



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS
MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

DEIBY ANNE UCHÔA BARROSO BIZERRA

**ESTUDO COMPARATIVO E ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE BABAÇU**

MARACANAÚ

2021

DEIBY ANNE UCHÔA BARROSO BIZERRA

ESTUDO COMPARATIVO E ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE BABAÇU

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *campus* Maracanaú, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis. Linha de pesquisa: Bioquímica e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues.

Coorientadora: Dr^a. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda

MARACANAÚ

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B625e Bizerra, Deiby Anne Uchoa Barroso.
 Estudo comparativo e análise do comportamento reológico de biolubrificantes a partir do óleo de babaçu /
Deiby Anne Uchoa Barroso Bizerra. - 2020.
 69 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus
Maracanaú, 2020.
 Orientação: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues.
 Coorientação: Profa. Dra. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda.
1. Babaçu. 2. Biolubrificante. 3. Reologia. I. Título.

CDD 620.91

DEIBY ANNE UCHÔA BARROSO BIZERRA

ESTUDO COMPARATIVO E ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE BABAÇU

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis. Linha de pesquisa: Bioquímica e Meio Ambiente

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Dr^a. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr^a. Joelia Marques de Carvalho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Helena Uchôa e Valdo Bizerra.

A meu irmão, Deibyson Uchôa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, aquele que é o Alfa e o Ômega. Aquele que é, que era e o que há de vir, o Todo-poderoso. Meu muito obrigada por ter sido meu refúgio e fortaleza nos momentos em que mais precisei. Por nunca ter me abandonado e por acreditar mais em mim do que eu mesma.

Aos meus pais, Helena e Valdo, pela vida, pelo amor compartilhado e pela dedicação a minha formação pessoal, por serem minha base e meu refúgio. Ao meu irmão, Deibyson, que mesmo sem saber sempre foi meu exemplo de resiliência. Amo vocês.

Em especial a minha querida e amada mãe, Helena, meu exemplo de garra e perseverança, por sempre ter me inspirado a ter fé. Obrigada pelo amor incondicional e pelas palavras de incentivo, principalmente quando o caminho a ser percorrido parecia tão difícil.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Maracanaú pelas oportunidades; à Universidade Federal do Ceará (UFC) pela parceria formada.

Aos meus orientadores, Eduardo Rodrigues e Tathilene Bezerra, pela orientação, paciência, apoio, amizade e pelos valiosos momentos de conversas.

Ao Elano que esteve presente do começo ao fim da minha pesquisa, obrigada pela disposição em sempre ajudar e pelos ensinamentos compartilhados.

À professora Nágila Ricardo, por ter me recebido no Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LabPIM) e pelo apoio e suporte oferecido para que eu conseguisse desenvolver a parte experimental da pesquisa.

Aos colegas de mestrado que formaram uma verdadeira irmandade, ajuda, compartilhamento e diálogos. Em especial aos que sempre estiveram presentes, Aline, Edson Radnai, Luana, Marcelo e Policarpo.

Aos meus filhotes, Luska e Téó, pelas primeiras expressões de carinho quando eu chego em casa e pelos momentos de “ronron” que alegram o meu dia.

Ao IBGE, na figura do meu supervisor, Geraldo, por compreender nos momentos que precisava me ausentar do trabalho para ir assistir as aulas do mestrado e realizar os procedimentos experimentais. Obrigada também pelo ombro amigo nos diversos momentos dentro e fora do ambiente de trabalho. Meu muito obrigada.

Aos meus amigos, Adna, Adisson, Anaheyde, Ariadne, Ayanne, Geimison, Leonardo, Regiane, Willian por me aguentarem falando tantas vezes do mestrado e por fazerem meus dias ainda mais felizes.

“Não temas, pois eu sou contigo.
Não tenha medo, eu sou o teu
Deus.
Eu o fortalecerei e o ajudarei,
Eu o ajudarei com minha mão
vitoriosa.”
Bíblia Sagrada (Isaías 41:10)

RESUMO

O presente trabalho visou a produção e caracterização de biolubrificantes a base de óleo de babaçu, colaborando de sobremodo para a diminuição da dependência de bases minerais numa perspectiva de diminuição de derivados do petróleo. Para esse fim, a fonte de matéria-prima foi submetida a duas reações de transesterificação via catálise básica para produzir o biodiesel e o biolubrificante de babaçu. Na primeira etapa, o óleo foi transesterificado com hidróxido de sódio na presença do álcool metílico produzindo ésteres metílicos (biodiesel). Nessa etapa, foram utilizadas as seguintes condições reacionais: razão molar do hidróxido de sódio e álcool metílico de 1% e 30%, respectivamente, em massa em relação à massa do óleo, temperatura ambiente, rotação constante e tempo de 1 hora e 30 minutos, obtendo um rendimento de $85,5\% \pm 0,8\%$. Na segunda etapa, os derivados metílicos foram novamente transesterificados na presença de pentaeritritol (PE) e trimetilolpropano (TMP) como agente transesterificante, e metóxido de sódio como catalisador, como condições reacionais, as razões molares foram fundamentadas na quantidade de grupos hidroxilas presente nos álcoois, 1% de catalisador em relação a massa do biodiesel que foi utilizado na reação, temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, obtendo uma média de rendimento de $76,5 \pm 0,8\%$ e $81,3 \pm 0,5\%$, respectivamente. Foram estudadas as propriedades físico-químicas dos derivados metílicos e dos produtos derivados do biodiesel de babaçu. Os produtos foram analisados utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e evidenciaram sinais característicos que confirmam a substituição das hidroxilas da molécula de PE e TMP pelas cadeias de ácidos graxos do éster metílico. O trabalho contou também com estudos avaliativos da estabilidade térmica (TG/DTG), o qual exibiu eventos de degradação térmica para as amostras de biolubrificantes, indicando que a modificação química do óleo com o PE foi mais estável termicamente. Para avaliar o efeito da temperatura, da taxa de cisalhamento e da tensão de cisalhamento no comportamento da viscosidade foi realizado um estudo reológico comparativo dos lubrificantes antes e depois do processo de purificação.

Palavras-chave: Babaçu. Biolubrificante. Reologia.

ABSTRACT

The present work aims the production and characterization of babassu-oil-based biolubricant. The utilization of biolubricants implies in the reduction in the mineral lubricants dependence. For the presente objective, babassu-oil-based biolubricant was produced by homogeneous transesterification reaction in two steps. In the first internship, the oil was transesterified with sodium hydroxide in the presence of methyl alcohol, producing methyl esters (biodiesel). In the first stage, the following reaction conditions were used: molar ratio of sodium hydroxide and methyl alcohol of 1% and 30%, respectively, in mass in relation to the mass of the oil, room temperature, constant rotation and time of 1 hour and 30 minutes, presented mass yields of $85,5 \pm 0,8 \%$. In the second stage, the methyl derivatives were transesterified with pentaerythritol (PE) and trimethylolpropane (TMP), using sodium methoxide as a catalyst, as reaction conditions, the molar ratios were based on the amount of hydroxyl groups present in the alcohols, 1% of catalyst in relation to mass of the biodiesel used in the reaction, temperature of $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 hours, obtaining an average yield of $76,5 \pm 0,8\%$ and $81,3 \pm 0,5 \%$, respectively. They were studied as physical-defined properties of products derived from babassu biodiesel. The product was analyzed using the Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) technique and evidence of characteristic signals that confirm the replacement of the hydroxyls of the PE molecule by the fatty acid chains of the methyl ester. The work also included the physical-chemical characterization and evaluated studies of thermal stability (TG / DTG). To evaluate the effect of temperature, shear rate and shear stress on viscosity behavior, a comparative rheological study of lubricants was carried out before and after the purification process.

Keywords: Babassu. Biolubricant. Rheology.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 -	Molécula de triglicerídeo.....	19
Figura 2 -	Esquema reacional de obtenção de biolubrificantes e os diferentes polióis utilizados.....	30
Figura 3 -	Etapas de produção do biodiesel.....	31
Figura 4 -	Esquema geral de uma reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel.....	32
Figura 5 -	Fluxograma do processo de síntese dos biolubrificantes.....	37
Figura 6 -	(A) Amêndoas de babaçu e (B) babaçu triturado.....	38
Figura 7 -	Extração do óleo de babaçu pelo sistema Soxhlet.....	38
Figura 8 -	Separação do hexano no rota-evaporador.....	38
Figura 9 -	Placa em CCD utilizando uma mistura de solventes (A) 95% hexano e 5% acetato de etila e (B) 90% hexano e 10% acetato de etila.....	41
Figura 10 -	Cromatografia em coluna (A) – sílica + solução de (hexano e acetato de etila) e (B) – sílica + solução (hexano e acetato de etila) * ésteres lubrificantes (material de partida).....	41
Figura 11 -	Óleo de babaçu após a extração.....	45
Figura 12 -	Espectro na região do infravermelho do PE-babaçu e do TMP-babaçu.....	50
Figura 13 -	Espectro de RMN ¹ H do óleo e do PE-babaçu.....	51
Figura 14 -	Espectro de RMN ¹ H do TMP-babaçu.....	53
Figura 15 -	Curvas de TG e DTG para PE-babaçu e TMP-babaçu.....	55
Figura 16 -	Reômetro TA INSTRUMENTS®, modelo AR 2000, ADVANCED RHEOMETER.....	56
Figura 17 -	Relação entre a viscosidade e a temperatura do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.....	57
Figura 18 -	Relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.....	58
Figura 19 -	Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu.....	22
Tabela 2 -	Características físico-químicas do óleo bruto de babaçu oriundo da amêndoa.....	23
Tabela 3 -	Rendimentos obtidos nas extrações do óleo de babaçu pelo método Soxhlet.....	45
Tabela 4 -	Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu.....	46
Tabela 5 -	Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu {PE-babaçu e TMP-babaçu}(antes da purificação).....	47
Tabela 6 -	Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu {PE-babaçu e TMP-babaçu}(depois da purificação).....	49
Tabela 7 -	Dados representativos da curva de TG/DTG da degradação térmica do PE-babaçu e TMP-babaçu.....	55

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelho com Transformada de Fourier
IA	Índice de acidez
IV	Índice de viscosidade
OB	Óleo de babaçu
PE	Pentaeritritol
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TG	Análise Termogravimétrica
TMP	Trimetilolpropano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Estado da Arte.....	18
3.2 Óleos vegetais como alternativa energética.....	19
3.3 Óleo de babaçu (<i>Atallea speciosa</i>).....	20
3.4 Aspectos gerais dos lubrificantes.....	23
3.4.1 Óleos lubrificantes.....	24
3.4.2 Propriedades físico-químicas dos lubrificantes.....	25
3.4.2.1 Viscosidade cinemática.....	26
3.4.2.2 Índice de viscosidade.....	26
3.4.2.3 Massa específica.....	26
3.4.2.4 Ponto de fulgor.....	27
3.4.2.5 Ponto de fluidez.....	27
3.4.2.6 Estabilidade oxidativa.....	27
3.4.2.7 Índice de acidez.....	27
3.4.2.8 Lubricidade.....	28
3.4.2.9 Biodegradabilidade.....	28
3.5 Biolubrificantes.....	28
3.6 Aspectos gerais do biodiesel.....	31
3.6.1 Etapas do processo de produção do biodiesel.....	31
3.7 Reologia.....	33
3.7.1 Classificação reológica.....	34
3.7.1.1 Fluidos Newtonianos.....	34
3.7.1.2 Fluidos Não-Newtonianos.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais.....	36
4.2 Parte experimental	36
4.2.1 Processo de extração do óleo de babaçu.....	37
4.2.2 Degomagem do óleo.....	38

4.2.3 Síntese do biodiesel de babaçu	39
4.2.4 Síntese dos biolubrificantes de babaçu	39
4.2.4.1 Síntese do biolubrificante de babaçu com PE (PE-babaçu)	39
4.2.4.2 Síntese do biolubrificante de babaçu com TMP (TMP-babaçu).....	40
4.2.5 Purificação por cromatografia de coluna.....	40
4.2.6 Caracterização físico-químicas.....	42
4.2.6.1 Índice de Acidez.....	42
4.2.6.2 Determinação da Massa específica, da Viscosidade cinemática e do Índice de viscosidade.....	42
4.2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.2.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H).....	43
4.2.9 Análise Térmica.....	43
4.2.10 Reologia.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Extração do óleo de babaçu e o índice de acidez	45
5.2 Análise das propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu	46
5.3 Análise das propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu	47
5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	49
5.5 Análise da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H).....	50
5.5.1 Caracterização estrutural do óleo de babaçu e do PE-babaçu (antes e depois da purificação).....	50
5.5.2 Caracterização estrutural do TMP-babaçu (antes e depois da purificação).....	52
5.6 Análise Termogravimétrica (TG).....	54
5.7 Comportamento Reológico.....	56
5.7.1 Relação viscosidade e temperatura.....	56
5.7.2 Relação viscosidade e taxa de cisalhamento.....	57
5.7.3 Relação tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento (curva de fluxo).....	59
6 CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), os óleos lubrificantes podem ser definidos como substâncias que se interpõem entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o atrito, diminuindo assim o desgaste. Contribui também para controlar a temperatura e vedação de alguns componentes da máquina e do motor, protege as peças contra a corrosão oriundas do processo de oxidação, ajuda na limpeza e melhora a vida útil do equipamento (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

Os óleos básicos são os constituintes de maiores proporções na formulação dos óleos lubrificantes e são obtidos, geralmente, através do processamento do petróleo. O amplo uso de lubrificantes à base de petróleo ocorre por eles possuírem menores custos e maior vida útil, o que diminui a frequência de troca e, por conseguinte, o tempo de parada da máquina ou equipamento (SILVA, 2019).

Embora os lubrificantes à base de petróleo apresentem muitas propriedades físicas úteis, estes são oriundos de fonte não renovável e são tóxicos para o ambiente. Nos últimos anos, novas tecnologias surgiram com o objetivo de desenvolver produtos de fontes sustentáveis, levados por fortes preocupações ambientais e progresso das diretrizes sobre poluição do meio ambiente, além do aumento dos custos e o esgotamento gradativo das reservas mundiais de combustíveis fósseis (ALMEIDA, 2017; FERREIRA, 2019; SABOYA, 2016; SILVA, 2019).

A procura por recursos sustentáveis e ecologicamente corretos têm despertado interesse na solução da crise energética, pois os mesmos podem colaborar potencialmente para a diminuição do aquecimento global e da poluição, constituindo um impacto significativo no que concerne à proteção ambiental (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

Nesta perspectiva, a gestão apropriada de matérias-primas, como a biomassa, para a conversão em produtos de elevado valor é bastante relevante (DEHGHANI SOUFI *et al.*, 2018). Dentre as possíveis opções de biomassas exploradas como fontes de energias renováveis, encontram-se os óleos vegetais, os quais são alternativas promissoras para a independência de produtos derivados do petróleo (ALMEIDA, 2017; DEY; MISRA, 2017). Alguns atributos como neutralidade de carbono, baixos teores de nitrogênio e enxofre, natureza biodegradável, não tóxico, baixa volatilidade e a própria renovabilidade, tornam a conversão de óleos vegetais e gorduras animais um atrativo para a produção de biocombustíveis (MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013; STEPACHEVA *et al.*, 2019).

O Brasil pode ser considerado um dos primeiros países a utilizar biocombustíveis, se destacando frente aos países que estudam outras maneiras de produção energética diferente do

petróleo e seus derivados. O uso de fontes renováveis no Brasil é três vezes maior que o mundial. Aproximadamente 46,1 % da energia e 25,1 % dos combustíveis consumidos em território brasileiro já são de origem renovável (ANP, 2020).

Os biolubrificantes, também conhecidos como lubrificantes de base biológica, são materiais de alto valor agregado, são biodegradáveis e liberam menos gases de efeito estufa. Habitualmente, são misturados aos lubrificantes de base mineral como aditivo, com o propósito de reforçar seu desempenho, e na esfera do mercado global é um dos ramos mais promissores (DODOS *et al.*, 2015; FERREIRA, 2019; HOSSAIN *et al.*, 2018).

Nesse sentido, o Brasil encontra-se em uma posição favorável para o desenvolvimento de conhecimentos na área de lubrificantes de origem vegetal, visto que, possui uma grande extensão territorial com diferentes condições climáticas, geomorfológicas e de solo, o que contribui para o cultivo de diversas oleaginosas, caracterizando-se como um país com bastante potencial para a exploração de biomassa para fins tanto energéticos, como alimentícios e químicos (BARREIRO; BOLZANO, 2009; SABOYA, 2016; SANTOS, 2008).

Dessa forma, o babaçu (*Atallea speciosa*) representa um potencial promissor no campo de estudo de óleos vegetais para utilização em biolubrificantes, uma vez que é um dos frutos mais representativos na cadeia produtiva do extrativismo vegetal no Brasil, em razão da área de abrangência da palmeira babaçu (13 a 18 milhões de hectares). É uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semiárido brasileiro (OLIVEIRA, 2019). Na literatura é reportado que o babaçu pode ser aproveitado integralmente. Durante a seca, as folhas servem de alimentação aos ruminantes. O estipe do babaçu, quando em decomposição serve de adubo. A casca do coco, fornece um eficiente carvão quando bem preparada, servindo como fonte de combustível em várias regiões do nordeste do Brasil. E nas suas amêndoas pode-se extrair óleo empregado na produção de biocombustíveis e de biolubrificantes (BEZERRA, 2018).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo a agregação de valor ao óleo de babaçu com a utilização de seus derivados (ésteres) pela obtenção de biolubrificantes utilizando dois polióis (pentaeritritol e trimetilolpropano) como agentes transesterificantes, e com propriedades apropriadas para sua aplicação como óleo base na formulação de novos lubrificantes.

A síntese dos biolubrificantes foi efetuada a partir de duas reações de transesterificação. Inicialmente os óleos passaram por uma reação com metanol como agente transesterificante e utilizando metóxido de sódio como catalisador, sendo obtido dois produtos: ésteres metílicos e glicerina. A glicerina então foi separada e, em uma segunda fase os ésteres metílicos foram

submetidos a uma segunda reação de transesterificação para a produção dos biolubrificantes, utilizando pentaeritritol e trimetilolpropano como agentes transesterificantes, e novamente, metóxido de sódio como catalisador.

A fim de entender mais detalhadamente o comportamento de degradação térmica dos biolubrificantes de babaçu, o estudo foi acompanhado de análise de termogravimetria (TG/DTG) dos biolubrificantes obtidos. Com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na molécula dos biolubrificantes foi realizado a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para elucidação da estrutura química dos biolubrificantes, foi lançada mão da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1). Para avaliar o efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade foram realizados alguns estudos reológicos dos lubrificantes formados. Também foram realizados ensaios físico-químicos, de índice de acidez, de massa específica a 20 °C, de viscosidade cinemática a 40 °C e a 100°C e de índice de viscosidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar ésteres lubrificantes de babaçu (*Atallea speciosa*) utilizando o pentaeritritol e o trimetilolpropano a partir da transesterificação dos derivados metílicos e avaliar o comportamento térmico e reológico.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair o óleo de babaçu (*Atallea speciosa*);
- Obter os derivados metílicos do óleo de babaçu;
- Obter biolubrificante babaçu;
- Realizar espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos produtos;
- Realizar a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) dos produtos;
- Avaliar o comportamento térmico dos biolubrificantes;
- Avaliar as propriedades físico-químicas dos produtos (índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C e índice de viscosidade) antes e depois da purificação;
- Realizar o estudo das características reológicas dos produtos sintetizados antes e depois do processo de purificação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estado da Arte

A utilização dos combustíveis fósseis até os dias atuais como fontes fundamentais no cumprimento da demanda global de energia tem desempenhado função primordial na industrialização e no crescimento da população. No entanto, a escassez deste tipo de recurso é algo preocupante, pois com o decorrer do tempo essa redução ocasionará impactos negativos na vida humana. Ademais, existe a necessidade de se explorar possibilidades de obtenção de energia mais limpas e renováveis a despeito das problemáticas ambientais, assunto cada vez mais debatido (ZAINAL *et al.*, 2018).

A dependência dos produtos derivados do petróleo causa instabilidade em seu preço de mercado, tornando-o muitas vezes dispendioso. Assim sendo, os recursos renováveis têm conquistado espaço devido aos menores custos para a produção de novos materiais, geração de energia menos agressivos ao meio ambiente e com características desejáveis em detrimento aos produtos petroquímicos (GUZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011; RODRIGUES, 2017).

Durante a última década novas tecnologias surgiram com o objetivo de desenvolver produtos de fontes renováveis, principalmente devido ao aumento na utilização de produtos à base de petróleo, causando, com isso, o esgotamento gradativo das reservas mundiais e aumento dos preços de combustíveis fósseis, mas também a dimensão dos problemas ambientais (FERREIRA, 2019; RODRIGUES, 2017).

Exemplo de recurso alternativo aos combustíveis fósseis, a utilização de gorduras animais e óleos naturais é explorada pelo homem desde a antiguidade. Sua composição química e suas propriedades permitiram que fossem utilizados como alimentos, combustíveis e lubrificantes (TORRES *et al.*, 2013). O interesse no uso dos óleos vegetais para fins não comestíveis vem crescendo ao longo do tempo, visto que essas fontes apresentam potencial de síntese para muitos produtos (MANDOLESI DE ARAÚJO *et al.*, 2013). Recentemente, têm-se dedicado aos estudos que utilizem tecnologias que introduzam óleos vegetais como biocombustíveis e lubrificantes industriais, dado que estes são renováveis e não tóxicos (FERREIRA, 2019; KUMAR; VARUN; CHAUHAN, 2013).

3.2 Óleos vegetais como alternativa energética

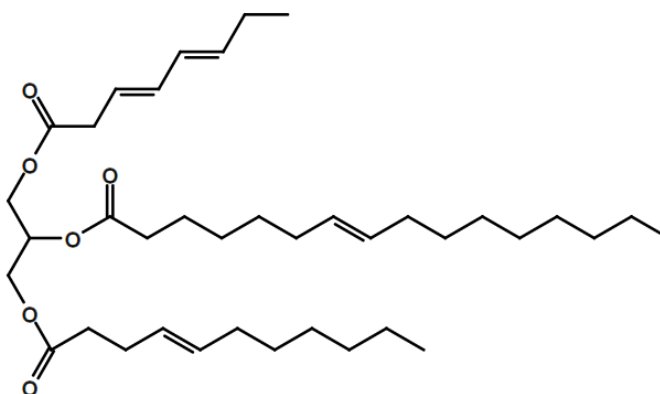
Os óleos de fontes vegetais, por serem considerados líquidos sustentáveis, têm se evidenciado como substitutos potenciais aos derivados do petróleo, pois são matérias-primas com alta abundância no planeta, consideradas ecológicas, atóxicas, renováveis e os produtos derivados advindos destes óleos apresentam a biodegradabilidade superior ao de óleos minerais. No entanto, o enfoque não deve ser somente a biodegradabilidade, é fundamental também saber se o óleo vegetal é compatível com o uso simultâneo ao lubrificante mineral e se o processo de obtenção é sustentável (ARRUDA, 2014; FERREIRA 2019).

Nas últimas décadas, o crescimento na produção de óleos vegetais tem sido positivo e vem acompanhado dos progressos agrícolas (JABAL; ANI; SYAHRULLAIL, 2014; SYAHIR *et al.*, 2017). Esse destaque tem despertado a atenção na indústria de polímeros, que vem aumentando o emprego de óleos vegetais como matéria-prima. Embora a maior parte seja utilizada na produção de alimentos, aproximadamente 106 milhões de toneladas em 2012, uma porção expressiva tem sido aplicada na geração de biodiesel, aproximadamente 30 milhões de toneladas em 2012 (CAI *et al.*, 2018).

Do ponto de vista químico, os óleos vegetais são constituídos de misturas de triglicerídeos, que possuem estrutura molecular com três ácidos graxos de cadeias longas ligadas ao grupo hidroxila via ligações éster. Por serem apolares, eles são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A estrutura do triglicerídeo pode variar no tamanho da cadeia de carbonos (de 8 a 24 átomos de carbonos), com graus variados de insaturação e em alguns casos na presença do grupo hidroxila, tornando as propriedades destes óleos distintas de acordo com sua composição química (KNOTHE; RAZON, 2017; QUINCHIA *et al.*, 2010).

A estrutura comum de um triglicerídeo pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Molécula de triglicerídeo.



Fonte: Elaborado pela autora.

O alto poder de lubrificação, os elevados índices de viscosidade e a baixa volatilidade são considerados aspectos positivos e atrativos no que se refere a utilização de óleos vegetais em substituição aos óleos de base mineral.

De acordo com Quinchia *et al.* (2014), apesar das inúmeras vantagens e eficiência como lubrificante, os óleos vegetais *in natura* têm sua utilização limitada acima de 120 °C, devido sua instabilidade química, térmica e oxidativa, atribuído aos componentes insaturados da cadeia de ácido graxo, o que pode levar a reações de oxidação, cheiro desagradável, pouca compatibilidade com tintas e selantes, propensão à lavagem por causa da baixa viscosidade e tendência de obstrução do filtro, apresentando também fracas propriedades de fluxo a frio (CAMPANELLA *et al.*, 2010; SANTOS, 2019).

Ademais, o uso do óleo *in natura* pode produzir sedimentos de carbono devido à combustão incompleta; diminuir a lubrificação devido à polimerização; ocasionar obstruções dos filtros de óleo e sistema de injeção; expelir acroleína, substância com propriedade cancerígena e que pode comprometer a durabilidade do motor (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014).

No entanto, vários métodos podem ser empregados para melhorar essas propriedades indesejáveis, tais como: modificação genética do perfil de ácidos graxos de óleos vegetais, adição direta de antioxidantes, modificadores de viscosidade e depressor do ponto de fluidez e modificação química. As modificações químicas podem ser empregadas a fim de contornar estas adversidades, sendo que 90% das mais importantes mudanças ocorrem nos grupos carboxílicos dos ácidos graxos, ao passo que 10% das modificações ocorrem na cadeia. Essas alterações na estrutura podem ser obtidas através de reações de esterificação, transesterificação, epoxidação e acetilação (FERREIRA, 2019; SILVA, 2019; SYAHIR *et al.*, 2017; VALLE, 2015). Desse modo, na década de 1970, apareceram as primeiras sugestões de modificações de óleos vegetais utilizando a reação de transesterificação (HOEKMAN *et al.*, 2012).

3.3 Óleo de Babaçu (*Atallea speciosa*)

O babaçu, com o nome científico *Atallea speciosa*, também é conhecido como aguaçu, bauaçu, babaçuzeiro, baguaçu, auaçu, guaguaçú, uauassu, coco-de-macaco, coco-de-palmeira, coconaiá, coco-pindova e palha-branca. É uma palmeira pertencente à família das Palmáceas e do gênero *Atallea* (MOREIRA, 2017).

Segundo Oliveira (2019), o babaçu é um típico fruto e espécie oleaginosa de origem brasileira, encontrado na zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica, o

cerrado e as terras semiáridas do Nordeste, onde se destaca o estado do Maranhão com cerca de 10 milhões de hectares de ocorrência de babaçuais, podendo também ser encontrado nos estados do Mato Grosso, Goiás, Piauí, algumas áreas isoladas no Ceará, Pernambuco e Alagoas.

A palmeira do coco babaçu possui elevado porte podendo chegar até 20 metros de altura e ter entre 40 a 60 cm de diâmetro (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012). Seu fruto possui de 10 a 12 cm de comprimento e 5 a 10 cm de diâmetro e fica em cachos longos que demora cerca de nove meses para amadurecer. Possui formato elipsoidal, pesa em média 200 g, quando maduro desprende-se e cai no chão. Por safra, uma palmeira pode produzir em média de 5 a 6 cachos de coco, com a base de 300 a 500 cocos por cachos, no entanto essa produtividade pode variar a depender da estação chuvosa (OLIVEIRA, 2019).

O babaçu é composto por quatro partes principais: o epicarpo (11 – 13%), que é a camada externa do fruto do babaçu, possui estrutura fibrosa resistente, usada principalmente na fabricação de escovas e tapetes e apresenta cor amarelo-avermelhada; o mesocarpo (20 – 23%), que é a camada abaixo do epicarpo, tem aspecto farinhoso e é rica em amido, muito usado na elaboração de alimentos como farinhas. Dependendo do grau de maturação do fruto apresenta cor branco-amarelada, sendo a camada intermediária com espessura de até 1 cm; o endocarpo (57 – 63%) protege as amêndoas e é de onde se produz um carvão vegetal com alta qualidade, em geral possui coloração marrom; a parte central do fruto do babaçu é composta por sementes, onde cada fruto possui de três a quatro amêndoas (7 – 9%), das quais se extrai o óleo vegetal (CARRAZZA *et al.*, 2012; PONTE, 2017).

A grande vantagem na utilização do babaçu está na sua capacidade de fornecer uma ampla variedade de produtos úteis, visto que toda a planta pode ser aproveitada e muitos são os subprodutos obtidos. No entanto, o interesse econômico é mais voltado às suas amêndoas, utilizadas para a extração de óleo empregado na produção de biocombustível e de lubrificantes, podendo também ser utilizado na alimentação humana e na linha de cosméticos (OLIVEIRA, 2019). Também é utilizado como material adsorvente de moléculas químicas, devido suas características lignocelulósicas dos seus constituintes e pela presença ou formação de superfícies mesoporosas (SILVA *et al.*, 2019).

O óleo oriundo do fruto do babaçu possui um odor agradável e é resistente a decomposição por hidrólise ou oxidação, pois sua composição tem poucos ácidos graxos insaturado, predominando mais de 80 % de ácidos saturados, evidenciando-se o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$), conforme a Tabela 1. O perfil de ácidos graxos constituintes do óleo de babaçu pode variar conforme a espécie e a localização geográfica. (MOREIRA, 2017).

O ácido láurico é resistente à oxidação não enzimática e de maneira oposta as outras gorduras saturadas, ele possui temperatura de fusão baixa (44,2 ° C) e bem definida. É muito utilizado na indústria, sobretudo no ramo de cosméticos e devido suas propriedades físicas e de resistência à oxidação é muito usado no preparo de gorduras especiais para confeitaria, sorvetes, margarinas e substitutos de manteiga de cacau (OLIVEIRA, 2019).

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu.

Ácidos Graxos	Número de carbono	% Composição total (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012)	% Composição total (Lima <i>et al.</i> , 2008)	% Composição total (MOREIRA, 2017)
Ácido Caprílico	C 08:0	6,8	5,0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C 10:0	6,3	6,0	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C 12:0	41,0	44,0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C 14:0	16,2	17,0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C 16:0	9,4	8,0	5,2 - 11,0
Ácido Estearico	C 18:0	3,4	4,5	1,8 - 7,4
Ácido Oléico	C 18:1	14,2	14,0	9,0 - 20,0
Ácido Linoléico	C 18:2	2,5	1,5	1,4 - 6,6
Ácidos saturados		83,3	84,5	≅ 80,0
Ácidos insaturados		16,7	15,5	≅ 20,0

Fonte: Adaptado de (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; LIMA *et al.*, 2008; MOREIRA, 2017).

Com base em estudos na literatura e como mostrado na Tabela 1, a composição química dos triglicerídeos referentes aos ácidos graxos é: ácido láurico e o ácido mirístico como componentes predominantes, ao passo que o ácido estearico e o ácido linoléico são reportados em menor composição, o que destaca em sua composição ácidos graxos saturados (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; LIMA *et al.*, 2008; MOREIRA, 2017).

É considerável salientar que as possibilidades de utilização do coco babaçu são variadas, desde a geração de energia ao artesanato, diversas atividades econômicas podem ser desenvolvidas a partir dela. Desse modo, devido a sua viabilidade econômica, vários estudos mencionam o babaçu como uma possível fonte sustentável de biomassa para a geração de bioprodutos (ALMEIDA *et al.*, 2002; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012; TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA; CARVALHO, 2007).

É necessário conhecer as características físico-químicas dos óleos para que se possa avaliar seu estado de conservação e assim, sua empregabilidade na indústria (LUZ *et al.*, 2011).

A Tabela 2 mostra as características físico-químicas do óleo de babaçu bruto encontradas na literatura.

Tabela 2 – Características físico-químicas do óleo bruto de babaçu oriundo da amêndoa.

Características físico-químicas	Óleo bruto de babaçu
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	3,75 ^b
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	29,50 ^a
Índice de viscosidade	167 ^c
Massa específica a 20 °C (g cm ⁻³)	0,9215 ^a
Teor de água (mg kg ⁻¹)	1700 ^b
Ponto de fulgor (°C)	250 ^c
Ponto de fluidez (°C)	21 ^c

Fonte: Adaptado de (SÁNCHEZ, 2017^c; RIBEIRO FILHO *et al.*, 2016^a; LUZ, *et al.*, 2011^b)

Conforme afirmou Teixeira (2005), a qualidade do óleo de babaçu é influenciada pelas amêndoas quebradas ou mesmo arranhadas. Elas se tornam rançosas quando expostas ao ar úmido, proporcionalmente ao tempo de exposição. Nos casos das amêndoas que ficam estocadas por um longo tempo, antes da extração do óleo, o fator que catalisa a acidificação é a presença de enzimas lipases nesses tipos de óleos vegetais.

3.4 Aspectos gerais dos lubrificantes

Lubrificante é toda substância que pode ser empregada para diminuir o atrito entre superfícies em movimento relativo e minimizar o desgaste. Ele também deve permitir a retirada do calor e a suspensão de contaminantes, possibilitando o controle de temperatura e a limpeza de equipamentos. Quanto a sua aplicação, os lubrificantes são utilizados em motores de combustão interna elevando a capacidade de resposta em condições exigentes, engrenagens industriais e automotivas, compressores, turbinas e sistemas hidráulicos, além de diversas aplicações medicinais e alimentícias (BEZERRA, 2018; SABOYA, 2016; SALIH; YOUSIF, 2010; VALLE, 2015).

Em relação ao estado físico, os lubrificantes podem ser classificados em sólido, semi-sólido, líquido ou gasoso, e quanto a origem, animal, vegetal, mineral ou sintética. Todavia, os

lubrificantes líquidos, considerados óleos lubrificantes, são os mais utilizados, por atenderem as necessidades de muitas aplicações (MOBARAK *et al.*, 2014).

3.4.1 Óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes são desenvolvidos a partir da mistura de óleos básicos e aditivos, correspondendo em média, respectivamente, 93 % e 7%. Essa proporção pode variar conforme a aplicação, cuja finalidade é conferir ao lubrificante acabado propriedades que o óleo básico em si não possui. Os óleos básicos geralmente são obtidos através do processamento do petróleo. Eles podem ser classificados de acordo com sua origem: mineral, sintético ou graxo. Os óleos lubrificantes minerais são obtidos a partir do petróleo e são os mais empregados em razão de seu baixo valor de mercado, fácil aquisição e estabilidade. Eles exibem uma gama de aplicações no campo da indústria automotiva, naval e de aviação. Os óleos sintéticos são adquiridos através de reações químicas, no entanto tem o custo mais elevado e são empregados em aplicações mais exigentes. Os óleos graxos podem ser de origem animal ou vegetal e geralmente são poucos empregados, pois possuem maior oleosidade e emulsionam mais facilmente em presença de vapor de água. São considerados mistos ou semissintéticos quando são formados pela mistura de bases minerais e sintéticas, e compostos, quando são formados pela mistura de bases minerais e vegetais (FERREIRA, 2019; VALLE, 2007).

Já os aditivos, acrescentam, retiram ou modificam as propriedades físico-químicas do fluido lubrificante. Eles são divididos conforme a influência química e física no óleo base, como antioxidantes, emulsificadores e melhoradores do índice de viscosidade. E os que influenciam na superfície do material como os anticorrosivos, detergente-dispersante, agentes de extrema pressão e antidesgaste (BEZERRA, 2018; MOREIRA, 2017).

Muitos compostos são usados como aditivos para lubrificantes, como sulfonatos, que são utilizados como detergentes dispersantes, poliacrilamidas para melhoria do ponto de fluidez, polímeros sintéticos como antiespumantes, entre outros (SILVA, 2019; VALLE, 2015).

Ainda segundo Silva (2019) e Valle (2015), a principal justificativa na utilização desses compostos é estender a vida útil dos equipamentos, apresentar potencial para otimizar o consumo de combustível, ter especificidade de acordo com as diferentes tecnologias e menor custo.

Conforme estudado por Valle (2015), por via de regra, os lubrificantes devem atender os seguintes requisitos:

- a) lubrificar – diminuir o atrito e o desgaste por inserção de uma membrana lubrificante;
- b) arrefecer – o lubrificante recebe em forma de calor 5 a 10% da energia que é gerada pelo motor, por causa disso sua capacidade refrigerante deve ser eficaz;
- c) vedar – deve bloquear o acesso de gases para o cárter do motor durante o tempo de combustão do combustível;
- d) proteger contra a corrosão e ferrugem – deve neutralizar os poluentes de caráter ácido produzidos na queima do combustível e evitar a corrosão e ferrugem nas superfícies metálicas dos motores;
- e) limpar – deve preservar as superfícies metálicas isentas de depósitos de carbono e outros materiais provenientes da combustão incompleta do combustível;
- f) reduzir o consumo de combustível – contribuir para o aproveitamento máximo da eficiência energética dos motores e para a redução de poluentes através do escape.

Apesar dos lubrificantes à base de petróleo apresentarem muitas propriedades físicas úteis, eles são obtidos por fontes não renováveis e são prejudiciais para o ambiente o que leva a conscientização do planeta em relação a proteção e manutenção de um ambiente livre de poluição. Aproximadamente 95% dos lubrificantes utilizados são a base de petróleo e o descarte inadequado destes materiais resultou em políticas governamentais mais rigorosas dando oportunidade para o desenvolvimento de novos óleos de base lubrificantes partindo-se de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicas (SHARMA; DALAI, 2013; SYAHIR *et al.*, 2017).

3.4.2 Propriedades físico-químicas dos lubrificantes

Para que um óleo atue como lubrificante e possa ser comercializado, algumas características físico-químicas são exigidas, tais como: viscosidade cinemática, índice de viscosidade, massa específica, ponto de fulgor, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, índice de acidez e lubricidade (BEZERRA, 2018; MOREIRA, 2017).

3.4.2.1 Viscosidade cinemática

A propriedade fundamental para eficácia da lubrificação e determinação da aplicação dos lubrificantes é a viscosidade cinemática. Com essa grandeza é provável notar a capacidade de resistência da película de óleo lubrificante em manter separadas as superfícies metálicas em movimento e determinar a aplicação mais conveniente para o uso do lubrificante (BEZERRA, 2018; ALMEIDA, 2017).

Em aplicações industriais, como parâmetro considerável na escolha do óleo lubrificante ideal, a International Organization for Standardization (ISO) utiliza a viscosidade cinemática a temperatura de 40 °C. Já para a Society of Automotive Engineer (SAE), a aplicação de óleos lubrificantes em motores automotivos e óleos de transmissão devem ser estabelecidas a partir dos valores de viscosidade a temperatura elevada de 100 °C (VALLE, 2015).

3.4.2.2 Índice de viscosidade

A viscosidade pode ser alterada com a mudança na pressão e na temperatura. O valor numérico que indica a variação da viscosidade com a temperatura é denominado índice de viscosidade (IV). É um número adimensional. Quanto maior o valor do IV, menor a variação da viscosidade com a temperatura, ou seja, mais estável será sua viscosidade. Um índice de viscosidade alto é característica essencial de um bom lubrificante, pois é uma indicação de que o lubrificante pode ser usado em uma ampla gama de temperaturas, mantendo a espessura do filme de óleo. A estabilidade é significativa para o arranque a frio dos motores, quanto seu funcionamento a elevadas temperaturas. Geralmente, a metodologia utilizada para a obtenção do IV de um produto é indicada pelas Normas Brasileiras Registradas (NBR) 14358 de 2005, fundamentada na ASTM D2270, que levam em consideração as viscosidades a 40 °C e a 100 °C (ALMEIDA, 2017; BEZERRA, 2018; MOBARAK *et al.*, 2014; VALLE, 2015; ZAINAL *et al.*, 2018).

3.4.2.3 Massa específica

Uma outra propriedade considerável no estudo dos lubrificantes é a massa específica. Ela está diretamente relacionada à estrutura molecular do óleo lubrificante considerado. A densidade será maior, quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica. No entanto, esse valor será menor quanto maior forem a quantidade de ligações duplas ou triplas presentes na

molécula, pois menor será a interação entre as moléculas (HOEKMAN *et al.*, 2012). Essa propriedade é regida pela norma internacional ASTM D4052 (BEZERRA, 2018).

3.4.2.4 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor tem por definição a menor temperatura, sob determinadas condições padrões de aquecimento, na qual o produto após vaporizar forma com o ar, momentaneamente, uma mistura capaz de inflamar-se quando aplicado uma chama sobre a mesma. Entretanto, as chamas não se mantêm quando interrompida a fonte de calor, devido a pequena quantidade de gases e vapores desprendidos. Com isso, essa propriedade dá indícios da presença de compostos voláteis e inflamáveis ao óleo (MOREIRA, 2017).

3.4.2.5 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez é caracterizado como a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui por ação da gravidade, após resfriamento em condições específicas. Por meio da determinação do valor de fluidez são determinados requisitos de transporte e armazenamento. Esse parâmetro é determinado pela norma ASTM D97. Para os óleos vegetais, o ponto de fluidez tem valor menor do que os óleos minerais (MOBARAK *et al.*, 2014).

3.4.2.6 Estabilidade oxidativa

Outra característica bastante significativa na aplicação de um óleo lubrificante é sua capacidade de resistir à oxidação, quando sujeito a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de trabalho que propiciem a oxidação (MOBARAK *et al.*, 2014). Essa oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes (SÁNCHEZ, 2017). Caso o óleo lubrificante possua baixa estabilidade ocasionará formação de espumas, substâncias corrosivas e restrição do fluxo de óleo na unidade de operação (MOREIRA, 2017).

3.4.2.7 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio fundamental para neutralizar os compostos com propriedades ácidas que estão presentes em uma

determinada amostra. Sua determinação pode proporcionar uma informação a respeito do estado de conservação do óleo (MOREIRA, 2017; VALLE, 2015).

3.4.2.8 Lubricidade

A lubricidade é um termo qualitativo que representa a capacidade de um fluido afetar o atrito entre superfícies sob carga e com movimento relativo, bem como o desgaste nessas superfícies (BARBOSA JUNIOR, 2018).

3.4.2.9 Biodegradabilidade

Biodegradabilidade significa a tendência de um lubrificante ser metabolizado por microorganismos em até um ano. Ela é dita completa quando o lubrificante retorna essencialmente à natureza, e é parcial quando um ou mais componentes do lubrificante não são degradáveis (RIOS, 2015). Os óleos vegetais são superiores em termos de biodegradabilidade, especialmente quando comparados com os óleos minerais (PONTE, 2017).

3.5 Biolubrificantes

O termo “biolubrificante” foi concedido a lubrificantes derivados de matérias-primas de origem biológica, como óleos vegetais, gorduras animais ou outras fontes biodegradáveis de hidrocarbonetos (SÁNCHEZ, 2017).

Os óleos vegetais são propícios a substituírem os produtos derivados do petróleo, não somente por constituírem em matérias-primas renováveis, biodegradáveis e ecologicamente corretas, mas também por apresentarem características que mostram sua utilização como lubrificantes, particularmente: altos índices de viscosidade, alta lubricidade, baixa volatilidade, baixa toxicidade, elevado ponto de fulgor e principalmente a elevada biodegradabilidade (QUINCHIA *et al.*, 2010; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012).

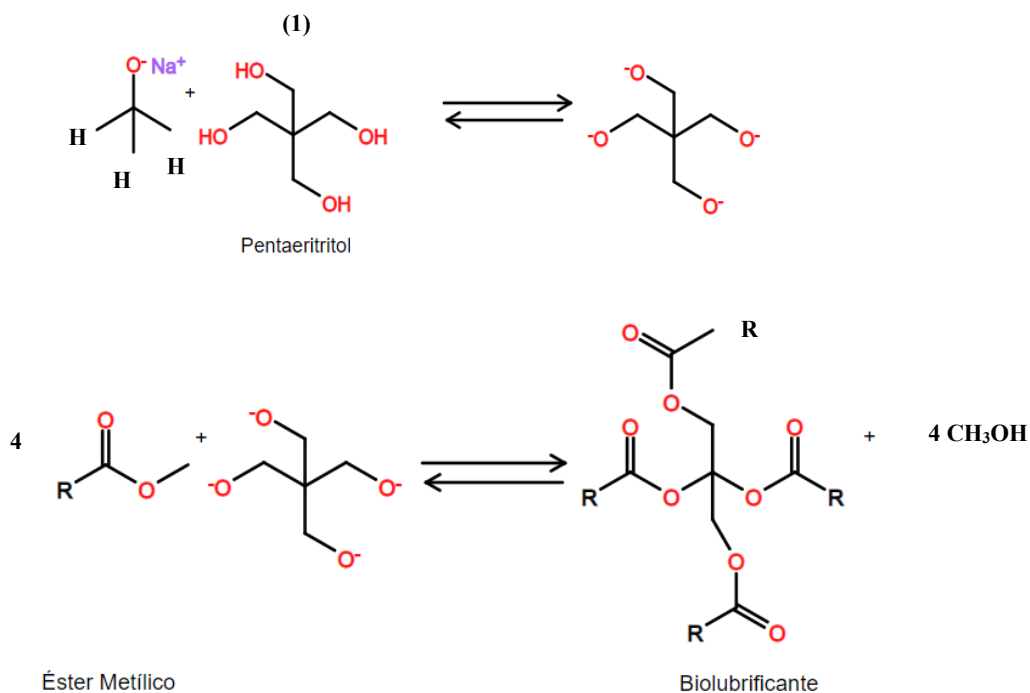
A variação na composição dos ácidos graxos presente nos óleos vegetais leva a alterações nas propriedades de lubrificação (QUINCHIA *et al.*, 2014). Entretanto, a utilização de óleos vegetais *in natura* possui restrições no que se refere a suas propriedades a baixas temperaturas, instabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica (QIAO *et al.*, 2017). Várias tecnologias estão sendo empregadas para resolver as questões relativas ao uso direto dos óleos vegetais como lubrificantes.

Devido ao uso descontrolado dos combustíveis fósseis, aos problemas ambientais de poluição e ao aperfeiçoamento de novas matérias-primas que atendam as características técnicas de lubrificantes de base mineral, os biolubrificantes apresentam-se como possibilidade alternativa e tem sido objeto de muitas pesquisas acadêmicas (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Biolubrificantes são produzidos, de preferência, por alterações químicas de fontes oleaginosas, destinados para biorrefinarias como produtos sustentáveis e lubrificantes industriais do futuro (DEHGHANI SOUFI *et al.*, 2018). São considerados quimicamente como ésteres de álcoois ramificados derivados da biomassa, a qual possuem propriedades similares aos lubrificantes de base mineral e decorrente disso são ambientalmente privilegiados pois são renováveis, biodegradáveis e menos tóxicos (HEIKAL *et al.*, 2017; SALIH *et al.*, 2017).

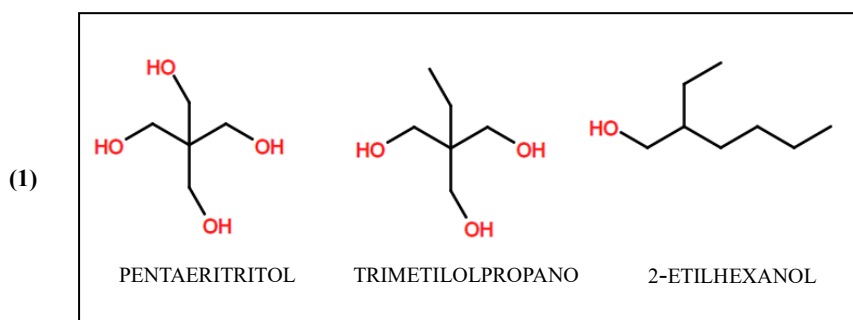
Os biolubrificantes oriundos de oleaginosas apresentam: excelente lubricidade, alto índice de viscosidade, baixa volatilidade, maior estabilidade ao cisalhamento, maior ponto de fulgor, menor compressibilidade, maior resistência a umidade e maior dispersão (MCNUTT; HE, 2016; QIAO *et al.*, 2017). No que diz respeito a legislação para estes bioprodutos, não há muitas especificações, mas suas propriedades devem ser análogas aos lubrificantes de base mineral. A forma de obtenção de biolubrificantes, pode ser realizado por duas rotas comuns, sendo elas a esterificação dos ácidos graxos livres ou a transesterificação direta dos ésteres alquílicos (biodiesel), ambas provenientes de óleos vegetais (OH *et al.*, 2013; MASUDI; MURAZA, 2018).

O emprego de poliois tais como o trimetilolpropano (TMP) e o pentaeritritol (PE) para a formação de poliésteres (HEIKAL *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2018), fornece materiais lubrificantes com estabilidade térmica e oxidativa (GRECO-DUARTE *et al.*, 2017), boa resistência a ataques por moléculas de água (QIAO *et al.*, 2017), volatilidade reduzida e características lubrificantes aprimoradas, conforme pode ser ilustrado na Figura 2 (ABD MAURAD *et al.*, 2018).

Figura 2 – Esquema reacional de obtenção de biolubrificantes e os diferentes polióis utilizados.



R – Cadeia do ácido graxo



Fonte: Elaborado pela autora.

Entre os álcoois citados, o trimetilolpropano é muito utilizado porque possui características desejáveis para a produção de biolubrificantes, posto que possui ponto de fusão relativamente baixo e preço de mercado menor quando comparados aos outros tipos de álcoois (CAVALCANTE *et al.*, 2019; FADZEL; SALIMON; DERAWI, 2018; HAMID *et al.*, 2016; NOR; DERAWI; SALIMON, 2018; QIAO *et al.*, 2017).

Já o pentaeritritol é muito empregado para produzir biolubrificantes que requerem alta estabilidade térmica. Ele contém uma estrutura com quatro grupos hidroxilas primárias simetricamente arranjados em torno de um átomo central, o que apresenta facilidade de reação e confere aos seus derivados maior resistência ao calor, à luz e à umidade (XU *et al.*, 2019).

O 2-etilhexanol possui 8 carbonos e sua forma espacial apresenta um grupo etila como ramificação, o que aumenta o impedimento estérico e torna este álcool mais volumoso. Com isso, o ataque deste nucleófilo fraco é menos eficiente se comparado com os outros álcoois de cadeia ramificada, obtendo valores reduzidos de conversão (RIOS, 2015).

A vantagem em utilizar os referidos poliálcoois ao contrário do glicerol na estrutura do triglicerídeo é devido a inexistência do átomo de hidrogênio na posição β , no qual influencia na redução da instabilidade química (KAMALAKAR *et al.*, 2013; PADMAJA *et al.*, 2012; SRIPADA; SHARMA; DALAI, 2013; ZAINAL *et al.*, 2018; ZULKIFLI *et al.*, 2016).

3.6 Aspectos gerais do biodiesel

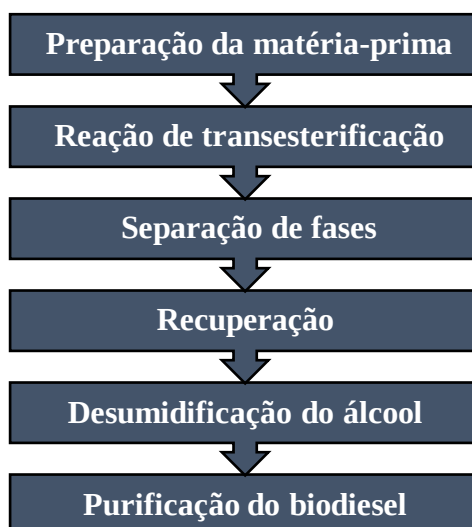
A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como sendo um combustível utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

Alguns pesquisadores têm mencionado a obtenção de óleos básicos biodegradáveis a partir da alteração química de óleos vegetais ou ácidos graxos com álcoois de cadeia linear ou ramificadas, e polióis (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Outros autores estudaram a utilização de biodiesel como material de partida (OLIVEIRA, 2019).

3.6.1 Etapas do processo de produção do biodiesel

O processo de produção de biodiesel baseia-se nas etapas expostas na Figura 3.

Figura 3 – Etapas de produção do biodiesel.

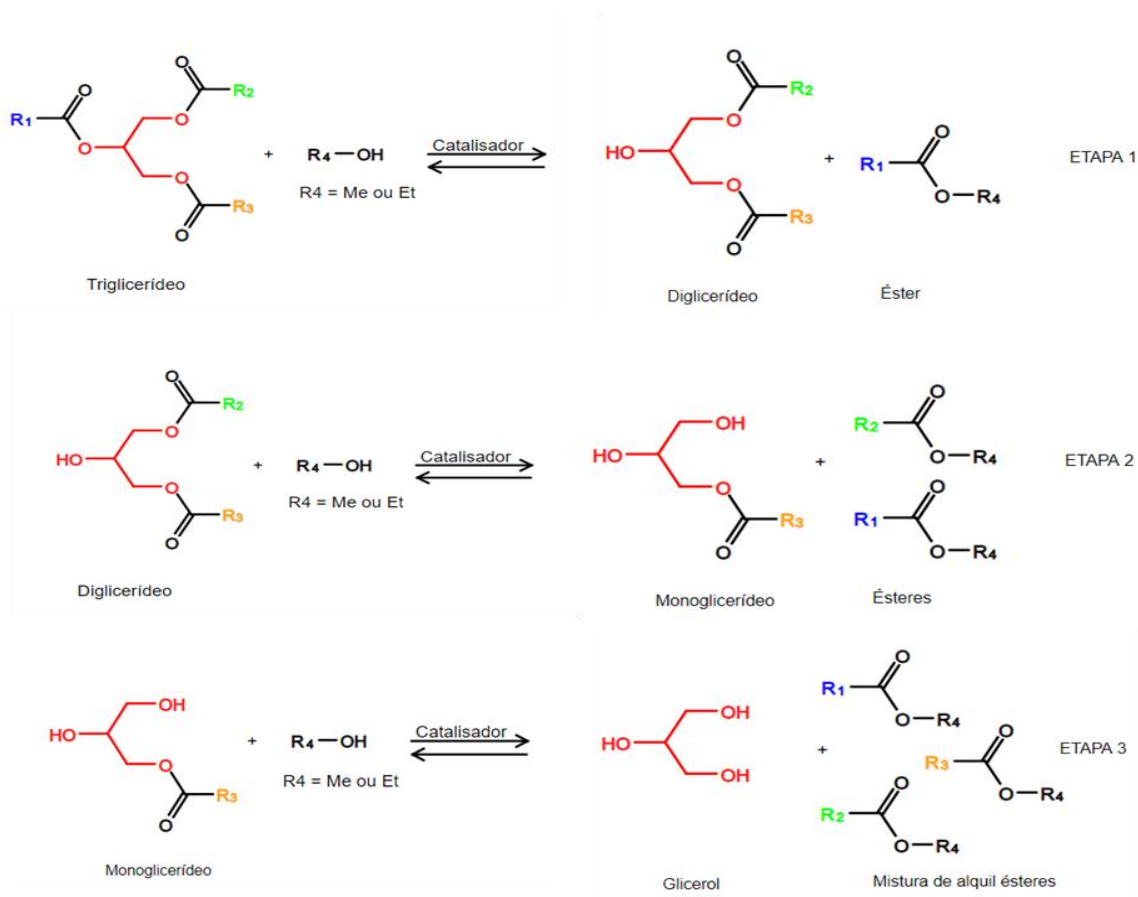


Fonte: Elaborado pela autora.

O biodiesel pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias-primas, por exemplo, gorduras animais, óleos vegetais, algas e óleos residuais. A seleção e o preparo da matéria-prima é uma etapa essencial na produção de biodiesel, pois é diretamente influenciada nos custos, rendimentos, composição e pureza do biodiesel produzido. E também, essa seleção obedece à análise de inúmeros parâmetros, tais como, o teor de óleo, a composição química e as propriedades físicas. As matérias-primas podem ser rastreadas baseadas em sua disponibilidade e o tipo de fonte, como comestível, não comestível ou residual (MAHDAVI *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2019).

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, é muito utilizada na obtenção destes biocombustíveis, uma vez que utiliza baixas temperaturas e tem como agentes transesterificantes, álcoois comuns de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. Este tipo de reação em óleos vegetais é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas (Figura 4), na qual cada etapa produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, e o glicerol, também chamado de glicerina, o subproduto. Como vantagem desse processo reacional temos a redução da massa molecular, diminuição da viscosidade e aumento da volatilidade (VALLE, 2015).

Figura 4 – Esquema geral de uma reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em seguida ocorre a separação de fases e a glicerina é removida, ocorrendo a recuperação somente dos ésteres metílicos.

3.7 Reologia

A reologia como ciência surgiu no início do século XX, aplicada ao estudo das deformações e do fluxo de matéria, incluindo as propriedades de elasticidade, viscosidade e plasticidade de uma massa, ou um corpo, submetido às tensões. O nome vem de origem grega que significa *rheos* (escoamento) e *logos* (estudo). Seus primeiros estudos foram em propriedades e comportamentos de uma variedade de materiais de grande importância científica e tecnológica na atualidade, tais como asfalto, lubrificantes, plásticos, borrachas, polímeros, detergentes, dentre outros (SILVA *et al.*, 2019).

As propriedades reológicas estão relacionadas a performance dos lubrificantes de forma direta, pois sua eficiência em reduzir o atrito e os desgastes de peças é muito influenciada pela viscosidade. O modelo padrão de lubrificante possuiria sua viscosidade variando o mínimo possível a diferentes temperaturas, o que designa um óleo de alto índice de viscosidade. No entanto, a viscosidade de lubrificantes reais é influenciada pela temperatura e pela presença de contaminantes durante a sua utilização em equipamentos. Assim, a viscosidade cinemática é mais apropriada para avaliar se o óleo será um bom lubrificante do que a viscosidade absoluta, pois o óleo flui ao redor de peças de máquinas (ABDULLAH; DYE; POLEY, 2012).

O entendimento e controle das propriedades reológicas na concepção de produtos geram informações auxiliares que podem ser usados nos processos de estocagem e aplicação da grande variedade de óleos vegetais e seus derivados, como, para fins lubrificantes, alimentícios entre outros. A maior parte destas aplicações implica em fluxo e deformação, sendo fundamental que as propriedades reológicas estejam ajustadas para cada finalidade (MELO, 2010).

Um mesmo material pode possuir diferentes comportamentos conforme as condições a que esteja submetido, visto que o comportamento reológico de corpos materiais é muito dinâmico e complexo (GOMES, 2019).

A deformação ou escoamento que alguns materiais estão sujeitos, deve-se a força que pode ser aplicada a eles, gerando assim esse tipo de comportamento. Dessa forma, a reologia pesquisa os parâmetros de respostas desses materiais e, fundamentado em modelos empíricos e na literatura, é capaz de prever seu comportamento (SILVA, 2018).

3.7.1 Classificação Reológica

Os fluidos podem ser classificados de acordo com a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Dessa forma, eles são classificados como: Fluido Newtoniano ou Fluido Não Newtoniano. Essa divisão está associada com a tensão ser linear ou não linear de acordo com a dependência dessa tensão com relação à deformação e a sua derivada (SILVA; SILVA JÚNIOR; PINTO JÚNIOR 2019).

3.7.1.1 Fluidos Newtonianos

De acordo com os estudos de Schuck (2018), os fluidos são ditos Newtonianos quando apresentam a tensão cisalhante (τ_{yx}) diretamente proporcional à taxa de deformação angular ($\dot{\gamma}_{yx}$) e, a constante de proporcionalidade é a viscosidade dinâmica (μ) do fluido, viscosidade newtoniana ou somente viscosidade, sendo expressa pela Equação (1). Para óleos básicos lubrificantes utiliza-se a viscosidade cinemática (ν) que é definida pela razão entre a viscosidade dinâmica (μ) ou viscosidade aparente e a densidade do fluido (ρ), como mostra a Equação (2). Geralmente, a viscosidade dinâmica é medida em $\text{cP} = \text{mPa s}^{-1}$ e a viscosidade cinemática em $\text{mm}^2 \text{s}^{-1} = \text{cSt}$.

$$\tau_{yx} = \mu(\dot{\gamma}_{yx}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$\nu = \mu / \rho \quad (\text{Equação 2})$$

A viscosidade deste tipo de fluido é constante a uma dada temperatura e independente da taxa de deformação ao qual o líquido está submetido, seguindo a lei de Newton. Esta classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos, exemplo: água, leite, soluções de sacarose, óleos vegetais (SILVA; SILVA JÚNIOR; PINTO JÚNIOR 2019).

3.7.1.2 Fluidos Não-Newtonianos

Para Silva e seus colaboradores (2019), no tocante aos fluidos não-Newtonianos, a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação angular vai depender do valor da tensão cisalhante e do tempo de aplicação desta. Esses fluidos são normalmente divididos em três categorias (SCHUCK, 2018):

- a) Fluidos puramente viscosos, com viscosidade aparente independente do tempo, ou newtonianos generalizados. A taxa de deformação local depende exclusivamente da tensão de cisalhamento aplicado naquele ponto e instante;
- b) Fluidos com viscosidade aparente dependente do tempo, são os materiais em que a relação entre a tensão cisalhamento e a taxa de deformação depende também de fatores como a duração em que o cisalhamento é imposto ou mesmo a trajetória percorrida pelo fluido anteriormente;
- c) Fluidos viscoelásticos, materiais que exibem características combinadas de um sólido elástico e um fluido viscoso, demonstrando desta forma uma recuperação elástica parcial, após a deformação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais de bancada foram realizados no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), *campus* Caucaia e no Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LabPIM) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica na Universidade Federal do Ceará (UFC), *campus* do Pici. As análises estruturais foram executadas na Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) e no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN). Alguns parâmetros físico-químicos, no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) do Departamento de Engenharia Química. Quanto aos ensaios de Reologia, estes foram realizados no Laboratório de Química e Reologia de Ligantes Asfálticos, no Centro de Tecnologia em Asfaltos, no Departamento de Engenharia de Transportes. Todos esses laboratórios pertencem à Universidade Federal do Ceará.

4.1 Materiais

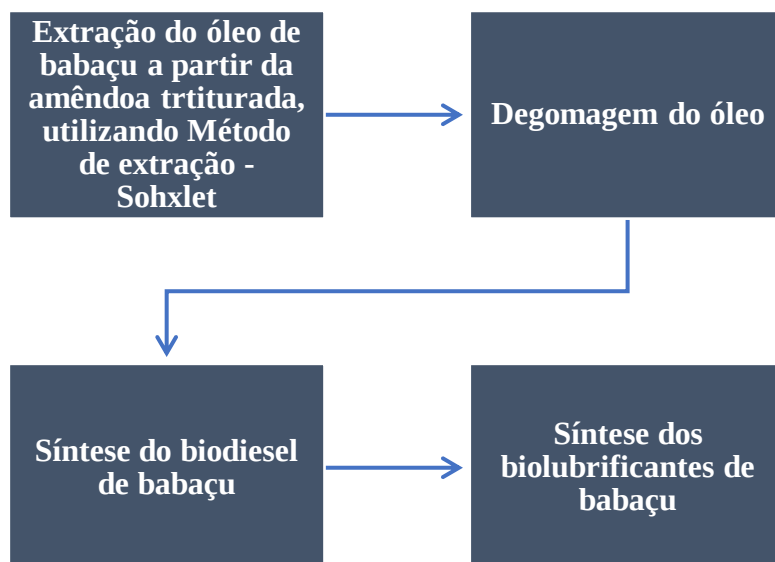
O material botânico (coco babaçu) utilizado nos estudos foi coletado na Serra de Baturité no Ceará. As amêndoas foram trituradas e realizou-se a extração do óleo.

Os reagentes utilizados foram: hexano (C_6H_{14}) P.A., tolueno ($C_6H_5CH_3$) P.A., hidróxido de potássio em pó (KOH) (85%), cloreto de sódio (NaCl) P.A., acetato de etila ($CH_3COOCH_2CH_3$) ambos pela Synth; sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH) P.A., éter etílico [$(C_2H_5)_2O$] P.A., (98%), clorofórmio ($CHCl_3$) P.A. (100%) pela Vetec; metanol anidro (CH_3OH), metóxido de sódio (CH_3ONa), trimetilolpropano ($C_6H_{14}O_3$), pentaeritritol ($C_5H_{12}O_4$) (98%) ambos pela Sigma-Aldrich, Sílica gel (230 – 400 mesh) da Neon.

4.2 Parte experimental

A metodologia utilizada nos procedimentos experimentais pode ser resumida e retratada na Figura 5 e será descrita mais detalhadamente nos próximos tópicos.

Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese dos biolubrificantes.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.1 Processo de extração do óleo de babaçu

Os frutos foram obtidos na serra de Baturité, no Ceará, e para a extração do óleo de babaçu eles foram triturados para obtenção de um material mais homogêneo com granulometria menor, conforme Figura 6. Posteriormente, o material foi separado em porções menores de aproximadamente 50 g e colocado em sachês de papel filtro, conhecidos como cartuchos.

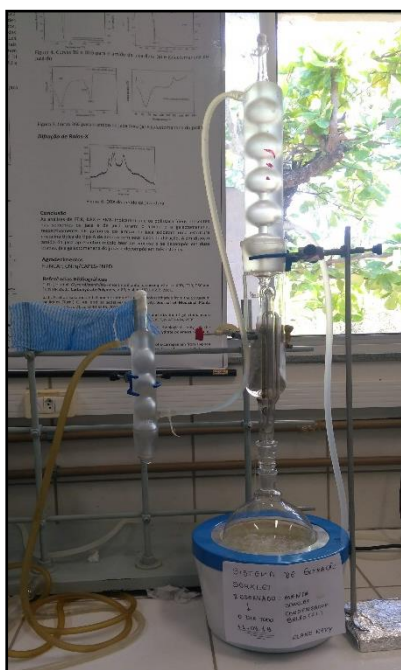
O método de extração por solvente foi realizado através do aparelho Soxhlet, Figura 7. Foram adicionados ao sistema de extração 500 mL de hexano grau analítico e mantido sob aquecimento com sistema de refluxo durante um período de 6 horas. Decorrido o tempo estabelecido, foi inserido ao conteúdo da extração sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remoção de água com posterior recuperação do solvente em evaporador rotativo a vácuo com aquecimento aproximado de 65 °C. O óleo obtido, após concentrado, Figura 8, foi mantido em estufa a 105 °C durante 1 hora para retirada de traços de água remanescentes e após o resfriamento foi pesado e calculado o rendimento.

Figura 6 – (A) Amêndoas de babaçu e (B) Babaçu triturado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 7 – Extração do óleo de babaçu pelo sistema Soxhlet.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 8 – Separação do hexano no rota-evaporador.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Degomagem do óleo

Utilizou-se cerca de 48 mL do óleo em um béquer de 100 mL e adicionou-se 1,5 mL (3,2% em relação a massa do óleo) de água destilada previamente aquecida à 50°C. A mistura (óleo e água) foi deixada em banho de glicerina ($C_3H_8O_3$) sob agitação constante a 60 °C por um período de 30 minutos. Em seguida, a mistura foi resfriada e colocada na centrífuga (3000

rpm por 30 minutos) para separar o óleo bruto dos fosfatídeos solubilizados e substâncias coloidais, que na presença da água são hidratáveis e insolúveis no óleo, facilitando suas retiradas (metodologia adaptada de VIEIRA *et al.*, 2009).

4.2.3 Síntese do biodiesel de babaçu

O derivado metílico de babaçu foi sintetizado pela reação de transesterificação com metanol utilizando como catalisador hidróxido de sódio. Na realização do experimento foram empregados 1% m/m de hidróxido de sódio (NaOH) e 30% m/m de álcool metílico (CH₃OH), ambos em relação à massa inicial de óleo de babaçu utilizada. A princípio o catalisador foi solubilizado em álcool metílico sob agitação constante. Em seguida, a amostra de óleo foi adicionada cuidadosamente ao sistema reacional. O sistema reacional foi mantido sob contínua agitação à temperatura ambiente por 90 minutos. Finalizada a reação, a mistura reacional foi transferida em um funil de separação a fim de promover a separação de fases (biodiesel-glicerina). Após a retirada da glicerina, o biodiesel foi lavado com água destilada até completa neutralização do éster metílico e seco com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄). Em seguida, o material foi transferido para uma estufa durante 1 hora, à temperatura aproximada de 105 °C, com o objetivo de retirar qualquer resquício de umidade. A reação foi realizada em triplicata, obtendo-se uma média de rendimento de $85,5 \pm 0,8$ % m/m.

4.2.4 Síntese dos biolubrificantes de babaçu

Para a produção dos biolubrificantes foi utilizada uma metodologia adaptada de Padmaja *et al.* (2012). O biodiesel produzido a partir do óleo de babaçu foi submetido a reação de transesterificação com o pentaeritritol (PE) e com o trimetilolpropano (TMP), utilizando como catalisador o metóxido de sódio (CH₃NaO). Para efeito de cálculo, as razões molares utilizadas foram fundamentadas na quantidade de grupos hidroxilas presentes nos álcoois e 1,0% de catalisador em relação a massa de biodiesel que foi utilizada na reação.

4.2.4.1 Síntese do biolubrificante de babaçu com PE (PE-babaçu)

A fim de obter o biolubrificante de babaçu, o biodiesel previamente produzido foi utilizado. Um sistema de destilação a vácuo para a condução da reação foi adaptado. As condições da reação foram: razão molar de 1 mol de PE : 8 mol de biodiesel e 1% de metóxido

de sódio em relação à massa de biodiesel utilizada, como catalisador. Inicialmente em um balão de duas saídas posto em banho de glicerina, o pentaeritritol foi dissolvido em tolueno, ainda à frio, e depois foi adicionado o metóxido de sódio. Após a dissolução de todos os componentes, a amostra de biodiesel foi adicionada cautelosamente ao sistema reacional, mantido sob refluxo, vácuo a uma pressão constante de -500 mmHg durante 6 horas, à 130 °C e sob contínua agitação. Ao término do tempo estabelecido, o produto reacional foi adicionado em funil de decantação, lavado 3 vezes com 100 mL de água destilada para a remoção de resíduos de catalisador remanescente e seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Em seguida, o material foi colocado em estufa a temperatura aproximada de 105 °C por 1 hora para a retirada de umidade. A reação foi realizada em triplicata, obtendo-se uma média de rendimento de $76,5 \pm 0,8$ % m/m.

4.2.4.2 Síntese do biolubrificante de babaçu com TMP (TMP-babaçu)

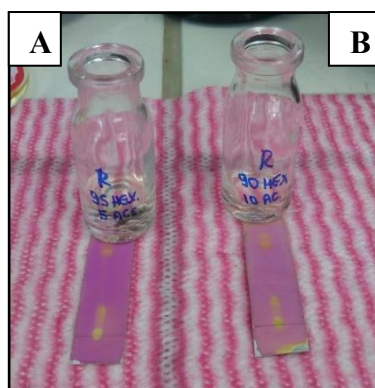
. As condições da reação foram: razão molar de 1 mol de TMP : 4 mol de biodiesel e 1% de metóxido de sódio em relação à massa de biodiesel utilizada, como catalisador. Inicialmente em um balão de duas saídas posto em banho de glicerina, foi adicionado o TMP e em seguida o metóxido de sódio. Após a dissolução de todos os componentes, a amostra de biodiesel foi adicionada cautelosamente ao sistema reacional, mantido sob refluxo, vácuo a uma pressão constante de -500 mmHg durante 6 horas, à 130 °C e sob contínua agitação. Ao término do tempo estabelecido, o produto reacional foi adicionado em funil de decantação, lavado 3 vezes com 100 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Em seguida, o material foi colocado em estufa a temperatura aproximada de 105 °C por 1 hora para a retirada de umidade. A reação foi realizada em triplicata, obtendo-se uma média de rendimento de $81,3 \pm 0,5$ % m/m.

4.2.5 Purificação por cromatografia de coluna

Os ésteres lubrificantes foram submetidos à cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando como fase móvel uma mistura de solvente em três proporções: i) 80% hexano e 20 % de acetato de etila; ii) 90% de hexano e 10% de acetato de etila; iii) 95% de hexano e 5% de acetato de etila, com o objetivo de verificar qual proporção faria uma melhor separação dos constituintes da mistura. O eluente (fase móvel líquida) elui para uma camada fina de sílica-gel (fase estacionária). Em seguida, fez-se um “spot” no ponto de marcação da placa. A seguir, a placa foi colocada verticalmente em uma cuba cromatográfica contendo a proporção de eluente

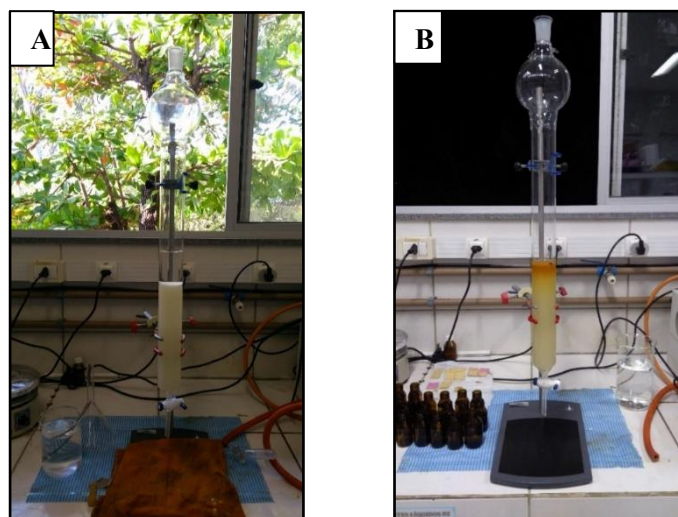
(hexano e acetato de etila). À proporção que a placa cromatográfica é eludida, a amostra contendo biolubrificante é arrastada pela fase móvel sobre a fase estacionária. No decorrer desse 44 procedimento, os diferentes constituintes da mistura foram separados de acordo com suas propriedades de solubilidade. As manchas que surgiram na porção inferior da placa é o biodiesel (referencial) e na parte superior o biolubrificante. Em seguida foi feita a cromatografia em coluna (CC) utilizando como fase sólida a sílica, e a fase líquida a mistura de solventes com a melhor separação dos constituintes (proporção 95% de hexano e 5% de acetato de etila), conforme Figura 9. No topo da coluna colocou-se a mistura que se desejou separar. Os diferentes constituintes da mistura foram se movendo pela coluna com diferentes velocidades de acordo com sua maior afinidade pela fase móvel ou com a fase estacionária, conforme a Figura 10.

Figura 9 – Placa em CCD utilizando uma mistura de solventes (A) 95% hexano e 5% acetato de etila e (B) 90% hexano e 10% acetato de etila.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 – Cromatografia em coluna (A) – sílica + solução de (hexano e acetato de etila) e (B) sílica + solução de (hexano e acetato de etila) + ésteres lubrificantes (material de partida).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.6 Caracterizações físico-químicas

Analizou-se para o óleo de babaçu o índice de acidez e para o éster metílico e os biolubrificantes: a massa específica a 20 °C, a viscosidade cinemática a 40 °C e a 100°C e o índice de viscosidade.

4.2.6.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária à neutralização dos ácidos graxos livres presentes em 1 g de óleo ou gordura. Esse índice foi determinado pelo método da titulação e foi realizado como descrito: uma quantidade de amostra foi pesada (0,20 g) e solubilizada em 20 mL de uma solução 2:1 de éter etílico e álcool etílico. Foram adicionadas três gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1 % como indicador e em seguida a amostra solubilizada foi titulada contra uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o surgimento da coloração rósea. O ponto final da titulação foi determinado quando a coloração persistia por mais de 30 segundos. Para este teste usou-se a norma técnica NBR 14448. O índice de acidez foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$IA \left(mg \text{ de } \frac{KOH}{g} \text{ de óleo} \right) = \frac{M \times V \times f \times 56,11}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

V = volume de solução de KOH gastos na titulação em mL;

M = concentração molar da solução de KOH;

f = fator de correção da solução de KOH (0,1 mol/L) – 0,934;

m = massa da amostra utilizada em gramas.

4.2.6.2. Determinação da Massa específica, da Viscosidade Cinemática e do Índice de viscosidade

A determinação da massa específica e da viscosidade cinemática das amostras foram realizadas utilizando um viscodensímetro digital, modelo SVM 3000, da *Anton Paar Starbinger Viscometer®*, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. O procedimento consistiu em injetar 5 mL das amostras na célula do equipamento.

Ele faz medidas da massa específica a 20 °C, da viscosidade cinemática do óleo a 40 °C e 100 °C e do índice de viscosidade, conforme a norma ASTM D-445.

O índice de viscosidade foi calculado segundo a norma ASTM D2270 para se investigar a alteração da viscosidade com o acréscimo da temperatura (40 °C a 100 °C) observando a resistência do produto ao escoamento. Usualmente, esse valor é determinado através de cálculos que levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C.

4.2.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando equipamento Perkin Elmer® pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, modelo Spectrum 1000. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e os espectros foram expressos pela relação entre transmitância (%) e comprimento de onda (cm^{-1}). A janela espectral da análise foi de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.2.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

As análises de espectroscopia foram realizadas utilizando equipamento Bruker® pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética – CENAUREMN, modelo DRX-500, operando na frequência de 500 MHz para a análise de hidrogênio e clorofórmio deuterado como solvente das amostras. A janela espectral para as análises de hidrogênio foi de 16 ppm. Todos os deslocamentos químicos foram representados em ppm.

4.2.9 Análise Térmica

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada utilizando analisador térmico da Mettler Toledo® pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, modelo TGA/SDTA 851. Foi utilizado aproximadamente 5 ± 0.25 mg de amostra em suporte de alumina, sendo a análise conduzida em atmosfera oxidativa, fluxo de ar sintético de 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, intervalo de temperatura de 25-600°C à taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

4.2.10 Reologia

Os testes foram realizados no Laboratório de Química e Reologia de Ligantes Asfálticos, no Centro de Tecnologia em Asfaltos, no Departamento de Engenharia de Transportes. Para a análise das propriedades reológicas o equipamento utilizado foi o Reômetro TA INSTRUMENTS®, modelo AR 2000, ADVANCED RHEOMETER. Tempo de equilíbrio para atingir a temperatura programada de 3 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração do óleo de babaçu e o índice de acidez

A Tabela 3 apresenta o teor médio de óleo de babaçu extraído (Figura 11) a partir de diferentes valores de amêndoas utilizadas nas extrações com o Soxhlet.

Tabela 3 – Rendimentos obtidos nas extrações de óleo de babaçu pelo método Soxhlet.

Extração	Massa de amêndoa (g)	Massa de óleo obtida (g)	Rendimento (%)
1 ^a	62,28	20,14	32,33
2 ^a	52,40	17,65	33,68
3 ^a	58,95	22,63	38,38
4 ^a	46,35	17,50	37,75

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11 – Óleo de babaçu após a extração.



Fonte: Elaborado pela autora.

A média do rendimento de óleo extraído foi de aproximadamente 35% evidenciando que o material utilizado apresenta expressiva quantidade de óleo para a realização dos experimentos. Quando comparado a outras oleaginosas o rendimento do óleo de babaçu foi superior aos teores encontrados no grão de soja (19%), de girassol (25%), algodão (15%) (VALLE, 2015).

Posteriormente, o óleo de babaçu *in natura* foi submetido ao processo de degomagem, que teve o objetivo de melhorar a qualidade do produto retirando fostatídeos hidratáveis, ceras e substâncias coloidais.

A determinação da acidez permite interpretar um dado importante na verificação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez representa a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) na amostra, sua elevada concentração pode contribuir para a corrosão de estruturas metálicas do motor e deve ser controlada. Este parâmetro apresentou um valor médio para o óleo de babaçu de $3,11 \text{ mgKOH g}^{-1}$, inferior ao reportado e pesquisado por Ponte e outros colaboradores (2017) ($22,30 \text{ mgKOH g}^{-1}$), justificando a necessidade de aplicação de duas reações de transesterificação com o objetivo de inicialmente converter os AGL presentes na composição do óleo em ésteres de alquila (biodiesel) e em seguida converter esses ésteres em óleos básicos biolubrificante.

5.2 Análise das propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu

Os resultados das caracterizações físico-químicas do biodiesel de babaçu, matéria-prima para a obtenção dos biolubrificantes, encontram-se elencadas na Tabela 4. Os valores expressos são a média dos resultados obtidos em triplicatas.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu.

Propriedades	Unidades	Biodiesel	ANP nº 45/14
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	$2,0293 \pm 0,1235$	$0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$
Massa específica a 20 °C	g cm ⁻³	$0,8724 \pm 0,0000$	$850 - 900 \text{ kg m}^{-3}$
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	$3,7666 \pm 0,0103$	$3,0 - 6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm ² s ⁻¹	$1,1874 \pm 0,0025$	-
Índice de viscosidade	-	$294,7667 \pm 0,7124$	-

Fonte: Elaborado pela autora.

É possível observar na Tabela 4 que o índice de acidez do biodiesel de babaçu ($2,0293 \text{ mg KOH g}^{-1}$) é superior ao parâmetro indicado pela ANP, indicando possível relação com excesso de ácidos graxos livres e de catalisador (hidróxido de sódio) ainda presentes na amostra.

Quanto a massa específica, o valor encontrado para o biodiesel de babaçu encontra-se dentro dos limites determinados pela ANP e próximo ao valor encontrado por Bezerra (2018),

0,8800 g cm⁻³. O valor de massa específica é muito expressivo para os biocombustíveis, em virtude dos motores serem programados para atuarem com quantidades fixas de volume inserido na bomba injetora. Por causa disto, alterações no valor da massa específica levam a mudanças na massa de combustível injetado, sendo capaz de ocorrer a combustão incompleta do combustível e por conseguinte emissão de poluentes (MOREIRA, 2017).

A viscosidade cinemática à 40 °C tem relação direta com o tamanho da cadeia carbônica do éster metílico e com a quantidade de insaturação na molécula, o que interfere na queima na câmara de combustão do motor. Segundo a resolução nº 45/14 da ANP, o máximo permitido de viscosidade para o biodiesel é de 6,00 mm² s⁻¹ a 40 °C. O valor encontrado está compatível com o normatizado e em consonância com a literatura, Moreira (2017) encontrou 3,26 mm² s⁻¹ e Bezerra (2018) 5,72 mm² s⁻¹.

5.3 Análise das propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu

Segundo a ANP, ainda não existe uma legislação brasileira exclusiva para o monitoramento da qualidade dos óleos básicos oriundos de fontes renováveis. Como referência, é indicado para a realização das caracterizações físico-químicas as especificações trazidas no anexo III da Resolução nº 804/19 para óleos lubrificantes.

As propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu foram medidas antes e depois do processo de purificação por cromatografia de coluna e seus resultados encontram-se compilados na Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu {PE-babaçu e TMP-babaçu (antes da purificação)}.

Propriedades	Unidades	PE-babaçu	TMP-babaçu
Massa específica a 20 °C	g cm ⁻³	0,8754 ± 0,0000	0,8999 ± 0,0000
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	10,0523 ± 1,2483	8,1259 ± 0,0289
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm ² s ⁻¹	*	2,4107 ± 0,0066
Índice de viscosidade	-	*	120,2667 ± 0,6658

Legenda: * Equipamento não realizou a leitura.

Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a Tabela 5, a massa específica a 20 °C foi de 0,8754 g cm⁻³ (PE-babaçu) e 0,8999 g cm⁻³ (TMP-babaçu), valores muito próximos ao encontrado por Bezerra (2018), 0,9261 g cm⁻³ e Moreira (2017), 0,8900 g cm⁻³, que também pesquisaram a produção de óleo básico lubrificante a partir do óleo de babaçu utilizando outras metodologias.

A viscosidade cinemática, considerada um dos principais parâmetros dos fluidos lubrificantes para determinar sua classificação e o tipo de uso no mercado, apresentou aumento significativo de seus valores para os biolubrificantes em comparação ao éster metílico de babaçu. A elevação nos valores de viscosidade é um indicativo da ocorrência da reação de transesterificação com inserção do ácido graxo na cadeia do poliálcool (pentaeritritol e trimetilopropano), como demonstrado nos espectros de RMN ¹H. A elevação na quantidade de carbonos na cadeia graxa aumenta o número de interações intermoleculares e consequentemente altera os valores de viscosidade. Os maiores valores de viscosidade apresentados para o PE-babaçu são decorrentes da estrutura mais polar formada pelo álcool com menor número de carbono, resultando em interações intermoleculares mais fortes, após a obtenção do biolubrificante. Este resultado também foi observado por Valle (2013), na síntese de biolubrificantes a partir do óleo de mamona e do óleo das vísceras de peixe.

O índice de viscosidade (IV) valor utilizado para caracterizar a variação da viscosidade em função da temperatura, quanto maior esse número, maior é a estabilidade e o desempenho do lubrificante. De acordo com o Manual de Lubrificação automotiva da CESP Portugal Portuguesa Petróleo, valores superiores a 90 de IV para óleos lubrificantes representam boa lubricidade e de alto desempenho para uma ampla faixa de temperatura.

A Tabela 6 apresenta a caracterização físico-química dos biolubrificantes depois do processo de purificação. Verificam-se que os valores de massa específica à 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C apresentam poucas alterações quando comparados aos valores antes da coluna cromatográfica. No entanto, notou-se que o óleo básico com TMP, reduziu sua viscosidade cinemática à 40 °C de 8,1259 para 2,8993 mm² s⁻¹, cerca de 64%, ficando menos viscoso que o biodiesel (3,7666 mm² s⁻¹). De acordo com Bezerra (2018), a maioria dos ésteres formados com polióis tem viscosidade cinemática entre 5 – 225 mm² s⁻¹ a 40 °C e 2 – 20 mm² s⁻¹ a 100 °C.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes de babaçu {PE-babaçu e TMP-babaçu (depois da purificação).

Propriedades	Unidades	PE-babaçu	TMP-babaçu
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	2,4087 ± 0,0729	2,5046 ± 0,1102
Massa específica a 20 °C	g cm ⁻³	0,8907 ± 0,0000	0,8565 ± 0,0000
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	9,7554 ± 0,0786	2,8993 ± 0,0450
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm ² s ⁻¹	2,9370 ± 0,0189	1,2021 ± 0,0259
Índice de viscosidade	-	167,9333 ± 4,9329	193,1 ± 4,4735

Fonte: Elaborado pela autora.

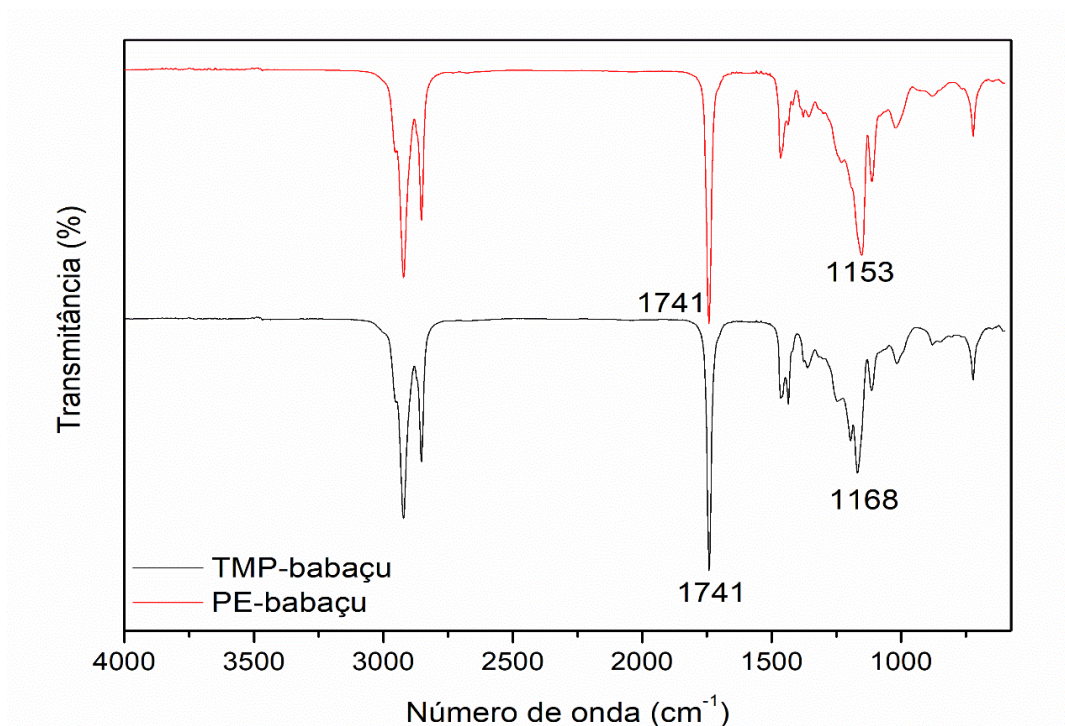
5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com base na técnica de espectroscopia de infravermelho é possível identificar grupos funcionais presentes na molécula do biolubrificante possibilitando dessa forma elucidar sua estrutura a partir das vibrações das ligações químicas entre os átomos.

O poliéster sintetizado pela reação dos derivados metílicos do babaçu com o pentaeritritol guardou bastante semelhança com o poliéster de trimetilolpropano reportado na literatura (Bezerra *et al.*, 2020) uma vez que ambos os produtos partem de uma mesma matéria prima e possuem natureza química semelhante (Figura 12), sendo os estiramentos relativos à presença de função éster na cadeia os mais importantes a serem analisados. Duas bandas de absorção entre 2750 e 3000 cm⁻¹ são características de deformações axiais simétricas de ligação C-H de carbonos sp³. Estiramento em 1741 cm⁻¹ para o PE-babaçu (biolubrificante de babaçu com PE) e para o TMP-babaçu (biolubrificante de babaçu com TMP) confirmam a presença de grupamento carbonilas de função éster nas amostras analisadas. Bandas presentes em 1153 cm⁻¹ (PE-babaçu) e 1168 cm⁻¹ (TMP-babaçu) são correlacionados à ligação C-O-C de função éster. Não foram observados estiramentos em intensidade relevante que pudessem ser associados a carbonos instaurados, o que corrobora com o perfil de ácidos graxos obtidos por cromatografia do óleo. Os dados obtidos foram comparados com dados da literatura, para a presente discussão

(FERREIRA *et al.*, 2019; KAMALAKAR *et al.*, 2013).

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho do PE-babaçu e do TMP-babaçu.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.5 Análise da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Esta análise tem como objetivo fornecer uma elucidação por meio da análise dos espectros de ressonância, dados por meio de atribuições características a qual permitam explicar sobre a estrutura química da molécula do biolubrificante, considerando os componentes majoritários do óleo original além de comprovar a ocorrência da reação proposta.

5.5.1 Caracterização estrutural do óleo de babaçu e do PE-babaçu (antes e depois da purificação)

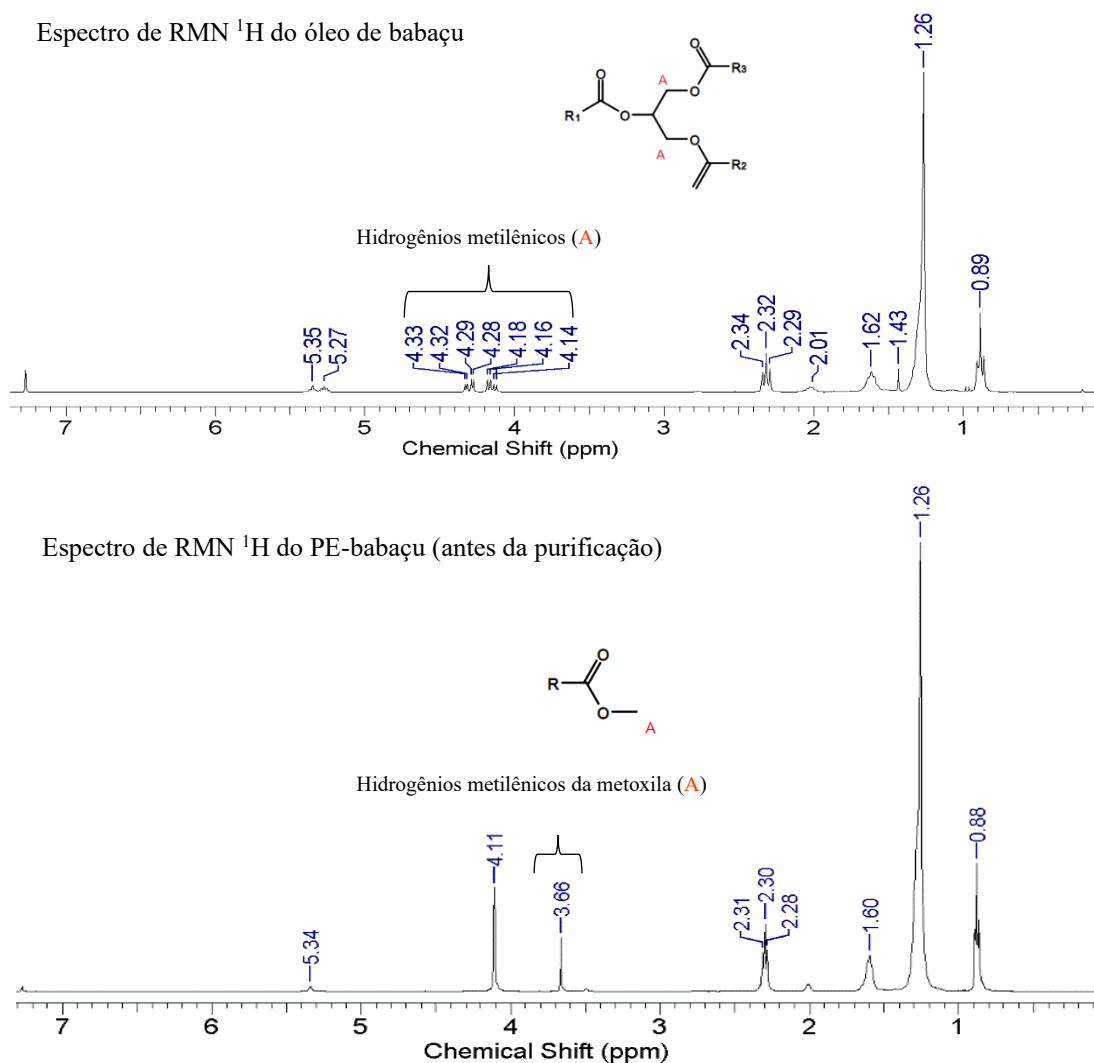
Conforme a Figura 13 é possível acompanhar a mudança estrutural dos diferentes produtos: óleo de babaçu, PE-babaçu (antes da purificação) e PE-babaçu (depois da purificação).

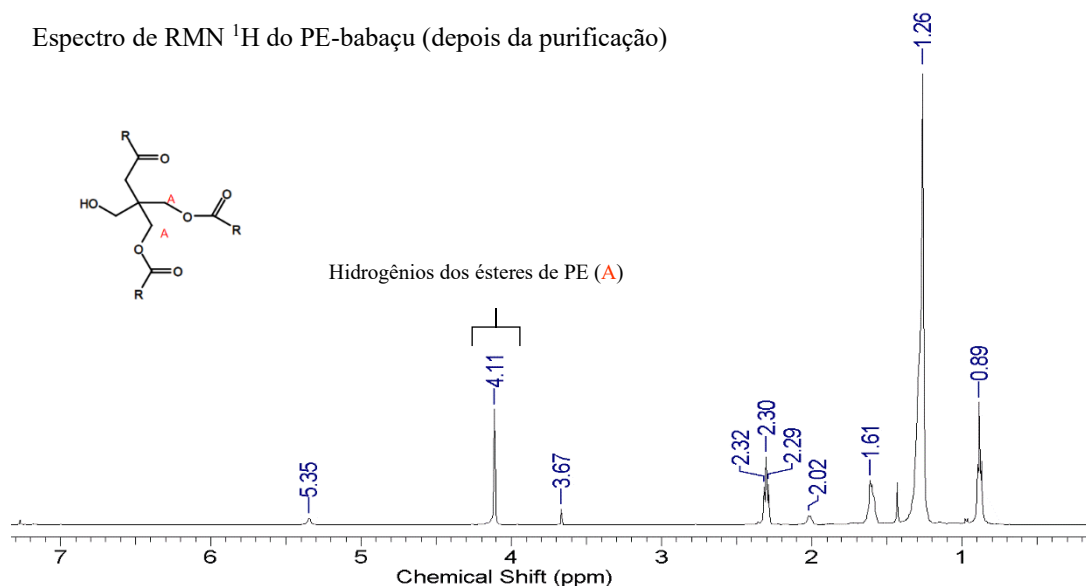
De acordo com o espectro de RMN ^1H do óleo é possível observar os sinais na região em 4,14 ppm e 4,33 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo, e os sinais em 5,27 e 5,35 ppm são referentes aos prótons olefinicos de alguns ésteres insaturados.

No espectro do PE-babaçu (antes da purificação), observou-se a presença de sinais em 4,11 ppm que confirma a obtenção do poliéster na forma mais substituída das hidroxilas do pentaeritritol; e um singlete de fraca intensidade em 3,66 ppm referente aos prótons do grupo metoxila na molécula do éster metílico remanescente na amostra (-O-CH₃), o que sugere que o produto necessita ser purificado. Após a purificação, ocorre a suavização do singlete em 3,66 ppm confirmando que boa parte dos ésteres metílicos foi removida.

A baixa intensidade de sinal em 5,35 ppm corrobora com o baixo grau de insaturação das cadeias de ácido graxo do óleo de babaçu, já observados em análises anteriores. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura para amostras similares (BEZERRA, 2018; FERREIRA *et al.*, 2019; KAMALAKAR *et al.*, 2013; MOREIRA, 2017).

Figura 13 - Espectro de RMN ¹H do óleo e do PE-babaçu.



Espectro de RMN ^1H do PE-babaçu (depois da purificação)

Fonte: Elaborada pela autora.

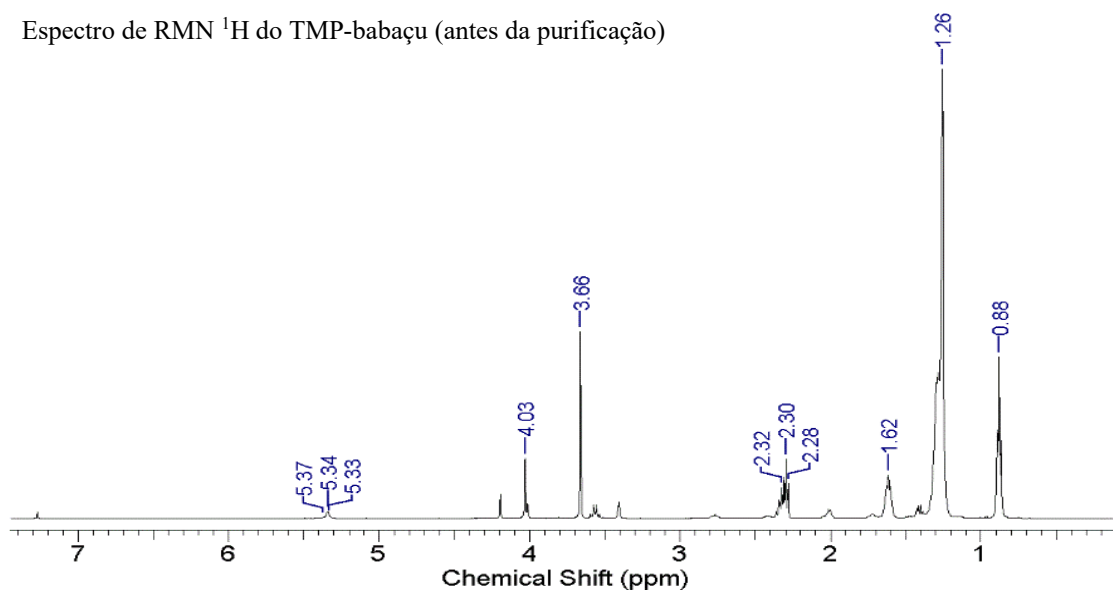
5.5.2 Caracterização estrutural do TMP-babaçu (antes e depois da purificação)

Como reportado na literatura (PADMAJA et al., 2012; KAMALAKAR et al., 2013), a presença de picos na faixa 3,50 ppm aponta a presença de hidrogênios metilênicos alfa à hidroxila não reagida da estrutura do TMP, e a presença do singlete intenso em 3,66 ppm indica que há biodiesel remanescente na amostra, confirmando que a substituição não ocorreu de forma total, conforme podem ser visto na Figura 14. Nos picos 4,02 ppm e 4,21 ppm são indicados os diferentes graus de substituição.

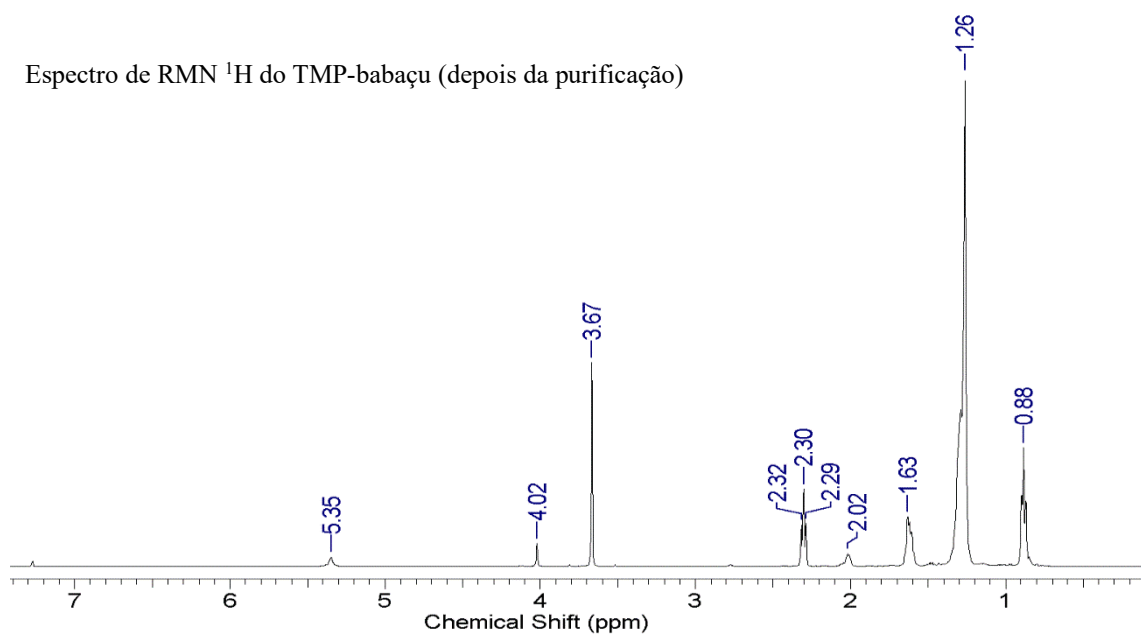
Após o processo de purificação do TMP-babaçu, verificou-se o desaparecimento dos sinais referentes as mono e dissustituições, indicando que esses produtos ficaram retidos na coluna de sílica. No entanto, ainda consta uma certa quantidade de éster metílico na amostra, e por apresentar características químicas semelhantes ao éster trissustituído, mesmo com o aumento do tamanho da cadeia, não foi suficiente para impactar na polaridade do biolubrificante, que foi similar ao biodiesel, indicando que o processo de purificação foi mais eficiente para o éster lubrificante de PE do que para o TMP.

Figura 14 - Espectro de RMN ^1H do TMP-babaçu.

Espectro de RMN ^1H do TMP-babaçu (antes da purificação)



Espectro de RMN ^1H do TMP-babaçu (depois da purificação)



Fonte: Elaborado pela autora.

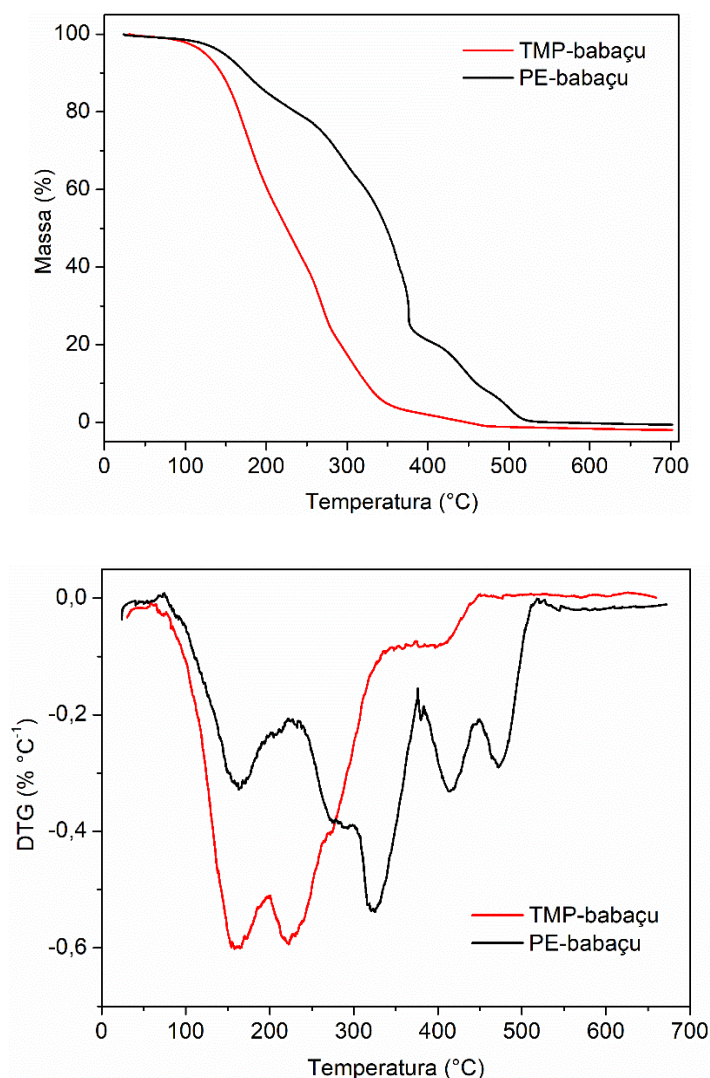
5.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica do poliéster obtido pela reação entre o derivado metílico do óleo de babaçu com o pentaeritritol e o trimetilolpropano antes do processo de purificação foi avaliada através de análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa à taxa de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (Figura 15). A partir da derivada da curva termogravimétrica, foi obtida a curva DTG, onde as temperaturas de pico dos eventos térmicos observados na curva de termogravimetria podem ser mensurados.

A temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) significa a resistência do óleo lubrificante para a degradação. Esta foi definida por meio da extrapolação da linha de base horizontal e interceptação desta linha com a tangente do segmento descendente da curva de perda de massa. Quanto maior do valor da T_{onset} , maior é a estabilidade do material (PADMAJA *et al.*, 2012). A T_{peak} é relacionada a temperatura de degradação máxima do evento térmico. T_{burnout} está relacionado a temperatura em que o evento térmico é concluído e α é a porcentagem de massa degrada durante o evento térmico.

São observados quatro eventos térmicos para a degradação oxidativa do PE-babaçu (Figura 15), com temperaturas de pico de $163,45^{\circ}\text{C}$; $323,52^{\circ}\text{C}$; $413,92^{\circ}\text{C}$ e $518,93^{\circ}\text{C}$, para o primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto evento, respectivamente. Já para o TMP-babaçu foram verificados três eventos térmicos, com temperaturas de pico de $159,32^{\circ}\text{C}$; $224,34^{\circ}\text{C}$; $396,24^{\circ}\text{C}$, para seus respectivos eventos. Para o PE-babaçu, o valor de T_{onset} , ou seja, a temperatura na qual se inicia foi de $137,42^{\circ}\text{C}$ e para o TMP-babaçu $132,01^{\circ}\text{C}$ e a temperatura final de degradação para o PE-babaçu ($550,50^{\circ}\text{C}$) foi superior ao TMP-babaçu ($447,20^{\circ}\text{C}$), confirmando que o éster com pentaeritritol apresenta maior estabilidade térmica nessa situação.

Observa-se também, que na faixa de aquecimento analisada, as amostras de biolubrificantes atingiram mais de 95% da massa degradada, evidenciando a pequena quantidade de carbono gerado na oxidação do éster lubrificante. (BORGES *et al.*, 2012).

Figura 15 – Curvas de TG e DTG para PE-babaçu e TMP-babaçu.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7 – Dados representativos da curva de TG/DTG da degradação térmica do PE-babaçu e do TMP-babaçu.

Amostras	Eventos	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	$T_{burnout}$ (°C)	α (%)
PE-babaçu	1º	137,42	163,45	321,25	63,89
	2º	321,25	323,52	377,93	32,53
	3º	377,93	413,92	472,09	2,41
	4º	472,09	518,93	550,50	1,15
TMP-babaçu	1º	132,01	159,32	212,84	73,15
	2º	212,84	224,34	338,89	26,69
	3º	338,89	396,24	447,20	0,11

Fonte: Elaborado pela autora.

5.7 Comportamento Reológico

Assim como a análise térmica, a reologia é considerada umas das análises mais importantes no campo dos lubrificantes. Por meio da utilização de um reômetro (Figura 16), na análise do comportamento reológico, foram obtidos três tipos de curvas características em função do teste realizado, a curva da viscosidade pela temperatura, a curva de viscosidade pela taxa de cisalhamento e a curva de fluxo. As amostras foram analisadas antes e depois do processo de purificação.

Figura 16 - Reômetro TA INSTRUMENTS®, modelo AR 2000, ADVANCED RHEOMETER



Fonte: Elaborado pela autora.

5.7.1 Relação viscosidade e temperatura

O efeito da temperatura sobre a viscosidade pode ser representado por uma equação semelhante à de Arrhenius (Equação 3), que demonstra a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, conforme Figura 17. Dessa forma, quanto maior a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade. Como pode ser visto, ocorre uma diminuição exponencial da viscosidade sobre a temperatura.

$$n_v = n_o \times \exp\left(\frac{E_{at}}{RT}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

n_v = viscosidade (Pa.s);

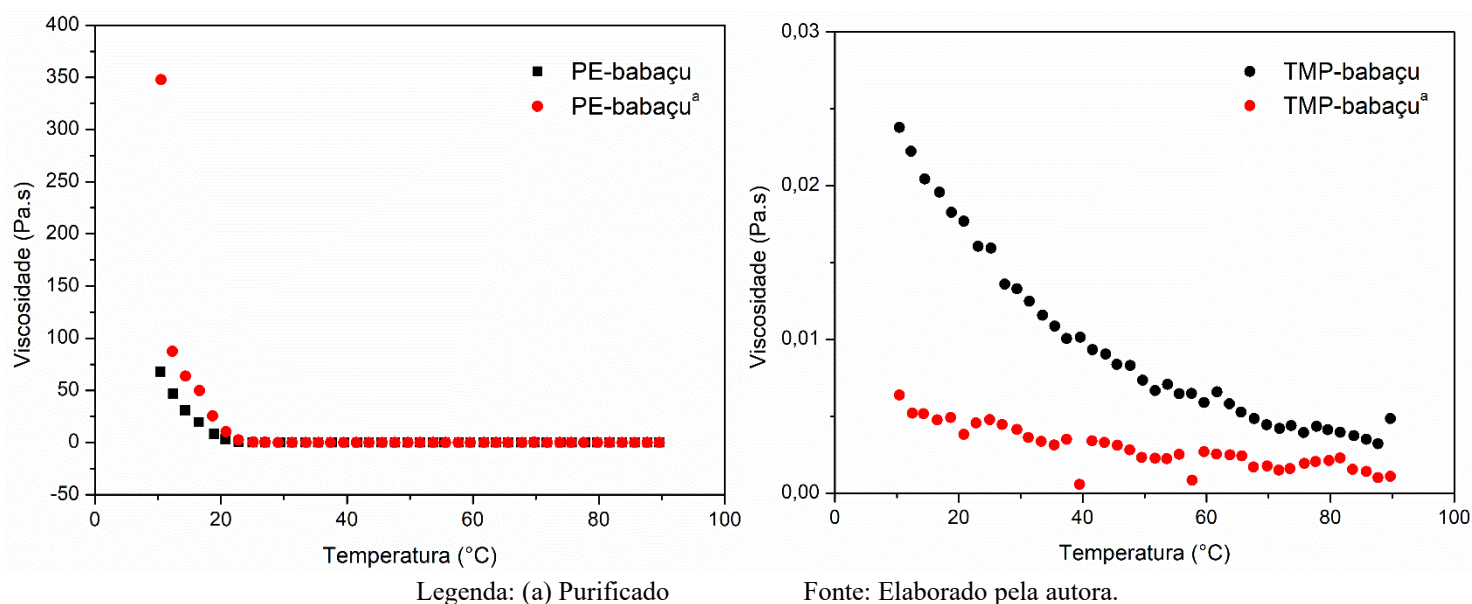
n_o = constante empírica (Pa.s);

E_{at} = energia de ativação para escoamento viscoso (kcal.g.mol⁻¹);

R = constante dos gases (1,987 x 10⁻³ kcal.g.mol⁻¹.K⁻¹);

T = temperatura absoluta (K).

Figura 17 – Relação entre a viscosidade e a temperatura do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.



Como pode ser visto na Figura 17, o PE-babaçu não sofre interferência dos derivados metílicos no valor da viscosidade depois da purificação. Percebe-se que, a viscosidade do PE-babaçu após o processo de purificação foi inicialmente maior em um único ponto que a amostra não purificada, indicando que o processo de cromatografia em coluna não alterou o valor da viscosidade. Para o produto TMP-babaçu, a análise reológica foi coerente com o indicado nas caracterizações físico-química, houve uma redução da viscosidade do biolubrificante de TMP purificado.

Conforme já mencionada, a viscosidade desempenha um importante papel no filme lubrificante. Um aumento na viscosidade aumentará a espessura do filme e proporcionará melhor proteção às superfícies e uma diminuição na viscosidade aumentará o atrito.

Segundo Braga *et al.* (2013) a diminuição na viscosidade pode ser atribuída a um aumento nas distâncias intermoleculares que ocorrem em função da expansão térmica causada pelo aumento da temperatura.

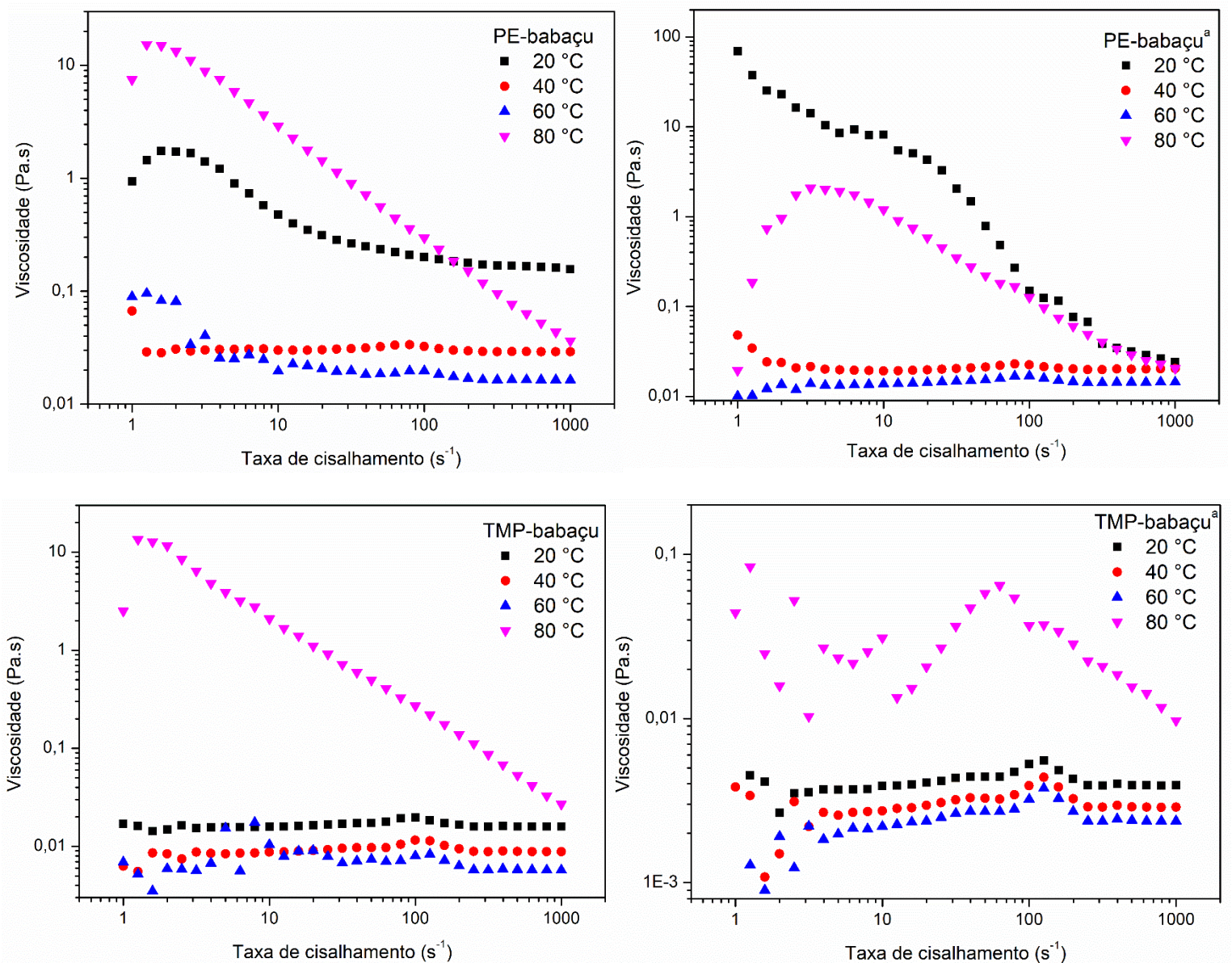
5.7.2 Relação viscosidade e taxa de cisalhamento

Para o PE-babaçu, antes e depois da purificação, para valores de taxa de cisalhamento superiores a 200 s^{-1} , nas temperaturas de 40°C e 60°C , o fluido apresenta comportamento Newtoniano, pois a viscosidade tende a ficar constante com a variação da taxa de cisalhamento.

No entanto, no início do experimento (20 °C) e ao atingir a temperatura de 80 °C o fluido se comporta como não-Newtoniano ou pseudoplástico, pois a viscosidade do material diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 18).

Considerando o TMP-babaçu, o fluido apresenta comportamento semelhante na faixa de temperatura de 20 °C a 60 °C, com pequenas variações de viscosidade com a taxa de cisalhamento

Figura 18 – Relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.



Legenda: (a) Purificado

Fonte: Elaborado pela autora.

5.7.3 Relação tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento (curva de fluxo)

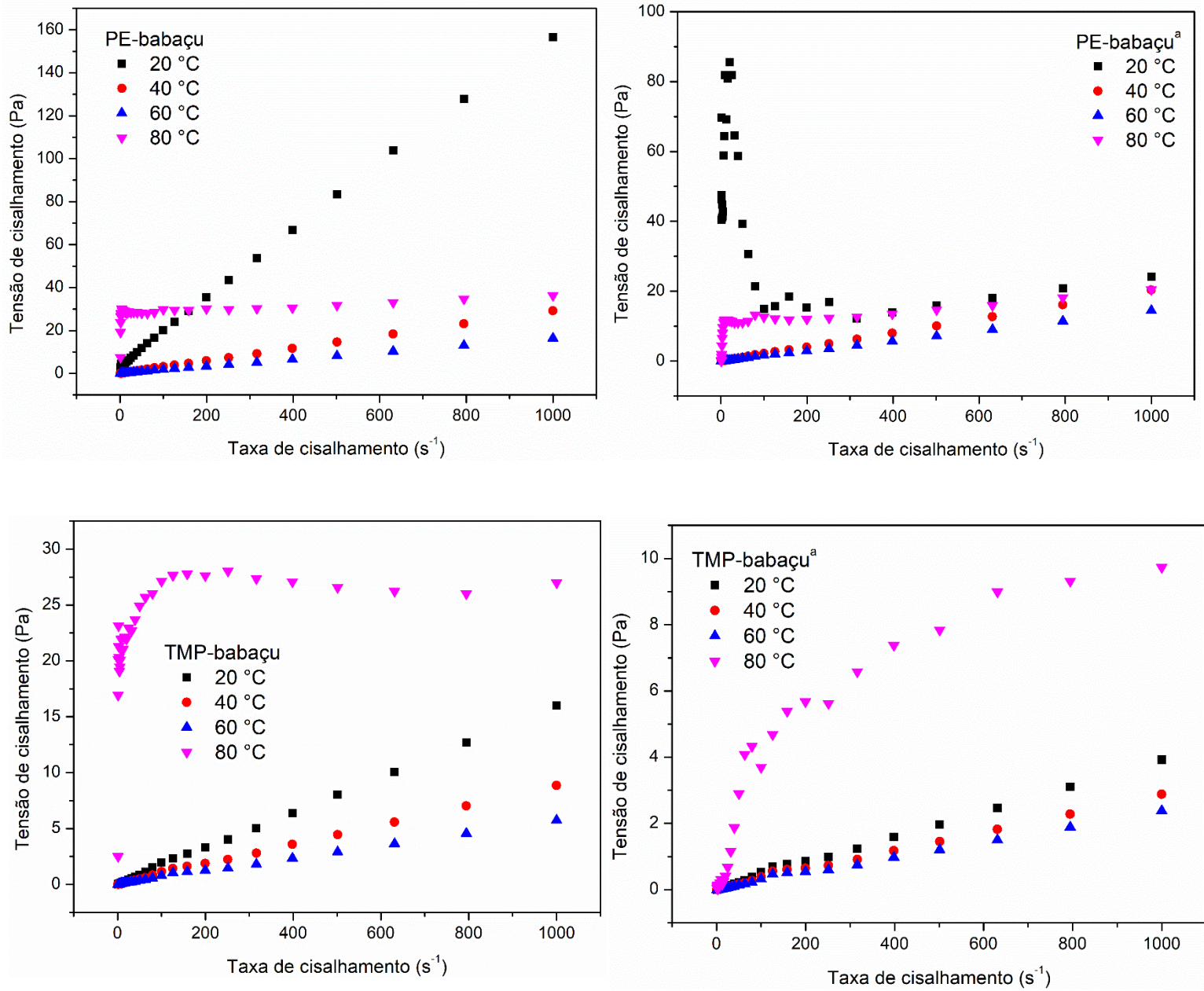
Na Figura 19, verifica-se que, para uma taxa de cisalhamento constante, ocorre uma diminuição dos valores de tensão de cisalhamento com o aumento da temperatura, além de comprovar que a taxa de cisalhamento é proporcional à tensão de cisalhamento aplicada para ampla faixa de temperatura, o que evidencia que os lubrificantes vegetais apresentam um comportamento, em sua grande maioria, Newtonianos. Este efeito é explicado pela força hidrodinâmica gerada e o aumento do alinhamento das moléculas constituintes (BRAGA *et al.*, 2013).

Analisando o PE-babaçu não purificado, pode-se observar uma variação significativa nos valores de viscosidade para baixas taxas de cisalhamento aplicadas ($< 50 \text{ s}^{-1}$) a uma temperatura de 80°C , indicando um comportamento não Newtoniano nessa temperatura. No entanto, quando o material é submetido à cromatografia de coluna, na temperatura inicial (20°C) e final (80°C) do ensaio essa característica se repete.

Com relação ao TMP-babaçu o comportamento da amostra purificada e não-purificada é semelhante à do PE-babaçu não purificado, em temperaturas mais elevadas o fluido não mantém constante a relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Ainda de acordo com Braga e seus colaboradores (2013), a tensão de cisalhamento quando correlacionada com a temperatura influencia de tal modo que as partículas se reorganizem em direções paralelas e as partículas com tamanhos maiores são quebradas em menores. Com isso, elas podem escoar mais facilmente como um resultado da diminuição da interação partícula-partícula, a qual resulta na diminuição da viscosidade.

Figura 19 – Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do PE-babaçu e do TMP-babaçu antes e depois da purificação.



Legenda: (a) Purificado

Fonte: Elaborado pela autora.

6 CONCLUSÃO

Os biolubrificantes de modo geral, diferente do observado para o biodiesel, ainda estão em fase de aprimoramento dos seus estudos e necessitam de uma legislação que indique os parâmetros de monitoramento da qualidade. De acordo com os resultados apresentados nesta pesquisa, pode-se afirmar que o óleo extraído das amêndoas do coco babaçu apresenta potencial para a produção de biolubrificante, sendo a reação de transesterificação para a produção do biolubrificante de babaçu com PE e com TMP confirmadas por uso de técnicas estruturais.

Apresentam em sua composição ácidos graxos saturados, viscosidade cinemática e massa específica semelhantes ao diesel. Diante dessas vantagens, foi possível obter o óleo básico lubrificante a partir do éster metílico oriundo do óleo de babaçu através de duas reações de transesterificação (catálise básica) e fazer uma análise comparativa entre os dois produtos formados (PE-babaçu e TMP-babaçu) antes e depois dos produtos serem purificados.

A avaliação das propriedades físico-químicas, indicou que os biolubrificantes PE-babaçu e TMP-babaçu, apresentaram resultados satisfatórios em várias propriedades importantes para um produto que se propõe ser alternativa aos óleos básicos minerais.

Em relação aos parâmetros térmicos, ambos tiveram mais de 90 % de degradação em massa, no entanto a temperatura inicial e a temperatura final de degradação do PE-babaçu foram superiores aos valores encontrados para o TMP-babaçu, indicando que a modificação química do óleo com o PE foi mais estável termicamente.

Através da análise reológica verificou-se que os resultados obtidos para o PE-babaçu e TMP-babaçu antes e após o processo de purificação apresentaram pequenas variações, indicando que as frações dos óleos básicos lubrificantes menos substituídos e o biodiesel residual não impactaram nos valores obtidos. Dessa forma, os estudos reológicos evidenciaram que um mesmo material pode assumir diferentes comportamentos (Newtonianos ou Não Newtonianos) de acordo com as condições a que esteja submetido, como foi confirmado pela realização do ensaio antes e depois da cromatografia de coluna.

REFERÊNCIAS

- ABD MAURAD, Z.; YEONG, S. K.; IDRIS, Z.; ISHAK, S. A. Combined Esterification and Short-Path Distillation for High-Purity Pentaerythritol Ester from Palm Kernel for Biolubricants. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 11, p. 1421–1429, 2018.
- ABDULLAH, A.; DYE, S.; POLEY, J. **Viscosity** : A lubricant's most important characteristic, 2012.
- ALMEIDA, M. O.; **Síntese e avaliação termo-oxidativa de potenciais biolubrificantes a partir do cardanol**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- ALMEIDA, R. R.; DEL MENEZZI, H. S.; TEIXEIRA, D. E. Utilization of the coco nut shell of babaçu (*Orbygnia* sp.) to produce cement-bonded particleboard. **Bioresource Technol.** n. 85, p.159-163, 2002.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: 07 julho 2020.
- ARRUDA, T. B. M. G.; **Obtenção e caracterização de bioprodutos de interesse comercial a partir de gergelim – *Sesamum indicum***. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- BARBOSA JUNIOR, C. R. F.; **Estudo experimental de nanofluido híbrido Al₂O₃-MWCNTs/POE**. 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- BARREIRO, E. J.; BOLZANO, V. S. Biodiversidade: fonte potencial para a descoberta de fármacos. **Química Nova**, v.32, n.3, p.679-88, 2009.
- BEZERRA, R.C..F.; **Biolubrificante de babaçu (*Attalea speciosa*): obtenção, caracterização e análises de blendas com lubrificantes sintéticos**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Energias Renováveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, 2018.
- BEZERRA, R. C. F.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, T. B. M. G.; MOREIRA, F. B. F.; CHAVES, P. O. B.; ASSUNÇÃO, J. C. C.; RICARDO, N. M. P. S. 2020. Babassu-oil-based biolubricant: chemical characterization and physicochemical behavior as additive to naphthenic lubricant NH-10. **Industrial Crops and Products**. 154: 112624
- BORGES, K. A.; BATISTA, A. C. F.; DE SOUZA RODRIGUES, H.; TERRONES, M. H.; VIEIRA, A. T.; DE OLIVEIRA, M. F. (2012). Production of methyl and ethyl biodiesel fuel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 48, n. 2, p. 83-89, 2012.

BRAGA, A. C. C.; RODRIGUES, A. M. C.; DA SILVA, L. H. M.; ARAÚJO, L. A. Avaliação da influência da temperatura e do tratamento enzimático no comportamento reológico do suco de abacaxi pérola (*Ananas comosus* L. Merr.). **Rev. Bras. Frutic**, v. 35, n.1, p. 226-237, 2013.

CAI, X.; AISSA, K. A.; ESTEL, L.; LEVENEUR, S. Investigation of the Physicochemical Properties for Vegetable Oils and Their Epoxidized and Carbonated Derivatives. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 5, p. 1524–1533, 2018.

CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; BALTANÁS, M. A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 245–254, 2010.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. Manual Tecnológico De Aproveitamento Integral Do Fruto Do Babaçu. 2ª ED. **Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN)**. BRASÍLIA – DF, BRASIL, 2012.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. de C.; DE BRITO, D. H. A.; SCHULLER, A. P. D.; CÂMARA NETO, J. F.; DE MORAIS, S. M.; DE LUNA, F. M. T.; SCHANZ, M. T. G. F.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. Synthesis and Characterization of Novel Polyol Esters of Undecylenic Acid As Ecofriendly Lubricants. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 1, p. 75–82, 2019.

DEHGHANI SOUFI, M.; GHOBADIAN, B.; ATASHGARAN, M.; MOUSAVI, S. M.; NAJAFI, G. Biolubricant production from edible and novel indigenous vegetable oils: mainstream methodology, and prospects and challenges in Iran. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, p. 1–12, 2018.

DEY, A. R.; MISRA, R. D. Effect of infiltration of bio-lubricant on the performance of a compression ignition engine fuelled with biodiesel blends. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 2, p. 553–563, 2017.

DODOS, G. S.; KARONIS, D.; ZANNIKOS, F.; LOIS, E. Renewable fuels and lubricants from *Lunaria annua* L. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 43–50, 2015.

FADZEL, F. M.; SALIMON, J.; DERAWI, D. Synthesis of TMP-ester biolubricant basestock from palm stearin fatty acids. **AIP Conference Proceedings**, v. 1940, 2018.

FERNANDES, K. V.; PAPADAKI, A.; DA SILVA, J. A. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; KOUTINAS, A. A.; FREIRE, D. M. G. Enzymatic esterification of palm fatty-acid distillate for the production of polyol esters with biolubricant properties. **Industrial Crops and Products**, v. 116, n. February, p. 90–96, 2018.

FERREIRA, E. N; **Utilização de Pequi (Caryocar brasilienses Camb.) para produção sustentável de combustíveis e lubrificantes**. 2019. 81f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

FERREIRA, E. N., ARRUDA, T. B. M. G., RODRIGUES, F. E. A., ARRUDA, D. T. D., SILVA, J. H., PORTO, D. L., RICARDO, N. M. P. S. 2019. Investigation of thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. **Fuel**. 245: 398-405.

GOMES, A. F. C.; **Estudo experimental e numérico do comportamento reológico de um**

fluido de perfuração. 2019. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

GRECO-DUARTE, J.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; DA SILVA, J. A. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; FREIRE, D. M. G. Two-step enzymatic production of environmentally friendly biolubricants using castor oil: Enzyme selection and product characterization. **Fuel**, v. 202, p. 196–205, 2017.

GUZATTO, R.; DE MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2083–2088, 2011.

HAMID, H. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; CHOONG, T. S. Y.; ALI, S.; SYAM, A. M. Synthesis of high oleic palm oil-based trimethylolpropane esters in a vacuum operated pulsed loop reactor. **Fuel**, v. 166, p. 560–566, 2016.

HEIKAL, E. K.; ELMELAWY, M. S.; KHALIL, S. A.; ELBASUNY, N. M. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 53–59, 2017.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

HOSSAIN, M. A.; IQBAL, M. A. M.; JULKAPLI, N. M.; KONG, P. S.; CHING, J. J.; LEE, H. V. Development of catalyst complexes for upgrading biomass into ester-based biolubricants for automotive applications: A review. **RSC Advances**, v. 8, n. 10, p. 5559–5577, 2018.

JABAL, M. H.; ANI, F. N.; SYAHRULLAIL, S. The tribological characteristic of the blends of rbd palm olein with mineral oil using four-ball tribotester. **Journal Teknologi (Sciences and Engineering)**, v. 69, n. 6, p. 11–14, 2014.

KAMALAKAR, K.; RAJAK, A. K.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L.; Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: A potential source for hydraulic oils. **Industrial Crops and Products**, v. 51, p. 249–257, 2013.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KUMAR, N.; VARUN; CHAUHAN, S. R. Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 633–658, maio 2013.

LUZ D. A.; MACHADO, K. R. G.; PINHEIRO, R. S.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Estudo físico-químicos do óleo de babaçu bruto (*Orbignya phalerata* mart.) e de um subproduto da etapa de degomagem do processo de refino. **Cad. Pesq.** v. 18, n. 3, set./dez. 2011

MADANKAR, C. S.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 139–144, 2013.

MAHDAVI, M.; ABEDINI, E.; HOSEIN DARABI, A. Biodiesel synthesis from oleic acid by nano-catalyst (ZrO₂/Al₂O₃) under high voltage conditions. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 55027-55032, 2015.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D.; DE ANDRADE, C. C.; DE SOUZA E SILVA, E.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, nov. 2013.

MASUDI, A.; MURAZA, O. Vegetable Oil to Biolubricants: Review on Advanced Porous Catalysts. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 10, p. 10295–10310, 2018.

MELO, M. A. M. F.; **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 1–12, 2016.

MOBARAK, H. M.; MOHAMAD, E. N.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M. A.; AL MAHMUD, K. A. H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.33, p. 34-43, 2014.

MOREIRA, F. B. F. M.; **Síntese e caracterização de óleo básico biolubrificante a partir do biodiesel de babaçu (*Atalea speciosa*)**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Energias Renováveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, 2017.

NOR, N. M.; DERAWI, D.; SALIMON, J. Synthesis of palm oil fatty acid and trimethylolpropane based ester for biolubricant base stocks. **AIP Conference Proceedings**, v. 1940, 2018.

OH, J.; YANG, S.; KIM, C.; CHOI, I.; KIM, J. H.; LEE, H. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 164-171, 2013.

OLIVEIRA, J.; **Extração e caracterização de pectin da farinha do mesocarpo de babaçu**. 2019. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia de Alimentos, Engenharia de Alimentos, Fundação Universidade Federal de Rondônia, Ariquemes, 2019.

OLIVEIRA, L. R.; NEVES, J. A.; SILVA, M. J. M. Avaliação da qualidade físico-química do óleo bruto da amêndoa do babaçu (*Orbignya* sp.). **Comunicata Scientiae**. v.4, p. 161, 2013.

PADMAJA, K. V.; RAO, B. V. S. K.; REDDY, R. K.; BHASKAR, P. S.; SINGH, A. K.; PRASAD, R. B. N. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. **Industrial Crops and Products**, Hyderabad, v. 35, n. 1, p. 237–240, 2012.

PINHEIRO, M. M. G.; BOYLAN, F.; FERNANDES, P. D. 2012. Antinociceptive effect of the *Orbignya speciosa* Mart. (Babassu) leaves: evidence for the involvement of apigenin. **Life Sci**. 91, 293-300.

PONTE, F. A. F.; **Obtenção de bioquerosene a partir de resíduos dos óleos de babaçu e coco via catálise heterogênea**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

PONTE, F. A. F.; RODRIGUES, J. S.; MALVEIRA, J. Q.; RAMOS FILHO, J. A. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). **Scientia Plena**, v. 13, n. 8, 2017.

QIAO, S.; SHI, Y.; WANG, X.; LIN, Z.; JIANG, Y. Synthesis of Biolubricant Trimethylolpropane Trioleate and Its Lubricant Base Oil Properties. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 7, p. 7185–7190, 2017.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 607–612, 2010.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; REDDYHOFF, T.; GALLEGOS, C.; SPIKES, H. A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. **Tribology International**, v. 69, p. 110–117, 2014.

RIOS, I. C.; **Estudo da influência estrutural nas propriedades físico-químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo de mamona (*Ricinus Communis*)**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Química Inorgânica e Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RIOS, I. C.; CORDEIRO, J. P.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; UCHOA, A. F. J.; LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE Jr., C. L.; RICARDO, N. M. P. S. 2020. Chemical modification of castor oil fatty acid (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: an alternative for Brazil's green market. **Industrial Crops and Products**. 145: 112000.

RIZWANUL FATTAH, I. M. et al., Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356–370, 2014.

RODRIGUES, J. S.; **Produção de biolubrificantes a partir dos óleos de mamona (*Ricinus communis*) e de vísceras da tilapia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Química Inorgânica e Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SABOYA, R. M. A.; **Avaliação e desenvolvimento de catalisadores nanoporosos ácidos para obtenção de ésteres sintéticos lubrificantes a partir do ácido ricinoléico**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SALIH, N.; SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; YOUSIF, E. Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants. **Arabian Journal of Chemistry**, Selangor, v. 10, p. S2273–S2280, 2017.

SALIMON, J.; SALIH, N.; and YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 112, p. 519–530, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 193–200, 2012.

SÁNCHEZ, A. A. C.; **Produção de ésteres alquílicos com potencial lubrificante por transesterificação enzimática do óleo de palmist e álcoois superiores.** Tese (Doutorado) – Curso de Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2017.

SANTOS, E. S.; **Estudo do desempenho tribológico em sistemas de emulsão/microemulsão para aplicação em fluidos de corte.** 2019. 141 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu:** Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias. 2008. 117p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Synthesis of bio-lubricant from epoxy canola oil using sulfated Ti-SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 604–614, 2013.

SILVA, J. S.; SANTOS, M. L.; SILVA FILHO, E. C.; CARVALHO, M. G. F. M.; NUNES, L. C. C.; Subprodutos do babaçu (*Orbignya sp*) como novos materiais adsorbtivos: uma revisão. **Materia**. v. 24, n. 03, 2019.

SILVA, M. T. S.; **Estudo do comportamento tribológico do lubrificante mineral 15W40 contaminado por biodiesel e suas misturas com diesel.** 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

SILVA, C. M.; SILVA JR., T. L.; PINTO JR., I. M; Caracterização reológica de fluidos não Newtonianos e sua aplicabilidade na indústria. *Cadernos de graduação*. V. 5, n.2, p. 285-300, issn 2316-3135, 2019

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMARI, D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, 253, p. 60-71, 2019.

SINGH, Y.; FAROOQ, A.; RAZA, A.; MAHMOOD, M. A.; JAIN, S. Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 701–713, 2017.

SRIPADA, P. K.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 95–103, 2013.

STEPACHEVA, A. A.; SIDOROV, A. I.; MATVEEVA, V. G.; SULMAN, M. G.; SULMAN, E. M. Fatty Acid Deoxygenation in Supercritical Hexane over Catalysts Synthesized Hydrothermally for Biodiesel Production. **Chemical Engineering & Technology**, n. 00, p. ceat.201800595, 2019.

SCHUCK, P. H.; **Análise das características reológicas no escoamento de misturas utilizadas no tratamento preventivo do cultivo da soja**. 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L. S.; HARITH, M. H. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 997–1016, 2017.

TEIXEIRA, M. A. Heat and Power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. **Energy Conversion and Management**. p. 46:2068, 2005.

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. **Energy**, p. 32-999, 2007.

TORRES, E. A.; CERQUEIRA, G. S.; M. FERRER, T.; QUINTELLA, C. M.; RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G. Recovery of different waste vegetable oils for biodiesel production: A pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2670–2674, dez. 2013.

VALLE, C. P.; **Síntese e caracterização de ésteres lubrificantes a partir da modificação do óleo da mamona (*Ricinus communis*) e óleo das vísceras da tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

VALLE, M. L. M. **Produtos do setor de combustíveis e de Lubrificantes**. Rio de Janeiro:Publit, 2007.

VIEIRA, A. C.; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, G. F. Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8, 2009, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. **Anais eletrônicos**.

ZAINAL, N. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; GULZAR, M.; MASJUKI, H. H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. June 2016, p. 80–102, 2018.

ZULKIFLI, N. W. M.; AZMAN, S. S. N.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; YUNUS, R.; GULZAR, M. Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. **Tribology International**, Kuala Lumpur, v. 93, p. 555–562, 2016

XU, Z; LOU, W; ZHAO, G; ZHANG, M; HAO, J; WANG, X. Pentaerythritol rosin ester as na environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant. **Tribology International**, [s.l.], v. 135, p. 213-218, jul. 2019. Elsevier BV.