

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



MARCELO OLIVEIRA QUEIROZ DE ALMEIDA

**Avaliação das Influências de Variáveis Composicionais na
Formulação de Óleos Lubrificantes Industriais Usando Design de
Experimentos**

Rio de Janeiro
2019

MARCELO OLIVEIRA QUEIROZ DE ALMEIDA

**Avaliação das Influências de Variáveis Composicionais na
Formulação de Óleos Lubrificantes Industriais Usando Design de
Experimentos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores (as):

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Leticia Maria Seabra Monteiro Lazaro, D.Sc.

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

A447a Almeida, Marcelo Oliveira Queiroz de
Avaliação das Influências de Variáveis
Composicionais na Formulação de Óleos Lubrificantes
Industriais Usando Design de Experimentos / Marcelo
Oliveira Queiroz de Almeida. -- Rio de Janeiro,
2019.
99 f.

Orientador: Erika Christina Ashton Nunes
Chrisman.
Coorientadora: Leticia Maria Seabra Monteiro
Lazaro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2019.

1. Planejamento de experimentos. 2. Aditivação.
3. Lubrificante. 4. Formulação. 5. Caracterização de
lubrificantes. I. Chrisman, Erika Christina Ashton
Nunes, orient. II. Lazaro, Leticia Maria Seabra
Monteiro, coorient. III. Título.

**Avaliação das Influências de Variáveis Composicionais na
Formulação de Óleos Lubrificantes Industriais Usando Design de
Experimentos**

MARCELO OLIVEIRA QUEIROZ DE ALMEIDA

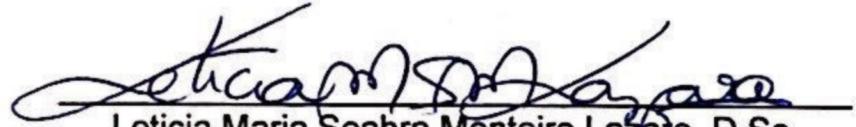
Tese de Dissertação de Mestrado submetido ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovado em: 30/09/2019.

Orientado por:



Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

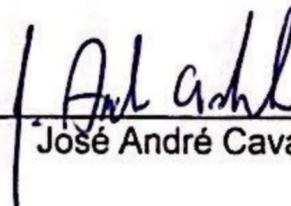


Leticia Maria Seabra Monteiro Lázaro, D.Sc.

Aprovado por:



Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimaraes, D.Sc.



José André Cavalcanti da Silva, D.Sc.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus, por estar trilhando toda esta trajetória na minha vida pessoal e profissional.

Aos meus pais, por nunca deixar de me apoiar e de estar sempre presente, seja nos momentos bons ou ruins.

A minha namorada Isabela Campos, por ser a minha grande companheira e incentivadora nos momentos difíceis.

À Professora e minha orientadora Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, que foi mais que uma orientadora para este trabalho, foi uma orientadora para a vida. Acolhendo-me no laboratório DOPOLAB desde a minha graduação e me ajudando a crescer profissionalmente.

À minha coorientadora Letícia Lazaro, por me auxiliar com todo o conhecimento prático necessário para dar prosseguimento com o meu trabalho.

À empresa Miracema Nuodex, pela doação dos aditivos para confecção da minha dissertação de forma totalmente gratuita e ainda pagando pelo envio via sedex até a minha casa.

Ao profissional Charles Assunção, por possibilitar a aquisição de todos os óleos base necessários para realização das formulações.

Ao professor Sylvio Jose Ribeiro Oliveira, por me auxiliar com todo o conhecimento prático necessário para dar prosseguimento às análises de proteção em 4 esferas, bem como a possibilidade de utilizar o equipamento em seu laboratório.

Ao profissional Gilson da Fundação Osvaldo Cruz, por me auxiliar na parte de torneamento mecânico de materiais específicos.

À UFRJ, por fornecer toda uma estruturação e professores de qualidade para ampliar o nível do aprendizado.

"Um milhão de vezes por dia eu procuro lembrar-me que minha vida está baseada no trabalho de outros homens, e que eu devo esforçar-me para ser capaz de dar na mesma medida que recebi e ainda estou recebendo."

(Albert Einstein)

AVALIAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS DE VARIÁVEIS COMPOSICIONAIS NA FORMULAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS USANDO DESIGN DE EXPERIMENTOS

Marcelo Oliveira Queiroz de Almeida

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ) como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

O desenvolvimento de óleos lubrificantes está atrelado a uma gama variada de óleos básicos e aditivos. Com o avanço das tecnologias mecânicas, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos lubrificantes e otimização de seus processos vêm se intensificando, principalmente para os lubrificantes industriais. Na maioria das vezes, o desenvolvimento destas formulações é feito a partir de procedimentos de tentativa e erro, com o conhecimento dependendo diretamente da experiência de formuladores e uso de pacotes de aditivos, para adequação de especificações. Deste modo, faltam conhecimentos sobre as influências promovidas pelos aditivos individualizados utilizados na formulação. O presente trabalho tem como premissa auxiliar o formulador na tomada de decisão, quanto à escolha adequada e consciente dos componentes da mistura, tipo e concentração dos aditivos, utilizando para isso, metodologia de planejamento experimental. Os experimentos envolveram estudos com aditivos antioxidantes (amínico e fenólico), antidesgaste (com e sem zinco) e anticorrosivos. As concentrações de óleos base foram definidas com relação aos graus de viscosidade segundo a ISO 3448. Os resultados mostraram-se promissores a respeito da significância estatística das variáveis escolhidas, em relação às respostas estudadas, fornecendo um modelo para a previsão de acidez, que pode subsidiar o formulador na escolha adequada dos componentes. Além do mais, utilizando como respostas alguns dos ensaios clássicos para lubrificantes, certas correlações foram visualizadas, como por exemplo, a influência que o tipo de antidesgaste tem sobre a acidez do lubrificante, para as condições estudadas.

Palavras-Chave: *Planejamento de experimentos, aditivação, lubrificante, formulação, caracterização de lubrificantes.*

EVALUATION OF INFLUENCES OF COMPOSITIONAL VARIABLES IN THE FORMULATION OF INDUSTRIAL LUBRICANT OILS USING DESIGN OF EXPERIMENTS

Marcelo Oliveira Queiroz de Almeida

Summary of Master's Dissertation presented to the Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Engineering (EQ/UFRJ) as part of the necessary requirements to obtain the Master of Science degree.

The development of lubricating oils is linked to a wide range of base oils and additives. With the advancement of mechanical technologies, research related to the development of new lubricants and the optimization of their processes has been intensified, especially for industrial lubricants. Most of the time, the development of these formulations is done through trial and error procedures, with the knowledge directly depending on the experience of formulators and use of additive packages, for specification adequacy. Thus, there is a lack of knowledge about the influences promoted by the individualized additives used in the formulation. The present work has as premise to assist the formulator in the decision making, regarding the adequate and conscious choice of the components of the mixture, type and concentration of the additives, using for this, experimental planning methodology. The experiments involved studies with antioxidant (amine and phenolic), anti-wear (with and without zinc) and anti-corrosive additives. Base oil concentrations were defined in relation to the viscosity grades according to ISO 3448. The results were promising regarding the statistical significance of the chosen variables in relation to the studied responses, providing a model for the acidity prediction, which can support the formulator in the appropriate choice of components. Moreover, using some of the classic lubricant tests as answers, certain correlations were visualized, such as the influence that the type of anti-wear has on the acidity of the lubricant, for the studied conditions.

Keyword: *Experiment planning, lubricants additives, lubrication, formulation, characterization of lubricants.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Superfície ampliada aparentemente lisa evidenciando picos.....	4
Figura 2 – Soldagem dos picos pelo atrito entre peças sem lubrificação.....	5
Figura 3 – Curva de destilação representativa aos cortes comerciais	7
Figura 4 – Processo completo de produção e tratamento dos óleos base.....	8
Figura 5 – Demonstrativo do processo de destilação a vácuo	9
Figura 6 – Demonstrativo do processo de desasfaltação.....	10
Figura 7 – Demonstrativo dos processos da rota solvente.....	11
Figura 8 – Demonstrativo do processo de desaromatização	12
Figura 9 – Demonstrativo do processo de desparafinação	13
Figura 10 – Demonstrativo do processo de desparafinação e desoleificação	14
Figura 11 – Demonstrativo do processo de hidrotreamento.....	15
Figura 12 – Demonstrativo do processo de hidrocrackeamento.....	16
Figura 13 – Fenômeno do mecanismo de oxidação.....	20
Figura 14 – Formula estrutural do 2,6-DTB e do BHT	21
Figura 15 – Formula estrutural da PANA e do TMQ.....	21
Figura 16 – Demonstrativo de formação da camada de proteção.....	24
Figura 17 – Demonstrativo da fabricação dos lubrificantes.....	27
Figura 18 – Demonstrativo de uma turbina geradora	28
Figura 19 – Fluxograma demonstrativo da metodologia	36
Figura 20 – Lubrificantes formulados pelos planejamentos	42
Figura 21 – Titulador da metrohm do laboratório DOPOLAB	43
Figura 22 – Gráfico potenciométrico da titulação	44
Figura 23 – Viscosímetro stabinger da Anton Paar do DOPOLAB.....	45
Figura 24 – Demonstrativo da cuba do tribômetro	46
Figura 25 – Equipamento para ensaio em 4 esferas do laboratório de tribologia da COPPE46	
Figura 26 – Software usado para ensaio em 4 esferas	47
Figura 27 – Cuba de teste montada com a amostra	47
Figura 28 – Demonstrativo de medição para diferentes desgastes	49
Figura 29 – Gráfico de perturbação dos tipos antidesgaste	55
Figura 30 – Gráfico de superfície em 3D.....	56
Figura 31 – Gráfico de perturbação das variáveis não significativas	57
Figura 32 – Gráfico de fator único da variável Tipo de Óleo Base	58
Figura 33 – Gráfico de normalidade dos resíduos para viscosidade a 40°C.....	61
Figura 34 – Gráfico de resíduos vs. corrida para viscosidade a 40°C.....	62
Figura 35 – Gráfico de Box-Cox para viscosidade a 40°C	63
Figura 36 – Gráfico de perturbação dos tipos de antidesgaste	64
Figura 37 – Gráfico de fator único da variável D	65
Figura 38 – Gráfico de perturbação dos tipos de óleo base	66
Figura 39 – Gráfico de perturbação dos tipos antioxidante	67
Figura 40 – Gráfico de interação entre tipo de antioxidante e quantidade de antidesgaste..	67
Figura 41 – Gráfico de pareto com os parâmetros e interações	70
Figura 42 – Gráfico de previsto vs. Real para desgaste.....	71
Figura 43 – Gráfico de resíduo vs. previsto para o desgaste	71
Figura 44 – Gráfico de interação AD para desgaste	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades lubrificantes de óleos parafínicos e naftênicos.....	17
Tabela 2 – Classificação de acordo com o API	18
Tabela 3 – Óleos básicos autorizados para comercialização no Brasil.....	18
Tabela 4 – Demonstrativo de aplicações das viscosidades ISO	25
Tabela 5 – Concentrações de óleo base para adequação ao grau ISO.....	25
Tabela 6 – Resumo de aplicação para os principais aditivos	26
Tabela 7 – Planejamento fatorial com dois níveis e quatro fatores	32
Tabela 8 – Planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}	34
Tabela 9 – Aditivos adquiridos conforme planejamento	37
Tabela 10 – Parâmetros e níveis do planejamento fracionado 6^{-2}	38
Tabela 11 – Planejamento fatorial fracionado 6^{-2}	39
Tabela 12 – Parâmetros e níveis do planejamento fracionado 4^{-1}	40
Tabela 13 – Planejamento fatorial fracionado 4^{-1}	41
Tabela 14 – Dosagens aplicadas no planejamento fracionado 6^{-2}	41
Tabela 15 – Dosagens aplicadas no planejamento fracionado 4^{-1}	42
Tabela 16 – Especificações técnicas das esferas de aço	48
Tabela 17 – Especificações técnicas do procedimento de 4 esferas	48
Tabela 18 – Resultados do planejamento fatorial fracionado 6^{-2}	51
Tabela 19 – Tabela de efeitos para acidez.....	52
Tabela 20 – Tabela ANOVA para o índice de acidez	53
Tabela 21 – Avaliação de R do modelo estatístico para o índice de acidez	54
Tabela 22 – Acidez dos aditivos utilizados no planejamento	56
Tabela 23 – Tabela de efeitos para viscosidade a 40°C	59
Tabela 24 – Tabela ANOVA para viscosidade com modelo ajustado	60
Tabela 25 – Avaliação de R do modelo estatístico para viscosidade.....	61
Tabela 26 – Resultados do planejamento fatorial fracionado 4^{-1}	69
Tabela 27 – Avaliação da presença dos aditivos ao desgaste.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
DOE	Design of Experiments (Planejamento de Experimentos)
RAT	Resíduo Atmosférico
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
ODES	Óleo Desasfaltado
RASF	Resíduo Asfáltico
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
HDR	Hidrorefino
HDT	Hidrotratamento
HDA	Hidroacabamento
HDW	Hidrodessparafinação
HIDW	Hidroisodessparafinação
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio
GN	Gás Natural
NL	Neutro Leve
NM	Neutro Médio
NP	Neutro Pesado
BP	Bright Stock
CS	Cylinder Stock
PAO	Polialfaolefinas
ISO	International Standardization Organization (Org. Internac. de Normalização)
IV	Índice de Viscosidade
API	Application Programming Interface (Interface de Program. de Aplicativos)

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – OBJETIVO	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	4
3.1.1. Processos de Produção dos Óleos Lubrificantes Básicos	7
3.1.1.1. Destilação Atmosférica e a Vácuo.....	8
3.1.1.2. Desasfaltação a Propano	10
3.1.1.3. Processamento dos Óleos Básicos – Rota Solvente	10
3.1.1.4. Processamento dos Óleos Básicos – Rota Hidrorrefino.....	14
3.1.2. Classificação e Tipos de Óleos Lubrificantes Básicos	17
3.1.2.1. Classificação dos Óleos Básicos Minerais	17
3.1.2.2. Principais Óleos Básicos Comerciais	18
3.1.3. Classificação e Tipos de Aditivos	19
3.1.3.1. Antioxidante	19
3.1.3.2. Antidesgastes	22
3.1.3.3. Extrema Pressão	22
3.1.3.4. Anticorrosivos	23
3.1.4. Formulação de Lubrificantes	24
3.1.5. Lubrificantes Industriais: Turbinas e Sistemas Hidráulicos.....	27
3.2. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE DE MISTURAS	29
3.2.1. Planejamento Fatorial.....	31
3.2.2. Planejamento Fatorial Fracionado	33
Capítulo 4 – METODOLOGIA E EXPERIMENTOS.....	36
4.1. Determinação das Variáveis e Respostas	37

4.2. Planejamento de Experimentos	38
4.2.1. Planejamento Fatorial Fracionado	38
4.2.2. Planejamento Fatorial Fracionado para Teste de Desgaste	40
4.3. Formulação do Óleo Lubrificante	41
4.4. Ensaio Executados	42
4.4.1. Índice de Acidez Total (IAT) – ASTM D 664	42
4.4.2. Viscosidade Cinemática a 40 °C – ASTM D 7042	44
4.4.3. Desgaste por 4 Esferas – ASTM D 4172.....	45
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. Avaliação das Respostas do 1° Planejamento Fatorial Fracionado (6 ⁻²)	50
5.1.1. Avaliação Estatística do Índice de Acidez.....	52
5.1.2. Avaliação Estatística da Viscosidade a 40°C	58
5.2. Avaliação da Resposta do 2° Planejamento Fatorial Fracionado (4 ⁻¹)	68
5.2.1. Avaliação Estatística do Desgaste por 4 Esferas	69
Capítulo 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
6.1. Conclusões	74
6.2. Trabalhos Futuros	75
REFERÊNCIAS	76
ANEXOS.....	83

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O movimento relativo, promovido entre superfícies sólidas, quando colocadas em contato sob uma força normal, de deslizamento ou rolamento, promove inevitavelmente a ação do atrito. Este atrito promovido entre peças proporciona o seu desgaste, ao longo do tempo de uso, necessitando a substituição precoce das mesmas. Uma forma de minimizar esse problema, reduzindo o contato entre as peças pode ser conseguida através do uso de óleos lubrificantes.

A formulação de óleos lubrificantes consiste na combinação de uma variedade de óleos básicos e aditivos químicos, a fim de reduzir o coeficiente de atrito, para minimizar ou reduzir possíveis desgastes às peças, durante a sua movimentação. Com o avanço das tecnologias mecânicas, o desenvolvimento destes produtos precisa permanecer alinhado às novas especificações técnicas, exigindo do mercado a produção de lubrificantes cada vez mais eficientes. Quanto as suas formulações, elas podem conter características completamente distintas, variando de acordo com as exigências do mercado, em relação à especificação técnica e a aplicação do produto.

Segundo a Plural (2019) e a BR (2019), os lubrificantes industriais podem ser considerados o segundo maior volume de mercado no Brasil, representando de 20 a 25 % de todo o mercado nacional de lubrificantes. Assim, fica clara a necessidade de desenvolvimento de técnicas de formulação de lubrificantes, para atender as demandas do mercado, principalmente para os óleos lubrificantes industriais.

No que diz respeito à formulação de lubrificantes, segundo Gani (2015) e Pasa (1996), esta é desenvolvida, na maioria das vezes, a partir de procedimentos de tentativa e erro, com dependência direta da experiência dos formuladores, e com base na exigência dos clientes quanto à especificidade do produto. Os formuladores se utilizam de pacotes de aditivos comerciais, que envolvem uma mistura de compostos, que em certos casos, podem promover aplicações em excesso ou mesmo desnecessárias para atingirem as especificações requeridas.

Em contrapartida a esta técnica, para Rushing (2013), Zhang (2017) e Montgomery (2009), a utilização do planejamento de experimentos, para otimização

do sistema de formulação de lubrificantes, permite a busca de uma melhor opção pelo formulador, de forma consciente e rápida, auxiliando na sua tomada de decisão conforme cada nova demanda do cliente. Além disso, permite avaliar as influências de interesse para cada componente estudado, propor modelos de correlação matemática em relação a propriedades desejadas, delimitando os mecanismos de atuação das substâncias no produto final.

As respostas estudadas no planejamento de experimentos para preparação dos modelos envolvem as análises típicas de óleos lubrificantes, como as relacionadas pela ANP, já que as mesmas são utilizadas pelos formuladores para controle das suas características, por se tratarem de metodologias internacionais pré-estabelecidas, conforme podem ser observadas no Anexo 1.

Frente à demanda por lubrificantes industriais ser alta e, para confirmar a aplicabilidade da técnica de planejamento de experimentos, este trabalho foi concebido para avaliar a necessidade de determinados aditivos específicos na formulação de um óleo lubrificante industrial. Por apresentar uma composição conhecida foram usados diferentes tipos de aditivos usualmente aplicados na formulação deste grupo de lubrificantes, exercendo uma variação em sua concentração e estudando a possibilidade de enquadramento dos lubrificantes formulados às propriedades conhecidas comercialmente. Todas as conclusões relacionadas à preparação dos modelos e avaliação das influências foram tomadas com base nas respostas avaliadas por meio das análises típicas estipuladas pela ANP.

Capítulo 2 – OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo dessa dissertação é avaliar a influência de variáveis composicionais na formulação específica de óleo lubrificante para aplicação na lubrificação de mancais de turbinas para cargas leves, conforme especificação contida na norma ISO 3448, utilizando metodologia de planejamento de experimentos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir os tipos e as proporções dos óleos bases e aditivos para atendimento das normas ISO 3448¹ e a ISO 6743²;
- Definir tipo de variáveis e suas faixas de estudo visando o atendimento das especificações estipuladas pela ANP, ISO 3448 e a ISO 6743, para o produto desejado;
- Definir respostas a serem avaliadas para confirmação da adequação do produto ao uso pretendido;
- Aplicar a metodologia de planejamento de experimentos para avaliação de influências de variáveis e proposição de modelos válidos;
- Validar os modelos propostos para formulação do óleo lubrificante escolhido, de acordo com as suas devidas aplicações.

¹ISO 3448: Norma de classificação de viscosidade ISO para lubrificantes líquidos industriais.

²ISO 6743: Norma de classificação para lubrificantes industriais e produtos relacionados.

Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES

Os óleos lubrificantes apresentam como principal função reduzir o coeficiente de atrito, para evitar possíveis desgastes às peças, durante a sua movimentação, juntamente com a minimização da geração de calor produzida. (ALMEIDA, 2006; MANG, 2007; PAULI, 1997; SPEIGHT, 2002)

Mesmo com a tecnologia atual e com todos os processos de espelhamento de superfícies, é praticamente impossível proporcionar uma superfície verdadeiramente lisa ou plana para eliminar a utilização da película lubrificante. (LAGO, 2006; MARU, 2003; PAULI, 1997)

A Figura 1 mostra uma simples ampliação de uma superfície reconhecida como sendo aparentemente lisa. Conforme podemos observar, esse fato não é verdadeiro e podem ser visualizadas uma série de irregularidades existentes, confirmando a necessidade de lubrificação para a garantia de proteção das peças. (ALMEIDA, 2006; PAULI, 1997)

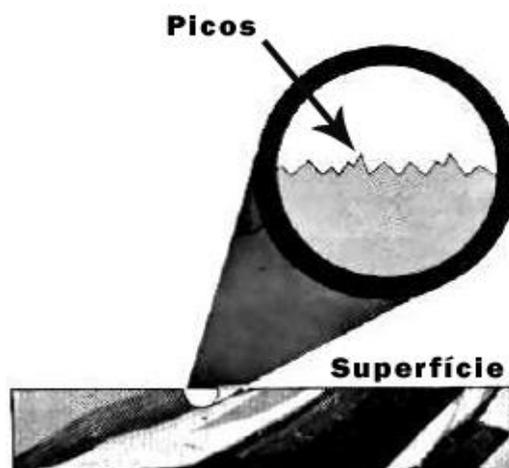


Figura 1 – Superfície ampliada aparentemente lisa evidenciando picos
Fonte: Adaptado de PAULI, 1997.

Segundo Maru (2003), o atrito provocado entre as superfícies com a presença destas irregularidades (picos), principalmente com a ação da pressão e da

temperatura promovem uma espécie de soldagem destes picos e que acabam por resultar na danificação da peça, conforme demonstrado na Figura 2.

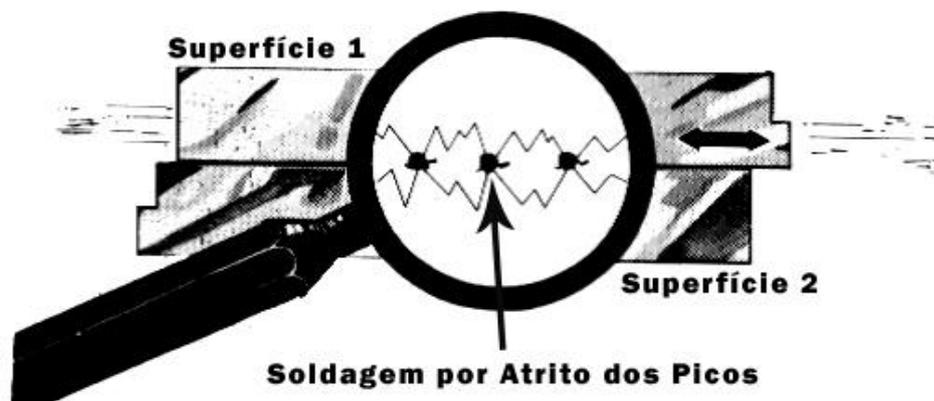


Figura 2 – Soldagem dos picos pelo atrito entre peças sem lubrificação
Fonte: Adaptado de PAULI, 1997.

Esta soldagem demonstrada na Figura 2 promove um superaquecimento das peças e, conseqüentemente, um desgaste precoce do material, que em certos casos, chegam a promover sua ruptura.

Portanto, a introdução de uma camada lubrificante entre estas superfícies é de suma importância para evitar este efeito indesejado. Camada esta que será devidamente formulada, de acordo com a geometria das peças que entrarão em contato. (ALMEIDA, 2006; LAGO, 2006; MARU, 2003; PAULI, 1997)

De acordo com Ludema (1996) e Pauli (1997), essa camada lubrificante pode ser apresentada em diferentes estados: sólido, pastoso, líquido e gasoso, variando de acordo com a sua aplicação.

A grande maioria dos óleos lubrificantes é proveniente do refino do petróleo bruto, obtido durante a etapa de destilação a vácuo. Porém, em alguns casos, óleos vegetais e gorduras também podem ser utilizados como óleos lubrificantes para certas aplicações específicas. (MANG, 2007; BOOSER, 1994)

A designação do óleo lubrificante depende das suas especificações de processamento, sendo estas:

- *Óleos minerais*: originados a partir do petróleo, com um grande número de hidrocarbonetos, e que necessita de uma série de tratamentos e aditivações, para

adquirir as especificações desejadas. Tradicionalmente utilizados para produção de óleos de motores, lubrificantes industriais, engrenagens, fluidos de transmissão e hidráulicos;

- *Óleos Graxos*: apresentam origem vegetal ou animal, sendo denominados como os primeiros lubrificantes inventados. Atualmente, sendo pouco recomendados para utilização como lubrificantes, por não suportarem temperaturas elevadas e se oxidarem facilmente, mas apresentando aplicações nobres como a utilização em formulações de óleos lubrificantes automotivos e industriais, na forma de ésteres;
- *Óleos Compostos*: são formulados muitas das vezes por meio de misturas efetuadas entre óleos minerais e óleos graxos, proporcionando uma maior facilidade de emulsão na presença de vapor para extração via hidrodestilação. Sendo tradicionalmente utilizados na confecção de fragrâncias, na indústria de alimentos e de cosméticos;
- *Óleos Sintéticos*: são chamados de lubrificantes processados, podendo ser de origem petroquímica ou oleoquímica. Produzidos por meio de um processo de polimerização que atribui ao produto características especiais de viscosidade, resistência a temperaturas extremas e aumento do tempo de vida útil. Sendo mais comumente aplicados na indústria automotiva;
- *Óleos Semissintéticos*: são formulados por meio de misturas entre os óleos minerais e os óleos sintéticos, permitindo reunir as melhores propriedades de cada tipo e adquirindo as propriedades específicas, exigidas ao produto final, por um menor custo, sendo tradicionalmente aplicados na produção de lubrificantes para motores e engrenagens. (BOOSER, 1994; LUDEMA, 1996; MANG, 2007; SEQUEIRA, 1994)

Os óleos lubrificantes minerais são os mais comumente utilizados nas lubrificações industriais e são desenvolvidos em processos de produção nas refinarias, que serão apresentados posteriormente. Para atender a variedade de especificações existentes para os lubrificantes acabados, as refinarias fabricam óleos básicos de diferentes faixas de viscosidade. O fornecimento de diferentes cortes de óleos básicos permite assim que combinações adequadas dos mesmos, posteriormente acrescidas de aditivos, possam atender a demandas específicas do

setor de lubrificantes. (ABADIE, 2002; ALMEIDA, 2006; BRASIL, 2012; SEQUEIRA, 1994; SZKLO, 2012)

3.1.1. Processos de Produção dos Óleos Lubrificantes Básicos

A produção dos óleos lubrificantes básicos envolve diferentes etapas, e parte de frações compreendidas na faixa do gasóleo de vácuo, conforme pode ser observado na Figura 3. Observando-se as características dessa fração, pode-se concluir que, para se adquirir um produto final esperado, de acordo com as especificações de comercialização exigidas na Resolução N° 669 da ANP, tornam-se necessários processos de tratamento e condução de condições severas de refino. (ALMEIDA, 2006; BRASIL, 2012; ANP, 2017; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

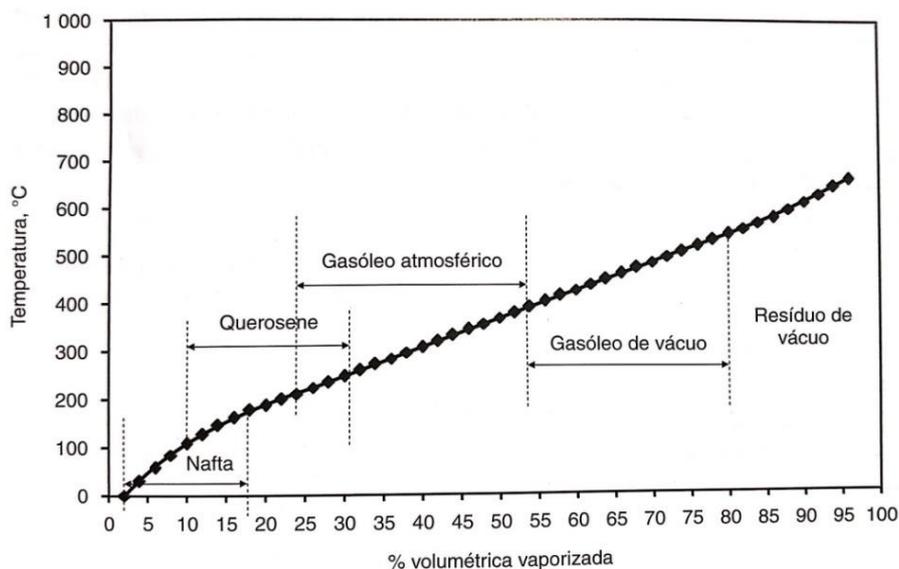


Figura 3 – Curva de destilação representativa aos cortes comerciais
Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

Segundo Brasil (2012), os processos convencionais aplicados na produção dos óleos lubrificantes básicos são a destilação atmosférica, destilação a vácuo e a desasfaltação, conforme podemos observar na Figura 4. Posteriormente, os processos aplicados ao tratamento das cargas geradas podem ser subdivididos em duas rotas, sendo estas, rota convencional ou a rota hidrorrefino.

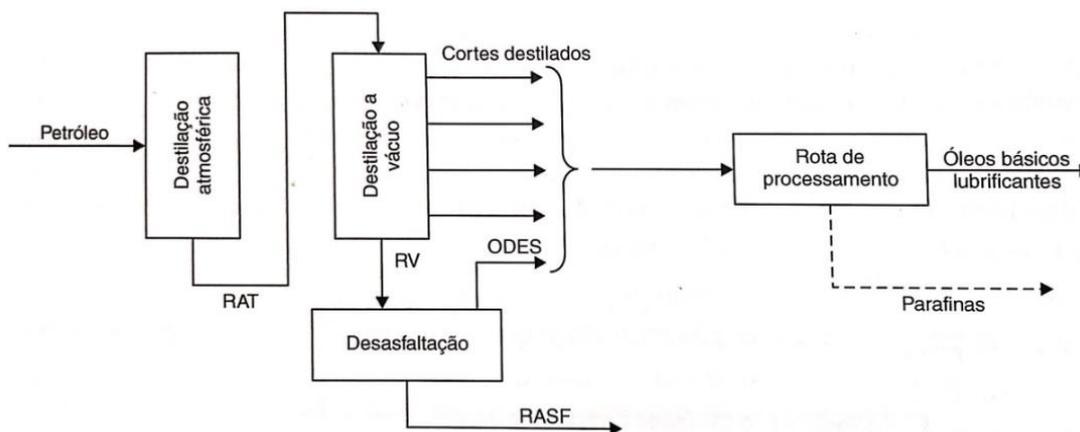


Figura 4 – Processo completo de produção e tratamento dos óleos base
 Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

A rota convencional de produção de óleos básicos tem a função de remover compostos indesejados, como aromáticos, sulfurados, nitrogenados, parafinas, entre outros, por meio de processos de separação com solvente, denominados de desaromatização e desparafinação, seguidos de um hidroacabamento. Já a rota de hidrorrefino substitui estas etapas pela reação direta com o hidrogênio, envolvendo em um único processo, a hidrodessaromatização, a hidroisodesparafinação e o hidroacabamento, e também podendo envolver um hidro craqueamento (HCC) dos gasóleos e do óleo desasfaltado. Nesta rota, os óleos básicos se adequam com mais eficiência às especificações de comercialização exigidas pela ANP, mas em contrapartida, os gastos envolvidos no processo são mais elevados, devido à maior severidade das etapas. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; SEQUEIRA, 1994; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

3.1.1.1. Destilação Atmosférica e a Vácuo

De acordo com Abadie (2002), Brasil (2012) e Szklo (2012), a destilação atmosférica do petróleo é uma etapa do processo de refino, onde são gerados os destilados combustíveis e o resíduo atmosférico (RAT). Posteriormente, o RAT gerado é utilizado como carga para a destilação a vácuo, conforme pode ser observado na Figura 5. Esse processo pode ser dividido em duas etapas, torre a vácuo primária e secundária, visando o aumento na produção do número de frações destiladas, e permitindo, assim, a separação das frações que serão utilizadas na produção dos óleos básicos e parafinas.

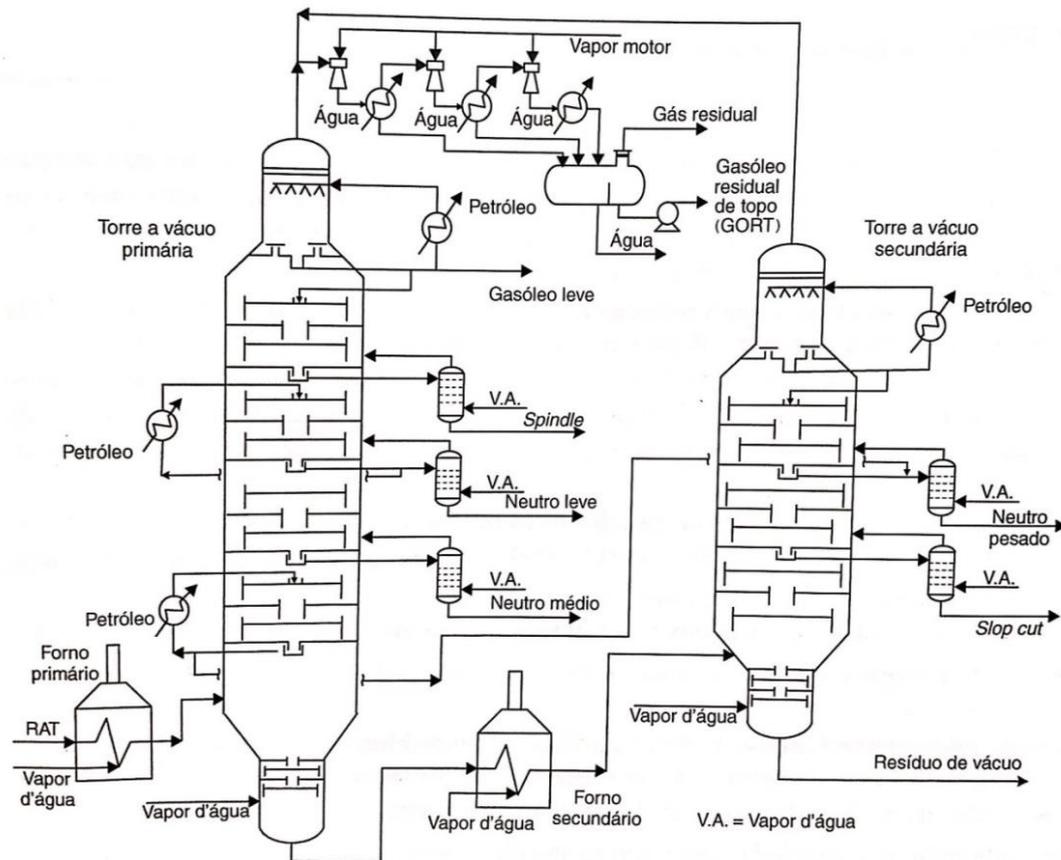


Figura 5 – Demonstrativo do processo de destilação a vácuo
 Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

Durante a destilação à vácuo na torre primária, o RAT é bombeado a uma temperatura de aproximadamente 360 °C e a pressão de operação situa-se em torno de 112 mmHg (2,16 psi), recebendo a carga térmica necessária para vaporização das frações e separação dos cortes Spindle, Neutro Leve e Neutro Médio, que são encaminhados para seus referidos tanques. O resíduo de fundo remanescente é bombeado para a torre de vácuo secundária, a uma temperatura de aproximadamente 370 °C e submetido a uma pressão de operação em torno de 85 mmHg (1,6 psi), separando o corte Neutro Pesado. O resíduo final de vácuo, após o resfriamento, é encaminhado ao tanque da unidade de desasfaltação. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

De acordo com Speight (2002), para que os óleos básicos atendam às especificações exigidas para viscosidade e ponto de fulgor, as faixas de destilação dos cortes praticados na torre a vácuo precisam ser ajustadas conforme a carga utilizada, por meio da curva de destilação.

3.1.1.2. Desasfaltação a Propano

O processo de desasfaltação, conforme demonstrado na Figura 6, aplicado à produção de óleos básicos opera com propano praticamente puro (~97 %) como solvente, possibilitando separar os cortes de óleo base Bright Stock e Cylinder Stock do resíduo de vácuo remanescente da torre de vácuo secundária. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; SPEIGHT, 2002)

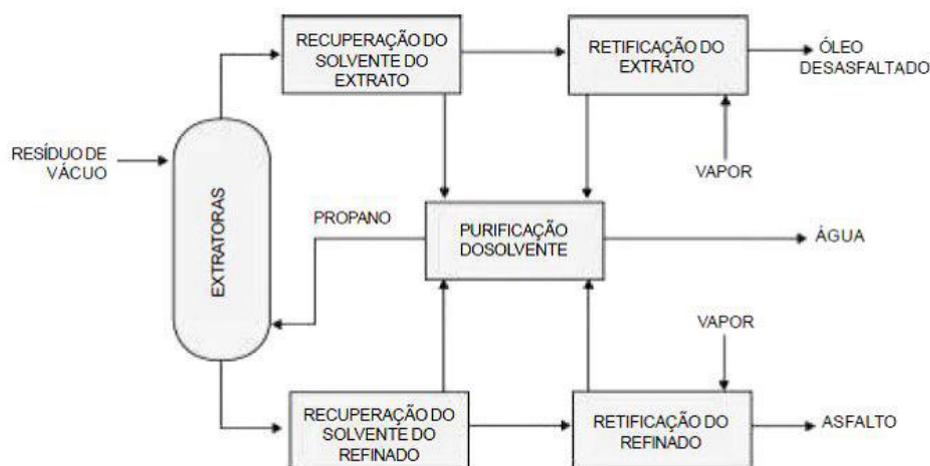


Figura 6 – Demonstrativo do processo de desasfaltação
Fonte: Adaptado de ABADIE, 2002.

3.1.1.3. Processamento dos Óleos Básicos – Rota Solvente

Com a produção dos cortes básicos por meio dos processos apresentados anteriormente, os óleos básicos: Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio, Neutro Pesado, Bright Stock e Cylinder Stock ainda precisam passar por tratamentos químicos para se adequarem as especificações requeridas. A chamada rota solvente ou rota convencional tornou-se comercial na década de 1930 e, ainda é bastante utilizada na produção de óleos parafínicos, sendo composta por processos de separação física, restringindo-a consideravelmente em termos de processamento, conforme pode ser observado na Figura 7. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; MANG, 2007; SIRENA, 2015)

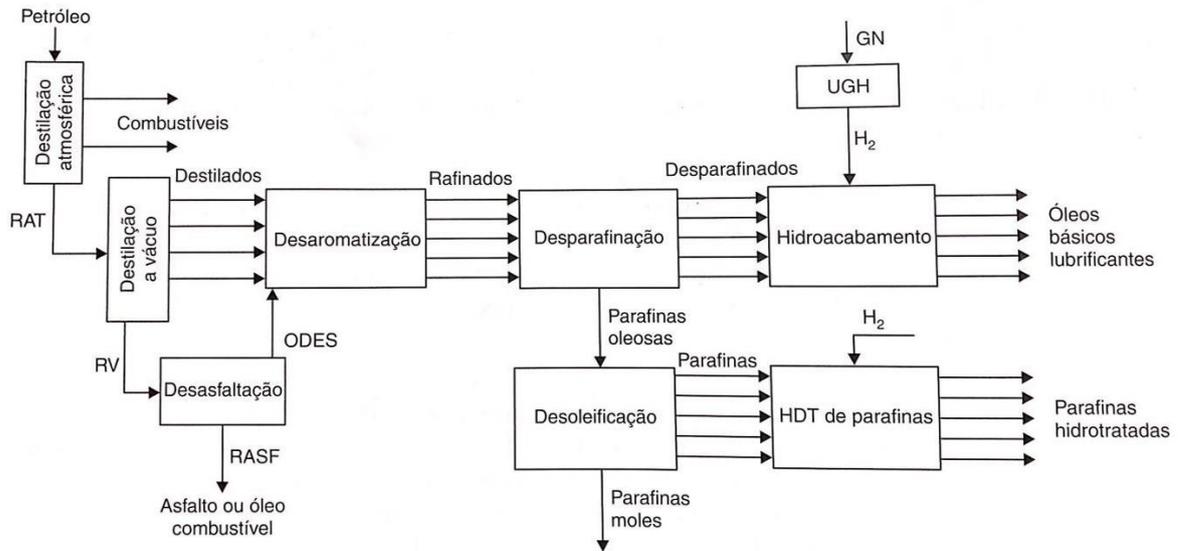


Figura 7 – Demonstrativo dos processos da rota solvente
 Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

De acordo com Brasil (2012), uma restrição da rota solvente está relacionada ao seu dimensionamento, por estar atrelada às características do petróleo utilizadas em sua confecção inicial. Estas características fornecem os rendimentos esperados de extrato aromático e de parafina oleosa nas etapas de desparafinação e desaromatização, e impossibilitam a substituição por outro petróleo cru, nos quais os rendimentos nos processos diferenciam muito do óleo usado na confecção do sistema.

- **Desaromatização:** Na produção de lubrificantes, a variação da viscosidade com a temperatura é uma característica altamente indesejável ao óleo, portanto, foi criado o Índice de Viscosidade (I.V.), para traduzir esta variação. O processo de desaromatização permite trabalhar o óleo para aumentar o seu índice de viscosidade, exercendo a remoção dos compostos aromáticos e, assim, tornando-o menos susceptível à variação da temperatura. (ABADIE, 2002)

Conforme pode ser observado na Figura 8, o processo de desaromatização é bastante semelhante à desasfaltação, devido às seções de extração presentes ao processo, à recuperação do solvente do extrato e a recuperação do solvente do refinado.

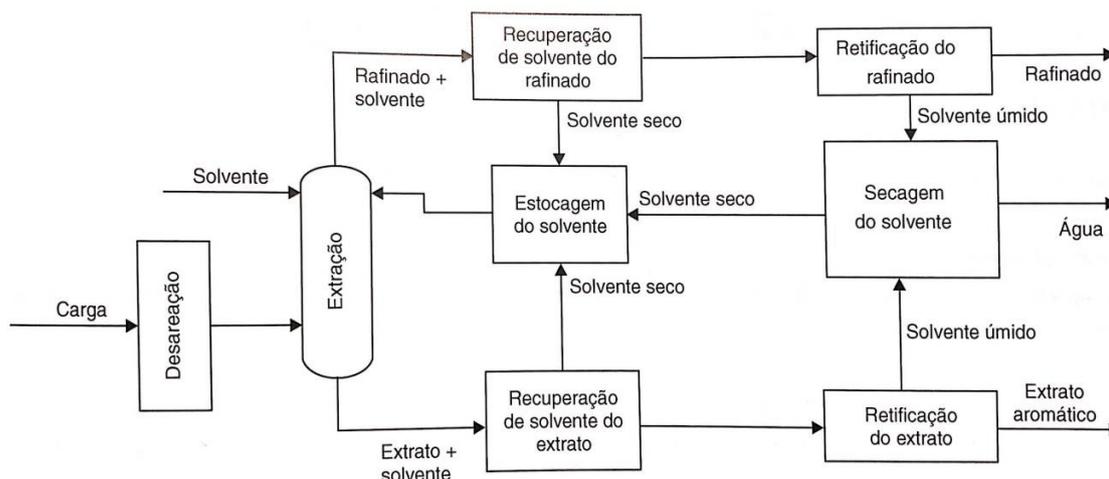


Figura 8 – Demonstrativo do processo de desaromatização
 Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

O diferencial de maior impacto desse processo está relacionado ao uso do furfural como solvente e seu posterior tratamento, que depende de uma purificação específica, para isentá-lo de água e resíduos oleosos, e permitir sua posterior reutilização. (BRASIL, 2012; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

De acordo com Abadie (2002), o desenvolvimento dos processos de desaromatização foi feito por intermédio das extrações via solvente, com possibilidade de utilização do fenol ou do já mencionado furfural, devido as suas boas características de solvência e seletividade. Tradicionalmente, o furfural é mais comumente utilizado ao processo, devido à alta toxidez do fenol e do seu alto ponto de solidificação, o que dificulta o processo.

Durante o processo de desaromatização, ao adicionar o solvente (furfural) são criadas duas fases imiscíveis, aonde na separação da carga se tem uma fase de extrato que é rica em solvente (85 % a 95 %) e contendo a fração aromática extraída e outra fase de refinado, que é pobre em solvente (10 % a 20 %), contendo o óleo desaromatizado. (BRASIL, 2012)

- *Desparafinação:* De acordo com Abadie (2002) e Brasil (2012), o uso da técnica de desparafinação tem como principal objetivo a remoção dos compostos parafínicos dos óleos base gerados. Essa remoção é importante já que tais compostos acarretam na dificuldade de escoamento dos óleos lubrificantes a baixas temperaturas.

A remoção destas parafinas lineares ou pouco ramificadas, de alta massa molar e alto ponto de fusão, que podem se cristalizar, é feita via extração por uma mistura de solventes. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; MANG, 2007; SZKLO, 2012). Segundo Brasil (2012), a mistura mais utilizada é Metil-Etil-Cetona (MEK) e Tolueno. Essa mistura atua simultaneamente, diluindo todo o óleo e precipitando a parafina, para proceder com a sua remoção.

Uma unidade de desparafinação, conforme pode observar na Figura 9, é dividida em sessões de: resfriamento e cristalização das parafinas; filtração; recuperação do óleo desparafinado e do solvente da parafina; e secagem do solvente. (ABADIE, 2002)

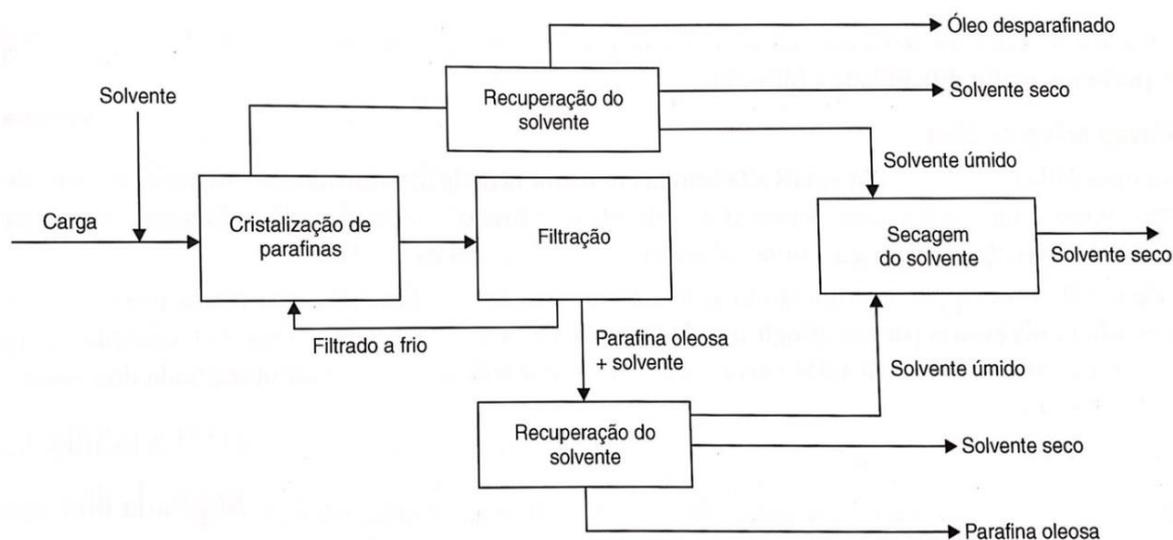


Figura 9 – Demonstrativo do processo de desparafinação
Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

Depois da desparafinação, o óleo é enviado à unidade de hidroacabamento, enquanto a parafina oleosa gerada precisa ser desoleificada e, posteriormente, processada em uma unidade hidrogenação, conforme demonstrado na Figura 10. A parafina hidrotratada é comercializada a granel (líquido) ou entabletada (sólido). (BRASIL, 2012; SZKLO, 2012)

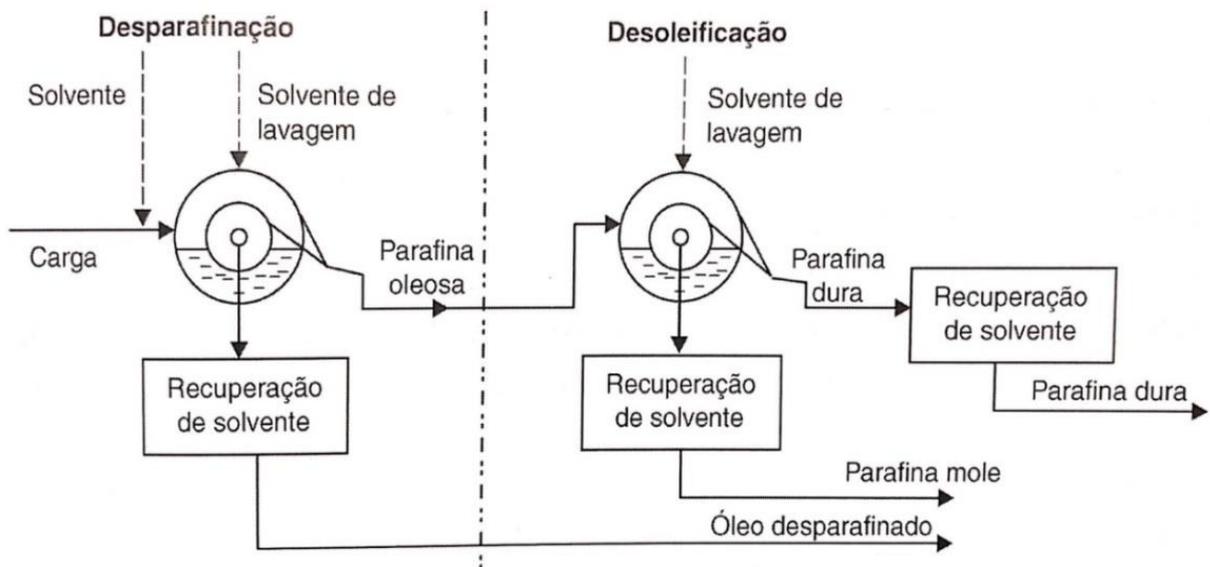


Figura 10 – Demonstrativo do processo de desparafinação e desoleificação
Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

- **Hydroacabamento:** Para produzir um óleo base com as características desejadas, mesmo após as etapas de desaromatização e a desparafinação, ainda se faz necessário promover uma etapa de hidroacabamento. Esta etapa irá conferir ao mesmo adequação quanto às características de estabilidade, cor e corrosividade, por meio da remoção dos compostos sulfurados e oxigenados. (ABADIE, 2002; SIRENA, 2015)

De acordo com Szklo (2012) e Lynch (2008), o processo de hidroacabamento para óleos base segue os mesmos princípios de um hidrotreatamento convencional, porém de forma mais branda, já que a pressão interna do reator se mantém na ordem de 4 Mpa, a faixa de temperatura da reação entre 280 a 310 °C e o catalisador comumente utilizado é a base de cobalto-molibdênio, diferentemente do catalisador utilizado nas condições do processo de hidrotreatamento convencional, que é a base de níquel-molibdênio ou metal nobre. (BRASIL, 2012)

3.1.1.4. Processamento dos Óleos Básicos – Rota Hidrorrefino

A aplicação da rota de hidrorrefino para produção dos óleos lubrificantes básicos cresceu consideravelmente a partir da década de 1990, devido a maior eficiência da técnica, bem como, a possível redução de etapas por substituição aos processos catalíticos de hidrogenação. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; LYNCH, 2008; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

A técnica teve um aumento significativo em sua utilização quando a hidrodesparafinação (HDW) evoluiu para a hidroisodesparafinação (HIDW). Essa modificação possibilitou a transformação das parafinas lineares em parafinas ramificadas e, conseqüentemente, a produção de óleos básicos com o índice de viscosidade mais elevado e com maiores rendimentos, acarretando em uma vantagem significativa sobre a rota solvente tradicional. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; MANG, 2007; SIRENA, 2015)

As etapas aplicadas na rota hidrorrefino para produção de óleos básicos são similares a um processo típico de hidrotratamento, conforme pode ser observado na Figura 11. O diferencial se encontra nas condições de operação e nos sistemas catalíticos empregados, que são definidos de acordo com a especificação desejada dos óleos básicos. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012)

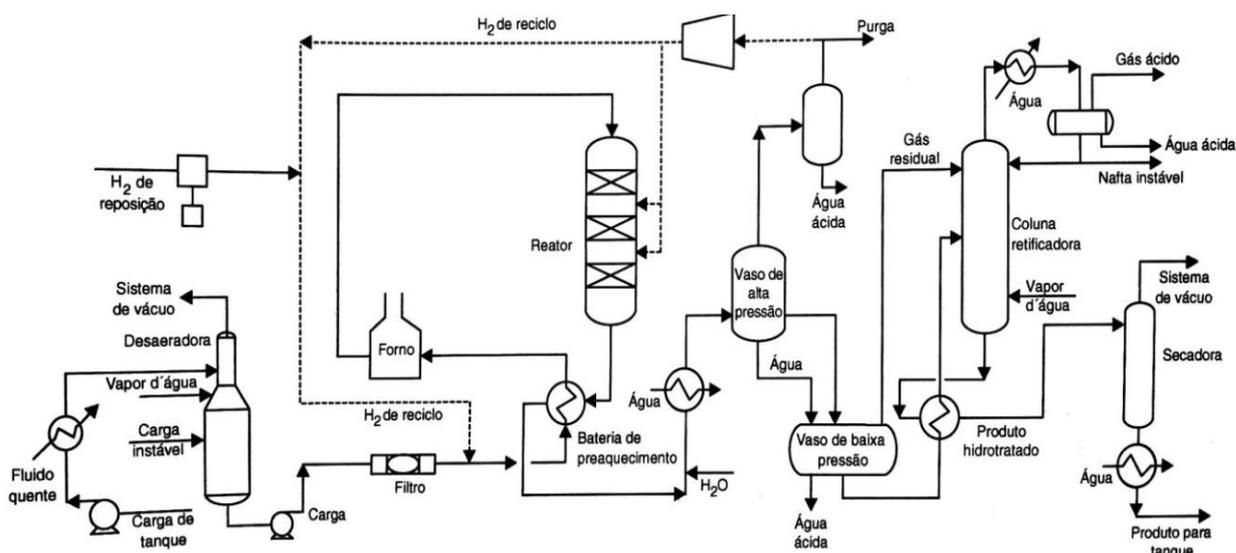


Figura 11 – Demonstrativo do processo de hidrotratamento
Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

De acordo com Szklo (2012) e Brasil (2012), as reações desejadas podem promover diversos esquemas possíveis de combinações, só que as que apresentam maior destaque são:

- *Rota HDT:* Neste processo, o hidrotratamento tem a função de substituir a etapa de desaromatização, permitindo transformar os compostos aromáticos em naftênicos e parafínicos, além de promover a retirada dos compostos indesejados, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Tais transformações melhoram o índice de viscosidade do óleo, sua coloração e a sua estabilidade à oxidação. As condições

parciais de operação do reator de hidrotratamento são em torno de 11 Mpa de pressão, temperaturas de 320 a 380 °C e a utilização de catalisadores de níquel-molibdênio ou metal nobre. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; LYNCH, 2008; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

- Rota HCC:* No processo de hidrocrackeamento catalítico é necessário que anteriormente os gasóleos provenientes da destilação a vácuo e/ou o óleo desasfaltado passem por uma etapa de hidrotratamento, visando promover a saturação dos hidrocarbonetos aromáticos e a remoção dos contaminantes nitrogenados e sulfurados, evitando uma possível desativação do catalisador durante a passagem pelo HCC. Neste processo, diferente da rota HDT única, é utilizado como carga os cortes da destilação a vácuo e/ou desasfaltação, que não estão compatíveis com as especificações requeridas pelo mercado para óleos básicos lubrificantes. Conforme pode ser avaliado na Figura 12, posteriormente a passagem pelo HCC, às frações obtidas necessitam transitar novamente pelo fracionamento atmosférico, obtendo frações combustíveis (nafta, querosene e diesel) e, posteriormente, pela destilação a vácuo, para obtenção dos óleos básicos de interesse comercial. Seguidamente, cada um dos óleos básicos obtidos necessita passar por um processo de hidroisomerização, para possibilitar o ajuste de seus pontos de fluidez, e por um processo de hidroacabamento, para aprimoramento da sua estabilidade. (ABADIE, 2002; BRASIL, 2012; LYNCH, 2008; MANG, 2007; SZKLO, 2012)

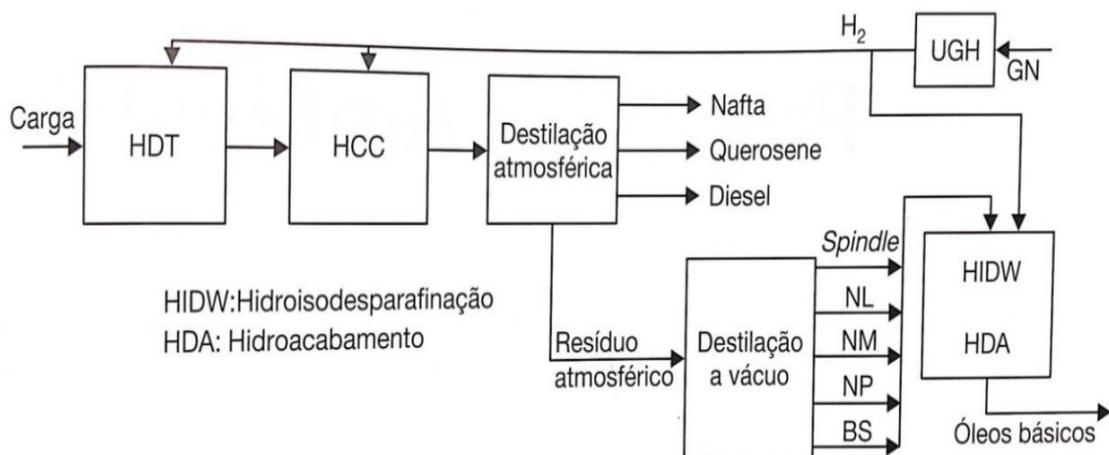


Figura 12 – Demonstrativo do processo de hidrocrackeamento
Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

3.1.2. Classificação e Tipos de Óleos Lubrificantes Básicos

3.1.2.1. Classificação dos Óleos Básicos Minerais

Segundo Abadie (2002) e Brasil (2012), mesmo com os processos de produção e tratamento, as propriedades dos óleos lubrificantes básicos sofrerão variação de acordo com o tipo de petróleo que for processado, podendo apresentar características parafínicas ou naftênicas. De acordo com Sequeira (1994), as características aromáticas não são indicadas para os lubrificantes, sendo a remoção dos hidrocarbonetos aromáticos necessária para a melhora das propriedades lubrificantes.

Conforme se pode observar na Tabela 1, os óleos de origem parafínica e naftênica podem apresentar diferentes propriedades e, com isso, variar as suas aplicações.

Tabela 1 – Propriedades lubrificantes de óleos parafínicos e naftênicos

Propriedades	Parafínico	Naftênico
Índice de Viscosidade (IV)	Alto	Baixo
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta
Resistência à Oxidação	Boa	Média
Carbono Naftênico, % Típico.	20	40

Fonte: Adaptado de ANP, 2017.

Analisando a Tabela 1, podemos observar que os óleos básicos de origem naftênica apresentam baixo ponto de fluidez e baixo índice de viscosidade, propriedades essas que o tornam menos favoráveis para uso na produção de óleos lubrificantes industriais, tornando-os óleos relativamente baratos monetariamente. (ANP, 2017; ALMEIDA, 2006; MANG, 2007)

Já os óleos de origem parafínica normalmente são apresentados como de excelente qualidade, sendo indicados principalmente na formulação de lubrificantes aplicados a situações severas de pressão e temperatura, devido ao seu alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e seu baixo poder de solvência. (ANP, 2017; MANG, 2007; LUDEMA, 1996)

Conforme se pode observar na Tabela 2, os óleos básicos lubrificantes também podem ser alocados com base na classificação API, variando a sua rota de

produção com a composição química, e tendo como principal representação os óleos básicos parafínicos.

Tabela 2 – Classificação de acordo com o API

Categoria	Enxofre(% massa)	Saturados (% massa)		Índice de Viscosidade	Rota de Produção	
Grupo I	> 0,03	e/ou	< 90	e/ou	80 a 120	Solvente
Grupo II	≤ 0,03	e	≥ 90	e	80 a 120	Hidrorrefino
Grupo III	≤ 0,03	e	≥ 90	e	≥ 120	Hidrorrefino
Grupo IV		Polialfaolefinas (PAO)				Sintético
Grupo V		Todos não incluídos nos grupos I, II, III, IV				

Fonte: Adaptado de Mang, 2007.

A classificação API também é utilizada na definição dos componentes utilizados para produção de óleos motores e sua eventual padronização (ANP, 2017)

3.1.2.2. Principais Óleos Básicos Comerciais

Os óleos básicos minerais (parafínicos e naftênicos) possuem uma nomenclatura comercial definida, com a finalidade de diferenciar suas características específicas, quanto ao grau de viscosidade e o nível de tratamento durante a produção.

A portaria ANP N° 669 de 2017 estabelece as especificações para estes padrões comerciais. Na Tabela 3 são apresentados os óleos básicos lubrificantes produzidos e comercializados pela Petrobras.

Tabela 3 – Óleos básicos autorizados para comercialização no Brasil

Óleos Básicos	Abreviação
Parafínico Spindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTP 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 140	NH 140

Fonte: Adaptado da Portaria ANP 699, 2017.

De acordo com Brasil (2012), dentre esses óleos básicos, os que apresentam uma maior taxa de utilização a nível industrial, devido ao seu grau de viscosidade, são:

- *Spindle*: Óleo parafínico tradicionalmente utilizado na indústria têxtil e na fabricação de ceras, borrachas, plásticos, cosméticos e produtos farmacêuticos, devido a sua baixa viscosidade.
- *Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado*: Óleo parafínico tradicionalmente empregado na formulação de lubrificantes industriais e automotivos.
- *Bright Stock e Cylinder Stock*: Óleo parafínico tradicionalmente empregado na formulação de óleos lubrificantes industriais devido a sua alta viscosidade.

As especificações técnicas, referentes aos óleos básicos comercializados pela Petrobras, estão apresentadas no Anexo 3.

3.1.3. Classificação e Tipos de Aditivos

O constante aperfeiçoamento das máquinas tende a impulsionar a evolução dos óleos básicos lubrificantes, fornecendo aos mesmos melhorias e acréscimos em sua qualidade. Para solucionar estas exigências do mercado, aditivos podem ser incorporados ao óleo base, a fim de proporcionar aos lubrificantes novas características específicas, conforme a demanda desejada para um determinado produto final. (MINAMI, 2017; MANG, 2007; PAULI, 1997, SILVEIRA, 2010)

Estes diferentes tipos de aditivos contêm finalidades específicas e, dentre estas opções comercialmente utilizadas, pode-se citar:

3.1.3.1. Antioxidante

Ao longo do tempo, certas características dos óleos lubrificantes vão sendo modificadas devido ao envelhecimento de sua base. A descoloração e o odor de queimado são as principais características de um lubrificante envelhecido. Em estágios avançados de envelhecimento podem ocorrer aumento da viscosidade, promoção de corrosão e, conseqüentemente, a falta de lubrificação. (GOTO, 2006; FIB, 2009; MANG, 2007)

Segundo Pauli (1997), este processo de envelhecimento pode ser processado de forma lenta ou rápida, dependendo da natureza do óleo, e pode ser retardado consideravelmente, bastando se exercer a utilização de aditivos antioxidantes em sua formulação.

De acordo com Mang (2007), existem dois processos distintos para explicar esse envelhecimento: a oxidação das moléculas pela reação ao oxigênio, processo tradicionalmente dominante, ou pela ação de altas temperaturas, que acabam por promover uma decomposição térmica (craqueamento).

A oxidação dos hidrocarbonetos se dá por um mecanismo via radicais livres. Conforme pode ser observado na Figura 13, este fenômeno chamado de autoxidação, é iniciado quando o hidrogênio dos hidrocarbonetos se abstrai por conta da reação ao oxigênio e, com isso, forma um radical alquila. Este radical reage com o oxigênio, formando um novo radical chamado alquil-peroxi e durante a etapa de propagação ocorre à abstração do hidrogênio por um radical peroxi de outro hidrocarboneto, formando um hidro-peróxido e um novo radical alquila que, pode reagir com o oxigênio também, dando continuidade a reação. Com o aumento do número de radicais na reação, estes podem se recombinar entre eles e produzir espécies não reativas, não radicalares e, a partir deste ponto, o óleo lubrificante se oxidará rapidamente. (FIB, 2009; PAULI, 1997; VILELA, 2014; KENNEDY, 1975)

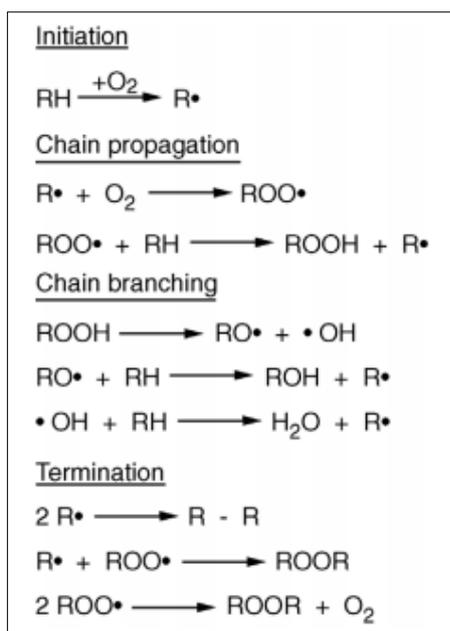


Figura 13 – Fenômeno do mecanismo de oxidação
Fonte: Adaptado de MANG, 2007.

O aditivo antioxidante funciona exatamente inibindo esse processo de oxidação e aumentando a vida útil do óleo lubrificante.

- *Antioxidantes Fenólicos:* Os antioxidantes mais eficazes e que atuam como sequestrantes de radicais são os derivados fenólicos como: mono-, di- e polinucleares. Sua rede de aplicações é bem ampla, já que os fenóis são substituídos nas posições dois e seis com grupos alquila terciários. Seus derivados mais utilizados são o 2,6-DTB (2,6-di-tert-butilfenol) e o BHT (Hidroxi tolueno butilado, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), conforme Figura 14. (VILELA, 2014)

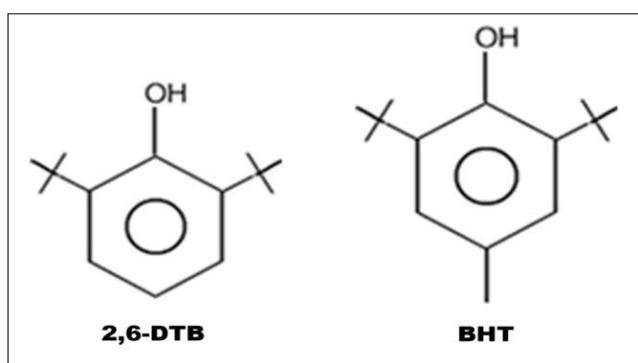


Figura 14 – Fórmula estrutural do 2,6-DTB e do BHT
Fonte: Adaptado de MANG, 2007.

De acordo com Pauli (1997) e Vilela (2014), a volatilidade reduzida desses produtos se torna uma vantagem, principalmente para aplicações em altas temperaturas.

- *Antioxidantes Amínicos:* Outra classe relativamente importante dos antioxidantes são as aminas aromáticas secundárias. Seus produtos típicos são: PANA (N-fenil-1-naftilamina) e TMQ (2,2,4-trimetil di hidro quinolina), conforme Figura 15. (GOTO, 2006; MANG, 2007; PAULI, 1997; FIB, 2009)

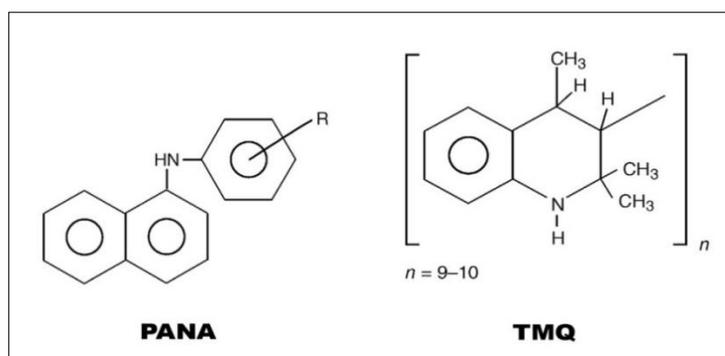


Figura 15 – Fórmula estrutural da PANA e do TMQ
Fonte: Adaptado de MANG, 2007.

De acordo com FIB, 2009, em condições de temperatura elevada para lubrificantes, mas abaixo de 120 °C, é aconselhável o uso de antioxidantes amínicos, em contrapartida aos fenólicos. Nestas condições, uma única molécula de difenilamina pode ser capaz de eliminar quatro radicais peróxi, diferentemente do monofenol, que só consegue eliminar dois radicais peróxi. Porém, os antioxidantes amínicos apresentam uma tendência a formar subprodutos de degradação fortemente coloridos, que iniciam na cor marrom, até que os óleos se encontrem totalmente na cor escura, mesmo após um uso relativamente curto de tempo. (VILELA, 2014)

3.1.3.2. Antidesgastes

Estes aditivos auxiliam no atendimento da principal função dos lubrificantes que é a de reduzir o atrito, principalmente de motores durante seu funcionamento. Durante a inicialização do sistema a frio, no começo de seu ciclo de movimentação, a lubrificação hidrodinâmica ainda não terá se acumulado, promovendo uma tensão severa inicial não desejada. Para solucionar este tipo de problema, existem os aditivos antidesgaste, que promovem uma camada na superfície com o intuito de reduzir este atrito inicial e, conseqüentemente, a soldagem das peças móveis. (BURKINSHAW, 2012; FORBES, 1970; PAULI, 1997; SILVEIRA, 2010)

Segundo Junior (2013), os aditivos antidesgaste apresentam uma estrutura polar, possibilitando criar uma camada na superfície metálica do material, por meio da adsorção ou quimissorção. Garantindo, assim, uma característica importante na remoção dos atritos mistos, por meio da suavização da aspereza da superfície metálica, por deformação plástica e por redução do desgaste, que ocorreria devido aos processos de microperfuração. Sua aplicação é semelhante aos aditivos de extrema pressão, só que com uma ação mais branda, além de conter como principais elementos, o zinco e o fósforo.

3.1.3.3. Extrema Pressão

Os chamados aditivos de extrema pressão apresentam uma característica bem similar aos aditivos antidesgaste, contendo como diferencial, a aplicação em lubrificantes formulados para trabalhar em materiais com excesso de carga. Suas

principais aplicações são em óleos para transmissões automotivas e óleos para mancais ou engrenagens industriais. (FORBES, 1970, BURKINSHAW, 2012)

De acordo com Silveira (2010) e Cen (2012), praticamente todos os aditivos de extrema pressão apresentam em sua composição enxofre, fósforo, cloro ou chumbo. Estes metais permitem formar uma película lubrificante na superfície do metal, mesmo que o óleo exceda os limites de pressão e tenham a película oleosa rompida, por deslizamento excessivo.

3.1.3.4. Anticorrosivos

Os anticorrosivos são os aditivos com maior aplicação, já que são utilizados em praticamente todos os tipos de lubrificantes, visando proteger a superfície do material contra o ataque do oxigênio, da umidade e de produtos agressivos. Mesmo com a camada protetora de óleo base na superfície do metal, se faz necessário o uso dos anticorrosivos, principalmente em óleos altamente refinados e sem inibidores naturais. (ALUYOR, 2009; MANG, 2007)

De acordo com Pauli (1997), a finalidade química dos anticorrosivos é a neutralização dos ácidos orgânicos e inorgânicos, tradicionalmente formados pela oxidação do óleo, possibilitando proteger as partes metálicas da corrosão. Durante o funcionamento dos motores, ácido sulfúrico e nítrico são formados, por conta da forte presença de enxofre e nitrogênio nos combustíveis.

Segundo Mang (2007), os mecanismos aplicados aos anticorrosivos são devido à presença de moléculas alquílicas de cadeias longas e grupos polares que podem ser adsorvidos na superfície do metal, possibilitando a formação de camadas hidrofóbicas densamente compactadas, conforme pode ser observado na Figura 16. Este mecanismo de adsorção tem a capacidade de interagir física ou quimicamente entre o aditivo anticorrosivo polar e a superfície metálica.

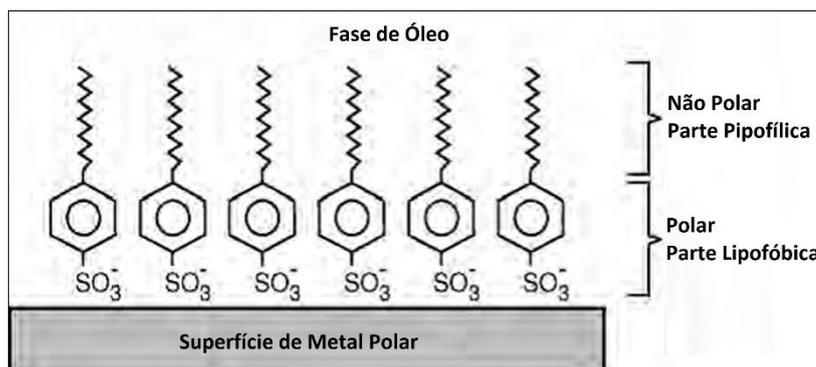


Figura 16 – Demonstrativo de formação da camada de proteção
Fonte: Adaptado de MANG, 2007.

Uma desvantagem atrelada a este aditivo é devido a sua alta atividade de superfície. Os aditivos anticorrosivos tendem a competir com outros aditivos polares, como por exemplo, o aditivo antidesgaste e o aditivo de extrema pressão, podendo reduzir a sua eficiência. (KAJDAS, 1993)

De acordo com Mang (2007), os inibidores de corrosão podem ser divididos em dois grandes grupos, sendo estes, os aditivos antiferrugem, para proteção de metais ferrosos, e os passivadores de metal, para aplicação em metais não ferrosos.

3.1.4. Formulação de Lubrificantes

A maior parte dos óleos lubrificantes industriais no mundo seguem os regimentos de classificação estipulados pela ISO 3448, devido à facilidade de equivalência dos óleos, mesmo para diferentes marcas. (ANP, 2017; LUDEMA, 1996; ALMEIDA, 2006)

Segundo a norma ISO 3448 (1992), a classificação dos óleos industriais é exercida segundo a sua viscosidade, ignorando totalmente sua avaliação no quesito desempenho. Esta norma estabelece uma série de 18 graus de viscosidade cinemática a 40 °C. Os números da tabela indicam o ponto médio das faixas de viscosidade para enquadramento as normas da ISO, conforme pode observar no Anexo 2.

Para determinar quais graus ISO devem ser utilizados na formulação de determinados lubrificantes industriais, dependendo da especificação desejada ao produto, é demonstrado na Tabela 4 com “X”, as escolhas mais frequentes de graus ISO para formulação dos lubrificantes industriais comercialmente conhecidos, e com

“P”, as escolhas que também podem ser utilizadas, mas que não são aplicadas comercialmente. (GREENALL, 2012; KAJDAS, 1993; TOTAL LUBRIFICANTE, 2019)

Tabela 4 – Demonstrativo de aplicações das viscosidades ISO

Tipo de Lubrificante	15	22	32	46	68	100	150	220	320	460	680	1000	1500
Sistemas Hidráulicos	P	P	X	X	X	P	P						
Compressores			P	X	X	P	P						
Turbinas			X	X	X	P							
Redutores Industriais					P	P	P	X	X	X	X	P	P
Óleo Guia					P	P	P	X	X				
Óleos de Corte	P	P	P	X	X	X	X	P					
Fluidos Térmicos	X	X	X	X		X			X				

Fonte: Adaptado de Total Lubrificante, 2019.

De acordo com Almeida (2006) e Cavalcanti (2007), para se alcançar o grau ISO de viscosidade de determinado lubrificante específico, conforme apresentado na Tabela 4, é necessário se adequar as concentrações e tipos de óleos básicos. Este manuseio das concentrações é chamado de Blend e os cálculos necessários para adequação da viscosidade destes óleos básicos são adquiridos por meio da ASTM D7152.

Para cada grau ISO, é necessário promover uma mistura de determinados óleos básicos padrões. Um exemplo desse cálculo, em concentrações específicas de percentagem peso, está apresentado na Tabela 5, para os óleos básicos comercializados pela Petrobras, conforme características apresentadas no Anexo 3. (PAXLUB, 2019; GOTO, 2006; KAJDAS, 1993)

Tabela 5 – Concentrações de óleo base para adequação ao grau ISO			
Grau ISO	PNL 30		PNM 55
	Neutro Leve	Neutro Médio	PNP 95
			Neutro Pesado
ISO 32	80	20	-
ISO 46	22	78	-
ISO 68	-	55	45

Fonte: Elaboração própria.

A próxima etapa do processo de formulação é a aditivização, para adequação das características importantes e específicas ao lubrificante. Desse modo, são apresentados na Tabela 6, os principais aditivos utilizados comercialmente para

formulação dos grupos de lubrificantes, que apresentam uma produção nível industrial.

Tabela 6 – Resumo de aplicação para os principais aditivos

Tipo de Lubrificante	Detergente Dispersante	Anti-oxidante	Anti-corrosivo	Anti-desgaste
Sistemas Hidráulicos	X	X	X	X
Compressores		X	X	X
Turbinas		X	X	X
Redutores Industriais		X	X	
Óleo Guia	X	X	X	X
Óleos de Corte	X	X	X	X
Fluidos Térmicos		X		

Fonte: Adaptado de Total Lubrificante, 2019.

De acordo com Minami (2017), além da possibilidade de aquisição de aditivos em separado, comercialmente é usual a utilização de pacotes de aditivos, a fim de simplificar a formulação.

Segundo Total Lubrificante (2019), a mistura final do óleo adequado ao grau ISO com os aditivos, via processos mecânicos, permite a formulação do lubrificante desejado. Ao final do processo, é necessária, a retirada de uma alíquota para checagem obrigatória das especificações em laboratório, segundo a ANP (2016), e, posteriormente, o preparo da ficha técnica do produto, conforme pode ser observado na Figura 17.

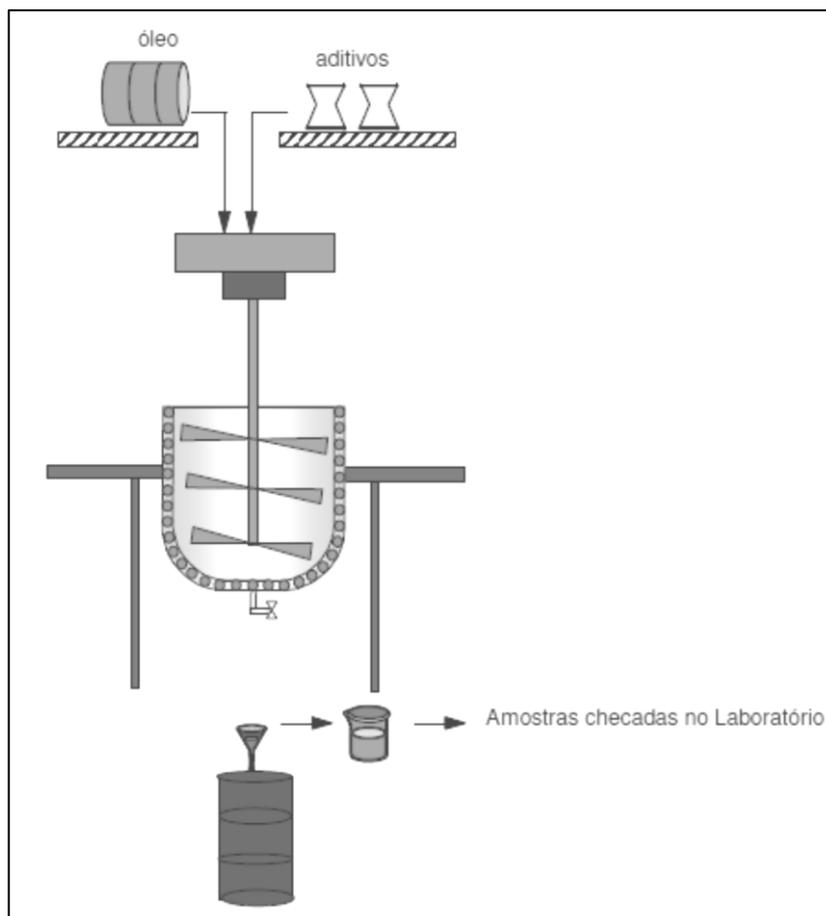


Figura 17 – Demonstrativo da fabricação dos lubrificantes
 Fonte: Adaptado de TOTAL LUBRIFICANTE, 2019.

3.1.5. Lubrificantes Industriais: Turbinas e Sistemas Hidráulicos

Na avaliação do estado da arte referente aos trabalhos relacionados à lubrificantes industriais, temos o Karaulov (1989), que realizou uma otimização da composição de lubrificantes industriais através da modelagem matemática de parâmetros de rolagem a frio. Lvovich (2006), que caracterizou os lubrificantes industriais quanto a sua impedância eletroquímica. Alias (2009), que estudou os efeitos de aditivos à base de óleo de palma para aplicação em lubrificantes industriais. E Rani (2015), que avaliou as propriedades físico-químicas e tribológicas do óleo de farelo de arroz e sua potencial aplicação à produção de lubrificantes industriais.

De acordo com a Plural (2019) e a BR (2019), a classificação dos lubrificantes industriais apresenta uma representatividade que gira em torno de 22,7 % a 25,0 % de todo o mercado brasileiro de lubrificantes. Dentro desta classificação, regida pela ISO 6743, as aplicações mais significativas do grupo, segundo a pesquisa de

mercado, são os lubrificantes de turbinas, específicos para lubrificação de mancais e sistemas circulatórios, e os lubrificantes para sistemas hidráulicos.

Segundo a ISO 6743, os lubrificantes de turbinas são conhecidos como a Família T e suas especificações são determinadas pela vinculação com a ISO 8068. Já os lubrificantes de fluidos hidráulicos são conhecidos como a Família H e suas especificações são determinadas pela vinculação com a ISO 11158.

Devido à similaridade entre os possíveis graus ISO para formulação dos lubrificantes de turbinas e sistemas hidráulicos, conforme observado na Tabela 4 apresentada na página 25, o principal diferencial entre as duas formulações se dará nas suas adituações. Os lubrificantes para fluidos hidráulicos contêm uma variedade maior de aditivos adicionados à mistura, devido as suas exigências com relação ao ponto de fluidez e a necessidade de dispersantes.

De acordo com Tralli (2018), as turbinas podem ser confeccionadas para trabalhar a gás ou a vapor, dependendo da sua aplicação. Porém seu tipo de lubrificação não sofre variação, devido à similaridade em seus sistemas de rotores e mancais. A Figura 18 apresenta a distribuição dos diferentes tipos de mancais que podem ser encontrados em uma turbina.

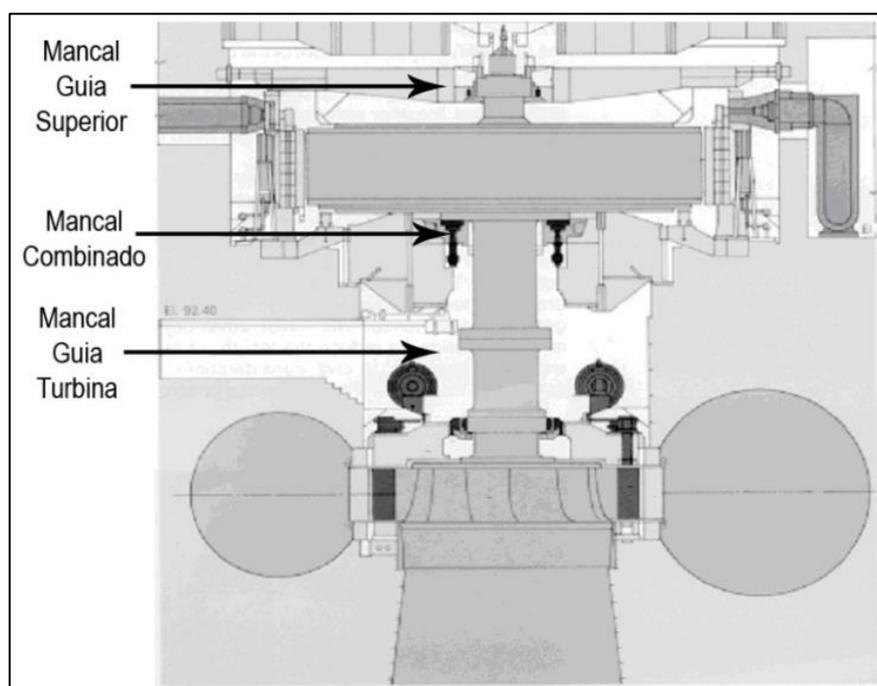


Figura 18 – Demonstrativo de uma turbina geradora
Fonte: Adaptado de CAVALCANTI, 2007.

Segundo Beneduzzi (2012), a rotação dos mancais, que comportam o eixo da turbina, promovem forças de atrito que podem testar as capacidades do lubrificante ao limite, devido aos pontos específicos de alta pressão.

Visando destacar a importância das pesquisas relacionadas à lubrificação em turbinas, Cavalcanti (2007) realizou um estudo do desempenho de um óleo lubrificante específico, a diferentes pontos da turbina e em diferentes condições, a fim de avaliar sua possível degradação nos pontos de alta pressão. Ele concluiu que não houve variação para as condições testadas e que os lubrificantes vendidos comercialmente cumprem com os requisitos de minimização do atrito e de refrigeração das turbinas. Mas que caberia a realização de pesquisas com o intuito de estudar a influência dos aditivos utilizados nestes lubrificantes, separadamente.

O interesse na avaliação das influências, em separado, dos aditivos está relacionado à utilização de pacotes de aditivos comerciais, que envolvem uma mistura de compostos, que em certos casos, podem promover aplicações em excesso ou mesmo desnecessárias para atingirem as especificações requeridas.

Segundo Rushing (2013) e Zhang (2017), a utilização da técnica de planejamento de experimentos para otimização do sistema de aditivação de lubrificantes, permite a busca de uma melhor opção pelo formulador, de forma consciente e rápida, auxiliando na sua tomada de decisão conforme cada nova demanda do cliente.

3.2. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE DE MISTURAS

A crescente demanda por melhoria de produtos e processos tem incentivado consideravelmente o uso das técnicas de controle estatístico e planejamento experimental. De acordo com Montgomery (2009), o uso destas ferramentas é significativo para a engenharia, por possibilitar a otimização de processos de fabricação ou mesmo o desenvolvimento de novos processos.

Para Rushing (2013) e Zhang (2017) a aplicação dessas técnicas no desenvolvimento de uma formulação, inclusive para óleos lubrificantes, pode resultar na melhora da produção, variabilidade reduzida, redução do tempo de

desenvolvimento e redução dos custos totais. Diante disso, para a formulação de lubrificantes industriais é preciso avaliar com cautela as variáveis estudadas, visando atender às características de proteção das partes metálicas de forma adequada. Conforme ressaltado por Gani (2015) e Pasa (1996), muitos produtos formulados são desenvolvidos a partir de procedimentos de tentativa e erro, principalmente no setor de lubrificantes, já que os conhecimentos na parte das misturas dependem diretamente da vasta experiência de formuladores. Dessa maneira, a utilização do planejamento de experimentos na tentativa de viabilizar um modelo matemático adequado, para entender a influência das variáveis composicionais e de processo, para atender às especificações desejadas durante a formulação, torna-se bem interessante para a formulação de lubrificantes.

Segundo Masson (2010), por mais que o planejamento de experimentos seja uma técnica de otimização e desenvolvimento de processos, a experiência do pesquisador é também de suma importância na determinação dos fatores (variáveis) significativos, que promovem uma maior influência na resposta. Principalmente na escolha e determinação dos níveis destes fatores, pois estes que vão ser capazes de gerar a aproximação desejada à resposta.

Visando objetivar a aplicação de modelos matemáticos e a avaliação das influências na otimização de formulações específicas, temos o Kempka (2008), que utilizou o planejamento de experimentos fatorial fracionado com dois níveis mais pontos centrais para permitir criar uma formulação de bebida láctea fermentada utilizando substratos alternativos e cultura probiótica. Pasa (1996) realizou um planejamento de experimentos com misturas para coleta de dados e, posteriormente, uma análise de regressão múltipla para viabilizar um modelo com as características de qualidade desejáveis para formulação de borrachas. Assunção (2018), que realizou um planejamento fatorial fracionado para identificação das influências de variáveis e aplicou um método de superfície de resposta para adequação de modelos visando formular óleos lubrificantes para motores flexfuel de injeção direta e avaliar os efeitos causados pelo etanol aos lubrificantes. E Silva (2014), que aplicou um planejamento fatorial com composto central para investigar o desempenho dos aditivos antioxidante e extrema pressão na produção de um biolubrificante hidráulico.

A avaliação de concentrações de aditivos também foi realizada por Silva (2014), que aplicou um planejamento fatorial com composto central para investigar o desempenho dos aditivos antioxidante e extrema pressão na produção de um biolubrificante hidráulico.

A seguir, serão brevemente descritos os tipos de planejamento utilizados na pesquisa atrelada a este trabalho.

3.2.1. Planejamento Fatorial

O planejamento ou análise fatorial é uma ótima abordagem no estudo de sistemas que sofrem influência por mais de um fator, permitindo modificar estes fatores simultaneamente, analisando a interação promovida entre eles. Esta possibilidade viabiliza a avaliação dos efeitos de todos os fatores, minimizando o número de experimentos necessário. Tradicionalmente, são utilizados k fatores em dois níveis (2^k), possibilitando a utilização das combinações entre níveis e fatores dentro da faixa de investigação preliminar de um estudo. (MONTGOMERY, 2009; RUSHING, 2013; PORTAL ACTION, 2018)

A fórmula usada para calcular o número total de experimentos, considerando um planejamento fatorial completo é representado da seguinte forma:

$$N^{\circ} \text{ Total de Experimentos} = N^{\circ} \text{ Níveis}^k$$

$$k = \text{Número de parâmetros}$$

Por exemplo, se considerar um planejamento de 5 fatores em 2 níveis cada, o número total de experimentos a serem executados por resposta será de $2^5 = 32$.

A Tabela 7 apresenta um exemplo de um experimento fatorial com 5 fatores e com dois níveis para cada fator. Os níveis podem ser chamados de “baixo” e “alto”, ou normalmente indicados de forma codificada por “-1” e “+1” respectivamente.

Tabela 7 – Planejamento fatorial com dois níveis e quatro fatores

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1
18	1	-1	-1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1
23	-1	1	1	-1	1
24	1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1	1
28	1	1	-1	1	1
29	-1	-1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1
31	-1	1	1	1	1
32	1	1	1	1	1

Fonte: Elaboração própria.

Segundo Montgomery (2009) e Portal Action (2018), no planejamento fatorial existem três princípios básicos, sendo estes:

- **Randomização:** Está relacionada à ordem de execução dos experimentos, visando evitar erros sistemáticos. Os experimentos devem ser realizados de forma aleatória, para que possam ser percebidas influências de variáveis não controladas.
- **Replicação:** A realização de pelo menos uma duplicata, que é a execução de uma mesma condição em período diferente, possibilita o cálculo do erro

experimental e, conseqüentemente, um aumento na precisão dos valores adquiridos por meio da média.

- **Blocagem:** É uma técnica utilizada com o objetivo de aumentar a precisão de um experimento. Sendo recomendada, por exemplo, quando duas pessoas diferentes realizam uma determinada medida experimental, possibilitando a ocorrência de uma não homogeneidade dos dados.

Outra abordagem importante que pode ser aplicada ao planejamento fatorial é a adição dos pontos centrais, já que estes pontos são capazes de fornecer estimativas de erro associado a cada um dos experimentos e validação de modelos. Segundo Masson (2010), mesmo que tradicionalmente se adicione de três a cinco pontos centrais, estes pontos não interferem nas estimativas de efeitos associados às variáveis, possibilitando ao analista adicionar quantos pontos centrais lhe for conveniente.

3.2.2. Planejamento Fatorial Fracionado

A técnica de fatorial fracionado normalmente é utilizada quando se tem um número elevado de fatores k , conseqüentemente aumentando significativamente o número de experimentos. Este problema muitas das vezes acaba por inviabilizar o estudo, devido ao tempo e os custos envolvidos na realização deste número elevado de experimentos. (ANJOS, 2005; GANI, 2015; MONTGOMERY, 2009)

A aplicação das técnicas de planejamento de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p} , mostra-se como uma das soluções para esse tipo de problema. Segundo MONTGOMERY (2009), essa técnica possibilita analisar os efeitos sobre uma resposta de interesse, de k fatores com dois níveis cada um, em 2^{k-p} combinações de testes. Realizando apenas uma parte do experimento (metade do experimento quando p é igual a um, ou um quarto do experimento quando p é igual a dois e assim sucessivamente), sem comprometer significativamente a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados. Com a aplicação da técnica de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p} , o pesquisador assume que os efeitos de interação de ordem superior são desprezíveis, pois dificilmente mais do que 4 variáveis irão apresentar interações significativas entre si.

A fórmula para calcular o número total de experimentos, considerando um planejamento fatorial fracionado é representada da seguinte forma:

$$N^{\circ} \text{ Total de Experimentos} = N^{\circ} \text{ Níveis}^{k-p}$$

k = Número de parâmetros

p = Número partes de redução

Por exemplo, se considerar um planejamento de 5 fatores em 2 níveis cada, o número total de experimentos a serem executados no planejamento fracionado por resposta será de $2^{5-1} = 16$.

A Tabela 8 apresenta um exemplo de um fatorial fracionado com 5 fatores e com dois níveis para cada fator, promovendo uma parte de redução.

Tabela 8 – Planejamento fatorial fracionado 2^{5-1}

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1

Fonte: Elaboração própria.

Segundo Montgomery (2009), Portal Action (2018) e Masson (2010), o uso do fatorial fracionado para redução dos ensaios é possível por dois principais motivos:

1º: Com o aumento do número de fatores, a quantidade de interações de ordem alta (interações com um número maior de efeitos, por exemplo, ABCD) também aumenta consideravelmente e, na grande parte dos casos, essas interações apresentam valores pequenos e, são destituídas de qualquer importância prática. Então como as interações deste tipo tendem a ser desprezadas, torna-se possível

obter informações sobre os principais efeitos e interações, por meio de um experimento que englobe apenas uma fração do experimento completo, assumindo que a construção dos experimentos de uma variável possa ser equivalente à interação dessa ordem superior.

2º: Com o aumento do número de fatores, também cresce as chances de que um ou mais deles não afetem significativamente a resposta. Portanto, a técnica de fatorial fracionado também pode ser utilizada para estudar, dentre um número grande de fatores, quais deles realmente são representativos para as respostas estudadas, como uma ferramenta de tomada de decisão.

Capítulo 4 – METODOLOGIA E EXPERIMENTOS

A metodologia seguiu uma sequência, conforme ilustrado na Figura 19. Primeiro, foi feita a escolha das variáveis (tipos de aditivos e óleo base), suas faixas de estudo e o tipo de planejamento. Em seguida, foram determinados os ensaios para a execução do fatorial fracionado 6^{-2} (6 parâmetros, 2 níveis e 2 pontos centrais por variável categórica para cálculo do erro), avaliando como respostas a viscosidade e o índice de acidez. E ao final, foi feita uma redução do planejamento inicial, passando a um fatorial fracionado 4^{-1} (4 parâmetros, 2 níveis e 2 pontos centrais por variável categórica para cálculo do erro), de forma a viabilizar a realização do ensaio de desgaste por quatro esferas.

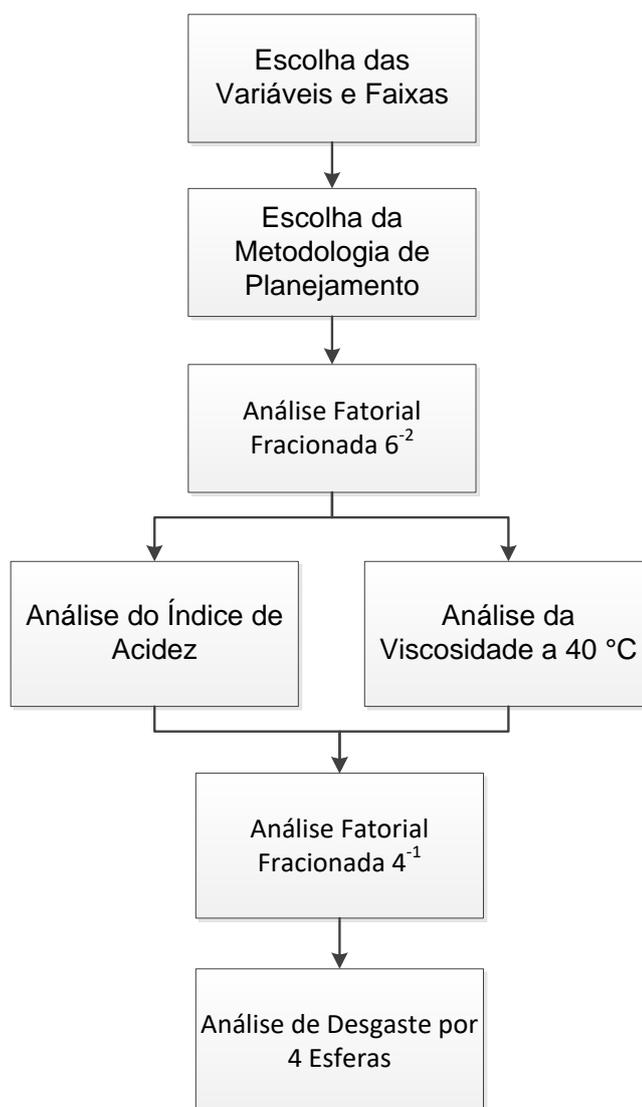


Figura 19 – Fluxograma demonstrativo da metodologia
Fonte: Elaboração própria.

4.1. Determinação das Variáveis e Respostas

Para executar a formulação e preparação dos experimentos foi preciso definir e adquirir os aditivos comerciais e óleos básicos necessários para execução do planejamento.

De acordo com a Tabela 9, os diferentes aditivos foram adquiridos em três diferentes fornecedores, apresentando diferentes nomenclaturas conhecidas comercialmente. Os óleos básicos foram obtidos via doação para elaboração das misturas e apresentam as suas especificações técnicas dispostas no Anexo 3.

Tabela 9 – Aditivos adquiridos conforme planejamento

Tipo	Nome do Produto
Antioxidante Amínico	Diphenylamine
Antioxidante Fenólico	Butil Hidroxi Tolueno
Antidesgaste c/ Zinco	Dialquil Ditiófosfato de Zinco
Antidesgaste s/ Zinco	Triphenyl Phosphate
Anticorrosivo	Amida de Ácido Graxo

Fonte: Elaboração própria.

A escolha das variáveis foi feita com base nas informações contidas nas Tabelas 5 e 6, apresentadas nas páginas 25 e 26, assumindo que seria feito um lubrificante para turbina. As variáveis escolhidas foram: os tipos e as quantidades dos aditivos antidesgaste e antioxidante, e os tipos de óleos base são definidos por 2 misturas, sendo mantida fixa a razão de neutro médio, conforme planejamento, e completada com os óleos básicos neutro leve ou neutro pesado.

A quantidade de aditivo anticorrosivo, citada como relevante na Tabela 5, apresentada na página 25, foi fixada para minimizar o número de experimentos. Para a utilização de uma única faixa para a variável razão de óleo base, foi utilizado o grau ISO 32 para a mistura neutro leve/neutro médio, e uma mesma proporção para a mistura de neutro pesado/neutro médio.

Os tipos de aditivos antidesgaste e antioxidante foram definidos assumindo seus destaques no âmbito comercial. E suas faixas de estudo foram escolhidas com base nas concentrações mínimas e máximas recomendadas pelos seus fabricantes.

Utilizando este contexto foi utilizado o planejamento fatorial fracionado 6^{-2} , usando como respostas dois dos testes tradicionais obrigatórios para a

especificação do lubrificante estudado, de acordo com ANP (2016), sendo estes, a viscosidade cinemática e o índice de acidez do lubrificante.

4.2. Planejamento de Experimentos

4.2.1. Planejamento Fatorial Fracionado

O software *Design Expert*, versão 9.0.3.1, da empresa *Stat Ease* foi utilizado para a criação do planejamento de experimentos e para um entendimento da influência de variáveis composicionais na formulação de um óleo lubrificante industrial para turbina.

A técnica de planejamento de experimentos fatoriais fracionados foi aplicada sobre as variáveis de interesse, de k fatores com dois níveis cada um, em 2^{k-p} combinações de testes. A redução assumida acarretou que apenas uma parte dos experimentos (metade dos experimentos, quando p é igual a um, ou um quarto dos experimentos quando p é igual a dois), foi realizada sem o comprometimento significativo da precisão das conclusões decorrentes da análise dos resultados.

Como variáveis ou parâmetros composicionais foram estudados: o Tipo e a Quantidade de Antioxidante, o Tipo e a Quantidade de Antidesgaste e o Tipo e a Razão de Óleo Base (Razão das Concentrações). Com o planejamento fatorial fracionado proposto foi possível se avaliar as influências das variáveis composicionais em relação às respostas escolhidas, viscosidade e índice de acidez.

No planejamento de experimentos reduzido foram avaliados 6 parâmetros em 2 níveis (medidos em % peso) acrescidos de 2 pontos centrais para cada nível das variáveis categóricas, com as variáveis numéricas em seus pontos médios, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros e níveis do planejamento fracionado 6^{2-2}

Parâmetros	Menor Nível (-1)	Ponto Central	Maior Nível (+1)
Tipo de Antioxidante	Amínico	--	Fenólico
Quantidade de Antioxidante	0,2	0,5	0,8
Tipo de Antidesgaste	Com Zinco	--	Sem Zinco
Quantidade de Antidesgaste	0,5	1,75	3,0
Tipo de Óleo Base	Leve/Médio	--	Pesado/Médio
Razão de Óleo Base	20	50	80
Quantidade de Anticorrosivo		1,5	

Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 11 são apresentados os ensaios do planejamento fatorial fracionado 6^{-2} proposto para avaliação das respostas escolhidas, viscosidade e índice de acidez.

Tabela 11 – Planejamento fatorial fracionado 6^{-2}

Std	Run	Tipo de Antioxidante	Quant. de Antioxidante	Tipo de Antidesgaste	Quant. de Antidesgaste	Tipo de Óleo Básico	Razão de Óleo Base
16	1	Fenólico	0.8	Com Zinco	3.0	Pesado/Médio	80
3	2	Amínico	0.8	Sem Zinco	0.5	Pesado/Médio	80
10	3	Fenólico	0.2	Sem Zinco	3.0	Pesado/Médio	80
7	4	Amínico	0.8	Com Zinco	0.5	Leve/Médio	20
20	5	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75	Leve/Médio	50
4	6	Fenólico	0.8	Sem Zinco	0.5	Leve/Médio	80
24	7	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
21	8	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
17	9	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75	Leve/Médio	50
13	10	Amínico	0.2	Com Zinco	3.0	Pesado/Médio	20
5	11	Amínico	0.2	Com Zinco	0.5	Pesado/Médio	80
2	12	Fenólico	0.2	Sem Zinco	0.5	Pesado/Médio	20
14	13	Fenólico	0.2	Com Zinco	3.0	Leve/Médio	20
15	14	Amínico	0.8	Com Zinco	3.0	Leve/Médio	80
18	15	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75	Leve/Médio	50
12	16	Fenólico	0.8	Sem Zinco	3.0	Leve/Médio	20
19	17	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75	Leve/Médio	50
6	18	Fenólico	0.2	Com Zinco	0.5	Leve/Médio	80
22	19	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
9	20	Amínico	0.2	Sem Zinco	3.0	Leve/Médio	80
23	21	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
1	22	Amínico	0.2	Sem Zinco	0.5	Leve/Médio	20
11	23	Amínico	0.8	Sem Zinco	3.0	Pesado/Médio	20
8	24	Fenólico	0.8	Com Zinco	0.5	Pesado/Médio	20
25	25	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75	Leve/Médio	50
26	26	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75	Leve/Médio	50
27	27	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75	Leve/Médio	50
28	28	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75	Leve/Médio	50
29	29	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
30	30	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
31	31	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75	Pesado/Médio	50
32	32	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75	Pesado/Médio	50

Fonte: Elaboração própria.

Com base na avaliação crítica dos resultados, foi possível: quantificar as contribuições dos parâmetros propostos; conferir se suas faixas estudadas foram adequadas para promover mudanças significativas nas respostas; e propor um novo

planejamento fatorial fracionado, com um menor número de variáveis, para possibilitar a avaliação específica da resposta de desgaste por quatro esferas. Esse ensaio foi incluído, pois é o sugerido para a medição da garantia da eficiência do lubrificante quanto à proteção dos materiais metálicos contra o desgaste por meio da película.

Os ensaios de viscosidade e acidez também foram selecionados como respostas em um planejamento de experimentos fatorial fracionado, por Da Silva (2013), para avaliar possíveis reduções de rendimento e degradações ao óleo. E o ensaio de desgaste por quatro esferas por Spikes (2008) e Greenall (2012), para avaliar as influências promovidas entre os diferentes tipos de aditivos antidesgaste.

4.2.2. Planejamento Fatorial Fracionado para Teste de Desgaste

A fim de reduzir o número total de experimentos, e viabilizar o ensaio do teste de desgaste por quatro esferas foi criado um novo planejamento fatorial fracionado 4^{-1} , onde as variáveis, tipo de óleo base, razão de óleo base e quantidade de aditivo anticorrosivo, foram mantidas em um valor fixo.

O valor definido para as variáveis, tipo de óleo base e razão de óleo base, foram fixadas na combinação: neutro leve (80) e neutro médio (20), visando o atendimento às especificações comercialmente conhecidas e constantes da norma grau ISO 32, conforme demonstrado na Tabela 5, apresentada na página 25. A quantidade de aditivo anticorrosivo foi fixada em 1,5 % peso.

Esse novo planejamento reduzido criado, contou apenas com os parâmetros considerados como significativos no planejamento inicial, conforme valores observados na Tabela 12, apresentando 4 parâmetros, em 2 níveis (medidos em % peso), acrescidos de 2 pontos centrais, para cada nível das variáveis categóricas.

Tabela 12 – Parâmetros e níveis do planejamento fracionado 4^{-1}

Parâmetros	Menor Nível (-1)	Ponto Central	Maior Nível (+1)
Tipo de Antioxidante	Amínico	--	Fenólico
Quantidade de Antioxidante	0,2	0,5	0,8
Tipo de Antidesgaste	Com Zinco	--	Sem Zinco
Quantidade de Antidesgaste	0,5	1,75	3,0
Tipo de Óleo Base	Neutro Leve (80) / Neutro Médio (20)		
Razão de Óleo Base	Neutro Leve (80) / Neutro Médio (20)		
Quantidade de Anticorrosivo	1,5		

Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 13 são apresentados os ensaios do planejamento fatorial fracionado 4⁻¹ proposto, que permitiu a avaliação de mais um dos testes tradicionais obrigatórios para a especificação do lubrificante estudado, de acordo com ANP (2016), o ensaio de desgaste por quatro esferas.

Tabela 13 – Planejamento fatorial fracionado 4⁻¹

Std	Run	Tipo de Antioxidante	Quant. de Antioxidante	Tipo de Antidesgaste	Quant. de Antidesgaste
5	1	Amínico	0.2	Com Zinco	3.0
11	2	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75
6	3	Fenólico	0.2	Com Zinco	0.5
14	4	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75
8	5	Fenólico	0.8	Com Zinco	3.0
2	6	Fenólico	0.2	Sem Zinco	3.0
4	7	Fenólico	0.8	Sem Zinco	0.5
16	8	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75
9	9	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75
10	10	Fenólico	0.5	Sem Zinco	1.75
15	11	Amínico	0.5	Com Zinco	1.75
7	12	Amínico	0.8	Com Zinco	0.5
12	13	Fenólico	0.5	Com Zinco	1.75
1	14	Amínico	0.2	Sem Zinco	0.5
13	15	Amínico	0.5	Sem Zinco	1.75
3	16	Amínico	0.8	Sem Zinco	3.0

Fonte: Elaboração própria.

4.3. Formulação do Óleo Lubrificante

Com base nos planejamentos propostos foi possível estimar a quantidade de cada componente necessária para conduzir os ensaios estabelecidos, visando à obtenção de um volume final de cerca de 500 mL de lubrificante para cada um dos experimentos, seguindo as proporções mássicas apresentadas nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Dosagens aplicadas no planejamento fracionado 6⁻²

Tipo	Mínimo (g)	Ponto Central (g)	Máximo (g)
Antioxidante Amínico	0,95	2,37	3,80
Antioxidante Fenólico	1,05	2,63	4,20
Antidesgaste c/ Zinco	2,73	9,56	16,38
Antidesgaste s/ Zinco	2,89	10,12	17,35
Anticorrosivo		7,43	
Neutro Leve	87,0	217,5	348,0
Neutro Médio	88,0	220,0	352,0
Neutro Pesado	88,5	221,3	354,1

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 15 – Dosagens aplicadas no planejamento fracionado 4⁻¹

Tipo	Mínimo (g)	Ponto Central (g)	Máximo (g)
Antioxidante Amínico	0,95	2,37	3,80
Antioxidante Fenólico	1,05	2,63	4,20
Antidesgaste c/ Zinco	2,73	9,56	16,38
Antidesgaste s/ Zinco	2,89	10,12	17,35
Anticorrosivo		7,43	
Neutro Leve		348,0	
Neutro Médio		88,0	

Fonte: Elaboração própria.

As diferentes concentrações de aditivos e óleos básicos foram adicionadas por pesagem, para minimização do erro e, posterior, agitação mecânica, para homogeneização da mistura.

Com a formulação de todos os experimentos do planejamento, as misturas foram devidamente rotuladas e separadas para elaboração dos ensaios, conforme pode ser observado na Figura 20.



Figura 20 – Lubrificantes formulados pelos planejamentos
Fonte: Elaboração própria.

4.4. Ensaios Executados

Os ensaios executados nos lubrificantes formulados atenderam às metodologias determinadas pelas ASTM's, conforme explicitado a seguir.

4.4.1. Índice de Acidez Total (IAT) – ASTM D 664

O ensaio de índice de acidez em óleos lubrificantes tem a função de aferir a concentração das substâncias ácidas que podem estar presentes no óleo, e é relevante para a avaliação de sua degradação durante o uso.

O equipamento usado no procedimento foi o titulador potenciométrico da marca Metrohm, modelo Titrande 808 e software Tiamo 2.5, conforme ilustrado na Figura 21.



Figura 21 – Titulador da metrohm do laboratório DOPOLAB
Fonte: Elaboração própria.

Durante o procedimento, a amostra foi pesada em um Becker de 150 mL e, posteriormente, dissolvida com um solvente composto em volume por 50 % de tolueno, 49,5 % de isopropanol e 0,5 % de água. Então, a mistura foi titulada por solvente composto de 7 g de hidróxido de potássio (KOH) e 1 L de álcool isopropílico, utilizando um eletrodo da Metrohm pH 0...14/0...70°C, contendo cloreto de lítio.

Os resultados potenciométricos foram plotados contra os volumes da solução de titulação a 0,1 mol/L de hidróxido de potássio (KOH), conforme apresentado na Figura 22, possibilitando o cálculo do ponto final, pela inflexão mais próxima ao potencial obtido na solução de padrão pH 11. Em caso de inflexões mal definidas ou ausentes, considerou-se diretamente a medida de potencial correspondente à solução padrão de pH 11.

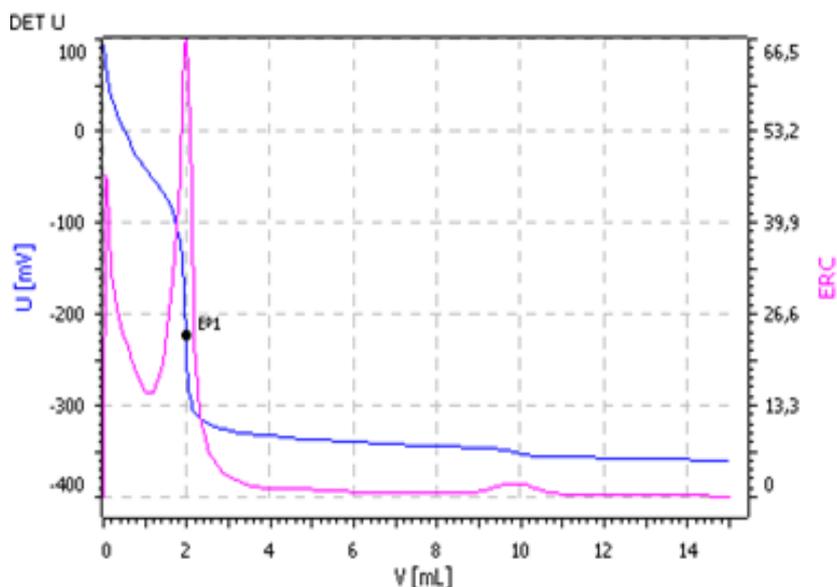


Figura 22 – Gráfico potenciométrico da titulação
Fonte: Elaboração própria.

A apresentação final dos resultados foi expressa em mg KOH/g de amostra e os cálculos elaborados pelo software foram aplicados pela equação apresentada abaixo:

$$TAN (mg KOH/g) = \frac{[(A - B) \times M \times 56,1]}{W}$$

Onde:

A = Volume da solução de KOH utilizada (mL)

B = Volume correspondente ao branco (mL)

M = Concentração da solução de KOH (mol/L)

W = massa de amostra (g)

4.4.2. Viscosidade Cinemática a 40 °C – ASTM D 7042

O ensaio de viscosidade em óleos lubrificantes tem a função de aferir o tempo necessário para que um volume fixo de óleo lubrificante flua por gravidade, através de um tubo capilar devidamente calibrado e à temperatura constante, que segundo especificações da ANP (2016) é de 40 °C. A determinação da viscosidade cinemática é essencial para a especificação do óleo lubrificante, uma vez que esta característica direcionará a aplicação do óleo lubrificante.

O equipamento usado no procedimento foi o Viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2 da marca Anton Paar, conforme ilustrado na Figura 23.



Figura 23 – Viscosímetro stabinger da Anton Paar do DOPOLAB
Fonte: Elaboração própria.

Durante o procedimento, a temperatura de operação constante foi definida no equipamento, para que a amostra fosse injetada e analisada. Após a realização do ensaio, a célula ou capilar foi limpo com a injeção de hexano e, posteriormente, acetona, para efetuar a secagem.

A apresentação final dos resultados da viscosidade cinemática foi vista na tela do equipamento e devidamente expressa em mm^2/s .

4.4.3. Desgaste por 4 Esferas – ASTM D 4172

O ensaio de quatro esferas para óleos lubrificantes tem a função de aferir as propriedades antiatrito e antidesgaste da formulação colocada para teste. Conforme pode ser observado na Figura 24, o sistema consiste em três esferas, imersas ao lubrificante a ser ensaiado, fixadas em uma cuba por uma porca de travamento e, pressionadas com uma determinada carga contra uma quarta esfera superior, que é fixada por um mandril, e gira com uma velocidade definida. (BORDA, 2018; CARMO, 2012; KENNEDY, 1975)

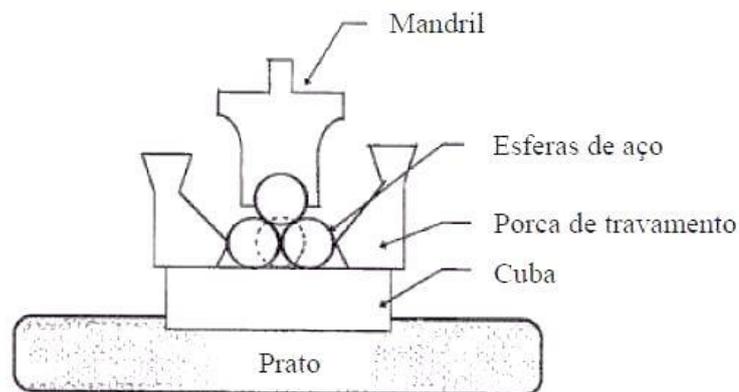


Figura 24 – Demonstrativo da cuba do tribômetro
Fonte: Adaptado de CARMO, 2012.

Esse procedimento cria uma condição de deslizamento entre as esferas possibilitando as condições necessárias à investigação do desgaste. O equipamento usado foi um tribômetro da marca Phoenix Tribology, modelo PLINT TE92, conforme Figura 25, e utilizou o software COMPEND 2000 2.32, conforme a Figura 26.



Figura 25 – Equipamento para ensaio em 4 esferas do laboratório de tribologia da COPPE
Fonte: Elaboração própria.

O equipamento tribômetro possui duas colunas verticais rígidas, que proporcionam um posicionamento preciso do conjunto, a fim de respeitar o eixo de carregamento normal.

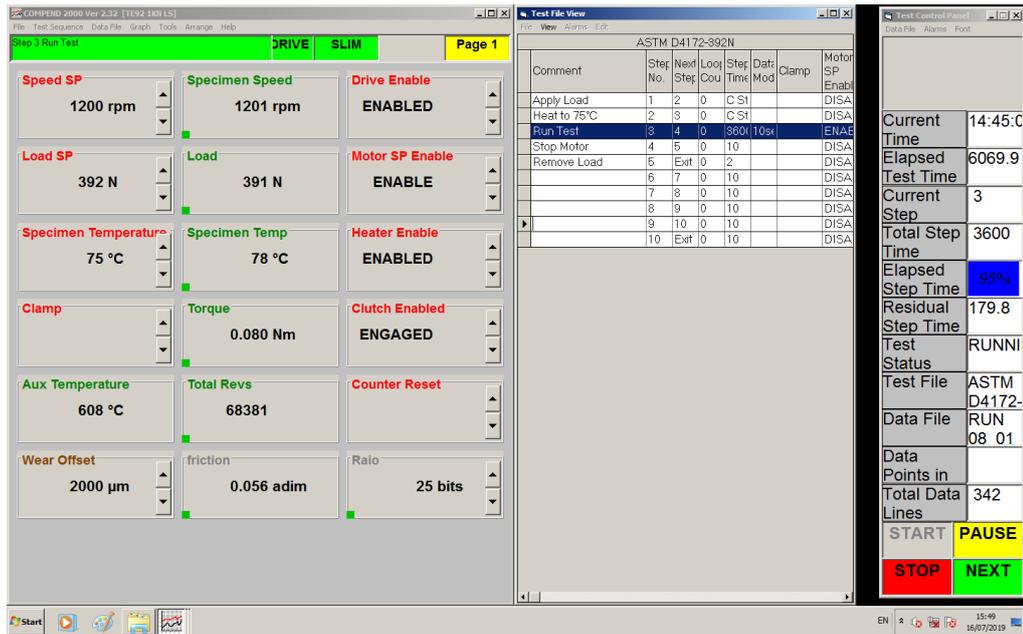


Figura 26 – Software usado para ensaio em 4 esferas
Fonte: Elaboração própria.

Durante o procedimento, a cuba de teste foi montada acrescentando as três esferas de aço, conforme especificações apresentadas na Tabela 15, e imobilizando-as com uma porca de travamento. Posteriormente, a amostra foi acrescentada junto das esferas na cuba de teste e o conjunto foi encaixado no equipamento, junto da quarta esfera, que ficou travada ao mandril, que fornecerá o atrito às demais esferas durante o teste, conforme apresentado na Figura 27.



Figura 27 – Cubo de teste montada com a amostra
Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 16 são apresentadas as especificações técnicas das esferas de aço do teste de antidesgaste em quatro esferas.

Tabela 16 – Especificações técnicas das esferas de aço

Informações Técnicas	Especificações
Tipo de Aço	AISI 52100
Diâmetro da Esfera, mm	12,7
Módulo de Elasticidade, GPa	210
Coefficiente de Poisson	0,3

Fonte: Elaboração própria.

A coleta dos dados e o controle da máquina de quatro esferas foram feitos por uma unidade de comunicação, conforme apresentado na Figura 25. A interface permitiu informar as condições determinadas pela ASTM D 4172, conforme apresentados na Tabela 17, e acompanhar os resultados do teste em tempo real, assim como obter todos os resultados para a análise.

Tabela 17 – Especificações técnicas do procedimento de 4 esferas

Informações Técnicas	Especificações
Velocidade de Rotação, RPM	1200
Atuador de Carga, kN	1
Carga, N	392
Temperatura, °C	75
Tempo de Leitura do Atrito, segundos	10
Tempo de Execução, horas	1

Fonte: Elaboração própria.

Com a conclusão do experimento de desgaste, as esferas foram removidas da cuba e devidamente limpas para a próxima etapa do experimento, que foi a medição do diâmetro médio das marcas de desgaste, por meio de um microscópio.

Durante o procedimento de medição das cicatrizes de desgaste nas esferas, um microscópio ótico da marca ausJENA, modelo 11642 foi utilizado para realizar a medição em milímetros dos desgastes. Esta medição foi feita em duas etapas, conforme pode ser observado no demonstrativo apresentado na Figura 28. Primeiramente foi medida a cicatriz na direção do movimento de desgaste, demonstrado pela linha D, e, posteriormente, foi medida a cicatriz na direção transversal ao movimento de desgaste, demonstrado pela linha T. Por fim, foi tirada

a média de ambas as medidas, sendo considerada esta, o resultado da medida pertinente àquela esfera.

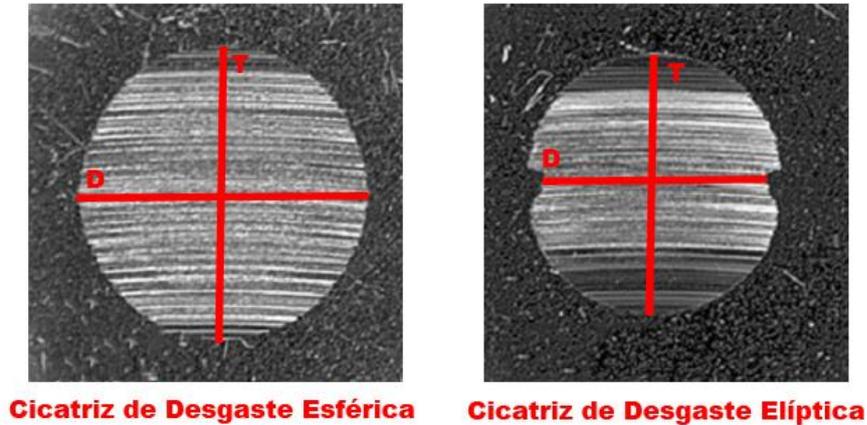


Figura 28 – Demonstrativo de medição para diferentes desgastes
Fonte: Adaptado de BORDA, 2018.

Existe a possibilidade de a cicatriz de desgaste apresentar um formato elíptico, conforme apresentado na Figura 27. Nestes casos, a medida da cicatriz na direção do movimento deve ser feita de dentro das concavidades, visando fornecer as medidas da esfera em seu formato elíptico.

Após realizar a medição das três esferas, a apresentação final dos resultados foi expressa em milímetros e os cálculos elaborados foram aplicados pela equação apresentada abaixo:

$$\text{Desgaste (mm)} = \frac{\left(\frac{M_{D1}+M_{T1}}{2}\right) + \left(\frac{M_{D2}+M_{T2}}{2}\right) + \left(\frac{M_{D3}+M_{T3}}{2}\right)}{2}$$

Onde:

M_{D1} = Medida na direção do movimento da esfera 1 (mm)

M_{T1} = Medida transversal ao movimento da esfera 1 (mm)

M_{D2} = Medida na direção do movimento da esfera 2 (mm)

M_{T2} = Medida transversal ao movimento da esfera 2 (mm)

M_{D3} = Medida na direção do movimento da esfera 3 (mm)

M_{T3} = Medida transversal ao movimento da esfera 3 (mm)

Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Avaliação das Respostas do 1º Planejamento Fatorial Fracionado (6²)

Os testes físico-químicos de viscosidade a 40 °C e índice de acidez foram executados e inseridos no software estatístico Design Expert® 9.0.3.1, permitindo avaliar as influências de variáveis composicionais referentes ao lubrificante formulado, bem como a identificação dos parâmetros significativos, para serem utilizados nas formulações a serem testadas no ensaio de desgaste por quatro esferas.

A avaliação da significância dos fatores e do modelo matemático segue uma sequência pré-definida, aonde se avalia inicialmente a influência das variáveis estudadas, através da tabela do ANOVA.

Para que uma variável, interação e modelo sejam considerados significativos estatisticamente, se avalia a probabilidade de F, utilizando um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,0500$). Por meio desta validação estatística da probabilidade de F é possível retirar as interações com baixas contribuições, que são aquelas nas quais a probabilidade de F é maior que 0,0500 e, assim, obter um modelo mais ajustado para explicar o fenômeno observado.

As influências são calculadas pelas médias das variações de cada resposta partindo-se da variação do menor para o maior nível dos fatores estudados, e suas contribuições percentuais são baseadas nas somas quadráticas da média geral dos dados para os desvios dos valores para cada tratamento, sendo apresentados pontualmente para cada uma das respostas avaliadas nos planejamentos.

Os resultados dos ensaios selecionados (viscosidade a 40 °C e Índice de Acidez) para avaliação de influências, neste planejamento são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados do planejamento fatorial fracionado 6⁻²

Ordem		Respostas	
Std	Run	Viscosidade a 40 °C, cSt	Índice de Acidez, mg de KOH/g
16	1	83,32 ± 0,41	5,06 ± 0,30
3	2	85,50 ± 0,42	0,63 ± 0,04
10	3	79,24 ± 0,39	0,86 ± 0,05
7	4	48,09 ± 0,24	1,24 ± 0,07
20	5	38,91 ± 0,19	3,79 ± 0,22
4	6	31,84 ± 0,16	0,62 ± 0,04
24	7	71,49 ± 0,35	3,29 ± 0,19
21	8	69,48 ± 0,34	0,70 ± 0,04
17	9	38,04 ± 0,19	0,67 ± 0,04
13	10	60,86 ± 0,30	5,21 ± 0,30
5	11	86,55 ± 0,42	1,16 ± 0,07
2	12	59,95 ± 0,29	0,55 ± 0,03
14	13	47,63 ± 0,23	4,86 ± 0,28
15	14	33,21 ± 0,16	4,90 ± 0,29
18	15	37,52 ± 0,18	0,66 ± 0,04
12	16	44,11 ± 0,22	0,69 ± 0,04
19	17	39,52 ± 0,19	3,12 ± 0,18
6	18	32,43 ± 0,16	1,24 ± 0,07
22	19	68,37 ± 0,34	0,65 ± 0,04
9	20	30,62 ± 0,15	0,74 ± 0,04
23	21	72,48 ± 0,36	3,09 ± 0,18
1	22	47,04 ± 0,23	0,57 ± 0,03
11	23	57,39 ± 0,28	0,72 ± 0,04
8	24	60,11 ± 0,29	1,20 ± 0,07
25	25	37,96 ± 0,19	0,52 ± 0,03
26	26	38,04 ± 0,19	0,52 ± 0,03
27	27	39,01 ± 0,19	3,29 ± 0,19
28	28	39,35 ± 0,19	3,25 ± 0,19
29	29	68,66 ± 0,34	0,56 ± 0,03
30	30	67,80 ± 0,33	0,60 ± 0,03
31	31	71,99 ± 0,35	3,10 ± 0,18
32	32	71,94 ± 0,35	3,38 ± 0,20

Fonte: Elaboração própria.

A análise preliminar dos resultados mostra que foram obtidos resultados de viscosidade entre cerca de 30 e 87 cSt e entre 0,5 e 5,3 mg de KOH/g para a acidez. As discussões sobre as respostas serão apresentadas individualmente a seguir.

5.1.1. Avaliação Estatística do Índice de Acidez

Os resultados obtidos na avaliação do índice de acidez são apresentados na Tabela 18, localizada na página 51, e a apresentação dos dados obtidos no software estatístico Design Expert serão apresentados pontualmente a seguir.

Na Tabela 19 são apresentados os valores de efeito e porcentagens de contribuição ao modelo para todos os parâmetros e suas interações. Analisando-se o efeito dos fatores da resposta é possível avaliar que, com exceção dos fatores Tipo de Antioxidante (-0.011 mg de KOH/g) e Quantidade de Antioxidante (-0.017 mg de KOH/g), todos os demais fatores tiveram valores positivos, quer dizer que ao passar do nível mais baixo para o nível mais alto desses 2 parâmetros individualmente, a acidez diminuiu em média os valores apresentados em parênteses. Mas devido à sua baixa contribuição (negativos), essa variação não apresenta significância estatística satisfatória.

A remoção das interações AD e AE, com baixa significância estatística, foram feitas utilizando a margem de 95 % ($p > 0,0500$) para validação estatística do modelo utilizando-se de avaliação da Tabela ANOVA completa.

Tabela 19 – Tabela de efeitos para acidez

Participação	Termos	Análise de Efeito	% Contribuição
<i>M</i>	<i>A-Tipo de Antioxidante</i>	-0.011	9.564E-004
<i>M</i>	<i>B-Quant de Antioxidante</i>	-0.016	1.995E-003
<i>M</i>	<i>C-Tipo de Antidesgaste</i>	2.44	44.85
<i>M</i>	<i>D-Quant. de Antidesgaste</i>	1.98	29.59
<i>M</i>	<i>E-Tipo de Óleo Base</i>	0.066	0.033
<i>M</i>	<i>F-Razão de Óleo Base</i>	0.021	3.412E-003
<i>M</i>	<i>AB</i>	0.031	7.380E-003
<i>M</i>	<i>AC</i>	-0.026	5.207E-003
<i>E</i>	<i>AD</i>	-0.014	1.429E-003
<i>E</i>	<i>AE</i>	-1.250E-003	1.181E-005
<i>M</i>	<i>AF</i>	0.099	0.074
<i>M</i>	<i>BD</i>	-0.059	0.026
<i>M</i>	<i>BF</i>	1.82	25.00
<i>M</i>	<i>ABD</i>	0.059	0.026
<i>M</i>	<i>ABF</i>	-0.044	0.014

Fonte: Elaboração própria.

Vale ressaltar, que as variáveis C (Tipo de Antidesgaste) e D (Quantidade de Antidesgaste) e a interação BF (Quantidade de Antioxidante e a Razão de Óleo Base) foram os termos que apresentaram maior influência sobre a resposta acidez e as únicas que apresentaram significância estatística no modelo, conforme Tabela 20 de análise de variância (ANOVA).

Tabela 20 – Tabela ANOVA para o índice de acidez

Fonte	Soma dos Quadrados	df	Mínimos Quadrados	Valor de F	Valor de p Prob > F	
Modelo	81.36	13	6.26	317.34	< 0.0001	<i>Significante</i>
A-Tipo de Antioxidante	5.063E-004	1	5.063E-004	0.026	0.8759	
B-Quant de Antioxidante	1.056E-003	1	1.056E-003	0.054	0.8216	
C-Tipo de Antidesgaste	23.74	1	23.74	1203.84	< 0.0001	
D-Quant. de Antidesgaste	15.66	1	15.66	794.16	< 0.0001	
E-Tipo de Óleo Base	0.018	1	0.018	0.89	0.3677	
F-Razão de Óleo Base	1.806E-003	1	1.806E-003	0.092	0.7684	
AB	3.906E-003	1	3.906E-003	0.20	0.6658	
AC	2.756E-003	1	2.756E-003	0.14	0.7163	
AF	0.039	1	0.039	1.98	0.1899	
BD	0.014	1	0.014	0.70	0.4223	
BF	13.23	1	13.23	670.92	< 0.0001	
ABD	0.014	1	0.014	0.70	0.4223	
ABF	7.656E-003	1	7.656E-003	0.39	0.5472	
Curvatura	0.31	8	0.039	1.97	0.1557	<i>Não significativa</i>
Residual	0.20	10	0.020			
Falta de Ajuste	7.625E-004	2	3.812E-004	0.016	0.9846	<i>Não significativa</i>
Erro Puro	0.20	8	0.025			
Total	81.87	31				

Fonte: Elaboração própria.

As demais interações e variáveis não foram removidas do modelo, apesar de não serem significativas estatisticamente, por terem Probabilidade > F superior a 0,05, pois com a sua remoção o modelo passaria a necessitar de uma transformação, pela avaliação do gráfico Box-Cox, o que não se julga necessário, e a curvatura passaria a se tornar significativa, inviabilizando a utilização do modelo matemático.

A avaliação do coeficiente de determinação R, o R ajustado e o R previsto, apresentados na Tabela 21, demonstra que os valores de R estão próximos de 1, próximos entre si e com um baixo desvio, ou seja, demonstrando que o modelo é válido para a resposta estudada.

Tabela 21 – Avaliação de R do modelo estatístico para o índice de acidez

R²	0.9938
R Ajustado	0.9893
R Previsto	0.9723
Desvio	0.17

Fonte: Elaboração própria.

Com o modelo significativo e a curvatura não significativa, para a resposta estudada de índice de acidez, é apresentado abaixo à equação matemática proposta para auxiliar o formulador na preparação de lubrificantes industriais, contendo as variáveis estudadas.

$$\text{Índice de Acidez} = 1,92 + 0,03 * A - 0,01 * B + 1,28 * C + 0,99 * D + 0,01 * E + 0,01 * F + 0,02 * AB + 0,03 * AC + 0,05 * AF - 0,03 * BD + 0,91 * BF + 0,03 * ABD - 0,02 * ABF \pm 0,17$$

Analisando os gráficos de perturbação do modelo é possível observar a influência dos parâmetros para cada um dos níveis estudados e analisando os gráficos de interação, é possível avaliar a influência promovida entre as interações das variáveis mais significativas.

Na comparação entre os gráficos de perturbação da Figura 29A e 29B, mantendo as variáveis fixas, Tipo de Antioxidante (Var. A - Amínico) e Tipo de Óleo Base (Var. E - Leve/Médio), a variação do Tipo de Antidesgaste (Var. C- Sem ou Com zinco) apresenta uma influência significativa à resposta estudada, promovendo um aumento significativo da acidez na utilização do aditivo de antidesgaste com zinco.

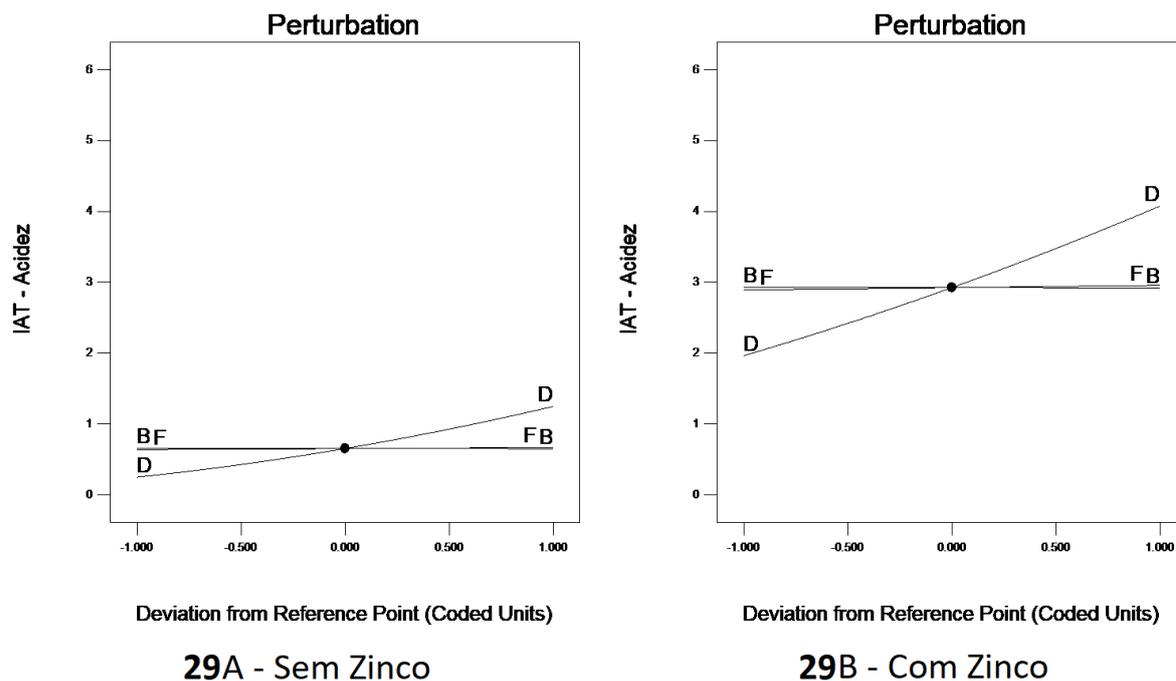


Figura 29 – Gráfico de perturbação dos tipos antidesgaste
Fonte: Elaboração própria.

As variáveis B - Quantidade de antioxidante e F - Razão de Óleo Base não promove alteração no valor de acidez dentro dos limites estudados para estas variáveis.

A influência na acidez promovida pela utilização do aditivo antidesgaste com zinco (bloco verde) pode ser mais bem visualizada pela superfície em 3D apresentada na Figura 30, demonstrando uma influência considerável em relação aos experimentos utilizando o antidesgaste sem zinco (bloco vermelho).

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Original Scale

IAT - Acidez

● Design points above predicted value

◊ Design points below predicted value

X1 = A: Tipo de Antioxidante

X2 = C: Tipo de Antidesgaste

Actual Factors

B: Quant de Antioxidante = 0.5

D: Quant. de Antidesgast = 1.75

E: Tipo de Óleo Base = Leve/Medio

F: Razão de Óleo Base = 50

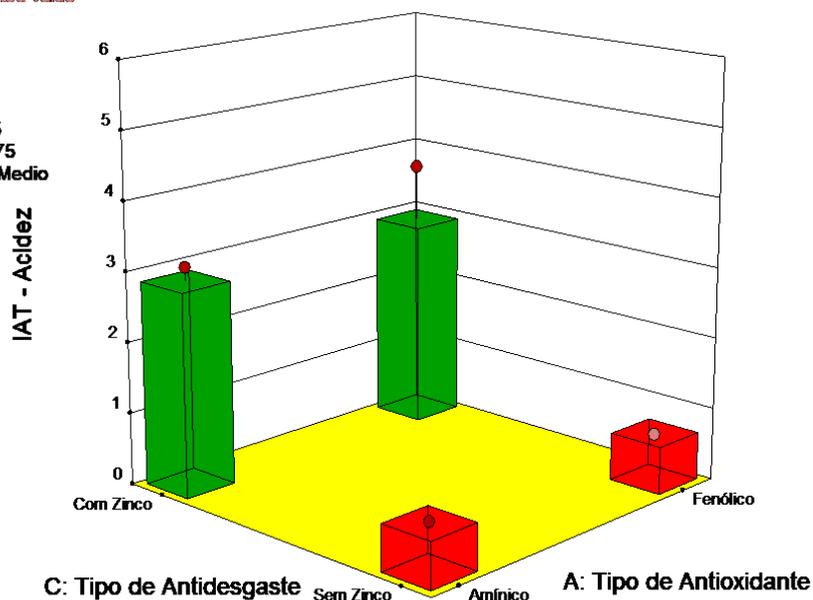


Figura 30 – Gráfico de superfície em 3D

Fonte: Elaboração própria.

A explicação para este fenômeno está relacionada com a acidez de ambos os aditivos antidesgaste utilizados na formulação dos lubrificantes para os experimentos. Na Tabela 22 são apresentados os resultados do índice de acidez dos aditivos comerciais utilizados nos experimentos, possibilitando visualizar melhor suas influências separadamente.

Tabela 22 – Acidez dos aditivos utilizados no planejamento

Tipo de Aditivo	Acidez (mg KOH/g)
Antioxidante Amínico	0,44 ± 0,03
Antioxidante Fenólico	0,38 ± 0,02
Antidesgaste com Zinco	97,65 ± 5,70
Antidesgaste sem Zinco	0,48 ± 0,03

Fonte: Elaboração própria.

Segundo o catálogo do fabricante de aditivo antidesgaste com zinco, o Dialquil Ditiófosfato de Zinco tem uma coloração amarelo claro, contendo 15,0 % de enxofre, 6,5 % de fósforo e 7,0 % de zinco, demonstrando os possíveis motivos da sua acidez elevada.

Para Spikes (2008), estes níveis de cinzas sulfatadas e de enxofre encontrados no Dialquil Ditiófosfato de Zinco estão fora das especificações

modernas para lubrificantes, sendo necessária a redução de sua concentração durante a aditivação.

Na comparação entre os gráficos de perturbação da Figura 31A e 31B, mantendo as variáveis, Tipo de Antidesgaste (Var. C - Sem Zinco) e Tipo de Óleo Base (Var. E – Leve/Médio) fixas, foi possível observar que a variação do A - Tipo de Antioxidante não apresenta influência significativa à resposta estudada.

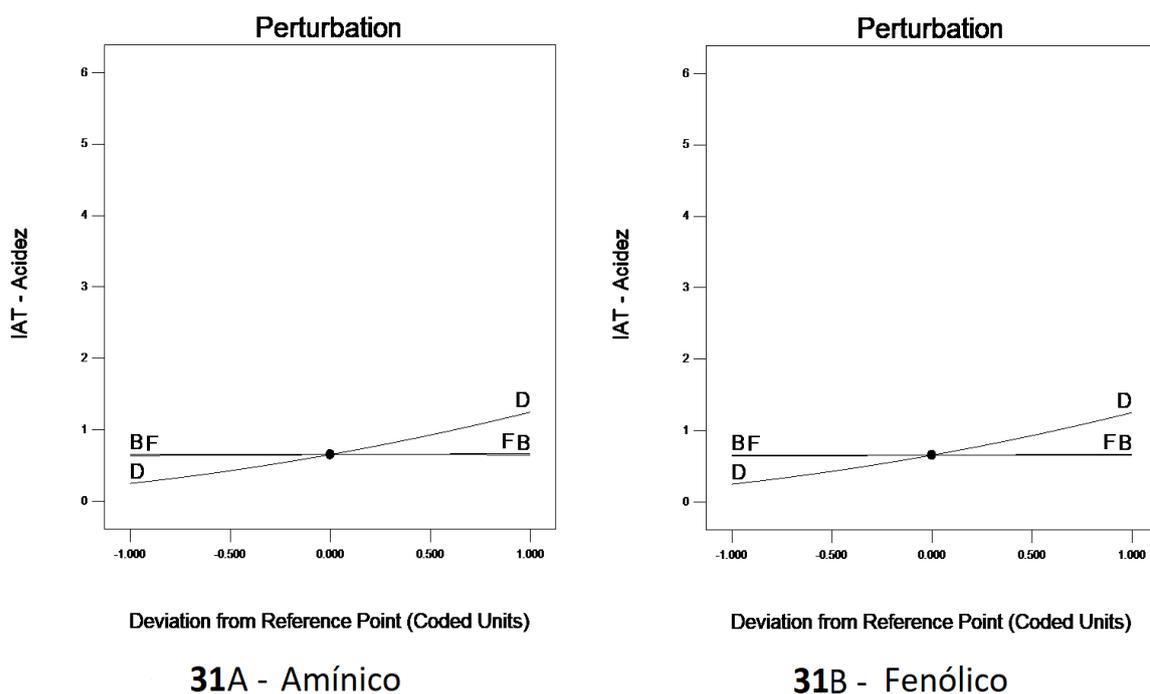


Figura 31 – Gráfico de perturbação das variáveis não significativas
Fonte: Elaboração própria.

No gráfico de fator único da Figura 32 também foi possível visualizar que a variável E - Tipo de Óleo Base não apresenta influência significativa à resposta estudada, variando de seu menor nível (Leve/Médio) para seu maior nível (Pesado/Médio).

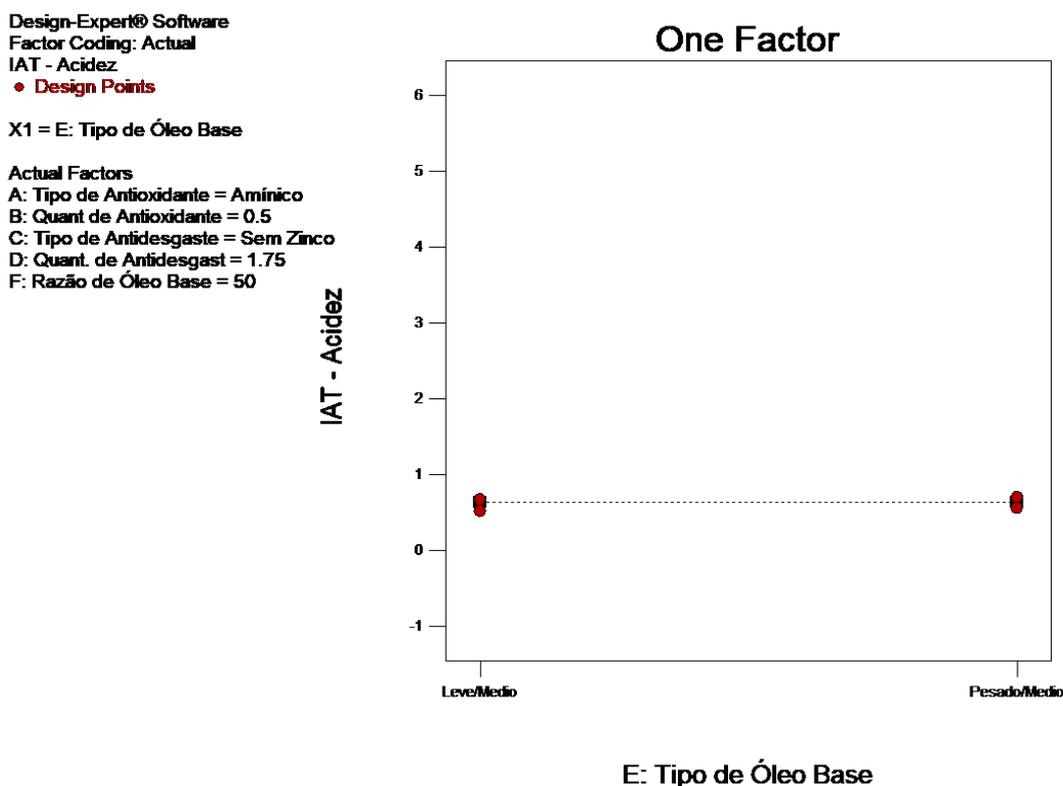


Figura 32 – Gráfico de fator único da variável Tipo de Óleo Base
Fonte: Elaboração própria.

5.1.2. Avaliação Estatística da Viscosidade a 40°C

Os resultados obtidos na avaliação da viscosidade foram apresentados na Tabela 18, localizada na página 51, e a apresentação dos dados obtidos no software estatístico Design Expert foram extraídos diretamente do programa, visando evitar erros de transcrição.

Na Tabela 23 são apresentados os valores de efeito e porcentagens de contribuição no modelo para todos os parâmetros e suas possíveis interações. Os parâmetros e interações marcados pela letra “M”, na coluna de participação, foram os termos selecionados para estarem presentes no modelo e as marcações com “E” são os termos removidos, devido à sua baixa influência, após avaliação executada das informações contidas na Tabela ANOVA.

Tabela 23 – Tabela de efeitos para viscosidade a 40°C

Participação	Termos	Análise de Efeito	% Contribuição
<i>M</i>	<i>A-Tipo de Antioxidante</i>	-1.33	0.12
<i>M</i>	<i>B-Quant de Antioxidante</i>	-0.094	6.059E-004
<i>M</i>	<i>C-Tipo de Antidesgaste</i>	2.06	0.29
<i>M</i>	<i>D-Quant. de Antidesgaste</i>	-1.89	0.25
<i>M</i>	<i>E-Tipo de Óleo Base</i>	32.24	71.67
<i>M</i>	<i>F-Razão de Óleo Base</i>	4.69	1.52
<i>E</i>	<i>AB</i>	0.13	1.099E-003
<i>E</i>	<i>AC</i>	0.024	3.889E-005
<i>M</i>	<i>AD</i>	19.38	25.90
<i>M</i>	<i>AE</i>	-0.59	0.024
<i>M</i>	<i>AF</i>	-0.93	0.060
<i>E</i>	<i>BD</i>	0.014	1.303E-005
<i>M</i>	<i>BF</i>	1.35	0.13
<i>E</i>	<i>ABD</i>	0.23	3.767E-003
<i>M</i>	<i>ABF</i>	0.36	8.997E-003

Fonte: Elaboração própria.

Na análise dos fatores individuais, apenas o Tipo de Antidesgaste (2.06 cSt), Tipo de Óleo Base (32.24 cSt) e a Razão de Óleo Base (4.69 cSt) tiveram influência positiva, quer dizer, que ao se mudar do nível mais baixo para o nível mais alto de cada um dos fatores, a resposta viscosidade aumentou em média os valores colocados entre parênteses. Os demais fatores tiveram influências negativas, para a resposta estudada, diminuindo seu valor em seus níveis mais altos.

As variáveis de maior importância foram dadas pelo valor de influência em módulo. Assim, a variável que mais influencia na viscosidade final do lubrificante é o tipo de óleo base utilizado, o que é muito coerente visto ser o componente de maior proporção nas formulações.

A remoção das interações AB, AC, BD e ABD, com baixa significância estatística, foi feita utilizando a margem de 95 % ($p > 0,0500$) para obtenção de um modelo estatisticamente adequado, pela avaliação da Tabela ANOVA completa.

Vale ressaltar que a variável B (Quantidade de Antioxidante) não precisaria estar presente ao modelo, visto que não apresenta significância estatística, porém devido à presença de curvatura significativa no modelo e por apresentar interações significativas envolvendo esta variável, a mesma foi mantida para permitir a avaliação dos gráficos de influência.

Na Tabela 24 é apresentada a análise de variância (ANOVA) final, calculada utilizando-se mínimos quadrados, mostrando os valores necessários para a avaliação da adequação do modelo aos dados experimentais obtidos. Pode-se observar a significância do termo curvatura. Desta forma, apesar da probabilidade de F do modelo apresentar um valor inferior a 0,05, o que confere significância ao modelo, o modelo linear proposto não é válido para representar toda a área de estudo, pois ele não explica os pontos centrais dentro do desvio de intervalo de confiança estabelecido. Apesar disso, os resultados de influência das variáveis podem ser considerados para um entendimento sobre sua ação na resposta viscosidade, visto que para o cálculo destas, somente são utilizados os resultados dos pontos extremos da área estudada.

Tabela 24 – Tabela ANOVA para viscosidade com modelo ajustado

Fonte	Soma dos Quadrados	df	Mínimos Quadrados	Valor de F	Valor de p Prob > F	
Modelo	9849.51	11	895.41	7840.01	< 0.0001	Significante
A-Tipo de Antioxidante	7.06	1	7.06	61.84	< 0.0001	
B-Quant de Antioxidante	0.035	1	0.035	0.31	0.5892	
C-Tipo de Antidesgaste	17.04	1	17.04	149.17	< 0.0001	
D-Quant. de Antidesgaste	14.31	1	14.31	125.27	< 0.0001	
E-Tipo de Óleo Base	4158.64	1	4158.64	36412.07	< 0.0001	
F-Razão de Óleo Base	88.03	1	88.03	770.78	< 0.0001	
AD	1502.92	1	1502.92	13159.21	< 0.0001	
AE	1.40	1	1.40	12.24	0.0044	
AF	3.49	1	3.49	30.54	0.0001	
BF	7.30	1	7.30	63.95	< 0.0001	
ABF	0.52	1	0.52	4.57	0.0538	
Curvatura	16.23	8	2.03	17.76	< 0.0001	Significante
Resíduo	1.37	12	0.11			
Falta de Ajuste	0.29	4	0.071	0.53	0.7204	Não Significante
Erro Puro	1.09	8	0.14			
Total	9867.11	31				

Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 25 é apresentada a avaliação do coeficiente de correlação R, o R ajustado e o R previsto para o modelo ajustado. Analisando a tabela é possível observar que os valores de R estão próximos de 1, e próximos entre si, com um baixo desvio. Este fato poderia ser usado para demonstrar que o modelo é válido, porém não em toda a área de estudo devido à significância da curvatura.

Tabela 25 – Avaliação de R do modelo estatístico para viscosidade

R²	0.9982
R Ajustado	0.9972
R Previsto	0.9946
Desvio	0.94

Fonte: Elaboração própria.

Após a análise crítica da Tabela ANOVA, deve-se fazer a análise dos gráficos de diagnóstico, como o da Figura 33, que permitem observar se os dados podem ser descritos como uma distribuição normal.

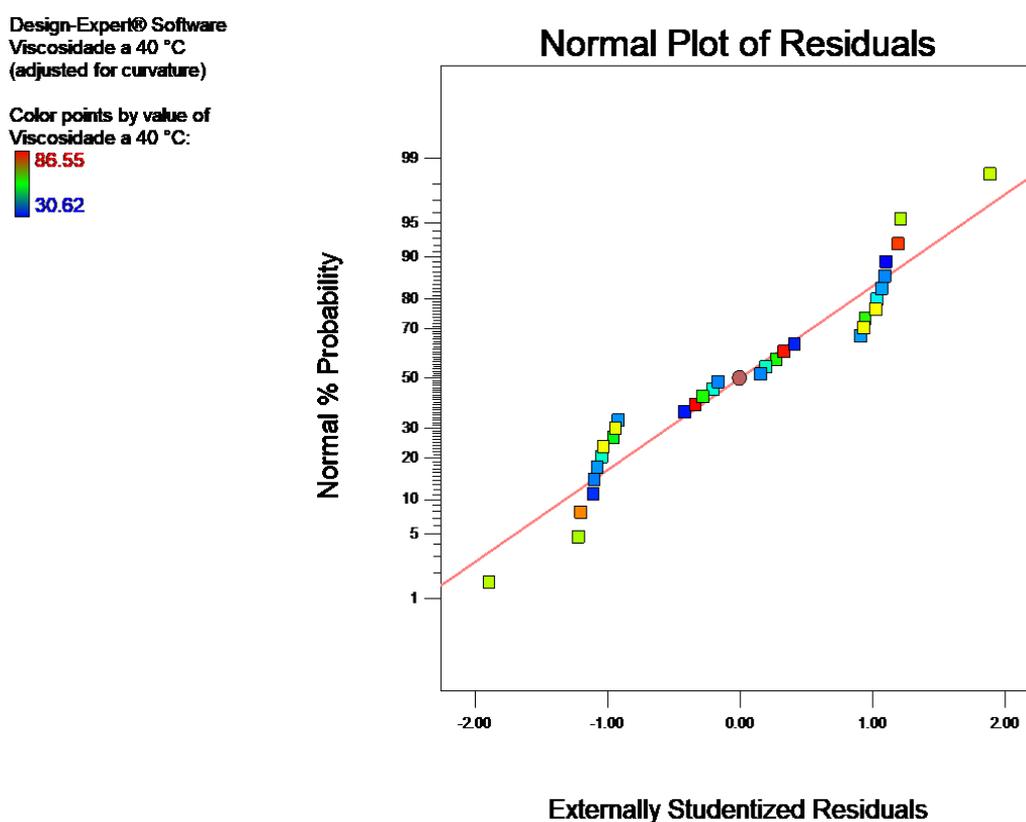


Figura 33 – Gráfico de normalidade dos resíduos para viscosidade a 40°C
Fonte: Elaboração própria.

Os dados podem ser considerados como uma distribuição normal apesar de alguns pontos estarem mais afastados da reta.

A Figura 34 descreve o valor de Resíduos *versus* a ordem de execução ou Corrida dos experimentos. Por esse gráfico, é possível averiguar se existe algum fator externo capaz de influenciar na resposta durante o experimento. Pode-se observar uma dispersão substancialmente aleatória e com pontos distribuídos dentro

do intervalo de confiança, demarcados pelas linhas vermelhas, portanto, não existem influências externas atuando.

Design-Expert® Software
Viscosidade a 40 °C
(adjusted for curvature)

Color points by value of
Viscosidade a 40 °C:
86.55
30.62

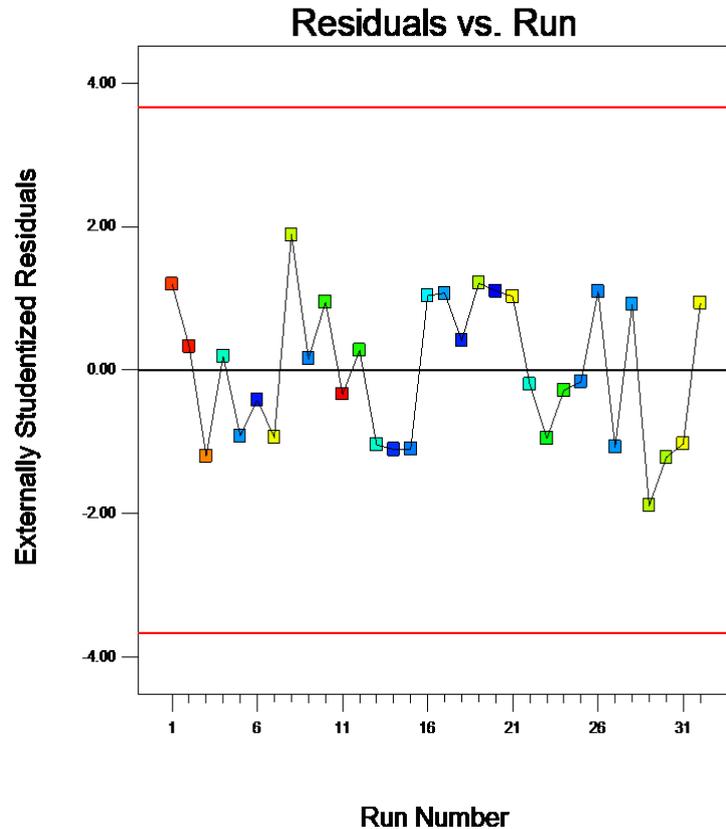


Figura 34 – Gráfico de resíduos vs. corrida para viscosidade a 40°C
Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 35 é apresentado o gráfico de Box-Cox, capaz de oferecer uma orientação, para a necessidade ou não, de uma possível transformação na descrição da resposta, com base no melhor valor de lambda, para uma melhor adequação dos dados de entrada. O gráfico contém a linha cinza que delimita o intervalo de confiança de 95 %, e a curva é plotada com base no cálculo do valor de ln dos resíduos para cada tipo de transformação (valor de lambda). Os valores de lambda da curva obtida que se encontram abaixo do intervalo de confiança, demarcados entre as linhas vermelhas, podem ser utilizados para a descrição de um modelo válido estatisticamente. Sempre que o valor de lambda igual a “1” for possível de ser

utilizado, o software sempre recomendará que não seja feita nenhuma transformação, de forma a seguir o princípio da Navalha de Occam³.

Design-Expert® Software
Viscosidade a 40 °C

Lambda
Current = 1
Best = 0.67
Low C.I. = 0.26
High C.I. = 1.09

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

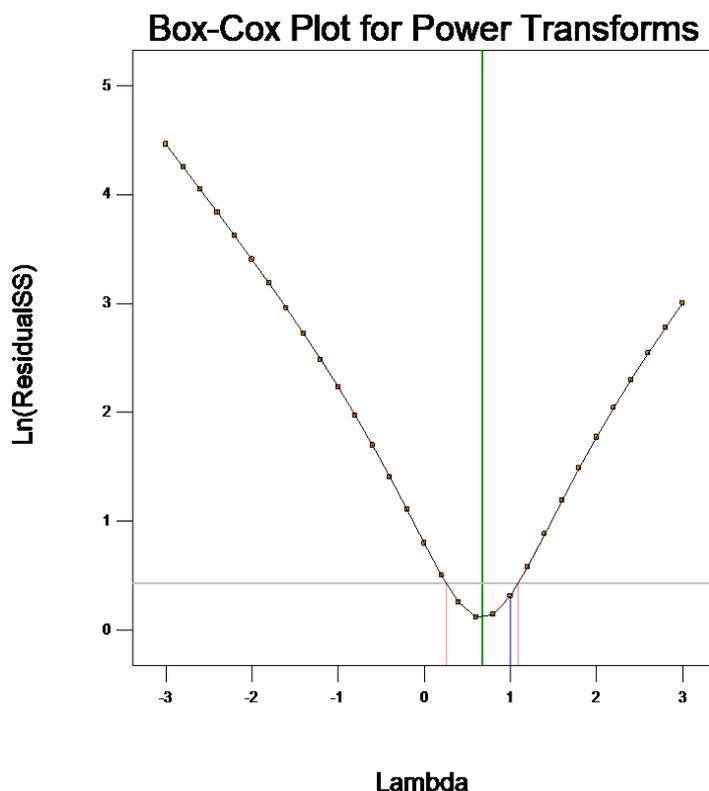


Figura 35 – Gráfico de Box-Cox para viscosidade a 40°C
Fonte: Elaboração própria.

Depois da avaliação dos diagnósticos, passa-se a análise gráfica das influências das variáveis e de suas possíveis interações. É importante ressaltar que toda a análise a partir daqui irá ser restrita aos valores pontuais extremos dos gráficos, não sendo levada em conta a reta que os une, por conta da curvatura observada.

Como existem 3 variáveis categóricas sendo estudadas, as análises serão conduzidas tentando descrever o impacto dessas sobre a resposta viscosidade.

Nos gráficos a seguir é possível observar a influência das variáveis estudadas e suas possíveis interações sobre a resposta. Como por exemplo, na análise dos gráficos de Perturbação, é possível observar a influência entre os parâmetros

³ A Navalha de Occam é um princípio lógico e epistemológico que afirma que a explicação para qualquer fenômeno deve pressupor a menor quantidade de premissas possível.

individuais para os níveis estudados, e na análise dos gráficos de interação, é possível avaliar se existe interação entre as variáveis e como ela influencia a resposta. Vale ressaltar novamente, que devido à presença da curvatura significativa ao modelo, o mesmo não pode ser utilizado para avaliar entre os pontos. As avaliações serão feitas pontualmente, considerando apenas os pontos extremos, selecionados para execução dos experimentos.

Na comparação entre os gráficos de perturbação da Figura 36A e 36B, mantendo as variáveis fixas, Tipo de Antioxidante (Var. A - Amínico) e Tipo de Óleo Base (Var. E - Leve/Médio), a variação do Tipo de Antidesgaste (Var. C - Sem ou Com Zinco) não apresentou uma influência significativa para a resposta estudada, da mesma forma que as variáveis B - Quantidade de Antioxidante e F - Razão de Óleo Base.

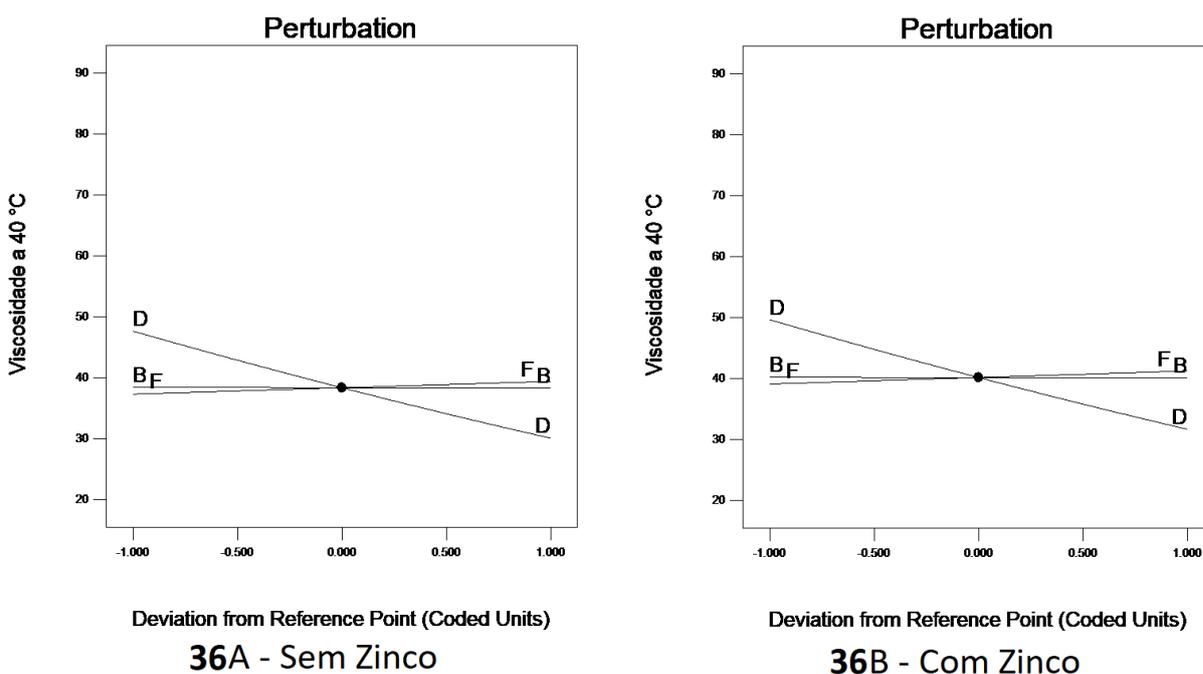


Figura 36 – Gráfico de perturbação dos tipos de antidesgaste
Fonte: Elaboração própria.

Analisando a Figura 37 também é possível observar que a variável D - Quantidade de Antidesgaste, apresentada pela linha D, mostra que a viscosidade é mais alta quando a quantidade de antidesgaste está no seu menor valor ou nível (0,5).

O comportamento da variável D - Quantidade de Antidesgaste pode ser também visualizada no gráfico de fator único apresentado na Figura 37. O aumento na concentração de antidesgaste promove uma redução na viscosidade do lubrificante. De acordo com Maru (2003), este tipo de comportamento para alguns tipos de aditivos antidesgaste é comum, já que os modelos que relacionam aditivação com antidesgaste se baseiam justamente na relação entre a viscosidade do óleo e a velocidade de deslizamento, promovendo uma relação positiva ou negativa entre a viscosidade do lubrificante e a quantidade de antidesgaste aplicada na formulação.

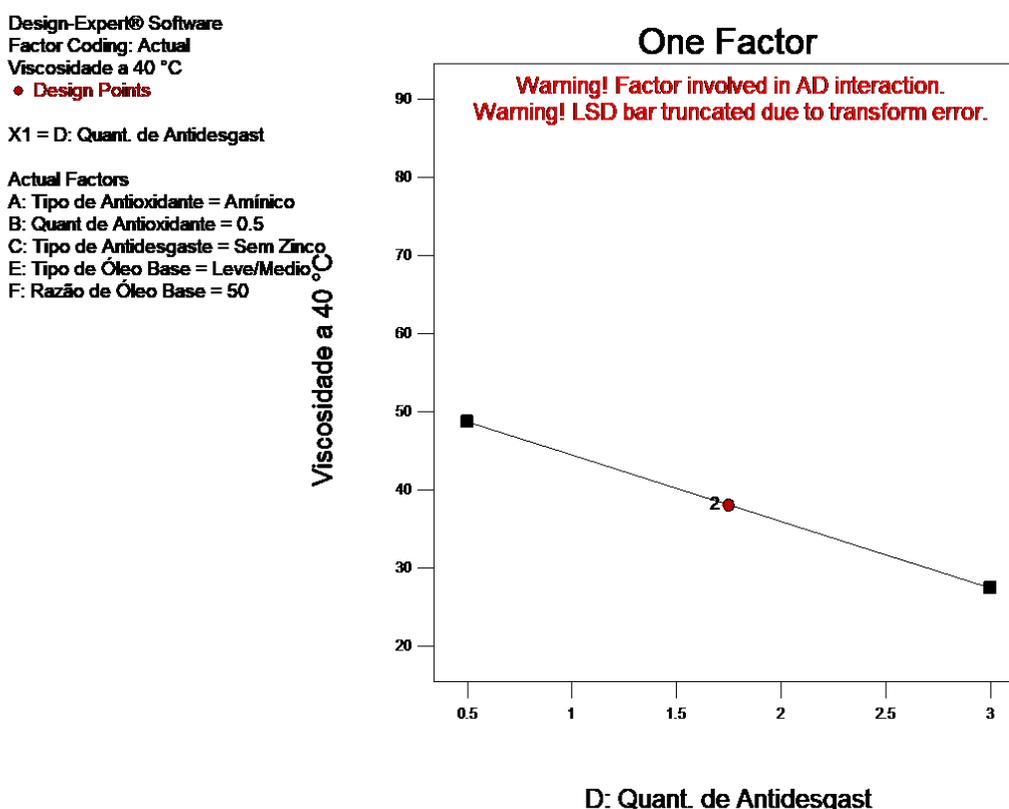


Figura 37 – Gráfico de fator único da variável D
 Fonte: Elaboração própria.

Na comparação entre os gráficos de perturbação da Figura 38A e 38B, mantendo as variáveis fixas, Tipo de Antioxidante (Var. A - Amínico) e Tipo de Antidesgaste (Var. C - sem zinco), pode-se observar que a variável E - Tipo de Óleo Base influenciou significativamente na viscosidade. A opção de nível inferior envolvendo a mistura de óleo base Neutro Leve/Médio apresentou resultado de viscosidade bem inferior à opção de nível superior envolvendo a mistura de óleo

base Neutro Pesado/Médio. Esta variação na viscosidade, decorrente do Tipo de Óleo Base utilizado era esperada, devido à relação existente entre as viscosidades individuais, dos três tipos de óleo base (Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado), aplicados na formulação dos lubrificantes dos experimentos, conforme podem ser observadas no Anexo 3.

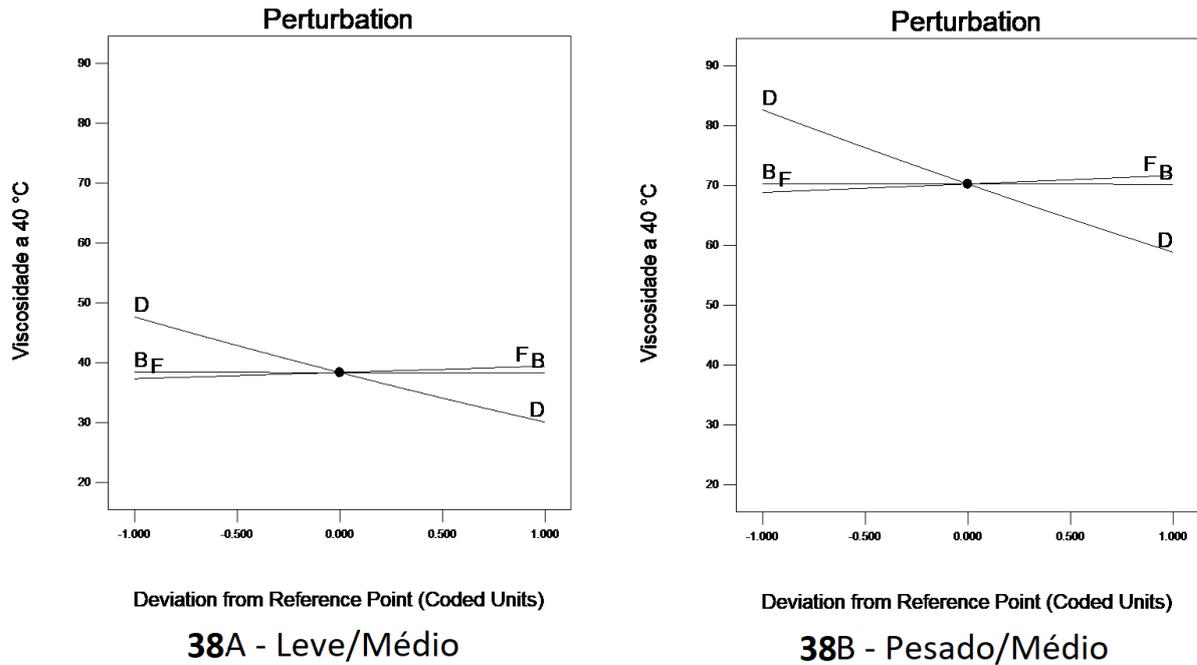


Figura 38 – Gráfico de perturbação dos tipos de óleo base
Fonte: Elaboração própria.

As variáveis B - Quantidade de Antioxidante e F - Razão de Óleos Base praticamente não influenciam essa resposta nas condições fixadas, como pode ser visto pelo paralelismo de suas retas em relação ao eixo horizontal.

Na comparação entre os gráficos de perturbação da Figura 39A e 39B, mantendo as variáveis fixas, Tipo de antidesgaste (Var. C - Sem zinco) e Tipo de Óleo Base (Var. E - Leve/Médio), a variável B - Tipo de Antioxidante, quando passa do menor nível (amínico) para o maior nível (fenólico), promove uma inversão na influência da variável D - Quantidade de Antidesgaste, demonstrada pela linha D nessas condições.

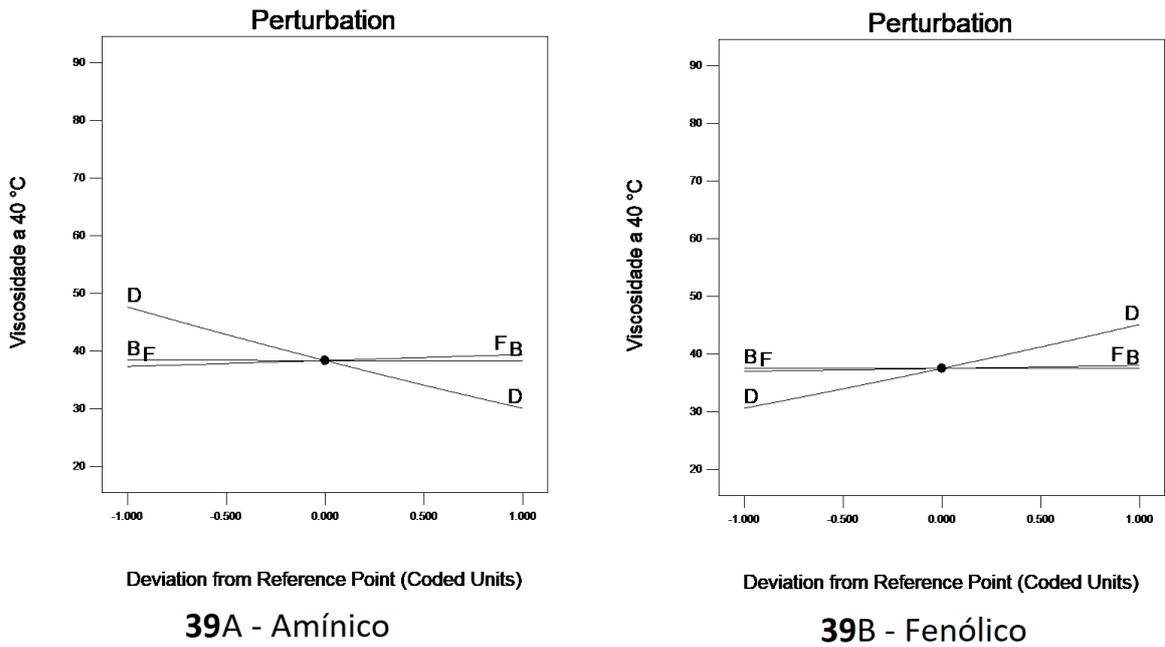


Figura 39 – Gráfico de perturbação dos tipos antioxidante
 Fonte: Elaboração própria.

Esta interação entre as variáveis, Tipo de Antioxidante (A) e Quantidade de Antidesgaste (D) pode ser mais bem visualizada no gráfico de interação da Figura 40.

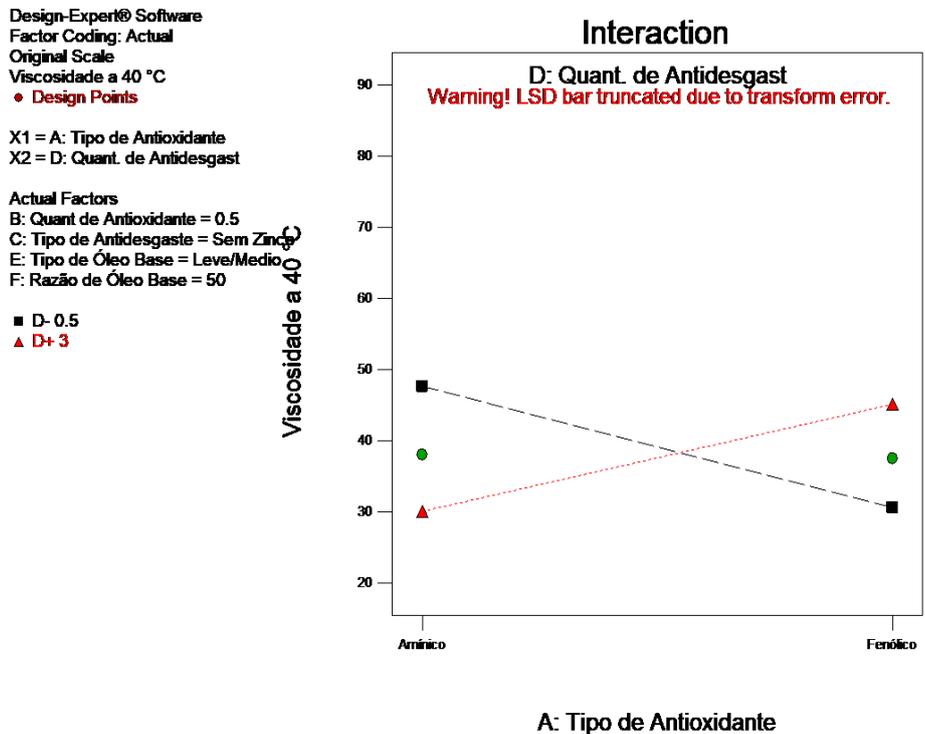


Figura 40 – Gráfico de interação entre tipo de antioxidante e quantidade de antidesgaste
 Fonte: Elaboração própria.

Quando se utiliza o aditivo antioxidante amínico, a viscosidade do lubrificante assume um valor máximo no nível inferior da variável D - Quantidade de Antidesgaste (0,5 g), diminuindo seu valor conforme o aumento da quantidade de antidesgaste acrescentada, mantidos as outras variáveis nas condições fixas já estabelecidas. O inverso ocorre ao se utilizar o aditivo fenólico, onde a viscosidade assume o menor valor no nível inferior da variável D - Quantidade de Antidesgaste (0,5 g), aumentando seu valor conforme o aumento do nível de antidesgaste.

Segundo a patente US3915873A, o comportamento da viscosidade do lubrificante ao aditivo antidesgaste sem zinco, na presença de fenóis, ocorre devido às suas características químicas que agem como agentes sequestrantes, para garantir a proteção dos materiais metálicos contra o desgaste, mesmo sem a presença do zinco.

5.2. Avaliação da Resposta do 2º Planejamento Fatorial Fracionado (4⁻¹)

A avaliação das influências dos parâmetros estudados no planejamento inicial, permitiram definir, quais variáveis são realmente significativas e devem ser estudadas para o teste de desgaste por quatro esferas.

O referido ensaio demanda uma quantidade considerável de tempo e de materiais com custo elevado, para sua execução. Como já existe uma metodologia pré-estabelecida para determinação dos índices de viscosidade dos óleos base, ISO 3448, e uma metodologia para o cálculo das proporções de óleo base, ASTM D7152, estas variáveis foram colocadas fixas. Assim, os tipos e a proporção de óleo base foram fixados em Neutro Leve (80 %) e Neutro Médio (20 %), que equivale à concentração utilizada para formulação de um óleo base com grau ISO 32, conforme demonstrado na Tabela 5, apresentada na página 25.

Os resultados dos ensaios selecionados para o planejamento reduzido 4⁻¹ são apresentados na Tabela 26, possibilitando avaliar as influências das variáveis estudadas por meio do ensaio de desgaste por quatro esferas.

Tabela 26 – Resultados do planejamento fatorial fracionado 4⁻¹

Ordem		Respostas
Std	Run	Desgaste por 4 Esferas, mm
5	1	0,428 ± 0,006
11	2	0,411 ± 0,005
6	3	0,426 ± 0,006
14	4	0,425 ± 0,006
8	5	0,401 ± 0,005
2	6	0,409 ± 0,005
4	7	0,394 ± 0,005
16	8	0,397 ± 0,005
9	9	0,398 ± 0,005
10	10	0,349 ± 0,005
15	11	0,413 ± 0,005
7	12	0,409 ± 0,005
12	13	0,411 ± 0,005
1	14	0,348 ± 0,005
13	15	0,405 ± 0,005
3	16	0,416 ± 0,005

Fonte: Elaboração própria

A princípio, numa avaliação preliminar geral, não foram observadas variações nas respostas significativas nos resultados nas diferentes condições testadas.

5.2.1. Avaliação Estatística do Desgaste por 4 Esferas

Os resultados obtidos na avaliação do ensaio de desgaste por quatro esferas são apresentados na Tabela 26 e a apresentação dos dados obtidos no software estatístico Design Expert serão apresentados pontualmente a seguir.

No modelo de desgaste por quatro esferas, os termos não apresentaram significância estatística. Analisando o gráfico de Pareto, representado na Figura 41, é possível observar que a única variável com significância estatística, para esta resposta, é o Tipo de Antidesgaste, demonstrada pela coluna C. Outras variáveis e interações que demonstraram certa influência, mesmo sem significância estatística, são a variável D (Quantidade de Antidesgaste) e as interações AD e AC.

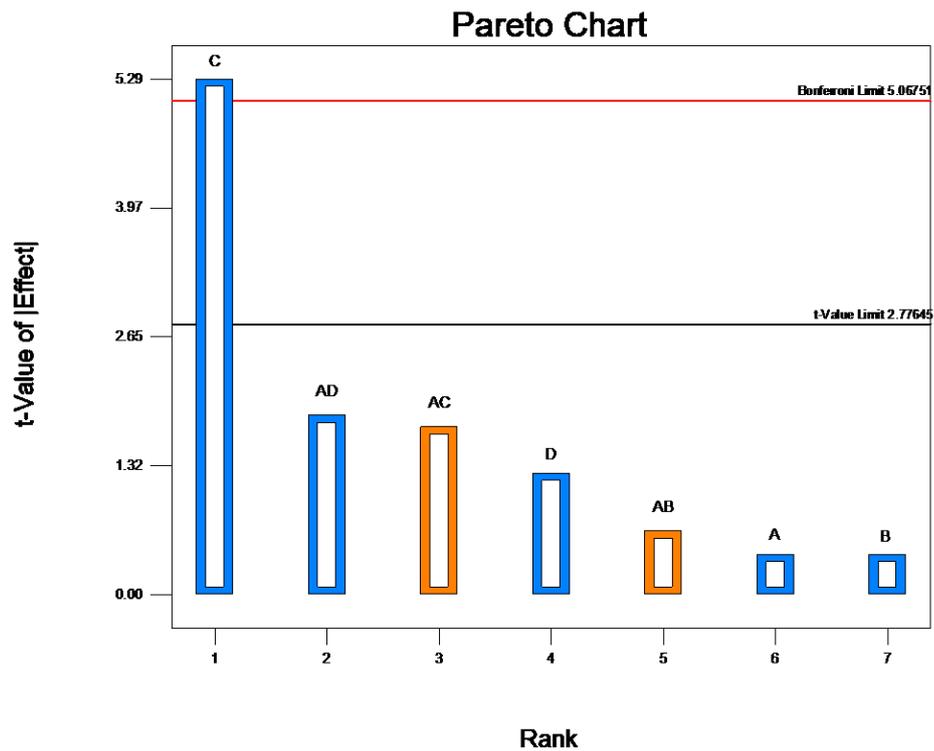


Figura 41 – Gráfico de pareto com os parâmetros e interações
Fonte: Elaboração própria.

Além da falta de significância estatística do modelo, o mesmo também tem uma curvatura significativa, demonstrando que pode ser utilizado somente para avaliar a influência da variável C - Tipo de Antidesgaste em relação ao ensaio de desgaste por quatro esferas. O R^2 , o R ajustado e o R previsto do modelo, também ficaram abaixo de 0,7, ressaltando novamente a sua não adequação.

Para entender os motivos da não adequação do modelo, são analisados os gráficos de diagnóstico, como o gráfico da Figura 42, que relaciona os valores Previsto *versus* Real, demonstrando que a maior parte dos pontos está distribuída somente em uma das partes, dificultando a geração de um modelo que se adeque a todas as situações estudadas.

Design-Expert® Software
Proteção 4 Esferas
(adjusted for curvature)

Color points by value of
Proteção 4 Esferas:
0.428
0.348

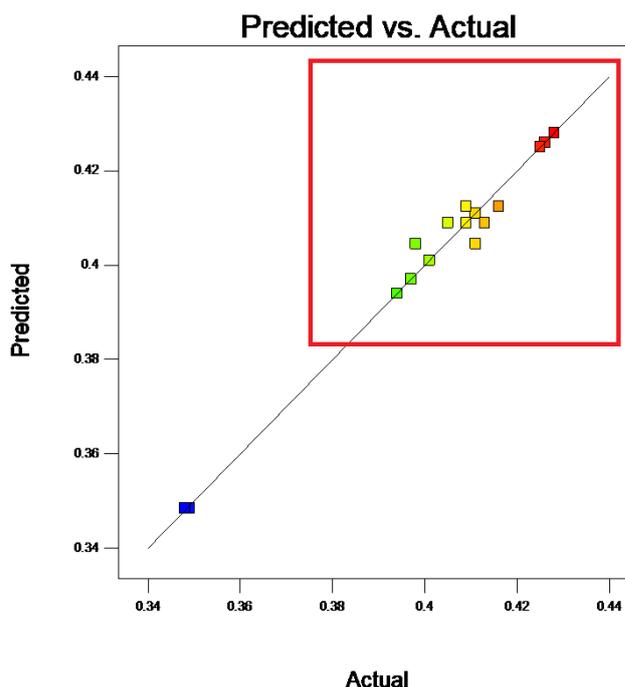


Figura 42 – Gráfico de previsto vs. Real para desgaste
Fonte: Elaboração própria.

Na análise do gráfico da Figura 43, que mostra o valor dos Resíduos *versus* o valor Previsto pelo modelo, é possível observar também uma dispersão dos pontos localizada somente em uma das extremidades, dificultando na adequação do modelo às situações estudadas.

Design-Expert® Software
Proteção 4 Esferas
(adjusted for curvature)

Color points by value of
Proteção 4 Esferas:
0.428
0.348

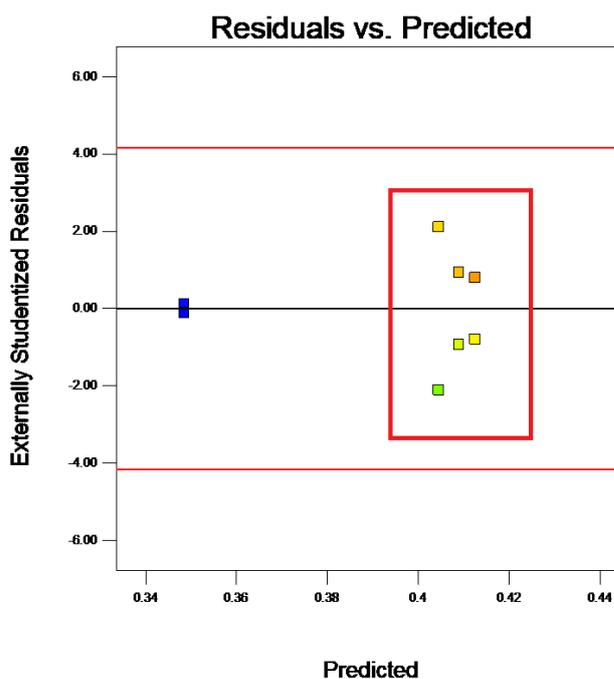


Figura 43 – Gráfico de resíduo vs. previsto para o desgaste
Fonte: Elaboração própria.

Na análise dos gráficos do modelo, especificamente o de interação, é possível observar que os desvios estão muito altos. Por conta disso, não é possível avaliar pontualmente as influências, nem a variável avaliada como significativa (C - Tipo de Antidesgaste) e suas interações, conforme avaliação da Figura 44.

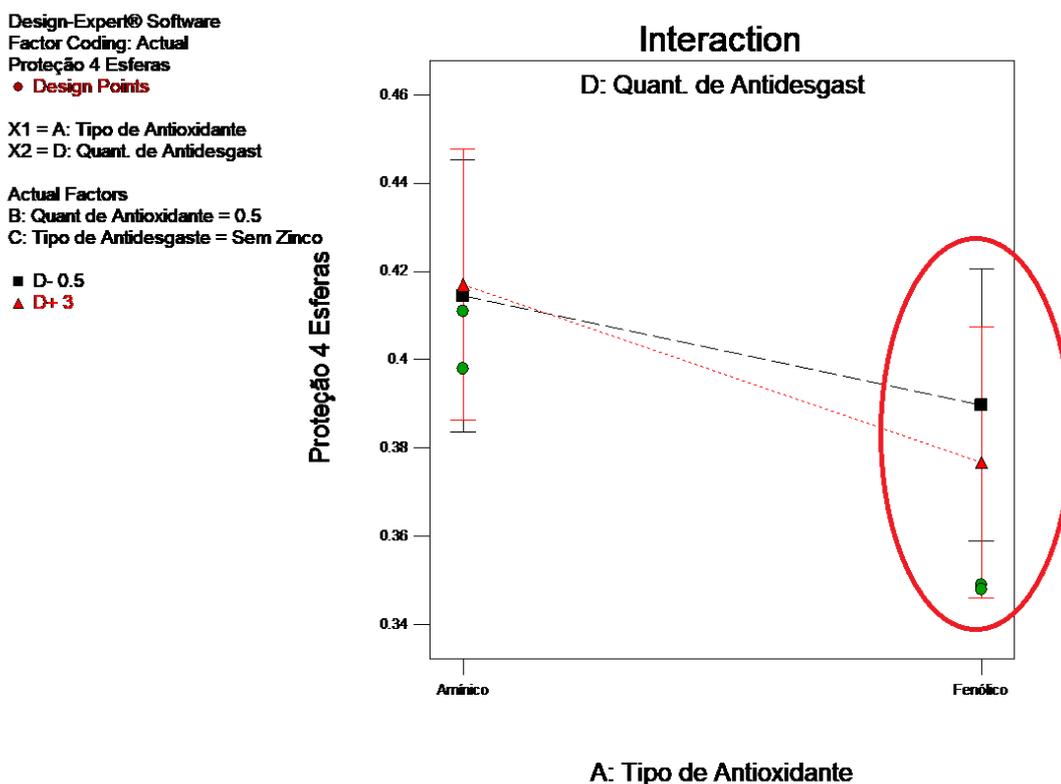


Figura 44 – Gráfico de interação AD para desgaste
Fonte: Elaboração própria.

Segundo a Tabela 27, mesmo o modelo não sendo significativo para avaliar, com maior precisão, os tipos de aditivos testados para o teste de desgaste em quatro esferas, os mesmos responderam positivamente ao teste, visto que foi feita uma análise apenas com o óleo base padrão, sem a adição de aditivos, e o desgaste promovido neste ensaio foi consideravelmente maior do que os desgastes promovidos nos ensaios com os aditivos, a diferentes concentrações.

Tabela 27 – Avaliação da presença dos aditivos ao desgaste

Experimentos	Desgaste por 4 Esferas, mm
Média dos Experimentos	0,409
Óleo Base sem Aditivo	0,771

Fonte: Elaboração própria

Assim, é relevante a adição de produto antidesgaste nas formulações desse lubrificante industrial para turbina, bastando acrescentar esse aditivo em sua menor proporção (0,5 %), para conseguir a proteção desejada.

Frente aos resultados observados no planejamento, pode-se dizer também que parece que ocorre alguma interação entre o tipo de antidesgaste usado e os tipos de antioxidantes. Um comportamento similar ao observado com o aditivo antidesgaste com zinco foi relatado por Borda (2018), na qual a investigação com nanopartículas de cobre reduziram significativamente o atrito e o desgaste, especialmente em suas concentrações mais baixas (0,3 %).

Capítulo 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Conclusões

- A definição dos tipos e proporções dos óleos bases e aditivos, atendendo às normas ISO 3448 e a ISO 6743, foram adequadas para a preparação dos planejamentos de experimento, e permitiram a avaliação de cada uma das respostas estudadas.
- De acordo com os resultados obtidos, foi possível propor um modelo matemático na resposta de índice de acidez para o planejamento fatorial fracionado 6^2 . Para a resposta de Viscosidade a 40 °C, não foi possível propor um modelo válido, devido à presença de curvatura significativa, porém, isso não inviabilizou a avaliação das influências das variáveis e interações.
- Para a resposta Viscosidade a 40°C, a Quantidade de Antidesgaste utilizada, para ambos os aditivos testados, promove o abaixamento da viscosidade do lubrificante, quando usada em seu menor nível testado (0,5 % peso). Além disso, conforme já era esperado, a variável Tipo de Óleo Base influencia significativamente na viscosidade, devido à relação direta existente entre as viscosidades individuais dos três tipos de óleo base (Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado), conforme podem ser observadas no Anexo 3.
- A resposta Índice de Acidez do planejamento fatorial fracionado 6^2 apresentou um modelo válido, que pode ser utilizado por formuladores para auxiliar na tomada de decisão, quanto à concentração e os tipos de aditivos a serem aplicados, durante a formulação desse tipo de lubrificante industrial. Além disso, foi possível observar que o aditivo antidesgaste com zinco promove um aumento significativo da acidez, devido à presença de compostos ácidos em sua composição. Então, em caso de seu emprego em formulações desse tipo, sugere-se o uso de concentração mínima durante a formulação, para reduzir a acidez do produto final e, atender às restrições vigentes do nível permitido de cinzas sulfatadas para esse tipo de óleo lubrificante.

- No planejamento fatorial fracionado 4^{-1} , desenvolvido para avaliação da resposta de desgaste por quatro esferas, não foi possível se propor um modelo significativo, porém foi adequado para avaliação da influência promovida pela presença dos aditivos antidesgaste no lubrificante. No teste realizado com o óleo base padrão, sem a adição de aditivos, o desgaste promovido foi consideravelmente maior (0,771 mm) do que os desgastes promovidos nos ensaios com os aditivos, a diferentes concentrações (média de 0,409 mm), confirmando a importância da adição destes. Além disso, mesmo com os desvios altos, foi possível estimar, para estas condições, que a melhor condição para a resposta de desgaste em quatro esferas, seria o emprego do Antidesgaste sem Zinco, por conciliar proteção contra desgaste e baixa acidez.

6.2. Trabalhos Futuros

- Definir outros exemplos de lubrificante industrial específico para testar o modelo de acidez, visando avaliar a sua eficácia como auxílio na tomada de decisão das concentrações dos aditivos.
- Executar um novo planejamento com um número maior de experimentos a fim de realizar uma análise de misturas ou um método de superfície de resposta para obtenção de modelos mais robustos para todas as respostas necessárias.
- Avaliar a influência de outras substâncias, com as mesmas funções na composição, bem como outras condições operacionais.
- Testar a influência de componentes e condições operacionais em outras respostas, como por exemplo, os demais ensaios propostos pela ANP para lubrificantes industriais.
- Avaliar quais variáveis podem ser passíveis de promover uma influência significativa sobre a resposta de desgaste por quatro esferas, para propor um novo planejamento, a fim de fornecer um modelo matemático válido.

REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Processos de Refino**. Apostila Petrobras, Curitiba, 2002.
- ALIAS, N. H.; YUNUS, R.; IDRIS, A.; OMAR, R. **Effects of Additives on Oxidation Characteristics of Palm Oilbased Trimethylolpropane Ester in Hydraulics Applications**. European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 111, p. 368–375, 2009.
- ALMEIDA, M. T. **Mecânico Lubrificador**. Apostila CST Arcelor Brasil, Itajubá, MG, 2006.
- ALUYOR, E. O.; AUDU, T. O. K. **Effect of Lubrication Additives on the Physical and Chemical Properties of Soyabean Oil**. Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Switzerland, 62-64, 2009.
- ANJOS, A. **Planejamento De Experimentos I**. Apostila, Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2005.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Ensaio Obrigatórios de Lubrificantes**. Relatório Técnico, 2ª Edição, 2016.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 669**, de 17 de fevereiro de 2017. Brasília: Diário Oficial da União, 2017.
- ASSUNÇÃO, C. L. B. **Efeito do Etanol em Óleos Lubrificantes para Motor Flex Fuel de Injeção Direta**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- ASTM. D664 - 18. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2018.

ASTM. D4172 - 18. **Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2018.

ASTM. D7042 - 16. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2016.

ASTM. D7152 - 11. **Standard Practice for Calculating Viscosity of a Blend of Petroleum Products**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2016.

BENEDUZZI, A. H. **Procedimentos de Coletas de Óleo para Análise Preditiva de Turbinas à Gás**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2012.

BOOSER, E. R. **Handbook of Lubrication and Tribology**. Volume 3, CRC Press, LLC, Scotia, New York, 1994.

BORDA, F. L. G.; LEONOR, F.; LAZARO, L. M. S. M.; LEIRÓZ, K., JOSÉ, A. **Experimental Investigation Of The Tribological Behavior Of Lubricants With Additive Containing Copper Nanoparticles**. TRIBOLOGY INTERNATIONAL, v. 117, p. 52-58, 2018.

BR DISTRIBUIDORA. **Produtos e Dados de Mercado para Lubrificantes Industriais**. Disponível em <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-industrias/lubrificantes-industrias>> Acesso em 22 de Julho de 2019.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BURKINSHAW, M.; NEVILLE, A.; MORINA, A.; SUTTON, M. **Calcium Sulphonate and Its Interactions With ZDDP on Both Aluminium–Silicon and Model Silicon Surfaces**. Tribology International, N° 46, 41–51, 2012.

CARMO, M. R. **Influência dos Parâmetros de Operação e de Propriedades dos Lubrificantes nas Condições de Lubrificação em Geometria Quatro-Esferas.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

CAVALCANTI, E. J. C.; MORA, N. D.; SERRA, T. Z. **Estudo do Desempenho do Óleo Lubrificante em Pontos Diferentes da Turbina.** II Congresso da Academia Trinacional de Ciências, 2007.

CEN, H.; MORINA, A.; NEVILLE, A.; et al. **Effect of Water on ZDDP Anti-Wear Performance and Related Tribochemistry in Lubricated Steel/Steel Pure Sliding Contacts.** Tribology International, N° 56, 47–57, 2012.

DA SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. **Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual Para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado.** Revista Virtual de Química, Vol. 5, 828,839, 2013.

DESIGN EXPERT. **Manual Of Design Expert Software Version 9.** Statease, 2013.

FiB. **Dossiê Antioxidantes.** Food Ingredients Brasil, São Paulo, N° 6, 2009.

FORBES, E. S. **Antiwear and Extreme Pressure Additives for Lubricants.** Tribology, 1970.

GANI, R.; NG, K. M. **Product Design: From Molecules to Formulations to Devices.** Elsevier, Computers and Chemical Engineering, N° 81, 2015.

GREENALL, A.; NEVILLE, A.; MORINA, A.; SUTTON, M. **Investigation of the Interactions Between a Novel, Organic Anti-Wear Additive, ZDDP and Overbased Calcium Sulphonate.** Tribology International, N° 46, 52–61, 2012.

GOTO, E.; KACHI, T.; OKAHARA, H.; et al. **Addition of an Aminic Antioxidant to a Hindered Ester-Based Heat Resisting Oil to Improve Lubrication for Press Forming of Magnesium Alloy Sheets.** Materials Transactions, Vol. 47, No. 7, 1782-1787, 2006.

ISO 3448. **Industrial Liquid Lubricants - ISO Viscosity Classification.** International Standardization Organization, 2^o Edição, 1992.

ISO 6743. **Lubricants, Industrial Oils and Related Products (Class L) - Classification.** International Standardization Organization, 2^o Edição, 2002.

ISO 8068. **Lubricants, Industrial Oils and Related Products (Class L) - Family T (Turbines) - Specification for Lubricating Oils for Turbines.** International Standardization Organization, 2^o Edição, 2006.

ISO 11158. **Lubricants, Industrial Oils and Related Products (Class L) - Family H (Hydraulic Systems) - Specifications for Categories HH, HL, HM, HV and HG.** International Standardization Organization, 2^o Edição, 2015.

JUNIOR, J. B. C. **Investigação do Desempenho da Lubrificação, Através do Teste Quatro-Esferas, de Óleos Lubrificantes Aplicados em Engrenagens de Transmissão Industrial.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

KAJDAS, C.; KERNPINSKI, R. **Computer Modelling of Rheological Properties of Base Oil Compositions with Selected Additives.** Lubrication Science, Vol 5, 1993.

KARAULOV, A. K.; CHEREDNICHENKO, G. I. **Optimization of Industrial Lubricant Composition Through Mathematical Modeling of Cold Rolling Parameters.** Translated from Khimiya Tekhnologiya Topliv Masel, N^o 1, p. 26-28, 1989.

KEMPKA, A. P.; KRÜGER, R. L.; *et al.* **Formulação de Bebida Láctea Fermentada Sabor Pêssego Utilizando Substratos Alternativos e Cultura Probiótica.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, 2008.

KENNEDY, B. R. **Co-Sulfurized Alkylphenols and Fatty Acid Esters as Ashless Antiwear Additives for Lubricating Oils.** Patente US3915873A, Chevron Research Company, San Francisco, California, 1975.

LAGO D. F.; GONÇALVES A. C. **Manutenção Preditiva De Um Redutor Usando Análise De Vibrações E De Partículas De Desgaste.** 16° POSMEC. FEMEC/UFU, Uberlândia-MG, 2006.

LUBRAX OB. **Folheto de Informações Técnicas.** Disponível em <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-industrias/lubrificantes-industrias>> Acesso em 20 de Maio de 2019.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication.** CRC Press, LLC, Boca Raton, Florida, 1996.

LVOVICH, VADIM F.; SMIECHOWSKI, MATTHEW F. **Impedance characterization of industrial lubricants.** Electrochimica Acta, Vol 51, p. 1487-1496, 2006.

LYNCH, T. R. **Process Chemistry Of Lubricant Base Stocks.** Chemical Industries 116, Mississauga, Canada, 2008.

MARU, M. M.; BERGANTIN, R.; FARÍAS, M. C. M.; PADOVESE, L. R. **Dynamic Signal Analyses In Dry Sliding Wear Tests.** Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, Brazil, v. XXV, n.3, p. 208-292, 2003.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication.** Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2ª Edition, 2007.

MASSON, L. M. P. **Desenvolvimento De Bebida Láctea Fermentada Submetida Ao Processamento Térmico E/Ou À Homogeneização À Ultra-Alta Pressão.** Tese de Doutorado, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.

MINAMI, I. **Molecular Science of Lubricant Additives.** Applied Sciences, Vol 7, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.** 4ª edição, LTC: Rio de Janeiro, 2009.

PASA, G. S.; RIBEIRO, J. L. D.; NUNES, D. B. **Otimização da Formulação de uma Mistura Parte 1: Qualidade.** Revista Produção, Belo Horizonte, Vol. 6, N°1, 1996.

PAULI, E. A.; ULIANA, F. S. **Mecânica Lubrificação - Programa de Certificação de Pessoal de Manutenção**. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial /Companhia Siderúrgica de Tubarão, Espírito Santo, 1997.

PAXLUB. **Cálculos de Blend de Viscosidade**. Disponível em <<http://www.paxlub.com.br/blend-de-viscosidade/>> Acesso em 20 de Maio de 2019.

PLURAL. **Produtos e Dados de Mercado para Lubrificantes Industriais em 2018**. Disponível em <<https://somosplural.com.br/dados-do-setor/>> Acesso em 22 de Julho de 2019.

PORTAL ACTION. **Definições do Planejamento de Experimentos**. Disponível em <<http://www.portalaction.com>> Acesso em 07 de Dezembro de 2018.

Rani, S.; Joy, M.L.; Nair, K. P. **Evaluation of Physiochemical and Tribological Properties of Rice Bran Oil – Biodegradable and Potential Base Stoke for Industrial Lubricants**. Industrial Crops and Products, Vol. 65, p. 328–333, 2015.

RUSHING, H.; KARL, A.; WISNOWSKI, J. **Design and Analysis of Experiments by Douglas Montgomery: A Supplement for Using JMP**. SAS Institute Inc., 2013.

SEQUEIRA, A. J. **Lubricant Base Oil and Wax Processing**. New York, Marcel Dekker, 1994.

SILVA, M. S.; GUIMARÃES, D. K. S.; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D. **Utilização de Planejamento Experimental para Desenvolvimento de Novas Formulações para Lubrificantes de Óleo de Moringa Olivera Lam Epoxidado**. Trabalho Completo no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C. et al. **Determinação de Metais em Óleos Lubrificantes, Provenientes de Motores de Ônibus Urbano, Utilizando a Faas**. Química Nova, Vol. 33, N° 9, 1863-1867, 2010.

SIRENA, J. T. **Desnitrogenação Adsorptiva de Óleo Lubrificante Naftênico Sintético**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

SPIKES, H. **Low- And Zero-Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur Anti-Wear Additives for Engine Oils**. Lubrification Science, 20, 103-136, 2008.

SZKLO, A. S; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do Refino de Petróleo – Tecnologia e Economia**. Editora Interciência, 3º Edição, Rio de Janeiro, 2012.

TOTAL LUBRIFICANTE. **Treinamento Básico de Lubrificação Industrial**. Disponível em <<https://www.motorlub.com.br/downloads/materiais-complementares/CURSO%20B%C3%81SICO%20LUBRIFICA%C3%87%C3%83O%20INDUSTRIAL.pdf>> Acesso em 10 de Janeiro de 2019.

TRALLI, F. C. **Modelagem Dinâmica de Rotores de Unidades Hidrogeradoras**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.

VILELA, R. F. **Avaliação De Aminas Aromáticas Como Antioxidantes Para Biodiesel**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2014.

ZHANG, L.; FUNG, K. Y.; ZHANG, X.; *et al.* **An Integrated Framework for Designing Formulated Products**. Computers & Chemical Engineering, N°107, 2017.

ANEXOS

Em anexo, estão as informações técnicas que servem de fundamentação teórica, comprovação e ilustração para o assunto abordado no presente trabalho.

Anexo 1 - Métodos Usados para Especificação dos Óleos Lubrificantes Básicos

Características	Métodos
Aparência	Visual
Cor ASTM, máx.	ASTM D 1500
Viscosidade a 40 °C, cSt	NBR 10441 e ASTM D 445
Viscosidade a 100 °C, cSt	NBR 10441 e ASTM D 445
Índice de Viscosidade, mín	NBR 14358 e ASTM D 2270
Ponto de Fulgor, °C, mín.	NBR 11341 e ASTM D 92
Ponto de Fluidez, °C, máx	NBR 11349 e ASTM D 97
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx	NBR 14248 e ASTM D 664
Cinzas, % massa, máx	NBR 9842 e ASTM D 482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx	NBR 14318 e ASTM D 524
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 100 °C, máx	NBR 14359 e ASTM D 130
Estabilidade à Oxidação para IAT 2,0 mg KOH/g, h, mín. *	ASTM D 943
Emulsão a 54,4 °C, ml (min), máx	NBR 14172 e ASTM D 1401
Perda por Evaporação Teste NOACK, máx	NBR 14157 e DIN 51581

Fonte: Adaptado da Portaria ANP 699, 2017.

Anexo 2 - Classificação de Viscosidade Segundo a ISO 3448

Grau de Viscosidade (ISO – VG)	Viscosidade Média (cSt a 40°C)	Limites de Viscosidade Cinemática	
		Mínimo	Máximo
2	2,2	1,98	2,42
3	3,2	2,88	3,52
5	4,6	4,14	5,06
7	6,8	6,12	7,48
10	10	9,00	11,0
15	15	13,5	16,5
22	22	19,8	24,2
32	32	28,8	35,2
46	46	41,4	50,6
68	68	61,2	74,8
100	100	90,0	110
150	150	135	165
220	220	198	242
320	320	288	352
460	460	414	506
680	680	612	748
1.000	1.000	900	1.100
1.500	1.500	1.350	1.650

Fonte: Adaptado de ISO 3448, 1992.

Anexo 3 – Características Físico-Químicas Dos Óleos Lubrificantes Básicos da Petrobras

Óleos Básicos Características	Parafínicos									Naftênicos		
	OBT	PSP 09	PNL 30	PNM 55	PNP 95	PBS 33	PTL 25	PTP 85	PCL 45	NH 10	NH 20	NH 140
Grau	10-OBT	9	29	54	100	440	25	87	1000	8	19	118
Densidade @ 20/4 °C	0,8415	0,8537	0,8713	0,8705	0,8846	0,9023	0,8586	0,8765	0,9340	0,8970	0,9017	0,9140
Ponto de Fulgor (°C)	160	182	228	242	272	326	232	268	316	152	160	232
Ponto de Fluidez (°C)	-6	-12	-6	-6	-6	-9	-6	-6	0	-39	-33	-18
Viscosidade @ 40 °C (cSt)	13,50	9,900	29,01	52,55	96,35	502,1	26,67	83,95	1.000	10,13	20,38	142,2
Viscosidade @ 100 °C (cSt)	3,200	2,610	5,060	7,220	10,80	32,46	4,960	10,23	43,00	2,390	3,590	9,960
Índice de Viscosidade	107	96	104	99	97	95	111	103	77	23	13	7
Cinzas Oxidadas (% massa)	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,001	0,002	0,006	0,002	0,004	0,005
Índice de Acidez Total (mg KOH/g)	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
Resíduo de Carbono Ramsbottom (% peso)	0,05	0,04	0,05	0,06	0,09	0,7	0,07	0,07	-	0,04	0,1	0,1
Corrosividade ao Cobre @ 3h a 100 °C	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1a	1b	1b	1b

Fonte: Adaptado de Lubrax OB, 2019.