidade de lubrificação.

Comparando em uma mesma base de viscosidade, as propriedades de polibutenos, de uma PAO e de um éster, o polibuteno é mais volátil, menos resistente a oxidação e tem menos índice de viscosidade (Brown et al., 2010).

A adição de polibutenos aos óleos minerais pode resultar em uma queima limpa e com baixa formação de depósitos (Brown et al., 2010).

São usados como óleos para motores de dois tempos, lubrificantes para compressores de altas pressões, fluidos para metalurgia e graxas especializadas. Nessas aplicações o primeiro requerimento é para baixa fumaça, baixa formação de depósitos ou baixa toxicidade, como volatilidade e resistência a oxidação sendo menos críticos (Decroocq e Casserino, 2006).

IV.4.4 – AROMÁTICOS ALQUILADOS

Compostos aromáticos são conhecidos por estarem presentes na maioria dos produtos derivados do petróleo (Mang, 2007c). Embora a ocorrência natural desses aromáticos não sejam de alta performance, alguns aromáticos que contêm moléculas com estruturas químicas bem definidas foram sintetizados e apresentam propriedades únicas, tais como fluidez a baixa temperatura, estabilidade e solvência (Wu e Ho, 2006).

O termo “aromáticos alquilados” cobre uma vasta gama de fluídos, que podem ser divididos em 3 categorias (Wu e Ho, 2006):

- Alquilnaftalenos
- Alquilbenzenos
- Aromáticos alquilados contendo heteroátomos

A síntese desses produtos é usualmente pela reação do tipo Friedel-Crafts com a alquilação de um composto aromático. Nessa reação, um composto aromático, tais como benzeno, naftaleno, ou outro substituto análogo, é alquilado por uma olefina, haleto de alquila ou álcool sobre um catalisador de Friedel-Crafts (Olah, 1963).

O dialquilbenzeno de menor custo é usado em uma ampla faixa de produtos industriais e de metalurgia. O alquilbenzeno sintetizado, mesmo quando a sua química é otimizada, geralmente exibe propriedades inferiores do que as PAOs. Entretanto, sua excelente solvência e baixo ponto de fluidez fazem dele adequado para lubrificantes designados para temperaturas extremamente baixas em climas árticos para graxas, óleos de engrenagens, hidráulicos e fluídos de transmissão de força. O uso mais comum desses lubrificantes é, entretanto, como óleos de refrigeração. Quando aplicados cuidadosamente, esses óleos são completamente compatíveis com gases refrigerantes fluorados, onde os óleos minerais sofrem precipitação das ceras e as PAOs apresentam problemas de solubilidade (Brown et al., 2010).

IV.4.5 – ÉSTERES

Ésteres podem ser definidos, no termo mais simples, como os produtos da reação de ácidos com alcoóis. Milhares de diferentes tipos de ésteres são produzidos comercialmente para uma ampla faixa de aplicações. Dentro do reino dos lubrificantes sintéticos, uma família relativamente pequena, mas ainda substancial de ésteres foi encontrada para ser muito útil em aplicações severas (Schaefer, 2001).

Ésteres têm sido usados com sucesso na lubrificação por mais de 60 anos e eles são a base preferida em muitas aplicações severas onde seus benefícios resolvem problemas ou trazem valor. Ésteres têm sido usados exclusivamente em lubrificantes para motores de jatos em todo o mundo, eles também têm sido matéria-prima preferida para os novos lubrificantes sintéticos de refrigeração com refrigerantes para substituição do CFC. Em aplicações automotivas, foi o primeiro óleo sintético usado em óleos de motor. Ésteres deram lugar para as PAO nessa

aplicação devido ao menor custo das PAO e suas similaridades de formulação com os óleos minerais (Schaefer, 2001).

Ésteres são usados em muitas aplicações incluindo automotivas, óleos para motores marítimos, óleos de compressores, fluídos hidráulicos, óleos de engrenagens, e para formulação de graxas. A baixa toxicidade e excelente biodegradabilidade das moléculas dos ésteres agora provêm benefícios adicionais a aqueles de performance (Brown et al., 2010).

Existem 3 tipos principais de ésteres (Randles, 2006):

- ácidos/anídricos centrados por exemplo, monoésteres, diésteres, ftalatos, dimeratos e trimelitados;
- álcool centrados por exemplo, polióis;
- ésteres poliméricos por exemplo, polialquilenos glicóis (PAG) ésteres, ésteres complexos, etc.

O efeito direto de um grupo éster nas propriedades físicas de um lubrificante é devido ao forte momento de dipolo chamado de força London (Brown et al., 2010). A presença de oxigênio nas moléculas dos hidrocarbonetos na forma de múltiplas ligações de ésteres (COOR) concede polaridade a essas moléculas. Essa polaridade afeta a maneira que os ésteres se comportam como lubrificantes (Schaefer, 2001):

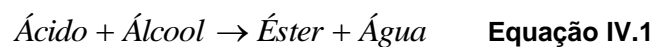
- Volatilidade: A polaridade faz com que ocorra uma atração intermolecular e isso faz com que seja necessária mais energia (calor) para que os ésteres sejam transferidos do estado líquido para o gasoso. Em linhas gerais, quanto mais ligações de ésteres em um éster específico, maior o ponto de fulgor e menor a sua volatilidade.
- Lubricidade: A polaridade também faz com que as moléculas de ésteres sejam atraídas para as superfícies de metais positivamente carregadas. É criado um filme lubrificante de maior força.
- Detergência/Dispensância: A polaridade natural faz com que eles sejam bons solventes e dispersantes.

- Biodegradabilidade: Enquanto estável contra quebras oxidativas e térmicas, as ligações do éster provêm um lugar vulnerável para micróbios começarem seu trabalho de biodegradar as moléculas.

As preocupações mais comuns quando se formula usando ésteres como matéria-prima é a compatibilidade com materiais usados em elastômeros e selos (Schaefer, 2001).

Outra potencial desvantagem dos ésteres é sua habilidade para reagir com água ou se hidrolisar sob determinadas condições. Geralmente essa reação de hidrólise requer a presença de água e calor com um ácido relativamente forte ou base para catalisar a reação (Schaefer, 2001).

A produção dos ésteres consiste em três processos distintos: esterificação, filtração e destilação. A reação fundamental de reação dos ésteres é (Brown et al., 2010):



Para diésteres, usando de 5 a 10% de álcool em excesso e pela remoção da água, a reação pode ser dirigida para um alto nível de completação. Isso geralmente leva várias horas, com a reação sendo monitorada pela coleta de amostras periodicamente para determinação do número ácido. O uso de um agente azeotrópico tais como xileno ou tolueno (com o objetivo de remoção da água) é opcional. Os catalisadores normalmente utilizados são: ácido sulfúrico, ácido paratolueno sulfônico, tetra titanato de alquila, óxidos fosforoso, e octaonato/óxidos de estanho. Após o éster ter sido formado, o ácido não reagido é neutralizado com carbonato de sódio ou hidróxido de cálcio e então, removido por filtração e o éster é destilado (Brown et al., 2010).

Poliol Ésteres

Outro tipo bastante comum de éster usado para aplicações em lubrificantes é o poliol éster. Eles têm substituído largamente os diésteres em aplicações de altas temperaturas onde a estabilidade a oxidação é crítica. Aplicações comuns incluem

seu uso como lubrificantes em motores de aeronaves, turbinas de altas temperaturas, fluídos hidráulicos, e fluídos térmicos. Eles podem ser usados como co-componentes para PAOs para melhorar a solubilidade dos aditivos e reduzir a tendência das PAOs a escolher e ressecar elastômeros (Beatty e Greaves, 2006).

O termo éster polioliol é uma abreviação para ésteres neopentil polioliol os quais são feitos pela reação de ácidos monobásicos com alcoóis poliédricos tendo uma estrutura neopentil. Ele não tem hidrogênios no carbono beta. Esse hidrogênio-beta é o primeiro lugar para o ataque térmico nos diésteres, com isso, sua estabilidade térmica é aumentada e eles têm uma polaridade adicional, a volatilidade é reduzida e a lubricidade é aumentada, enquanto retêm todas as outras propriedades desejáveis dos diésteres. Isso faz com que eles sejam idealmente adequados para altas temperaturas onde a performance dos diésteres e PAOs começam a enfraquecer (Brown et al., 2010).

Ésteres Fosfatados

Ésteres fosfatados são produzidos pela reação do cloreto de fosforil com fenóis ou alcoóis, ou, menos comumente, fenóxido/alcóxido de sódio, como abaixo (Brown et al., 2010):



Ésteres fosfatados são usados primariamente como óleos básicos resistentes a fogo em diversas aplicações incluindo sistemas hidráulicos, turbinas e compressores (Wright, 2009).

Eles são o mais comum óleo básico sintético resistente ao fogo dos não-aquosos no uso comum. Sua alta temperatura de ignição, excelente estabilidade a oxidação e pressões de vapor muito baixas fazem dele difícil de queimar, enquanto seu baixo calor de combustão resulta na auto extinção do fogo (Wright, 2009).

Embora ésteres fosfatados possuam excelente estabilidade a oxidação e inerentemente boas propriedades anti-desgaste sob condições críticas de cargas, eles sofrem com alguma estabilidade hidrolítica inferior, baixo índice de viscosidade e extrema agressividade química para os selos convencionais e materiais de

revestimento. Essas fraquezas limitam o uso do éster fosfatado para aplicações especializadas onde o alto grau de resistência ao fogo é requerido (Wright, 2009).

IV.5 – ÓLEOS BÁSICOS DE ORIGEM BIOLÓGICA

Os óleos básicos de origem biológica ou mesmo, os lubrificantes de origem biológica, serão referidos nesse trabalho como biolubrificantes. Para que um óleo seja classificado como biolubrificante, sua matéria-prima tem que ser de origem renovável a partir de fontes vegetais ou animais (Rensselar, 2010).

Os biolubrificantes não precisam ser compostos totalmente de óleos vegetais inalterados; mas, o material precisa ser renovável. Isso significa que estão qualificados os ácidos graxos, assim como os óleos vegetais naturais tratados quimicamente para produzir um produto modificado (Rensselar, 2010).

Os óleos naturais incluem os óleos vegetais e gorduras animais (Erhan e Sharma, 2007), mas para fins de lubrificação, consideraremos apenas os óleos vegetais. Estes são triglicerídeos diretamente obtidos a partir das plantas, e os ácidos graxos obtidos diretamente dos triglicerídeos (Rudnick e Erhan, 2006).

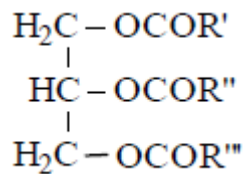
Os óleos naturais são na sua maioria triacilgliceróis (98%), diacilgliceróis (0,5%), ácidos graxos livres (0,1%), esteróis (0,3%) e tocoferóis (0,1%). Os ácidos graxos existem na sua maioria como ésteres de glicerol (Erhan e Sharma, 2007).

Ácidos graxos são, primeiramente, longas cadeias não-ramificadas de ácidos alifáticos, com os átomos de carbono ligados ao hidrogênio e a outros grupos e a terminação da cadeia com um ácido carboxílico. A ocorrência mais natural de ácidos graxos contém um número par de átomos de carbono na sua cadeia principal (Rudnick e Erhan, 2006). Eles têm cadeias de comprimento de 12 a 24 átomos de carbono, sendo o comprimento predominante nas plantas é de 18 átomos de carbonos. Óleos vegetais tem 6 átomos de oxigênio e cerca de 60 átomos de carbono por molécula, comparado com uma média de 30 átomos de carbono nos óleos minerais (Erhan e Sharma, 2007).

Os triacilgliceróis (ou triglicerídeos) oriundos de óleos vegetais são tri-ésteres originados da combinação do glicerol com três ácidos graxos. Esses ácidos graxos

podem ser todos iguais, dois diferentes ou todos diferentes. As três hidroxilas do glicerol se ligam aos grupos carboxílicos dos ácidos graxos.

Seguem a estrutura química do triglicerídeo:



Os ácidos graxos associados com óleos vegetais podem ser classificados como sendo saturados, mono, di, tri-insaturados, etc. Existem vários ácidos graxos presentes no óleo vegetal, mas apenas oléico, linoléico e linolênico tem o potencial para impacto positivo ou negativo. A baixa estabilidade a oxidação dos óleos vegetais ocorre por causa da presença de ligações duplas e triplas nos ácidos graxos evidenciada pela maior quantidade estruturas de ácidos de linoléicos (tendo ligações duplas) e linolênicos (tendo ligações triplas) (Rensselar, 2010).

Para óleos completamente refinados, o conteúdo de ácidos graxos livres é de menos de 0,1%. A qualidade do óleo cru depende largamente do conteúdo de ácidos graxos livres. Estes são produzidos pela hidrólise dos óleos catalisada por ácidos ou enzimas (Erhan e Sharma, 2007).

Segue abaixo as composições típicas dos ácidos graxos dos óleos vegetais mais comuns para uso de lubrificantes, Tabela VI.3 (Erhan e Sharma, 2007):

Tabela IV.3 - Composição típica dos ácidos graxos dos óleos vegetais mais comuns para uso em lubrificantes. Fonte: Erhan e Sharma, 2007.

Óleo Vegetal	Composição de ácido graxos ^a (%)					IV ^b
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Óleo de soja	11,1	4,8	24,2	53,6	6,3	131,0
Óleo de soja com alto teor de ácido oleico	6,2	3,0	83,6	3,7	1,7	85,9
Óleo de girassol	6,1	5,3	21,4	66,4	-	124,8
Óleo de girassol com alto teor de ácido oleico	3,5	4,4	80,3	10,4	-	80,8
Óleo de cártamo	6,4	2,5	17,9	73,2	-	135,2
Óleo de cártamo com alto teor de ácido oleico	4,6	2,2	77,5	13,2	-	83,6
Óleo de cártamo com alto teor de ácido linoleico	6,7	2,6	14,6	75,2	-	121,2
Óleo de colza ^c	3,0	1,0	16,0	14,0	10,0	99,1
Óleo de milho	10,0	2,0	26,7	59,8	0,9	119,9
Óleo de semente de algodão	18,0	2,0	41,0	38,0	1,0	109,1

^a Análise por cromatografia gasosa (16:0 palmítico, 18:0 esteárico, 18:1 oléico, 18:2 linoléico, 18:3 linolênico), Método AACC 58-18, 1993.

^b Valor de Iodo (mg/I₂/g), Método AOCS, Cd 1-25, 1993.

^c Óleo de colza também contem outros ácidos graxos, tais como 1% de 20:0, 6% de 20:1 e 49% de 22:1.

Para a tabela acima, CM:N significa: M= n°. de átomos de carbonos, N=n°. de duplas ligações. Quanto mais insaturado o óleo, menos estável a oxidação. Pode ser visto também nessa tabela, os óleos chamados *high-oleic* (altos teores de ácido oléico) que serão apresentados mais adiante nesse capítulo.

A extração dos óleos vegetais pode utilizar-se da maneira "moderna" de processamento de óleos através da extração química, utilizando extratos de solventes, produzindo assim uma maior quantidade, tornando-se num método mais rápido e barato. O solvente mais comum é o hexano, um derivado do petróleo. Uma outra maneira é a extração física, a qual não recorre a solventes. Baseia-se na extração mediante processos mecânicos (Erhan e Sharma, 2007).

Vários fatores contribuem para a variação da concentração dos ácidos graxos e da composição química dos ácidos graxos nos óleos vegetais. As condições climáticas, incluindo a quantidade de luz solar e solo afetam a concentração de vários ácidos graxos. A composição química de ácidos graxos individuais dentro de um óleo vegetal em particular é genética (Erhan et al., 2006).

Óleos vegetais podem e têm sido usados como lubrificantes na sua forma natural. Eles têm várias vantagens e desvantagens quando considerados para lubrificação. A lubricidade é tão potente que em algumas aplicações, tais como transmissão de tratores, materiais para aumentar o atrito têm que ser adicionados para reduzir o escorregamento do acoplamento. Os óleos vegetais são biodegradáveis, em geral são menos tóxicos, são renováveis e reduzem a dependência dos óleos minerais (Honary, 2001). Os aspectos negativos são a baixa estabilidade oxidativa e alto ponto de fluidez.

Vantagens

- Alta lubricidade - Biolubrificantes tem maior lubricidade e conseqüentemente um coeficiente de atrito muito menor quando comparados com os óleos minerais. Lubricidade melhorada reduz atrito e desgaste, os quais reduzem a necessidade por vários aditivos, incluindo aqueles de anti-desgaste e extrema pressão (Rensselar, 2010).
- Biodegradabilidade e não-toxicidade - Os óleos vegetais são inerentemente biodegradáveis e exibem baixa toxicidade. No caso de um derramamento, os biolubrificantes não-tóxicos e biodegradáveis requerem menos remediação e criam menos danos (Rensselar, 2010). Detalhes sobre biodegradabilidade serão apresentados com maiores detalhes adiante.
- Uso de recursos renováveis, diminuindo a dependência do uso do petróleo e favorecendo o crescimento da agricultura (Erhan et al., 2006) e diminuindo a emissão de CO₂ na atmosfera.
- Segurança (alto ponto de fulgor e inflamabilidade) - O ponto de fulgor do óleo de soja é de 326 °C, enquanto o do óleo mineral é de 200 °C (Rensselar, 2010) (Honary, 2001).

- Baixa volatilidade - Devido ao alto peso molecular e da estrutura do triglicerídeo (Erhan et al., 2006)
- Alto IV e alta estabilidade ao cisalhamento - Óleos vegetais tem maiores índices de viscosidade quando comparados com óleos minerais (óleos minerais de alto IV estão disponíveis, mas são mais caros e tem que ser usados aditivos que não tem tanta estabilidade ao cisalhamento). Enquanto um óleo mineral tem um IV de 90 a 120, os óleos vegetais tipicamente têm de 200 a 250 (Rensselar, 2010). IV do óleo de soja é de 223 (Honary, 2001).

Desvantagens

- Capacidade de fluidez deficiente em baixas temperaturas - O ponto de congelamento dos óleos minerais varia de -18 °C a -30 °C, enquanto que para os óleos de Canola e Colza é de aproximadamente - 9 °C. Para os óleos de soja não modificados, o ponto de congelamento é de - 2 °C (Rensselar, 2010). Testes em baixas temperaturas mostram que os óleos vegetais solidificam a - 20 °C a uma exposição prolongada (Erhan e Sharma, 2007).
- Baixa estabilidade oxidativa - São menos estáveis a oxidação do que os óleos minerais e tem tendência a quebrar e causar lamas e depósitos. A oxidação ocorre devido a ligação do átomo de hidrogênio bis-alílico cadeia do acil graxo (Erhan e Sharma, 2007). Óleos com baixa estabilidade a oxidação se oxidam rapidamente em elevadas temperaturas principalmente na presença de água (Rensselar, 2010). A temperatura de operação máxima recomendada é de até 120 °C (Erhan et al., 2006).

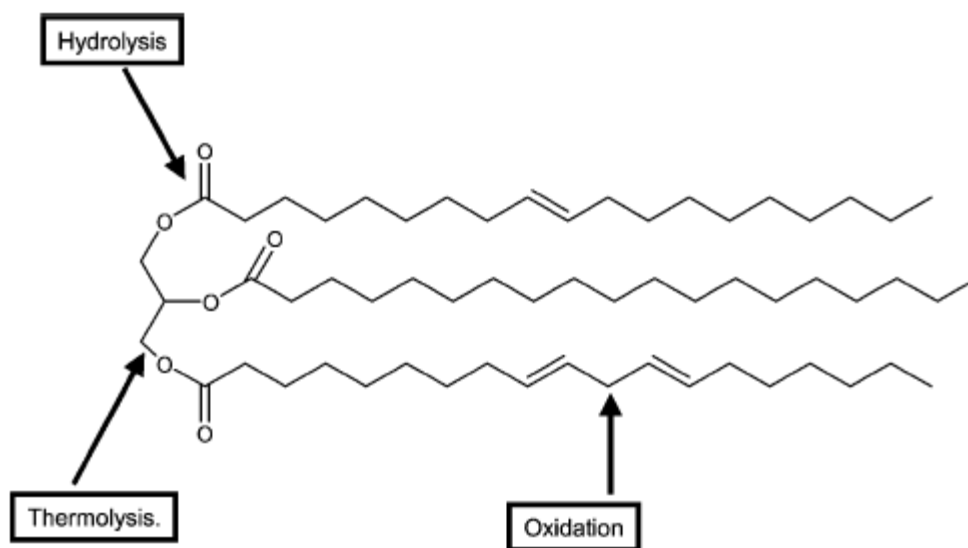


Figura IV.9 - Estrutura esquemática de um triglicerídeos de um óleo natural, mostrando as posições vulneráveis de degradação química. Fonte: Boyde, 2002¹⁷.

As principais limitações dos óleos vegetais para a aplicação em lubrificantes, tem sido parcialmente resolvidas pelo modificação genética das sementes, através da modificação química dos trigliceróis e também do uso de aditivos. Porém essas modificações aumentam o custo desses óleos ao mesmo tempo.

Modificação Química

Sem sacrifícios das vantagens dos óleos vegetais, os óleos insaturados podem ser convertidos em produtos estáveis térmica-oxidativamente pela saturação das ligações duplas C-C usando alquilação, arilação, ciclização, hidrogenação, epoxidação e outras reações. As modificações químicas do grupo carbóxi, incluem a transesterificação, hidrólise, etc. Mais de 90% das modificações ocorrem nos grupos carbóxis e apenas 10% na cadeia dos hidrocarbonetos (Erhan e Sharma, 2007).

Alta insaturação nas moléculas de triacilglicerol (e particularmente altos níveis de 18:2 e 18:3) aumentam a taxa de oxidação resultando na polimerização e no aumento da viscosidade (Brodnitz, 1968). Por outro lado, alta saturação, aumenta o ponto de congelamento do óleo (Hagemann et al., 1972).

¹⁷ hydrolysis = hidrólise; thermolysis = reação térmica; oxidation = oxidação

A modificação química pode envolver parcial hidrogenação do óleo vegetal e deslocamento dos seus ácidos graxos. O desafio com a hidrogenação é determinar qual o ponto que o processo é cessado. Completa hidrogenação do óleo pode levar a produtos sólidos como margarina (Honary, 2001).

O problema do ponto de congelamento do óleo de soja pode ser resolvido com aditivos ou pela mistura com outros óleos tais como sintéticos com baixo ponto de congelamento (Rensselar, 2010) (Honary, 2001).

O processo mais usado de modificação química dos triacilglicerídeos é o da transesterificação. Esse processo usa um álcool (por exemplo, metanol ou etanol) na presença de um catalisador, tais como hidróxido de sódio ou de potássio, para quebrar quimicamente a molécula do óleo vegetal cru em metil ou etil ésteres com glicerol como co-produto (Erhan et al., 2006).

Poucas reações de transesterificação são reportadas com álcool de C8 a C14, para o uso como lubrificantes. Glicerol não é desejável na estrutura do triacilglicerol por causa da presença de um átomo de H no átomo de carbono na posição β do grupo éster; isso faz os ésteres mais susceptíveis a reação de eliminação levando a subsequente degradação da molécula. A baixa estabilidade do β -carbono do glicerol pode ser eliminada pela transesterificação usando alcoóis polihídricos mais resistentes com uma estrutura neopentil sem hidrogênio no carbono β para a utilização do produto transesterificado como material base para lubrificantes (Erhan et al., 2006).

A maioria dos ésteres de alcoóis de peso molecular elevado tem sido preparados em um processo de duas etapas. Na primeira etapa, o óleo vegetal é hidrolisado para o correspondente ácido graxo por uma variedade de métodos. O ácido graxo é esterificado em uma segunda etapa com o álcool correspondente usando um catalisador (Erhan et al., 2006).

Modificação Genética

Ácidos graxos monoinsaturados são mais termicamente estáveis do que os polinsaturados. A modificação genética tem permitido o desenvolvimento de óleos

vegetais com altas concentrações de ácidos oléicos e baixas concentrações de linoléicos e linolênicos. A estabilidade oxidativa desses óleos com alto teor oléico é de 3 a 6 vezes maior do que os óleos vegetais normais (Erhan e Sharma, 2007). A comparação do teor oléico dos óleos vegetais naturais e dos modificados, pode ser vista na Tabela VI.3 apresentada na página 62.

Recentes avanços na biotecnologia têm levado ao desenvolvimento de melhoramentos genéticos dos óleos de sementes que são naturalmente estáveis e não requerem modificação química e/ou o uso de antioxidantes. Uma semente de soja desenvolvida através da tecnologia da DuPont, por exemplo, apresenta mais do que 83% de ácido oléico quando comparado a apenas 20% do conteúdo de uma semente original. Originalmente desenvolvido para aplicações para frituras, esse óleo tem mostrado cerca de 30 vezes mais estabilidade oxidativa e de viscosidade em testes com bombas hidráulicas (Honary, 2001).

Atualmente os biolubrificantes estão operacionalmente limitados em um número de aplicações sensíveis para o meio ambiente (Rensselar, 2010), tais como, em óleos de corrente para moto-serras, lubrificante para motores de popa, lamas de perfuração e aplicações de perda parciais como em fluídos hidráulicos e graxas (especialmente para trilhos de trens) (Erhan et al., 2006).

O mercado para os biolubrificantes é dirigido pela combinação de fatores econômicos que incluem o alto preço do óleo mineral, incentivos fiscais para o uso de produtos biológicos, o custo de reciclagem e penalidades em caso de acidentes com derramamento. Existem também requerimento de performance e regulamentações ambientais requerendo biodegradabilidade e baixa toxicidade em áreas sensíveis (Rensselar, 2010).

Os biolubrificantes têm mais potencial onde:

- A aplicação é de perda total;
- A aplicação é interior, onde o ponto de congelamento não seja um problema;
- A aplicação é em uma área ambientalmente sensível onde vazamentos e riscos de derrames façam com que a biodegradabilidade seja extremamente importante;

- A aplicação é em um equipamento que processe ou opere próximo a alimentos;
- A sua compra é requerida (por exemplo, por causa de regulamentações governamentais);
- Fluídos hidráulicos em áreas ambientalmente sensíveis;
- Fluídos para transformadores;
- Fluídos para metalurgia;
- Fluídos hidráulicos para elevadores;
- Indústria alimentícia;
- Lubrificantes para ferrovias;
- Lubrificantes para barras e correntes;

Pesquisados estão atualmente trabalhando com uma gama de plantas – soja, colza, canola, óleo de palmeiras, girassol e cártamo (Rensselar, 2010).

Nos EUA, a soja é de longe a mais amplamente pesquisada e testada por um número de razões, mais notadamente por essa planta estar disponível em abundância. Na Europa, onde os lubrificantes biológicos já estão em amplo uso, a colza é o mais abundante e o mais comum material para óleo básico. Enquanto produtos formulados a partir da soja e colza são praticamente iguais no que diz respeito às propriedades dos lubrificantes, a soja está crescendo em termos de consumo humano, enquanto a colza não, e isso cria alguns questionamentos. Além disso, a colza tem a vantagem de produzir mais óleo por unidade de área do que várias outras fontes (Rensselar, 2010).

CAPÍTULO V – ADITIVOS

Aditivos são substâncias químicas que tem por função melhorar muitos dos diferentes parâmetros dos óleos lubrificantes (Braun, 2007). Eles são usados em quantidades de poucos ppm (agentes antiespumantes) até 20 ou mais em porcentagem do peso dos lubrificantes e tem grande influência na performance dos lubrificantes (Braun, 2007).

Serão listados nesse capítulo os aditivos principais usadas nas aplicações mais comuns dos óleos lubrificantes.

Antioxidantes

A oxidação produz espécies perigosas, que eventualmente comprometem as funcionalidades designadas dos lubrificantes, diminuem a seu tempo de serviço, e podem causar danos nos equipamentos que estão sendo lubrificados. A oxidação é iniciada pela exposição de hidrocarboneto ao oxigênio e calor e pode ser grandemente acelerada pela presença de certos metais e água (Dong e Migdal, 2009). O processo de oxidação causa o aumento da viscosidade do óleo e geração de espécies ácidas, que podem causar corrosão ou depósitos de borras no equipamento (Braun, 2007).

Nas reações de oxidação, a oxidação inicialmente leva à formação de compostos, conhecidos como peróxidos orgânicos. Estes reagem com moléculas de hidrogênio, oxidando-as e produzindo mais peróxidos. Tem lugar uma reação em cadeia que continua inexoravelmente, em particular quando há presença de metais, que atuam como catalisadores (Shell, 2006).

Existem dois tipos de aditivos antioxidantes, um tipo de anti-oxidante é o chamado destruidor de peróxidos, que reage preferencialmente com peróxidos orgânicos, desta forma interrompendo a reação em cadeia, antes que ela se inicie. Estes compostos são geralmente fenóis ou aminas. O segundo tipo de antioxidante, os desativadores de metais, reagem com as superfícies metálicas e com partículas metálicas no óleo, de forma a neutralizar os seus efeitos catalíticos. Os

desativadores de metais são normalmente compostos solúveis de enxofre ou compostos orgânicos contendo enxofre (Shell, 2006).

Várias classes de antioxidantes foram desenvolvidas durante os anos e tem sido vistos em óleos de motores, fluídos de transmissão automática, óleos de engrenagens, óleos de turbinas, óleos para compressores, fluídos hidráulicos e fluídos para metalurgia. As principais classes incluem óleo-solúvel orgânico e organometálico, antioxidantes dos tipos de enxofre, fósforo, aminas aromáticas, fenólicos, cobre e boro (Dong e Migdal, 2009).

A degradação do óleo pela oxidação, depende do óleo básico que está sendo usado e das condições operacionais da aplicação, e ela pode ser retardada pelo uso dos anti-oxidantes.

Aditivos Anti-Desgaste (AW) e de Extrema Pressão (EP)

Quando duas superfícies em contato de um equipamento começam a se mover e o filme da lubrificação hidrodinâmica ainda não foi construído, ou no caso de severo estresse e altas forças, o sistema lubrificado trabalha numa área de atrito misto. Nesse caso, aditivos anti desgaste e de extrema pressão são necessários em alguns fluídos de metalurgia, óleos de motores, fluídos hidráulicos, óleos de engrenagens ou graxas para prevenir a colagem das partes e respectivamente reduzir o desgaste (Braun, 2007).

Por causa da estrutura polar desses aditivos, são formadas camadas na superfície do metal pela adsorção ou quimisorção que garante a sua imediata disponibilidade no caso de condições de atrito mistas (Braun, 2007).

As espécies químicas encontradas nesses aditivos são: compostos de fósforo, enxofre e fósforo, enxofre e nitrogênio e enxofre (Farnng, 2009).

Detergentes e Dispersantes

Uma das mais críticas propriedades de um lubrificante automotivo, especialmente os óleos de motores, é sua habilidade de manter suspensos os

produtos indesejáveis da degradação térmica e oxidativa e os produtos da combustão do lubrificante (Rizvi, 2009).

Os detergentes contêm uma superfície ativa com funcionalidade polar e um grupo hidrocarboneto oleofílico, com um apropriado número de carbonos para garantir boa solubilidade (Schilling, 1968). Sulfonato, fenato e carboxilato (Gergel, 1984) são os grupos polares comuns presentes nas moléculas de detergentes. Entretanto, aditivos contendo salicilatos e trifosfatos também são algumas vezes usados (Rizvi, 2009).

Dispersantes são adicionados aos óleos para manter quaisquer contaminantes, como fuligem e produtos de degradação do óleo, em suspensão. Inibem, portanto, a agregação de partículas que poderiam bloquear canais de óleo e filtros, impedindo que se depositem sobre as superfícies onde possam interferir com a lubrificação e dissipação de calor (Shell, 2006).

Os detergentes e dispersantes são usados em óleos de motores, fluídos de transmissão e fluídos hidráulicos de tratores.

Modificadores de viscosidade

Os modificadores de viscosidade são um polímero natural e as suas moléculas são descritas como sendo cadeias de moléculas as quais a solubilidade depende do comprimento da cadeia, estrutura e composição química. Como regra, a solubilidade no óleo básico desses polímeros se deteriora quando a temperatura cai e melhora com o aumento da temperatura, então um aumento da viscosidade é induzido por esses modificadores de viscosidade e também aumentam o índice de viscosidade (Covitch, 2009).

Por exemplo, óleos de motor usados em climas frios devem ser suficientemente "finos" para permitir a partida fácil do motor a frio e contudo, suficientemente "grosso ou espesso" para lubrificar eficientemente nas altas temperaturas geradas no interior do motor. A maior parte dos óleos multiviscosos são tratados com melhoradores do índice de viscosidade (Shell, 2006).

Esses aditivos são de extrema importância para uso em óleos automotivos, criando os óleos multiviscosos e também para fluídos hidráulicos.

Abaixadores de ponto de fluidez

São geralmente polímeros de alto peso molecular ou compostos alquil aromáticos de baixo peso molecular. Quando um óleo mineral é refrigerado, vários componentes de cera parafínica começam a cristalizar-se. Os cristais de cera parafínica formam uma rede de lâminas e agulhas que retêm o líquido remanescente e dificultam o seu escoamento. Os abaixadores do ponto de fluidez atuam formando uma camada envolvente dos cristais. Isto não impede que eles se cristalizem, mas restringe a possibilidade de eles se aglutinarem formando uma rede tridimensional (Shell, 2006).

São extremamente importantes para lubrificantes que trabalham em climas frios, em temperaturas menores que o ponto de fluidez do óleo básico que está sendo utilizado.

Agentes anti espumantes

A espuma no lubrificante é um efeito muito indesejável que pode causar aumento na oxidação para intensiva mistura com ar, danos por cavitação bem como insuficiente óleo transportado no sistema de circulação que pode levar a falha na lubrificação (Shell, 2006).

Esses aditivos possuem baixa tensão superficial comparados com os óleos básicos, são usualmente não solúveis nesses óleos e embora tenham que ser finamente dispersos em ordem de serem suficientemente estáveis mesmo após estocagem por muito tempo (Braun, 2007).

Eles são constituídos por silicones, polietileno glicóis, poliéteres, polimetacrilatos e alguns copolímeros orgânicos (Braun, 2007).

Demulsificadores

A maioria dos óleos de circulação industrial requerem boa ou excelente propriedades de demulsibilidade para separar contaminação por água do sistema lubrificado. Sem os demulsificadores os óleos lubrificantes podem formar emulsões relativamente estáveis com água (Shell, 2006).

No início, todas as substâncias ativadores de superfícies eram usadas como demulsificadores. Um dos tipos mais conhecido tem sido sais de metais alcalino terrosos de ácidos orgânicos sulfônico, particularmente os de bário e cálcio. Hoje em dia, especialmente polietileno glicóis e outras substâncias etoxiladas tem sido usadas como sendo de alta eficiência (Braun, 2007).

Para os fluídos de metalurgia, é necessário que se usem emulsificadores, para poder formar uma emulsão estável com água. Surpreendentemente, as mesmas substâncias usadas como demulsificadores, são usadas como emulsificadoras, mudando o peso molecular, o grau de etoxilação e fazendo um tratamento na molécula (Braun, 2007).

Modificadores de Fricção

O atrito, em uma condição de lubrificação hidrodinâmica, pode ser reduzido apenas pelo uso de óleos básicos com coeficientes menores de atrito e menores viscosidades respectivamente, altos índices de viscosidades. Numa área de baixa velocidade de deslizamento, moderado aumento de carga e baixas viscosidades, a uma dada temperatura, a lubrificação líquida pode ser facilmente modificada para uma condição mista de atrito. Nesse caso, modificadores de atrito têm sido usados para prevenir as oscilações *stick-slip* e ruídos pela redução das forças de atrito (Kenbeck e Bunemann, 2009).

Os modificadores de fricção são geralmente moléculas longas e finas com uma cadeia de hidrocarbonetos linear com pelo menos 10 átomos de carbono e um grupo polar no final (Kenbeck e Bunemann, 2009).

Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão restringem as alterações químicas que podem ser causadas às superfícies por contaminantes no óleo que as lubrifica. Os inibidores de corrosão são normalmente compostos fortemente básicos, solúveis no óleo, que reagem quimicamente com os ácidos, neutralizando-os. Os inibidores de ferrugem são inibidores de corrosão especialmente preparados para inibir a ação da água em metais ferrosos. São geralmente necessários em óleos de turbina e hidráulicos (Shell, 2006).

Aditivos para biolubrificantes

Óleos minerais são, na sua maior parte, não polares, enquanto os triglicerídeos são altamente polares. Como tais, aditivos para óleos minerais convencionais, algumas vezes tem problemas de solubilidade com óleos vegetais. Frequentemente, para utilizar pacotes de aditivos típicos, um agente de solubilização deve ser usado. Pacotes de aditivos sem metais são mais solúveis em óleos vegetais. Mesmo hoje em dia, vários fabricantes de aditivos tentam promover pacotes de aditivos marcados para óleos vegetais. Embora a maioria das companhias de aditivos tenha alto conhecimento sobre a performance química para produtos de petróleo, a *expertise* necessária para formulação de óleos vegetais é altamente especializada (Miller, 2009).

CAPÍTULO VI – CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES

VI.1 – AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES

Para um lubrificante ser classificado como ambientalmente correto, deve-se avaliar o seu ciclo de vida, do berço ao túmulo, analisando todas as suas interações com o meio ambiente, desde as matérias-primas necessárias para sua fabricação, o seu processo produtivo, transporte, uso e disposição final.

Essa avaliação considera a energia e recursos totais requeridos para fabricar um lubrificante, bem como o balanço de massa (potencial para geração de resíduos), comparado com o valor que o produto traz a sociedade. Também considera as emissões para o meio ambiente, disposição e demandas de transporte durante o tempo de vida do produto. A extensão do tempo de vida de um lubrificante antes da sua disposição é provavelmente a melhor maneira de minimizar os danos pela redução total do consumo de recursos. A extensão do tempo de vida do produto também reduz os custos de troca do óleo (Eachus, 2010).

Sustentabilidade é freqüentemente definida como a satisfação das necessidades da geração atual sem sacrificar a habilidade de satisfazer as necessidades das gerações futuras. A idéia de ecologia industrial é prover uma visão de sistema baseado em como, onde e porque, melhorias ambientais podem ser feitas para avançar em uma economia sustentável. LCA, é uma poderosa ferramenta para facilitar o entendimento e caracterização de uma gama e escopo de impactos ambientais em todos os estágios em um produto ou processo (Anastas e Lankey, 2001).

A ISO tem um padrão, 14040:2006, para avaliação do ciclo de vida de um produto, chamado, Gerenciamento Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e Estrutura (Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework). E segundo a ISO, o aumento do conhecimento da importância da proteção ambiental, e os possíveis impactos associados com os produtos, tanto os manufaturados quanto os consumidos, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos para melhor entendimento e

endereçamento desses impactos. Uma dessas técnicas que tem sido desenvolvida para essa proposta é a Avaliação do Ciclo de Vida (LCA, Life Cycle Assessment).

O LCA pode assistir em (ISO, 2006):

- Identificar oportunidades para melhorar a performance ambiental de um produto em vários pontos do seu ciclo de vida;
- Informar aos tomadores de decisão na indústria, organizações governamentais ou não-governamentais (por exemplo, para a proposta de um planejamento estratégico, definição de prioridades, desenho ou re-desenho de um produto ou processo);
- A seleção de indicadores relevantes de performance ambiental, incluindo técnicas de medição;
- Marketing (implementação de um programa de selos ambientais, fazendo uma reivindicação ambiental, ou produzindo uma declaração ambiental do produto).

Esse estudo de LCA é composto das fases de definição da meta e o escopo, a análise do inventário, a avaliação do impacto e a interpretação dos resultados. Deve ser considerado todo o ciclo de vida de um produto, desde a extração e aquisição das matérias-primas, através da energia, produção de material e fabricação, o uso e o final da vida, tratamento ou disposição final. Aspectos econômicos e sociais estão fora do escopo do LCA, e se for necessário, devem ser feitos pela utilização de outras ferramentas.

O LCA modela o ciclo de vida de um produto como seu sistema de produto, que executa uma ou mais funções definidas. A propriedade essencial de um sistema de produto é caracterizada pela sua função e não pode ser definida apenas em termos dos produtos finais. Os sistemas de produtos são subdivididos em um conjunto de unidades de processos, que são conectadas uma a outra por fluxos intermediários de produtos e/ou tratamento de resíduos, para outro sistema de produto por um fluxo de produto, e para o meio ambiente pelos fluxos de elementares (ar, água e solo) (ISO, 2006).

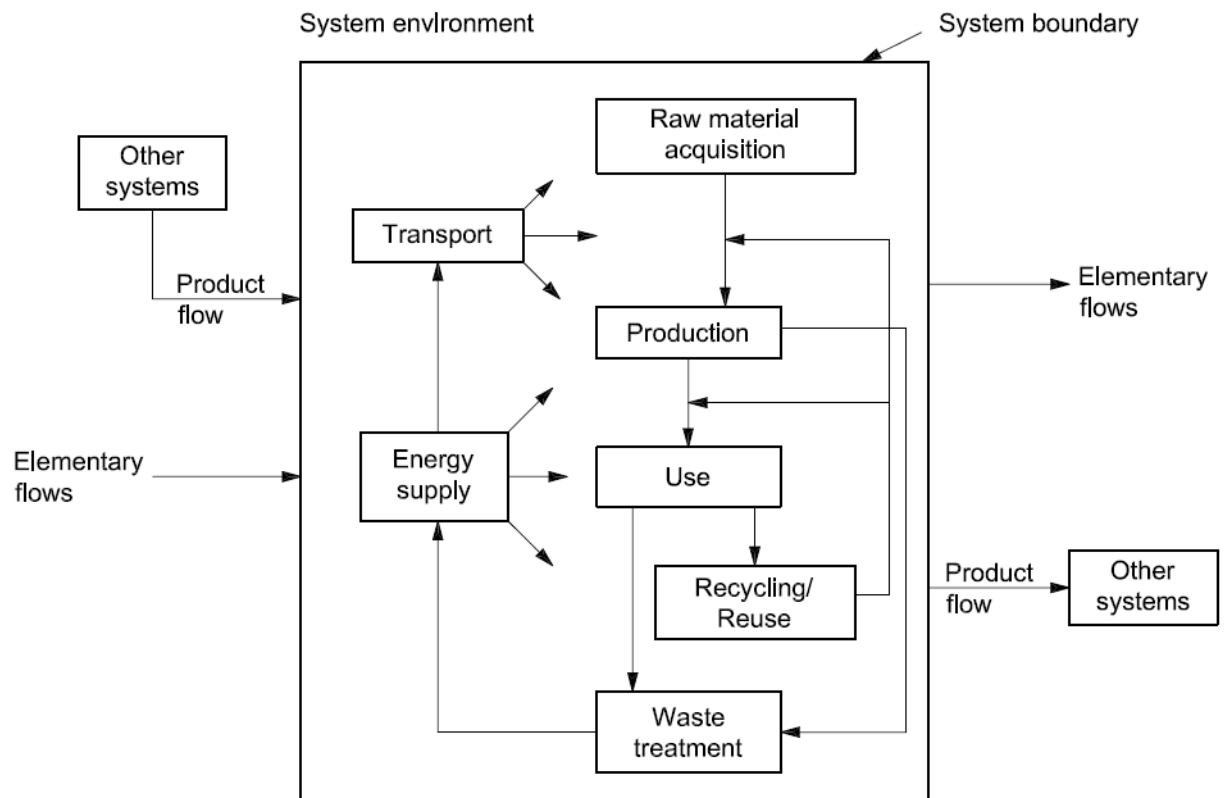


Figura VI.1 - Exemplo de um sistema de produto para um LCA. Fonte: ISO, 2006¹⁸.

Embora o uso da ferramenta para avaliação do ciclo de vida de um produto não seja novidade, ela não é comumente aplicada para lubrificantes.

Uma robusta quantificação do impacto ambiental total dos lubrificantes implica em um detalhado LCA, com um escopo cobrindo a fabricação, uso e destinação, e com os limites do sistema que englobam as atividades das industriais de petróleo, petroquímica, oleoquímica e de engenharia. Uma complicação é que os lubrificantes são tipicamente fabricados como co-produtos em uma rede integrada de produtos, baseado no refino de petróleo, refino oleoquímico ou processos químicos. Conseqüentemente, os requerimentos de alocação de recursos e os impactos ambientais aos lubrificantes dessa rede é necessariamente um tanto arbitrária (Boyde, 2002).

¹⁸ system environment = ambiente do sistema; system boundary = fronteira do sistema; other systems = outros sistemas; raw material acquisition = aquisição de matéria-prima; product flow = fluxo do produto; transport = transporte; production = produção; elementary flows = fluxos elementares; energy supply = suprimento de energia; use = uso; recycling/reuse = reciclagem/reuso; waste treatment = tratamento do resíduo

Uma vez que os diferentes tipos de lubrificantes diferem grandemente em sua performance e na quantidade requerida para uma aplicação em particular, um conhecimento detalhado da performance na aplicação é requerido em ordem a definir uma unidade apropriada funcional para comparação (Boyde, 2002).

Por causa dos lubrificantes serem usados tão largamente em vários diferentes produtos e aplicações, traçar a destinação final é muito difícil. A eventual destinação de uma larga proporção da produção total de lubrificantes não é apuradamente conhecida (Boyde, 2002).

Mesmo onde os dados estão em princípio disponíveis, eles podem ser considerados como confidenciais pelos os fabricantes de produtos ou usuários, e não são abertamente publicados. LCA publicáveis geralmente requerem a coordenação por um organismo independente para facilitar a coordenação de informações comercialmente sensíveis (Boyde, 2002).

VI.2 – ETAPAS DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES

Como não existe informação disponível sobre o ciclo de vida dos diferentes tipos de lubrificantes e para as diferentes aplicações, faremos a análise de cada fator que possa contar positiva ou negativamente na avaliação ambiental de cada tipo de lubrificante.

Para cada etapa de avaliação do ciclo de vida de um lubrificante, podemos considerar:

Aquisição de matérias-primas

A preferência, levando em consideração os aspectos ambientais, é do uso de matérias-primas de fontes renováveis, como as gorduras e óleos naturais.

Processo de fabricação dos óleos lubrificantes - Eficiência mássica e requerimentos de energia

O uso de energia estimado para produção de um óleo mineral é de 9 MJ kg⁻¹ (Levizzari e Volpi, 1999). Como o óleo mineral é parte do refino de petróleo e

durante a destilação, todas as frações são aproveitadas, pode-se dizer que a eficiência mássica do refino é de 100%. Já para os óleos vegetais, essa estimativa já é mais complicada, pois a alocação dos recursos da agricultura depende de vários fatores, como matéria-prima, origem geográfica, do quanto o processo é mecanizado, de quanto fertilizante é usado, etc.. Esse valor pode ser estimado em aproximadamente 3 MJ kg⁻¹ (Stalmans et al, 1995). No caso dos óleos sintéticos, no geral, eles têm eficiência mássica maiores de 85% e o requerimento de energia é da ordem de 35-40 MJ kg⁻¹(Rudnick e Shubkin, 1999), os óleos sintéticos são conhecidos por necessitarem de maiores quantidades de energia para sua produção do que os óleos minerais e vegetais.

No caso dos aditivos, como eles variam muito de composição e quantidade para cada tipo de aplicação e muitas vezes, para cada tipo de fabricante, os seus requerimentos de energia não serão considerados. A fabricação e composição dos aditivos nos óleos lubrificantes é geralmente informação confidencial dos fabricantes.

A formulação de lubrificantes é tipicamente uma operação de mistura líquida, como uma eficiência de energia mássica nominal de 100%. A energia requerida para aquecimento e agitação durante o processo de mistura é estimado em 3,6 MJ kg⁻¹ (Vag et al., 2000).

Distribuição e embalagem

Como os requerimentos de distribuição e de embalagem não variam com a escolha do óleo básico, essa etapa não será coberta nesse trabalho.

Uso do produto

O objetivo fundamental do lubrificante é reduzir o atrito no equipamento. Redução do atrito implica em reduzir o consumo de energia para a saída equivalente de trabalho útil, então otimizando o desempenho na redução do atrito é oferecida a possibilidade da redução do consumo total de energia e emissões associadas ao meio ambiente. A eficiência de energia pode chegar até 10% e é nessa área que existe a maior oportunidade de otimização do impacto ambiental dos lubrificantes (Boyde, 2002).

O objetivo adicional do lubrificante é redução de desgaste. Minimizando o desgaste pela lubrificação eficiente a vida do equipamento é prolongada, assim minimizando o consumo de recursos não-renováveis tais como energia fóssil e de metais requeridos para a fabricação e disposição do próprio equipamento. Desgaste dos elementos mecânicos podem também causar menos eficiência do equipamento, então redução do desgaste tem um benefício secundário em termos e redução do consumo total da energia através da vida útil do equipamento (Boyde, 2002).

Um terceiro elemento chave da medição de performance dos lubrificantes que afeta o impacto no meio ambiente é a estabilidade ou vida útil do lubrificante propriamente dito. Para aplicações onde o lubrificante é regularmente substituído, existe uma relação inversa entre a estabilidade do lubrificante e o consumo. Se um lubrificante pode ser feito para durar o dobro do tempo, apenas metade da quantidade do lubrificante será requerida, o que corresponde a redução de requerimentos de energia e materiais para a fabricação, e no impacto no meio ambiente para a disposição do lubrificante. Aumento da sofisticação da tecnologia do lubrificante já tem levado a uma redução total da demanda de volume de lubrificantes globalmente, por exemplo, através do uso de lubrificantes mais estáveis para uso automotivo oferecem intervalos de trocas mais extensos (Boyde, 2002).

Destinação Final: Reciclagem, Reuso e Disposição

Os lubrificantes no seu fim de vida útil podem ser re-refinados ou usados como combustíveis. O rastreamento da disposição final dos lubrificantes é de difícil obtenção, devido ao seu amplo uso para várias aplicações e usuários finais.

Devido a problemas de derramamento ou vazamentos, ou mesmo a disposição não adequada dos óleos lubrificantes, eles podem entrar em contato com o meio ambiente, e por isso os aspectos de biodegradabilidade e toxicidade tem que ser considerados.

VI.3 – AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DE UM BIOLUBRIFICANTE

A Shell desenvolveu uma matriz para avaliar a sustentabilidade de um biolubrificante para mostrar os impactos no meio ambiente, sociais e econômicos de

um produto. Esse trabalho compara um fluido hidráulico de origem biológica (éster sintético com conteúdo renovável parcial) com um óleo mineral convencional.

Os indicadores de sustentabilidade usados foram os seguintes, ambientais:

- Uso de energia
- Emissões de CO₂
- Outras emissões para o ar
- Impacto no suprimento de água
- Destinação ambiental e efeitos
- Uso de materiais não renováveis
- Reciclabilidade
- Quantidade de resíduo para a terra/resíduo especial
- Redução da biodiversidade
- Utilidade do co-produto

Sociais:

- Percepção de risco
- Efeito na saúde pública
- Efeito na empregabilidade
- Probabilidade de danos ao trabalhador
- Restrição da disponibilidade do produto
- Necessidade de treinamento do empregado
- Cumprimento com os requerimentos da legislação
- Benefício/conveniência do produto

Econômicos:

- Custo da mão de obra
- Custo dos materiais de entrada
- Efeito de intervenção do *stakeholder*
- Lucros do produto
- Preço do produto

- Probabilidade de redução de performance

Os resultados são apresentados na Tabela VI.1. A tabela mostra a diferença em % dos impactos gerados pelo fluido hidráulico de origem biológica quando comparado com o de origem mineral. Na maior parte das avaliações, o fluido hidráulico ambientalmente correto está na maioria das vezes com impacto positivo acima de 10%. Sua pontuação é maior do que a do óleo mineral na maioria das categorias, incluindo o menor impacto ambiental através do seu ciclo de vida. No critério do meio ambiente, ele leva vantagem devido a ter parte da sua matéria-prima de fonte renovável, a demanda de energia para produzi-lo ser menor e ser biodegradável. Em relação aos impactos sociais, vale destacar que o lubrificante ambientalmente correto é percebido pela sociedade por apresentar menores riscos. Nos impactos sociais e econômicos na fase de produção, não existe diferença entre os produtos (0%). Isso é devido aos dois lubrificantes terem processos de produção muito similares. O óleo ambientalmente correto é pior do que o mineral em termos de impactos econômicos na fase do uso (-8%), pois ele é mais caro, mas apresenta a vantagem das matérias-primas serem mais baratas (13%).

Tabela VI.1 - Tabela de decisão para o uso de um fluido hidráulico ambientalmente correto.
Fonte: Cunningham et al., 2004.

Fluído Hidráulico	Estágio do Ciclo de Vida		
	Matérias-primas	Produção	Uso (e venda)
Meio ambiente	18%	14%	23%
Social	20%	0%	12%
Econômico	13%	0%	-8%

VI.4 – EXEMPLOS DE AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DOS LUBRIFICANTES

VI.4.1 – Exemplo I - Performance

Apesar de não existir uma avaliação geral e completa sobre o ciclo de vida dos lubrificantes, existem alguns trabalhos que apresentam avaliações para casos específicos que serão apresentados a seguir.

O primeiro estudo tem uma abordagem diferente dos demais, pois enfoca a performance do lubrificante como forma de melhorar a eficiência energética. Boyde diz que os lubrificantes contribuem para o impacto ambiental de várias formas, mas eles têm uma contribuição importante e particular para fazer em relação a conservação de energia, minimização de resíduos e desenvolvimento de produtos duráveis. Verdadeiros lubrificantes verdes são aqueles que otimizam a eficiência de energia e minimizam o desgaste nos equipamentos que eles estão lubrificando e que tem a vida de serviço maximizada em ordem da redução da quantidade de lubrificante requerida. Esse trabalho apresenta três exemplos que serão apresentados resumidamente a seguir:

- O primeiro trata da redução do consumo de energia elétrica através da escolha do óleo lubrificante para compressores de refrigeração. Como os ésteres são reconhecidos por terem melhores propriedades de lubrificação que os óleos minerais, foi possível trocar o lubrificante para um poliol éster com viscosidade de 10 cSt, quando anteriormente era usado um óleo mineral com 18 cSt. Houve uma redução do consumo de energia de aproximadamente 10 %.
- O segundo exemplo trata da redução de recursos através da extensão da vida útil de um óleo hidráulico. Nesse caso, considerou-se como uma propriedade importante a biodegradabilidade já que vários usos dos óleos hidráulicos são feitos em áreas externas com o potencial de prejuízos a natureza no evento de um derrame. Um óleo vegetal apresenta alta biodegradabilidade, mas como aspecto negativo, tem baixa estabilidade termo-oxidativa. Foi mostrado que usando um poliol éster, ele apresenta 5 vezes mais estabilidade termo-oxidativa, e conseqüentemente, maior vida útil, do que um óleo mineral e mantinha o mesmo nível de biodegradabilidade de um óleo vegetal.
- O terceiro exemplo trata de aumento da eficiência do uso de combustível através da tecnologia de aditivos para óleos automotivos. Nesse exemplo é mostrado que se seguirmos a mesma linha de raciocínio dos exemplos anteriores, trocando o óleo básico, pode-se conseguir um ganho de eficiência, mas para motores de combustão, as condições de lubrificação limítrofes devem ser levadas em consideração. Sob essas condições de lubrificação, o

coeficiente de atrito é essencialmente independente da viscosidade do lubrificante e se torna dependente da natureza do contato das superfícies metálicas. Aditivos que atuam na superfície podem ser usados para modificar a química da superfície e reduzir o atrito. Com isso, existe o potencial de redução do consumo de combustíveis de aproximadamente 1%.

VI.4.2 – Exemplo II – Óleo Básico

Foi realizado um trabalho por Vag et al. da comparação do ciclo de vida de um óleo mineral, de um éster sintético e de um óleo vegetal de colza para a aplicação de um sistema hidráulico móvel para uso em florestas com perda total. As condições do sistema foram definidas para a aplicação específica em óleo para corrente e barramento de moto-serras e foram usadas informações para o desenvolvimento do LCA de situações bem particulares e algumas simplificações foram adotadas. Seguem as informações mais importantes para entender as condições da avaliação desse ciclo de vida em específico:

- A unidade usada para o consumo de óleo anual do equipamento foi escolhida como 1m^3 ;
- Não foram consideradas as possíveis perdas por vazamentos durante o uso;
- Não foram consideradas as diferenças de consumo de energia no processo de fabricação dos três tipos de óleos básicos;
- As influências dos aditivos foram excluídas;
- Foram usados os dados para cultivo, prensagem e extração do óleo de colza com base nas informações das condições de agricultura da Suíça;
- Não foram consideradas as diferenças de performance e de consumo de combustível;

Seguem abaixo os fluxos de material para os três óleos básicos:

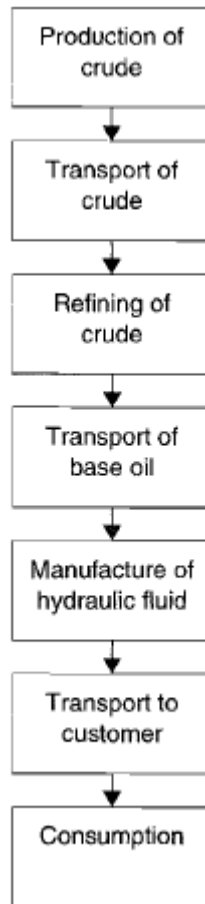


Figura VI.2 – Ciclo de Vida de um fluido hidráulico de origem mineral em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002¹⁹.

¹⁹ production of crude = produção do petróleo; transport of crude = transporte do petróleo; refining of crude = refino do petróleo; transport of base oil = transporte do óleo básico; manufacture of hydraulic fluid = fabricação do fluido hidráulico; transport to customer = transporte para o cliente; consumption = consumo

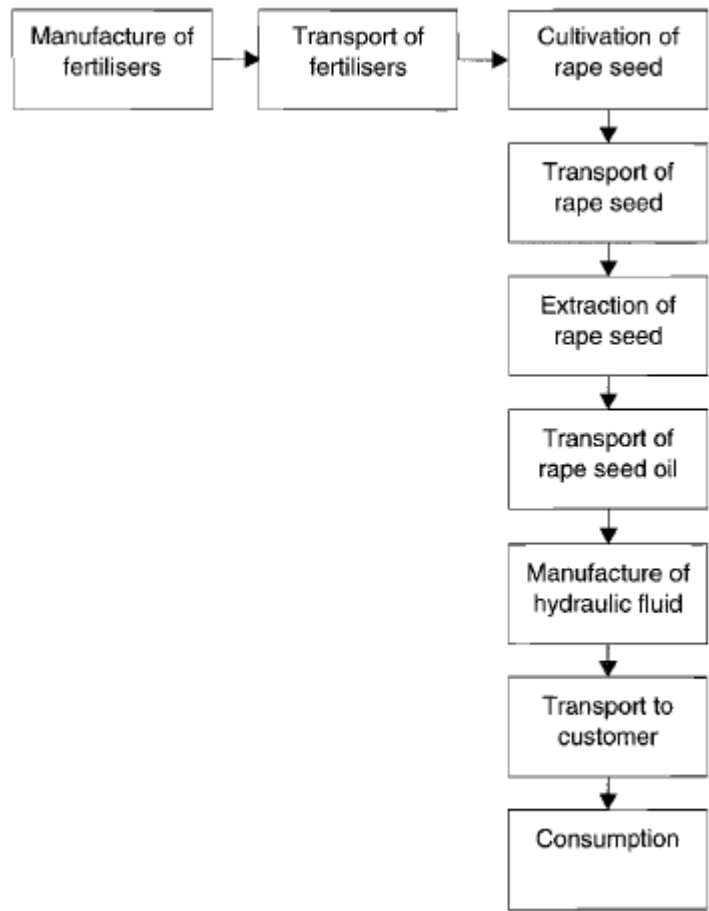


Figura VI.3 - Fluxo de Material para a produção de um fluido hidráulico de origem vegetal (óleo de colza) em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002²⁰.

²⁰ manufacture of fertilisers = fabricação dos fertilizantes; transport of fertilisers = transporte dos fertilizantes; cultivation of rape seed = cultivo da semente de colza; transporte of rape seed = transporte da semente de colza; extraction of rape seed = extração da semente de colza; transport of rape seed oil = transporte do óleo de colza; manufacture of hydraulic fluid = fabricação do fluido hidráulico; transport to customer = transporte para o cliente; consumption = consumo

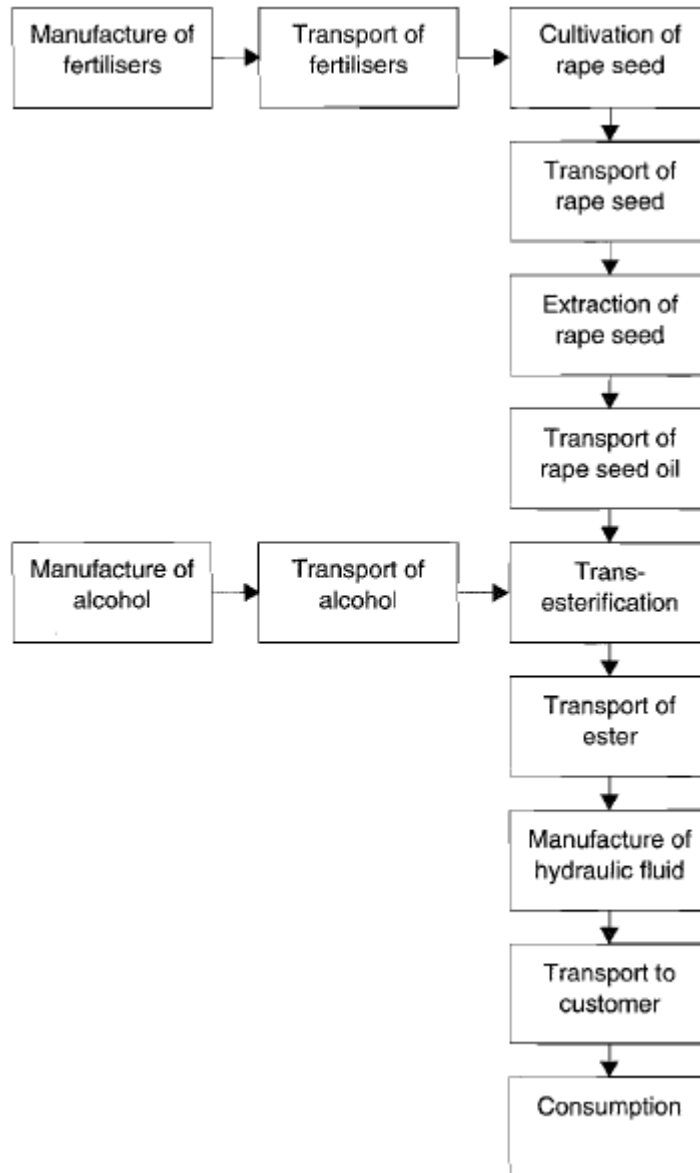


Figura VI.4 - Fluxo de Material para a produção de um fluido hidráulico de origem sintética (éster sintético) em uma aplicação de perda total. Fonte: Vag et al., 2002²¹.

A utilização dos recursos e emissões durante o processo de fabricação dos três óleos pode ser obtida na referência e o resultado da avaliação foi dado em termos de potencial para aquecimento global e potencia de acidificação.

²¹ manufacture of fertilisers = fabricação dos fertilizantes; transport of fertilisers = transporte dos fertilizantes; cultivation of rape seed = cultivo da semente de colza; transporte of rape seed = transporte da semente de colza; extraction of rape seed = extração da semente de colza; transport of rape seed oil = transporte do óleo de colza; manufacture of alcohol = fabricação do álcool; transport of alcohol = transporte do álcool = transesterification = transesterificação; transport of ester = transporte do éster; manufacture of hydraulic fluid = fabricação do fluido hidráulico; transport to customer = transporte para o cliente; consumption = consumo

Nesse trabalho, o óleo de colza mostrou o menor efeito no meio ambiente tanto em relação a acidificação, quanto para o aquecimento global. A energia usada para produzir o óleo de colza para uso em fluidos hidráulicos é menor quando comparada com os outros lubrificantes.

Seguem os gráficos com os resultados com o potencial para aquecimento global e de acidificação dos óleos básicos estudados:

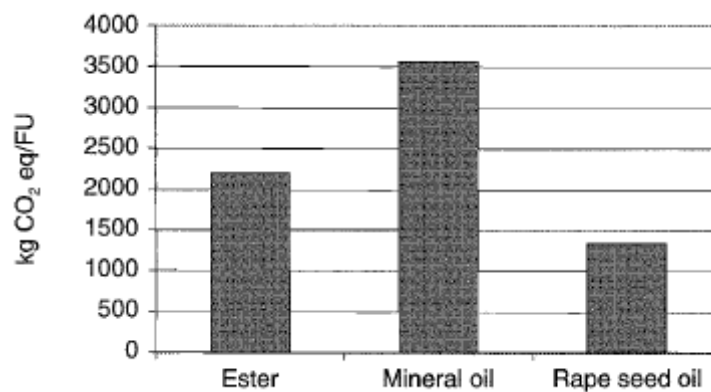


Figura VI.5 - O potencial de contribuição para o aquecimento global por base dos fluidos estudados. Fonte: Vag et al., 2002²².

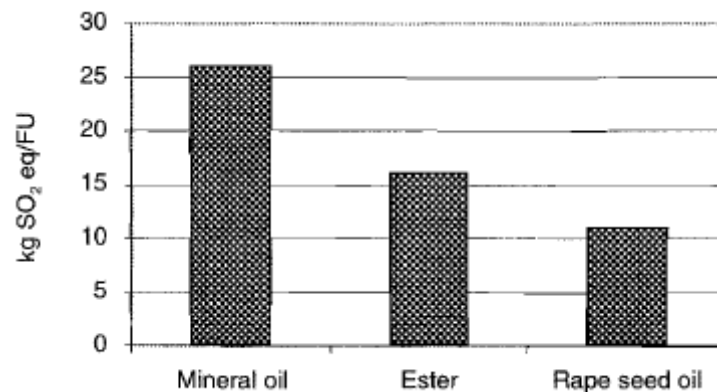


Figura VI.6 - O potencial de acidificação reportado por espécie. Fonte: Vag et al., 2002²².

O consumo de energia por unidade funcional durante a produção de um óleo mineral (45000 MJ) é maior do que para um éster sintético (22000 MJ) ou para um óleo de colza (12000 MJ).

²² ester = éster; mineral oil = óleo mineral; rape seed oil = óleo de colza

A conclusão do trabalho foi de que o óleo de colza não pode ser apontado como o melhor lubrificante para a formulação de lubrificantes ambientalmente corretos, mas mostra que na produção desse óleo, o consumo de energia, o potencial para aquecimento global e de acidificação são menores. A vida do óleo lubrificante não foi considerada, pois o estudo foi feito para uma aplicação de perda total. Para outros tipos de aplicações, por exemplo, se o consumo de óleo de colza for duas vezes maior que o éster sintético, claramente o resultado seria favorável para o éster sintético. O éster sintético usado para avaliação é produto de uma transesterificação de óleo vegetal de colza com um poliol de origem mineral, o que contribuiu negativamente para a sua pontuação na avaliação.

Outro ponto ressaltado nesse estudo é que, é sempre necessário manter o foco nos limites do sistema e suposições usadas quando dois estudos de LCA forem comparados, mas é desejável o uso desse tipo de ferramenta para melhorar a formulação dos lubrificantes para melhoria das suas propriedades em relação ao meio ambiente.

VI.4.3 – Exemplo III – Óleo Básico

Existe disponível outra avaliação do ciclo de vida do lubrificante feita por Wightman et al., para avaliação da substituição do óleo mineral por óleo de colza para a aplicação em moto serras. Esse estudo foi feito com uma combinação de LCA com CBA (análise de custo-benefício), descrevendo os impactos sociais e ambientais da substituição do óleo mineral por óleo de colza em vários produtos. Óleo para moto serras foi escolhido como exemplo, pois é uma aplicação onde a biodegradabilidade é importante já que podem ocorrer vazamentos e perdas de óleo na floresta, causando danos ambientais, além de ser uma aplicação de perda total.

Os limites do sistema e suposições podem ser verificadas nesse trabalho, mas novamente, o óleo de colza mostrou vantagens em relação ao óleo mineral em termos de potencial de aquecimento global (GWP, Global Warming Potential).

Um outro estudo encontrado para avaliação do ciclo de vida de um lubrificante foi conduzido por Miller et al., onde é comparado o uso de um óleo mineral com o uso de um óleo de soja para aplicação em laminação de alumínio. Os dados

experimentais coletados a partir de uma fábrica de produção de alumínio indicaram que uma significante menor quantidade de lubrificante a base de óleo de soja é requerida para alcançar performance igual ou superior aos óleos minerais.

VI.4.4 – Exemplo IV – Óleo Básico

A combustão dos combustíveis fósseis é um fator de controle determinando o impacto no meio ambiente de muitos produtos e processos devido a quantidade de emissões resultantes da combustão. O inventário das emissões pelo critério de poluente está diretamente relacionada a combustão de combustíveis fósseis. Em geral, produtos que tem grande consumo de combustíveis fósseis através do seu ciclo de vida irão gerar mais emissões e causar a maioria dos impactos deletérios no meio ambiente (Miller et al., 2007).

Bioprodutos são uma das exceções para essa ligação entre combustíveis fósseis e inventário de emissões. Sistemas de agricultura contam largamente com os fluxos naturais de carbono e nitrogênio para produzir biomassa. Enquanto processos de combustão são uma parte integral dos sistemas modernos de agricultura, ciclos naturais que extraem carbono e nitrogênio do ar podem contribuir enormemente para os fluxos totais dentro do sistema. Quanto mais biomassa usada dentro do um sistema que tem seqüestro de carbono net, maior é o benefício em termos de mudança do clima. Reciprocamente, como o consumo de biomassa cresce, o fluxo de nitrogênio no meio ambiente também intensifica. Nitrogênio contribui para muitos impactos nas suas formas reativas, como emissões de NO_x , N_2O e NO_3^- como fatores primários na eutroficação, acidificação, e formação de fumaça, e contribuem para a mudança no clima e impactos a saúde humana (Miller et al., 2007).

Os resultados do estudo podem ser visto na Figura VI.8:

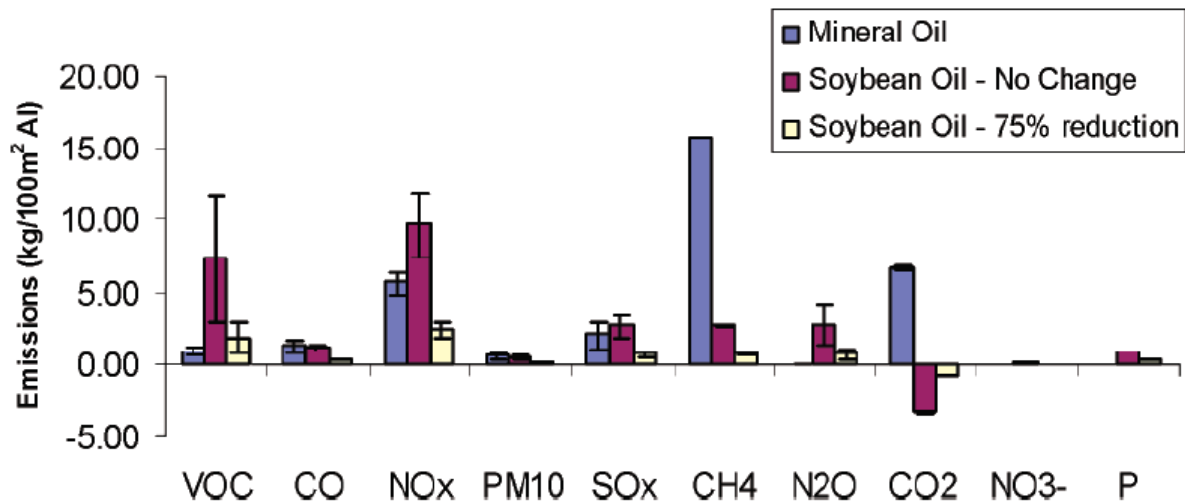


Figura VI.7 - Resultado da comparação do inventário do ciclo de vida para óleo de soja e óleo mineral, mostrando uma faixa de 10-90% de probabilidade por 100m² de produção de alumínio. Dois casos para óleo de soja são mostrados: sem mudança na performance, e bem com como esperado 75% na redução da quantidade de uso do óleo para produzir uma quantidade similar de alumínio. Todos os valores estão reportados em kg/100m² rolled alumínio, exceto as emissões de CO₂ e NO₃ que estão em Mg/100m₂. Fonte: Miller et al., 2007²³.

Independentemente da quantidade consumida, o óleo de soja exibiu benefícios significantes em relação a mudança climática e uso de combustíveis fósseis. Entretanto, impactos de eutroficação são muito maiores devido a não pontuais emissões de nutrientes.

A ferramenta do LCA é importante para o desenvolvimento de lubrificantes ambientalmente corretos, mas são necessários mais dados para que ela possa ser efetiva no auxílio do desenvolvimento futuro desses óleos.

Os estudos apresentados acima, que fazem uso da avaliação do ciclo de vida de um lubrificante comparando um óleo vegetal, um sintético e um mineral, foram feitos para aplicações onde um óleo vegetal consegue atender os requisitos de performance, nesses casos, óleos hidráulicos e fluídos de metalurgia. Mesmo sem ter informações definitivas, podemos ver que o uso de óleos vegetais e sintéticos, apresentam vantagens ambientais em relação aos óleos minerais.

²³ emissions = emissões; mineral oil = óleo mineral; soybean oil = óleo de soja; no change = sem mudança; reduction = redução

Não foram encontrados trabalhos relacionando o uso de, por exemplo, óleos minerais com outros óleos sintéticos, mas isso faz algum sentido, pois, como a ferramenta de avaliação do ciclo de vida do produto tem uma abordagem para avaliação ambiental, os outros óleo sintéticos, com exceção dos ésteres, apesar de terem várias vantagens de performance, não tem o apelo ambiental por não serem produzidos por fontes renováveis e, em geral apresentam baixa biodegradabilidade.

É importante destacar que a etapa do uso do produto tem maior potencial para otimização e conseqüente contribuição para redução total de energia e emissão de gases causadores do efeito estufa.

Os fatores mais importantes que podem auxiliar na determinação se um lubrificante é ambientalmente correto, serão explorados em detalhes nos próximos capítulos.

CAPÍTULO VII – BIODEGRADABILIDADE DOS LUBRIFICANTES

VII.1 – O QUE É BIODEGRADABILIDADE?

O conceito de biodegradação é, pelo menos superficialmente, um só. Um composto é degradado por mecanismos biológicos e então é removido do meio ambiente. A prática da biodegradabilidade é menos certa, contudo, como evidenciado pelo número e variação de testes disponíveis. A relação entre os resultados dos testes e a real persistência no meio ambiente é bem estabelecida para algumas classes de compostos, para surfactantes como um exemplo extensivamente investigado. Para a maioria dos outros materiais, entretanto, tal ligação não foi estabelecida (Betton, 2010).

A biodegradabilidade não é apenas uma propriedade ou característica de uma substância, mas também um conceito de sistema. Por exemplo, um sistema com determinadas condições determina se uma substância dentro dele é biodegradável ou não. Quando um material é liberado no meio ambiente, o seu fim depende de uma vasta gama de processos físico-químicos e a sua interação com os organismos vivos (Lubrizol, 1993).

A fim de avaliar os riscos ambientais de uma substância química em particular, informações que permitam estimar suas concentrações prováveis no meio ambiente são necessárias. Essa estimativa deve ser inicialmente baseada no conhecimento dos prováveis usos e padrões de disposição dessa substância, suas propriedades físico-químicas e as características do meio ambiente receptor. A degradação de compostos químicos no meio ambiente influencia a exposição e, então, este é um parâmetro chave para estimação dos riscos de longo prazo de efeitos adversos na biota. Taxas de degradação, ou meias-vidas, são preferencialmente determinados na simulação de testes de biodegradação conduzidos sob condições que são realísticas para o compartimento ambiental específico. Os testes de simulação têm por objetivo imitar as condições reais do ambiente, tais como, potencial redox, pH, temperatura, comunidade microbiana, concentração das substâncias de teste e da ocorrência e concentração de outros substratos. Esses são fatores importantes que

determinam a degradação ambiental de um composto orgânico em combinação com as propriedades intrínsecas do composto (OECD, 2005).

VII.2 – DEFINIÇÕES

Definições de biodegradação de acordo com a ASTM D6384:

Biodegradação – é o processo de quebra química ou transformação de uma substância causada por organismos ou suas enzimas.

Biodegradação primária – degradação de um material de teste por microorganismos resultando em uma mudança do material de teste em suas propriedades físicas ou químicas ou ambas.

Biodegradação final – degradação alcançada quando o material de teste é totalmente utilizado por microorganismos, resultando na produção de dióxido de carbono (e possivelmente metano, em caso de biodegradação anaeróbica), água, compostos inorgânicos e novos constituintes de células microbianas (biomassa ou secreção, ou ambos).

Definições de classificação de um composto de acordo com a sua biodegradabilidade de acordo com a OECD:

Testes de rápida (pronta) biodegradabilidade – testes de seleção rigorosos, conduzidos sob condições aeróbicas, na qual uma alta concentração da substância de teste (em uma faixa de 2 a 200 mg/L) é usada e a biodegradação é medida por um parâmetro não específico, como Carbono orgânico dissolvido (COD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e produção de CO₂. Esgotos domésticos, lamas ativadas ou efluentes secundários são as típicas fontes de microorganismos (inóculo) em testes de rápida biodegradabilidade. O inóculo não deve ter sido pré-adaptado para degradação da substância de teste pela prévia exposição à substância de teste ou composto químico relacionado estruturalmente. Um resultado positivo em um teste para rápida biodegradabilidade pode ser considerado como indicativo de pronta e final degradação na maioria dos ambientes. Um composto químico atingindo o nível de passar nesses testes em uma certa taxa após o término da fase

de latência, pode ser classificado como “prontamente biodegradável”. O nível para passar depende do parâmetro analítico medido.

Testes de biodegradabilidade inerente – testes aeróbicos que possuem uma alta capacidade para a degradação ocorrer, e em que a taxa ou extensão da biodegradação é medida. Esses procedimentos de testes permitem prolongada exposição da substância de teste a microorganismos e uma baixa relação da substância de teste a biomassa, o que oferece melhor chance de obter um resultado positivo comparado a testes de pronta biodegradabilidade. Alguns desses testes podem ser conduzidos usando microorganismos que foram previamente expostos a substância de teste, o que freqüentemente resulta em adaptação, levando a significantes aumentos na taxa de degradação. Uma substância que produz um resultado positivo em um teste desse tipo pode ser classificada como “inerentemente biodegradável”, que, preferencialmente, deve ser qualificado por um dos termos “com pré-adaptação” ou “sem pré-adaptação” conforme apropriado. Por causa das condições favoráveis empregadas nesses testes, rápida biodegradação no ambiente de compostos inerentemente biodegradáveis geralmente não podem ser assumidas. Testes de seleção, conduzidos sob condições atóxicas, em que uma alta concentração da substância de teste (mg/L) é usada e a biodegradação é medida por um parâmetro não específico, como carbono inorgânico total (CIT), produção de CO₂ ou produção de CH₄. Esses testes são usados para avaliação do potencial da biodegradabilidade anaeróbica em um digestor anaeróbico a uma dada concentração de microorganismos.

VII.3 – TESTES PARA AVALIAR A BIODEGRADABILIDADE

Para substâncias complexas, a biodegradação é um processo de várias etapas, e diferentes medições podem ser aplicadas para a taxa ou extensão da biodegradação. A biodegradabilidade dos lubrificantes vem geralmente sendo avaliada de acordo com dois diferentes tipos de testes, biodegradabilidade primária ou final.

Um óleo sendo degradado é transformado primeiro em intermediários carboxilatos ou hidroxilatos, tendo alta solubilidade em água, levando ao desaparecimento de qualquer mancha de óleo visível. A taxa dessas primeiras

etapas é descrita como biodegradabilidade primária. O desaparecimento de uma mancha visível não implica que a degradação foi completa. Em ordem a avaliar a persistência no meio ambiente, é necessário determinar a biodegradabilidade final. Essa é uma medida de como prontamente biodegradável o processo é completado e a substancia em teste foi completamente mineralizada, por exemplo, convertida a dióxido de carbono e água (Boyde, 2002).

Como esperado, os valores da primária biodegradabilidade são geralmente valores significativamente mais altos que os valores da biodegradabilidade final.

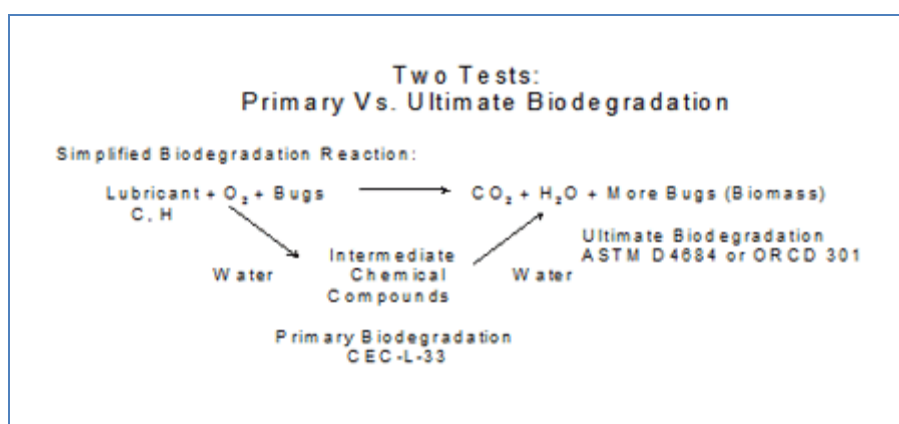


Figura VII.1 - Comparação dos testes de biodegradabilidade primária e final.
Fonte: Sullivan e Miller, 2005.

VII.3.1 – Testes da OECD

Testes para rápida biodegradabilidade devem ser concebidos de forma que o resultado positivo seja inequívoco. Dado um resultado positivo para um teste para rápida biodegradabilidade, pode ser assumido que o composto vai sofrer uma rápida e final biodegradação no meio ambiente. Em tais casos, nenhuma investigação adicional da biodegradabilidade do composto, ou dos possíveis efeitos da transformação do produto são normalmente requeridos. Entretanto, o fato do composto ser encontrado como rapidamente biodegradável não impede a preocupação sobre as taxas constantes de biodegradação e os produtos de transformação em casos de altas taxas de despejo no meio ambiente (OECD, 2005).

Os testes da OECD que podem ser usados para determinar rápida biodegradabilidade de compostos orgânicos incluem seis métodos de testagem

descritos no OECD Test Guidelines No. 301 A-F: DOC Die-Away Test (TG 301 A), CO₂ Evolution Test (TG 301 B), Modified MITI Test (I) (TG 301 C), Closed Bottle Test (TG 301 D), Modified OECD Screening Test (TG 301 E) e Manometric Respirometry Test (TG 301 F). Os seguintes níveis para passar nos testes de biodegradação, obtidos em 28 dias, podem ser considerados como evidência de rápida biodegradabilidade: 70% de remoção de COD (TG 301 A e TG 301 E); 60% de dióxido de carbono teórico (ThCO₂) (TG 301 B); 60% da demanda de oxigênio teórica (ThDO) (TG 301 C, TG 301 D e TG 301 F). Os níveis para passar nos testes têm que ser alcançados em uma janela de 10 dias dentro de um período de 28 dias de testes (OECD, 2005).

Outro teste para rápida biodegradabilidade, que representa uma alternativa para o *CO₂ Evolution Test* (TG 301 B), é o *Headspace Test (Ready Biodegradability – CO₂ in sealed vessels*; TG 310). Nesse teste, a evolução do CO₂ resultante de uma degradação aeróbica final da substância de teste é determinada pela medida do carbono inorgânico (CI) produzido em recipientes selados, e o nível para passar nesse teste é definido como 60% da máxima produção de CI teórico (ThIC) (OECD, 2005).

A duração dos testes é padronizada em 28 dias embora eles possam ser prolongados além de 28 dias da biodegradação tiver começado, mas ainda não tiver atingido o platô. Entretanto, apenas a extensão da biodegradação atingida em 28 dias deve ser usada para a avaliação de rápida biodegradabilidade, mas degradação depois de 28 dias pode ser permitida para a substância de teste ser classificada como inerentemente biodegradável (OECD, 2005).

Usando condições favoráveis, os testes para inerente biodegradabilidade têm sido designados para avaliar se um composto tem algum potencial para biodegradação sob condições aeróbicas. Os testes para biodegradabilidade inerente variam em sua capacidade de degradação, e as diferenças nas condições dos testes devem ser consideradas se os resultados são usados como indicadores de potencial biodegradação ou persistência no meio ambiente. Biodegradabilidade inerente pode ser medida por análise específica (biodegradação primária) ou por análise não específica (biodegradação final) (OECD, 2005).

Os testes que podem ser usados para determinar a biodegradabilidade inerente de compostos orgânicos incluem três métodos descritos no *OECD Test Guidelines No. 302 A-C: Modified SCAS Test (TG 302 A)*, *Zahn-Wellens/EMPA Test (TG 302 B)* e *Modified MITI Test (II) (TG 302 C)*. A capacidade de biodegradação nesses testes aumentam na ordem de TG 302 C < TG 302 B < TG 302 A (OECD, 2005).

Uma vez que a inerente biodegradabilidade pode ser considerada como uma propriedade específica de um composto, não é necessário definir limites das durações dos testes ou taxas de biodegradação. Biodegradação acima de 20% do teórico (medido como DBO, remoção de COD ou DCO) pode ser considerado como evidência de inerente biodegradabilidade primária, enquanto que, biodegradação acima de 70%, pode ser considerado como evidência de inerente biodegradabilidade final. Quando os resultados dos testes para rápida biodegradabilidade indicarem que o critério para passagem de nível forem quase atingidos, tais resultados podem ser usados para indicar inerente biodegradabilidade. Esse também é o caso quando o critério de passagem de nível é atingido completamente, mas o critério da janela de 10 dias não (OECD, 2005).

Quando os resultados indicarem que inerente biodegradabilidade final não ocorre, isso indica que a substância tem o potencial para degradação sob condições favoráveis. Quando um resultado negativo é obtido em um teste de biodegradabilidade inerente, pode ser levada a conclusão preliminar de persistência ambiental e uma avaliação de potenciais efeitos adversos da transformação do produto (OECD, 2005).

VII.3.2 – Testes da CEC

A CEC (Co-ordinating European Council for Development of Performance Tests for Lubricants and Engine Fuels) publicou um teste, *Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water* (CEC, 1993), que tem sido usado amplamente na Europa tanto por indústrias quanto por laboratórios contratados para todos os tipos de produtos de petróleo e hidrocarbonetos de baixa solubilidade (Cain, 1990; Betton, 2010). Esse método, entretanto, em uma de suas etapas utiliza Freon,

uma substância que a produção não é será mais permitida sob os termos do Protocolo de Montreal para substâncias depletoras da camada de ozônio. O tempo de vida desse teste é, então, severamente limitado (Betton, 2008). A CEC está buscando alguma substância para substituir o uso do freon.

Esse teste se aplica a maioria dos compostos orgânicos, sejam solúveis ou insolúveis em água. Ele determina a completa biodegradabilidade dos hidrocarbonetos, ou compostos similares contendo (CH₂) grupos metilênicos, medindo todas as transformações que o material de início sofre, incluindo oxidação e hidrólise. Ele mede a extensão do desaparecimento das vibrações das ligações C-H de um espectro de IR em 21 dias.

Logo, esse teste mede a biodegradabilidade primária e o seu nível para passar no teste é $\geq 80\%$ em 21 dias.

VII.3.3 – Outras Organizações

Tanto a ASTM quanto a ISO, e outras importantes organizações, possuem procedimentos para avaliar a biodegradabilidade, mas os testes são sempre referenciados aos da OECD ou CEC.

ASTM adotou o teste *OECD 301B Modified Sturm dentro do ASTM D5864 Standard Test Method for Determining Aerobic Aquatic Biodegradation of Lubricants* (originalmente publicado em 1995).

A ISO na publicação ISO 10708:1997, *Water quality -- Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds -- Determination of biochemical oxygen demand in a two-phase closed bottle test*, adotou um teste similar ao OECD 301D.

A CONCAWE veio desenvolvendo um método para medir biodegradabilidade, que é um teste padrão da OECD, mas estava classificado como draft em 2001 e agora não está mais disponível.

Dos cinco testes recomendados atualmente pela OECD para avaliar rápida biodegradação, o teste *Sturm* (301 B) é um dos mais difundidos e que ganharam

aceitação para examinar a biodegradabilidade dos produtos de petróleo. Uma versão modificada do MITI (301 C) tem também sido aplicada com sucesso. O CEC-L-33-93, tem sido usado amplamente na Europa tanto por indústrias quanto por laboratórios contratados para todos os tipos de produtos de petróleo e hidrocarbonetos de baixa solubilidade (Betton, 2008).

Os métodos mais importantes para testar a biodegradabilidade dos lubrificantes são apresentados na Tabela VII.1 (Luther, 2007):

Tabela VII.1 - Métodos mais importantes de avaliação da biodegradabilidade.
Fonte: Luther, 2007.

Teste	Descrição	Limite para rápida degradação
OECD 301B	'Modified Sturm test', degradação aeróbica, biodegradação final	≥ 60% em 28 dias
OECD 301C	'Modified MITI Test', degradação aeróbica, medição do consumo de O ₂ por componentes voláteis	≥ 60% em 28 dias
OECD 301D	'Closed Bottle Test', degradação aeróbica, preferida para produtos solúveis em água, mas possível para substâncias não solúveis na água	≥ 60% em 28 dias
OECD 301F	'Manometric Respirometry Test', para substâncias solúveis na água e não solúveis.	≥ 60% em 28 dias
OECD 302B	'Zahn-Wellens/EMPA Test', avaliação de biodegradação inerente para substâncias solúveis na água	
CEC L-33-A-93	Degradação inerente, degradação aeróbica, parte solúvel na água não é considerada, apenas para substâncias pouco solúveis. Por causa da degradação primária os valores são maiores que OECD 301 em 20%	≥ 80% em 21 dias
BODIS test, ISO 10708	Duas fases 'Closed Bottle', similar ao OECD 301D	

A partir de um ponto de vista de avaliação da persistência no meio ambiente, os protocolos de testes da OECD representam um teste extremamente restritivo em relação a uma verdadeira exposição ambiental, onde os micróbios têm a oportunidade de aclimatação no substrato. Uma modificação na versão

recentemente foi proposta, envolvendo uma pré-aclimação do inoculo microbial e um teste de longa duração, em ordem para dar uma indicação mais útil na prática da extensão da biodegração aproximada no meio ambiente (Battersby, 2000).

VII.4 – BIODEGRADABILIDADE DAS SUBSTÂNCIAS CONTIDAS NOS ÓLEOS LUBRIFICANTES

A CEC no seu teste de biodegradabilidade L-33-T-82, identificou algumas tendências:

- Óleos minerais, benzenos alquilados, PIB, PAO, PAG tem baixa biodegradabilidade: 0-40%;
- Óleos vegetais (triglicerídeos), diésteres, poliésteres, mostram boa biodegradabilidade: 60-100%. Ácidos n-alkil-monocarboxílicos são comuns na natureza e freqüentemente aparecem como produtos a partir da descarboxilação de alcanos e geralmente são facilmente degradados como ésteres. Os produtos da degradação são também mais solúveis, entretanto os efeitos no ecossistema e contaminação de águas subterrâneas não são conhecidos;
- Ésteres policarboxilatos aromáticos: 5-80%. A mesma molécula pode mostrar consistentemente ampla variação sugerindo que competentes microfloras são restritas em sua distribuição. Poliéteres mostram baixa biodegradabilidade nesses testes, mas tem a vantagem de serem miscíveis na água. Entretanto, testes baseados em consumo de oxigênio, evolução de CO₂ ou remoção de carbono orgânico podem ser mais aplicáveis. Por esses testes, poliéteres são 0-80% biodegradáveis, dependendo do peso molecular e do conteúdo de óxido de etileno/óxido de propileno. Aumento do conteúdo de óxido de etileno e diminuição do conteúdo de óxido de propileno aumenta a biodegradabilidade.
- Biodegradabilidade é retardada em particular pelo comprimento da cadeia alquil (< C4 e > C25) e pelo grau de ramificação.
- Biodegradabilidade depende da disponibilidade de nitrogênio e fósforo no meio ambiente e tamanho do inoculo (se o teste de laboratório é feito depois 21 para 28 dias). Certas culturas de bactérias podem utilizar o conteúdo dos

aditivos para suprir a necessidade de nitrogênio, enxofre e fósforo para a degradação total do óleo básico.

- Aditivos usualmente retardam a degradação em proporção a sua concentração e são eles mesmos ruins de degradar, especialmente estruturas heterocíclicas.

Segue a Tabela VII.2 com as características típicas de biodegradabilidade no teste CEC L-33-T-82 para os óleos básicos usados comumente nos lubrificantes:

Tabela VII.2 - Biodegradabilidade típica dos óleos básicos constituintes do lubrificantes
Fonte: CEC, 1993.

Tipo de óleo básico	% Biodegradabilidade
Óleos minerais	15 a 35%
Óleos brancos	25 a 45%
PAO	5 a 30%
Óleos vegetais e naturais	70 a 100%
Poliéteres	0 a 25%
PIB	0 a 25%
Ftalato e Trimetilato ésteres	5 a 80%
Poliol e diésteres	55 a 100%

Óleos minerais

Existem vários lubrificantes de bases minerais que reivindicam inerente biodegradabilidade. Inerente biodegradabilidade é definida como tendo a propensão a biodegradação, sem indicação de tempo ou grau. Esses produtos podem persistir no meio ambiente por anos, continuando a causar danos substanciais ao meio ambiente. Eles requerem extensas remediações devido a sua persistência no meio ambiente (Luther, 2007).

Pode ser visto pela Figura VII.2, a visível diferença entre biodegradabilidade inerente e prontamente biodegradável (Sullivan e Miller, 2005):

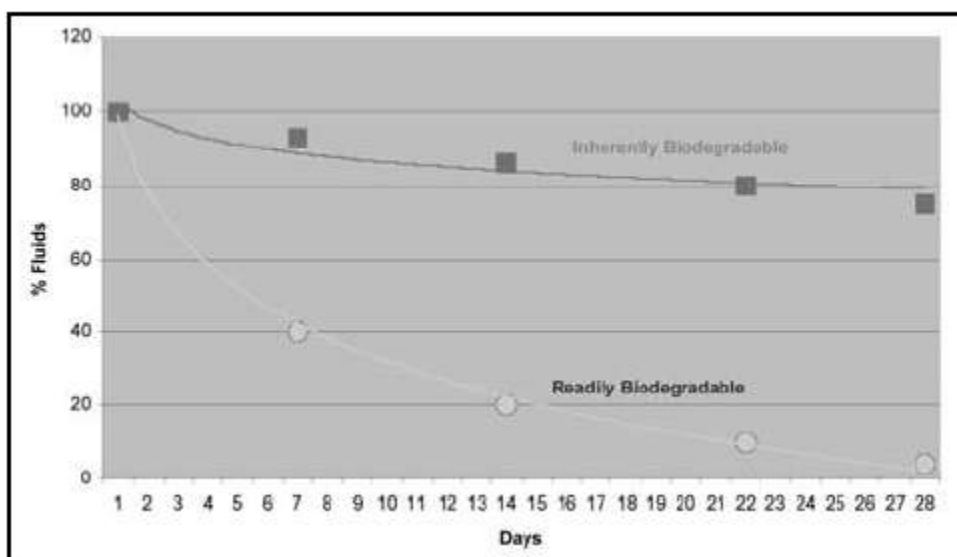


Figura VII.2 - Comparação dos tempos de biodegradabilidade pronta e inerente.
Fonte: Sullivan e Miller, 2005²⁴.

Em geral, quanto mais linear for uma molécula, então mais fácil para as bactérias fazerem uso dela para metabolizar. As várias estruturas moleculares presentes em um óleo mineral, são ramificadas e de estruturas com anéis, com apenas uma pequena porção de hidrocarbonetos lineares. Por esse razão, óleos minerais são reconhecidos por terem baixa degradabilidade. Tais matérias acabam por se degradarem completamente por fim, contudo, várias catástrofes de derrames de óleo cru tem ocorrido no Alasca e nas costas ao redor da Europa e Oriente Médio, mostrando que esse óleo não pode ser considerado biodegradável (Benyon e Cowell, 1974; Clark, 1982; Green e Trett, 1989; Pritchard e Costa, 1991).

Já os óleos minerais hidrocraqueados, devido aos tratamentos com hidrogênio, a proporção de moléculas presentes que são capazes de serem utilizadas por bactérias aumentam, conseqüentemente esses produtos tendem a exibir biodegradabilidade superior aos óleos minerais convencionais (Cain, 1990). A sua biodegradabilidade tem sido comparada com as da PAOs para mesmas viscosidades (Henderson, 2006).

²⁴ fluids = fluídos; inherently biodegradation = biodegradação inerente; readily biodegradation = pronta biodegradação; days = dias

Para os óleos minerais convencionais, para o teste de biodegradabilidade da CEC, a faixa de degradação é de 10-45%, enquanto para os óleos hidrocraqueados é de 25-80% (Johnson e Miller, 2010).

Polialfaolefinas

PAO são mais biodegradáveis que os óleos minerais, pois são mais lineares (Boyde, 2002). Elas são consideradas biodegradáveis para baixas viscosidades (Rudnick, 2006), mas PAO de altas viscosidades mudam de prontamente biodegradáveis para inerentemente biodegradáveis (Finner, 2009).

Em uma comparação das PAOs com óleos minerais de mesma viscosidade, as PAO apresentam significante maior biodegradabilidade (Rudnick, 2006), conforme Figura VII.3:

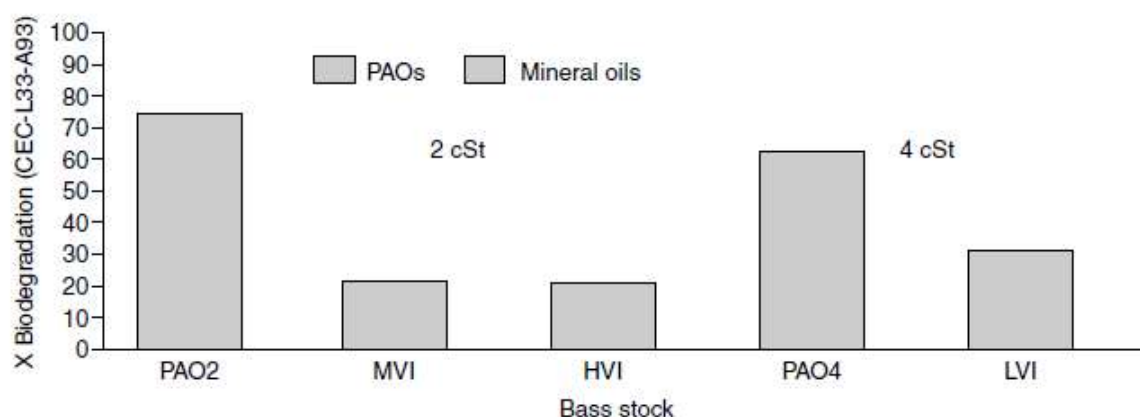


Figura VII.3 - Biodegradabilidade da PAO versus óleo mineral de mesma viscosidade: MVI, médio índice de viscosidade (óleo naftênico, conteúdo de aromáticos de 1,9%); HVI, alto índice de viscosidade (óleo parafínico, conteúdo de aromáticos de 2,6%); LVI, baixo índice de viscosidade (óleo naftênico, conteúdo de aromáticos de 12,3%). Fonte: Rudnick, 2006²⁵.

Pode ser visto na Figura VII.4, a diferença de biodegradabilidade dos diferentes graus de viscosidade das PAOs:

²⁵ biodegradation = biodegradação; mineral oils = óleos minerais; base stock = óleo básico

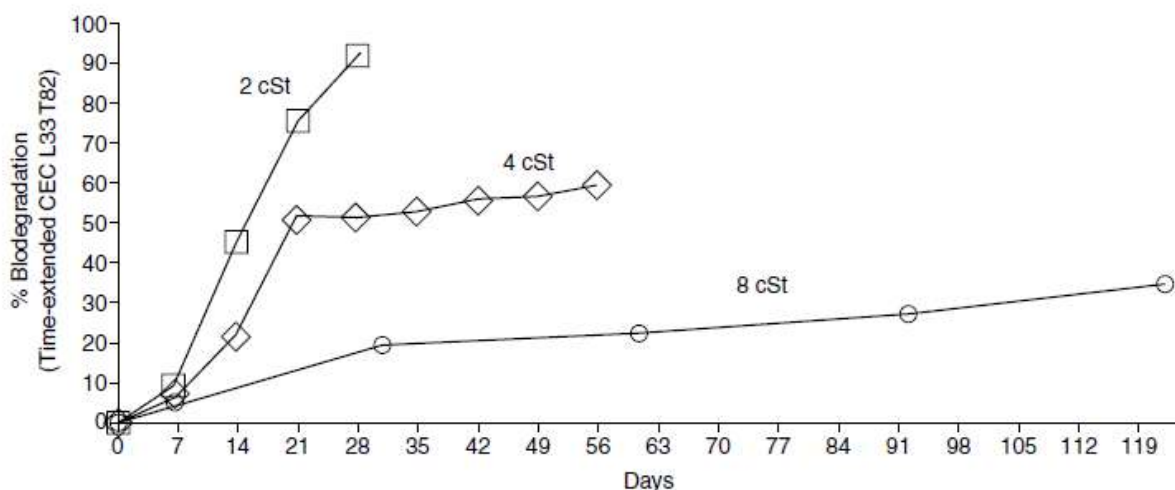


Figura VII.4 - Biodegradabilidade versus tempo para as PAOs. Fonte: Rudnick, 2006²⁶

Aromáticos alquilados

Devido a sua estrutura química, anéis aromáticos, apresentam baixa biodegradabilidade (Boyde, 2002). O resultado típico de biodegradabilidade para o teste CEC-L-33-A-93 é de 5-25% de biodegradabilidade em 21 dias (Johnson e Miller, 2010).

Polialquileno glicóis

Do ponto de vista ambiental, PAGs podem ser largamente classificados como neutros. Eles nem são perigosos para o meio ambiente e nem exibem alta biodegradabilidade. A biodegradabilidade dos PAGs é um tópico em discussão. Alguns fabricantes reivindicam biodegradabilidade enquanto outros não. Sem o uso de pré-condicionadas ou bactérias especialmente selecionadas, a degradação do PAG é, portanto, baixa (Lawford, 2006).

A biodegradabilidade depende da viscosidade, mesmo caso que as PAOs, para baixas viscosidades são classificados como prontamente biodegradáveis, enquanto para altas viscosidades, são classificados apenas como inerentemente biodegradáveis. A sua biodegradabilidade depende também do conteúdo de polipropileno e de polietileno. A biodegradabilidade típica para os polipropileno

²⁶ biodegradation = biodegradação; time-extended = tempo extendido; days = dias

glicóis é de 10-30%, enquanto que para os polietileno glicóis é de 10-70% no teste na CEC (Johnson e Miller, 2010).

Polibutenos

É menor que para as polialfaolefinas e óleos minerais de mesma viscosidade. A estrutura altamente ramificada do polímero do polibuteno é pensada de ser a responsável pela sua resistência a degradação (Higgins e Gilbert, 1978).

Ésteres

A bioquímica geral do ataque microbiano nos ésteres é bem conhecida e foi minuciosamente revisada. As principais etapas da hidrólise do éster (Macrae e Hammond, 1982), a β -oxidação da cadeia longa dos hidrocarbonetos (Wyatt, 1982) e a oxigenase atacando o núcleo aromático (Cerniglia, 1984) foram extensivamente investigadas. As principais características estruturais que retardam ou diminuem a quebra microbiana são as seguintes:

- A posição e grau de ramificação, que reduzem a β -oxidação,
- O grau em que a hidrólise do éster é inibida,
- O grau de saturação da molécula,
- O aumento do peso molecular do éster.

Os ésteres são reconhecidos por apresentarem boa biodegradabilidade, conforme pode ser visto na Tabela VII.3:

Tabela VII.3 - Biodegradabilidade os vários tipos de ésteres. Fonte: Randles, 2006.

Tipo do éster	% Biodegradabilidade CEC-L33-A-95 (21 dias)	% Biodegradabilidade OECD 301B (28 dias)
Monoésteres	70 a 100	30 a 95
Diésteres	70 a 100	10 a 80
Ftalatos	40 a 100	5 a 70
Dimeratos	20 a 80	10 a 50
Trimelitados	20 a 80	0 a 40
Polióis Lineares	80 a 100	50 a 99
Polióis Ramificados	20 a 50	5 a 40
Polióis Complexos	0 a 90	10 a 90

Para os ésteres fosfatados, a taxa de biodegradabilidade é menor, como apresentado na Tabela VII.4:

Tabela VII.4 - Resultado do teste OECD 301F para diferentes tipos de ésteres fosfatados. Fonte: Phillips et al., 2006.

Química dos fosfatos	Degradação após 28 dias (%)	Tempo para alcançar 60% de degradação (dias)
Fosfato isopropil fenil	47	42
Fosfato tetra butil fenil	62	27
Fofato trixil	29	54

Para a viscosidade ISO 46, tanto os aril e alquil ésteres são prontamente ou inerentemente biodegradáveis. Para os ésteres fosfatados, apenas o fosfato tetra butil fenil pode ser classificado como prontamente biodegradável, enquanto os outros dois, apenas como inerentemente biodegradáveis (Phillips et al., 2006).

Poliol ésteres

Os poliol ésteres são estruturalmente muito similares aos glicerídeos que naturalmente são encontrados nos organismos vivos (ácidos graxos do glicerol) (Edwards e Hassal, 1971; Cain, 1990). Como as bactérias têm desenvolvido sistemas capazes de metabolizar glicerídeos, elas estão prontamente disponíveis para fazer algum pequeno ajuste bioquímico necessário para utilizar os poliol ésteres como fonte de energia ou como matéria-prima anabólica. Em consequência, os poliol ésteres são geralmente prontamente biodegradáveis (Cain, 1990; Battersby et al., 1992).

Óleos vegetais

Os óleos vegetais, dentre todas as opções de óleos básicos para lubrificantes, são os que possuem maior biodegradabilidade. Na Tabela VII.5 seguem as informações dos resultados dos testes de biodegradabilidade para esses óleos, comparando com outros óleos básicos.

Tabela VII.5 - Biodegradabilidade dos óleos vegetais e de outros óleos básicos. Fonte: Erhan e Sharma, 2007.

Óleo básico	% Biodegradabilidade pelo	
	Método CEC	Método OECD
Óleo vegetal		
Soja	100	>70
Canola	100	>70
Girassol com alto teor de ácido oléico	100	>70
Óleos sintéticos		
TMP trioleato	90	>60
TMP trioleato (alto conteúdo oléico)	90	>60
PAO8	>50	30
Óleo mineral		
(150N)	15	5

VII.5 – IMPORTÂNCIA DA BIODEGRADABILIDADE NOS LUBRIFICANTES

Existe uma crescente preocupação em relação ao impacto ambiental e custos associados a perda de fluidos baseados em petróleo. A Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA) estima que mais de 700 milhões de galões de petróleo atingem o meio ambiente a cada ano, e mais da metade é através de disposição irresponsável e ilegal. Especialistas do setor estimam que 70% a 80% dos fluidos hidráulicos deixam os sistemas através de vazamentos, derramamentos, quebras de linhas e falha dos ajustes. A Guarda Costeira America, Agencia de Proteção Ambiental e governos locais estão aumentando o leque de responsabilidade de vazamento de lubrificantes incluindo significantes multas e custos de limpezas (Sullivan e Miller, 2005).

Acidentes como Torrey Canyon, Amoco Cadiz, Exxon Valdes and Braer levaram a uma enorme quantia de dinheiro gasto com limpeza e uma investigação científica não apenas no momento do incidente, mas também por períodos prolongados onde a recuperação do ecossistema tem sido seguida (Luther, 2007).

Em 2009, entre 33000 e 61000 toneladas de lubrificantes - aproximadamente uma vez em meia a quantidade de óleo derramada pelo Exxon Valdez - são

descarregadas a cada ano em portos e águas portuárias, apenas devido a descargas e vazamentos operacionais. Considerando todo o meio ambiente marítimo, incluindo mar aberto, águas costeiras, áreas ecologicamente sensíveis e portos, pode ser projetado mais de 244000 toneladas ao ano de vazamentos e descargas de lubrificantes (IMO, 2010).

Todos os derrames de fluidos hidráulicos são considerados eventos reportáveis. Esses eventos envolvem uma grande quantidade de custos de limpeza, procedimentos administrativos e multas punitivas que podem variar a partir de dezenas para centenas de milhares de dólares. Quando uma grande quantidade de fluidos hidráulicos biodegradáveis é derramado, ainda é considerado sob RCRA (Ato de Recuperação e Conservação dos Recursos) e tem que ser reportado como um evento. Como o conhecimento dos óleos biodegradáveis aumenta, agências estaduais e federais tornam-se mais tolerantes em relação a multas e custos de limpeza. De fato, existem vários casos de equipamentos que liberaram várias centenas de galões de fluidos hidráulicos de base vegetal em áreas ambientalmente sensíveis com nenhuma multa e mínimas despesas de limpeza. Na maioria delas, o operador foi capaz de continuar trabalhando enquanto os esforços de limpeza estavam em curso. Uma vez que os fluidos eram biodegradáveis e não tóxicos, não ocorreu nenhum efeito a longo prazo no ecossistema (Sullivan e Miller, 2005).

Indústrias e aplicações onde o contato com a água ou meio ambiente são inevitáveis podem se beneficiar do uso de lubrificantes biodegradáveis devido a redução ou minimização dos impactos negativos no meio ambiente por vazamentos e derrames não intencionais. Aplicações que utilizam lubrificantes por perda total podem também se beneficiar com o uso da biodegradabilidade dos lubrificantes. Indústrias incluindo florestas, mineração, tratamento de água, trilhos de trem, perfuração *off shore* e operações marítimas tem muita disponibilidade de aplicações para esses tipos de lubrificantes.

CAPÍTULO VIII – TOXICIDADE

VIII.1 – O QUE É TOXICIDADE?

O objetivo desse trabalho é avaliar as propriedades desejáveis para um lubrificante ambientalmente correto. No geral, a formulação dos óleos lubrificantes não contém componentes perigosos para a saúde humana. Normalmente a única recomendação é o uso de luva no caso de contato prolongado, que pode causar dermatites. A importância do conceito de toxicidade nesse trabalho é para o caso do lubrificante entrar em contato com o meio ambiente e não ser tóxico para as espécies que ali residem, então o termo mais correto seria o de ecotoxicidade.

Ecotoxicidade é descrita como os efeitos tóxicos que as substâncias químicas podem causar nos organismos no meio ambiente (Willing, 2001). O objetivo é proteger a vida nas várias áreas, especialmente na água (área aquática) e na área não aquática (área terrestre) (Luther, 2007). Existem alguns testes padronizados para avaliar a toxicidade dos lubrificantes no meio ambiente que irão avaliar a ecotoxicidade de uma substância, testando em algumas espécies que representam os diferentes níveis da cadeia alimentar (Willing, 2001).

VIII.2 – DEFINIÇÕES

Definições de acordo com a ASTM D 6384:

Ecotoxicidade - é a propensão de um material de teste produzir um comportamento adverso, efeitos bioquímicos ou psicológicos em organismos ou populações não humanas.

Ecotoxicologia aguda - a propensão do material em teste produzir comportamento adverso, efeito bioquímico ou psicológico em organismos ou populações não-humanas em um curto período de tempo, usualmente não constituindo uma porção substancial do tempo de vida.

Teste de ecotoxicologia aguda - um teste comparativo de ecotoxicologia no qual uma subpopulação representativa de organismos é exposta a diferentes taxas de

tratamento de um material e é observado por um curto período de tempo, usualmente não constituindo uma porção substancial do seu tempo de vida.

Teste de ecotoxicidade crônica - um teste comparativo de ecotoxicidade no qual uma subpopulação representativa de organismos é exposta a diferentes taxas de tratamento de um material e é observado por um período curto de tempo os quais constituem uma maior porção do seu tempo de vida.

Efeito de carga XX (ELXX) - uma estimativa estatística ou gráfica estimando a taxa de carregamento de um material de teste que é esperado causar um ou mais efeitos específicos em XX% de uma subpopulação representativa de organismos sobre condições específicas. Essa terminologia pode ser ECXX quando o material de teste não for completamente solúvel.

Taxa de inibição XX (ILXX) - uma estimativa estatística ou gráfica estimando a taxa de carregamento de um material de teste que é esperado causar uma inibição de um processo biológico (tais como crescimento ou reprodução) em XX% de uma subpopulação representativa de organismos sobre condições específicas. Essa terminologia pode ser ICXX quando o material de teste não for completamente solúvel.

Carga letal XX (LLXX) - uma estimativa estatística ou gráfica estimando a taxa de carregamento de um material de teste que é esperado ser letal a XX% de uma subpopulação representativa de organismos sobre condições específicas. Essa terminologia pode ser LCXX quando o material de teste não for completamente solúvel.

Toxicidade - a propensão de um material de teste produzir comportamento adverso, efeitos bioquímicos ou psicológicos em um organismo vivo.

Fração acomodada na água (WAF) - a porção predominantemente aquosa de uma mistura de água e um material com baixa solubilidade em água que separa em um específico período de tempo após a mistura ter sofrido um grau específico de mistura que inclui água, componentes dissolvidos, e gotas dispersas de um material com baixa solubilidade em água.

Fração solúvel em água (WSF) - a filtração ou centrifugação de uma fração acomodada na água que inclui todas as partes da WAF exceto as gotas dispersas do material pouco solúvel na água.

VIII.3 – TESTES PARA AVALIAR A TOXICIDADE

Historicamente, testes de ecotoxicidade têm se concentrado em meio ambientes aquáticos com um número de testes padronizados. Para esses testes, os organismos mais relevantes são os peixes, daphnia, algas e bactérias (Miller e Sullivan, 2005). Os testes de ecotoxicidade podem ser divididos em dois grupos: investigação dos efeitos agudos para altas concentrações de químicos durante um intervalo curto de tempo de exposição, determinando os valores de letalidade (LC_{50}) ou outros efeitos relevantes (valores de EC_{50}), onde os testes de efeito crônico ou subcrônico investigam os efeitos em longo prazo para concentrações sub-letais (Willing, 2001).

Mais tipicamente, os testes são pela toxicidade aguda (Miller e Sullivan, 2005). Se a substância é prontamente biodegradável e testes de toxicidade aguda não indicaram um aumento da ecotoxicidade, não é geralmente necessário conduzir testes crônicos mais custosos (Willing, 2001).

Os seguintes testes, especialmente nos sistemas de eco-rotulagem, são de importância (Luther, 2007):

- Toxicidade a bactérias, de acordo com a DIN 38 412-8; essa determina inibição da multiplicação celular (valores para EC_{10} e EC_{50}). Os tipos de *Pseudomonas* usados nesse teste são encontrados em água residuais e solo.
- O teste para bactérias, de acordo com OECD 209 ou ISO 8192, determina a toxicidade aguda através da inibição do consumo de oxigênio; resultados desse teste são valores de EC_{50} .
- O teste de toxicidade para algas de acordo com OECD 201 ou DIN 38 412-9 é ainda outro teste para sistemas aquáticos (medição da fluorescência da clorofila e determinação dos valores de EC_{10} e EC_{50}).
- Um dos mais importantes testes na legislação alemã relativo a área aquática é um teste em um pequeno organismo vivo chamado 'Daphnia Test' (daphnia

magna STRAUS, pulga d'água, pequeno crustáceo) de acordo com DIN 38 412-11 ou OECD 202.

- Em área aquática, toxicidade a peixes, de acordo com OECD 203 ou DIN 38 412-15, realizada no Goldorfe (*Leuciscus idus*), é de importância. Os resultados dos testes são valores de LC₀, LC₅₀ e LC₁₀₀.

VIII.4 – TOXICOLOGIA DOS ÓLEOS BÁSICOS E ADITIVOS

Não é muito fácil encontrar informações quantitativas e comparativas dos óleos básicos comumente usados nos lubrificantes em relação a toxicidade, o principal motivo é que eles, em geral, não são considerados tóxicos ou são considerados pouco tóxicos (apenas alguns ésteres fosfatados são considerados tóxicos), então o foco relacionado ao impacto ambiental em caso de contato com a água ou solo, é em relação a biodegradabilidade.

A ASTM 6064 classifica as substâncias de acordo com a toxicidade no solo e na água, de acordo com o seguinte critério, Tabela VIII.1 (Miller e Sullivan, 2005):

Tabela VIII.1 - Classificação ASTM de ecotoxicidade. Fonte: Miller e Sullivan, 2005.

Ecotoxicidade no solo	Ecotoxicidade na água	Taxa de carregamento wppm LL₅₀
Ts1	Tw1	>1000
Ts2	Tw2	1000-100
Ts3	Tw3	100-10
Ts4	Tw4	<10

As substâncias são classificadas pela sua ecotoxicidade na água e no solo, sendo o Ts1 ou Tw1 menos tóxico e o Ts4 ou Tw4 mais tóxico. wppm LL₅₀ é a taxa de carregamento na água para LL₅₀.

As substâncias são geralmente consideradas aceitáveis se a toxicidade aquática (LL₅₀) exceder 1000 ppm.

Existem alguns autores que classificam os óleos minerais como tóxicos e outros como não tóxicos. Normalmente, aqueles que classificam esses óleos como

tóxicos, são publicações relacionadas aos benefícios dos óleos vegetais. Nos livros sobre lubrificantes, a referência da toxicidade dos óleos minerais, é que eles não são tóxicos. Diante da necessidade de uma informação mais precisa, foi encontrada uma publicação da CONCAWE que classifica as substâncias derivadas de petróleo ambientalmente.

Seguem as informações relevantes sobre toxicidade de lubrificantes a base de óleos minerais (CONCAWE, 2001):

Sendo os hidrocarbonetos hidrofóbicos ou inversamente, lipofóbicos, sua solubilidade da água resulta em um alto coeficiente de partição octanol-água (ou valores de $\log K_{ow}$). O K_{ow} é importante para avaliar o potencial do lubrificante se solubilizar em água (ou em óleos) e conseqüentemente, apresentar toxicidade ao meio ambiente. Se forem relacionados os valores de $\log K_{ow}$ de hidrocarbonetos simples para toxicidade, eles mostram que a solubilidade na água decresce mais rapidamente com o aumento do K_{ow} do que a concentração, causando efeitos. Essa relação varia algum coisa sobre as espécies, mas é seguido que existe um $\log K_{ow}$ limite para hidrocarbonetos, acima os quais eles não irão exibir toxicidade aguda; esse limite é um valor de cerca de 4-5 (Abernethy, 1988 ; Donkin, 1991). Quanto maior for o valor de K_{ow} , menos solúvel o lubrificante é em água e com isso, menos tóxico.

Os critérios de classificação das substâncias como perigosas para o ambiente aquático são principalmente baseados em dados de toxicidade aguda em peixes, Daphnia e algas e qualquer perigo crônico que apresentarem (EU, 1993). No entanto, dentro da classificação do regime da UE, existem apenas o escopo limitado a avaliação diretamente de perigos crônicos. Atualmente, substâncias que não são rapidamente degradáveis e que são potencialmente bioacumuláveis ($\log K_{ow} > 3$) são consideradas apresentando um perigo crônico para o meio ambiente aquático e são classificadas como Perigosas para o Meio Ambiente. Assim, para o regime da UE, os testes para degradabilidade rápida e bioacumulação se tornam substitutos para estudos de toxicidade crônica. Esta abordagem tem sido tomada por causa da escassez dos dados de toxicidade crônica das substâncias.

A avaliação para os óleos básicos de lubrificantes minerais é a seguir:

Graxas Lubrificantes

Embora os dados sejam limitados, os valores de toxicidade nos organismos aquáticos são maiores que 1000 mg/l, existe informação insuficiente disponível sobre a variação de toxicidade dos agentes espessantes usados nas graxas para desenhar uma conclusão. Graxas podem não atingir o critério de prontamente biodegradáveis. Os hidrocarbonetos componentes das graxas tem valores para log K_{ow} variando de 4,5 a 6. **A classificação recomendada é:** Perigosa para o meio ambiente, sem símbolo definido (pelo menos dados crônicos justificam a não classificação; outras classificações podem ser aplicadas em base de dados de toxicidade aguda).

Óleos básicos altamente refinados

Estudos experimentais de toxicidade nos organismos aquáticos de óleos minerais altamente refinados mostram que os valores de toxicidade aguda são maiores que 1000 mg/l. Esses resultados estão de acordo com o previsto para toxicidade aquática baseado na sua composição de hidrocarbonetos. Resultados similares são vistos, irrespectivamente se esses óleos são testados como dispersões do produto total em água, ou como frações na água. Substâncias desse grupo não atendem o critério de prontamente biodegradáveis. Componentes de hidrocarbonetos de óleos básicos altamente refinados tem valores para log K_{ow} maiores que 6. Porém, os resultados obtidos para estudos de toxicidade crônica nesse sentido, nenhuma classificação para efeitos de longo prazo é justificada para essas substâncias. **Classificação recomendada:** Nenhuma classificação para efeitos ambientais.

Outros óleos básicos para lubrificantes (minerais)

Estudos experimentais de toxicidade nos organismos aquáticos de óleos minerais altamente refinados mostram que os valores de toxicidade aguda são maiores que 1000 mg/l. esses resultados estão de acordo com o previsto para toxicidade aquática baseado na sua composição de hidrocarbonetos. Resultados similares são vistos, irrespectivamente se esses óleos são testados como dispersões do produto total em água, ou como frações na água. Substâncias desse grupo não

atendem o critério de prontamente biodegradáveis. Componentes de hidrocarbonetos de óleos básicos altamente refinados tem valores para log Kow entre 3,9 e 6. Não são observadas taxas de carregamento em estudos de toxicidade crônicas, mostrando que tais materiais não apresentam um perigo de longo prazo para o meio ambiente. **Classificação recomendada:** Nenhuma classificação para efeitos ambientais.

A Tabela VIII.2 compara os valores típicos de toxicidade para os diferentes tipos de óleos básicos existentes nos lubrificantes:

Tabela VIII.2 - Toxicidade comparativa dos óleos básicos para lubrificantes. Fonte: Luther, 2007 (primeira coluna) e Rudnick e Bartz, 2006 (segunda coluna).

Substância	Toxicidade (1=muito baixa; 2=baixa/razoável; 3= muito alta)	Toxicidade (1=muito baixa; 2=baixa; 3=moderada; 4=alta; 5=muito alta)
Alquilados aromáticos	2	5
Óleos minerais naftênicos	2	3
Óleos minerais parafínicos	2	3
Óleos minerais hidrocraqueados	2	3
PAO	1,5	1
Poliol ésteres	1,5	3
PAG	1,5	3
Óleos vegetais	1	1
Polisobutenos		1
Ésteres fosfatados		4/5
Diésteres		3

Esses valores são de duas fontes diferentes e apesar do critério de classificação ser diferente, pode se verificar as tendências de toxicidades típicas das espécies que fazem parte dos óleos básicos para lubrificantes.

A toxicidade é dependente da disponibilidade do material e, apenas uma pequena porção do total é solúvel em água. Componentes solúveis tendem a ser os hidrocarbonetos de menores pesos moleculares; nos de maiores pesos moleculares, porém, maior é a toxicidade aguda (Coleman et al., 1984). O resultado desse

paradoxo é que os óleos minerais tem baixa toxicidade aguda para organismos aquáticos (BenKinney et al., 1991; Barbieri et al., 1993; Betton, 1994; CONCAWE, 1997).

Quase todos os ésteres sintéticos tem uma baixa solubilidade na água, por exemplo << 1 mg/l. entretanto, sua ecotoxicidade é usualmente determinada com as frações acomodadas na água (Willing, 2001).

Os ésteres sintéticos não são tóxicos (valores de LC/EC₅₀ variam de 1000 + ou – 10000 mg/l), certamente devido a sua baixa solubilidade em água. Se a ecotoxicidade de um óleo mineral é comparada com a ecotoxicidade dos ésteres sintéticos, é mostrado que o óleo mineral é ligeiramente menos favorável nas propriedades ecotoxicológicas (Willing, 2001).

Os óleos vegetais são conhecidos pela sua pronta biodegradabilidade e não toxicidade.

Óleos usados apresentam uma toxicologia mais complexa. Seus perigos são difíceis de quantificar já que óleos usados podem ter uma ampla faixa de composição, refletindo o amplo potencial das condições de serviço e possibilidades de contaminação (Boyde, 2002).

No caso dos aditivos, a sua química é uma combinação de alta tecnologia e alquimia e as empresas de aditivos gastam muito tempo, esforço e dinheiro desenvolvendo aditivos para encontrar os requerimentos para os fabricantes de equipamentos e companhias de lubrificantes. Formulações exatas tanto dos componentes individuais quanto dos pacotes de aditivos são guardadas como segredos industriais. Os fabricantes de aditivos sob a forma do Comitê Técnico de Aditivos (ATC) têm, entretanto, publicado alguma informação dos efeitos dos aditivos e do seu potencial de impacto ambiental (Linnett et al., 1996). Eles também tem comissionado pesquisa em toxicidade e biodegradabilidade dos vários componentes dos aditivos para gerar dados requeridos para a classificação e rotulagem de substâncias perigosas. Esses dados têm mostrado que os componentes dos aditivos têm em geral baixa toxicidade aquática quando estudados usando testes padrões em peixes, daphnia e algas unicelulares. Os componentes mais tóxicos, são os

aditivos anti desgaste/anti oxidante contendo zinco. Esses são normalmente presentes na formulação de óleos de motor em aproximadamente 1-2% (Betton, 2008).

Como um óleo virgem e aditivo puro raramente entram em contato com o meio ambiente, com exceção de um derrame acidental, e tendo em mente a baixa toxicidade dos aditivos como componentes do lubrificante, pode ser legitimamente argüido que a composição de um óleo não representa um perigo (Betton, 2008).

Então, desconsiderando a química dos aditivos devido a sua complexidade e baixa influência no resultado final da biodegradabilidade e toxicidade de um lubrificante, e considerando também que a grande maioria dos óleos básicos não são tóxicos para o meio ambiente, o critério mais importante para ser avaliado no caso de um eventual derrame de óleo no meio ambiente, é a biodegradabilidade, que foi avaliada no capítulo anterior.

CAPÍTULO IX – MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Um parâmetro importante para avaliar um lubrificante do ponto de vista ambiental, é a origem da sua matéria-prima. O ideal é que ela seja de fontes renováveis.

Atualmente, a grande maioria dos lubrificantes são produtos derivados do petróleo. Os óleos minerais, que são os lubrificantes mais usados atualmente, são derivados diretamente do refino do óleo cru e mesmo os lubrificantes sintéticos são fabricados a partir de matérias-primas derivadas no petróleo. Nesse caso, os únicos lubrificantes que são proveniente de fontes renováveis são os óleos vegetais e os ésteres sintéticos fabricados a partir de ácidos graxos.

Seguem as informações de conteúdo renovável para os diferentes tipos de óleos básicos:

Tabela IX.1 - Comparação da biodegradabilidade com a renovabilidade. Fonte: Randles, 2006.

Tipo do óleo básico	% OECD 301B de biodegradabilidade	% Renovabilidade
Óleo vegetal	70 a 100	100
Óleo mineral	20 a 40	0
PAO	20 a 60	0
Alquil benzene	5 a 20	0
Diésteres	40 a 80	0 a 80
Ester aromatic	5 a 70	0
Poliol ester	20 a 99	0 a 85
Éster complex	20 a 90	0 a 100
PAG	10 a 70	0

As fontes de óleo e gás não são conhecidas com certeza, mas elas são finitas e não irão durar indefinidamente. Em contraste com os combustíveis fósseis, óleos e gorduras representam fontes renováveis produzidos pelo sistema de agricultura a partir de dióxido de carbono e água com luz do sol provendo a energia necessária (Erhan e Sharma, 2007).

Devido ao tamanho do mercado de lubrificantes, mesmo uma proporção relativamente pequena, atualmente derivada de fontes renováveis, representa um grande volume de material. É estimado que os lubrificantes derivados de fontes renováveis são aproximadamente 2% do mercado Europeu (Boyde, 2002).

A produção anual de óleos e gorduras em 2004 foi de cerca de 130 milhões de toneladas e o consenso geral é que aproximadamente 80% é usado para alimentação humana, 6% para alimentação animal e 14% para a indústria olequímica (Erhan e Sharma, 2007). Esses números devem ter mudado devido ao aumento do uso de biodiesel.

A escolha do uso de biolubrificantes, está mais relacionada com os benefícios da alta biodegradabilidade do que propriamente com a escolha desses serem provenientes de fontes renováveis. O uso desses lubrificantes tem sido estimulados pelos governos e podem também ser uma alternativa para o crescente aumento do preço dos derivados de petróleo.

A próxima década será reconhecida por mais avanços no uso dos lubrificantes e graxas biodegradáveis do que em qualquer época da história. Existem pelo menos algumas maiores razões para predição otimista (Rensselar, 2010):

- Agricultores europeus e associações americanas terem começado a gastar uma quantia considerável de dinheiro na pesquisa de generos não alimentícios para reduzir o excedente das culturas.
- O governo federal tem introduzido iniciativas para promover o uso de produtos amigáveis ao meio ambiente dentro das agências federais.
- Tem havido várias outras melhorias nas tecnologias de lubrificantes biodegradáveis e melhoramento genético para o óleo da semente.
- Os agricultores americanos estão começando a se mover em direção a especialização de culturas, especificamente aumentando a cultura de especialidade para usuários finais específicos. Essas culturas especializadas freqüentemente trazem maiores ganhos financeiros.
- O desenvolvimento de melhores e naturalmente mais estáveis sementes está reduzindo os preços de alguns desses lubrificantes.

A produção anual de óleo mineral é de 3,5 bilhões de toneladas que é quase 30 vezes a de óleo e gorduras, sendo a maior parte dos óleos e gorduras ainda destinada para fins de alimentação. Por exemplo, biodiesel nunca poderá substituir a demanda para combustíveis fósseis (Dumelin, 2005).

Um dos fatores limitantes dos biolubrificantes é a produção em larga escala.

Isso é onde as coisas ficam um pouco complicadas para os biolubrificantes, como aqueles feitos por óleos de canola, milho e soja. Embora existam alguns desacordos sobre isso, alguns especialistas dizem que na verdade não existe terra arável suficiente nos EUA para permitir que o mercado de lubrificantes produza soja suficiente para satisfazer o mercado atual para lubrificantes e bicompostíveis (Boyde, 2002). Especialistas calculam que para atender a demanda dos EUA sozinha, a soja deveria ter um crescimento de 216 milhões de acres de terra. Agora, existem apenas 470 milhões de acres de terra arável (Ing, 2009).

Um acre de terra é capaz apenas de produzir 446 litros de óleo de soja por ano, suficiente para lubrificar uma peça de um equipamento pesado Caterpillar por cerca de 6 meses. Embora os EUA seja o maior produtor de óleo de soja no mundo, eles produzem apenas 8,5 milhões de toneladas métricas, que não é suficiente para substituir a 10,2 milhões de toneladas métricas de lubrificantes minerais consumidos anualmente (Ing, 2009).

Então, a conclusão é que os lubrificantes provenientes de fontes renováveis, não podem substituir por completo, aqueles derivados do petróleo.

Não pode-se dizer também que pelo fato de que os biolubrificantes serem provenientes de fontes renováveis, eles são sustentáveis, pois o conceito de sustentabilidade envolve também aspectos econômicos e sociais que não serão cobertos nesse trabalho.

Em várias fontes consultadas, existe o debate de o quanto o crescimento do uso da terra para produção de biolubrificantes pode impactar a produção e o conseqüentemente aumento de preço dos alimentos.

Dentre os benefícios para o crescimento da economia pelo amplo uso de materiais de renováveis são incluídos (Vannozzi, 2006):

- Fortalecimento da posição competitiva da indústria através do desenvolvimento e licenciamento (para países em desenvolvimento) para desenvolvimento de tecnologias para produção, processamento e uso das culturas;
- Estimulação do aumento do uso de tecnologias avançadas para melhorar a eficiência da produção de culturas e adaptação das plantas para atender as necessidades da indústria, como exemplo, melhoria de rotas para biosintéticos;
- Criação de empregos seguros na agricultura bem como nessas novas indústrias, especialmente em comunidades rurais;
- Utilização de terra para a produção não-alimentícia, abrindo novos mercados, poderia fazer uso eficiente das terras excedentes para produção de alimentos. A área atual disponível na Europa é de 6 milhões de hectares e isso pode ser dobrado dentro de 10 anos.

O melhor uso das fontes renováveis, é que se elas são para fazer significativa contribuição, isso deve ser em forma de matéria-prima para lubrificantes sintéticos de alta performance. No momento, lubrificantes sintéticos tendo performance otimizada não podem ser fabricados a partir de fontes renováveis sozinhas. Compostos petroquímicos, tais como neopentil poliol, são também componentes essenciais. Embora esses componentes poderiam em princípio ser derivados de biomassa, atualmente isso não é economicamente viável. Assim, no médio prazo eles irão continuar a terem um papel importante para os componentes derivados petroquimicamente nos lubrificantes (Boyde, 2002).

Maior flexibilidade de utilização é alcançada através da hidrólise de óleos vegetais e gorduras para produzir os ácidos graxos constituintes como matéria-prima para futura síntese química. Uma grande variedade de fontes naturais, incluindo gorduras sólidas e materiais de baixa qualidade ou mesmo de descarte podem ser convertidos através de processamento químico controlado em ácidos graxos puros de qualidade consistente. Ácidos graxos de tamanho de cadeia apropriados e grau

de insaturação podem então ser usados na fabricação de lubrificantes sintéticos (Boyde, 2002).

CAPÍTULO X – PERFORMANCE

É durante o uso do lubrificante que existe uma enorme possibilidade de obtenção de benefícios ambientais, seja pela redução do consumo energético ou pela proteção dos equipamentos que estão sendo lubrificados, ou seja, pela extensão do tempo de vida do lubrificante pela utilização de lubrificantes de alta performance ou pelo cuidado durante o uso na aplicação.

Os benefícios da performance do lubrificante podem ser classificados nessas três categorias:

1.	Proteção	<ul style="list-style-type: none">• Vida útil dos ativos / retorno sobre o capital;• Menos avarias.
2.	Vida útil do óleo	<ul style="list-style-type: none">• Menos manutenção;• Aumento da produtividade.
3.	Eficiência do Sistema	<ul style="list-style-type: none">• Manter o desempenho;• Eficiência de energia.

Figura X.1- Benefícios oferecidos pelos lubrificantes. Fonte: Shell, 2011.

A performance de um lubrificante irá determinar a sua eficiência de lubrificação ao longo do tempo em um equipamento (Mang, 2007). Como não existe um lubrificante perfeito que reduza o atrito a zero e que permaneça no equipamento com as mesmas propriedades por um tempo infinito, então se deve selecionar o melhor lubrificante que atenda a uma determinada aplicação. O conhecimento da aplicação e das condições operacionais e ambientais que o lubrificante irá trabalhar são essenciais para determinar sua performance.

Diferentes aplicações requerem diferentes propriedades dos lubrificantes (Luther, 2007). Não será entrado no detalhamento de cada aplicação, pois elas variam muito entre si e dependem do design do equipamentos e das condições operacionais, mas é importante ter em mente que algumas características poderão

ser essenciais para uma aplicação e para outras não serem importantes ou mesmo indesejáveis.

Um longo ciclo de vida não apenas contribui para menor desperdício de líquidos, mas existem outros benefícios: ganhos no custo já que a mão de obra pode ser usada mais efetivamente em outro lugar, e menos desligamentos das máquinas por causa de trocas de óleo. Esses custos adicionais podem somar pelo menos 5 vezes o preço do óleo sozinho. Em adição, não tendo que drenar o óleo velho, movê-lo para disposição e trazer óleo novo, também significa menos chances de derramamento (Brown, 2005).

A performance de um lubrificante requer a presença de aditivos químicos para permitir que eles trabalhem efetivamente. Um típico lubrificante consiste de uma base fluida a qual dissolve um número diferente de químicos, cada um desempenhando uma função única. Os aditivos químicos são geralmente mais caros que os óleos básicos, então a partir de um ponto de vista de negócio é importante formular o lubrificante com aditivos suficientes para alcançar a performance desejável, mas não em excesso. Ambientalmente, o princípio do menos é mais aplica-se (Betton, 2008) O enfoque da performance será no óleo básico, já que a química dos aditivos é muito complexa e não tão conhecida.

De maneira geral, sabemos que os lubrificantes sintéticos tem performance superior aos óleos minerais, mas é de interesse, claro, comparar a performance dentro dos lubrificantes sintéticos. Por causa desses óleos serem principalmente nichos de produtos para aplicações muito específicas e seus custos serem muito diferentes, existe alguma relutância em publicar uma comparação generalizada. Um ranking geral relacionado a performance, entretanto, nunca foi tentado (Lingg, 2004). Então, serão exploradas as propriedades mais importantes de um lubrificante e comparados, dentro do possível, os diferentes tipos de óleos básicos.

X.1 – REDUÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO

O objetivo fundamental do lubrificante é reduzir o atrito no equipamento. Redução do atrito implica em reduzir o consumo de energia para uma saída equivalente de trabalho útil, então, otimizando o desempenho pela redução do atrito,

é oferecida a possibilidade da redução do consumo total de energia e emissões associadas ao meio ambiente (Boyde, 2002).

Uma barreira para introdução de óleos sintéticos e vegetais é o custo superior quando comparado aos óleos minerais, porém sabemos que esses óleos podem oferecer economia de energia pela sua superior lubricidade e como pode ser visto na Figura X.2, para equipamentos rotativos, os custos relacionados a energia são muito superiores aos outros custos associados (Culbertson, 2001):



Figura X.2 - Custos associados aos equipamentos rotativos. Fonte: Culbertson, 2001²⁷.

Para muitas indústrias, o custo de energia excede de longe o custo de manutenção, reparo de máquinas e mesmo tempo de inatividade. Uma pequena porcentagem de redução no consumo de energia pode traduzir em grandes retornos (Fitch, 2002a).

A redução do consumo de energia irá também reduzir calor e resíduos de desgaste, então, menos estresse é imposto aos aditivos e óleos básicos. O resultado será uma estabilidade térmica e oxidativa mais prolongada, e por sua vez, maiores intervalos de troca, menor consumo e os custos auxiliares associados com as trocas de óleo (tanto quanto 40 vezes o custo do lubrificante propriamente dito) (Fitch, 2002a).

²⁷ energy cost = custo de energia; maintenance cost = custo de manutenção; lubricant cost = custo de lubrificação

Redução da demanda de combustíveis fósseis significa ar mais limpo, redução nas emissões de gases de efeito estufa e meio ambiente mais saudável. Quando combustível não é queimado, não há desperdício de fluxo e o risco de poluentes a partir de emissões tais como óxido de nitrogênio, sulfatos, CO₂ e hidrocarbonetos não queimados é reduzido proporcionalmente (Fitch, 2002a).

Para indústrias, energia é o maior custo, e não deve ser esquecido que essa é uma das principais fontes de gases de efeito estufa – CO₂ – com efeitos prejudiciais no clima mundial. Na América do Norte, por exemplo, a geração de um megawatt-hora de energia causa a emissão de aproximadamente 602 kg de CO₂ em média, dependendo da fonte de energia utilizada (fóssil, nuclear e renovável). Várias regulamentações nacionais e internacionais tem como objetivo a redução de CO₂. Em adição, uma série de medidas simples podem ser tomadas para uma eficiente redução do consumo de energia. Uma desses elementos é o uso de lubrificantes especializados (Jaster, 2010).

Existem vários exemplos nas diversas literaturas consultadas de redução do consumo de energia pelo uso de lubrificantes especializados que mostram que a redução pode ser de até 5%, chegando às vezes a 10%.

A alta lubricidade dos biolubrificantes resulta em ganhos energéticos de (Cliff, 2007):

- Óleos hidráulicos – 1 – 3% de redução de energia
- Compressores – 2 – 7% de redução de energia
- Engrenagens do tipo rosca sem fim – 15 – 30% de redução de energia
- Engrenagens de dentes retos – 1 – 5% de redução de energia

Para avaliar um lubrificante em relação a economia de energia, as seguintes características devem ser levadas em consideração (Fitch, 2002a):

- Viscosidade -Quando se trata de economia de energia, a viscosidade pode ser tanto com inibidor quanto um facilitador. Alta viscosidade causa perda de energia pelo atrito interno do óleo e produção de calor. Em adição a perda de energia, esse aumento de calor pode quebrar mais rapidamente o óleo e seus

aditivos. Viscosidade abaixo do requerido causa falha da formação do filme lubrificante, causando contato metal-metal e conseqüentemente desgaste e geração de calor. Como a viscosidade varia com a temperatura, uma correta seleção da viscosidade ótima para a faixa de temperatura de operação do equipamento e um alto índice de viscosidade são essenciais para economia de energia.

- Propriedades não-Newtonianas – Flúidos que exibem uma variação de viscosidade dependente do cisalhamento são conhecidos por reduzirem o consumo de energia em muitos equipamentos.
- Coeficiente Pressão-Viscosidade - O papel do coeficiente de pressão-viscosidade no consumo de energia não é bem definido na literatura. Contudo, é amplamente entendido que muitos óleos básicos exibem um forte aumento na viscosidade quando as pressões aumentam; uma qualidade necessária para o lubrificante em alcançar efetiva lubrificação elastohidrodinâmica. Enquanto alto coeficiente PV pode ser importante em reduzir desgaste pelo contato, em alguns casos, essa propriedade pode contribuir para menor economia de combustível. A alta viscosidade induzida pela alta pressão em zonas de atrito de deslizamento e em sistemas hidráulicos poderia resultar em excedente alto arraste viscoso levando a perda de energia. Alguns óleos, tais como os óleos minerais e PAOs, tem alto coeficiente PV do que os outros, tais como ésteres sintéticos e flúidos a base de água.
- Módulo de compressão - Quanto mais compressível um lubrificante é, maior o potencial para perdas de energia e geração de calor. Isso é especialmente verdade em sistemas hidráulicos e de circulação de óleo.
- Propriedades de lubrificação limítrofe – Muitos lubrificantes podem ganhar considerável força no filme sob condições de lubrificação limítrofe e mista a partir do óleo básico, sem precisar de aditivos. Um éster fosfatado sintético é um exemplo de um flúido com lubricidade intrínseca. Podemos incluir também os ácidos graxos como agentes modificadores de fricção, anti desgaste e de extrema pressão.

X.2 – PROTEÇÃO DO EQUIPAMENTO

Um programa de lubrificação é um aspecto crítico para o gerenciamento da saúde dos equipamentos. Lubrificação provê baixa fricção e permite vida longa ao equipamento (Garvey, 2003). A lubrificação (e a qualidade do lubrificante utilizado) influencia diretamente a vida dos equipamentos, custos de manutenção e confiabilidade.

A Figura X.3 mostra a divisão de custos de manutenção de uma planta industrial. A área hachurada é o potencialmente de redução quando se utiliza um programa de lubrificação eficiente.

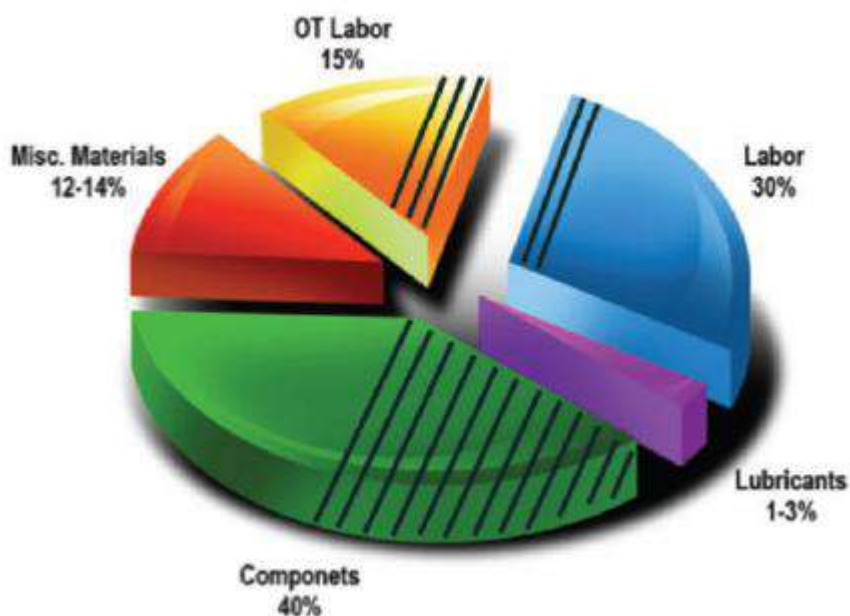


Figura X.3 - Potencial de redução dos custos de manutenção devido a boas práticas de lubrificação. Fonte: Johnson, 2010²⁸.

A maioria das referências sobre lubrificantes ambientalmente corretos é em relação a biodegradabilidade e toxicidade e um excelente exemplo é de um óleo automotivo. Motores modernos não são capazes de existir com lubrificantes baseados em óleo de mamona que eram adequados para os motores da década de 20, embora esse óleo provavelmente possua os requisitos acima. O que é fácil de

²⁸ OT labor = hora extra; labor = mão de obra; misc. materials = materiais em geral; components = componentes; lubricants = lubrificantes

ignorar são os benefícios substanciais na eficiência do combustível e redução de emissões que foram atingidas com os motores modernos. Se um óleo antiquado for usado em um motor moderno, o motor poderia ser destruído em poucos milhares de quilômetros e o custo ambiental de substituição desse motor em termos de energia, emissões na fundição, etc., a partir da planta de produção superam de longe qualquer benefício de usar um óleo antiquado (Betton, 2008).

A minimização do desgaste pela lubrificação eficiente prolonga a vida útil do equipamento, assim, minimizando o consumo de recursos não-renováveis tais como energia fóssil e metais requeridos para a fabricação e disposição dos equipamentos propriamente ditos. Desgaste dos elementos mecânicos pode também causar operação menos eficiente do equipamento, então a redução de desgaste leva a um segundo benefício em termos de redução do consumo de energia através da vida de operação do equipamento (Boyde, 2002).

X.3 – EXTENSÃO DO TEMPO DE VIDA DO LUBRIFICANTE

Os lubrificantes para serem produzidos demandam de matéria-prima e energia como foi apresentado anteriormente. O ideal seria que eles pudessem ser usados para sempre, porém, mesmo o melhor dos lubrificantes tem que ser substituído. Cada aplicação demanda propriedades diferentes dos lubrificantes, então uma seleção apropriada do fluido e utilização de lubrificantes de alta performance significam uma vida mais longa para o fluido.

A utilização de um óleo que permaneça mais tempo no equipamento, pode ser visto com um benefício ambiental, visto que é feita a economia de materiais e energia para produção do mesmo, além de menor quantidade de fluido descartada.

Para aplicações onde o lubrificante é regularmente substituído, existe uma relação inversa entre a estabilidade do lubrificante e seu consumo. Se um lubrificante pode ser feito para durar pelo menos o dobro, apenas metade do lubrificante será requerido e isso corresponde a redução de materiais e energia para a produção do lubrificante e o impacto ambiental para a disposição do lubrificante (Boyde, 2002).

O impacto da melhoria da performance dos lubrificantes pode ser visto nos tempos dos intervalos de troca de óleo nos veículos atualmente. Na década de 70 um intervalo típico de troca seria em 5000 km, atualmente a norma é de 15000 km com muitos fabricantes oferecendo 20000 km e alguns recomendando 50000 km. (Fox, 2006). O aumento da sofisticação da tecnologia já tem levado a uma redução total no volume da demanda dos lubrificantes globalmente, por exemplo, através do uso de óleos lubrificantes para motores automotivos mais estáveis que oferecem a extensão do tempo de troca. A demanda de lubrificantes durante o período de 1989-1999 diminuiu aproximadamente 5% apesar do aumento no mundo de combustíveis de 48,5% sobre o mesmo período (Fuchs, 2000).

Cada um dos óleos básicos apresentados anteriormente, possui características próprias que irão determinar a sua performance final. Segue na Tabela X.1 as características mais importantes classificadas por óleo básico:

Tabela X.1 - Tabela comparativa da performance dos diferentes tipos de óleos básicos. Fonte: Rudnick e Bartz 2006.

	Óleos minerais Gp. I e II	Óleos minerais Gp. III	Polibutenos	PAOs	Alquilados Aromáticos	PAGs	Diésteres	Poliol Ésteres	Ésteres fosfatados	Óleos vegetais	Óleos vegetais de alto conteúdo oléico
Índice de Viscosidade	Moderado	Moderado	Ruim	Muito Boa	Moderado	Muito Boa	Muito Boa	Muito Boa	Ruim	Muito Boa	Muito Boa
Ponto de fluidez	Ruim	Ruim	Moderado	Excelente	Boa	Boa	Excelente	Excelente	Moderado	Boa	Boa
Estabilidade a oxidação	Moderado	Moderado	Moderado	Muito Boa	Moderado	Boa	Muito Boa	Muito Boa	Muito Boa	Ruim	Boa
Estabilidade térmica	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado	Boa	Boa	Boa	Muito Boa	Moderado	Boa
Volatilidade	Moderado	Moderado	Moderado	Muito Boa	Boa	Boa	Excelente	Excelente	Muito Boa	Excelente	Excelente
Inflamabilidade	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Moderado	Moderado	Moderado	Muito Boa	Ruim	Ruim
Estabilidade hidrolítica	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Boa	Moderado	Boa	Moderado	Ruim	Ruim
Proteção a corrosão	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Boa	Moderado	Moderado	Moderado	Excelente	Excelente
Compatibilidade de com selos	Boa	Boa	Boa	Muito Boa	Boa	Boa	Moderado	Moderado	Ruim	Moderado	Moderado
Miscibilidade com óleos minerais	-	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Ruim	Muito Boa	Muito Boa	Moderado	Excelente	Excelente
Solubilidade de aditivos	Excelente	Muito Boa	Excelente	Muito Boa	Excelente	Moderado	Muito Boa	Muito Boa	Excelente	Boa	Boa
Lubrificidade	Boa	Moderada	Boa	Boa	Boa	Muito Boa	Muito Boa	Muito Boa	Excelente	Excelente	Excelente
Toxicidade	Boa	Boa	Excelente	Excelente	Ruim	Boa	Boa	Boa	Moderada	Excelente	Excelente
Biodegradabilidade	Moderado	Moderado	Ruim	Ruim	Ruim	Muito Boa	Muito Boa	Muito Boa	Muito Boa	Excelente	Excelente
Preço comparado com os óleos minerais	-	1,5	3-5	3-5	3-5	6-10	4-10	4-10	5-10	2-3	2-3

Pode ser observado na Tabela X.1 que independente da aplicação, os óleos minerais não parecem ser a melhor alternativa do ponto de vista ambiental.

X.4 – MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE

Para entender os benefícios dos diferentes lubrificantes, é importante saber quais são os mecanismos de degradação que levam ao fim da vida útil do óleo, pois mesmo o melhor dos lubrificantes, uma hora irá degradar, então entender como isso ocorre é fundamento para tentar minimizar o quanto possível esse processo.

Os processos de degradação do lubrificante são:

Oxidação

Uma das formas mais comuns de degradação do óleo básico é a oxidação. Isso ocorre quando o oxigênio reage com o óleo básico do lubrificante e então, algumas moléculas de hidrocarbonetos se transformam em ácidos e lamas, que afetam a performance do óleo. Algumas moléculas são melhores equipadas que outras para resistir a oxidação. Portanto, alguns óleos básicos têm melhor estabilidade a oxidação do que outros. Oxigênio é um componente necessário para a oxidação, conseqüentemente o grau do qual o lubrificante é aerado afeta a taxa de oxidação. A presença de água e metais reativos, como ferro e cobre, também influenciam a taxa de oxidação. Aditivos anti-oxidantes se sacrificam para proteger o óleo básico da oxidação (Troyer, 2007).

Degradação térmica

Falha térmica ocorre quando o óleo entra em contato com superfícies quentes dentro do equipamento, tais como áreas de combustão ou exaustão, ou quando entram em contato com bolhas comprimidas, tais como em sistemas hidráulicos. Falha térmica resulta em perda de hidrogênio levando a partículas ricas em carbono para trás na forma de lamas e depósitos. Falha térmica não produz ácidos, entretanto produz depósitos que afetam as propriedades de performance do óleo. Em alguns casos, a cadeia de hidrocarbonetos quebra em pequenos pedaços, reduzindo o peso molecular e a viscosidade resultante das moléculas (Troyer, 2007).

Hidrólise

A hidrólise é a reação direta do óleo básico misturado com água, que modifica permanentemente a estrutura molecular do óleo básico. A reação ocorre entre um éster oxigenado e uma cetona com o grupo hidroxila da água. Essa reação faz com que o lubrificante usado e a água cada vez mais tenham afinidade e faz com que a separação da água seja cada vez mais difícil (Sander, 2009).

Depleção de aditivos

Através do tempo, aditivos começam a se esgotar e o lubrificante precisa de uma intervenção para restabelecer as suas características iniciais. Isso pode ocorrer na forma de uma troca de óleo, na troca parcial da carga ou recuperação do lubrificante, onde o lubrificante é restaurado para condições próximas as iniciais. A taxa da qual ocorre a depleção dos aditivos depende do tipo do aditivo, bem como das condições ambientais, particularmente temperatura e presença de água. Numerosos mecanismos de depleção dos aditivos influenciam em vários graus esse processo (Troyer, 2007).

O uso do lubrificante mais adequado e de melhor performance para a aplicação requerida, irá implicar em melhor desempenho e vida útil mais longa do fluído.

A grande barreira para a ampliação do uso dos óleos vegetais é que mesmo o fluído de melhor performance tem limitações de operação em termos de temperatura e expectativa de vida. Quando um produto é requerido que tenha biodegradabilidade, mas a temperatura de operação seja acima de 220F é necessário o uso de um lubrificante sintético, pois tem maior estabilidade térmica e hidrolítica (Sullivan e Miller, 2005).

Tradicionalmente, fluidos com base biológica oferecem características de performance única, entretanto eles requerem um especial cuidado para maximizar sua vida útil. Enquanto a água é um inimigo para todos os lubrificantes, a maioria dos fluidos com base biológica são mais suscetíveis a quebra hidrolítica, cujo o resultado pode ser a formação de ácidos. Esses ácidos podem atacar selos,

aumentar o desgaste e acelerar a envelhecimento do fluido. Uma filtragem apropriada irá prolongar a vida útil desses fluidos (Sullivan e Miller, 2005).

X.5 – CONTROLE DAS CONDIÇÕES DO LUBRIFICANTE

Independente do lubrificante selecionado, o usuário final tem uma grande parte de influência sobre a vida atual do lubrificante pelo sistema de gerenciamento da contaminação e renovação do sistema de aditivos. Controle de contaminação é o mais fácil e o método mais amplamente aplicado para estender a vida do lubrificante (Troyer, 2007).

Enquanto a formulação e seleção dos lubrificantes são importantes, a conservação de energia é também influenciada pelos fatores do design do equipamento e aplicação do lubrificante. Uma lubrificante superior não pode oferecer alívio redentor para práticas ruins de lubrificação e/ou design do equipamento. Mesmo os melhores lubrificantes não podem proteger contra a destruição causada pela contaminação de água e sujeira (Fitch, 2002b).

Quando é tentado maximizar a vida do lubrificante, é importante reconhecer e controlar fatores que impactam diretamente a vida do óleo. Contaminantes, tais como, ar, calor, água e partículas têm um impacto direto na taxa de degradação do óleo e devem ser cuidadosamente controlados (Barnes, 2003).

Seguem os contaminantes mais comuns dos lubrificantes:

Calor

O calor é o pior inimigo do lubrificante. A vida oxidativa de um lubrificante relativa a temperatura geralmente segue a Lei de Arrhenius; que a taxa de uma reação química aumenta exponencialmente com a temperatura absoluta. Como regra geral, acima de 60 °C, a oxidação dobra a cada incremento de 10 °C. o gerenciamento da temperatura é crítico para o gerenciamento da vida do lubrificante (Troyer, 2007).

Ar

É um outro fator que influencia tanto a taxa de oxidação quanto a degradação térmica. A relação é aproximadamente um por um, então dobrando a concentração de ar dobra a taxa de oxidação. Bolhas aquecidas comprimidas são também uma causa primária para falha térmica, especialmente em sistema hidráulicos de altas pressões (Troyer, 2007).

Partículas

Algumas partículas provenientes do desgaste tem efeito catalítico para a oxidação do óleo, tais como o cobre. Outros tipos de materiais particulados podem causar obstrução das partes móveis dos equipamentos e causar desgaste (Barnes, 2003).

Água

A presença de água no óleo favorece a oxidação e pode lavar alguns aditivos que são atraídos para ela. Ela promove co-produtos altamente corrosivos, cavitação por vapor e também quebra do filme lubrificante (Troyler, 2007).

Um estudo descobriu que a contaminação por partículas pode aumentar a temperatura do fluido em 8 graus Celsius (devido ao aumento do atrito). Com o aumento da limpeza de um óleo de cárter foi possível reduzir o consumo de diesel em motores de 1 a 4% ou mais. O engraxamento exagerado de mancais é conhecido por aumentar a perda por atrito e aumento da temperatura do mancal. O mesmo é verdade para mancais que são pouco lubrificados. Para mancais lubrificados por banho e engrenagens por salpico, uma mudança no nível do óleo tanto como 1,3 cm pode aumentar a temperatura por mais do que 10 graus Celsius. Isso, é claro, traduz em maior consumo de energia, menor vida do óleo e aumento de desgaste. Aeração excessiva do óleo devido a selos desgastados e níveis de óleo errados podem levar a efeitos similares (perda do módulo de compressão). Existem também estudos mostrando os efeitos negativos da extensão excessiva no intervalo da troca de óleo na economia de combustível em motores diesel (Fitch, 2002b).

Empresas que implementaram programas de boas práticas de lubrificação conseguem alcançar redução de 80% do consumo de lubrificantes, redução de 50% de paradas não planejadas e falhas de equipamentos e extensão da vida da planta em 3 vezes (Williamson, 2002).

A Figura X.4 exemplifica que a contaminação do lubrificante é a maior causa de falhas em mancais em uma indústria.

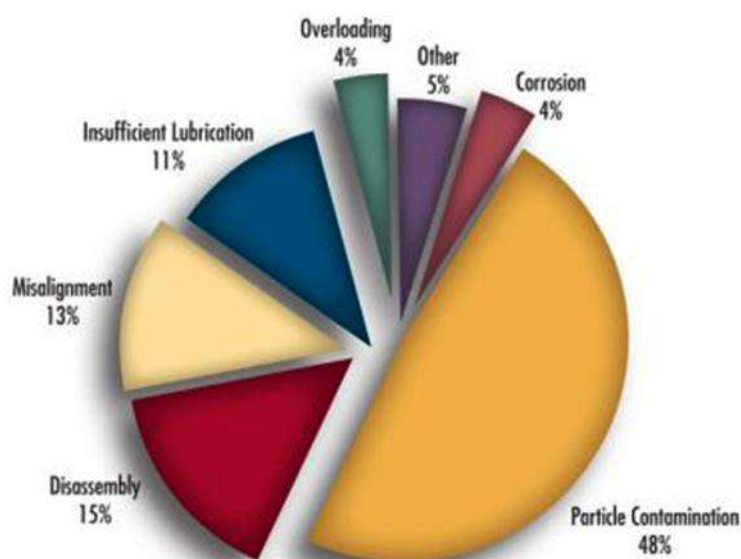


Figura X.4 - Causa das falhas em mancais em uma indústria. Fonte: Budris, 2011²⁹

Assim o uso otimizado do lubrificante, que é relacionado a sua performance, e, logo, a sua capacidade de economizar energia, proteger a máquina e longo tempo de vida é uma das etapas mais importantes do ciclo de vida de um lubrificante. Deve-se avaliar, levando em consideração os três pilares mencionados acima, o lubrificante que trará maiores benefícios para uma determinada aplicação e tão importante quanto, é o cuidado com boas praticas de lubrificação do controle de contaminantes do fluido.

²⁹ overloading = sobrecarga; other = outros; corrosion = corrosão; particle contamination = contaminação por partículas; disassembly = desmontagem; misalignment = desalinhamento; insufficient lubrication = lubrificação insuficiente

CAPÍTULO XI – RECICLAGEM E DISPOSIÇÃO

A última etapa da avaliação do ciclo de vida do lubrificante é a destinação final. Mesmo o melhor dos lubrificantes, terá que receber um destino no fim da sua vida útil quando ele não for mais adequado para manter as condições exigidas de lubrificação. É importante maximizar o tempo de vida do fluído com o efeito de gerar o mínimo possível de efluentes, mas no fim, as opções para destinação dos lubrificantes são a reciclagem, o reuso ou a disposição.

Vale lembrar, que mesmo os óleos que apresentam alta biodegradabilidade não podem ser dispostos no meio ambiente. A biodegradabilidade é uma vantagem quando o lubrificante pode entrar em contato com o ambiente, mas a quantidade que não é perdida durante o uso normal, tem que ser disposta apropriadamente.

Um maior cuidado e controle da disposição dos lubrificantes são necessários. A CONCAWE possui um relatório emitido em 1996, *Collection and disposal of used lubricating oil*, onde mostra os dados da disposição dos lubrificantes na Europa Ocidental:

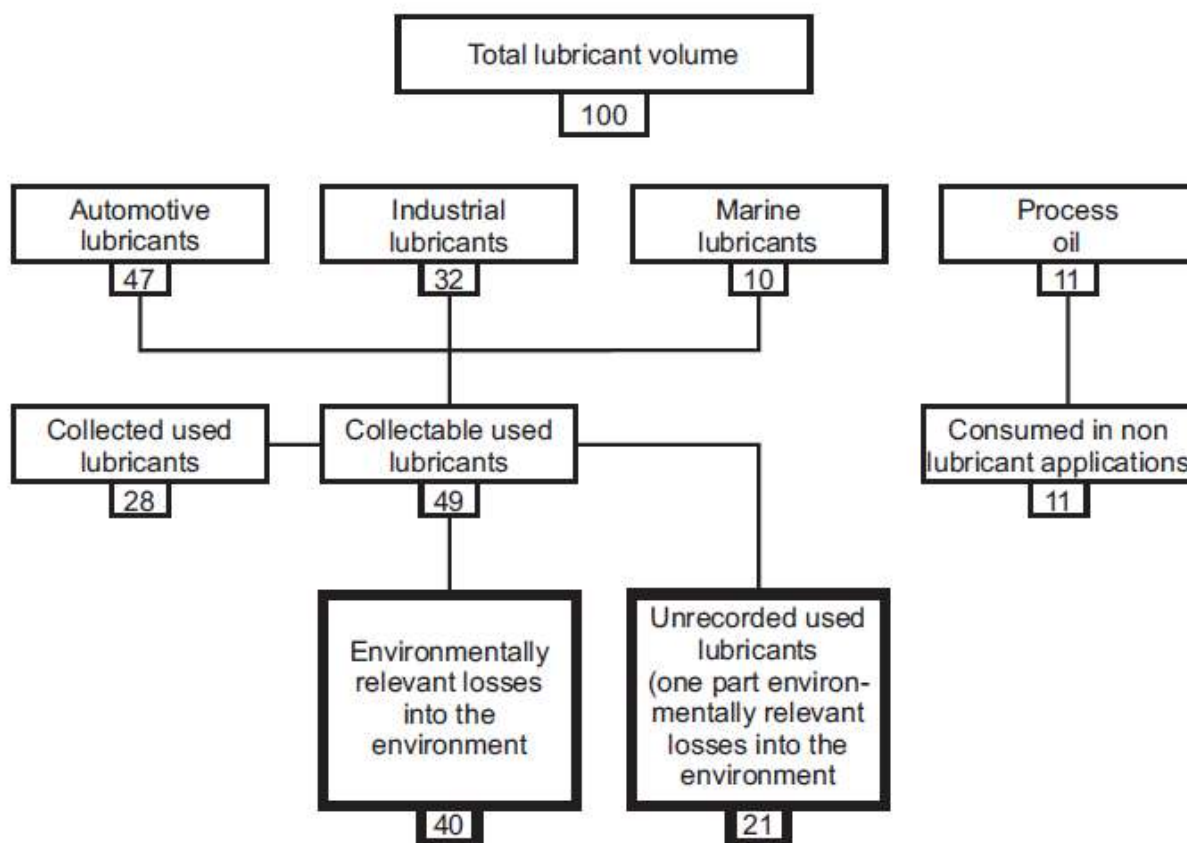


Figura XI.1 - Suprimento, uso e disposição dos lubrificantes na Europa Ocidental.
 Fonte: CONCAWE, 1996³⁰.

Essas informações são de 1993 onde 1,1 milhões de toneladas de lubrificantes, o que representa 20% de todo o lubrificante consumido da Europa Ocidental não teve a sua destinação conhecida. É provável que essa destinação tenha sido de forma irregular. Óleos usados na Europa são classificados como resíduos perigosos e devem ser coletados para então serem dispostos de forma segura.

De acordo com a pesquisa mais recente, a demanda anual de lubrificantes na Europa é de aproximadamente 5,1 Mtes dos quais 2,65 Mtes (52%) é consumido em

³⁰ total lubricant volume = volume total de lubrificantes; automotive lubricants = lubrificantes automotivos; industrial lubricants = lubrificantes industriais; marine lubricants = lubrificantes marítimos; process oil = óleo de processo; collected used lubricants = lubrificantes usados coletados; collectable used lubricants = lubrificantes usados coletáveis; consumed in non lubricants applications = consumidos em aplicações de não-lubrificantes; environmentally relevant losses into environment = perdas ambientalmente relevantes para o meio ambiente; unrecorded used lubricants (one part environmentally relevant losses into the environment) = lubrificantes usados não reportáveis = em parte ambientalmente relevante perda para o meio ambiente

uso. Isso leva a (48%) gerado como resíduo, dos quais 0,6 Mtes (25%) não foram contados e presume-se que foram queimados ilegalmente ou jogados no meio ambiente. Os 75% restantes são coletados, dos quais 36% são rerefinados em óleos lubrificantes e 64% é queimado como combustível (Boyde, 2002).

Cada país tem uma legislação específica para a destinação de óleos usados, mas pode-se dizer de forma geral, que ele deve ser coletado e descartado apropriadamente, pois em todas as fontes consultadas, independente do país ou região, eles são classificados como resíduos perigosos. Mesmo que algum óleo básico específico não seja, quando ele é misturado com um classificado como perigoso, ele passa a ter a mesma classificação.

Para o Brasil, a Resolução CONAMA que trata da destinação de óleos lubrificantes usados é a CONAMA 362/2005. Essa Resolução diz que os óleos lubrificantes usados são classificados como resíduos perigosos por apresentar toxicidade, fala que a deteriorização do óleo lubrificante pode gerar compostos tais como, ácidos orgânicos, compostos aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos, resinas e lacas e também que o seu descarte no solo ou água gera graves danos ambientais e que, por isso, todo o óleo lubrificante usado e contaminado deverá ser recolhido, coletado e destinado apropriadamente. Esses óleos têm que ser reciclados através do rerrefino e não podem ser usados em processos de combustão ou incineração. O percentual de coleta exigido hoje no Brasil é de 30% do total de óleo comercializado. A ANP através de portarias estabelece as características do óleo rerrefinado.

Nos EUA é a U.S. Environmental Protection Agency's quem define o gerenciamento dos óleos usados através da regulamentação 40 CFR 279 (US EPA, 2004).

Óleos de origem animal ou vegetal estão excluídos da definição de óleos usados (US EPA, 2004). Essa informação vale também para o Brasil e Europa.

Disposição dos resíduos de óleo na EU é regulamentada de acordo com a Diretiva 75/439/EEC. Essa diretiva especifica a hierarquia do gerenciamento dos

resíduos de óleo os quais tem preferência para regeneração ou rerrefino, mas aceita queima sob condições ambientalmente controladas (Boyde, 2002).

Óleos usados podem ser reciclados das seguintes maneiras (US EPA, 2004):

- Recondicionamento no local de uso, que envolve remover as impurezas do óleo usado e usá-lo novamente. Enquanto essa forma de reciclagem pode não restaurar o óleo para a sua condição original, isso pode prolongar a sua vida.
- Rerrefino, que envolve o tratamento do óleo usado para remover as impurezas que então pode ser usado como óleo básico para novos lubrificantes. O rerrefino prolonga a vida do óleo indefinidamente. Essa forma de reciclagem é preferida e, por causa disso fecha o loop pelo reuso do óleo para fazer o mesmo produto que ele era inicialmente, e então usar menos energia e menos óleo virgem.
- Processamento e queima para recuperação de energia, que envolve a remoção de água e particulados para então o óleo ser queimado como combustível para gerar calor ou força para operações industriais. Essa forma de reciclagem não é o método preferido para reuso do material porque isso permite que o óleo seja usado apenas mais uma vez. Mesmo assim, valiosa energia é fornecida (aproximadamente a mesma que é fornecida pelo óleo combustível).

Reciclagem do óleo usado é bom para o meio ambiente e para a economia por uma série de razões (US EPA, 2004):

- Rerrefino do óleo usado usa apenas aproximadamente um terço da energia de refino do óleo cru.
- Usa-se 42 galões de óleo cru, mas apenas um galão de óleo usado produz um quarto de óleo novo.
- Um galão de óleo usado processado para uso como combustíveis contem cerca de 140000 BTUs de energia, que podem ser aproveitados como alternativa ao rerrefino.

XI.1 – RECONDICIONAMENTO

Remoção dos contaminantes emprega filtração e outras técnicas de separação para remover contaminantes que são gerados ou inseridos no sistema. Particulados e água são os contaminantes mais comuns e mais fáceis de remover. Ácidos, glicol, combustível e outros contaminantes químicos são mais difíceis de extrair. Novos aditivos devem ser adicionados no sistema (Troyer, 2007).

A forma original do óleo é retornada e pela geração de muito pouco (ou talvez nenhum) resíduo, esse processo pode ser considerado um loop fechado (CONCAWE, 1996).

XI.2 – QUEIMA COMO COMBUSTÍVEL

Queima de óleo usado sem nenhum pré-tratamento é uma das opções de disposição com vários tipos diferentes de recuperação de energia. Eles podem ser usados para queima em fornos para fabricação de cimento, em aquecedores ou incineradores. Existem restrições quanto a esse fim, devido os níveis permissíveis de emissões, a maioria em termos de dioxinas e metais (CONCAWE, 1996).

Outra opção é a queima após um reprocessamento leve, onde esse óleo pode ser usado como mistura em combustíveis. Nesse caso é necessária a retirada de água e sedimentos. Esse fim é aceito na Europa e EUA, mas deve ser atentado para as especificações mínimas do combustível que será produzido (CONCAWE, 1996).

O óleo usado pode ser queimado também após reprocessamento severo, onde ele é transformado em combustível e as suas emissões na queima são as mesmas se tivesse sido usado outros combustíveis. Esse processo já envolve algumas etapas incluindo uma destilação a vácuo (CONCAWE, 1996).

XI.3 – RERREFINO

Seguem as tecnologias mais usadas para rerrefino de óleo lubrificantes:

Processo ácido/argila

Esse foi o primeiro processo de rerrefino a ser comercialmente empregado e continua sendo o mais amplamente usado em escala mundial. O processo consiste em um pré-flash que remove água, elementos leves e traços de combustíveis através de uma corrente atmosférica; depois é feito um tratamento ácido, que remove aditivos, polímeros, produtos de oxidação e degradação pelo contato com ácido sulfúrico; é feito um tratamento com argila e destilação, onde o óleo clarificado é misturado com argila para remover por adsorção os componentes polares e não desejáveis ainda presentes. Eles então são destilados; os cortes de lubrificantes, junto com o combustível gerado na destilação, são neutralizados com hidróxido de cálcio e filtrados (Betton, 2010).

O rendimento desse processo é de cerca de 50-60% e existem várias desvantagens ambientais, pois são gerados grandes quantidades de resíduos perigosos, um deles é a borra ácida. Esse óleo tem qualidade inferior ao óleo obtido pelo refino do óleo cru (CONCAWE, 1996).

Processo destilação/argila

Esse processo também é usado há bastante tempo e representa a forma mais fácil de rerrefinar óleos usados. Consiste em uma unidade pré-flash, seguido por um contato com uma grande quantidade de argila para absorção (Betton, 2010).

O rendimento é de cerca de 70-80% e grande quantidade de argila tem que ser disposta. Esse óleo apresenta qualidade inferior aos óleos refinados e apresenta características ruins de viscosidade e volatilidade (CONCAWE, 1996).

Destilação/tratamento químico

Esse processo consiste em uma série de ciclones evaporadores a vácuo seguido de um tratamento químico para o corte do lubrificante. Após as 3 destilações é feito o tratamento químico para remover os contaminantes. O rendimento é de cerca de 65-70% (Betton, 2010).

Extração por solvente

Propano e outros solventes podem ser usados para extrair seletivamente o material do óleo básico do lubrificante. Um resíduo contendo a maioria dos aditivos e outras impurezas são recuperadas em uma corrente separada. Esse processo produz quantidades significativas de resíduo perigoso e o rendimento é de cerca de 70-80% (Betton, 2010).

Destilação/hidrotratamento

Essa tecnologia é uma das mais recentes. Após pré-tratamento e destilação de filme fino, a fração do óleo básico é hidrotratada sob condições moderadas. Uma destilação final produz um óleo básico de diferentes viscosidades e o rendimento do processo é de 90-95%. Co-produtos são destilados leves e resíduos de asfalto não-perigosos. Os óleos originários desse processo podem ser de qualidade igual ou superior ao refino original (Betton, 2010).

A dificuldade do re-refino de óleos lubrificantes depende da severidade da aplicação, e do grau de controle que pode ser aplicado no controle do processo de recuperação e coleta (Boyde, 2002).

Óleos de motores de carros usados apresentam muito mais desafios, tanto em termos do grau de refino requerido e a dificuldade do controle do processo de coleta em ordem de prevenir contaminação. Entretanto, o processo de coleta e reciclagem está bem estabelecido (Boyde, 2002).

No geral, aditivos não são recicláveis devido a sua degradação em uso. Eles então são removidos como lamas durante o re-refino dos lubrificantes e contribuem para a geração de resíduos. O caso de reciclagem de lubrificantes sintéticos é mais forte que dos óleos minerais, devido as relativamente altas demandas de energia no processo original de fabricação. Adicionalmente, óleos básicos contendo oxigênio, tais como, ésteres e polialquilenos glicóis tem significante baixo valor calorífico e então baixo valor como combustíveis em comparação com os hidrocarbonetos. Onde óleos sintéticos podem ser facilmente segregados e manuseados em grandes volumes, o reprocessamento pode ser uma opção realística, por exemplo para ésteres poliál usados em lubrificantes para motores de aviação (Boyde, 2002).

Alguns sintéticos, principalmente a base de ésteres, dificultam algumas fases do processo e reduzem o percentual de rendimento. As graxas lubrificantes não são recicláveis através do processo de rerrefino (Sindirefino, 2005).

Existe uma discordância do quanto os lubrificantes de origem biológica são recicláveis. Alguns dizem que uma vez o óleo usado é difícil recondicioná-lo para seu estado original e a reciclagem é um desafio ainda maior se ele for misturado com um óleo sintético ou mineral. Outros discordam e não vêem uma razão de porquê os lubrificantes não podem ser processados e usados novamente. Apesar de alguns esforços para reciclar os lubrificantes de origem biológica, atualmente não é vantajoso. Por causa de 50% ou mais de todos os lubrificantes serem expelidos no ar ou solo durante seu uso normal, a vantagem ambiental dos lubrificantes de origem biológica é a biodegradabilidade da exaustão e vazamento e não a sua reciclagem ou disposição final (Rensselar, 2010).

De acordo com a US EPA, métodos oficiais de recondicionamento para converter óleos vegetais usados como lubrificantes para tipos rerrefinados não existe até o presente momento, então os métodos de disposição de rerrefino ou agentes de liberação de moldes de concreto não estão disponíveis até que tecnologias adequadas de refino tenham sido desenvolvidas para serem usadas em lubrificantes de óleos vegetais (US EPA, 2011).

XI.4 – CONCLUSÃO

A tecnologia escolhida para disposição e reciclagem dos óleos usados tem que ser ambientalmente aceitável. Todos os produtos do processo de reciclagem devem ser de qualidade igual ou superior ao original e todos os resíduos gerados durante o processamento devem ser dispostos adequadamente.

A qualidade do óleo básico produzido pelo rerrefino é ainda um assunto de discussão, e no geral, pode-se dizer, que ela dá origem a produtos de baixo valor, mas as tecnologias de rerrefino estão evoluindo.

No caso dos óleos sintéticos, devido a sua alta demanda energética para fabricação, o rerrefino pode ser explorado, mas a fase de coleta é bastante importante para segregar os diferentes tipos de óleos básicos.

O balanço do uso de energia e emissões de CO₂ tem que ser levado em consideração para a comparação de todos os processos de reciclagem disponíveis e deve ser analisado caso a caso.

CAPÍTULO XII – PANORAMA ATUAL DOS LUBRIFICANTES AMBIENTALMENTE CORRETOS

Apesar de não haver uma definição padronizada do que é um lubrificante ambientalmente correto, de acordo com a maioria das informações pesquisadas, o termo está relacionado a biodegradabilidade, toxicidade e algum uso de conteúdo renovável. Então, pode-se dizer que de acordo com o uso mais comum do termo, de forma geral, estariam incluídos os óleos vegetais e ésteres sintéticos derivados de óleos vegetais.

O mercado para lubrificantes ambientalmente corretos continua a se expandir, particularmente na Europa, onde o uso de tais lubrificantes tem sido encorajado através da combinação de incentivos fiscais, subsídios, e programas de rotulagem nacionais e internacionais baseados em critérios bem definidos (US EPA, 2011).

Biolubrificantes tem sido usados na Europa por mais de 20 anos. Isso é direcionado por regulamentações em alguns países e uma consciência mais verde da população. Alguns países são mais bioorientados que outros. É estimado que os biolubrificantes na Alemanha são cerca de 15% do total. Os Escandinavos não estão muito atrás com 11%. Outros países, tais como, França, Espanha e Reino Unido, estão abaixo de 1% (Bremmer e Plonsker, 2008).

A Europa é a região em que os lubrificantes de origem biológica são mais usados, devido a legislações de alguns países onde esse tipo de lubrificante tem que ser usado em áreas ambientalmente sensíveis (por exemplo, próprio de cursos d'água ou em florestas) e políticas públicas de incentivo, porém mesmo assim, pode ser visto na Tabela XII.1, que seu uso continua bastante restrito quando em comparação com outros óleos sintéticos ou minerais:

Tabela XII.1 - Consumo de lubrificantes em 2004 na EU. Fonte: Krop e Theodori, 2009.

Consumo (1000 toneladas/ano) na Europa (EU-15)					
Aplicação	Todos os Lubrificantes	Óleos vegetais	Ésteres sintéticos	Total de bio lubrificantes	% Bio lubrificantes
Óleos de motores automotivos	1680 (1630)	0	22	22	1,3
Óleos para motores de 2 tempos	30 (30)	1	1	2	6,7
Óleos para turbina de aviação	10	0	10	10	100
Óleos automotivos	300 (321)	0	4	4	1,3
Óleos de engrenagens industriais	100 (123)	1	2	3	3
Fluídos hidráulicos	660 (700)	17	22	39 (45)	5,9
Óleo para compressores	40 (35)	0	15	15	37,5
Fluídos de metalurgia	400 (287)	5	20	25	6,3
Óleos textéis	15	1	2	3	20
Óleos para correntes de moto serras	41	17	3	20 (20)	48,8
Óleos para modagem	100	12	3	15 (5)	15
Graxas	132 (81)	2	3	5	3,8
Outros lubrificantes	1242	2	7	9	0,7
Total	4750 (4650)	58	114	172	3,6

Esses dados são de 2004, onde mostram que o uso de lubrificantes vegetais ou ésteres sintéticos é de apenas 3,6% (esse número muda bastante de acordo com a literatura consultada, mas de qualquer forma é um valor bem pequeno quando comparado com os demais lubrificantes).

XII.1 – PROGRAMAS DE ROTULAGEM

Para minimizar confusão no mercado e aumentar o conhecimento público e criar sensibilidade para produtos ambientalmente preferenciais, programas de rotulagem nacionais e internacionais tem sido desenvolvidos, primeiramente na Europa (Habereder et al., 2008). Esses programas tem definido e estabelecido métodos para medir as propriedades de um lubrificante que poderia ser qualificado como sendo ambientalmente correto (US EPA, 2011).

XII.1.1 – Nacionais

Blue Angel

Esse foi o primeiro programa de rotulagem criado. Foi desenvolvido em 1988 na Alemanha. Esse programa inclui fluídos hidráulicos, óleos lubrificantes e graxas. Para obter a certificação, o lubrificante deve possuir as seguintes características: biodegradabilidade, baixa toxicidade a organismos aquáticos, não ser bioacumulável e não possuir componentes perigosos (tais como carcinogênicos ou substâncias tóxicas como definido pelo Germany's Ordinance on Hazardous Substances).

Para os produtos receberem a certificação do Blue Angel, eles devem passar por uma série de requerimentos técnicos de performance que dependem da classe do lubrificante. Diferente dos outros programas de rotulagem, o Blue Angel não possui nenhum requerimento de renovabilidade e, conseqüentemente, lubrificantes minerais podem receber a certificação. Apesar disso, a certificação Blue Angel é considerada bastante rigorosa, e a proporção dos lubrificantes que receberam essa certificação continua baixa, sendo a maioria fluídos hidráulicos (Habereder et al., 2008).

Padrão Sueco

Outro programa nacional de rotulagem é o Padrão Sueco, que inclui padrões para fluídos hidráulicos e graxas. A avaliação do lubrificante envolve testes de biodegradabilidade e toxicidade aquática, bem como sensibilização das propriedades da formulação do lubrificante e seus componentes (Habereder et al., 2008). Esse programa possui vários requerimentos, dependendo da classe avaliada,

para o uso de matérias-primas renováveis. O Padrão Sueco é único, pois foi concebido e desenvolvido por um projeto colaborativo entre a indústria e o governo. Esse programa tem mais produtos listados, particularmente fluídos hidráulicos, do que qualquer outro programa nacional (IENICA, 2004).

XII.1.2 – Internacionais

Nordic Swan

O primeiro programa internacional de rotulagem para LAC foi o Nordic Swan, abrangendo a Noruega, Suécia, Finlândia, Islândia e Dinamarca. Esse programa foi inicialmente introduzido para óleos hidráulicos, óleos para motores de dois tempos, graxas e óleos para transmissão e engrenagens (IENICA, 2004). A certificação Nordic Swan endereça biodegradabilidade, toxicidade aquática, performance técnica e renovabilidade. O requerimento de renovabilidade é o maior de todos os programas (por exemplo, ao menos 65% de conteúdo renovável para fluídos hidráulicos, fluídos de transmissão, óleos de engrenagens ou graxas e pelo menos 50% para motores de dois tempos). Conseqüentemente, muitos poucos lubrificantes suportam o rótulo do Nordic Swan (Habereeder et al., 2008).

European Eco-label

A União Européia tem adotado uma única rotulagem para classificar os lubrificantes ambientalmente corretos. A eco-label é considerada como sendo o primeiro maior avanço em direção a criação de um único padrão internacional, e está se tornando a rotulagem mais geralmente aceita. A eco-label para lubrificantes foi estabelecida em 2005, e inclui fluídos hidráulicos, graxas, e lubrificantes de perda total. Esse esquema de rotulagem consiste em sete critérios abrangendo biodegradabilidade, toxicidade aquática, bioacumulação, e a presença de certas classes de substâncias tóxicas (Habereeder et al., 2008).

O critério ecológico para a eco-label consiste na promoção dos produtos que tem impacto reduzido na água e solo durante o seu uso e contem uma grande fração de material de origem biológica. Pelo menos 50% de conteúdo renovável em óleos hidráulicos e de motores de dois tempos, e pelo menos 45% nas graxas.

Tabela XII.2 - Comparação dos programas de rotulagem. Fonte: US EPA, 2011.

Programas de Rotulagem	Biodegradabilidade	Toxicidade aquática	Bioacumulação	Outros critérios
Blue Angel (Alemanha)	OECD 301B-F ou CEC L-33-A-934	OECD 201-203	OECD 305 A-E ou K_{ow}	Materiais perigosos; performance técnica
Padrão Sueco	ISO 9439	NA	Não	Conteúdo renovável; propriedades de sensibilização
Nordic Swan	NA	OECD 201-202	Não	Conteúdo renovável; performance técnica
Eco-label Européia	OECD 301 A-F, OECD 302C ou ISO 14593	OECD 201 e 202 & OECD 210 ou 211	OECD 107, 117 ou 123 ou OECD 305	Materiais perigosos; substâncias restritas; conteúdo renovável; performance técnica

Nos EUA, de acordo com a Environmental protection Agency (EPA), os lubrificantes considerados como Environmentally Acceptable, são aqueles que tem demonstrado que atendem os critérios para biodegradabilidade, toxicidade e bioacumulação que minimizam os efeitos adversos, se comparados com lubrificantes convencionais, no caso de uma descarga acidental em meio ambiente aquático. Em contraste, lubrificantes que podem ser esperados que tenham qualidades ambientais desejáveis, mas não tem demonstrado que atendem a esses padrões, são referidos como environmentally friendly ou biolubrificantes. A EPA diz também que os óleos básicos considerados como biodegradáveis são os óleos vegetais, ésteres sintéticos e PAG. A quantidade de aditivos usados nesses tipos de óleo básico, costuma ser menor do que comparado com os óleos minerais.

Não existe ainda nos EUA no programa de rotulagem de produtos ambientalmente corretos. USDA (*United States Department of Agriculture*) está atualmente trabalhando em uma proposta com os critérios para o “USDA *Certified Biobased Product*” programa de rotulagem. USDA está trabalhando para determinar quais as características um produto terá que ter para receber o rótulo e quais as informações serão mostradas no rótulo. Dentre as questões sob discussão estão: níveis de conteúdo de origem biológica, procedimentos de teste, informações de performance ou requerimentos, informações do ciclo de vida do produto,

informações sobre os benefícios ambientais e de saúde, quem pode aplicar para ter o rótulo, qual a duração que o rótulo pode ser usado, processos de recertificação e auditorias (Bremmer e Plonsker, 2008).

Para incentivar a fabricação e uso dos lubrificantes ambientalmente corretos, existe um programa da USDA onde são priorizados itens selecionados como produtos de origem biológica preferenciais. Essa informação pode ser consultada online no website da USDA.

XII.2 – FATORES LIMITANTES PARA O AUMENTO DO USO DE BIOLUBRIFICANTES

Um dos fatores limitantes para a utilização dos biolubrificantes é o preço, em comparação com o óleo mineral, o óleo vegetal pode custar até 2 vezes mais e os ésteres sintéticos, de 4 a 8 vezes mais.

Nos EUA, a falta de mandatos regulatórios e altos preços dificultaram o crescimento do uso desses produtos. Mas a responsabilidade a longo prazo da gestão e o crescimento dos preços dos produtos de petróleo estão mudando o quadro (Honary, 2001).

Recentes aumentos nos preços dos óleos juntamente com os baixos preços dos óleos vegetais tem estreitado a diferença de preço para perto de \$0,05/lb (0,11/kg), e agora existe mais interesse nos óleos básicos vegetais (Erhan e Sharma, 2007).

O preço dos óleos vegetais na União Européia depende dos preços do mercado global. O preço do mercado global dos óleos vegetais é largamente afetado pelo preço na soja. A soja é responsável pela maior fração dos óleos vegetais. Aproximadamente metade da produção global de soja é nos EUA; o volume do óleo de soja produzido na América do Sul (Brasil, Argentina) está aumentando. Preço dos óleos vegetais, e assim também preços dos ácidos ou ésteres, são, portanto, altamente dependentes do tamanho da safra de soja nos EUA (Luther, 2007).

O mercado da soja tem a infraestrutura para atingir qualitativamente e quantitativamente os requerimentos para a indústria de lubrificantes. O fornecimento

ao redor do mundo de óleo de soja é de aproximadamente 6,2 bilhões de galões, metade dos quais é produzido nos EUA. Óleo de soja é inerentemente instável e não era usado, porém após 10 anos de pesquisas, testes de campo e atividades de comercialização, lubrificantes e graxas mais econômicos e de melhor performance tem uso crescente nos EUA (Honary, 2001).

O mercado para os biolubrificantes é dirigido pela combinação de fatores econômicos que incluem o alto preço do óleo mineral, incentivos fiscais para o uso de produtos biológicos, o custo de reciclagem e penalidades em caso de acidentes com derramamento. Existem também requerimento de performance e regulamentações ambientais requerendo biodegradabilidade e baixa toxicidade em áreas sensíveis (Rensselar, 2010).

Uma outra barreira ao incentivo ao uso dos biolubrificantes nos EUA, é que as regulamentações federais para o meio ambiente relacionadas na derramamento de óleo fazem pouca distinção em produtos de petróleo e de origem vegetal. Por contraste, legislação de gerenciamento de óleos usados exclui produtos de óleo vegetal. Fica difícil avaliar os derrames, já que os produtos não são 100% de óleo vegetal e a química dos aditivos não é bem conhecida (Bremmer e Plonsker, 2008).

Existem também algumas questões políticas relacionadas ao uso de óleos vegetais para lubrificantes e combustíveis versus alimentos. Tem também a preocupação em relação a modificação genética (Rensselar, 2010).

Por causa da demanda por biodiesel, não existe terra suficiente nos EUA para permitir que o mercado dos lubrificantes de origem biológica suplante os mercados dos sintéticos e minerais. Em adição, alguns países são dependentes de soja para alimentos (Rensselar, 2010).

Se com o crescente aumento da demanda dos recursos da agricultura a partir dos setores de alimentos e energia continuarem a direcionar pesquisas nessa área de matérias-primas alternativas e econômicas, as perspectivas para materiais de origem biológica são boas (Rensselar, 2010).

Existem também barreiras técnicas de performance para a utilização de óleos vegetais puros. Quando comparados com os óleos minerais, eles possuem desvantagens em relação a estabilidade a oxidação e fluidez a baixas temperaturas (Luther, 2007).

Óleos de motores são de longe o maior segmento de lubrificantes no mundo. É também o segmento que possui uma demanda extrema de performance, particularmente em termos de estabilidade oxidativa e conseqüentemente, maior dificuldade do uso de óleos vegetais como lubrificantes (Bremmer e Plonsker, 2008).

CAPÍTULO XIII – CONCLUSÃO

Os lubrificantes facilitam o movimento relativo entre duas superfícies, reduzindo o atrito. Existem diversos tipos de lubrificantes, sendo os mais importantes os de uso automotivo e óleos industriais, correspondendo a 53% e 32% do total de consumo mundial em 2004. A viscosidade é a propriedade mais importante destes, mas sua estabilidade térmica e química entre outras propriedades irão representar a performance do lubrificante.

Atualmente são produzidos aproximadamente 40 milhões de toneladas de lubrificantes por ano, sendo 89-95% de origem mineral, 2-4% de óleos vegetais e 3-7% sintéticos.

Um dos objetivos desse trabalho era definir o que é um lubrificante ambientalmente correto, mas conforme o trabalho foi se desenvolvendo, e fontes com origens e objetivos variados foram sendo consultadas, essa pergunta está longe de ser respondida. Não existe um padrão global para essa definição e existem muitas outras definições similares: ambientalmente amigável, considerável, verde, etc... Uma definição bem simples de um lubrificante ambientalmente correto seria um lubrificante que possui um impacto positivo no meio ambiente.

Durante todo o ciclo de vida de um lubrificante, ele impacta, positiva ou negativamente, o meio ambiente. Como medir esses parâmetros e como classificá-los é um desafio. Outro fator é que se um lubrificante possuir um excelente impacto ambientalmente em uma etapa e em outra for extremamente prejudicial, e mesmo assim o impacto global for positivo, será que ele pode ser classificado como ambientalmente correto?

Os fabricantes, de forma geral, classificam os seus lubrificantes como ambientalmente corretos, se eles possuírem alta biodegradabilidade, baixa ecotoxicidade e conteúdo renovável, mas quais são os critérios e parâmetros para essa classificação? Grande parte das vezes, as informações não são claras e disponíveis para avaliação dos valores de biodegradabilidade e ecotoxicidade em

relação aos testes conhecidos. Em relação ao conteúdo renovável, ele pode ser apenas uma porcentagem da composição do lubrificante.

No primeiro momento, seria incluído nesse trabalho a informação dos lubrificantes ambientalmente corretos disponíveis no mercado atualmente e uma comparação entre eles, mas diante da quantidade de produtos encontrados e a falta de informações claras dos benefícios ambientais, esse material não foi incluído. A grande maioria dos fabricantes de lubrificantes ambientalmente corretos, e nesse caso pode-se dizer, biolubrificantes (óleos vegetais ou ésteres sintéticos fabricados a partir de óleos vegetais), são pequenos fabricantes de produtos de especialidade e por isso, existe a dificuldade de coleta de informações. No caso dos grandes fabricantes (Shell, Mobil, Castrol, Total, etc.), eles basicamente comercializam os produtos que já estão estabelecidos no mercado de produtos ambientalmente corretos, como: fluídos hidráulicos, óleos para barramentos e correntes de moto serras, motores de 2 tempos, e uma graxa multiuso. Como já existem vários trabalhos sobre esses tipos de lubrificantes, principalmente os hidráulicos, essa informação não agregaria um conteúdo valioso para esse trabalho.

Quando o lubrificante é de alta performance, tendo longo tempo de vida ou prolongando a vida do equipamento ou economizando energia, os fabricantes não costumam classificá-los como ambientalmente corretos e sim, enfatizam uma ou mais dessas informações de performance. Então, esses produtos não recebem nenhum reconhecimento do ponto de vista ambiental.

Os selos ambientais classificam os lubrificantes ambientalmente corretos também em relação a biodegradabilidade, ecotoxicidade e conteúdo renovável, entre outros critérios. A performance é mencionada, mas apenas para garantir níveis mínimos similares ao óleo mineral utilizado convencionalmente.

Já nos livros, artigos de revistas e periódicos, a discussão a respeito dos óleos ambientalmente corretos, envolve os critérios usados pelos fabricantes e selos ambientais, mas também citam a importância da avaliação do ciclo de vida sustentabilidade e performance como sendo parâmetros importantes para avaliação dos benefícios ambientais.

Uma preocupação crescente nas últimas décadas é o fenômeno do aquecimento global devido ao aumento das emissões dos gases de efeito estufa decorrente das atividades antropogênicas. A nossa matriz energética atual é dependente em grande parte de combustíveis fósseis que são os principais geradores de CO₂. Outro fator importante é que a demanda mundial de energia está aumentando e existem alguns cenários preocupantes para o futuro em relação a dificuldade de suprimento, que está relacionado ao uso de recursos não-renováveis. Nesse caso, o lubrificante pode ser um grande aliado, já que em alguns casos, até 10% de energia pode ser economizada com uma lubrificação eficiente.

O uso de lubrificantes de origem vegetal está ligado com a vantagem do consumo de CO₂ pela fotossíntese durante o cultivo. Durante a produção do biolubrificante, o consumo de energia é menor do que comparado com o óleo mineral e sintético.

Os óleos vegetais tem vantagens em relação aos outros óleos, pois eles são produzidos através de matéria-prima renovável, são altamente biodegradáveis, possuem baixa ecotoxicidade e alta lubricidade, porém o seu preço e sua baixa estabilidade termo-oxidativa e alto ponto de congelamento ainda são limitantes para difundir seu uso.

Existem duas formas de melhorar a performance dos óleos vegetais que são a modificação química, saturação do ácido graxo, ou modificação genética que cria sementes com maiores teores de ácidos graxos saturados. Ambas as técnicas, produzem óleos mais estáveis termicamente e oxidativamente. Isso tem contribuído para o crescimento do uso desses óleos.

Uma das limitações para o uso de biolubrificantes como óleos automotivos, é a sua baixa resistência a oxidação e temperatura. Esses lubrificantes correspondem a mais de 50% do total comercializado. Para essa aplicação, como é um circuito fechado, a biodegradabilidade e ecotoxicidade não são importantes, então um óleo sintético de alta performance, que possa contribuir para economia de energia e redução de desgaste é o ideal. Esses óleos têm a facilidade de coleta no fim da vida útil e possibilidade de rerrefino.

O uso de óleos vegetais ainda está limitado a aplicações sensíveis para o meio ambiente. A legislação de alguns países na Europa exige o uso desse tipo de óleo. Existe o incentivo através dos selos, mas é necessário uma ação maior para aumentar seu uso. Por exemplo, no caso do sistema de propulsão de navios, onde óleo mineral é constantemente perdido para o meio ambiente e fluídos hidráulicos usados em sua maioria no mercado offshore que ficam submersos, não existe nenhuma exigência para uso de lubrificantes biodegradáveis. Mesmo que esses sejam usados, esse derrame será tratado da mesma forma que se fosse um óleo mineral pela agência regulamentadora. Esse cenário já vem mudando aos poucos nos EUA.

Em relação a uso de materiais renováveis, apenas os óleos vegetais ou ésteres sintéticos produzidos a partir de matéria-prima vegetal atendem a esse requisito, pois os outros óleos sintéticos comumente utilizados são produzidos a partir do etileno que é obtido do petróleo.

Existem incentivos para o cultivo de sementes para produção de óleos vegetais e isso irá propiciar o fortalecimento da agricultura, mas óleos lubrificantes de origem vegetal não podem atender a demanda de lubrificantes sozinhos, devido a disponibilidade de terra. Eles têm que competir com o cultivo para alimentação, biocombustíveis e outros produtos da indústria oleoquímica.

Para um lubrificante ser classificado como ambientalmente correto, deve-se avaliar o seu ciclo de vida, do berço ao túmulo, analisando todas as suas interações com o meio ambiente, desde as matérias-primas necessárias para sua fabricação, o seu processo produtivo, transporte, uso e disposição final.

Diante da dificuldade de construir o ciclo de vida de um lubrificante, não existem dados disponíveis para uma correta avaliação. Os estudos apresentados nesse trabalho usaram condições muito específicas para essa avaliação e não podemos usar seus resultados de forma generalizada, mas eles indicam que os óleos vegetais e sintéticos têm vantagens ambientais quando comparados com os óleos minerais.

É durante o uso do lubrificante que existe uma enorme possibilidade de obtenção de benefícios ambientais, seja pela redução do consumo energético ou pela proteção dos equipamentos que estão sendo lubrificados, ou seja, pela extensão do tempo de vida do lubrificante pela utilização de lubrificantes de alta performance ou pelo cuidado durante o uso na aplicação.

Lubrificação eficiente é fundamental para a preservação das superfícies que estão sendo lubrificadas. Não foram encontradas referências do custo energético e emissões relacionadas a produção e transporte de equipamentos, mas se formos considerar que uma das etapas de produção de peças metálicas é a fundição, podemos ter uma idéia que a demanda de energia é bem alta. Os metais também são recursos não-renováveis.

Considerando que a performance é um requisito ambiental importante, os lubrificantes sintéticos são reconhecidos por terem alta performance quando comparado com os óleos minerais, mas devido a limitação de preço, são usados apenas quando o óleo mineral não consegue atender os requisitos mínimos para uma boa lubrificação.

O uso de lubrificantes sintéticos é limitado pelo seu “alto” custo, mas se forem avaliados os seus benefícios em termos de redução do consumo de energia (que pode corresponder a mais de 90% dos custos totais), a redução dos custos de mão-de-obra, compra de menor quantidade de lubrificante (devido a extensão do tempo de vida útil do óleo) e confiabilidade dos equipamentos, o custo do lubrificante será irrisório diante das outras economias obtidas, sem levar em consideração o benefício para o meio ambiente.

O preço, tanto dos sintéticos quanto os vegetais, é um limitante atualmente, mas se formos levar em consideração a tendência do aumento do preço do petróleo e a possibilidade de aumento de escala de produção desses óleos, e conseqüentemente, diminuição dos custos, no futuro podemos esperar uma melhor equiparação desses preços.

A solução para maximizar o uso do lubrificante na etapa de uso, é o usuário final conhecer exatamente a demanda do seu equipamentos e as suas condições

operacionais, com isso é possível avaliar qual é o melhor lubrificante que irá atendê-las com menor custo total de operação e benefícios ambientais.

Mesmo o melhor lubrificante irá degradar sob presença de contaminantes e práticas ruins de lubrificação. Cuidados são necessários para proteger o lubrificante do calor, ar, água e partículas. A presença de contaminantes corresponde a quase 50% das falhas em mancais.

Empresas que implementaram programas de boas práticas de lubrificação conseguem alcançar redução de 80% do consumo de lubrificantes, redução de 50% de paradas não planejadas e falhas de equipamentos e extensão da vida da planta em 3 vezes

Independente do lubrificante, ele irá por fim degradar e será necessária uma apropriada destinação final. O método preferencial é o rerrefino, pois reduz a geração de resíduos e economiza energia na produção de um óleo novo, ou pode ser queimado como combustível para economizar combustíveis mais nobres e aproveitar seu poder calorífico. Existem algumas controvérsias em relação ao rerrefino de biolubrificantes.

Mesmo que não se possa definir o que é um lubrificante ambientalmente correto, é sabido quais são os parâmetros a serem avaliados na escolha do melhor lubrificante para a aplicação desejada e como maximizar os benefícios oferecimento pelo lubrificante.

Do ponto de vista ambiental, os óleos minerais são os que apresentam pior performance, mas são os mais usados atualmente e sua demanda não poderá ser atendida pelos sintéticos e vegetais em um curto e médio espaço de tempo, mas podemos dizer que eles estão com os dias contados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERNETHY, S.G. et al., 'Volume fraction' correlation for narcosis in aquatic organisms: the key role of partitioning. *Environ Toxicol Chem* 7, 469-48, 1988.

ANASTAS, P. T. e LANKEY, R. L., 'Life Cycle Assessment and Green Chemistry: The Yin and Yang of Industrial Ecology', *Green Chem.*, 2001.

ASTM D 288, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshohocken, 1961.

ASTM D 5864 - 05 Standard Test Method for Determining Aerobic Aquatic Biodegradation of Lubricants or Their Components, 2005.

ASTM D 6384 - 99a, Standard Terminology Relating to Biodegradability and Ecotoxicity of Lubricants, 2005.

BARBIERI, J.F. et al., Acute and chronic toxicity of petroleum base stocks to aquatic organisms. Paper presented at the 14th annual meeting of the Society of environmental toxicology and chemistry, November 14-18, 1993, Houston TX.

BARNES, M., Squeezing Every Last Cent from Your Oil, *Machinery Lubrication Magazine*, Mar 2003. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/453/oil-cent>>. Acesso em: 03 Fevereiro 2011.

BATTERSBY, N.S., The Biodegradability and Microbial Toxicity Testing of Lubricants - Some Recommendations, *Chemosphere* 41 (2000) 1011-1027, 2000.

BATTERSBY, N.S., PACK, S.E., e WATKINSON, R.J., A correlation between the biodegradability of oil products in the CEC L-33-T-82 and Modified Sturm tests. *Chemosphere*, 24, 1989-2000, 1992.

BEATTY, D. e GREAVES, M., PAGs are Rising to the Top of the Synthetic Market, *Machinery Lubrication*, Set/2006. Disponível em: <

<http://www.machinerylubrication.com/Read/930/pag-synthetic-oil>>. Acesso em: 14 Junho 2011.

BENKINNEY, M.T. et al, A new method for evaluating the aquatic toxicity of greases. Proceedings of Society of environmental toxicology and chemistry (SETAC) conference on environmental interfaces, scientific and socio-economic, Seattle WA, 1991.

BENYON, L.R. e COWELL, E.B. (eds.), Ecological Aspects of Toxicity Testing of Oils and Dispersants. Applied Science, Barking, 1974.

BETTON, C.I., Oils and hydrocarbons, in Handbook of Ecotoxicology (ed. P.Calow), Blackwell, Oxford, pp. 244–63, 1994.

BETTON, C. I., Lubricants, em ORSZULIK, S. T., Environmental Technology in the Oil Industry, 2 ed, Springer, Hampshire, 2008, p. 351-363.

BETTON, C. I., Lubricants and their environmental impact, em MORTIER, R. M., FOX, M. F. e ORSZULIK S. T., Chemistry and technology of lubricants, 3 ed, Springer, London, 2010, p. 435-450.

BOYDE, S., Green lubricants: Environmental benefits and impacts of lubrication, Green Chem., 2002, 4, 293-307.

BRAUN, J., Additives, em T. MANG e W. DRESEL, Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007, p. 119-182.

BREMMER, B.J e PLONSKER, L., Bio-Based Lubricants: A Market Opportunity Study Update, Nov 2008. Disponível em: <<http://soynewuses.org/wp-content/uploads/pdf/BioBasedLubricantsMarketStudy.pdf>>. Acesso em: 27 Outubro 2010.

BRODNITZ, M.H., Autoxidation of saturated fatty acids. a review, J. Agric. Food Chem., 16, 994, 1968.

BROWN, K., Making Good Environmental Choices for Lubricants, Machinery Lubrication, Set 2005. Disponível em: <
<http://www.machinerylubrication.com/Read/795/environmental-choices-lubricants>>.

Acesso em: 12 Outubro 2010.

BROWN, M., FOTHERTINGHAM, J. D., HOYES, R. M., ORSZULIK, S. T., RANGLES, S. J. e STROUD, P. M., Synthetic Base Fluids, em MORTIER, R. M., FOX, M. F. E ORSZULIK, S. T., Chemistry and Technology of Lubricants, 3 ed, Springer, London, 2010, p. 35-76.

BUDRIS, A.R., Bearing Housing Seal Upgrades Can Improve Pump Reliability, Water world, Outubro 2011. Disponível em: <
<http://blog.bearingunion.com/2011/05/19/bearing-housing-seal-upgrades-improve-pump-reliability/>>. Acesso em: 04 Novembro 2011.

CAIN, R.B., Biodegradation of lubricants, in Proceedings of 8th International Biodegradation and Biodeterioration Symposium, Windsor, Ontario, Canada, 25–31 Agosto 1990 (ed. H.W. Rossmoore), pp. 249–75.

CANTER, N., What is "green?", Tribology & Lubrication Technology Magazine, Dez/2010, p. 50-58.

CARLSSON, A. S., CALYTON, D., SALENTIJN, E. e TOONEN, M., Oil Crop Plataforms for Industrial Uses, Outputs from the EPOBIO project, Abril 2007.

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

CEC, Biodegradability of two-stroke outboard engine oils in water. Report CEC L-33-A-93, Co-ordinating European Council for the Development of Performance Tests for Lubricants and Engine Oils, Londres, 1993.

CERNIGLIA, C.E., Petroleum Microbiology, Atlas, R.M. (ed.), Macmillan, New York, 1984.

CHEVRON, The Evolution of Base Oil Technology Industry Focus, Machinery Lubrication, Mar/2003. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/493/base-oil-technology>>. Acesso em: 25 Janeiro 2011.

CLIFF, L., 'Energy savings through use of advanced biodegradable lubricants', Industrial Lubrication and Tribology. Vol. 59, no. 3, pp. 132-136, 2007.

COLEMAN, W.E., MUNCH, J.W., STREICHER, R.P., RINGHAND, H.P., e KOFFER, F.C., The identification and measurement of components in gasoline, kerosine and no. 2 fuel oil that partition into the aqueous phase after mixing. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 13, 171–8, 1984.

CONCAWE, Collecting and Disposal of Used Lubricating Oil, report 5/96, Brussels, 1996.

CONCAWE, Lubricating Oil Basestocks, product dossier no. 97/108, Brussels, Jun 1997.

CONCAWE, Environmental Classification of Petroleum Substances - Summary Data and Rationale, Report no. 01/54, Brussels, October 2001.

COVITCH, M. J., Olefin Copolymer Viscosity Modifiers, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 283-314

CULBERTSON, L., Justify Lubricant Upgrades with Energy Savings, Machinery Lubrication, Jul, 2001. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/214/lubricant-energy-savings>>. Acesso em: Abri 2011.

CUNNINGHAM, B., BATTERSBY, N., WEHRMEYER, W., A Sustainability Assessment of a Biolubricant, Journal of Industrial Ecology, 2004, volume 7, número 3-4.

DECROOQ, S. e CASSERINO, M., Polybutenes, em Rudnick L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

DRESEL W., Synthetic Base Oils, em MANG, T. e DRESEL, W., Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007, p. 63-87.

DONG, J. e MIGDAL, A., Antioxidants, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 3-50.

DONKIN, P. et al, QSARs for the sublethal responses of marine mussels (*Mytilus edulis*). *Sci Total Environ* 109/110, 461-476, 1991.

DUMELIN, E.E., Biodiesel — a blessing in disguise? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, 63–64, 2005.

DURANT, W. D. e TEINTZE, L. M., World-wide supply and demand of lubricants, AM-911, apresentado na 1991 NPRA Annual Meeting, 1991.

EACHUS, A.C., Biolubes: The pressure is on capable alternatives to fossil-based oils are on their way, *Plant Services Magazine*, Mar/2010.

EDWARDS, N.A. e HASSAL, K.A., *Cellular Biochemistry and Physiology*, McGraw-Hill, London, 1971.

ERHAN, S. Z., ADHYARYU, A. e SHARMA, B. K., Chemically Functionalized Vegetable Oils, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

ERHAN, S. Z. e SHARMA, B. K., Nonfood Uses of Oils and Fats, em GUSTONE F. D., HARWOOD, J. L. e DIJKSTRA A. J., *The Lipid Handbook*, 3 ed., Londres, CRC Press, 2007, p. 610-624.

EU, Commission Directive 93/21/EEC of 27 April 1993 adapting to technical progress for the 18th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and

labelling of dangerous substances. Official Journal of European Communities No. L110, 04.05.1993.

EU, 2001. Strategy for a future chemicals policy, Commission of the European Communities, White Paper, Brussels, 27/2/2001.

FARNG, L. O., Ashless Antiwear and Extreme-Pressure Additives, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 213-250.

FINEER, G., Tips on Finding the Best Shade of Green in Lubricants, Machinery Lubrication Magazine, Out/2009. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/2311/optimizing-maintenance>>. Acesso em: Abril 2011.

FITCH, J., New Lubrication Commandments - Conserve Energy, Protect the Environment, Machinery Lubrication, Jul 2002a. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/362/lubrication-energy-environment>>. Acesso em: 15 Abril 2011.

FITCH, J., Clean Oil Reduces Engine Fuel Consumption, Practicing Oil Analysis, Nov 2002b. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/401/oil-engine-fuel-consumption>>. Acesso em: 15 Abril 2010.

FOX, M.F., Environmental implications and sustainability concepts for lubricants, Handbook of Lubrication and Tribology, 2nd Edn., Vol. 1, Application and Maintenance' (ed. George E. Totten), Taylor and Francis/CEC and STLE, 2006.

FUCHS, M., The World Lubricants Market, Current Situation and Outlook, 12th International Colloquium Tribology, Esslingen, 2000.

GARVEY, R., Wear Rates Impact Maintenance Priorities, Machinery Lubrication, Mar/2003. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/468/wear-rate-maintenance>>. Acesso em: 16 Abril 2011.

GERGEL, W.C. Lubricant additive chemistry. International Symposium on Technical Organic Additives and Environment, Interlaken, Switzerland, May 24–25, 1984.

GOSALIA, A., The European Base Oils and Lubricant Market, 10th ISIS–LOR World Base Oil Conference, London, 17 de Fevereiro 2006.

GREEN, J. e TRETT, M.W. (eds.), The Fate and Effects of Oil in Fresh Water, Elsevier Applied Science, Barking, 1989.

HABEREDER, T., MOORE, D. E LANG, M., Eco Requirements for Lubricant Additives, em RUDNICK, L.R., Lubricant Additive Chemistry and Applications, 2 ed., CRC Press. Boca Raton, FL. 790 pp, 2008.

HAGEMANN, J.W., TALLENT, W.H., e KOLB, K.E., Differential scanning calorimetry of single acid triglycerides: effect of chain length and unsaturation, J. Am. Chem. Soc., 49, 118, 1972.

HENDERSON, H. E., Chemically Modified Mineral Oil, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

HIGGINS, I.J. e GILBERT, P.D., em The Biodegradation of Hydrocarbons (H.J. Somerville, ed.), Heyden, London, 1978.

HONARY, L. A. T., Biodegradable/Biobased Lubricants and Greases, Machinery Lubrication Set/2001. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/240/biodegradable-biobased-lubricants>>. Acesso em: 16 Nov 2010.

IEA, Key World Energy Statistics, 2011. Disponível em:<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf>. Acesso em: 28 Dezembro 2011.

IEA/OECD, Energy Statistics Manual, 2005. Disponível em:<http://www.iea.org/stats/docs/statistics_manual.pdf>. Acesso em: 28 Dezembro 2011.

IMO, Addressing Marine Pollution from Oil-based Lubricants during Normal Operations, MEPC 60/21/2, 14 Janeiro 2010.

ING, A., Biobased Lubricants: A Viability Study, 2009. Disponível em: <www.journals.issn.org/index.php/proceedings53rd/article/view/1236/446>. Acesso em: 25 outubro 2010.

INSTITUTE OF PETROLEUM, UK Petroleum Industry Statistics: Consumption and Refinery Production 1990 and 1991. Institute of Petroleum, London, 1992.

ISO 10708:1997, Water quality -- Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds -- Determination of biochemical oxygen demand in a two-phase closed bottle test.

ISO 14040:2006, Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework.

JASTER, M., A Need for Reduced Energy Costs, Options Abound for Increased Efficiency in Lubrication, Power Transmission Engineering, Ago/2010. Disponível em: < <http://www.powertransmission.com/issues/0810/lubrication.pdf>>. Acesso em: 13 Fevereiro 2011.

JOHNSON, M., Cost vs. performance, Tribology & Lubrication Technology, Mai 2010, p. 24-28.

JOHNSON, M e MILLER, M., Eco-friendly fluids for the Lubricants Industry, Tribology & Lubrication Technology Magazine, Out/2010 p. 28-34.

KENBECK, D. e BUNEMANN, T. F., Organic Friction Modifiers, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 195-212.

KLINE, Brazilian Lubricants Industry, 2008. Disponível em: <<http://www.factordeolucao.com.br/pdf/Brazilian%20Lubes%20Market%20-%202008.pdf>> . Acesso em: 15 Janeiro 2011.

KLINE, Global Lubricants 2009: Market Analysis and Assessment, 2009. Disponível em: < http://www.klinegroup.com/news/shell_lubes_market9-23-10.asp>. Acesso em: 13 Junho 2010.

KROP, H. e THEODORI, D., Recommendations on the revision of the EU Ecolabel Criteria. European ecolabel 07.0307/2008/500629/SER/G21, Janeiro 2009.

LAWFORD, S., Polyalkylene Glycols, em Rudnick L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

LE TREUT, H., SOMERVILLE, R., CUBASCH, U., DING, Y., MAURITZEN, C., MOKSSIT, A., PETERSON, T., e PRATHER, M., 2007: Historical Overview of Climate Change. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

LEVIZZARI, M. V. e VOLPI, P., Environmental and Economic Impact of re-refined products: a Life Cycle Analysis, em Lubricants for the Future and Environment. Proceedings of the 6th International LFE congress, Brussels, 1999.

LINGG, G., Unconventional Base Oils for Liquid and Semi-Solid Lubricants, 14th International Colloquium Esslingen, Vol I, 2004, 1–4.

LINGG, G. e GOSALIA, A., The Automotive and Industrial Lubricant Market, Automotive and Industrial Lubrication, 15th International Colloquium on Tribology, 17–19 Janeiro 2006, Technische Akademie Esslingen.

LINETT, S.L., BARTH, M.L., BLACKMON, J.P. et al, Aquatic toxicity of lubricant additive components. Proceedings of the Esslingen Tribology Colloquium, 9–11 January, Vol. 2, pp. 871–82, 1996.

LUBRIZOL, Lubrizol's Biodegradability Review of Current Situation, 1993.

LUTHER, R., Lubricants in the environment, em T. MANG e W. DRESEL, Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007, p. 119-182.

MACRAE, A.R. e HAMMOND, R.C., Biotechnology and Genetic Engineering Review 3(1093), 217, 1982.

MANG, T., Lubricants and their Market, em MANG, T. e DRESEL, W., Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007a, p. 1-5.

MANG, T., Lubricants in the Tribological System, em MANG, T. e DRESEL, W., Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007b, p. 7-22.

MANG, T., Rheology of Lubricants, em MANG, T. e DRESEL, W., Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007b, p. 23-33.

MANG, T. e LINGG, G., Base Oils, em T. MANG e W. DRESEL, em Lubricants and Lubrication, 2 ed, WILEY-VCH, Weinheim, 2007c, p. 34-59.

MARTH, J. S., Renewable Lubricants Manual: Biobased Oils, Fluids and Greases, 2008.

MILLER, M., Additives for Bioderived and Biodegradable Lubricants, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 445-456.

MILLER, S.A, LANDIS, A.E., THEIS, T.L. e REICH, R.A., A Comparative Life Cycle Assessment of Petroleum and Soybean-Based Lubricants, Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 4143-4149.

MULLER, S., YONEYAMA, M., YANG, W., RIZVI, S., Synthetic Lubricants, SCUP Report, Dez/2009. Disponível em: <<http://chemical.ihs.com/SCUP/Public/Reports/SYNLU000/>>. Acesso em: 18 Junho 2011.

NORIA, ISO Viscosity Grades, Machinery Lubrication, Jul/2001. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/213/iso-viscosity-grades>>. Acesso em: 02 Fevereiro 2011.

NORIA, What Exactly is a Lubrication Failure?, Machinery Magazine, Jan 2007. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/967/lubrication-failure>>. Acesso em: 05 Maio 2011.

NORIA, Noria News Wires, World Lubricant Demand to Reach 40,5 Million Metric Tons in 2012, Machinery Magazine, 2011. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/1983/world-lubricant-dem-to-reach-405-million-metric-tons-in-2012>>. Acesso em: 12 Novembro 2010.

BERG, E., JONES, F. D., HORTON, H. L., Machinery's Handbook, 23 ed., New York, Industrial Press Inc, 1988.

OECD, OECD Guideline for testing of chemicals, Proposal for revised introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals, section 3, 2005.

OLAH, G.A., Ed., Friedel–Crafts and Related Reaction, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1963.

PHILIPS, W.D., PLACEK, D.C. e MARINO, M.P., Neutral Phosphate Esters, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

PRINCE, R. J., Base Oils from Petroleum, em MORTIER, R. M., FOX, M. F. E ORSZULIK, S. T., Chemistry and Technology of Lubricants, 3 ed, Springer, London, 2010, p. 3-34.

PRITCHARD, P.H. e COSTA, C.F., EPA's Alaska oil spill bioremediation project. Environmental Science and Technology, 25, 372–9, 1991

RANGLES, S. J., Esters, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

RENSSELAR, J. V., Biobased Lubricants: Gearing up for a green world, Tribology & Lubrication Technology Magazine, Jan/2010 p. 32-41.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 362, DE 23 DE JUNHO DE 2005.

RIZVI, S. Q. A., Detergents, em RUDNICK L. R., Lubricant Additives chemistry and Applications, 2 ed., CRC Taylor & Francis, Delaware, 2009, p. 123-142.

RUDNICK, L.R., Polyalphaolefins, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

RUDNICK, L.R. e BARTZ, W.J., Comparison of Synthetic, Mineral Oil, and Bio-Based Lubricant Fluids, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

RUDNICK, L. e ERHAN, S. Z., Natural Oils as Lubricants, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

RUDNICK, L.R. e SHUBKIN, R. L., Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids, ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1999.

SANDER, J., Water Contamination: Management of Water During the Lubricant Life Cycle, Lubrication Engineers®, Inc., Maio de 2009. Disponível em: < <http://www.le-international.com/uploads/documents/Water%20Contamination%20May09.pdf>>.

Acesso em: 16 Abril 2011.

SCHAEFER, T. G., Esters in Synthetic Lubricants, Machinery Lubrication Set/2001. Disponível em: < <http://www.bobistheoilguy.com/forums/ubbthreads.php?ubb=showflat&Number=1252272>>. Acesso em: 15 Jan 2011.

SCHILLING, A. Motor Oils and Engine Lubrication. London: Scientific Publications, 1968.

SHELL, The Lubricants Technical Handbook, 2006. Material de Treinamento.

SHELL, Material de Treinamento do PRI, 2011.

SINDIREFINO, Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados: Diretrizes para o licenciamento ambiental, 2005. Disponível em: <http://www.sindirrefino.org.br/lubrificantes/Manuais/Diretrizes_Licenciamento__Oleo_Usado.pdf>. Acesso em: 09 Junho 2011.

SRI, 1999. Lubricating Oil Additives, SRI International, Chemical Economics Handbook, Menlo Park, CA, December 1999.

STALMANS, M., BERENBOLD, H., BERNA, J. L., CAVALLI, L., DILLARSTONE, A., FRANKE, M., HIRSINGER, F., JANZEN, D., KOSSWIG, K., POSTLETHWAITE, D., RAPPERT, Th., RENTA, C., SCHARER, D., SCHICK, K.-P., SCHUL, W., THOMAS, H. e SLOTEN R. V., 'European Life Cycle Inventory for detergent surfactants production', Tenside Surfactants Deterg., 1995.

SULLIVAN, F. e MILLER, M., The care and feeding of biodegradable lubricants. Lessons learned in the real world, Lubrication excellence 2005 conference proceedings, 2005.

TROYLER, D., Lubricant Lifecycle Management - Part 2, Machinery Lubrication, jul 2007. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/1070/lubricant-lifecycle>>. Acesso em: 16 Abril 2011.

TOTTEN, G. E., WESTBROOK, S. R., SHAH R. J., Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, Vol 1, ASTM, Danvers, 2003.

US EPA (Environmental Protection Agency), Managing Used Oil, Machinery Lubrication, Set 2004. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/662/managing-used-oil>>. Acesso em: 29 Mai 2011.

US EPA, Environmentally Acceptable Lubricants, relatório 800-R-11-002, Nov 2011.

VAG, C., MARBY, A., KOPP, M., FURBERG, L. e NORRBY, T., A comparative life cycle assessment (LCA) of the manufacturing of base fluids for lubricants, em Tribology 200 – Plus. Proceedings of 12th International Conference, Technische Akademie Esslingen, ed. W. J. Bartz, 2000.

VANNOZZI, G. P., The perspectives of use of high oleic sunflower for oleochemistry and energy raws. HELIA, 29, Nr 44, p.p. 1-21, 2006.

WIGHTMAN, P.S., EAVIS, R.M., WALKER, K.C., BATCHELOR, S.E., CARRUTHERS, S.P. e BOOTH, E.J., Life-Cycle Assessment of Chainsaw Lubricants made from Rapeseed Oil or Mineral Oil, Aberdeen e Reading, 2011. Disponível em: < <http://www.regional.org.au/au/gc/5/173.htm?print=1>>. Acessado em: Mai/2011.

WILIAMSON, M., Lubrication and Our Planet, Machinery Lubrication, Mar 2002. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/314/lubrication-environment> > Acesso em: 03 Fevereiro 2011.

WILING, A., Lubricants based on renewable resources ± an environmentally compatible alternative to mineral oil products, Chemosphere 43 (2001) 89-98.

WRIGHT, J., A simple explanation of Viscosity Index Improvers, Machinery Lubrication, Mar/2008a. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/1327/viscosity-index-improvers> >. Acesso em: 02 Fevereiro 2011.

WRIGHT, J., Grease Basics, Machinery Lubrication, Mai/2008b. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/1352/grease-basics>>. Acesso em: 02 Fevereiro 2011.

WRIGHT, J., Phosphate Ester Fluids – Benefits and Limitations, Machinery Lubrication Nov/2009. Disponível em: < <http://www.machinerylubrication.com/Read/2480/benefits-limitations-of-phosphate-ester-fluids>>. Acesso em: 16 Mar 2011.

WU, M. M. e HO, S., Alkylated Aromatics, em RUDNICK L. R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology, CRC Taylor & Francis, Pensilvânia, 2006.

WYATT, J.M., PhD Thesis, University of Kent, 1982.

ZAMBONI, G. E., Óleos Básicos, 2005. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/revista/ed05n03.html>>. Acesso em: 15 abril 2011.