



Mestrado em Processos Químicos e Biológicos

Desenvolvimento de lubrificantes para cadeias transportadoras da indústria alimentar e de bebidas

Relatório de Estágio para obtenção do grau de
Mestre em Processos Químicos e Biológicos

Autor

Diogo Marques Julião

Orientador

Professora Doutora Ana Cristina Araújo Veloso

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Supervisor

Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião

Mistolin S.A.

Instituto Politécnico de Coimbra
Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Coimbra, Abril, 2018

“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem.

Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo.”

Walter S. Landor

Agradecimentos

Quero dedicar este espaço a todas as pessoas e empresas que contribuíram para a realização deste trabalho, às quais manifesto os meus maiores e mais sinceros agradecimentos.

Quero agradecer em primeiro lugar à empresa Mistolin S.A pela oportunidade e confiança dada, para a realização deste estágio e aos meus orientadores, Doutora Ana Veloso e Eng.º Marco Sebastião, por toda a dedicação, apoio, sugestões e críticas ao longo de todo este trabalho.

Quero agradecer à empresa Armateca pela construção de algumas peças para que fosse possível a realização de uma das análises preponderantes neste trabalho. Ao Doutor Luís Miguel Castro pela ajuda na execução de uma das análises efetuada no ISEC e ao Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos pela execução de análises que por impossibilidade técnica não puderam ser realizadas no ISEC.

À Mariana Monteiro, agradeço por estar sempre ao meu lado, por todos os incentivos e todo o amor e paciência que tem demonstrado, principalmente nos momentos difíceis.

Aos meus pais, que me proporcionaram o acesso ao ensino superior e que sem o seu apoio e dedicação não teria sido possível. À restante família, quero agradecer todo o incentivo, compreensão, paciência, apoio e carinho que me deram e têm dado em toda a minha vida.

Agradeço aos meus amigos e colegas, especialmente à Patrícia Alexandre, pelos conselhos, companhia e momentos de boa disposição. Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e Biológica, muito obrigado.

A todos agradeço do fundo do coração!

RESUMO

Atualmente, assiste-se à constante e intensa tentativa das empresas para melhorar continuamente os seus processos produtivos, nos quais a manutenção é preponderante para a melhoria da fase produtiva. Esta manutenção passa pela lubrificação adequada dos transportadores de garrafas, uma vez que ela assegura a posição vertical das garrafas, ao longo de todas as etapas do processo produtivo, e aumenta o tempo de vida das passadeiras transportadoras.

Uma vez consciente do acima exposto, o estágio realizado em colaboração com a empresa Mistolin S.A teve, como objetivo principal, o estudo e desenvolvimento de formulações de lubrificantes para os diferentes tipos de conjuntos passadeira/garrafa existentes nas indústrias alimentar e de bebidas. Foram formulados quatro lubrificantes, para os quais foi realizado um planeamento experimental a fim de se otimizar a composição de cada um dos seus componentes. Os quatro lubrificantes formulados são: à base de sabão (lubrificante (i)); de uma mistura de ácido carboxílico e amina (lubrificante (ii)); de uma mistura de silicone e glicerol (lubrificante (iii) e (iv)). Este último foi formulado de duas formas distintas: um, com uma composição total em peso de matérias-primas de 20% (lubrificante (iii)); o outro, com 80% em peso de matérias-primas (lubrificante (iv)). Os lubrificantes (i) e (ii) foram desenvolvidos para aplicação nas passadeiras dos transportadores, após diluição, e para o conjunto aço inox/vidro. Os lubrificantes (iii) e (iv) foram desenvolvidos para aplicação direta nas passadeiras dos transportadores e para os conjuntos acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão.

Para o desenho experimental definiu-se, como variáveis independentes, a viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito. Para o lubrificante (i) os valores de viscosidade situaram-se entre 5,00 e 26260,00 centipoises, densidade entre 0,990 e 1,100 g/ml, pH entre 11,00 e 12,50, CQO entre 153,000 e 204,000 g O₂/L, azoto total entre 1,100 e 33,500 g N₂/L e coeficiente de atrito entre 0,118 e 0,138. Para o lubrificante (ii) os valores de viscosidade situam-se entre 65,00 e 7880,00 centipoises, densidade entre 0,950 e 1,004 g/ml, pH entre 4,05 e 10,39, CQO entre 427,00 e 493,689 gO₂/L, azoto total entre 3,178 e 16,003 g N₂/L e coeficiente de atrito entre 0,135 e 0,161. Para o lubrificante (iii) os valores de viscosidade situaram-se entre 2,70 e 3,20 centipoises, densidade entre 0,999 e 1,034 g/ml, pH entre 4,05 e 5,72, CQO entre 150,262 e 202,322 g O₂/L, coeficiente de atrito entre 0,098 e 0,115 e ângulo de contacto entre 56,20° e 71,40°. Para o lubrificante (iv) os valores de viscosidade situaram-se entre 9,51 e 36,28 centipoises, densidade entre 1,096 e 1,177 g/ml, pH entre 5,24 e 5,79, CQO entre 755,509 e 1049,396 g O₂/L, coeficiente de atrito entre 0,093 e 0,103 e ângulo de contacto entre 53,80° e 73,90°. Das quatro formulações, apenas as misturas do lubrificante (i) se mantiveram estáveis durante os 81 dias de análise. O lubrificante (ii) não se apresentou estável, no entanto, os resultados apontam que a neutralização prévia da amina parece permitir obter misturas estáveis. Para o lubrificante (iv), obteve-se uma mistura cristalina e estável com uma composição em peso de silicone, glicerol e água de 29,99%, 50,02% e 20,00%, respetivamente.

Por outro lado, para as misturas do lubrificante (iii) não se obteve nenhuma mistura estável, mesmo após a adição de cumeno para potenciar esse efeito. A falta de estabilidade de três dos lubrificantes formulados levou a que apenas para o lubrificante (i) se usasse o desenho experimental para otimizar a sua composição.

Para estudar as respostas dos parâmetros físico-químicos face a variações na composição das substâncias ativas foram estabelecidos modelos, sendo que apenas foi possível estabelecer modelos satisfatório para 3 das propriedades das misturas do lubrificante estudado: viscosidade aparente, pH e concentração de azoto total ($R^2 \approx 1$). Através destes modelos estabelecidos procedeu-se à otimização da composição do lubrificante (i), tendo em conta que, - $\{\eta_a < 100 \text{ cP} \wedge 11 < \text{pH} < 12,5 \wedge [\text{N}_2] < 32 \text{ g/L}\}$, originando 3 soluções possíveis. A validação experimental foi feita para a mistura de composição em peso de 15,90% de oleato de potássio, 2,91% de monoetanolamina e 1,23% de MGDA. A viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito previstos pelo modelo e medidos para validação do modelo para esta mistura foram os seguintes: 40,80 e 89,80 centipoises; 0,997 e 1,016 g/ml; 12,40 e 11,44; 184,000 e 182,360 gO₂/L; 10,600 e 2,430 gN₂/L; 0,122 e 0,122, respetivamente. Conclui-se que o desenho experimental efetuado permitiu encontrar duas formulações de lubrificantes, uma à base de sabão e outra de silicone e glicerol, que se mostraram bastantes promissoras e poderão ser um ponto de partida para a Mistolin S.A encetar o desenvolvimento de novos lubrificantes para a indústria alimentar e de bebidas.

Palavras-Chave

Lubrificantes; Lubrificação; Atrito; Indústria alimentar e de bebidas; Transportador; Garrafa; Passadeira; Sabão; Amina; Glicerol; Silicone.

Abstract

Currently, there are constant and intense attempts of companies to continuously improve their production processes, in which the maintenance is instrumental to improving the productive phase. This maintenance goes through proper lubrication of conveyor of bottles, since it ensures the vertical position of the bottles, throughout all stages of the production process, and increases the lifetime of the treadmills carriers.

Once aware of the foregoing, the training course held in collaboration with the company Mistolin S.A. has as its main objective the study and development of lubricant formulations for the different types of carpet sets/bottle in food and beverage industries. Four were the formulated lubricants, for which experimental planning was carried out in order to optimize the composition of each of its components. The four formulated lubricants are: soap-based (lubricant (i)); a mixture of carboxylic acid and amine (lubricant (ii)); a mixture of silicone and glycerol (lubricant (iii) and (iv)). The latter was formulated in two distinct forms: one with a total weight composition of raw materials of 20% (lubricant (iii)); the other with 80% by weight of raw materials (lubricant (iv)). Lubricants (i) and (ii) were developed for application at a crossing of carriers, after dilution, and the stainless steel/glass set. Lubricants (iii) and (iv) were developed for direct application on the walkways and transport to the acetal/PET, tetra pack/acetal and acetal/card.

For the experimental design were defined, as independent variables, viscosity, density, pH, COD, total nitrogen and coefficient of friction. For the lubricant (i) viscosity values were between 5.00 and 26260.00 centipoises, density between 0.990 and 1.100 g/ml, pH between 11.00 and 12.50, COD between 153.000 and 204.000 g O₂/L, total nitrogen between 1.100 and 33.500 g N₂/L and friction's coefficient between 0.118 and 0.138. For lubricant (ii) viscosity values lie between 65.00 and 7880.00 centipoises, density between 0.950 and 1.004 g/ml, pH between 4.05 and 10.39, COD between 427.00 and 493.689 g O₂/L, total nitrogen between 3.178 and 16.003 g N₂/L and friction's coefficient between 0.135 and 0.161. For lubricant (iii) viscosity values were between 2.70 and 3.20 centipoises, density between 0.999 and 1.034 g/ml, pH between 4.05 and 5.72, COD between 150.262 and 202.322 g O₂/L, friction's coefficient between 0.098 and 0.115 and contact angle between 71.40 and 56.20° e°. For lubricant (iv) viscosity values were between 9.51 and 36.28 centipoises, density between 1.096 and 1.177 g/ml, pH between 5.24 and 5.79, COD between 755.509 and 1049.396 g O₂/L, friction's coefficient between 0.093 and 0.103 and contact angle between 53.80 and 73.90°. Of the four formulations, only mixtures of lubricant (i) remained stable during the 81 days of analysis. The lubricant (ii) performed stable, however, the results show that the neutralization amine preview seems to give stable mixes. For lubricant (iv), a crystalline and stable mixture with a composition by weight of silicon, glycerol and water of 29.99%, 50.02% and 20.00%, respectively. On the other hand, for mixtures of lubricant (iii) no mixing stable was obtained, even after the addition of cumene

to potentiate this effect. The lack of stability of three of the formulated lubricants selected only lubricant (i) for the use of the experimental design to optimize its composition.

To study the responses of physico-chemical parameters in the face of changes in the composition of active substances, models were established, but it was only possible to establish satisfactory models for three (3) of the properties of the lubricant blends studied: apparent viscosity, pH and concentration of total nitrogen ($R^2 \approx 1$). Through these established models was processed the optimization of the lubricant composition (i), taking into account that - $\{\eta_a < 100 \text{ cP} \wedge 11 < \text{pH} < 12,5 \wedge [\text{N}_2] < 32 \text{ g/L}\}$, resulting in three (3) possible solutions. Experimental validation was made for mixing composition by weight of potassium oleate 15.90%, 2.91% of monoethanolamine and 1.23% MGDA. Viscosity, density, pH, COD, total nitrogen and the coefficient of friction provided by the model and measured for model validation for this reaction mixture were the following: 40.80 and 89.80 centipoises; and 1.016 0.997 g/ml; 12.40 and 11.44; 184.000 and 182.360 gO₂/L; 10.600 and 2.430 gN₂/L; 0.122 0.122, respectively. Thus, the conclusion is that the experimental design made allowed to find two lubricant formulations, one soap-based and the other of silicone and glycerol, that showed themselves as very promising and, consequently, they can become a starting point for Mistolin S.A. to develop new lubricants for the food and beverage industry.

Key - Words

Lubricants; Lubrication; Friction; Food and beverage industry; Conveyor; Bottle; Trays; Soap; Amine; Glycerol; Silicone.

Índice

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO GERAL | 3 |
| 1.1 | Enquadramento e Motivação | 3 |
| 1.2 | Mistolin S.A: inovação e desenvolvimento na produção de detergentes líquidos de utilização doméstica e profissional..... | 4 |
| 1.3 | Objetivos do estágio..... | 5 |
| 1.4 | Organização do relatório de estágio..... | 5 |
| 2 | DESENVOLVIMENTO DE LUBRIFICANTES PARA TRANSPORTADORES DE GARRAFAS..... | 9 |
| 2.1 | A lubrificação | 10 |
| 2.2 | Lubrificantes | 14 |
| 2.2.1 | Substâncias ativas que contribuem para o desempenho do lubrificante e sua forma de interagir com as superfícies | 16 |
| 2.2.2 | Parâmetros de caracterização e qualidade do lubrificante..... | 24 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 35 |
| 3.1 | Reagentes | 35 |
| 3.2 | Formulação de lubrificantes..... | 36 |
| 3.3 | Métodos analíticos | 42 |
| 3.3.1 | Viscosidade..... | 42 |
| 3.3.2 | Densidade | 43 |
| 3.3.3 | pH | 43 |
| 3.3.4 | CQO..... | 44 |
| 3.3.5 | Azoto total | 44 |
| 3.3.6 | Estabilidade das formulações | 45 |
| 3.3.7 | Coeficiente de Atrito | 45 |
| 3.3.8 | Ângulos de contacto | 47 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |
| 4.1 | Propriedades físico-químicas das formulações de lubrificantes..... | 51 |
| 4.2 | Estabilidade das misturas..... | 58 |
| 4.3 | Classificação reológica preliminar das misturas dos lubrificantes | 64 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.4 | Otimização da composição dos lubrificantes..... | 64 |
| 5 | CONCLUSÕES | 75 |
| 6 | Referências Bibliográficas..... | 79 |
| 7 | Anexos..... | 87 |
| 7.1 | Curva de calibração da CQO a 600 nm | 87 |
| 7.2 | Curva de calibração da bomba <i>Miniplus Evolution</i> (Gilson, França)..... | 88 |
| 7.3 | Curva de calibração do dinamómetro | 89 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1- Instalações da Mistolin, S.A, em Vagos. | 4 |
| Figura 2.1-Representação das forças de interação entre duas superfícies (retirado de Stanga, 2010). | 10 |
| Figura 2.2- Curva de Stribeck. Relação entre o coeficiente de atrito e uma variável adimensional que relaciona a velocidade, viscosidade e a carga. Representação dos vários regimes de lubrificação e espessura da película correspondente (adaptado de Briscoe, 2016). | 11 |
| Figura 2.3- Representação dos vários regimes de lubrificação através do contacto que existe entre duas superfícies em movimento (adaptado de Machinery Lubrication, 2000). | 12 |
| Figura 2.4- Planta de um transportador de garrafas (retirado de Stanga, 2010). | 13 |
| Figura 2.5- a) Bicos de pulverização b) Escovas de espalhamento. | 14 |
| Figura 2.6 - Formação da película de dissulfeto de molibdénio através da degradação do ditiocarbamato de molibdénio (retirado de Bouchet et al., 2005)). | 17 |
| Figura 2.7- Composto de molibdénio livre de enxofre e fósforo. | 17 |
| Figura 2.8- Interação molecular de um ácido carboxílico com superfícies metálicas (retirado de Ahmed et al., 2011). | 19 |
| Figura 2.9-Representação da interação molecular de duas aminas com a superfície. O símbolo “-” representa uma cadeia longa, “=” uma ligação dupla, “#” um grupo de azoto (retirado de Stanga, 2010). | 20 |
| Figura 2.10-Representação da interação molecular de uma imidazolina com a superfície. O símbolo “-” representa uma cadeia longa, “=” uma ligação dupla, “#” um grupo de azoto, “ϕ” um anel de imidazólio (retirado de Stanga, 2010). | 21 |
| Figura 2.11- Esquema ilustrativo da formação de um tribofilme através de um éster de borato numa superfície metálica (retirado de Philippon et al., 2011). | 22 |
| Figura 2.12- Esquema da interação molecular de dois líquidos iónicos. a) líquido iónico com cadeias alquilo longas (1-octil-3-metilimidazólio); b) líquido iónico com cadeias alquilo curtas (1-butil-3-metilimidazólio) (retirado de Tang et al., 2014). | 23 |
| Figura 2.13- Estrutura química de um silicone (polidimetilsiloxano). | 23 |
| Figura 2.14- Curvas de tensão-deformação para diferentes tipos de fluidos. | 25 |
| Figura 2.15- Representação do micro atrito causado por diferentes lubrificantes (retirado de Stanga, 2010). | 27 |
| Figura 2.16- Representação esquemática da teoria da molhabilidade (retirado de (Amorim, 2016)). | 28 |
| Figura 2.17- Ângulo de contacto entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (Θ_c – ângulo de contacto; γ_{LG} – interface líquido/gás; γ_{SL} – interface sólido/líquido, γ_{SG} – interface sólido/gás) (retirado de (Amorim, 2016)). | 29 |
| Figura 2.18- Diagrama de gota com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes ângulos de contato (retirado de (M. da Silva, 2016)). | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.19- Representação gráfica do tempo de lubrificação em função 1) % (p/p) de lubrificante diluído; 2) caudal de solução lubrificante injetada na passadeira (retirado de Stanga, 2010)..... | 30 |
| Figura 3.1- Exemplo de como se procede à escolha dos pontos candidatos pelo <i>software</i> através de um diagrama ternário (Rossi et al., 2012)..... | 38 |
| Figura 3.2- Representação esquemática do viscosímetro rotativo com haste cilíndrica. | 43 |
| Figura 3.3 - Equipamento utilizado e tipos de conjunto passadeira/garrafa utilizados para medição do coeficiente de atrito..... | 46 |
| Figura 3.4 - a) Tensiómetro ótico <i>Attention Theta</i> ; b) Aquisição de imagem pelo Tensiómetro <i>Attention Theta</i> | 48 |
| Figura 4.1 - Aspeto visual das misturas do lubrificante (i) ao longo do tempo..... | 58 |
| Figura 4.2-Aspeto visual das misturas do lubrificante (ii) ao longo do tempo. | 59 |
| Figura 4.3- Aspeto visual das misturas do lubrificante (ii) ao longo do tempo, após neutralização da amina e adição de isopropanol..... | 60 |
| Figura 4.4-Aspeto visual das misturas do lubrificante (iii) ao longo do tempo. | 61 |
| Figura 4.5- Aspeto visual das misturas do lubrificante (iii) ao longo do tempo, após adição de cumeno na formulação..... | 63 |
| Figura 4.6-Aspeto visual das misturas do lubrificante (iv) ao longo do tempo. | 63 |
| Figura 4.7- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para $1\eta a(cP)$ em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de máximo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual a viscosidade aparente é menor). | 68 |
| Figura 4.8- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para pH em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de mínimo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual o pH é menor). | 68 |
| Figura 4.9- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para $N2g/L$ em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de mínimo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual a concentração de azoto é menor)..... | 69 |
| Figura 4.10-Vizualização da região de resposta otimizada de acordo com as restrições utilizadas $\{\eta a < 100 \text{ cP} \wedge 11 < \text{pH} < 12,5 \wedge [N2] < 32 \text{ g/L}\}$ | 70 |
| Figura 7.1 - Curva de calibração da CQO a 600nm | 88 |
| Figura 7.2- Curva de calibração da bomba..... | 89 |
| Figura 7.3- Curva de calibração do dinamómetro | 90 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1- Alguns lubrificantes para transportadores comercialmente disponíveis e desenvolvidos pelas duas empresas líderes neste sector. | 15 |
| Tabela 2.2- Gama de valores de alguns lubrificantes encontrados no mercado e gamas de valores ótimos encontrados na literatura (Laufenberg et al., 1992; Schober et al., 1998; Sil et al., 2010; Stanga, 2010). | 31 |
| Tabela 3.1- Composição das formulações de lubrificantes desenvolvidas e condições de homogeneização. | 36 |
| Tabela 3.2- Matriz do planeamento experimental para a formulação de lubrificante (i) obtida pelo <i>software</i> Design-Expert®. | 39 |
| Tabela 3.3- Matriz do planeamento experimental para a formulação de lubrificante (ii) obtida pelo <i>software</i> Design-Expert®. | 40 |
| Tabela 3.4- Matriz do planeamento experimental para a formulação de lubrificante (iii) obtida pelo <i>software</i> Design-Expert®. | 40 |
| Tabela 3.5- Matriz do planeamento experimental para a formulação de lubrificante (iv) obtida pelo <i>software</i> Design-Expert®. | 41 |
| Tabela 3.6- Matriz do planeamento experimental para formulação do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade. | 41 |
| Tabela 3.7- Matriz do planeamento experimental para formulação do lubrificante (iii) para estudo da estabilidade. | 42 |
| Tabela 3.8- Condições usadas para determinação do coeficiente de atrito das misturas lubrificantes. | 47 |
| Tabela 4.1- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (i). | 52 |
| Tabela 4.2- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii). | 54 |
| Tabela 4.3- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iii). | 56 |
| Tabela 4.4- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iv). | 56 |
| Tabela 4.5- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade. | 60 |
| Tabela 4.6- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade. | 62 |
| Tabela 4.7- Modelos matemáticos e respetivos parâmetros de qualidade obtidos recorrendo desenho experimental D-ótimo. | 65 |
| Tabela 4.8 - Composição em peso, viscosidade aparente, densidade, pH, CQO, N ₂ e coeficiente de atrito de 3 possíveis soluções resultantes da otimização do desenho experimental para o lubrificante (i). | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 4.9 - Composição em peso após pesagem, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito da mistura do lubrificante (i) otimizada pelo desenho experimental. ... | 71 |
| Tabela 7.1 - Valor de absorvância a 600nm, em duplicado, das amostras para determinação da reta de calibração da CQO..... | 87 |
| Tabela 7.2 - Dados medidos para determinação da reta de calibração da bomba | 88 |
| Tabela 7.3- Dados medidos para determinação da reta de calibração do dinamómetro | 90 |

Lista de Símbolos

Siglas

MGDA – ácido metilglicinodiacético

PME – Pequena e Média Empresa

IAPMEI – Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e ao Investimento

COTEC – Associação Empresarial para a Inovação

IPA – isopropanol

PET – polietileno tereftalato

PAO – polealfaolefinas

PAG – polialquilenoglicóis

MoDTC – Ditiocarbamato de molibdénio

MoS₂ – Dissulfeto de molibdénio

ZDDP – Dissulfeto de molibdénio

C-O – Ligação carbono - oxigénio

Si-O – Ligação de silício - oxigénio

%(p/p) – percentagem peso/peso

CQO – Carência química de oxigénio

TN – *Total nitrogen*, azoto total

NO – Óxido de azoto

RPM – rotações por minuto

r² – coeficiente de determinação

Letras latinas e gregas

μ – coeficiente de atrito

F_{atrito} – força de atrito (MLT⁻²)

P – peso da garrafa (MLT⁻²N)

ρ – densidade (M.L⁻³)

m – massa (M)

η_a – viscosidade aparente

Ω – velocidade de rotações

T- torque

δ – taxa de deformação

τ – tensão de corte

E_a – energia de ativação

R – constante universal dos gases perfeitos

T – temperatura

Θ – ângulo de contato

Υ_{LG} – interface líquido/gás

Υ_{SL} – interface sólido/líquido

Υ_{SG} – interface sólido/gás

Símbolos Químicos

CH_3^+ – Ião metil

BO_3^{3-} – Anião borato

B_2O_3 – Trióxido de boro

BN – Nitreto de boro

FeF_2 – Fluoreto de ferro (II)

FeF_3 – Fluoreto de ferro (III)

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO GERAL

Neste capítulo pretende-se enquadrar o tema do trabalho efetuado, realçando a motivação e o objetivo para a sua realização. Ainda neste capítulo será feita uma abordagem geral à estrutura e organização deste documento.

1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

A lubrificação de equipamentos de transporte é de grande importância na indústria de alimentos e de bebidas, especialmente nas zonas de enchimento e empacotamento.

Os lubrificantes são fluidos que quando colocados entre duas superfícies em contacto são capazes de reduzir a força que se opõe ao movimento, denominada de atrito, atuar contra o desgaste e corrosão, participar no equilíbrio térmico e prevenir a acumulação de impurezas nessas superfícies (Neale, 1973; Persson, 1997). Estes fluidos contribuem assim para a otimização do processo produtivo, evitando interrupções.

Tipicamente, as passadeiras dos transportadores na indústria são construídas em aço inoxidável quando transportam material de vidro e em acetal quando o material é de PET, alumínio, tetra pack ou cartão.

No mercado existem lubrificantes aquosos, à base de sabão ou amina, para passadeiras em aço inoxidável e lubrificantes secos, à base de glicerol ou silicone, para passadeiras em acetal. Tanto os lubrificantes aquosos como os lubrificantes secos são soluções líquidas concentradas, sendo os primeiros aplicados na passadeira transportadora após diluição enquanto os lubrificantes secos são aplicados diretamente na passadeira em quantidades muito pequenas.

Hoje em dia, apesar do grande desenvolvimento do mercado dos lubrificantes, a redução do atrito ainda não é conseguida de forma eficaz e para além disso, a utilização destes compostos acarreta, frequentemente, um elevado consumo de água para as empresas. Assim, continua a ser relevante para a indústria dos alimentos e bebidas o desenvolvimento de lubrificantes com melhor desempenho na redução do atrito, capazes de assegurar a lubrificação por muito mais tempo, a um custo mais baixo. De facto, caso a lubrificação seja comprometida, por exemplo nas passadeiras dos transportadores de garrafas, estas caem, há um maior desgaste das passadeiras, levando à paragem do processo produtivo e ao aumento dos custos de manutenção e produção. Neste sentido, é importante formular lubrificantes cujas substâncias químicas sejam compatíveis e eficazes na redução do atrito nos diferentes materiais que constituem os conjuntos passadeira/garrafa.

O trabalho de estágio descrito no presente relatório surge neste contexto e para dar resposta ao desafio lançado pela empresa Mistolin S.A de formular um lubrificante para ser utilizado em

diferentes tipos de conjuntos passadeira/garrafa existentes nas indústrias alimentar e de bebidas. Com o trabalho desenvolvido pretendeu-se ajudar a Mistolin S.A a alargar as perspetivas de negócio e satisfazer as necessidades do mercado na área da lubrificação.

1.2 MISTOLIN S.A: INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO NA PRODUÇÃO DE DETERGENTES LÍQUIDOS DE UTILIZAÇÃO DOMÉSTICA E PROFISSIONAL

A Mistolin S.A é uma empresa portuguesa, sediada na zona industrial de Vagos, distrito de Aveiro, que iniciou a sua atividade em 1992 (Figura 1.1).

A Mistolin S.A dedica-se à produção e desenvolvimento de produtos e soluções de higiene e limpeza para fins profissionais e domésticos (MSTN , 2016). A sua aposta numa política de internacionalização resultou na sua presença em três continentes e mais de nove países. Está presente no continente africano, onde é líder de mercado em Cabo Verde, expandiu-se até Marrocos, Angola, Argélia e Moçambique. Na europa está presente em Espanha, Bélgica, Suíça, França e Luxemburgo. Recentemente entrou no mercado chinês.



Figura 1.1- Instalações da Mistolin, S.A, em Vagos.

Em 2013, a empresa revalidou o estatuto de PME Líder, atribuído pelo IAPMEI, pelo terceiro ano consecutivo (IAPMEI, 2016). Os investimentos nos últimos anos em investigação e desenvolvimento, tal como em equipamento e certificação, deram à empresa um lugar no lote das 212 empresas mais inovadoras do país com a entrada na rede PME Inovação COTEC (COTEC , 2016).

A empresa compete, no mercado nacional e internacional, com uma gama de produtos de higiene e limpeza divididos pelas marcas *Mistolin*, *Fascinante*, *O Tal*, *Flimpauto*, *Clorolin* e *Starlin*. Embora importe algumas matérias-primas, a produção é toda assegurada pela Mistolin S.A, desde a formulação até à embalagem, uma vez que as instalações fabris contam com uma unidade de sopro de plástico. A empresa produz, ainda, algumas marcas brancas que representam 5% das vendas e 30% da sua produção total é para exportação (Público Comunicação Social SA, 2017). O produto *Mistolin Tira Gorduras* é a marca mais vendida em Portugal na categoria de desengordurante e estimulou a empresa na adoção de uma política de internacionalização (MSTN , 2016). A empresa, através da sua política de qualidade e inovação, pretende alcançar uma melhoria contínua dos seus produtos e processos, procurando novos mercados e parcerias de colaboração.

1.3 OBJETIVOS DO ESTÁGIO

Este trabalho, realizado em colaboração com a empresa Mistolin S.A, teve como principal objetivo o estudo e desenvolvimento de formulações de lubrificantes para os diferentes tipos de conjuntos passadeira/garrafa existentes nas indústrias alimentar e de bebidas. Pretendeu-se assim:

- (i) Fazer um levantamento das potenciais substâncias químicas que contribuem para a redução do atrito entre duas superfícies e estudar as interações ao nível molecular dessas substâncias com as superfícies, de forma a definir as que se adequam melhor a cada tipo de material que constitui o conjunto passadeira/ garrafa.
- (ii) Formular lubrificantes com matérias-primas adequadas a cada tipo de conjunto passadeira/garrafa, definindo a sua composição em peso ótima de modo, a obter misturas com propriedades físico-químicas adequadas, com boa estabilidade e que potenciem a redução do atrito.
- (iii) Demonstrar o desempenho dos lubrificantes formulados ao nível da redução do atrito em condições reais.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO RELATÓRIO DE ESTÁGIO

O relatório de estágio está organizado em cinco capítulos onde se descreve o trabalho realizado. O contexto e âmbito do estágio são introduzidos neste capítulo.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica onde se aborda a importância da lubrificação em equipamentos na indústria alimentar e de bebidas, os lubrificantes existentes no mercado, a sua funcionalidade e tipos de embalagens e transportadores que são utilizados a nível industrial. Realça-se, particularmente, os tipos de substâncias químicas que reduzem consideravelmente o atrito e o mecanismo de interação ao nível molecular das substâncias com as superfícies a lubrificar.

Os materiais e métodos utilizados para a realização deste estudo são apresentados no capítulo 3.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos e discussão dos mesmos.

Por fim, as conclusões gerais retiradas deste estudo, assim como, sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo 5.

CAPÍTULO 2
DESENVOLVIMENTO DE
LUBRIFICANTES PARA
TRANSPORTADORES DE GARRAFA

2 DESENVOLVIMENTO DE LUBRIFICANTES PARA TRANSPORTADORES DE GARRAFAS

As indústrias produtoras de lubrificantes têm como objetivo desenvolver lubrificantes que se adequem a vários tipos de aplicações. Existem lubrificantes à base de óleos minerais obtidos nas refinarias através da destilação do crude. Estes podem ser parafínicos ou nafténicos e são muito utilizados na indústria automóvel, existindo numa vasta gama de viscosidades (Groff, 1961; Smithells, 1976). Devido a uma aposta na investigação e desenvolvimento de novas fórmulas lubrificantes por parte das indústrias, os lubrificantes sintéticos são outro tipo de lubrificantes existentes no mercado e de grande importância. Estes são obtidos por síntese química a partir de moléculas de hidrocarbonetos e normalmente, para potenciar o seu desempenho consoante o tipo de aplicação a que se destinam, na sua formulação são adicionados aditivos. Existem vários tipos de lubrificantes sintéticos dos quais se destacam as polealfaolefinas (PAO), polialquilenoglicóis (PAG), ésteres, silicones e organohalógenos (Neale, 1973; Shahnazar *et al.*, 2016).

Em aplicações onde é necessário manter o lubrificante entre duas superfícies sem que haja risco de perda de lubrificante são aplicadas as massas lubrificantes. Devido à sua alta viscosidade, conseguem manter-se entre as superfícies durante um longo período de tempo. Estas são produzidas através da mistura de um óleo sintético ou mineral com um agente espessante. Normalmente, as massas lubrificantes são à base de um sabão metálico de lítio, sódio, alumínio ou uma combinação de dois ou mais destes sabões metálicos (Mang, 2014).

Nos últimos anos, vários estudos têm servido de suporte para o desenvolvimento de lubrificantes aquosos para utilização em trabalhos metalúrgicos e equipamentos. Estes compostos para além de terem um impacto ambiental menor, ajudam na limpeza das superfícies a ser lubrificadas e na redução da temperatura de trabalho. São formulados principalmente com pequenas composições de substâncias químicas que de certo modo vão servir de aditivos, conferindo à água propriedades lubrificantes (Neale, 1973; Mang, 2014). Estes aditivos podem ser inibidores de corrosão, anti desgaste, pressão extrema, modificadores de viscosidade, redutores do ponto de congelação, anti espuma, modificadores de atrito, anti oxidantes e detergentes (APETRO, 2012).

Posto isto e, mantendo o foco na área de negócio da empresa, Mistolin S.A, é de extrema importância para esta, conseguir solucionar um dos principais problemas das indústrias alimentar e de bebidas. O problema prende-se no facto de os transportadores de garrafas nestas indústrias não conseguirem, por si só, funcionar continuamente sem comprometer a posição vertical das garrafas. Desta forma, o objetivo da empresa é desenvolver lubrificantes aquosos concentrados para que seja possível lubrificar as passadeiras que transportam as garrafas sem que estas caiam do transportador e reduzir assim, os custos de manutenção e produção.

Para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido começa-se por descrever sucintamente que regimes de lubrificação existem. Descreve-se ainda, o princípio de funcionamento de uma planta de lubrificação de cadeias transportadoras de garrafas e que tipo de combinações conjunto passadeira/garrafa se utilizam na indústria. Também é descrito, neste capítulo, qual a finalidade do lubrificante e quais os existentes no mercado. É ainda descrito os tipos de substâncias ativas que constituem os lubrificantes, onde se destaca a interação molecular de cada uma delas com a superfície a lubrificar. Por fim, destacam-se alguns parâmetros de avaliação da qualidade de um lubrificante e da lubrificação.

2.1 A LUBRIFICAÇÃO

A lubrificação é a técnica utilizada para reduzir o atrito e o desgaste entre duas superfícies de suporte de carga, pela adição de um lubrificante. O atrito entre dois corpos é, normalmente definido como a força que atua entre as superfícies de contacto e que resiste ao movimento. Este pode ser estático ou dinâmico. O atrito estático é definido pela força necessária para que o corpo comece o movimento e o dinâmico é definido pela força necessária para que o corpo mantenha o movimento a uma velocidade constante. A Figura 2.1 mostra as forças que interagem entre duas superfícies.

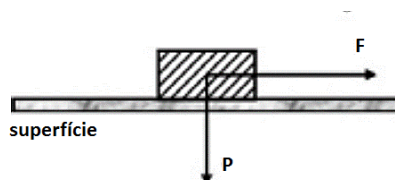


Figura 2.1-Representação das forças de interação entre duas superfícies (retirado de Stanga, 2010).

Normalmente o atrito é representado por uma variável adimensional, designada de coeficiente de atrito (μ), determinado pela equação (2.1), que relaciona a força de atrito (F_{atrito}) (força necessária para iniciar ou manter o movimento) e o peso do corpo (força de reação normal ao apoio, que é igual em módulo, à componente vertical do peso no respetivo plano- P) (Smithells, 1976). Neste trabalho, o coeficiente de atrito foi a medida utilizada para determinar o atrito entre duas superfícies quando lubrificadas com os lubrificantes formulados.

$$\mu = \frac{F_{\text{atrito}}}{P} \quad (2.1)$$

O coeficiente de atrito varia de acordo com o regime de lubrificação a que as superfícies estão sujeitas. Existem três regimes distintos de lubrificação que podem ser observados não só em relação ao coeficiente de atrito, mas também em relação ao aumento da carga entre duas superfícies de contacto em movimento relativo. Estes regimes são observados quando a carga aplicada, a velocidade de deslizamento e a viscosidade do lubrificante variam. Os três regimes de lubrificação são designados por lubrificação limite, lubrificação mista e lubrificação hidrodinâmica (Briscoe, 2016). Na Figura 2.2 encontram-se representados os vários tipos de lubrificação de acordo com *Stribeck*, que representou a relação entre o coeficiente de atrito e uma variável adimensional que relaciona a viscosidade do lubrificante, a carga normal e a velocidade.

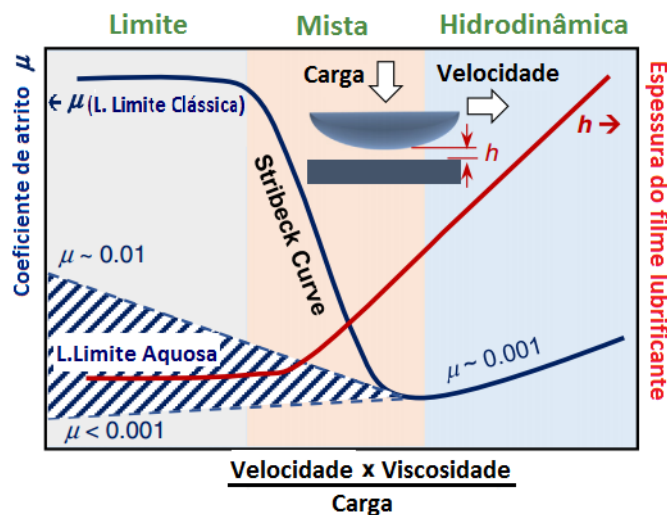


Figura 2.2- Curva de Stribeck. Relação entre o coeficiente de atrito e uma variável adimensional que relaciona a velocidade, viscosidade e a carga. Representação dos vários regimes de lubrificação e espessura da película correspondente (adaptado de Briscoe, 2016).

A lubrificação limite ocorre quando uma película lubrificante, constituída por algumas camadas moleculares, é formada entre as superfícies sendo capaz de manter a separação e evitar o desgaste excessivo das mesmas (Smithells, 1976). Normalmente, este regime acontece na fase do arranque dos equipamentos. As superfícies assumem um papel importante na produção de atrito, bem como a natureza da película, e a sua capacidade de revestir uma área. Este tipo de lubrificação é a técnica mais utilizada na indústria alimentar (Yan, 2014). Substâncias naturais, como óleos vegetais ou somente alguns ácidos gordos da sua composição, são muitas vezes utilizados em lubrificação limite (Persson, 1997; Mang, 2014). No entanto, os lubrificantes aquosos apresentam coeficientes de atrito muito baixos neste tipo de regime não seguindo desta forma a curva de Stribeck (Briscoe, 2016).

À medida que a velocidade aumenta, cria-se um melhor filme lubrificante entre duas superfícies em movimento, reduzindo o seu contacto e aumentando a espessura do filme,

consequentemente o coeficiente de atrito cai drasticamente para uma condição chamada de lubrificação mista. Este regime é um regime intermédio entre a lubrificação limite e hidrodinâmica. Quando um equipamento passa a operar de forma constante, o filme entre as superfícies apresenta a máxima espessura que pode tomar passando a lubrificação do equipamento a se situar no regime hidrodinâmico (Machinery Lubrication, 2000).

Na lubrificação hidrodinâmica o atrito dinâmico depende das propriedades hidrodinâmicas da camada interposta, especialmente da viscosidade e é dependente da natureza das superfícies lubrificadas. Neste regime de lubrificação as superfícies em contacto são totalmente separadas por um filme contínuo de lubrificante (muitas vezes sob cargas consideráveis), através da pressão que o lubrificante provoca na interface (Petrogal,S.A., 1999; Hori, 2006; Sobral, 2015). A Figura 2.3 representa os diferentes regimes de lubrificação através dos contactos que existem entre duas superfícies em movimento.



Figura 2.3- Representação dos vários regimes de lubrificação através do contacto que existe entre duas superfícies em movimento (adaptado de Machinery Lubrication, 2000).

Nas indústrias para tornar os processos de produção contínuos é necessário fazer o transporte do produto pelas várias etapas do processo. Neste sentido, o uso de transportadores tornou-se imprescindível. Este equipamento é muito útil para qualquer tipo de produto sendo desenhado de acordo com a planta da indústria e o tipo de produto a que se destina. Um dos aspetos mais importantes quando o transportador está em funcionamento é a sua lubrificação (Frost, 2015). Desta forma, torna-se necessário compreender o tipo de lubrificação a que deve estar sujeito, para desenvolver um lubrificante aquoso capaz de assegurar um baixo coeficiente de atrito em determinadas condições. Como a maior parte dos recipientes não tem uma superfície lisa na sua base e a passadeira transportadora é feita de ligações do tipo corrente, é difícil manter um lubrificante por muito tempo entre as duas superfícies, visto que terá tendência a escorrer pondo em causa a lubrificação. Assim, as passadeiras transportadoras de garrafas estão sujeitas a um regime de lubrificação limite e os lubrificantes aquosos são os preferidos para a sua lubrificação, para que seja possível manter coeficientes de atrito baixos durante um bom período de tempo.

Normalmente, o coeficiente de atrito neste tipo de lubrificação encontra-se na gama de 0,1 a 0,14 quando utilizado um lubrificante aquoso sobre uma superfície metálica (Schober et al., 1998). Quando se trata de um lubrificante seco, em regime de lubrificação limite, o coeficiente de atrito atinge valores inferiores a 0,12 (Arriaga et al., 2008).

Na maioria das indústrias as passadeiras dos transportadores de garrafas são construídas em aço inox para transporte de garrafas de vidro e em acetal para o transporte de embalagens de alumínio, PET, Tetra pack e cartão (Wahren, 1990; Corby et al., 2001; Court et al., 2006; Frost, 2015). O acetal é um polímero muito utilizado na construção das passadeiras dos transportadores devido às suas propriedades autolubrificantes, contudo não é indicado para transportar garrafas de vidro (Brison et al., 2009).

Os transportadores consistem numa plataforma constituída por dois cilindros ou rodas dentadas, guias e uma passadeira, como representado na Figura 2.4. Uma das duas rodas dentadas é fixa a um eixo rotativo tracionado por um motor elétrico para que haja movimento da passadeira e as guias fazem com que esta não se desloque do trilho (Wahren, 1990; Sorbara et al., 1999). A passadeira é, normalmente, constituída por módulos que acoplados uns aos outros a vão formando e dependendo da forma dos módulos, podem ser de movimento retilíneo ou de flexão lateral.

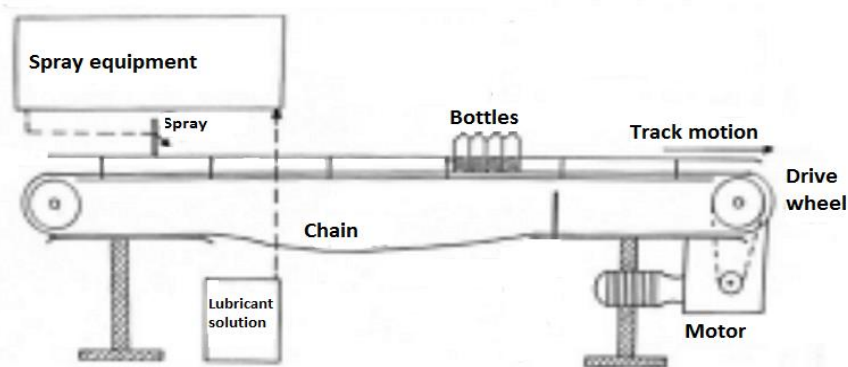


Figura 2.4- Planta de um transportador de garrafas (retirado de Stanga, 2010).

O sistema de lubrificação é constituído por um depósito onde é colocada a solução lubrificante, uma bomba que a bombeia até à passadeira e bicos de pulverização ou escovas para que seja possível o seu espalhamento pela superfície da passadeira (Sorbara et al., 1999; Ruhr et al., 2013).

Existe dois tipos de lubrificação de transportadores de garrafas, a lubrificação líquida e a lubrificação seca. No primeiro caso, o lubrificante presente no depósito é uma solução concentrada; sendo diluída num misturador antes de injetada na passadeira e normalmente são usados bicos de pulverização para o seu espalhamento (Wahren, 1990; Bennett, 2011). Na lubrificação seca, a solução presente no depósito é concentrada, sendo espalhada diretamente

na passadeira por escovas (Bennett, 2011). Na Figura 2.5 pode-se observar estes dois sistemas mais utilizados para aplicação do lubrificante nas passadeiras.

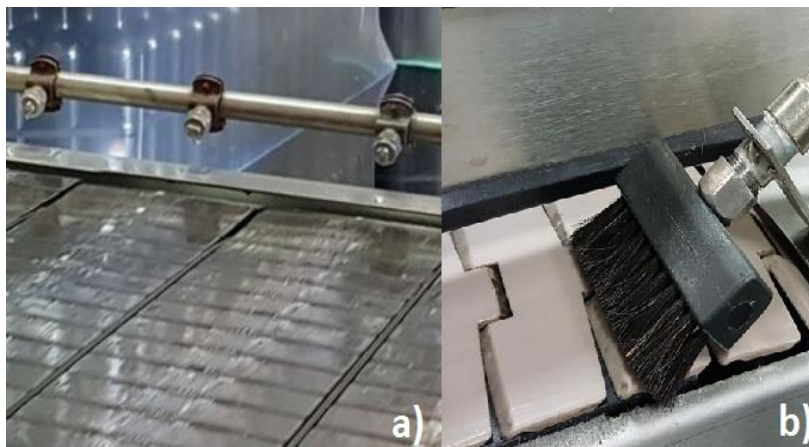


Figura 2.5- a) Bicos de pulverização b) Escovas de espalhamento.

2.2 LUBRIFICANTES

Como referido, os lubrificantes são fluidos que quando colocados entre duas superfícies em contacto são capazes de reduzir a força que se opõe ao movimento, força de atrito, atuar contra o desgaste e corrosão, participar no equilíbrio térmico e ajudar na prevenção da acumulação de impurezas que podem prejudicar qualquer uma das funções descritas anteriormente (Neale, 1973; Persson, 1997). Para cada sector e ambiente industrial são desenvolvidos com diferentes características, sendo os de base aquosa os mais utilizados nos transportadores de embalagens. Estes lubrificantes são muito importantes na indústria de alimentos e bebidas, especialmente nas zonas de enchimento e empacotamento, melhorando a produção contínua e consequentemente a resposta da indústria ao mercado, pelo facto de que uma passadeira bem lubrificada mantém as garrafas na vertical, melhora o funcionamento do equipamento de transporte e diminui as paragens do processo (Holland et al., 2006).

No mercado existem vários lubrificantes para cada tipo de situação, diferindo uns dos outros nas substâncias ativas que potenciam o seu poder lubrificante nos diferentes tipos de conjunto passadeira/garrafa. Comercialmente, para transportadores de garrafas existem disponíveis lubrificantes aquosos concentrados e lubrificantes secos.

Os lubrificantes aquosos concentrados disponíveis têm na sua composição, como substâncias ativas, aminas, ácidos carboxílicos, sabão, imidazolinias, compostos quaternários de amónio ou uma mistura de duas ou mais dessas substâncias ativas (Bajpai et al., 2006; Stanga 2010; Fu et

al., 2015). São utilizados em passadeiras construídas em aço inox e requerem uma diluição em água de 0,2% a 1,0% em peso antes da sua aplicação, dependendo do tipo de água e do coeficiente de atrito pretendido (Corby et al., 2001).

Os lubrificantes secos têm na sua composição como substância ativa o glicerol, esteress, poliglicóis, parafinas, silicones ou uma mistura de duas ou mais dessas substâncias ativas (Stanga, 2010; Mang, 2014; Shahnazar et al., 2016). Estes lubrificantes são utilizados em transportadores de acetal, não requerendo nenhuma diluição antes da sua aplicação e normalmente são aplicados numa quantidade de 2 a 20 ml se a sua aplicação for efetuada a cada 20 minutos (Corby et al., 2001).

Neste momento, as empresas líderes em lubrificantes para transportadores de garrafas são a Diversey, Inc. e a Ecolab. Alguns exemplos de lubrificantes para transportadores comercialmente disponíveis no mercado por estas duas empresas são descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Alguns lubrificantes para transportadores comercialmente disponíveis e desenvolvidos pelas duas empresas líderes neste sector.

| Empresa | Lubrificante à base de sabão | Lubrificante à base de amina e/ou ácido carboxílico | Lubrificante à base de silicone e/ou glicerol |
|----------------|-------------------------------------|---|--|
| Diversey, Inc. | Dicolube Especial | Dicolube RS 148 neu; Dicolube Star Track; Speedloob; Sustain 1; | Dicolube TPB; Dry tech |
| Ecolab. | Luboklar HH | Lubodrive; Luboklar SL; Lubodrive AT | Lubostar CP; Lubotraxx 100 |

Para compreender que tipo de substâncias ativas se adequam aos diferentes tipos de conjunto passadeira/garrafas é importante estudar as interações moleculares entre as várias substâncias ativas existentes e as superfícies a serem lubrificadas, de modo a que o lubrificante desenvolvido permita a redução do atrito.

2.2.1 Substâncias ativas que contribuem para o desempenho do lubrificante e sua forma de interagir com as superfícies

Existe vários tipos de substâncias ativas que contribuem para melhorar o desempenho dos lubrificantes líquidos, sendo os compostos orgânicos os que mais contribuem para a redução do atrito (Fan et al., 2007).

Os modificadores de atrito orgânicos podem ser compostos organometálicos, ou seja, compostos que possuem um ou mais átomos de metais ligados diretamente a átomos de carbono nas suas moléculas, sendo os mais utilizados no desenvolvimento de lubrificantes, os compostos de organomolibdênio (Fan et al., 2007). Contudo, os compostos orgânicos usualmente utilizados no desenvolvimento de lubrificantes são tensoativos de cadeia longa com grupos finais polares. Estes grupos podem ser ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, aminas, amidas, boratos, fosfatos e líquidos iônicos (Stanga, 2010; Tang et al., 2014). Os grupos polares existentes nas extremidades da molécula são adsorvidos fisicamente sobre as superfícies metálicas ou reagem quimicamente com as superfícies e as cadeias de hidrocarbonetos estendem-se para o interior do lubrificante (Persson, 1997; Fan et al., 2007; Stanga, 2010).

2.2.1.1 Compostos organometálicos

Como referido anteriormente, os compostos organometálicos mais utilizados no desenvolvimento de lubrificantes foram os compostos de organomolibdênio. A introdução destes compostos em lubrificantes começou na década de 1950 e o seu reconhecimento como modificadores de atrito deu-se no final da década de 1970. A partir desta década, estes compostos tornaram-se numa das classes mais importantes de modificadores de atrito, por serem capazes de reduzir o atrito e o desgaste em regime de lubrificação limite (Smithells, 1976; Tang et al., 2014). Um dos compostos de organomolibdênio mais estudado foi o ditioicarbamato de molibdênio (MoDTC) (Lundgren, 2015). O contacto deste composto com as superfícies metálicas, em regime de lubrificação limite, forma uma película de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e óxidos de molibdênio. A película provém da degradação do MoDTC. Esta degradação é provocada pelas reações triboquímicas que acontecem no contacto do composto com as superfícies (Bouchet et al., 2005).

A formação da película é potenciada pela adição do aditivo anti desgaste, dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP), que fornece os átomos de enxofre para completar a sulfuração do oxissulfeto e formar camadas lamelares de MoS_2 que cobrem as rugosidades das superfícies, reduzindo assim o atrito. Caso a concentração do aditivo anti desgaste seja reduzida, o contacto das superfícies é controlado por óxidos de molibdênio que não têm um bom desempenho na redução do atrito (Bouchet et al., 2005). A Figura 2.6 mostra a reação química que acontece com o MoDTC quando em contacto com uma superfície metálica.

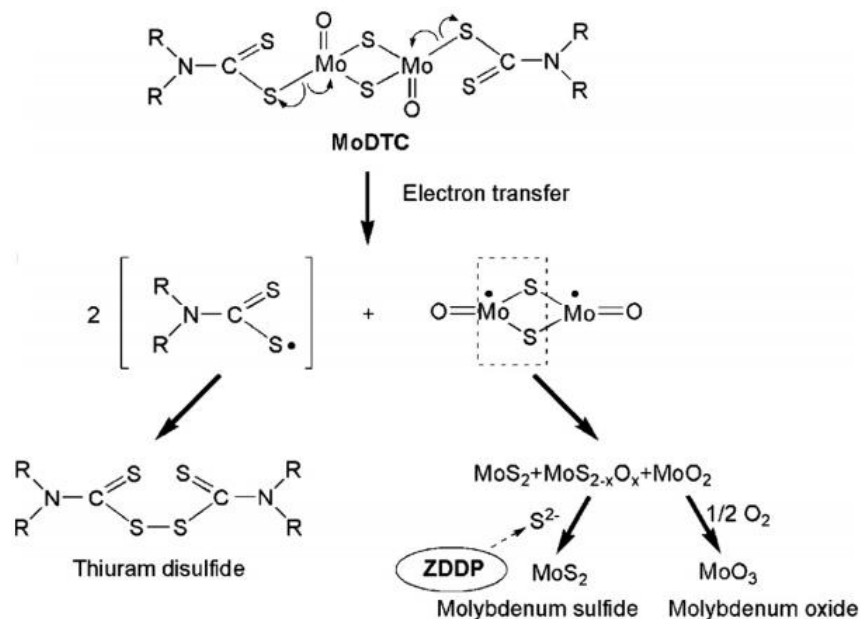


Figura 2.6 - Formação da película de dissulfeto de molibdênio através da degradação do ditiocarbamato de molibdênio (retirado de Bouchet et al., 2005)).

No caso dos compostos de molibdênio livres de enxofre e fósforo (Figura 2.7), a combinação do aditivo anti desgaste, ZDDP, é crucial no que diz respeito à redução do atrito. Os compostos livres de enxofre não são capazes de formar a película de MoS_2 , desta forma, a combinação com o aditivo ZDDP melhora as propriedades de redução de atrito e anti desgaste (Nicholls et al., 2005).

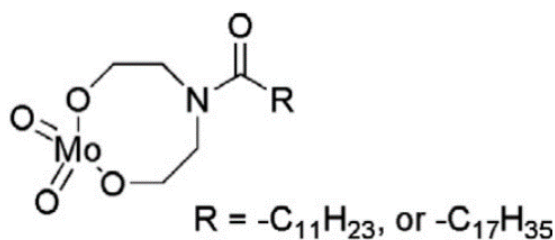


Figura 2.7- Composto de molibdênio livre de enxofre e fósforo.

Este tipo de compostos é eficiente na redução do atrito, contudo, é necessário a redução ou eliminação destes compostos das misturas lubrificantes. O fósforo e enxofre presente nestes compostos são elementos nocivos para o ambiente, tornando-se necessário desenvolver aditivos menos poluentes sem colocar em causa o desempenho do lubrificante na redução do desgaste e atrito (Tang et al., 2014).

2.2.1.2 Compostos orgânicos

A primeira descoberta de que a adição de ácidos gordos a óleos minerais reduzia o atrito foi em 1915 (Persson, 1997). Os mecanismos de ação que explicam a redução do atrito através de substâncias ativas orgânicas são: o modelo de monocamada e o modelo de filme espesso (Tang et al., 2014).

Estas substâncias são absorvidas física ou quimicamente às superfícies metálicas formando monocamadas, onde a força de cisalhamento deriva das fracas interações de *Van der Waal* entre cadeias de hidrocarbonetos opostas nas interfaces (Zhang et al., 2015). Estas monocamadas são suficientes para evitar o contacto direto das superfícies e, desta forma, reduzir o atrito (Wojciechowski et al., 2015). A redução do atrito através destas substâncias ativas depende do comprimento da cadeia e dos grupos funcionais na extremidade das moléculas (Stanga, 2010).

O modelo de filme espesso é caracterizado pela capacidade que as substâncias ativas, redutoras do atrito, têm para formar um filme viscoso de dezenas ou centenas de nanómetros de espessura em superfícies metálicas. Este fenómeno acontece quando há formação de um carboxilato de metal através da reação química entre a superfície e o ácido carboxílico (Tang, et al. 2014).

2.2.1.2.1 *Carboxilatos e álcoois*

Cada vez mais as empresas esforçam-se para ter um impacto ambiental reduzido. Uma alternativa aos lubrificantes tradicionais à base de petróleo e aditivos lubrificantes são os óleos vegetais e seus derivados (Bisht et al., 2002). Contudo, um óleo vegetal por si só tem fraca resistência à oxidação e quando dissolvido em óleos sintéticos polares tem um fraco desempenho na redução do atrito (Alves et al., 2013). Para tornar estas moléculas polares e adequadas para reduzir o atrito é necessário introduzir outro grupo carboxílico nos ácidos gordos, especificamente no átomo de carbono ao lado do grupo carboxílico original (Mori et al., 2007). Uma forma de melhorar o desempenho dos óleos vegetais na redução do atrito é através de modificações químicas como a esterificação, epoxidação, hidrogenação, alquilação e acilação (Persson, 1997; Alves et al., 2013; Panchal et al., 2017).

Através da incorporação de óleos vegetais modificados quimicamente ou pela incorporação somente de alguns tipos de ácidos carboxílicos presentes na sua constituição é possível desenvolver lubrificantes com bom desempenho na redução do atrito. Outras substâncias que contribuem para a redução do atrito são os álcoois. Contudo, em lubrificação limite e em superfícies metálicas, os ácidos carboxílicos têm um melhor desempenho que os álcoois (Persson, 1997).

Os ácidos carboxílicos são constituídos por uma cabeça polar e uma longa cadeia de hidrocarbonetos (Ahmed et al., 2011). Quando em contacto com uma superfície polar, como é o caso de superfícies metálicas, a cabeça polar tende a criar ligações relativamente fortes com

a superfície formando camadas monomoleculares com excelentes propriedades em regime de lubrificação limite (Beitz et al., 1994; Stanga, 2010; Zhang et al., 2015). A Figura 2.8 mostra a interação molecular entre a substância ativa presente na mistura lubrificante e as superfícies a serem lubrificadas.

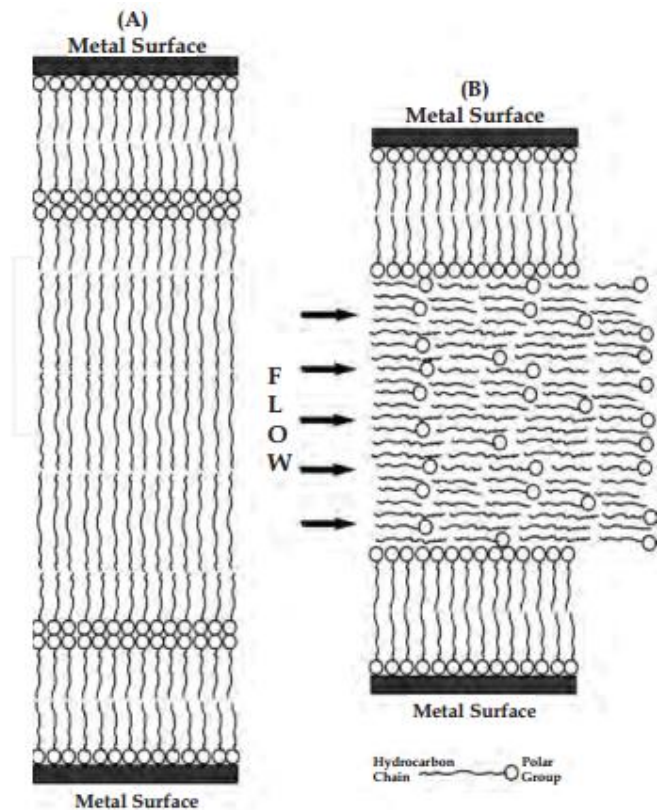


Figura 2.8- Interação molecular de um ácido carboxílico com superfícies metálicas (retirado de Ahmed et al., 2011).

Um ácido carboxílico tem um pH baixo, o que o torna um forte oxidante de superfícies metálicas (Panchal et al., 2017). Para prevenir essa oxidação é realizada previamente a neutralização do ácido através de uma reação de saponificação (Stanga, 2010). Preferencialmente, as bases utilizadas para este fim são o hidróxido de sódio e/ou a monoetanolamina, devido à sua capacidade de gerar compostos com um pH e espuma adequados para lubrificantes de transportadores (Aepli et al., 1975).

O sabão formado é caracterizado por possuir um grupo carboxílico no término de uma longa cadeia de hidrocarbonetos altamente reativa com metais (Stanga, 2010; Zhang et al., 2015; Panchal et al., 2017). Como descrito anteriormente, esta reação química com as superfícies é a base para a durabilidade do desempenho destes redutores de atrito (Stanga, 2010). Em lubrificantes aquosos para cadeias transportadoras de garrafas os sabões são muito utilizados como bases lubrificantes.

Quando a base do lubrificante é constituída por um sabão, a sua formulação requer alguns cuidados, uma vez que estes facilmente contaminam as superfícies a lubrificar. Este tipo de lubrificante quando diluído em água tem tendência a precipitar metais polivalentes aí dissolvidos e conseqüentemente ocorrem depósitos de sujidade sobre as superfícies lubrificadas (Strothoff et al., 2002; Folarin et al., 2011). Uma forma de colmatar este problema é a utilização de um sequestrante para competir pelos iões de cálcio ou usar estes lubrificantes em concentrações muito baixas e diluídos em águas macias (Aepli et al., 1975; Schober et al., 1998). Para que a lubricidade destes compostos não seja comprometida é necessário que o valor do seu pH esteja entre 9 e 10 (Stanga, 2010). Estes lubrificantes são comercializados como uma solução concentrada que necessita de uma diluição prévia antes da sua aplicação entre as superfícies em contacto.

Um álcool que tem demonstrado um grande potencial para a redução do atrito é o glicerol. Este composto tem fraco desempenho em superfícies metálicas, mas, em condições de lubrificação limite, aplicado em superfícies poliméricas reduz drasticamente o atrito (Stanga, 2010; Shi et al., 2014). Normalmente, este tipo de lubrificante é designado por lubrificante seco, uma vez que aplicado numa pequena quantidade sobre uma superfície, forma um filme espesso capaz de manter as superfícies lubrificadas por algum tempo. Este tipo de lubrificantes é cada vez mais utilizado no setor industrial por ser mais amigo do ambiente e reduzir substancialmente ou totalmente o consumo de água (Hirst, 2012).

2.2.1.2.2 Aminas

As aminas são compostos que possuem o grupo azoto na sua cadeia hidrocarbonada, capaz de reduzir o atrito. A sua redução no atrito deve-se à absorção física nas superfícies das ligações duplas C-N e dos grupos de azoto presente nestes compostos, como apresentado na Figura 2.9 (Tomala et al., 2009; Stanga, 2010).

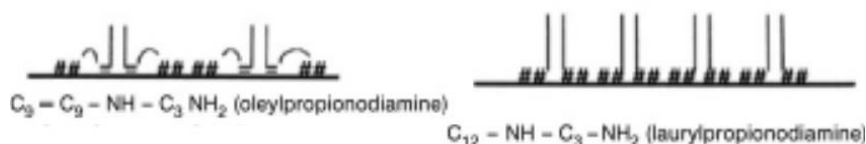


Figura 2.9-Representação da interação molecular de duas aminas com a superfície. O símbolo “-” representa uma cadeia longa, “=” uma ligação dupla, “#” um grupo de azoto (retirado de Stanga, 2010).

As poliaminas distinguem-se dos sabões pela sua insensibilidade à dureza catiónica da água, boa lubricidade a concentrações baixas e pelas suas propriedades bacteriostáticas. As suas propriedades são melhoradas quando neutralizadas para um pH entre 5 e 8 (Schober et al., 1998;

Lundgren, 2015). No entanto, não resolvem os problemas de formação de espuma, apresentam uma durabilidade menor e são prejudiciais para a saúde. A durabilidade da lubrificação das poliaminas é inferior à dos sabões uma vez que a sua interação com as superfícies é feita por absorção física (Stanga, 2010; Tang et al., 2014). Contudo, a sua insensibilidade à dureza catiónica e atividade biocida são os fatores preponderantes para a preferência destes lubrificantes na indústria alimentar em relação aos lubrificantes à base de sabão (Kumar et al., 2015). As diaminas oleicas e diaminas láuricas são as que dão uma melhor lubricidade neste tipo de lubrificantes (Stanga, 2010).

Outro tipo de modificadores de atrito derivados de compostos de amina são as imidazolininas (Bajpai et al., 2006). Estes compostos são constituídos por uma cadeia hidrocarbonada com mais de doze carbonos e um anel de imidazolina que inclui uma cadeia secundária mais curta com um grupo amina na extremidade como representado na Figura 2.10 (Stanga, 2010; Xiong et al., 2016). Proporcionam um menor coeficiente de atrito em superfícies não metálicas do que em superfícies metálicas. Contudo, os derivados de imidazolina não revestem eficientemente a superfície a ser lubrificada, devido ao bloqueio estereoquímico do anel, demorando mais tempo que os compostos de amina a atingir condições estáveis de lubrificação e de lubricidade (Bajpai et al., 2006; Stanga, 2010; Xiong et al., 2016).

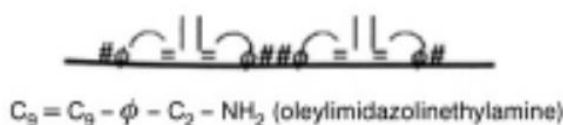


Figura 2.10-Representação da interação molecular de uma imidazolina com a superfície. O símbolo “-” representa uma cadeia longa, “=” uma ligação dupla, “#” um grupo de azoto, “φ” um anel de imidazólio (retirado de Stanga, 2010).

2.2.1.2.3 Boratos

Os boratos para além das suas excelentes propriedades anti desgaste, redução de atrito e anti oxidação também têm baixa toxicidade e boa biodegradabilidade. Os ésteres de borato são os compostos com melhor desempenho na redução do atrito (Tang et al., 2014). A sua interação com superfícies metálicas dá-se através da degradação da ligação C-O durante o processo de atrito e formação do ião metil (CH_3^+) e anião borato (BO_3^{3-}). Na presença sobre as superfícies metálicas do anião BO_3^{3-} os óxidos de ferro reagem parcialmente com o anião, através de uma reação ácido-base, formando uma tribo-película. Esta tribo-película é formada por uma rede cristalina de borato que digere o óxido de ferro abrasivo, reduzindo desta forma o atrito entre as superfícies (Philippon et al., 2011). A Figura 2.11 mostra a formação de um tribofilme quando um éster de borato é aplicado numa superfície metálica para reduzir o atrito.

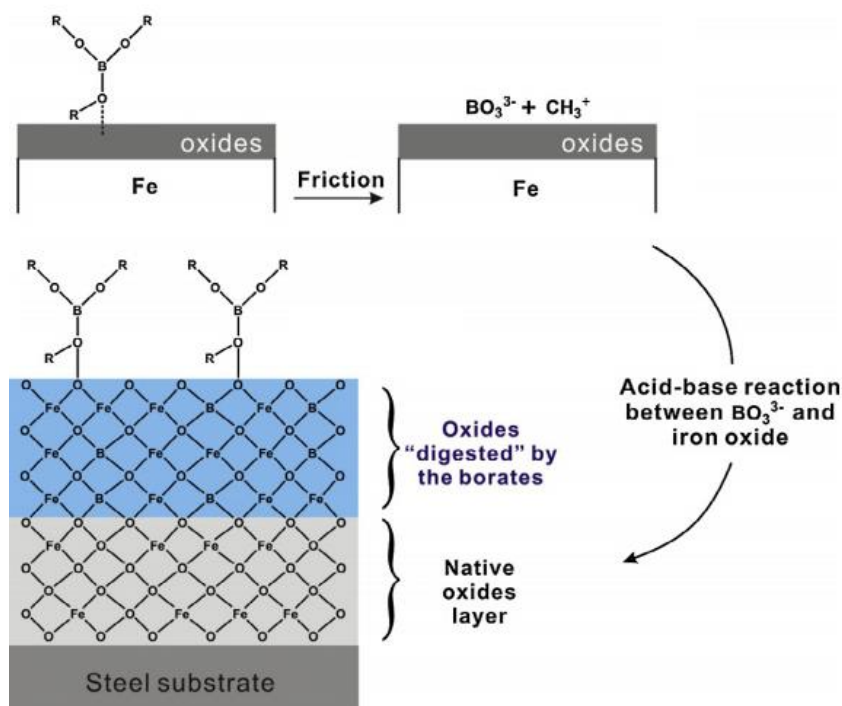


Figura 2.11- Esquema ilustrativo da formação de um tribofilme através de um éster de borato numa superfície metálica (retirado de Philippon et al., 2011).

2.2.1.2.4 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são sais constituídos por íons com pontos de fusão inferiores à temperatura ambiente. Estes líquidos são muito promissores como lubrificantes devido à sua volatilidade insignificante, não inflamabilidade, alta estabilidade térmica e química, baixo ponto de fusão e miscibilidade controlada com compostos orgânicos (Hagiwara et al., 2000). Os primeiros líquidos iônicos a serem investigados foram à base de imidazólio (Tang et al., 2014). Estes compostos, em regime de lubrificação limite podem formar filmes de absorção fortes devido à sua polaridade, levando a uma redução do atrito e do desgaste. As cadeias de alquila mais longas nos catiões dos líquidos iônicos têm mais facilidade em formar filmes espessos ordenados e densamente empacotados devido às forças de *Van der Waals* entre as correntes. Sob condições de carga, os líquidos iônicos podem decompor-se e reagir com as superfícies metálicas formando tribofilmes, como B_2O_3 , BN, FeF_2 e FeF_3 (Somers et al., 2013; Xiao, 2017). A Figura 2.12 apresenta a interação molecular dos líquidos iônicos com a superfície.

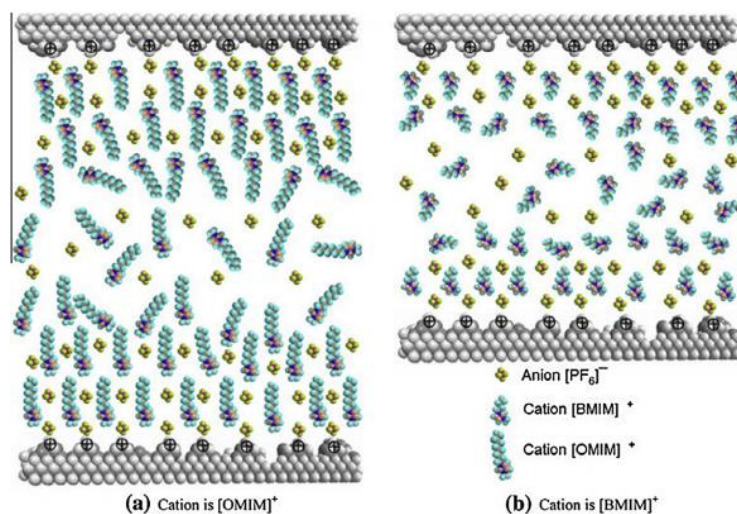


Figura 2.12- Esquema da interação molecular de dois líquidos iônicos. a) líquido iônico com cadeias alquila longas (1-octil-3-metilimidazólio); b) líquido iônico com cadeias alquila curtas (1-butil-3-metilimidazólio) (retirado de Tang et al., 2014).

2.2.1.2.5 Polímeros

Os polímeros orgânicos com muitos grupos funcionais polares também podem atuar como redutores de atrito uma vez que, esses grupos funcionais polares vão absorver-se nas superfícies. Estes modificam as propriedades reológicas em massa dos fluidos e são suficientemente absorventes para formar um filme lubrificante nas superfícies (Tang et al., 2014).

Uma classe de polímeros que é bastante utilizada na formulação de lubrificantes são os silicones. São compostos tecnicamente chamados de polissiloxanos, e são polímeros mistos constituídos por material orgânico e inorgânico. Um exemplo de uma estrutura química de silicone é apresentada na Figura 2.13. O seu uso em lubrificantes deve-se especialmente pela grande mobilidade da sua cadeia, uma vez que as ligações Si-O são mais longas comparativamente aos hidrocarbonetos. Consequentemente, o impedimento estérico é mais baixo para a rotação das ligações Si-O e os ângulos de ligação Si-O-Si são maiores e flexíveis (Zolper et al., 2012).

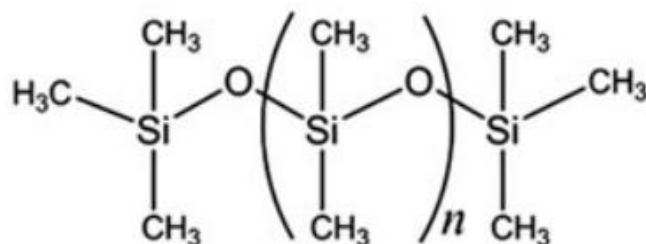


Figura 2.13- Estrutura química de um silicone (polidimetilsiloxano).

Os lubrificantes para transportadores de garrafas com silicone na sua composição foram os lubrificantes secos mais populares e muito eficazes no conjunto passadeira/ garrafa em acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão. Já no conjunto passadeira/ garrafa em aço inoxidável/vidro não são eficazes (Sil et al., 2010; Stanga, 2010).

2.2.2 Parâmetros de caracterização e qualidade do lubrificante

Existem alguns parâmetros relevantes tanto para caracterizar como avaliar a qualidade dos lubrificantes que normalmente vêm descritos na ficha técnica e de dados de segurança nomeadamente: a viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total, coeficiente de atrito e ângulo de contato. Contudo, a quantidade de lubrificante utilizado, a velocidade e temperatura da passadeira, o tipo de recipiente e de produto podem influenciar o seu desempenho no conjunto passadeira/garrafa e por isso deverão também ser considerados na avaliação da qualidade do lubrificante.

A viscosidade é a característica mais importante de um lubrificante. Permite conhecer a resistência que a película lubrificante tem para manter as superfícies em movimento. É uma medida da resistência de um fluido ao seu escoamento. Desta forma, quanto maior for a viscosidade, maior será a resistência do lubrificante às cargas aplicadas e maior a compensação às folgas entre as superfícies em contacto (Almeida, 2015).

Em lubrificantes para transportadores de garrafas não é aconselhável que a viscosidade exceda os 100 centipoises, uma vez que a maior parte destes lubrificantes têm de passar por um sistema de bombagem até chegar aos transportadores de garrafas (Jansen, 1989). Assim, um lubrificante com uma viscosidade muito elevada poderá obstruir o sistema de bombagem, não sendo possível lubrificar os transportadores e ao mesmo tempo os custos de manutenção de equipamentos aumentam.

Para conseguir caracterizar esta propriedade é importante saber que tipo de fluido é o lubrificante utilizado. Quando a um fluido é aplicada uma tensão de corte, este irá deformar-se. Quando se trata de um fluido newtoniano, a taxa de deformação (δ) irá variar com a tensão de corte (τ) de acordo com a lei de *Newton* para a viscosidade como descrito na equação (2.2). A equação mostra que para um fluido newtoniano a viscosidade (η) não varia com a tensão de corte, sendo constante para uma determinada temperatura.

$$\tau = -\eta\delta \quad (2.2)$$

No caso de se tratar de fluidos não-newtonianos, a taxa de deformação varia com a tensão de corte, traduzindo-se numa variação da viscosidade com a tensão de corte. Desta forma, terá de

se utilizar o termo viscosidade aparente (η_a) para que se possa generalizar a equação de *Newton* como descrito na equação (2.3).

$$\eta_a = \left(\frac{\tau}{\delta}\right)_\delta \quad (2.3)$$

A Figura 2.14 mostra a variação da taxa de deformação com a tensão de corte para diferentes tipos de fluidos.

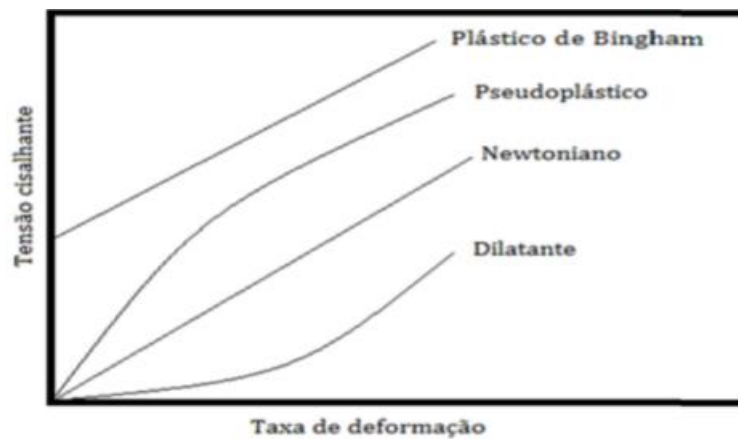


Figura 2.14- Curvas de tensão-deformação para diferentes tipos de fluidos.

Um fator a ter em conta no estudo das viscosidades de fluidos é a temperatura, uma vez que a viscosidade varia com a temperatura. Este facto é explicado através da equação de *Arrhenius*, equação (2.4), onde se verifica que a viscosidade diminui fortemente com o aumento da temperatura.

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

Para além da viscosidade, uma outra propriedade importante na caracterização do lubrificante é a densidade. A densidade é uma grandeza que relaciona o peso do lubrificante com o volume que ocupa e varia com a temperatura. Esta propriedade vem descrita na ficha técnica e na ficha de dados de segurança dos lubrificantes, fornecendo informação que permite escolher a diluição mais adequada para a sua aplicação nas passadeiras transportadoras.

O pH é uma propriedade extremamente importante num lubrificante para transportadores de garrafas, uma vez que a substância ativa utilizada só desempenha uma boa lubricidade entre o conjunto passadeira/garrafa se o pH estiver numa determinada gama de valores.

O pH de um lubrificante para cadeias transportadoras depende muito da sua composição. No caso de um lubrificante à base de sabão, este tem um desempenho melhorado se o pH da mistura estiver entre 9 e 10 e só pode ser utilizado no conjunto passadeira/garrafa em aço inox/vidro, uma vez que estes dois materiais não são sensíveis à sua alcalinidade (Stanga, 2010). Já no caso do conjunto acetal/PET, a alcalinidade de um lubrificante pode provocar fissuras nas garrafas e até mesmo na passadeira. Em lubrificantes à base de ácidos carboxílicos e aminas o seu desempenho é melhorado se o pH da mistura estiver entre 5 e 7 (Stanga, 2010). Em lubrificante à base de silicone e glicerol o pH da mistura deve estar também entre 5 e 7. Assim, torna-se necessário quer ao nível de formulação quer ao nível de qualidade do lubrificante medir esta propriedade.

A carência química de oxigénio (CQO) é frequentemente utilizada como uma medida da capacidade orgânica oxidável de águas residuais. É definida como a quantidade de oxigénio necessário para oxidar a matéria orgânica de uma dada amostra por ação de um agente oxidante forte sob condições controladas. Em lubrificantes de transportadores de garrafas o valor desta propriedade vem descrito na ficha técnica e ficha de dados de segurança do lubrificante servindo de suporte para a otimização do tratamento de águas nas indústrias quando utilizam este tipo de produto.

O azoto é um macronutriente essencial no meio ambiente, necessário na estrutura e no metabolismo celular de todos os organismos, já que é constituinte de aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos, entre outros. No entanto, um excesso na concentração de azoto, na sua forma não oxidada, em recursos aquíferos pode levar a uma diminuição dos níveis de oxigénio dissolvido com consequências negativas para organismos afetados. Uma vez que algumas substâncias que contêm azoto são muito úteis na redução do atrito torna-se necessário apresentar o valor de azoto total na ficha técnica e ficha de dados de segurança dos lubrificantes. Este valor ajuda as indústrias na otimização do tratamento dos seus efluentes uma vez que o azoto é um forte contaminante dos recursos aquíferos quando presente em grandes quantidades.

O coeficiente de atrito é a propriedade adimensional mais importante de um lubrificante. Esta propriedade relaciona a força que se opõe ao movimento com a carga aplicada. Não é uma propriedade fornecida ao utilizador do lubrificante na ficha técnica e ficha de dados de segurança, mas é muito importante para o controlo de qualidade por parte dos fabricantes de lubrificantes.

Geralmente, o coeficiente de atrito de um lubrificante à base de sabão ou amina situa-se entre 0,1 a 0,14. O valor de 0,1 é considerado um valor muito bom e 0,14 um valor considerado inaceitável (Schober et al., 1998). Em lubrificantes secos o coeficiente de atrito deverá ser igual ou inferior a 0,12 (Arriaga et al., 2008).

Para conseguir distinguir dois lubrificantes que aparentem ter bom desempenho é necessário fazer medições de atrito através da instalação a um transportador piloto, de uma célula de carga. As medições da célula de carga vão ser gravadas por um gravador que é conectado a esta por

um transdutor. No gráfico onde é gravado o sinal da célula é possível verificar dois tipos de atrito.

Numa fase inicial verifica-se os macro efeitos do atrito, normalmente expresso em coeficiente de atrito, que é útil para identificar cargas diferenças entre lubrificantes. Com o decorrer do processo de lubrificação verifica-se os efeitos do micro atrito. O micro atrito mostra o atrito em todo o ponto de contacto. Quando os efeitos do micro atrito são pouco notáveis, o lubrificante garante uma boa lubrificidade, diminuindo assim a força de tração necessária para manter o movimento das passadeiras e o ruído proveniente das garrafas (Stanga, 2010). A Figura 2.15 apresenta o micro atrito causado por lubrificantes diferentes, observando-se que o lubrificante que registou uma linha com menor ruído é o que apresenta melhor desempenho. Este ruído representa os efeitos do micro atrito entre as superfícies.

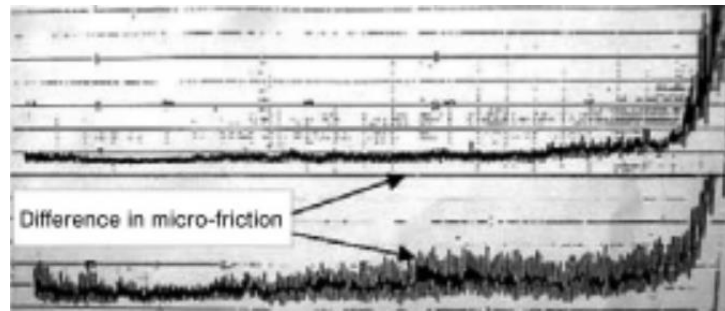


Figura 2.15- Representação do micro atrito causado por diferentes lubrificantes (retirado de Stanga, 2010).

A tendência que um líquido tem para molhar a superfície é um fator importante na escolha de um lubrificante. Assim, para que este tenha um bom desempenho como lubrificante é necessário que se mantenha por um longo período de tempo entre as superfícies a lubrificar e que seja capaz de as molhar. Através da teoria da molhabilidade pode-se entender melhor este conceito. Ao colocar uma gota de um líquido sob uma determinada superfície (Figura 2.16), esta pode contrair e assumir uma forma esférica (A), pode-se espalhar continuamente formando uma película fina (C) ou assumir um estado intermédio entre as duas situações anteriores (B). Os casos representados pelas figuras (A) e (C) são considerados extremos, isto é, em (A) o líquido não molha a superfície e em (C) molha completamente.

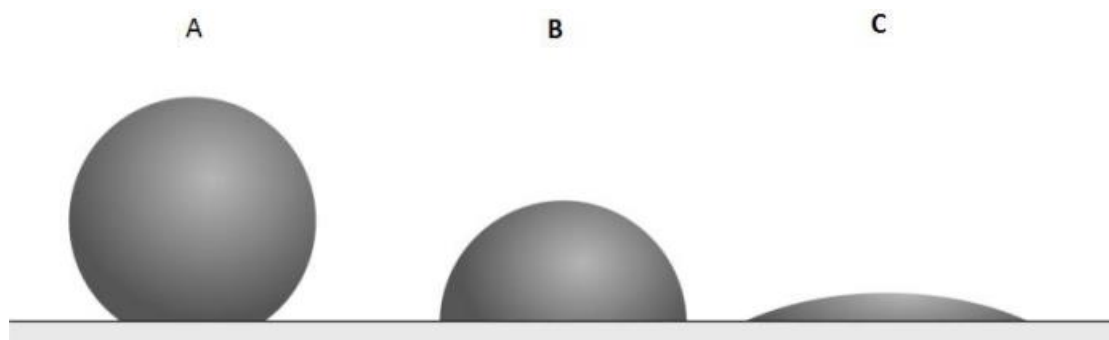


Figura 2.16- Representação esquemática da teoria da molhabilidade (retirado de (Amorim, 2016)).

O comportamento que a gota do líquido tem sob a superfície é função do balanço de energia entre as tensões interfaciais das três interfaces presentes sólido/líquido, sólido/gás e líquido/gás. Pode-se então considerar um coeficiente de espalhamento como sendo a diferença entre os trabalhos de adesão e coesão. O trabalho de coesão é definido como o trabalho necessário para dividir uma coluna de líquido, de secção transversal unitária, em duas colunas, ou seja, para criar duas superfícies. Por outro lado, o trabalho de adesão é o trabalho necessário para se separar uma interface, criando duas superfícies. Se o balanço de energia for positivo, o líquido tende a espalhar-se completamente sob a superfície.

A quantificação da tendência de um líquido para se retrair ou molhar uma superfície pode ser conseguida através da medição de ângulos de contacto. O ângulo de contacto (Figura 2.17) pode ser definido como o ângulo formado pelo líquido no limite trifásico onde o líquido, gás e sólido se cruzam (Biolin Scientific, 2017). Podem ser definidos dois tipos de ângulos de contacto o estático e o dinâmico. Para efeitos de controlo de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de produto o utilizado é o estático, que consiste na medição do ângulo quando a gota está em pé na superfície e o limite de três fases não está em movimento (Biolin Scientific, 2017).

Se o líquido molhar completamente a superfície, o ângulo de contacto tende para zero, caso contrário, o ângulo de contacto tende para 180° . Desta forma, para que os lubrificantes tenham o seu desempenho otimizado é importante que quando aplicados em determinadas superfícies o ângulo de contacto seja tão baixo quanto possível para que haja uma boa molhabilidade da superfície. A Figura 2.18 apresenta o diagrama de gota com os diferentes graus de molhabilidade e correspondentes ângulos de contato.

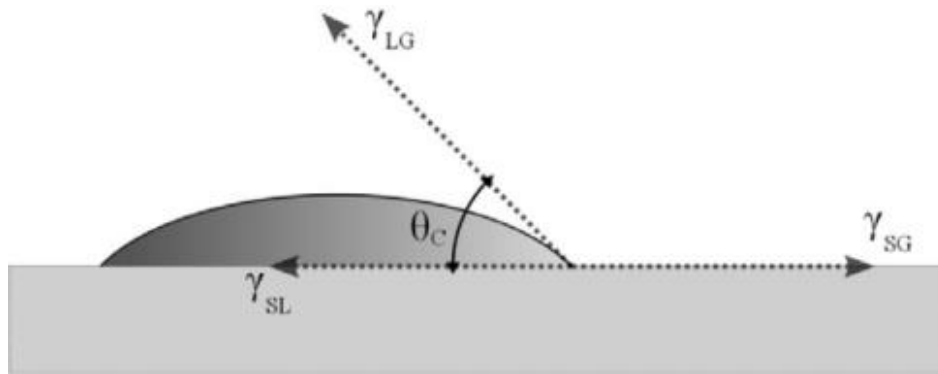


Figura 2.17- Ângulo de contacto entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (θ_c – ângulo de contacto; γ_{LG} – interface líquido/gás; γ_{SL} – interface sólido/líquido, γ_{SG} – interface sólido/gás) (retirado de (Amorim, 2016)).

| Regime | Super-hidrofilico | Hidrofilico | Hidrofóbico | Super-hidrofóbico |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Diagrama da gota | | | | |
| Ângulo de Contacto | $\theta < 10^\circ$ | $\theta < 90^\circ$ | $\theta > 90^\circ$ | $\theta > 150^\circ$ |

Figura 2.18- Diagrama de gota com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes ângulos de contato (retirado de (M. da Silva, 2016)).

Como referido anteriormente existem condições externas que influenciam a lubrificação, nomeadamente, a quantidade de lubrificante utilizado, a velocidade e temperatura da passadeira, o tipo de recipiente e de produto. Estas condições podem influenciar o desempenho do lubrificante no conjunto passadeira/garrafa e por isso deverão também ser consideradas no seu estudo e formulação.

Para uma boa lubrificação da passadeira do transportador é necessário que a solução injetada seja o mais diluída possível e a sua pulverização seja realizada o mais alto possível. Desta forma, a lubrificidade é melhorada, a limpeza é mais eficaz e a formação da espuma é controlada (Stanga, 2010). Enquanto o volume de solução serve inicialmente para melhorar a limpeza das passadeiras, a lubrificação é afetada pela concentração de lubrificante. Quando as superfícies estão completamente revestidas pelo lubrificante, o atrito baixa drasticamente. Para que esta condição seja alcançada é necessário aumentar a concentração de lubrificante na solução ou

umentar o tempo de pulverização (Stanga, 2010). Dependendo da disposição do transportador é importante dividir a planta em zonas apropriadas para garantir uma adequada concentração por área. Para cada ponto de pulverização deve optar-se pelo tempo mais correto de lubrificação e paragem. Para qualquer caso o tempo de lubrificação deve ser pelo menos o equivalente a uma volta da passadeira. A Figura 2.19 mostra que com um volume de solução adequado e uma concentração muito baixa de lubrificante consegue-se manter estável a lubrificação por muito mais tempo.

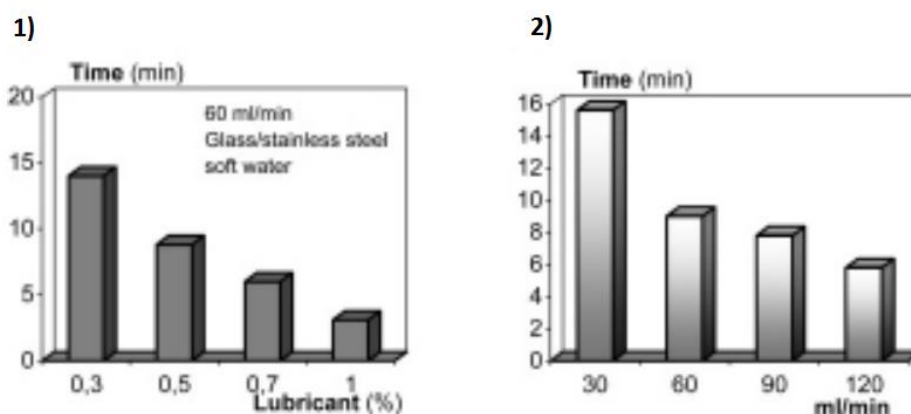


Figura 2.19- Representação gráfica do tempo de lubrificação em função 1) % (p/p) de lubrificante diluído; 2) caudal de solução lubrificante injetada na passadeira (retirado de Stanga, 2010).

A velocidade da passadeira depende da lubricidade e da estática dos recipientes. De acordo com a lei de *Coulomb's*, a velocidade não afeta a lubricidade (Persson, 1997). O que põe em causa a estática dos recipientes são as mudanças de velocidade. Se durante o arranque, as curvas e as mudanças de passadeira a lubricidade não está no seu máximo desempenho os recipientes tendem a cair. Assim, os problemas de velocidade estão mais associados à inercia, colisão, centro de gravidade e força centrífuga do que propriamente ao atrito. Neste sentido, a utilização do lubrificante adequado proporciona a máxima lubricidade necessária dependendo do tipo de passadeira e recipiente (Stanga, 2010).

A temperatura da passadeira é um fator importante para indústrias onde o recipiente é cheio com um líquido quente. Quando isto acontece a temperatura da passadeira aumenta localmente, levando à secagem do lubrificante. Para colmatar este problema normalmente aumenta-se o tempo de lubrificação e diminui-se o tempo de paragem da lubrificação, garantindo que a passadeira permanece molhada (Stanga, 2010).

Por outro lado, o tamanho, a forma do fundo e o tipo de recipiente afetam a lubrificação. Garrafas pequenas e com base pequena necessitam de passadeiras estáveis e a sua instabilidade

depende da relação entre o raio da garrafa e a altura da garrafa. Um recipiente com uma base arredondada provoca maior atrito que uma base plana (Stanga, 2010).

Nas secções de enchimento existem sempre derrames de líquidos que caem sobre as passadeiras dos transportadores. Normalmente, o pH dos refrigerantes, cervejas, vinho e sumos de fruta são ligeiramente ácido. Quando existe um derrame sobre uma passadeira, de um destes produtos, o pH da passadeira diminui e consequentemente aumenta o atrito (Stanga, 2010). Uma boa lubricidade dos lubrificantes aquosos, como os sabões e aminas, é conseguida a um pH entre os 9 e 10 e um pH entre os 5 e 7, respetivamente (Stanga, 2010; Lundgren, 2015). O efeito tampão de um lubrificante à base de sabão é mais elevado do que de um lubrificante à base de aminas. Desta forma, os lubrificantes à base e sabão são capazes de restaurar rapidamente a lubricidade após um derramamento. Por esta razão as indústrias de conservas em vinagre e pickles utilizam os lubrificantes à base de sabão (Stanga, 2010).

Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas gamas de valores dos parâmetros que caracterizam os lubrificantes para transportadores de garrafas e respetivas gamas de valores ótimos encontrados na literatura (Laufenberg et al., 1992; Schober et al., 1998; Sil et al., 2010; Stanga, 2010).

Tabela 2.2- Gama de valores de alguns lubrificantes encontrados no mercado e gamas de valores ótimos encontrados na literatura (Laufenberg et al., 1992; Schober et al., 1998; Sil et al., 2010; Stanga, 2010).

| Propriedades | Lubrificante base de sabão | | Lubrificante base de mistura de ácido carboxílico e amina | | Lubrificante base de glicerol e/ou silicone | |
|--------------------------------|------------------------------------|--|---|--|---|--|
| | Valores produtos existente mercado | Valores ótimos encontrados na bibliografia | Valores produtos existente mercado | Valores ótimos encontrados na bibliografia | Valores produtos existente mercado | Valores ótimos encontrados na bibliografia |
| Viscosidade (mPa.s) | 11 - 25 | 20-100 | - | 20-100 | - | <40 |
| Densidade (g/cm ³) | 0.99-1.11 | - | 0.99-1.01 | - | 0.98-1.01 | - |
| pH | 9-12 | 9-10 | 6-7 | 6-7 | 4-7 | 4-7 |
| CQO (gO ₂ /L) | 382 | - | 228-339 | - | 126-240 | 126-674 |
| Azoto (gN/L) | 17.4 | - | 3-10 | - | <0.1 | - |
| Coefficiente de atrito | - | 0.10-0.14 | - | 0.10-0.14 | - | 0.1-0.14 |

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o trabalho experimental realizado para a obtenção de formulações de lubrificantes e caracterização das suas propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, pH, carência química de oxigênio (CQO), azoto total e coeficiente de atrito). O trabalho experimental foi realizado no ISEC em colaboração com a empresa Mistolin SA.

A primeira atividade desenvolvida no âmbito do estágio foi a avaliação dos produtos lubrificantes existentes no mercado. Esta avaliação foi feita através de um levantamento exaustivo de produtos concorrentes recorrendo a bases de dados, à leitura de patentes, artigos científicos e literatura da especialidade (Aepli *et al.*, 1975; Schober *et al.*, 1998; Corby *et al.*, 2001; Bajpai *et al.*, 2006; Arriaga *et al.*, 2008; Stanga, 2010; Bennett, 2011; Mang, 2014; Frost, 2015; Lundgren, 2015; Briscoe, 2016). Foi ainda realizado o estudo das superfícies típicas alvo de lubrificação na indústria alimentar e de bebidas, tendo em conta o artigo a ser transportado e a tela que o transporta.

Deste estudo inicial resultou uma lista de 85 princípios ativos mais utilizados na formulação de lubrificantes. Tendo em conta as propriedades físico-químicas destes compostos, as suas debilidades/limitações ao nível do desempenho, bem como a sua fácil aquisição através da Mistolin S.A foram escolhidos 9 desses compostos para a formulação dos lubrificantes. Para além disso, teve-se ainda em atenção as possíveis combinações de materiais da tela/cadeia transportadora e das respetivas embalagens a transportar escolhendo-se compostos adequados ao par aço inoxidável/vidro, acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão.

3.1 REAGENTES

Os princípios ativos utilizados na formulação dos lubrificantes foram fornecidos pela Mistolin S.A. e foram os seguintes: oleato de potássio com um grau de pureza de 50%, distribuído pela *CAMPI Y JOVÉ S.A.*, monoetanolamina com um grau de pureza de 100%, da *Barcelonesa*, amina com um grau de pureza de 100%, da *AkzoNobel*, ácido carboxílico com um grau de pureza de 88,5%, da *Kao Chemicals*, glicerol com um grau de pureza de 100%, da *SAMECAPQ*, emulsão de silicone com um grau de pureza entre 35 e 40%, da *Conсорima*, MGDA com um grau de pureza de 40%, da *RNM produtos químicos*, cumeno com um grau de pureza de 30%, da *Univar* e o isopropanol com um grau de pureza de 100%, da *RNM produtos químicos*.

Nas várias análises realizadas foram ainda utilizados ácido sulfúrico com 95% de pureza e sulfato de prata com 98,5% de pureza, adquiridos à *Fisher*, dicromato de potássio com um grau de pureza de 99,9% e hidrogenoftalato de potássio com 99,9% de pureza, adquiridos à *Merk*. A água destilada usada neste trabalho foi obtida através de um destilador modelo L 304 (*Normax*, Portugal).

3.2 FORMULAÇÃO DE LUBRIFICANTES

Com os compostos fornecidos pela Mistolin S.A foram definidas 4 formulações de lubrificantes: (i) oleato de potássio, monotetanolamina, quelante MGDA, água; (ii) ácido carboxílico, amina, água; (iii) e (iv) silicone, glicerol, água, como indicado na Tabela 3.1. Os lubrificantes (i) e (ii) foram definidos tendo em conta a sua utilização para conjuntos de passadeira/garrafa em aço inoxidável/vidro, embora o lubrificante (ii) possa também ser utilizado em conjuntos de acetal/PET. Por outro lado, os lubrificantes (iii) e (iv) adequam-se à lubrificação de conjuntos passadeira/garrafa em acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão. Estas últimas duas formulações são utilizadas na lubrificação seca de transportadores, onde não é necessária a sua diluição em água antes da aplicação, enquanto os outros dois lubrificantes, considerados lubrificantes aquosos, necessitam ser diluídos.

Foram efetuadas várias misturas para cada uma das 4 formulações de lubrificantes, sendo cada componente pesado numa balança analítica modelo AB204 (*Mettler Toledo*, Suíça), tendo cada mistura um peso total de 100 g. Posteriormente, os compostos em cada mistura foram homogeneizados com um agitador mecânico modelo RZR 0 (*Heidolph*, Alemanha). Todas as misturas foram acondicionadas à temperatura ambiente dentro de copos de plástico com tampa de rosca até posterior utilização.

Tabela 3.1- Composição das formulações de lubrificantes desenvolvidas e condições de homogeneização.

| | Compostos | Gama de variação (% p/p) | Tempo de homogeneização (min) | Velocidade de rotação do homogeneizador (rpm) |
|-------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| Lubrificante (i) | Oleato de potássio a 50% | 5-18 | | |
| | Monoetanolamina a 100% | 0,1-10 | 7 | 2 |
| | MGDA a 40% | 1-5 | | |
| | Água destilada | 80 | | |
| Lubrificante (ii) | Ácido carboxílico a 88,5% | 3-17 | | |
| | Amina a 100% | 3-17 | 30 | 4 |
| | Água destilada | 80 | | |

Tabela 3.1- Composição das formulações de lubrificantes desenvolvidas e condições de homogeneização.

| | Compostos | Gama de variação (% p/p) | Tempo de homogeneização (min) | Velocidade de rotação do homogeneizador (rpm) |
|--------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| Lubrificante (iii) | Silicone a 35-40% | 3-10 | | |
| | Glicerol a 100% | 10-17 | 7 | 2 |
| | Água destilada | 80 | | |
| Lubrificante (iv) | Silicone a 35-40% | 3-30 | | |
| | Glicerol a 100% | 50-77 | 7 | 2 |
| | Água destilada | 20 | | |

Para determinar a composição ótima de cada composto nas 4 formulações de lubrificantes definidas foi realizado um desenho experimental utilizando o *software* Design-Expert®, versão 7.1.5 (Stat-Ease, Inc.USA) e desenho de misturas *D-optimal*.

No desenho experimental foram definidas como variáveis independentes ou fatores a percentagem mássica de cada composto da formulação lubrificante e como variáveis dependentes a viscosidade, a densidade, o pH, CQO, azoto total e o fator de atrito. Para efeitos de modelação e otimização foi selecionado um modelo de desenho experimental D-ótimo para modelos de mistura com restrições. Neste tipo de desenho experimental os pontos do desenho são selecionados de modo a minimizar a variação associada às estimativas dos coeficientes no modelo especificado. O espaço de desenho é definido pelas restrições de nível baixo e alto em cada fator e quaisquer restrições multifatores. A otimização é feita de modo a minimizar a variância global dos coeficientes no modelo. O modelo mais complexo que pode ser selecionado *a priori* é o modelo cúbico que, para 3 efeitos (*A*, *B* e *C*), é representado por uma equação do seguinte tipo, podendo os coeficientes da equação (a_0 , a_1 , etc) corresponderem aos valores reais ou codificados das variáveis *A*, *B* e *C*:

$$\begin{aligned}
 \text{Propriedade} &= a_0 \times A + a_1 \times B + a_2 \times C \rightarrow \text{modelo linear} \\
 &+ a_3 \times A \times B + a_4 \times A \times C + a_5 \times B \times C \rightarrow \text{modelo quadrático} \\
 &+ a_6 \times A \times B \times C \rightarrow \text{modelo cúbico especial} \\
 &+ a_7 \times A \times B \times (A - B) + a_8 \times A \times C \times (A - C) + a_9 \times B \times C \times (B - C) \rightarrow \\
 &\quad \text{modelo cúbico}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

A significância estatística de cada modelo é avaliada recorrendo a uma análise ANOVA, assim como a dos respetivos termos do modelo, sendo selecionado o mais significativo (menor valor de prova) e que permite obter o maior valor do coeficiente de determinação ajustado e previsto (máximo valor de R^2_{ajustado} e R^2_{previsto}), o menor valor de erro (mínimo valor de *PRESS*) e a maior precisão (razão sinal/ruído). Por outro lado, para o modelo escolhido a falta de ajuste não deverá ser estatisticamente significativa. Por outro lado, dependendo do intervalo de resposta para cada propriedade em estudo poderá ser necessário proceder ou não a uma transformação de variável (função usada na transformação: raiz quadrada, logaritmo neperiano, logaritmo decimal, inverso da raiz quadrada, inverso ou potência), caso a razão entre o valor máximo e o valor mínimo observado seja superior a 10 ou inferior a 3, respetivamente.

Na Figura 3.1 está representado o desenho experimental para uma mistura com 3 componentes. Para testar a falta de ajuste do modelo, é necessária uma estimativa de erro que se baseia na análise de réplicas de diferentes pontos do desenho experimental (5 réplicas). Por outro lado, são ainda utilizados 5 pontos para estimar a falta de ajuste sendo ainda incluídos mais 3 pontos centrais e 6 pontos para o modelo, num total de 19 ensaios para avaliar 3 efeitos/compostos numa mistura.

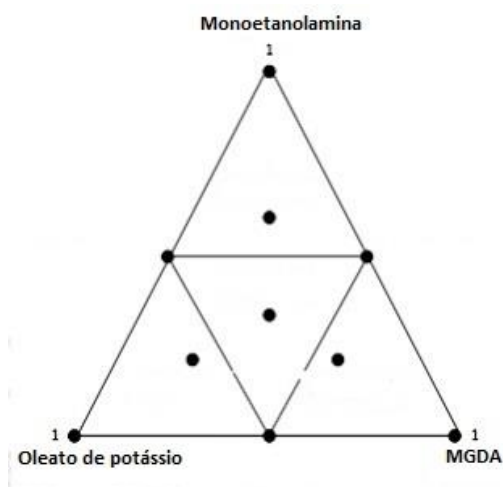


Figura 3.1- Exemplo de como se procede à escolha dos pontos candidatos pelo *software* através de um diagrama ternário (Rossi et al., 2012).

A otimização da composição de cada componente da formulação lubrificante foi realizada através da análise de variância multivariável (ANOVA) e análise de regressão multivariada.

Através do *software, design Expert 7*, definindo a composição em peso máxima e mínima de cada composto nas formulações dos lubrificantes (Tabela 3.2) foram geradas 19 misturas para o lubrificante (i), no caso dos restantes lubrificantes, (ii), (iii) e (iv), 8 misturas.

Para todas as formulações foram geradas algumas misturas com a mesma composição.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as misturas geradas para o lubrificante (i) sendo indicada a composição em peso de cada composto utilizado.

Tabela 3.2- Matriz do planeamento experimental para a formulação de lubrificante (i) obtida pelo *software Design-Expert®*.

| Experiência | Oleato de potássio | Monoetanolamina | MGDA | Água destilada |
|--------------------|---------------------------|------------------------|---------------|-----------------------|
| | %(p/p) | %(p/p) | %(p/p) | %(p/p) |
| 1 | 11,0 | 7,1 | 1,9 | 80,0 |
| 2 | 10,0 | 5,1 | 5,0 | 80,0 |
| 3 | 18,0 | 1,0 | 1,0 | 80,0 |
| 4 | 13,0 | 4,2 | 2,8 | 80,0 |
| 5 | 13,0 | 4,2 | 2,8 | 80,0 |
| 6 | 13,9 | 2,2 | 3,9 | 80,0 |
| 7 | 9,0 | 7,1 | 3,9 | 80,0 |
| 8 | 17,0 | 0,1 | 2,9 | 80,0 |
| 9 | 9,0 | 10,0 | 1,0 | 80,0 |
| 10 | 14,9 | 0,1 | 5,0 | 80,0 |
| 11 | 7,0 | 10,0 | 3,0 | 80,0 |
| 12 | 10,0 | 5,1 | 5,0 | 80,0 |
| 13 | 5,0 | 10,0 | 5,0 | 80,0 |
| 14 | 5,0 | 10,0 | 5,0 | 80,0 |
| 15 | 17,0 | 0,1 | 2,9 | 80,0 |
| 16 | 9,0 | 10,0 | 1,0 | 80,0 |
| 17 | 15,5 | 2,6 | 1,9 | 80,0 |
| 18 | 13,0 | 4,2 | 2,8 | 80,0 |
| 19 | 18,0 | 1,0 | 1,0 | 80,0 |

Na Tabela 3.3 são também apresentadas as misturas geradas para o lubrificante (ii) sendo indicada a composição em peso de cada composto utilizado.

Tabela 3.3-Matriz do planejamento experimental para a formulação de lubrificante (ii) obtida pelo *software* Design-Expert®.

| Experiência | Ácido carboxílico | Amina | Água destilada |
|--------------------|--------------------------|---------------|-----------------------|
| | %(p/p) | %(p/p) | %(p/p) |
| 1 | 17,0 | 3,0 | 80,0 |
| 2 | 3,0 | 17,00 | 80,0 |
| 3 | 10,0 | 10,0 | 80,0 |
| 4 | 13,5 | 6,5 | 80,0 |
| 5 | 6,5 | 13,50 | 80,0 |
| 6 | 17,0 | 3,0 | 80,0 |
| 7 | 3,0 | 17,0 | 80,0 |
| 8 | 10,0 | 10,0 | 80,0 |

Nas Tabela 3.4 e Tabela 3.5 são apresentadas as misturas geradas para os lubrificantes (iii) e (iv) sendo indicada a composição em peso de cada composto utilizado.

Tabela 3.4- Matriz do planejamento experimental para a formulação de lubrificante (iii) obtida pelo *software* Design-Expert®.

| Experiência | Silicone | Glicerol | Água destilada |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| | %(p/p) | %(p/p) | %(p/p) |
| 1 | 10,0 | 10,0 | 80,0 |
| 2 | 3,0 | 17,0 | 80,0 |
| 3 | 6,5 | 13,5 | 80,0 |
| 4 | 8,3 | 11,8 | 80,0 |
| 5 | 4,8 | 15,3 | 80,0 |
| 6 | 10,0 | 10,0 | 80,0 |
| 7 | 3,0 | 17,0 | 80,0 |
| 8 | 6,5 | 13,5 | 80,0 |

Tabela 3.5- Matriz do planejamento experimental para a formulação de lubrificante (iv) obtida pelo *software* Design-Expert®.

| Experiência | Silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Água destilada %(p/p) |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1 | 30,0 | 50,0 | 20,0 |
| 2 | 3,0 | 77,0 | 20,0 |
| 3 | 16,5 | 63,5 | 20,0 |
| 4 | 23,3 | 56,8 | 20,0 |
| 5 | 9,8 | 70,3 | 20,0 |
| 6 | 30,0 | 50,0 | 20,0 |
| 7 | 3,0 | 77,0 | 20,0 |
| 8 | 16,5 | 63,5 | 20,0 |

Foi ainda realizado um estudo sobre a estabilidade e variação da viscosidade do lubrificante (ii). Para isso, foram preparadas 3 misturas diferentes com a composição indicada na Tabela 3.6. Nestas experiências a amina foi previamente neutralizada com o ácido carboxílico para uma gama de pH entre 5 e 7 de modo a verificar qual a sua influência na estabilidade das misturas. Por outro lado, com a adição do isopropanol pretendeu-se estudar a sua influência na viscosidade das misturas.

Tabela 3.6- Matriz do planejamento experimental para formulação do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade.

| Experiência | Ácido carboxílico %(p/p) | Amina %(p/p) | Isopropanol %(p/p) | Água destilada %(p/p) |
|--------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 11,00 | 3,00 | 0,00 | 86,00 |
| 2 | 13,50 | 3,00 | 3,50 | 80,00 |
| 3 | 11,00 | 3,00 | 6,00 | 80,00 |

Também para melhorar a estabilidade do lubrificante (iii), estudou-se o efeito do cumeno quando adicionado a esta formulação de lubrificante. Para a realização deste estudo foram preparadas 3 misturas com base na composição em silicone da mistura 2 e seu duplicado, mistura 7, apresentadas na Tabela 3.4, uma vez que foram as que apresentaram uma menor estabilidade com o tempo. Na sua preparação a adição do cumeno foi inversamente proporcional à adição de glicerol para que a composição total das matérias-primas nas misturas

fosse de 20% em peso. Foi adicionado a composição em peso de 1%, 3% e 6% de cumeno às misturas.

A Tabela 3.7 apresenta a matriz do planeamento experimental para formular misturas do lubrificante (iii) para estudo da sua estabilidade.

Tabela 3.7- Matriz do planeamento experimental para formulação do lubrificante (iii) para estudo da estabilidade.

| Experiência | Silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Cumeno %(p/p) | Água destilada %(p/p) |
|-------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| 1 | 3 | 16 | 1 | 80 |
| 2 | 3 | 14 | 3 | 80 |
| 3 | 3 | 11 | 6 | 80 |

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para todas as misturas dos 4 lubrificantes formulados foi determinada a sua estabilidade, a viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito. Os métodos analíticos utilizados são descritos de seguida. Procedeu-se ainda à medição do ângulo de contacto das misturas do lubrificante (iii) e (iv).

3.3.1 Viscosidade

A determinação da viscosidade das diferentes misturas foi realizada com um viscosímetro do tipo *Brookfield*, modelo *Haake 6 plus Rotational Viscometer (Thermo Scientific, Alemanha)*, na Mistolin S.A. Este tipo de viscosímetro é constituído por um elemento rotante (haste) de forma cilíndrica que é inserido num tubo encamisado que contém a amostra e a mantém à temperatura pretendida. A viscosidade das misturas foi medida a 25°C.

O viscosímetro mede a resistência da amostra a uma velocidade predefinida, ou seja, o viscosímetro mede o torque (T) que resulta da tensão oriunda da deformação do fluido quando aplicada uma determinada velocidade de rotação (Ω) à haste e posteriormente converte-a em valores de viscosidade através da equação apresentada na Figura 3.2. Na medição desta propriedade é necessário escolher a haste adequada, pelo facto de que para uma determinada

gama de viscosidades existe uma haste específica. O valor de viscosidade obtido pelo aparelho é fidedigno quando a leitura apresenta uma exatidão superior a 50%.

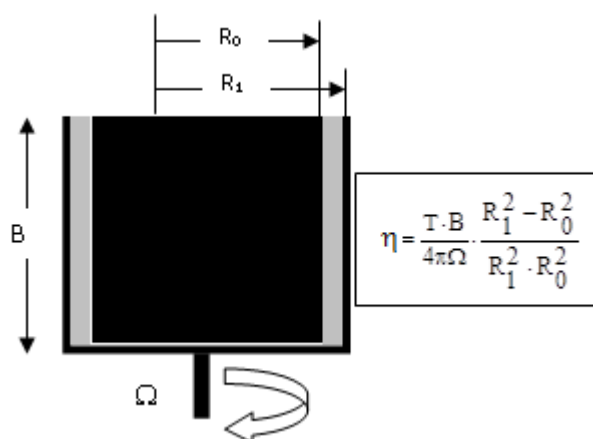


Figura 3.2- Representação esquemática do viscosímetro rotativo com haste cilíndrica.

3.3.2 Densidade

A densidade foi medida através de um picnómetro de vidro, com 50 ml de capacidade. A metodologia consistiu em pesar o picnómetro vazio e cheio com a mistura a analisar. As pesagens foram efetuadas numa balança analítica modelo AB204 (*Mettler Toledo*, Suíça).

É necessário que o picnómetro esteja bem limpo e no seu enchimento evitar a formação de bolhas de ar para que não existam espaços vazios no seu interior. Por outro lado, após a colocação da tampa do picnómetro, deverá ser visível a amostra de lubrificante no orifício, para garantir que o volume inserido seja igual ao volume do picnómetro.

A densidade de cada mistura foi determinada pela equação (3.2):

$$\rho = \frac{m(\text{picnómetro com amostra}) - m(\text{picnómetro vazio})(g)}{\text{Volume picnómetro (ml)}} \quad (3.2)$$

3.3.3 pH

A determinação do pH foi efetuada através de um aparelho de medição de pH, modelo Inolab 720 (WTW, Alemanha) mediante a introdução do eléctrodo na mistura que se encontrava dentro

de frascos de plástico. O aparelho de pH antes de cada utilização foi calibrado de acordo com o procedimento descrito no seu manual e utilizando as soluções tampão de pH 7,000 e 4,005.

3.3.4 CQO

Neste trabalho experimental a CQO foi determinada através de digestão fechada uma vez que é mais económico e gera menos resíduos que o método de determinação em digestão aberta (APHA, et al., 1999). O método de deteção utilizado foi o método colorimétrico. Este método de deteção baseia-se na diferença de absorção entre o ião dicromato e o ião crómio. A radiação com um comprimento de onda de 600 nm, é fortemente absorvida pelo ião Cr^{3+} enquanto a absorção do dicromato é praticamente nula. O procedimento foi adaptado de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, secção 5220 D (APHA, et al., 1999). O oxidante utilizado foi o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que na oxidação da matéria orgânica é reduzido a ião crómio (Cr^{3+}).

Visto estar descrito que nesta metodologia as amostras deverão conter um valor de CQO entre 100 O_2/L e 1000 $\text{mg O}_2/\text{L}$ e caso esta gama de valores seja ultrapassada dever-se-á efetuar diluições, procedeu-se à diluição das misturas dos lubrificantes antes da sua quantificação. As misturas lubrificantes à base de sabão, lubrificante (i), foram diluídas com um fator de 1:200, as do lubrificante (ii) com um fator de 1:500, as do lubrificante (iii) com um fator de 1:500 e as do lubrificante (iv) com um fator de 1:2500. No caso das misturas para o estudo da estabilidade do lubrificante (ii) a diluição efetuada foi de 1:500 e para as misturas do estudo da estabilidade do lubrificante (iii) de 1:400. A análise de cada mistura foi efetuada em duplicado. Através de soluções padrão foi determinada uma curva de calibração (Anexo 7.1) que sendo efetuada nas mesmas condições das amostras e brancos permitiu calcular a concentração de matéria orgânica, expressa em mg CQO/L de cada mistura dos lubrificantes.

3.3.5 Azoto total

A determinação da concentração de azoto total (NT) foi feita em todas as misturas dos lubrificantes que na sua composição continham azoto, isto é, nas misturas do lubrificante (i) e (ii). Foram feitas diluições para que a concentração de azoto presente nas soluções a analisar não fosse superior a 50 mg/L .

A concentração em NT foi determinada por quimioluminescência com combustão oxidativa através de um analisador de carbono orgânico total modelo *Total N Measuring Unit TNM-1* (Shimadzu, Japão), acoplado a um amostrador automático modelo *ASI-V* (Shimadzu, Japão).

Depois de entrar no aparelho, o azoto total é oxidado a monóxido de azoto no tubo de combustão a uma temperatura de 720 °C. O gás de transporte, ar sintético 5.0 *UN 1956* (Linde, Alemanha), após passar pela câmara de combustão, é arrefecido e desumidificado. É necessário referir que o azoto molecular do gás de transporte não entra em decomposição nas condições da câmara de combustão tal como o NT (Shimadzu, 2003). De seguida, o gás entra num analisador de gás e o NO é detetado por quimioluminescência. O sinal de deteção do analisador de gás gera um pico cuja área é medida pelo *software* e que permite a medição da concentração de azoto total na amostra através de uma curva de calibração previamente definida a partir de padrões de nitrato de potássio (Shimadzu, 2003).

3.3.6 Estabilidade das formulações

A estabilidade das misturas lubrificantes foi seguida através da observação, ao longo do tempo, da alteração do aspeto de 10 mL das misturas em frascos de vidro. Foram adquiridas imagens fotográficas das misturas durante o período de duração do estágio.

A estabilidade foi ainda estudada através da análise do potencial zeta das partículas de cada mistura. Esta análise foi efetuada no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos (CENTI), em Famalicão, por DLS *Zetasizer Nano ZS90* (Malvern, Reino Unido) que usa a técnica de dispersão de luz dinâmica para medir *size* e *potencial zeta* das partículas nas misturas. O *potencial zeta* consiste numa medida da magnitude de repulsão ou atracção electrostática ou das cargas entre partículas (Malvern, 2017). Esta medida oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões (Malvern, 2017).

3.3.7 Coeficiente de Atrito

O coeficiente de atrito das diferentes misturas de lubrificantes foi determinado através de uma montagem efetuada para o efeito (Figura 3.3) que consistiu num transportador de garrafas com cerca de 1,5 m de comprimento, fornecido pela Mistolin, S.A e por um dinamómetro (modelo *Spring Balance, Pasco, U.S.A*) gentilmente cedido pelo Departamento de Física e Matemática do ISEC. O dinamómetro foi instalado nas guias do transportador através de um suporte construído pela empresa Armateca (Moita, Cantanhede).

O dinamómetro foi calibrado como descrito no Anexo 7.3 e acoplado a dois tipos de garrafas, cheias com água, como ilustrado na Figura 3.3. Foram preparadas soluções lubrificantes diluídas a partir das misturas concentradas dos lubrificantes (i) e (ii). As misturas dos lubrificantes (iii) e (iv) foram aplicadas sem diluição na passadeira transportadora.

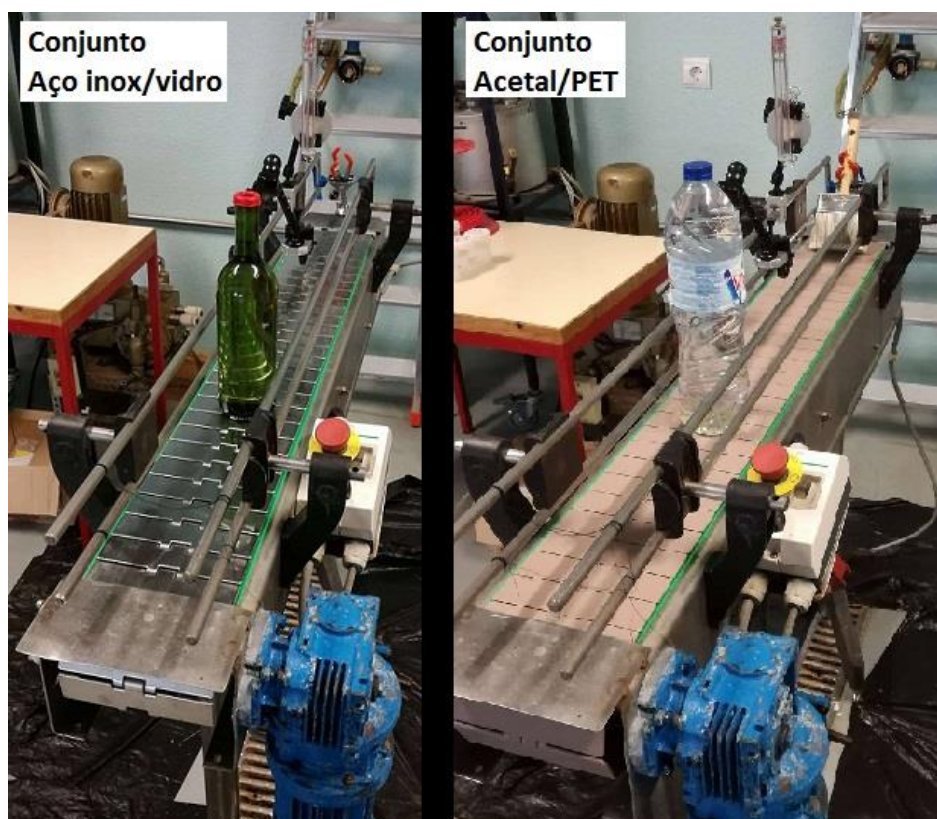


Figura 3.3 - Equipamento utilizado e tipos de conjunto passadeira/garrafa utilizados para medição do coeficiente de atrito.

As soluções foram colocadas na passadeira com o auxílio de uma bomba (modelo *Miniplus Evolution*, marca *Gilson*, França) calibrada como descrito no Anexo 7.2. As passadeiras utilizadas eram de aço inox, modelo *Flite Top* (*Regina*, Itália) e de acetal, modelo *820SH600* (*Rexnord*, Itália) tracionadas por um motor de modelo *B1012* (*ABB Motors*, Reino Unido).

Todas as condições utilizadas na determinação do coeficiente de atrito das várias misturas lubrificantes são descritas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8- Condições usadas para determinação do coeficiente de atrito das misturas lubrificantes.

| Lubrificante | Modo de aplicação | Diluição %(p/p) | Conjunto passadeira/garrafa | Peso da garrafa (kg) | Caudal de lubrificação (ml/min) | Velocidade da passadeira (m/s) | Tempo de lubrificação (min) |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Sabão | | | | | | | |
| Ácido carboxílico e amina | Chuveiro | 0,4 | Aço inox/vidro | 1,1180 | 50 | 0,14 | 9 |
| Silicone e glicerol | Escova | 100 | acetal/PET | 1,5359 | 1,1 | | |

3.3.8 Ângulos de contacto

Para a medição do ângulo de contacto utilizou-se a técnica de tensiometria ótica, utilizando o Tensiómetro ótico (modelo *Attention Theta*, *Biolin Scientific*, Suécia) do CENTI. A técnica utilizada consistiu essencialmente em colocar uma gota numa superfície sólida, registar a imagem da gota na superfície e posteriormente proceder ao tratamento de imagem.

O Tensiómetro *Attention Theta* é um aparelho baseado em vídeo compacto e controlado por computador. Este instrumento é constituído numa das extremidades por uma estrutura onde está instalada uma fonte de luz LED, o suporte para uma seringa automática ou micropipeta, e na outra extremidade uma câmara digital de alta resolução com ajuste de foco através do movimento linear da mesma, acoplada a um computador. Entre estas estruturas encontra-se o suporte com regulação de altura, inclinação e movimento horizontal para colocar a amostra a analisar. A aquisição de imagem feita pela câmara passa para o *software OneAttention* instalado no computador e posteriormente procede-se à análise das imagens. O *software* utiliza como método de referência a equação de *Young-Laplace* e pode ajustar todo o perfil de queda (*Biolin Scientific*, 2017).

Para a medição das misturas de lubrificantes, procedeu-se à calibração do aparelho que consistiu na fixação do *zoom* da câmara digital para uma esfera de volume conhecido, colocada no suporte, e posterior aquisição de imagens. Na medição das amostras do lubrificante (iii) e (iv), foi colocado um elo de uma passadeira de acetal em cima do suporte, devidamente nivelado. Pipetou-se 6 μL de amostra sobre o material e simultaneamente procedeu-se à gravação de

imagens como demonstrado na Figura 3.4 (b). Repetiu-se este o procedimento três vezes para cada amostra e calculou-se a média dos valores obtidos. No *software*, definiu-se uma linha de base manual entre os dois pontos resultantes da interseção da linha da gota com a superfície e o *software* correu as sucessivas imagens calculando o ângulo de contacto a cada segundo desde a injeção do volume da amostra até terminar a filmagem. No entanto, para o cálculo do ângulo de contacto estático, o valor assumido para efeitos de tratamento de dados foi recolhido logo após 5 segundos do primeiro contacto da gota com a superfície. Todos os valores do ângulo de contacto das restantes amostras foram lidos neste instante.

Os ângulos de contacto das amostras do lubrificante (i) e (ii) não foram medidos uma vez que, os elos da passadeira de aço inox não tinham uma superfície regular, não sendo fiáveis os valores obtidos. Na Figura 3.4 apresenta a ilustração do tensiómetro ótico *Attention Theta* e uma imagem obtida por este.

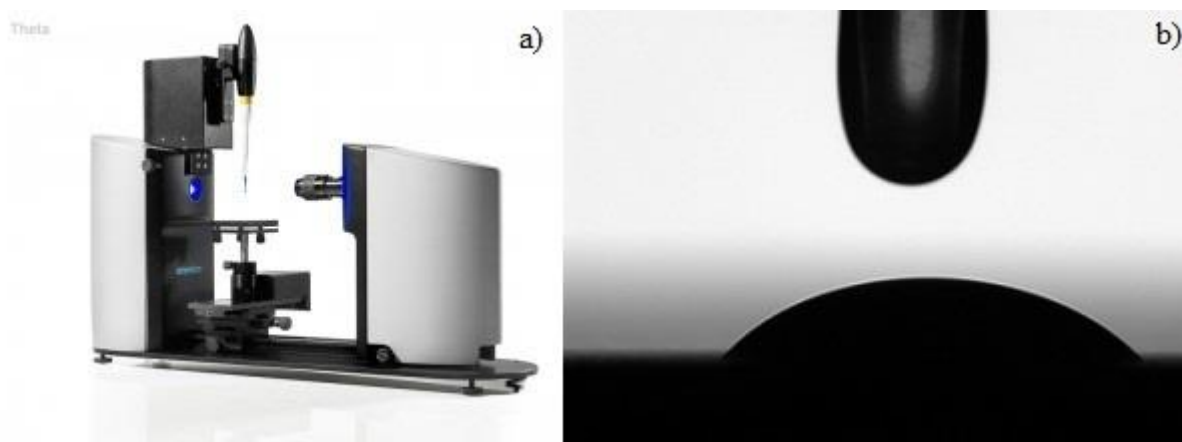


Figura 3.4 - a) Tensiómetro ótico *Attention Theta*; b) Aquisição de imagem pelo Tensiómetro *Attention Theta*..

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho, realizado e descrito neste relatório, pretendeu dar resposta ao desafio lançado pela empresa Mistolin S.A, tendo como principal objetivo o estudo e desenvolvimento de formulações de lubrificantes para os diferentes tipos de conjuntos passadeira/garrafa existentes nas indústrias alimentar e de bebidas. Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos.

As experiências efetuadas incidiram no estudo:

- (i) das propriedades físico-químicas, nomeadamente viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total, coeficiente de atrito, de misturas, com diferentes proporções das matérias-primas, de 4 formulações de lubrificantes;
- (ii) da estabilidade das 4 formulações de lubrificantes;
- (iii) da otimização da composição das 4 formulações de lubrificantes através de um desenho experimental.

4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FORMULAÇÕES DE LUBRIFICANTES

Inicialmente, foram definidas 4 formulações de lubrificantes: (i) oleato de potássio, monotetanolamina, quelante MGDA, água; (ii) ácido carboxílico, amina, água; (iii) e (iv) silicone, glicerol, água, como indicado na Tabela 3.1. Estas formulações foram definidas tendo em conta a sua utilização para diferentes conjuntos de passadeira/garrafa. O lubrificante (i) e (ii) para serem utilizados no par aço inoxidável/vidro, embora o lubrificante (ii) possa também ser utilizado em conjuntos de acetal/PET. Os lubrificantes (iii) e (iv) adequam-se à lubrificação de conjuntos passadeira/garrafa em acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão.

A composição do lubrificante (i) foi definida tendo em conta que se pretendia ter um lubrificante à base de sabão e por isso a utilização do oleato de potássio. Este tipo de lubrificante permite a formação de alguma espuma quando aplicado na passadeira do transportador e por isso pode também ser utilizado para a sua limpeza. A monoetanolamina foi adicionada para que o pH fosse alcalino e numa tentativa de conferir à estrutura química do sabão, átomos de azoto para aumentar a interação química do lubrificante com a superfície do transportador, melhorando assim o seu desempenho. O sequestrante MGDA foi adicionado para evitar a precipitação de iões metálicos, caso o lubrificante fosse diluído com águas duras.

Uma vez que estas matérias-primas são totalmente solúveis em água verificou-se que a velocidade do homogeneizador de 2 rpm, durante 7 minutos, foi adequada para a homogeneização das várias misturas do lubrificante (i).

Na formulação do lubrificante (ii) pretendeu-se juntar dois compostos com grupos funcionais diferentes numa tentativa de aumentar a sua interação com a superfície do transportador. Assim, este lubrificante foi composto por um ácido carboxílico e uma amina.

Verificou-se que a amina utilizada é muito pouco solúvel em água para além que, tanto a amina como o ácido carboxílico, são muito viscosos. Assim, as condições de homogeneização definidas para o lubrificante (i) não foram as adequadas para este lubrificante. As misturas deste lubrificante foram homogeneizadas durante 30 minutos e com uma velocidade do homogeneizador de 4 rpm. No entanto, para a mistura 1 e 6 (Tabela 3.3) observou-se que ficaram homogêneas muito antes dos 30 minutos. Uma possível justificação para isso ter acontecido, prende-se com o facto da proporção mais elevada do ácido carboxílico relativamente à amina ter proporcionado a neutralização da amina, tornando-a assim mais solúvel (Magalhães et al., 2001).

Na formulação dos lubrificantes (iii) e (iv) foram utilizados o silicone e o glicerol, uma vez que são duas substâncias com excelentes propriedades lubrificantes. Na homogeneização das misturas destes dois lubrificantes verificou-se que um tempo de homogeneização de 7 minutos e uma velocidade do homogeneizador de 2 rpm foram suficientes.

Como já referido, foram efetuadas várias misturas para cada um dos 4 lubrificantes de acordo com um desenho experimental, formulado com o objetivo de otimizar a sua composição. As várias misturas foram preparadas por pesagem das diferentes matérias-primas. Contudo, devido à textura e viscosidade de alguns dos compostos utilizados foi difícil conseguir pesar a sua massa exata como indicado na Tabela 3.2 a Tabela 3.5. Desta forma, a composição real das várias misturas das 4 formulações de lubrificantes é indicada na Tabela 4.1 a Tabela 4.4. Nessas tabelas são também apresentados os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas analisadas, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito.

Tabela 4.1-Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (i).

| Experiência | Oleato de potássio (%(p/p)) | Monooctanolamina (%(p/p)) | MGDA (%(p/p)) | Água destilada (%(p/p)) | Viscosidade aparente (25°C) Cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coefficiente de atrito |
|-------------|--------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------|----------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | 11,603 | 7,083 | 1,918 | 79,396 | 9,20 | 0,995 | 12,48 | 197,476 | 24,020 | 0,138 |
| 2 | 10,106 | 5,051 | 5,120 | 79,723 | 180,00 | 1,022 | 12,38 | 183,369 | 18,170 | 0,132 |
| 3 | 17,890 | 1,001 | 1,580 | 79,529 | 720,00 | 0,995 | 11,65 | 178,667 | 3,692 | 0,122 |

Tabela 4.1-Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (i).

| Experiência | Oleato de potássio (%(p/p)) | Monoetanolamina (%(p/p)) | MGDA (%(p/p)) | Água destilada (%(p/p)) | Viscosidade aparente (25°C) Cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------|----------------------------|--------------|--------------------------|
| 4 | 12,976 | 4,253 | 2,850 | 79,921 | 60,40 | 0,998 | 12,35 | 173,965 | 13,475 | 0,122 |
| 5 | 13,043 | 4,306 | 2,782 | 79,869 | 54,60 | 0,999 | 12,39 | 181,018 | 13,985 | 0,122 |
| 6 | 13,938 | 2,203 | 3,912 | 79,947 | 1480,00 | 1,021 | 12,13 | 170,942 | 7,615 | 0,125 |
| 7 | 9,022 | 7,123 | 3,967 | 79,887 | 15,50 | 0,997 | 12,54 | 174,972 | 21,995 | 0,132 |
| 8 | 16,989 | 0,120 | 2,943 | 79,948 | 5120,00 | 0,999 | 11,01 | 172,285 | 1,128 | 0,122 |
| 9 | 9,033 | 9,988 | 1,036 | 79,943 | 3,90 | 0,991 | 12,55 | 203,521 | 30,305 | 0,125 |
| 10 | 14,882 | 0,129 | 5,090 | 79,900 | 26260,0 | 1,021 | 11,27 | 153,477 | 1,639 | 0,118 |
| 11 | 7,007 | 9,990 | 3,137 | 79,866 | 5,10 | 0,996 | 12,57 | 182,026 | 33,415 | 0,132 |
| 12 | 10,040 | 5,083 | 5,076 | 79,801 | 174,40 | 1,022 | 12,43 | 176,652 | 17,820 | 0,132 |
| 13 | 5,019 | 10,006 | 5,012 | 79,962 | 5,80 | 0,998 | 12,57 | 185,049 | 31,785 | 0,141 |
| 14 | 5,016 | 9,990 | 5,226 | 79,767 | 5,90 | 1,000 | 12,57 | 191,430 | 30,760 | 0,138 |
| 15 | 17,052 | 0,143 | 2,950 | 79,854 | 5490,00 | 1,019 | 11,03 | 169,598 | 1,204 | 0,122 |
| 16 | 9,227 | 9,976 | 1,115 | 79,682 | 4,00 | 0,991 | 12,52 | 194,117 | 32,560 | 0,128 |
| 17 | 15,485 | 2,644 | 1,903 | 79,968 | 122,50 | 1,017 | 12,08 | 181,354 | 9,170 | 0,122 |
| 18 | 12,980 | 4,289 | 2,887 | 79,843 | 60,20 | 0,999 | 12,31 | 178,331 | 14,410 | 0,125 |
| 19 | 18,064 | 1,047 | 1,014 | 79,875 | 740,00 | 0,994 | 11,64 | 179,675 | 3,538 | 0,122 |

Através dos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.1 é possível verificar, em relação à viscosidade, que para pequenas variações dos compostos nas misturas houve grandes variações de viscosidade e até mesmo mudanças no comportamento reológico. Em lubrificantes de transportadores de garrafas, como referido anteriormente, a viscosidade não deve exceder os 100 centipoises (Tabela 2.2), o que se verificou apenas em algumas misturas. Pelos resultados obtidos, verifica-se que composições em peso de oleato de potássios superiores a 15% parecem dar origem a misturas com viscosidades muito elevadas, fazendo com que a sua utilização como lubrificantes seja pouco viável. Uma das formas de ultrapassar este problema seria a adição de modificadores de viscosidade e assim tornar possível, composições em peso de oleato de potássio em lubrificantes à base de sabão superiores a 16%.

Relativamente ao pH os valores obtidos estão dentro do esperado, comparativamente a produtos idênticos presentes no mercado (Tabela 2.2). Não se verificaram grandes variações no pH com a variação das composições das misturas.

Os valores obtidos de CQO e de azoto total encontram-se em valores aceitáveis. Verificam-se valores de CQO menores, comparativamente a lubrificantes existentes no mercado. Os valores de concentração de azoto devem-se exclusivamente à presença da monoetanolamina nestas misturas, uma vez que é o único composto que apresenta na sua estrutura molecular, azoto. Para que a concentração de azoto seja menor ou igual à concentração de lubrificantes existentes no mercado a composição em peso de monoetanolamina não pode exceder os 5,03%.

Normalmente, o coeficiente de atrito de lubrificantes à base de sabão é considerado muito bom para valores de 0,1 e inaceitáveis para valores superiores a 0,14 (Schober, et al., 1998). Verifica-se que nas misturas formuladas o coeficiente de atrito tem uma ligeira variação, contudo, os valores são todos satisfatórios. Para composições em peso de oleato de potássio superiores a 14% o coeficiente de atrito apresentou valores muito satisfatórios, na ordem dos 0,12. Pode-se considerar que, valores de coeficiente de atrito de 0,12 é um bom indicativo de que os lubrificantes apresentam um bom desempenho. Contudo, é de referir que o dinamómetro utilizado é muito pouco sensível, fazendo com que os valores deste parâmetro venham afetados de um erro considerável. Para além disso, O erro de leitura no dinamómetro, a elevada oscilação devido a possíveis irregularidades da passadeira e o modo de aplicação do lubrificante são também fatores que fazem com que o erro associado a este parâmetro seja elevado. Contudo, pode-se concluir que algumas das misturas formuladas para este lubrificante, apresentam boas características para competir com lubrificantes comerciais e a um custo mais reduzido.

A Tabela 4.2 apresenta a composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii).

Tabela 4.2-Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii).

| Experiência | Ácido carboxílico % (p/p) | Amina % (p/p) | Água destilada % (p/p) | Viscosidade aparente (25°C) cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coefficiente de atrito |
|-------------|---------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------|----------------|-------|-------------------------|-----------|------------------------|
| 1 | 17,107 | 2,973 | 79,920 | 65,00 | 1,002 | 4,05 | 493,689 | 3,178 | 0,161 |
| 2 | 3,177 | 17,048 | 79,775 | 81,60 | 0,968 | 10,37 | 458,423 | 16,008 | 0,135 |
| 3 | 9,999 | 9,989 | 80,012 | 3868,40 | 0,964 | 9,34 | 446,667 | 8,524 | 0,138 |
| 4 | 13,603 | 6,507 | 79,890 | 7880,00 | 0,975 | 8,80 | 434,912 | 7,156 | 0,148 |
| 5 | 6,615 | 13,490 | 79,894 | 2777,30 | 0,945 | 9,76 | 452,545 | 12,784 | 0,138 |
| 6 | 17,006 | 3,008 | 79,986 | 69,40 | 1,004 | 4,11 | 427,355 | 3,391 | 0,161 |

Tabela 4.2-Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii).

| Experiência | Ácido carboxílico % (p/p) | Amina % (p/p) | Água destilada % (p/p) | Viscosidade aparente (25°C) cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito |
|-------------|---------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------|----------------|-------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| 7 | 3,142 | 17,004 | 79,854 | 73,10 | 0,957 | 10,39 | 437,431 | 15,396 | 0,135 |
| 8 | 10,137 | 10,007 | 79,856 | 4354,40 | 0,973 | 9,29 | 430,714 | 10,796 | 0,138 |

Como se pode observar pela Tabela 4.2 os valores de viscosidade das misturas 1 e 2, bem como dos seus duplicados, foram as que apresentaram valores de viscosidade dentro do limite considerado aceitável (Tabela 2.2). Relativamente ao pH, verificou-se que as misturas 1 e 6 apresentaram um pH muito baixo, isto deve-se ao facto de a composição em peso de ácido carboxílico ser elevada comparativamente à de amina. Desta forma, o ácido foi suficiente para neutralizar a amina formulando duas misturas de aparente baixa viscosidade. A mistura 4 também tem pH mais baixo, no entanto não tão baixo como as misturas 1 e 6. O espectável era formular misturas com valores de pH entre os 6 e 7, o que não se verificou. Para valores de pH superiores a 7, as misturas tinham aparência de líquidos muito viscosos.

Os valores de CQO são elevados comparativamente a lubrificantes existentes no mercado (Tabela 2.2). O azoto total variou proporcionalmente com a composição de amina, uma vez que dos compostos presentes na mistura só a amina é que tem na sua estrutura molecular, azoto.

Relativamente ao coeficiente de atrito, as misturas apresentaram coeficientes de atrito elevados na generalidade. Verifica-se que as misturas que apresentaram pH mais baixo, foram as misturas que apresentaram coeficientes de atrito mais elevados.

Para o lubrificante (i) e lubrificante (ii) não foram medidos os ângulos de contacto uma vez que os elos da passadeira de aço inox se encontravam riscados e a incoerência dos valores era elevada.

A Tabela 4.3 apresenta a composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iii).

Tabela 4.3- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iii).

| Experiência | Emulsão silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Água destilada %(p/p) | Viscosidade aparente (25°C) cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito | Ângulo de contato |
|-------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | 10,015 | 10,029 | 79,955 | 2,70 | 1,020 | 5,72 | 150,262 | 0,000 | 0,101 | 56,20 |
| 2 | 3,004 | 17,029 | 79,968 | 2,80 | 1,019 | 4,65 | 202,322 | 0,000 | 0,103 | 64,40 |
| 3 | 6,502 | 13,534 | 79,963 | 3,00 | 1,007 | 5,33 | 165,376 | 0,000 | 0,113 | 61,30 |
| 4 | 8,253 | 11,854 | 79,893 | 3,20 | 1,005 | 5,30 | 156,980 | 0,000 | 0,105 | 62,20 |
| 5 | 4,754 | 15,269 | 79,977 | 3,00 | 1,034 | 4,05 | 183,010 | 0,000 | 0,115 | 67,90 |
| 6 | 10,043 | 10,095 | 79,862 | 2,90 | 0,999 | 5,11 | 152,781 | 0,000 | 0,098 | 60,20 |
| 7 | 3,015 | 17,010 | 79,975 | 3,00 | 1,018 | 4,94 | 196,444 | 0,000 | 0,101 | 71,40 |
| 8 | 7,027 | 13,475 | 79,497 | 2,90 | 1,029 | 4,81 | 153,621 | 0,000 | 0,101 | 60,20 |

Para as misturas do lubrificante (iii) analisadas os valores da viscosidade são satisfatórios. As misturas formuladas apresentaram viscosidades muito próximas da viscosidade da água e ao mesmo tempo com boas características de lubrificação. Os valores de pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas estão aceitáveis comparativamente a valores encontrados em lubrificantes semelhantes, presentes no mercado (Tabela 2.2). Em relação ao ângulo de contacto verifica-se que este diminui com a proximidade da composição em peso de silicone à de glicerol na mistura.

A Tabela 4.4 apresenta a composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de trito das misturas do lubrificante (iii).

Tabela 4.4- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iv).

| Experiência | Emulsão silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Água destilada %(p/p) | Viscosidade aparente (25°C) | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito | Ângulo de contato |
|-------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | 29,987 | 50,017 | 19,996 | 10,30 | 1,122 | 5,64 | 797,493 | 0,000 | 0,093 | 53,80 |

Tabela 4.4- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (iv).

| Experiência | Emulsão silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Água destilada %(p/p) | Viscosidade aparente (25°C) | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito | Ângulo de contato |
|-------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------------|-------------------|
| 2 | 3,002 | 76,999 | 19,999 | 33,95 | 1,171 | 5,26 | 973,825 | 0,000 | 0,098 | 73,90 |
| 3 | 16,639 | 63,382 | 19,978 | 17,37 | 1,135 | 5,69 | 847,874 | 0,000 | 0,098 | 69,60 |
| 4 | 23,118 | 56,369 | 20,513 | 12,13 | 1,138 | 5,77 | 755,509 | 0,000 | 0,103 | 61,70 |
| 5 | 9,851 | 70,168 | 19,981 | 21,32 | 1,177 | 5,75 | 898,254 | 0,000 | 0,101 | 59,10 |
| 6 | 29,952 | 49,936 | 20,111 | 9,51 | 1,096 | 5,57 | 726,121 | 0,000 | 0,096 | 54,30 |
| 7 | 3,095 | 76,916 | 19,988 | 36,28 | 1,173 | 5,24 | 1049,396 | 0,000 | 0,101 | 70,60 |
| 8 | 16,488 | 63,496 | 20,016 | 17,88 | 1,158 | 5,79 | 889,857 | 0,000 | 0,096 | 53,10 |

Como se pode observar pela Tabela 4.4, os valores de viscosidade das misturas do lubrificante (iv) são satisfatórios. Conseguiu-se também formular misturas com propriedades lubrificantes e viscosidades muito próximas da viscosidade da água. Os valores de pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas estão aceitáveis comparativamente a valores encontrados em lubrificantes semelhantes, presentes no mercado (Tabela 2.2).

Esperava-se, como aconteceu para as misturas do lubrificante (iii), que as misturas deste lubrificante apresentassem uma cor leitosa devido à aparência do silicone. No entanto, isso não foi observado nas misturas 1 e 6 (Figura 4.6). Estas misturas apresentaram uma tonalidade cristalina, muito idêntica à da água. Comparando o aspeto de todas as outras misturas do lubrificante (iv), verificou-se que à medida que a composição em peso de silicone se aproximava de 30% e glicerol de 50%, a tonalidade destas começava a tender para uma tonalidade cristalina. Desta forma, as misturas 1 e 6 apresentaram composições que permitiram formular misturas estáveis, para além dos valores do coeficiente de atrito medidos serem mais baixos que os valores descritos na bibliografia (Tabela 2.2). Em relação ao ângulo de contacto verifica-se que as misturas 1 e 6 apresentam, o menor ângulo de contacto, 53,80° e 54,30°, respetivamente.

Estas duas misturas tornam-se assim, misturas promissoras que podem perfeitamente competir com outros lubrificantes destinados à mesma finalidade.

4.2 ESTABILIDADE DAS MISTURAS

A estabilidade das misturas dos lubrificantes foi seguida, durante 81 dias, através da observação à vista desarmada, da alteração do aspeto de 10 mL das misturas em frascos de vidro. Foram adquiridas imagens fotográficas das misturas durante esse período de tempo. As imagens recolhidas encontram-se nas Figura 4.1, 4.2, 4.4 e 4.6.

A Figura 4.1 mostra o aspeto das misturas do lubrificante (i), à base de sabão, no dia em que foram preparadas e após 81 dias da sua preparação.



Figura 4.1 - Aspeto visual das misturas do lubrificante (i) ao longo do tempo.

Pela figura pode-se constatar que após 81 dias da preparação das misturas do lubrificante (i) não houve qualquer tipo de alteração. Não se observou separação de fases nem alteração da cor, permaneceram com um aspeto transparente.

Na Figura 4.2 pode-se observar o aspeto das misturas do lubrificante (ii) no 1º, 4º, 11º, 43º e 81º dias de análise.



Figura 4.2-Aspecto visual das misturas do lubrificante (ii) ao longo do tempo.

Verifica-se que, para as misturas 2, 3, 5, 7 e 8, quatro dias após a sua preparação se iniciou a separação de fases. Após 43 dias da sua preparação as fases estavam completamente separadas. Pensa-se que esta instabilidade se deve à pouca solubilidade da amina utilizada em água, sendo estas misturas uma emulsão muito pouco estável.

No caso das misturas 1, 4 e 6 não houve qualquer alteração, apresentando-se durante 81 dias completamente estáveis. A mistura 4 manteve-se homogênea, muito viscosa, com aspeto pastoso e uma cor amarelada, enquanto que as misturas 1 e 6 permaneceram homogêneas, pouco viscosas mas também com uma cor amarelada. Como já referido, pensa-se que nas misturas 1 e 6 a amina foi neutralizada pelo ácido carboxílico e por isso apresentaram um aspeto menos viscoso e maior estabilidade. Verificou-se, no entanto, que estas duas misturas em recipientes de plástico, onde foram mantidas durante toda a experiência para determinação das propriedades físico-químicas, oxidaram. As misturas passaram de amarelo claro para alaranjado, o que em termos de aceitação comercial é um aspeto negativo.

Para tentar entender em que medida a neutralização da amina influenciava as propriedades deste lubrificante, foi realizado um outro estudo sobre a estabilidade e variação da viscosidade deste lubrificante. Para isso, foram preparadas 3 misturas diferentes com a composição indicada na Tabela 3.6. Nestas experiências a amina foi previamente neutralizada com o ácido carboxílico para uma gama de pH entre 5 e 7 de modo a verificar qual a sua influência na estabilidade das misturas. Por outro lado, foi adicionado também isopropanol (IPA) para verificar se este composto reduzia a viscosidade das misturas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5 e Figura 4.3.

Tabela 4.5- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade.

| Experiência | Ácido carboxílico %(p/p) | Amina %(p/p) | Isopropanol %(p/p) | Ácido acético %(p/p) | Água destilada %(p/p) | Viscosidade aparente (25°C) cp | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito |
|-------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------------|
| 1 | 10,996 | 3,039 | 0,000 | 0,000 | 85,966 | 46,91 | 0,979 | 7,48 | 306,442 | 2,008 | 0,145 |
| 2 | 13,505 | 2,997 | 3,516 | 0,000 | 79,982 | 8,74 | 0,996 | 5,70 | 455,064 | 2,077 | 0,148 |
| 3 | 11,019 | 3,017 | 5,994 | 0,000 | 79,970 | 7,37 | 0,971 | 7,63 | 456,744 | 2,025 | 0,148 |

Verificou-se que nestas misturas, após a neutralização, a amina dissolve-se muito facilmente em água sendo facilmente homogeneizadas e tornando as misturas menos viscosas. Apesar de se ter utilizado as condições de homogeneização definidas para o lubrificante (ii), observou-se que se poderia ter utilizado as condições do lubrificante (i).



Figura 4.3- Aspeto visual das misturas do lubrificante (ii) ao longo do tempo, após neutralização da amina e adição de isopropanol.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.5 e Figura 4.3 observa-se que a adição do isopropanol permite diminuir a viscosidade como se pretendia. Contudo, durante a preparação das misturas

verificou-se que a amina em contacto com o isopropanol (mistura 2 e 3) dissolvia-se criando uma solução homogénea, no entanto, logo após a adição da água, observou-se novamente a separação de fases. Posteriormente, adicionou-se o ácido carboxílico que numa composição suficiente para neutralizar a amina tornava a homogeneizar a mistura e a torná-la estável. Assim, concluiu-se que na preparação de misturas estáveis do lubrificante (ii) será necessário começar por neutralizar a amina e só depois misturar as restantes matérias-primas.

Relativamente aos parâmetros físico-químicos medidos observou-se que ao conseguir formular misturas estáveis os valores da viscosidade baixaram muito e o pH das misturas tendeu para os valores comumente encontrados na bibliografia (Tabela 2.2). Ao nível do coeficiente de atrito os valores não são aceitáveis, são todos superiores a 0,14. No entanto, tendo todos os outros parâmetros dentro do que habitualmente é encontrado no mercado e na bibliografia era esperado que os valores do coeficiente de atrito fossem aceitáveis. Este facto pode explicar-se pela ausência de um modificador de tensão superficial para que o lubrificante tivesse um melhor espalhamento sobre a superfície a lubrificar.

A Figura 4.4 mostra o aspeto das misturas do lubrificante (iii) no 1º, 19º, 43º, 54º e 81º dias de análise.



Figura 4.4-Aspeto visual das misturas do lubrificante (iii) ao longo do tempo.

Observa-se que após 19 dias da sua preparação se iniciou a separação de fases nas misturas 2, 5 e 7. Ao 43º dia iniciou-se a separação de fases nas misturas 3, 4 e 8 e no 54º dia nas misturas 1 e 6. Passados 81 dias da análise foi bem visível a separação de fases nas 8 misturas, no entanto as que apresentaram maior separação foram as misturas 2 e 7. É de salientar que a estabilidade

das misturas melhorou para composições em peso de silicone próximas das composições em peso de glicerol.

Também para melhorar a estabilidade do lubrificante (iii), se estudou o efeito do cumeno quando adicionado a esta formulação de lubrificante. Para a realização deste estudo foram preparadas 3 misturas com base na composição em silicone na mistura 2 e seu duplicado, mistura 7, apresentadas na Tabela 3.4, uma vez que foram as que apresentaram uma menor estabilidade com o tempo, como referido. Na sua preparação a adição do cumeno foi inversamente proporcional à adição de glicerol para que a composição total das matérias-primas nas misturas fosse de 20% em peso, mantendo fixa a composição de silicone (Tabela 3.7). Foi adicionado a composição em peso de 1%, 3% e 6% de cumeno às misturas, de acordo com a Tabela 4.6. Nesta tabela são apresentados os resultados obtidos na análise das várias propriedades físico-químicas estudadas. Na preparação destas misturas não houve quaisquer problemas de homogeneização sendo utilizadas as mesmas condições das outras misturas do lubrificante (iii).

Tabela 4.6- Composição em peso, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito das misturas do lubrificante (ii) para estudo da estabilidade.

| Experiência | Emulsão silicone %(p/p) | Glicerol %(p/p) | Cumeno %(p/p) | Água destilada %(p/p) | Viscosidade aparente (25°C) | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coeficiente de atrito | Ângulos de contato |
|-------------|----------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------|------|----------------------------|--------------|--------------------------|--------------------|
| 1 | 3,026 | 15,994 | 1,005 | 79,974 | 1,99 | 1,015 | 5,97 | 247,840 | 0,000 | 0,122 | 65,40 |
| 2 | 2,993 | 13,966 | 3,033 | 80,009 | 1,51 | 1,034 | 6,12 | 238,436 | 0,000 | 0,115 | 58,40 |
| 3 | 3,018 | 11,015 | 6,011 | 79,955 | 1,79 | 1,009 | 6,34 | 206,192 | 0,000 | 0,120 | 57,90 |

Pela Tabela 4.6 é possível observar que a variação de cumeno não influenciou muito os parâmetros físico-químicos de uma forma geral. Também comparativamente com as misturas 2 e 7 presentes na Tabela 4.3 verificou-se que a adição de cumeno nas misturas não influenciou em nada os parâmetros físico-químicos, no entanto ainda houve agravamento do coeficiente de atrito. Para composições em peso de cumeno tão baixas não houve alterações significativas.

Na Figura 4.5 pode-se observar o aspeto das misturas preparadas para verificar a influência do cumeno na estabilidade do lubrificante (iii).



Figura 4.5- Aspecto visual das misturas do lubrificante (iii) ao longo do tempo, após adição de cumeno na formulação

Verifica-se que o cumeno não parece aumentar a estabilidade do lubrificante. Observa-se que ao fim de 19 dias as misturas 1, 2 e 3 iniciaram a separação de fases e passados 37 dias após a sua preparação já era bem visível essa separação. Desta forma, as 3 misturas tiveram um comportamento idêntico às anteriores, concluindo-se que as concentrações de cumeno testadas não influenciam quer as propriedades físico-químicas, quer a estabilidade do lubrificante (iii).

A Figura 4.6 mostra o aspecto das misturas do lubrificante (iv) ao longo do tempo.



Figura 4.6-Aspecto visual das misturas do lubrificante (iv) ao longo do tempo.

Pela análise feita ao longo do tempo das várias misturas preparadas do lubrificante (vi) observou-se que, passados 43 dias após a sua preparação, se iniciou a separação de fases na mistura 4. Após 54 dias observou-se a separação nas misturas 3 e 8 e ao fim de 61 dias aconteceu o mesmo com as misturas 2 e 7. Finalmente ao fim de 75 dias a separação de fases foi visível na mistura 5. Todas as misturas referidas anteriormente apresentaram uma tonalidade branca e aparente baixa viscosidade. As misturas 1 e 6 mostraram-se estáveis durante os 81 dias de análise e apresentaram-se com um aspeto cristalino.

A estabilidade de todas as misturas dos 4 lubrificantes foi ainda estudada através da análise do potencial zeta das partículas de cada mistura por DLS. Esta análise foi realizada no CENTI. Contudo, verificou-se que a medição de tamanho não é adequada a este tipo de misturas. Observou-se que o aumento da viscosidade é proporcional ao aumento do valor de *potencial zeta* das misturas analisadas, ou seja, à diminuição de mobilidade e ao aumento de estabilidade das mesmas. No entanto, não foi possível analisar com rigor todas as amostras, uma vez que não existem valores tabelados de constante dielétrica e índice de refração para cada mistura.

4.3 CLASSIFICAÇÃO REOLÓGICA PRELIMINAR DAS MISTURAS DOS LUBRIFICANTES

De acordo com a análise de estabilidade verificou-se que apenas o lubrificante (i) apresenta estabilidade durante pelo menos 81 dias de armazenamento. Assim, o comportamento reológico deste lubrificante foi avaliado para 3 misturas aleatoriamente selecionadas (misturas 2, 15 e 17 da Tabela 4.1. Os ensaios preliminares realizados a 25 °C no viscosímetro rotacional permitiram concluir que, a viscosidade medida era dependente da velocidade de rotação, diminuindo com o aumento desta última, indicando tratar-se de um fluido não-newtoniano, mais concretamente pseudo-plásticos (com um índice de escoamento da ordem dos $0,74 \pm 0,03$) e portanto que os valores medidos correspondiam a viscosidades aparentes.

4.4 OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS LUBRIFICANTES

O desenho experimental efetuado teve como objetivo analisar qual o efeito da variação da composição das matérias-primas nas propriedades físico-químicas dos lubrificantes formulados e assim otimizar a sua composição. Verificou-se, como já referido, que apenas as misturas do lubrificante (i) apresentaram estabilidade durante pelo menos 81 dias de armazenamento, sendo por isso apenas realizado o estudo de otimização para este lubrificante.

Para possibilitar a otimização do lubrificante (ii) era necessário proceder a um novo desenho experimental para definir novas misturas tendo em conta o estudo da estabilidade. No caso do lubrificante (iii), pelos resultados apresentados, não faria sentido proceder a novo desenho experimental, uma vez que nenhuma mistura ficou estável e a adição de cumeno não aumentou a sua estabilidade. A proporção definida para o silicone, glicerol e água parece não ser a adequada. No caso do lubrificante (iv), verificou-se que a composição das misturas 1 e 6 revelou resultados promissores, apresentando-se estáveis durante o tempo de análise. Estas misturas apresentaram uma composição próxima de 30% em peso de silicone e 50% em peso de glicerol. Para além disso, estas misturas demonstraram ser eficazes na redução do atrito, o que as torna uma possibilidade muito viável para serem utilizadas como lubrificantes secos para transportadores de garrafas e fazerem frente a outros produtos presentes no mercado com a mesma finalidade.

Para determinar a composição ótima de cada composto do lubrificante (i) foi realizado um desenho experimental D-ótimo, utilizando o *software* Design-Expert®, versão 7.1.5 (Stat-Ease, Inc. USA). No desenho experimental foram definidas como variáveis independentes a percentagem mássica de cada composto do lubrificante (i) e como variáveis dependentes a viscosidade aparente, a densidade, o pH, CQO, azoto total e o fator de atrito. Foi necessário proceder a uma transformação de variável para a viscosidade (inverso da sua raiz quadrada) e azoto total (raiz quadrada), porque a razão entre os seus valores máximos e valores mínimos observados foi superior a 10.

Os resultados da análise estatística permitiram identificar os modelos para cada uma das variáveis dependentes e são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Modelos matemáticos e respetivos parâmetros de qualidade obtidos recorrendo desenho experimental D-ótimo.

| Parâmetro | Transformação de variável | Modelo | Significância do modelo | Falta de ajuste | R^2 | R^2 ajustado | R^2 previsto | Precisão * |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|--------|----------------|----------------|------------|
| Viscosidade aparente (η_a , cP) | Inverso da raiz quadrada | Cúbico modificado | $P < 0,0001$ | $P = 0,2051$ | 0,9998 | 0,9997 | 0,9992 | 224 |
| Densidade (ρ , g/mL) | Nenhuma | Linear | $P = 0,0007$ | $P = 0,0789$ | 0,5987 | 0,5485 | 0,4499 | 11 |
| pH | Nenhuma | Cúbico | $P < 0,0001$ | $P = 0,1389$ | 0,9983 | 0,9965 | 0,8895 | 67 |
| CQO (g O ₂ /L) | Nenhuma | Linear | $P < 0,0001$ | $P = 0,0936$ | 0,7621 | 0,7323 | 0,6524 | 16 |

Tabela 4.7- Modelos matemáticos e respectivos parâmetros de qualidade obtidos recorrendo desenho experimental D-ótimo.

| Parâmetro | Transformação de variável | Modelo | Significância do modelo | Falta de ajuste | R^2 | $R^2_{ajustado}$ | $R^2_{previsto}$ | Precisão* |
|------------------------------|---------------------------|--------|-------------------------|-----------------|--------|------------------|------------------|-----------|
| Azoto (N ₂ , g/L) | Raíz quadrada | Cúbico | P < 0,0001 | P = 0,2235 | 0,9989 | 0,9978 | 0,9297 | 84 |
| Coefficiente de atrito | Nenhuma | Linear | P < 0,0001 | P = 0,0031 | 0,6963 | 0,6583 | 0,5548 | 12 |

*Mede a diferença entre a resposta prevista (ou esperada) e o erro associado (uma razão maior do que 4 é desejável).

As seguintes equações descrevem os modelos estabelecidos para cada parâmetro avaliado para a mistura do lubrificante (i), tendo em conta os coeficientes estatisticamente significativos ($P < 0,05$), incluindo-se os não significativos se necessário para garantir a hierarquia do modelo (os parâmetros de qualidade indicam-se na Tabela 4.7):

$$\frac{1}{\sqrt{\eta_a(cP)}} = 7,12 \times 10^{-5} \times A - 0,0219 \times B - 0,3304 \times C + 7,78 \times 10^{-3} \times AB + 0,0282 \times AC + 0,0359 \times BC - 2,64 \times 10^{-3} \times ABC - 2,03 \times 10^{-4} \times AB(A - B) - 6,08 \times 10^{-4} \times AC(A - C) \quad (4.1)$$

$$\rho \left(\frac{g}{mL} \right) = 0,0498 \times A + 0,0482 \times B + 0,0547 \times C \quad (4.2)$$

$$pH = 0,5855 \times A + 0,9598 \times B - 7,2054 \times C - 0,0242 \times AB + 0,6856 \times AC + 0,6406 \times BC - 0,0300 \times ABC + 2,06 \times 10^{-3} \times AB(A - B) - 0,0173 \times AC(A - C) - 0,0155 \times BC(B - C) \quad (4.3)$$

$$CQO (g O_2/L) = 8,9786 \times A + 11,2917 \times B + 5,4985 \times C \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{N_2 \left(\frac{g}{L}\right)} = & 0,0359 \times A + 0,8402 \times B + 9,9960 \times C - 0,0392 \times AB \\ & - 0,8489 \times AC - 0,92615 \times BC + 0,0479 \times ABC \\ & + 2,00 \times 10^{-3} \times AB(A - B) + 0,0191 \times AC(A - C) \\ & + 0,0202 \times BC(B - C) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Coefficiente atrito

$$\begin{aligned} = & 5,78 \times 10^{-3} \times A + 7,11 \times 10^{-3} \times B + 7,40 \\ & \times 10^{-3} \times C \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde A representa a percentagem de oleato (que varia entre 5 e 18%, p/p), B representa a percentagem de monoetanolamina (variando entre 0,1 e 10%, p/p) e C representa a percentagem de MGDA (que pode variar entre 1 e 5%), sendo que a soma dos três compostos tem de ser igual a 20%.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.7, nomeadamente nos valores de R^2_{ajustado} e R^2_{previsto} , verifica-se que apenas é possível estabelecer modelo satisfatório para 3 das propriedades das misturas do lubrificante estudado: viscosidade aparente, pH e concentração de azoto total ($R^2 \approx 1$). Nas Figura 4.7 a Figura 4.9 representam-se as linhas de nível e as respetivas superfícies de resposta obtidas para as referidas propriedades, podendo inferir-se as regiões do espaço (A-B-C) que minimizam ou maximizam a viscosidade aparente, pH ou concentração de azoto total.

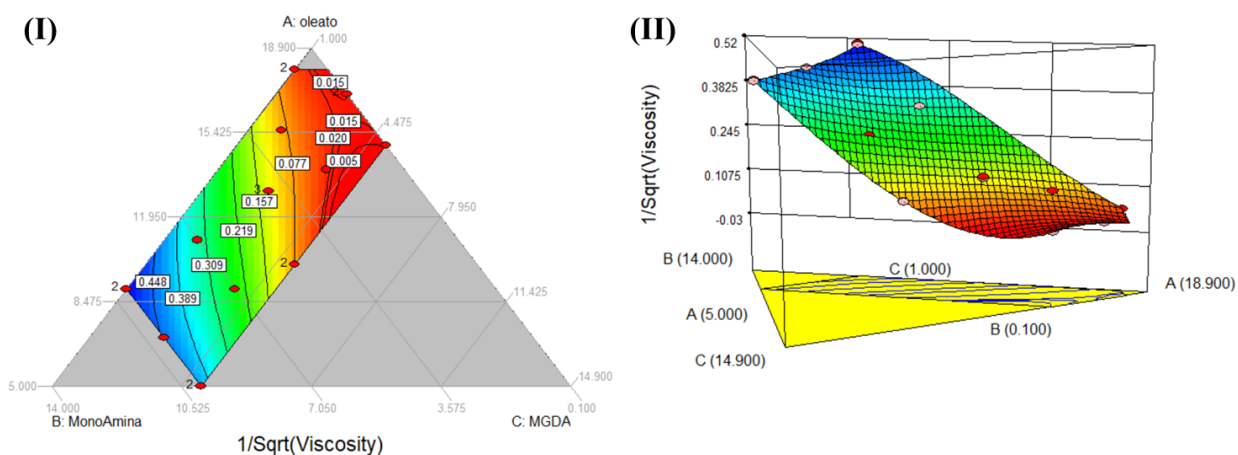


Figura 4.7- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para $\frac{1}{\sqrt{\eta_a(cP)}}$ em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de máximo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual a viscosidade aparente é menor).

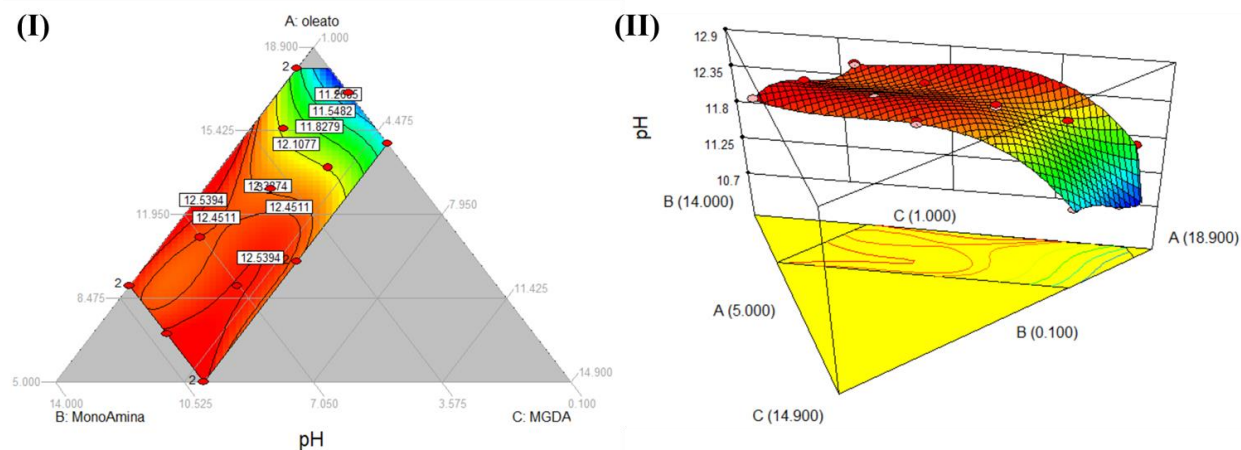


Figura 4.8- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para pH em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de mínimo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual o pH é menor).

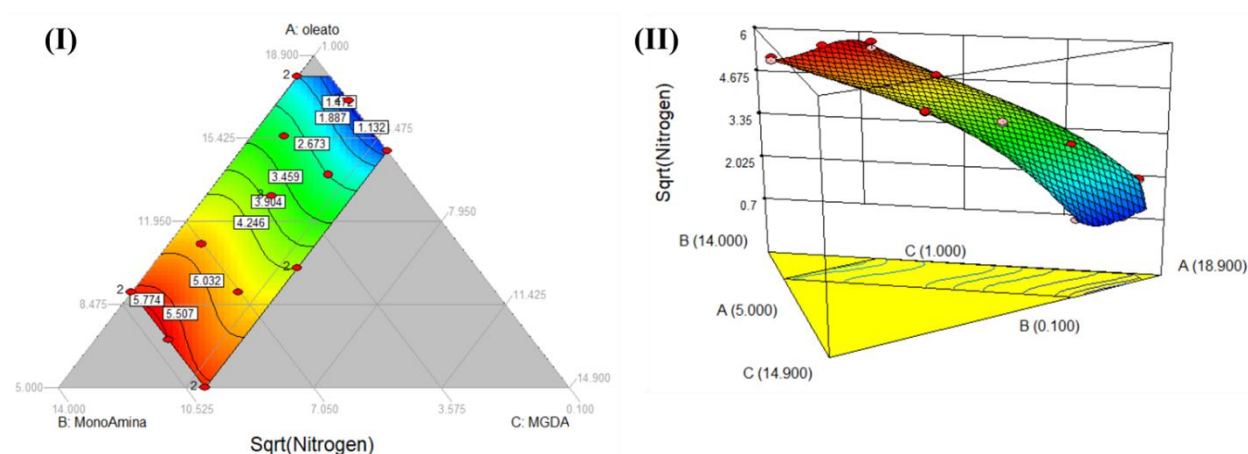


Figura 4.9- Linhas de nível (I: 2D) e superfície de resposta (II: 3D) do modelo cúbico modificado estabelecido para $\sqrt{N_2 \frac{g}{L}}$ em função das proporções relativas de oleato (A), monoamina (B) e MGDA (C) no lubrificante (i). (Região de mínimo de resposta, a azul, corresponde à região para a qual a concentração de azoto é menor).

Da análise das Figura 4.7 a Figura 4.9 é possível verificar que as percentagens de oleato de potássio (componente A) e de monoetanolamina (componente B) são as que mais afetam a viscosidade, o pH e a concentração de azoto do lubrificante (i). Com efeito misturas com maior proporção de A e menor de B correspondem a maiores viscosidades aparente, menores valores de pH e menores concentrações de azoto, independentemente da proporção de MGDA (componente C).

Recorrendo aos modelos estabelecidos e tendo em conta que $\{\eta_a < 100 \text{ cP} \wedge 11 < \text{pH} < 12,5 \wedge [N_2] < 32 \text{ g/L}\}$ procedeu-se à otimização com vista à determinação da região ótima (zona a amarelo na Figura 4.10) bem como de possíveis ótimos.

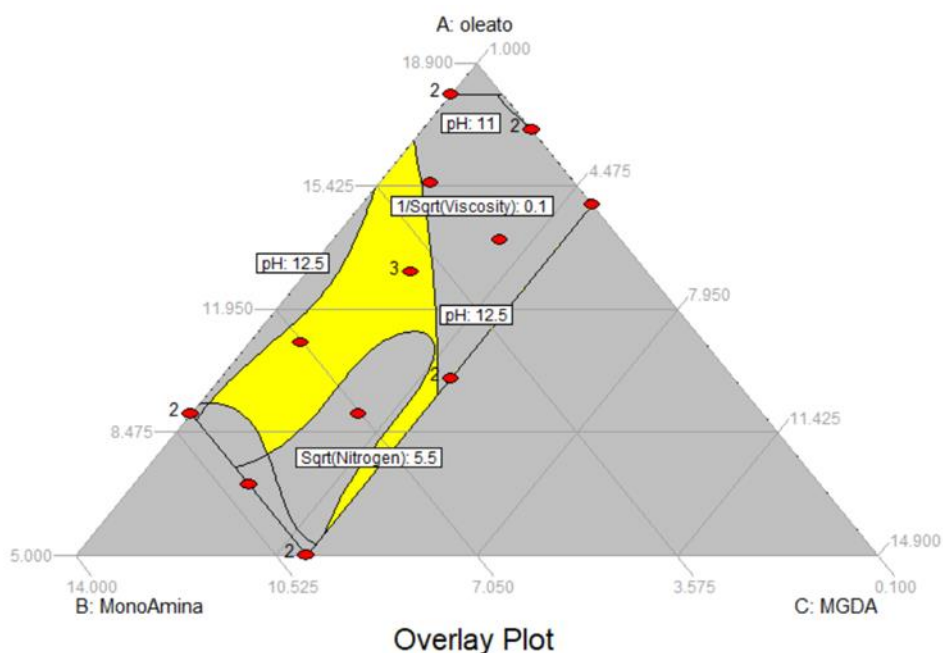


Figura 4.10-Vizualização da região de resposta otimizada de acordo com as restrições utilizadas $\{\eta_a < 100 \text{ cP} \wedge 11 < \text{pH} < 12,5 \wedge [\text{N}_2] < 32 \text{ g/L}\}$.

O processo de otimização conduziu a 3 possíveis soluções que são apresentadas na tabela que se segue.

Tabela 4.8 - Composição em peso, viscosidade aparente, densidade, pH, CQO, N₂ e coeficiente de atrito de 3 possíveis soluções resultantes da otimização do desenho experimental para o lubrificante (i).

| Mistura | Composição em peso % (p/p) | Viscosidade aparente (25°C) | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coefficiente de atrito |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|----------------|------|-------------------------|-----------|------------------------|
| a) | A = 9,1 B = 9,2 C = 1,7 | 5 | 0,9905 | 12,4 | 195 | 30,5 | 0,131 |
| b) | A = 6,5 B = 8,5 C = 5,0 | 10,8 | 1,0076 | 12,4 | 182 | 26,9 | 0,135 |
| c) | A = 15,7 B = 3,3 C = 1,0 | 40,8 | 0,9966 | 12,4 | 184 | 10,6 | 0,122 |

Das três misturas resultantes da otimização do desenho experimental (Tabela 4.8) foi testada a mistura c) para validar o desenho experimental. Esta mistura foi a selecionada uma vez que apresentava uma viscosidade dentro da gama recomendada e principalmente porque foi a mistura que apresentou o coeficiente de atrito mais baixo.

A Tabela 4.9 apresenta as composições em peso dos compostos utilizados após pesagem do lubrificante c), bem como todos os valores dos parâmetros físico-químicos.

Tabela 4.9 - Composição em peso após pesagem, viscosidade, densidade, pH, CQO, azoto total e coeficiente de atrito da mistura do lubrificante (i) otimizada pelo desenho experimental.

| Mistura | Oleato de potássio (% (p/p)) | Monoetanolamina (% (p/p)) | MGDA (% (p/p)) | Água destilada (% (p/p)) | Viscosidade aparente (25°C) | Densidade g/ml | pH | CQO g O ₂ /L | Azoto g/L | Coefficiente de atrito |
|---------|---------------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-------|----------------------------|--------------|---------------------------|
| c) | 15,90 | 2,91 | 1,23 | 79,96 | 89,80 | 1,0161 | 11,44 | 182,36 | 2,43 | 0,12 |

Verificou-se que os valores de densidade, CQO, pH e coeficiente de atrito obtidos experimentalmente para a mistura com a composição otimizada de oleato de potássio, monoetanolamina e MGDA estão aproximados dos valores apontados pelo desenho experimental. Já os valores da viscosidade aparente e Azoto estão um pouco afastados dos que seriam esperados. Este facto pode-se dever aos métodos de análise utilizados para estes dois parâmetros. A discrepância de valores obtidos na viscosidade devem-se ao facto de o fluido poder não ser newtoniano. Tratando-se de um fluido não newtoniano, a viscosidade varia com a tensão de corte e assim para condições específicas de medição a viscosidade vai ter valores diferentes. No caso da concentração de azoto, a incoerência entre o valor medido e o valor esperado pelo desenho experimental pode estar associado a erros nas diluições das amostras e na calibração efetuada.

Pode-se, no entanto, concluir que o desenho experimental efetuado permitiu encontrar duas formulações de lubrificantes, uma à base de sabão e outra de silicone e glicerol, que se mostraram bastantes promissoras e poderão ser um ponto de partida para a Mistolin S.A encetar o desenvolvimento de novos lubrificantes para a indústria alimentar e de bebidas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O trabalho descrito neste relatório foi realizado em colaboração com a empresa Mistolin S.A, e pretende ser um contributo no desenvolvimento de formulações de lubrificantes para os diferentes tipos de conjuntos passadeira/garrafa existentes nas indústrias alimentar e de bebidas. Pretendeu-se:

- (i) Fazer um levantamento das potenciais substâncias químicas que contribuem para a redução do atrito entre duas superfícies, de forma a definir as que se adequam melhor a cada tipo de material que constitui o conjunto passadeira/ garrafa.
- (ii) Formular lubrificantes com matérias-primas adequadas a cada tipo de conjunto passadeira/garrafa, definindo a sua composição em peso ótima de modo, a obter misturas com propriedades físico-químicas adequadas, com boa estabilidade e que potenciem a redução do atrito.
- (iii) Demonstrar o desempenho dos lubrificantes formulados ao nível da redução do atrito em condições reais.

De entre os resultados obtidos convém destacar as seguintes conclusões:

O desenho experimental permitiu formular dois lubrificantes, um à base de sabão e outro de silicone e glicerol, que parecem possuir propriedades bastantes promissoras, quer ao nível da viscosidade quer relativamente ao fator de atrito, tendo-se mantido estáveis durante os 81 dias de armazenamento.

O lubrificante constituído por 16% de oleato de potássio, 3% de monoetanolamina, 1% de MGDA e 80% de água parece ser uma opção adequada para a lubrificação do conjunto passadeira/garrafa em aço inoxidável/vidro. Apresentou uma viscosidade aparente de 90 centipoises e um fator de atrito de 0,122.

O lubrificante constituído por 30% de silicone, 50% de glicerol e 20% de água manteve o seu aspeto cristalino durante o tempo de análise, apresentando um coeficiente de atrito de 0,098 e uma viscosidade aparente de 10 centipoises. Este lubrificante poderá ter aplicação na lubrificação de conjuntos passadeira/garrafa em acetal/PET, acetal/tetra pack e acetal/cartão.

Por outro lado, através dos resultados obtidos pode-se concluir que uma proporção de 80% água e 20% de silicone e glicerol não é adequada para a formulação de lubrificantes estáveis. Mesmo a adição de 6% de cumeno não evitou a separação de fases nas misturas formuladas.

Na formulação de lubrificantes à base de amina dever-se-á iniciar a sua preparação pela neutralização da amina, por exemplo com um ácido carboxílico. Essa neutralização apresentou-se essencial para a obtenção de misturas menos viscosas e sem separação de fases.

Para a continuação do trabalho realizado seria fundamental efetuar um estudo reológico dos lubrificantes formulados de modo a caracterizá-los com mais certeza como fluido newtoniano ou não newtoniano. Por outro lado, dever-se-ia também otimizar a aquisição dos valores do fator de atrito para que a incerteza destes valores fosse menor.

O trabalho efetuado deixa em aberto diretrizes para o prosseguimento dos esforços para a formulação de lubrificantes para a indústrias alimentar e de bebidas.

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 Referências Bibliográficas

- Sil, Arturo S.Valencia et al. 2005. *Lubricant for conveying containers. US7745381B2* United States, 15 de 03 de 2005.
- Aeppli, Otto T., Conaway, Harold L. e Sorgenfrei, Malachy E. 1975. *Soap based chain conveyor lubricant. US3860521 A* United States, 14 de Janeiro de 1975. Concessão.
- Ahmed, Nehal S. e Nassar, Amal M. 2011. Lubricating Oil Additives. [autor do livro] Dr. Chang-Hung Kuo. *Tribology - Lubricants and Lubrication*. Egipto : Intech, 2011.
- Almeida, Andreia F.G. 2015. Análise de viabilidade de uma cadeia de produto para óleos lubrificantes regenerados. Instituto Superior de Agronomia : Universidade de Lisboa, 2015.
- Alves, S. M. et al. 2013. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. *Tribology International*. 39, 2013, Vol. 65, LEEDS-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY Special Issue: Great Challenges in Tribology.
- Amorim, Patrícia A.M. 2016. *Líquidos iônicos baseados em enxofre como óleos lubrificantes*. Lisboa : Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2016. Tese de Mestrado.
- APETRO. 2012. Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas. www.apetro.pt. [Online] APETRO, 19 de Dezembro de 2012. [Citação: 18 de Agosto de 2017.] http://www.apetro.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=421&Itemid=191.
- APHA, AWWA e WEF. 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. E.U.A. : American Public Health Association, 1999.
- Arriaga, Fabiola M. et al. 2008. *Lubricant For Conveyor Chains For Packaged Products. US20080300156 A1* United States, 4 de Dezembro de 2008. Candidatura.
- Bajpai, Divya e Tyagi, V. K. 2006. Fatty Imidazolines - Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications. *Japan Oil Chemists' Society*. 7, 2006, Vol. 55, pp. 319-329.
- Beitz, W. e Kuttner, K.-H. 1994. *Handbook of Mechanical Engineering*. 1. London : Springer-Verlag London Ltd., 1994. Vol. 1. 978-1-4471-3568-5.
- Bennett, Scott. 2011. *Dispensing dry lubrication system for a conveyor . US20110022237 A1* United States, 27 de Janeiro de 2011. Candidatura.
- Biolin Scientific. 2017. *Ângulo de contato*. Gotemburgo, Suécia : Biolin Scientific, 2017.
- Bisht, R.P.S. et al. 2002. Eco-friendly Base Fluids for Lubricant Oil Formulations. *J. Synthetic Lubrication*. 3, 2002, Vol. 19, pp. 243-248.
- Bouchet, M. I. de Barros et al. 2005. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. [ed.] Elsevier. *Tribology International*. 3, 2005, Vol. 38.
- Briscoe, Wuge H. 2016. Aqueous boundary lubrication: Molecular mechanisms, design strategy, and terra incognita. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 27, 2016, pp. 1-8.

- Brison, Anne-Laure e Renken, Andreas. 2009. *Polyacetal compositions with improved tribological properties*. US20090105426 A1 United States, 23 de Abril de 2009. Candidatura.
- Carranquinha, Ana C.G. 2011. *Implementação de Novos Métodos para Quantificações dos Constituintes de Tintas Aquosas*. Universidade técnica de Lisboa. Lisboa : s.n., 2011. Tese de Mestrado.
- Corby, Michael Peter e Denton, Jeffrey. 2001. *Lubricant composition for lubricating a conveyor belt*. WO2001007544 A1 Internacional, 2001 de Fevereiro de 2001. Candidatura.
- COTEC . 2016. COTEC PORTUGAL. <http://www.cotecportugal.pt/pt/oquefazemos/pme-inovadoras/empresas-da-rede-pme-inovacao>. [Online] 2016.
- Court, Colin e Petrella, Antonella. 2006. *Low foaming conveyor lubricant composition and methods*. WO2006101609 A1 United States, 28 de Setembro de 2006. Candidatura.
- Fan, J. et al. 2007. Reduction of Friction by Functionalised Viscosity Index Improvers. *Tribology Letters*. 3, 2007, Vol. 28, pp. 287-298.
- Folarin, O.M., Siyanbola, T.O. e Shittu, A.T. 2011. THERMAL STABILITY STUDIES ON SOME METAL SOAPS OF HURA CREPITANS SEED OIL. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. 8, 2011, Vol. 10, pp. 2626-2628.
- Frost, Charles C. 2015. *Stainless and carbon steel conveyor chain and method*. WO2015138372 A1 Internacional, 17 de Setembro de 2015. Candidatura.
- Fu, Xisheng et al. 2015. Tribological Study of Oil-Miscible Quaternary Ammonium Phosphites Ionic Liquids as Lubricant Additives in PAO. *Tribol Lett*. 202, 2015, Vol. 65.
- Groff, J. L.E. 1961. *ABC Du Graissage*. Paris : technip, 1961. Vol. 2.
- Hagiwara, Rika e Ito, Yasuhiko. 2000. Room temperature ionic liquids of alkyylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2, 2000, Vol. 105, pp. 221-227.
- Hauptert, Amy, Hei, Kim Pessoa e Li, Minyu. 2004. *Lubricant for conveyor system*. EP1474501 A1 10 de Novembro de 2004. Inscrição.
- Hirst, Brian . 2012. Packaging (Bottling; Canning; Dry Lube). *Brewer & Distiller International*. 9, 2012, Vol. 8.
- Holland, Brian T., Robitaille, Gregory T. e Hilarides, J. 2006. *Lubricious liners and methods for their use*. US7097031 B2 United States, 29 de Agosto de 2006. Concessão.
- Hori, Yukio. 2006. *Hydrodynamic Lubrication*. Tokyo : Springer-Verlag, 2006. 10 4-431-27898-2.
- IAPMEI. 2016. IAPMEI. <https://www.iapmei.pt/PRODUTOS-E-SERVICOS/Qualificacao-Certificacao/PME-Lider/PME-Lider/Como-funciona.aspx>. [Online] 2016.
- Jansen, Georg. 1989. *Process for lubricating and cleaning of bottle conveyor belts in the beverage industry*. US4839067 A United States, 13 de Junho de 1989. Concessão.

- Kumar, Dinesh e Ali, Amjad. 2015. Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst. *Fuel*. 1, 2015, Vol. 159, pp. 845-853.
- Laufenberg, Alfred , Preibsch, Wolfgang e Schmitz , Karl-Heinz . 1992. *Concentrated lubricant and aqueous lubricant solution based on fatty amines, process for producing them and their use*. WO1994003562A1 Internacional, 03 de 08 de 1992.
- Lundgren, Sarah. 2015. *Fatty amine salts as friction modifiers for lubricants*. WO2015059162 A1 Internacional, 30 de Abril de 2015. Candidatura.
- M. da Silva, Mélvyn. 2016. *Estudo de Bio Superfícies nano estruturadas: 'da Flor de Lótus à Couve-Tronchuda'*. Vila Real : UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO, 2016. Tese de Mestrado.
- Machinery Lubrication. 2000. Lubrication Regimes Explained. <http://www.machinerylubrication.com>. [Online] 1 de Janeiro de 2000. [Citação: 4 de Agosto de 2017.] <http://www.machinerylubrication.com/Read/30741/lubrication-regimes>.
- Magalhães, Marcônio P. de e Lima, Rosa M.F. 2001. VI SHMMT I XVIII ENTMME. A INFLUÊNCIA DO GRAU DE NEUTRALIZAÇÃO DE AMINAS NA FLOTAÇÃO INVERSA DE MINÉRIO DE FERRO. 2001.
- Malvern. 2017. www.malvern.com. *Malvern*. [Online] Malvern Instruments Ltd, 2017. [Citação: 03 de 10 de 2017.] <https://www.malvern.com/br/products/measurement-type/zeta-potential#>.
- Mang, Theo. 2014. *Encyclopedia of Lubricants and Lubrications*. Germany : Springer , 2014. Vol. 1. 978-3-642-22646-5.
- Mori, Shigeyuki e Minami, Ichiro. 2007. Concept of molecular design towards additive technology for advanced lubricants. *Lubrication Science*. 2, 2007, Vol. 19, pp. 127-149.
- MSTN . 2016. MSTN Group. <https://mstn.pt/o-grupo/historia/>. [Online] 2016.
- Neale, M. J. 1973. *Tribology Handbook*. London : Newnes-Butterworths, 1973. 0 408 00082 1.
- Nicholls, Mark A. et al. 2005. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*. 2005, Vol. 38, pp. 15-39.
- Panchal, Tirth M. et al. 2017. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1, 2017, Vol. 70.
- Persson, B. N.J. 1997. *Sliding Friction*. [ed.] K. von Klitzing e R. Wiesendanger. s.l. : Springer, 1997.
- Petrogal, S.A. 1999. *Lubrificantes, Lubrificação*. Lisboa : Galp, 1999.
- Philippon, D. et al. 2011. Experimental Simulation of Tribochemical Reactions Between Borates Esters and Steel Surface. *Tribology letters*. 1, 2011, Vol. 41, pp. 73-82.

- Público Comunicação Social SA. 2017. Público. <https://www.publico.pt/2013/03/17/jornal/mistolin-virase-para-o-mercado-dos-detergentes-no-medio-oriente-26233629>. [Online] 2017.
- Rahman, Shafiqur et al. 2013. Water Quality of Runoff From Beef Cattle Feedlots. 2013.
- Rossi, Dino et al. 2012. Effect of temperature and synergism of sucrose, saccharin and sugar light in osmotic dehydration aguaymanto (*Physalis peruviana*). *Agroindustrial Science*. 2012, Vol. 1.
- Ruhr, Richard O. et al. 2013. *Method of lubricating conveyors using oil in water emulsions*. US8343898 B2 United States, 1 de Janeiro de 2013. Concessão.
- Schober, Klaus e Herrmann, Frank . 1998. *Aqueous lubricant composition comprising a monoamine*. WO1998056881 A1 17 de Dezembro de 1998. Candidatura.
- Shahnazar, Sheida, Bagheri, Samira e Hamid, Sharifah Bee Abd. 2016. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. *Science Direct*. 2016, Vol. 41, pp. 3153-3170.
- Shi, Yijun et al. 2014. Boundary and elastohydrodynamic lubrication studies of glycerol aqueous solutions as green lubricants. *Tribology International*. 1, 2014, Vol. 69, pp. 39-45.
- Shimadzu. 2003. *PC-Controlled Total Organic Carbon Analyzer - TOC-VCPH/CPN & TOC-Control V Software*. Kyoto : Shimadzu Corporation, 2003. 638-94241 A.
- Sil, Artur S. Valencia et al. 2010. *Dry lubricant for conveying containers*. US7741257 B2 United States, 22 de Junho de 2010. Concessão.
- Smithells, C. J. 1976. *Metals Reference Book*. London & Boston : Butterworths, 1976. Vol. 5.
- Sobral, José. 2015. A importância da lubrificação em sistemas tribológicos. *Seminário "Lubrificação - O estado da arte"*. Lisboa : ordem dos engenheiros, 2015.
- Somers, Anthony E. et al. 2013. A Review of Ionic Liquid Lubricants. *Lubricants*. 1, 2013, Vol. 1, pp. 3-21.
- Sorbara, Giuseppe e Comoglio, Umberto. 1999. *Device for lubricating conveyor chains, chains for drives, and the like*. US5947260 A United States, 7 de Setembro de 1999. Concessão.
- Stanga, Mario. 2010. *Sanitation - Cleaning and Disinfection in the Food Industry*. Italy : Wiley-VCH, 2010. 978-3-527-32685-3.
- Strothoff, Werner e Winkelmann, Birgit. 2002. *Lubricant for chain conveyor belts and its use*. US6372698 B1 United State, 16 de Abril de 2002. Concessão.
- Tang, Zhenglin e Li, Shaohui. 2014. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1, 2014, Vol. 18, pp. 119-139.
- Tomala, A. et al. 2009. Tribochemistry of monomolecular lubricant films of ethanolamine oligomers. *Tribology International*. 10, 2009, Vol. 42, pp. 1513-1518.
- Wahren, Mats E. 1990. *Conveyor belt chain*. US4895248 A United States, 23 de Janeiro de 1990. Concessão.

- Water Quality of Runoff From Beef Cattle Feedlots*. Rahman, Shafiqur , et al. 2013. Fargo, North Dakota : NDSU, 2013. WQ1667.
- Wojciechowski, Lukasz e Mathia, Thomas G. 2015. Conjecture and paradigm on limits of boundary lubrication. [ed.] Elsevier. *Tribology International*. 2015, Vol. 82, pp. 577-585.
- Xiao, Huaping. 2017. Ionic Liquid Lubricants: Basics and Applications. *Tribology Transactions*. 1, 2017, Vol. 60, pp. 20-30.
- Xiong, Liping et al. 2016. Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol. *Tribology International*. 1, 2016, Vol. 104, pp. 98-108.
- Yan, Jincan. 2014. *Boundary lubrication of stainless steel and CoCrMo in aqueous systems*. Netherlands : University of Twente, 2014. Tese de Doutorado. 978-90-365-3758-2.
- Zhang, Jun e Meng, Yonggang. 2015. Boundary lubrication by adsorption film. [ed.] Springer Nature. *Friction*. 2, 2015, Vol. 3, pp. 115-147.
- Zolper, Thomas et al. 2012. Lubrication Properties of Polyalphaolefin and Polysiloxane Lubricants: Molecular Structure–Tribology Relationships. *Tribology Letters*. 2, 2012, Vol. 48, pp. 355-365.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

7 Anexos

Nesta secção são apresentadas as retas de calibração dos métodos de análise utilizados para medição de alguns parâmetros de qualidade dos lubrificantes.

7.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CQO A 600 NM

Para a determinação da CQO de todas as experiências efetuadas foi necessário determinar a curva de calibração que relaciona a concentração de CQO com a absorvância medida pelo espectrofotómetro como apresentado na Figura 7.1. Para tal, foi necessário prepara algumas amostras com uma concentração conhecida de CQO e proceder à medição da absorvância correspondente. A Tabela 7.1 apresenta as concentrações de CQO das amostras preparadas e as respetivas absorvâncias em duplicado.

Tabela 7.1 - Valor de absorvância a 600nm, em duplicado, das amostras para determinação da reta de calibração da CQO

| Amostra | CQO mgO ₂ /L | Abs 1 | Abs 2 | Média |
|---------|----------------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0,0 | 0,008 | 0,008 | 0,008 |
| 2 | 101,5 | 0,048 | 0,040 | 0,044 |
| 3 | 203,0 | 0,069 | 0,068 | 0,069 |
| 4 | 406,0 | 0,131 | 0,132 | 0,132 |
| 5 | 609,0 | 0,205 | 0,193 | 0,199 |
| 6 | 812,0 | 0,263 | 0,253 | 0,258 |
| 7 | 1015,0 | 0,307 | 0,303 | 0,305 |

A Figura 7.1 apresenta a curva de calibração que relaciona a concentração de CQO com a absorvância medida pelo espectrofotómetro.

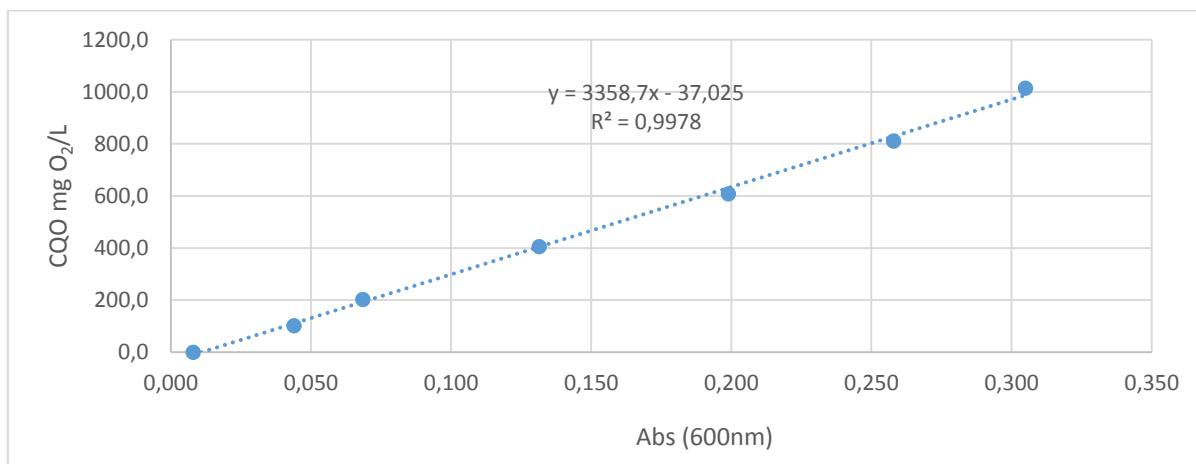


Figura 7.1 - Curva de calibração da CQO a 600nm

7.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA *MINIPLUS EVOLUTION* (GILSON, FRANÇA)

Para satisfazer as condições de lubrificação pretendidas, um dos parâmetros impostos foi o caudal de lubrificante a debitar na passadeira. Para garantir que o caudal debitado pela bomba era o adequado foi necessário calibrar a bomba. A calibração da bomba foi feita através da determinação da curva de calibração que relaciona as rotações por minuto (RPM) com o respetivo caudal debitado como apresentado na Figura 7.2. Para a determinação da curva de calibração foi necessário impor várias rotações por minuto à bomba e medir o caudal debitado. O caudal debitado foi determinado através da medição do volume e do tempo necessário para perfazer esse volume como apresentado na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Dados medidos para determinação da reta de calibração da bomba

| RPM | Tempo (min) | Volume (ml) | Caudal (ml/min) |
|------|-------------|-------------|-----------------|
| 0,2 | 7,52 | 2,00 | 0,27 |
| 0,4 | 3,90 | 2,00 | 0,51 |
| 0,6 | 2,63 | 2,00 | 0,76 |
| 0,8 | 1,93 | 2,00 | 1,03 |
| 1,0 | 1,52 | 2,00 | 1,32 |
| 2,0 | 0,77 | 2,00 | 2,61 |
| 4,0 | 0,58 | 3,00 | 5,14 |
| 5,0 | 2,00 | 13,00 | 6,50 |
| 10,0 | 2,00 | 27,00 | 13,50 |
| 15,0 | 2,33 | 47,00 | 20,14 |
| 20,0 | 1,00 | 27,00 | 27,00 |

Tabela 7.2 - Dados medidos para determinação da reta de calibração da bomba

| RPM | Tempo (min) | Volume (ml) | Caudal (ml/min) |
|------|-------------|-------------|-----------------|
| 30,0 | 1,00 | 40,00 | 40,00 |
| 40,0 | 1,02 | 54,00 | 53,11 |
| 50,0 | 1,00 | 67,00 | 67,00 |
| 60,0 | 1,00 | 80,00 | 80,00 |

A Figura 7.2 apresenta a curva de calibração da bomba que relaciona as rotações por minuto da bomba com o caudal debitado.

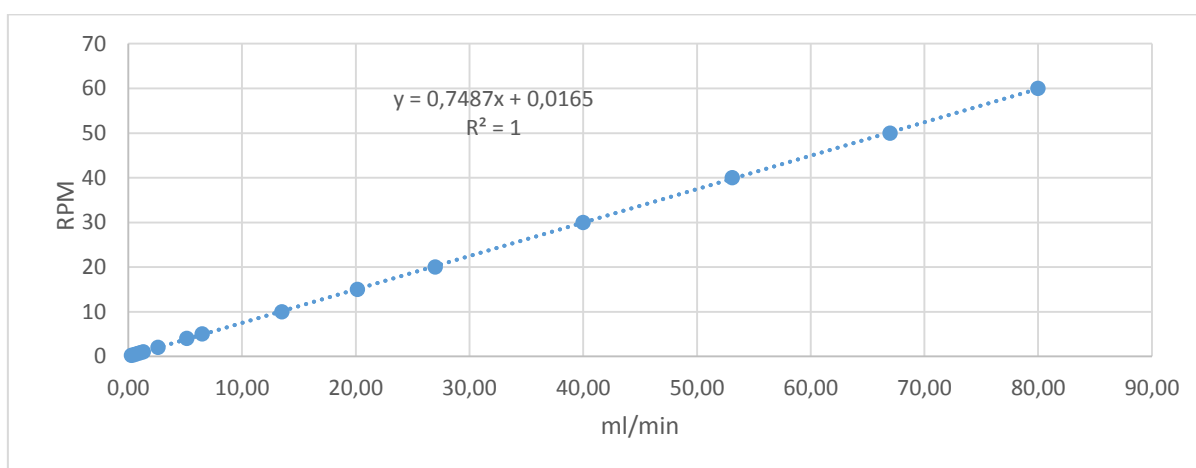


Figura 7.2- Curva de calibração da bomba

7.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DINAMÓMETRO

Para a medição do coeficiente de atrito foi necessário medir a força oposta ao movimento da passadeira para manter a garrafa na vertical e parada. Para saber o valor exato dessa força houve a necessidade de calibrar o dinamómetro. A calibração do dinamómetro resultou na determinação da curva de calibração presente na Figura 7.3 que relaciona o peso com o deslocamento correspondente. Para a determinação da curva de calibração foi necessário proceder ao cálculo do peso de várias massas conhecidas e anotar o deslocamento medido pelo dinamómetro. Estes valores vêm apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3- Dados medidos para determinação da reta de calibração do dinamómetro

| Massa (kg) | Peso (N) | Deslocamento (mm) |
|------------|----------|-------------------|
| 0,025 | 0,249 | 5,5 |
| 0,045 | 0,445 | 10,5 |
| 0,065 | 0,641 | 16,0 |
| 0,085 | 0,837 | 21,5 |
| 0,105 | 1,033 | 26,5 |
| 0,125 | 1,229 | 32,0 |
| 0,155 | 1,523 | 40,0 |
| 0,205 | 2,013 | 54,0 |
| 0,255 | 2,503 | 67,5 |

A Figura 7.3 apresenta a curva de calibração do dinamómetro, que relaciona o peso com o deslocamento do dinamómetro.

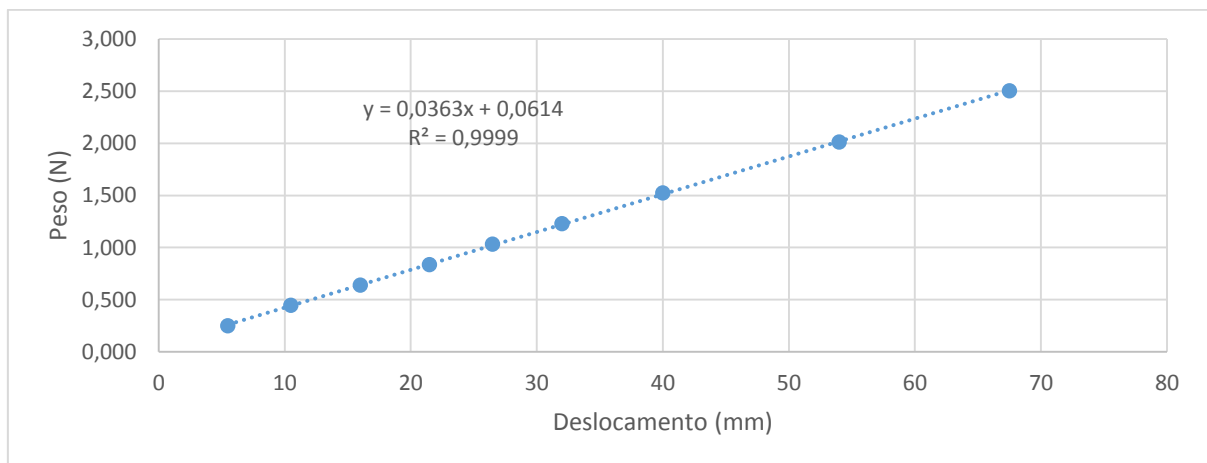


Figura 7.3- Curva de calibração do dinamómetro