



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

**BIOLUBRIFICANTE DE BABAÇU (*Atallea speciosa*): OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES DE BLENDS COM LUBRIFICANTES
SINTÉTICOS**

MARACANAÚ, CE

2018

RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

**BIOLUBRIFICANTE DE BABAÇU (*Atallea speciosa*): OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES DE BLENDS COM LUBRIFICANTES
SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Bioquímica e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues

Co-Orientador: Prof. Dr. João Carlos Da Costa Assunção

MARACANAÚ, CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário

B574 Bezerra, Rita de Cássia de Freitas.
Biolubrificantes de babaçu (*Atallea speciosa*): obtenção,
caracterização e análises de blendas com lubrificantes
sintéticos / Rita de Cássia de Freitas Bezerra -- 2018.
66 f.

Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) -
- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia
do Ceará, *Campus* Maracanaú, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda
Rodrigues.

1.BIODIESEL. 2. BIOLUBRIFICANTE. 3.ÓLEO DE
BABAÇU. I.Título.

665.3

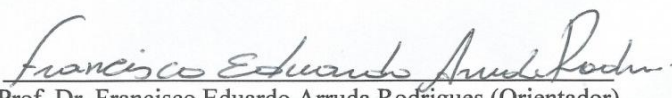
RITA DE CASSIA DE FREITAS BEZERRA

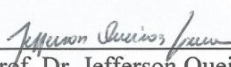
“BIOLUBRIFICANTE DE BABAÇU (*Atallea speciosa*) : OBTENÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISES DE BLENDS COM LUBRIFICANTES
SINTÉTICOS”

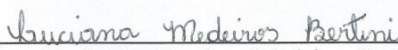
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 02/03/2018.

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Jefferson Queiroz Lima
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Profa. Dra. Luciana Medeiros Bertini
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio grande do Norte - IFRN

MARACANAÚ, CE

2018

“Vocês me conduziram por sábios caminhos, deram-me a vida e a mim se deram por inteiro, renunciando aos seus sonhos para que, muitas vezes, pudesse realizar os meus. Sei que em cada vitória que conquistar, por trás dela, vocês certamente estarão como sempre estiveram em cada momento da minha vida”. (Autor desconhecido)

Aos meus pais, Paulo Paulino Bezerra e Maria do Socorro de Freitas

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado, por todas as bênçãos, conforto e amor que recebo me dando forças para vencer os obstáculos que surgem no decorrer da vida.

Aos meus pais, Paulo Paulino Bezerra e Maria do Socorro de Freitas, por me ajudarem nessa caminhada muito difícil e que em momento algum deixaram de acreditar no meu potencial e de investir no meu futuro. A todos da minha família que, de alguma forma, incentivaram-me na constante busca pelo conhecimento.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Maracanaú pelas oportunidades proporcionadas, à Universidade Federal do Ceará (UFC) pela parceria científica formada. A todos do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do IFCE. Em especial aos professores João Carlos e Eduardo Rodrigues, como também a Tathilene Bezerra, por todas as orientações, pelos estímulos constantes, que me permitiram concretizar este estudo.

A todos os colegas do LAQAMB (Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental), em especial: Ana Patrícia, André Luis, Caio Victor, Abimael Lucas, Dayana Kelly, Vanessa Lacerda, Judah Leite e Laila Soares, muito obrigada por todos os momentos compartilhados.

À minha amiga Mayara Santiago, muito obrigada por todo o incentivo, pelas palavras de encorajamento, pela ajuda na realização das análises, pela parceria e conhecimentos transmitidos. Deus na sua infinita sabedoria cruzou nossos caminhos, possibilitando esta amizade sólida, honesta e verdadeira. Sou muito grata por tê-la presente em minha vida.

Neste momento de encerramento de mais uma etapa acadêmica, em que a alegria por estar terminando se junta ao cansaço, torna-se difícil lembrar-me de todos os amigos e colegas que participaram comigo dessa trajetória, mas de uma maneira muito sincera, agradeço a todos que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização desse trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

RESUMO

Atualmente, no Brasil está ocorrendo uma ascensão no consumo de óleos lubrificantes, principalmente nos setores automotivos e industriais. Conhecendo a problemática que envolve os produtos derivados do petróleo, é necessária a busca de alternativas que visem minimizar os impactos ambientais causados por eles, e que atendam a demanda energética do mundo moderno. Desse modo, esta pesquisa teve por objetivo realizar a síntese de um biolubrificante, também chamado de óleo básico, através da transesterificação dos ésteres metílicos das amêndoas do babaçu, bem como, avaliar o comportamento físico-químico de blendas de biolubrificante em óleo básico lubrificante Naftênico Hidrogenado 10. Para tanto, foi realizada a síntese do biodiesel através da transesterificação *in situ*, técnica essa que se diferencia das transesterificações convencionais, pois usa-se a amêndoa do babaçu direto no meio reacional sem precisar extrair o óleo. Posteriormente, o biolubrificante foi obtido pela transesterificação básica do biodiesel, usando o trimetilolpropano como álcool. Identificou-se a composição dos ácidos graxos majoritários pela análise dos seus ésteres metílicos através da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM), cujo éster do ácido Láurico (43,21%) foi identificado como majoritário. O óleo fixo, biodiesel e biolubrificante, apresentaram rendimentos mássicos de 55,12%, 82,87% e 91,35%, respectivamente. Após ter a síntese do biodiesel e biolubrificante confirmada pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H, 500 MHz), foi realizado um estudo das propriedades físico-químicas de ambos. Para o biodiesel *in situ* foi realizado os experimentos de acidez (0,19 mgKOH/g), viscosidade cinemática à 40 °C (5,72 mm.s⁻²) e massa específica à 20 °C (880 Kg/m³) e para o biolubrificante observou-se propriedades como: índice de acidez (0,12 mgKOH/g), viscosidades cinemáticas a 40 °C (13,238 mm.s⁻²) e a 100 °C (2,995 mm.s⁻²), índice de viscosidade de 66, massa específica a 40 °C (0,9261 g/cm³), ponto de fluidez (-2,9 °C) e ponto de fulgor (197,7 °C). Foi preparada ainda, blendas de lubrificante Naftênico Hidrogenado 10 contendo 3, 5 e 10% v/v do óleo básico biolubrificante, essas também tiveram suas análises físico-químicas avaliadas. Verificou-se que a adição do biolubrificante não afetou a massa específica das amostras. Quanto ao ponto de fulgor em todas as misturas reduziram-se as temperaturas, sendo a maior na Blenda Naftênico 3% (BN3). Houve um aumento do ponto de fluidez em todas as misturas. Os bioprodutos apresentaram um tempo de indução acima de 10 horas, indicando uma boa estabilidade oxidativa. Em relação à estabilidade térmica do biolubrificante e de suas blendas avaliadas por Termogravimetria (TG), observou-se que as temperaturas iniciais de degradação das blendas aumentaram conforme a proporção de óleo biolubrificante em cada mistura.

Palavras-Chave: Babaçu. Biodiesel *in situ*. Biolubrificantes. Blendas. Lubrificantes.

ABSTRACT

Currently, Brazil is experiencing an incredible ascent in the consumption of lubricants oils, principally in the automotive and industrial sectors. Knowing the problems involving petroleum products, the search for alternatives is desired and aimed at decreasing the environmental impacts caused by them, and achieve the energy demands of the modern world. Thus, this study aimed to realize the synthesis of basic oil bio lubricants by transesterification of the methyl esters of from babassu almonds, as well as, the physicochemical evaluation of blends of bio lubricants in lubricant base oil Hydrogenated Naphthenic 10. Therefore, the synthesis of biodiesel was carried out through in situ transesterification, a technique that differs from conventional transesterification, because the almond of the babassu is used directly in the reaction medium without having to extract the oil. Subsequently, the biolubrificant was obtained by basic transesterification of biodiesel, using trimethylolpropane as alcohol. The composition of the majority fatty acids was identified by the analysis of their methyl esters over Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), the presence of Lauric acid ester (43.21%) as the major compound. As a fixed oil, in situ biodiesel and biolubrificant presented mass yields of 55.12%, 82.87% and 91.35%, respectively. After the synthesis of the biodiesel and biolubrificant confirmed by the technique of ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR^1H , 500 MHz), a study of the physico-chemical good of both was carried out. As for the physical-chemical characterization and biodiesel in situ, acidity (0.19 mg KOH/g), kinematic viscosity of (5.72 mm.s^{-2}) at 40°C and specific mass of 880 kg/m^3 at 20°C were realized, and pleasurable characteristics were observed for the biolubrificant physical-chemical characteristics such as: acid index of 0.12 mg KOH/g, kinematic viscosities of $13,238 \text{ mm.s}^{-2}$ at 40°C and $2,995 \text{ mm.s}^{-2}$ at 100°C , viscosity index of 66, specific mass of $0,9261 \text{ g/cm}^3$ at 40°C , melting point -2.9°C and flash point 197.7°C . Lastly, blends of Hydrogenated Naphthenic Lubricant 10 containing 3, 5 and 10% v/v of the basic biolubrificant oil were prepared and subjected to physico-chemical analysis. It was found that the addition of the biolubrificant did not affect the specific mass and no visual changes were observed in the appearance of the blends in the amounts evaluated. Moreover, as for the flash point in all the blends the temperatures were reduced, being the largest in the sample Naphthenic Blend 3% (NB3). There was an additory of pour point in all blends. In relation to the thermal stability of the biolubrificant and its blends evaluated by thermogravimetry (TG) in oxidative atmosphere, it was attended that the initial degradation temperatures of the blends increased according to the proportion of biolubrificant oil in each mixture.

Keywords: Babassu. Biodiesel in situ. Bio lubricants. Blends. Lubricants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas da composição dos óleos básicos minerais	20
Figura 2: Etapas da reação de transesterificação	27
Figura 3: Estruturas dos ésteres mais utilizados como biolubrificantes	28
Figura 4: Obtenção de um éster de trimetilolpropano (óleo básico)	29
Figura 5: Fluxograma do processo de transesterificação convencional e <i>in situ</i>	30
Figura 6: Fotografia da Palmeira de babaçu	31
Figura 7: Fotografia do sistema de extração Soxhlet	35
Figura 8: Sistema transesterificação <i>in situ</i>	36
Figura 9: Sistema utilizado na produção do óleo básico biolubrificante	37
Figura 10: Viscodensímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar	40
Figura 11: Equipamento utilizado na determinação do ponto de fluidez	41
Figura 12: Analisador Ponto de Fulgor	42
Figura 13: Biodiesel Rancimat 893 (Metrohm)	42
Figura 14: Fluxograma das etapas desenvolvidas na obtenção dos bioprodutos	43
Figura 15: Óleo fixo das amêndoas de babaçu	44
Figura 16: Biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	45
Figura 17: Placa de CCD do óleo, biodiesel <i>in situ</i> e biolubrificante de babaçu	46
Figura 18: Espectros de RMN ¹ H dos produtos obtidos	48
Figura 19: Cromatograma do biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	49
Figura 20: Éster do ácido Láurico	49
Figura 21: Curva de TG para o óleo biolubrificante de babaçu	52
Figura 22: Curvas termogravimétricas para as blendas	53
Figura 23: Rancimat (A) óleo e do (B) biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	54
Figura 24: Rancimat do óleo básico biolubrificante	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação API para os óleos básicos	21
Tabela 2: Óleos básicos lubrificantes comercializados no Brasil	21
Tabela 3: Composição química do óleo das amêndoas do babaçu	32
Tabela 4: Composição química do biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	49
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	50
Tabela 6: Propriedades físico-químicas do óleo básico para biolubrificante	51
Tabela 7: Temperaturas de degradação térmica das blendas	53
Tabela 8: Características físico-químicas de blendas de óleo básico	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS: American Oil Chemistry Society

API: American Petroleum Institut

ASTM: American Society for Testing and Materials

BLTP: Biolubrificante de babaçu puro

BN10: Blenda Naftênico 10%

BN3: Blenda Naftênico 3%

BN5: Blenda Naftênico 5%

CCD: Cromatografia Camada Delgada

CG/EM: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

EM: Norma Europeia

I.A: Índice de Acidez

ISO: International Organization of Standartization

IV: Índice de viscosidade

MM: Massa molar

NH10P: Naftênico Hidrogenado 10 Puro

NPL: Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes

NUTEC: Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

RMN¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	HISTÓRIA DOS LUBRIFICANTES	18
3.2	CLASSIFICAÇÃO DOS LUBRIFICANTES	18
3.2.1	Óleo-base de origem mineral	19
3.2.2	Óleo-base de origem sintética	22
3.2.3	Óleo-base de origem vegetal	22
3.3	O MERCADO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES	23
3.4	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES	24
3.5	BIOLUBRIFICANTES	25
3.5.1	Métodos de obtenção dos biolubrificantes	27
3.5.1.1	Reação de transesterificação	27
3.5.1.2	Transesterificação <i>in situ</i>	29
3.6	MATÉRIA-PRIMA ESTUDADA	30
3.7	BLENDAS EM COMBUSTÍVEIS	32
4	METODOLOGIA	34
4.1	EXTRAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DAS AMÊNDOAS DE BABAÇU	34
4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO DA EXTRAÇÃO	35
4.3	PRODUÇÃO DE BIODIESEL <i>IN SITU</i>	35
4.4	SÍNTESE DO ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE	36
4.5	CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA (CCD)	37
4.6	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO RMN ¹ H	37
4.7	IDENTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	38
4.8	ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	38
4.8.1	Índice de acidez	38
4.8.2	Índice de iodo pelo método de Wijjs	39
4.9	PREPARAÇÃO DAS BLENDS	39

4.10 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DAS BLENDS	40
4.10.1 Massa específica	40
4.10.2 Viscosidade	40
4.10.3 Índice de viscosidade	41
4.10.4 Ponto de fluidez	41
4.10.5 Ponto de Fulgor	41
4.10.6 Estabilidade oxidativa	42
4.10.7 Termogravimetria (TG)	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 RENDIMENTO E DEGOMAGEM DO ÓLEO DE BABAÇU	44
5.2 BIODIESEL <i>IN SITU</i> DE BABAÇU	44
5.2.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)	45
5.2.2 Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)	46
5.2.3 Perfil cromatográfico do biodiesel <i>in situ</i>	49
5.3 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIOPRODUTOS	50
5.3.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel <i>in situ</i>	50
5.3.2 Propriedades físico-químicas do óleo básico biolubrificante	50
5.3.3 Análise termogravimétrica (TG)	52
5.3.4 Estabilidade oxidativa	54
5.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DAS BLENDS	55
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a maioria dos lubrificantes é derivada do petróleo e são obtidos a partir do refino de óleos crus com composição rica em compostos parafínicos e naftênicos. Eles são formulados a partir da mistura de um ou vários óleos, chamados de óleos base, e representam a fração mais nobre do óleo cru, sendo os derivados de maior valor agregado. Tem como finalidade a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra e com utilidade no setor industrial, principalmente em motores e equipamentos (ANP, 2017).

Entretanto, é um material resistente à biodegradação e causa grandes danos ao meio ambiente através do seu descarte inadequado (SILVA; OLIVEIRA; CAETANO, 2014). Além disso, os óleos lubrificantes possuem uma característica que o diferencia dos demais derivados de petróleo, a de não ser totalmente consumido durante a sua vida útil, criando responsabilidades em relação à adequada destinação dos resíduos gerados ao final do seu uso (CANCHUMANI, 2013).

Sendo assim, devido às novas políticas de preservação do meio ambiente associada às reservas limitadas de petróleo, e conseqüentemente aos seus derivados, o desenvolvimento e aprimoramento de bioprodutos estão sendo estimulados no meio acadêmico e industrial. Desse modo, têm despertado nos últimos anos um grande interesse na busca de materiais que, além de apresentarem propriedades que garantam a eficiência no processo de lubrificação, sejam facilmente biodegradáveis e que não causem grandes impactos ao meio ambiente.

Diante desse contexto, uma alternativa que tem sido explorada são os fluídos derivados de origem vegetal, os chamados biolubrificantes, pois apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos lubrificantes de origem mineral, sendo suas maiores vantagens a biodegradabilidade e por serem oriundos de fontes renováveis. O termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e que são não tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; MOBARAK et al., 2014).

Vale ressaltar que os biolubrificantes são produtos de alto valor agregado, e seu mercado é considerado um dos setores mais promissores universalmente (LUTHER, 2014). Devido a suas características a demanda de biolubrificantes no mundo, em 2011, foi de 505.600 toneladas, correspondente a uma participação de 1,4% do mercado global, estimado em 35 milhões de toneladas e com a expectativa de atingir, no ano de 2018, uma demanda de 785.000 toneladas, o que representaria um crescimento de 6,6% durante os anos de 2013 a 2018 (ANP, 2016).

Foram desenvolvidos nos últimos anos estudos sobre a obtenção de biolubrificantes oriundos de ésteres de derivados de diferentes oleaginosas. Como por exemplo, Dodos e colaboradores (2015), realizaram em seu estudo a reação de transesterificação alcalina do óleo de *Lunaria annua* para obtenção de biolubrificante, convertendo parte dos ésteres metílicos em ésteres de trimetilolpropano (TMP). Os ésteres de TMP demonstram boas propriedades de lubrificação, bem como, de estabilidade de oxidação e de alto valor agregado.

As propriedades dos óleos básicos biolubrificantes são variáveis, depende do comprimento e do grau de insaturação do ácido graxo e do tipo de álcool utilizado na sua obtenção. As principais propriedades que definem o bom desempenho são: viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fluidez, índice de acidez total, estabilidade oxidativa e a biodegradabilidade (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). É importante destacar que de cada oleaginosa são extraídos óleos com composições químicas diferentes, o que estimula o desenvolvimento de estudos que visem à caracterização físico-química, o comportamento térmico e oxidativo do óleo obtido.

Inserido nesse cenário, o Brasil se encontra em uma posição favorável para o desenvolvimento desses estudos, pois o mesmo 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 (SANTOS, 2008, BARREIRO; BOLZANO, 2009).

Dentre essas oleaginosas cultivadas no Brasil, destaca-se a palmeira de babaçu (*Atallea speciosa*), de origem brasileira, encontrada na região amazônica e mata atlântica do estado da Bahia e do Maranhão. É uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semi-árido nordestino brasileiro. Com crescimento espontâneo nas matas da região amazônica, cada palmeira pode produzir anualmente 2.000 frutos (CHAVES; MACHADO; ANTONIASSI, 2006)

De acordo com Teixeira (2008), os frutos possuem um formato elipsoidal, relativamente cilíndrico, tendo massa entre 90 e 280 g, apresentando, geralmente, de 3 a 5 amêndoas em cada fruto, cuja camada externa é denominada epicarpo e envolve uma camada secundária, denominada mesocarpo. A amêndoa do seu fruto apresenta cerca de 60% de óleo e o mesocarpo, aproximadamente 50% de amido, ou seja, se processado integralmente, obtêm-se óleo e amido (GOMES; FLEURY; ZUNIGA, 2012)

O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados sendo que os ácidos láurico, mirístico e caprílico são predominantes (LIMA; SILVA; SILVA, 2007;

NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009). Devido a sua viabilidade econômica para a produção de energia a partir dos recursos da biomassa disponíveis no Brasil, vários estudos apontam essa oleaginosa como uma possível fonte sustentável de biomassa para a geração de biocombustíveis (ALMEIDA; DEL MENEZZI; TEIXEIRA, 2002; TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA; CARVALHO, 2007; DE SOUZA et al., 2011; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012).

Diante do que foi exposto, este estudo teve por objetivo sintetizar um óleo básico biolubrificante a partir da transesterificação básica dos ésteres metílicos das amêndoas do babaçu (*Atallea speciosa*), bem como, avaliar o comportamento físico-químico da adição de óleo básico biolubrificante de babaçu em determinadas proporções no óleo básico lubrificante Naftênico Hidrogenado 10.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um óleo básico biolubrificante a partir da transesterificação básica dos ésteres metílicos das amêndoas do babaçu, avaliando o comportamento físico-químico das blendas de óleo básico biolubrificante de babaçu em diferentes proporções no lubrificante Naftênico Hidrogenado 10, e comparando os resultados obtidos com as especificações dadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Submeter as amêndoas de babaçu à reação de transesterificação *in situ*;
- Obter ésteres metílicos das amêndoas de babaçu;
- Caracterizar os ésteres metílicos obtidos através de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM);
- Obter óleo básico biolubrificante a partir do biodiesel *in situ* de babaçu utilizando um poliol, o trimetilolpropano (TMP);
- Avaliar o comportamento das blendas do biolubrificante com o lubrificante Naftênico Hidrogenado 10;
- Avaliar o comportamento térmico dos produtos através da análise termogravimétrica (TG).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 HISTÓRIA DOS LUBRIFICANTES

Desde os tempos mais antigos, quando o homem necessitava deslocar um determinado corpo, promovendo movimento relativo entre o corpo e uma superfície de referência, que o lubrificante é utilizado. A evidência mais antiga sobre a utilização de fluído lubrificante data de 1700 anos antes de Cristo, no antigo Egito, em uma figura encontrada no túmulo de RA-EM-KÁ no qual foi visto uma espécie de trenó transportando uma escultura de pedra com auxílio de um homem que despejava um líquido para promover a lubrificação das bases deste trenó. Resíduos de gordura animal foram efetivamente encontrados no eixo de uma carruagem enterrada no túmulo de Yuua e Thuiu, acerca de 1400 anos antes de Cristo (OLIVEIRA, 2011; CARVALHO, 2008).

Antes do século XIX, uma das principais classes de lubrificantes utilizadas eram ésteres naturais presentes nas gorduras animais e óleos vegetais. No entanto, com o desenvolvimento industrial e o aperfeiçoamento da maquinaria, foi necessária a substituição desses óleos pelos óleos minerais. A utilização de óleos de origem fóssil se consolidou no mercado mundial por apresentar baixo custo e elevada produção, porém, existem ainda algumas aplicações em que os requisitos de desempenho não podem ser atendidos pelo óleo mineral, sendo necessário o desenvolvimento de produtos sintéticos (MOURA; CARRETEIRO, 1981; CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; RUDNICK, 2006; MOBARAK et al., 2014).

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS LUBRIFICANTES

Os lubrificantes são substâncias utilizadas com o intuito de minimizar o desgaste e o atrito oriundo entre duas superfícies em movimento relativo. Eles devem possibilitar a remoção do calor e a suspensão de contaminantes, proporcionando o controle da temperatura e a limpeza dos equipamentos. Quanto a sua aplicação, os mesmos são empregados em motores de combustão interna, engrenagens industriais e automotivas, compressores, turbinas e sistemas hidráulicos, além de diversas aplicações que exigem lubrificantes especialmente desenvolvidos, incluindo aplicações medicinais e alimentícias (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

No que se referem ao seu estado físico, os lubrificantes podem ser encontrados em sólidos, semissólidos e líquidos, sendo que os mais utilizados são os lubrificantes líquidos, conhecidos também como óleos lubrificantes, por atenderem as necessidades da maioria das aplicações (MOBARAK et al., 2014).

Os óleos lubrificantes acabados são formulados a partir da misturas de óleos básicos e aditivos. Os óleos básicos são os constituintes de maior proporção na formulação, e são obtidos, em geral, através do processamento do petróleo. Já os aditivos têm a finalidade de conferir ao lubrificante acabado propriedades que o óleo básico em si não possui. Contudo, vale destacar que o óleo básico é o componente mais importante do lubrificante, constituindo cerca de 80% ou mais na sua composição.

Desse modo, na obtenção dos óleos lubrificantes acabados para a comercialização, os óleos básicos são misturados adequadamente para alcançarem as viscosidades desejadas, e por fim, são adicionados aditivos aos óleos puros que passam a serem óleos aditivados. Os aditivos atuam nas características do óleo, conferindo-lhes (VALLE, 2007):

- Melhoria do índice de viscosidade;
- Redução do ponto de fluidez;
- Ação detergente – dispersante;
- Ação antidesgaste;
- Ação antiespumante;
- Ação neutralizadora de ácidos;
- Maior resistência à oxidação;
- Maior oleosidade;
- Resistência à oxidação;
- Resistência à extrema pressão;
- Ação antiferrugem e anticorrosivo.

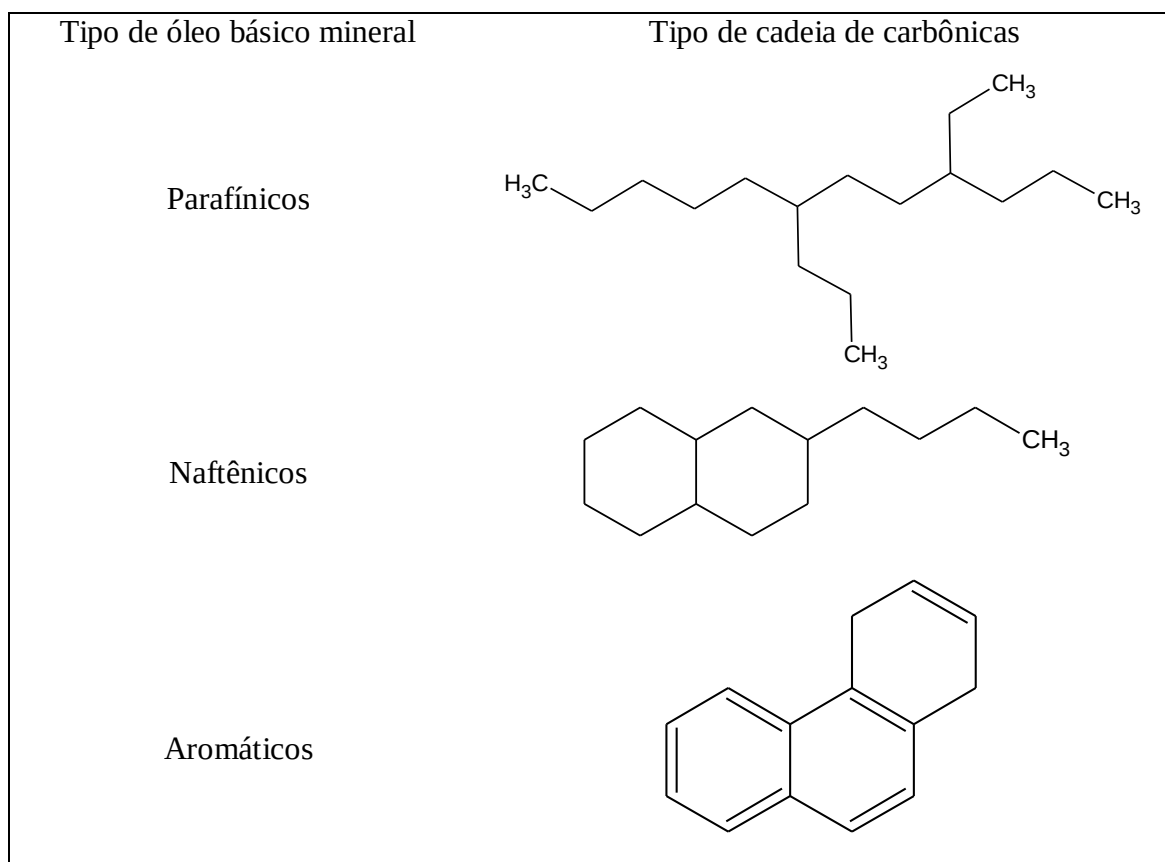
É denominado óleo lubrificante básico o componente principal do óleo lubrificante, que, portanto, é a base da formulação final. Os óleos lubrificantes podem ser classificados como, óleos minerais, vegetais e sintéticos. Dentro destes, os ésteres de origem sintética modificados quimicamente e os óleos de origem vegetal são os que menos agredem o meio ambiente, apresentando maior percentual de biodegradabilidade em massa quando comparados aos óleos de origem fóssil (BARTZ, 2006).

3.2.1 Óleo-base de origem mineral

Nas refinarias, o petróleo é processado e é obtido uma grande quantidade de subprodutos, dentre os quais podem ser citados os óleos básicos minerais. Estes possuem em média de 20 a 50 átomos de carbono por molécula e podem ser classificados em parafínicos (alcanos lineares ou ramificados), naftênicos (cicloalcanos com cadeias laterais) ou

aromáticos (principalmente alquil benzenos), conforme ilustrado na Figura 1 (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012; CAINES; HAYCOCK, 1996).

Figura 1: Estruturas da composição dos óleos básicos minerais



Fonte: (Autora, 2018).

Os óleos parafínicos são os materiais mais utilizados na produção de lubrificantes, sendo constituídos de hidrocarbonetos saturados, de cadeia alifática, linear ou ramificada, com boa resistência, não podendo ser modificado facilmente por influências químicas. A sua maior desvantagem é que em baixas temperaturas as parafinas tendem a sedimentar-se formando ceras (ALVES, 2015).

Quanto aos óleos naftênicos, estes são constituídos de hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica e apresentam baixo ponto de fluidez, logo são aplicados quando há necessidade de produzir lubrificantes para baixas temperaturas. Os mesmos apresentam desvantagens como incompatibilidade com materiais sintéticos e elastômeros, além de apresentar baixa estabilidade oxidativa e índice de viscosidade. Já os óleos aromáticos são os que menos se adequam para a formulação de lubrificantes atuais, pois mesmo possuindo uma boa estabilidade térmica e solvência, apresentam as piores características em termos de estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e índice de viscosidade (ALVES, 2015).

Com relação aos óleos automotivos, o *American Petroleum Institute* (API), classifica os óleos básicos em cinco categorias, conforme ilustrado na Tabela 1

Tabela 1: Classificação API para os óleos básicos

Categoria	Enxofre, %Massa		Saturados, %Massa	Índice de viscosidade		Rota de produção
Grupo I	>0,03	e/ou	< 90	e	80 a 120	Solvente (parafínico)
Grupo II	≤ 0,03	e	≥ 90	e	80 a 120	Hidrorrefino(parafínico)
Grupo III	≤ 0,03	e	≥ 90	e	≥ 120	Hidrorrefino(parafínico) (hidroisodesparafinação)
Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO) Sintético					
Grupo V	Todas não incluídos nos grupos I, II, III ou IV					

Fonte: (Farah, 2012).

Os óleos lubrificantes básicos comercializados no Brasil estão descritos na Tabela 2 e estes devem estar de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP.

Tabela 2: Óleos básicos lubrificantes comercializados no Brasil

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

Fonte: (Portaria ANP Nº 129, de 30.7.1999 – DOU 2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999).

As abreviações foram adotadas a partir dos seguintes critérios:

- Código alfanumérico de 2 ou 3 letras e 2 ou 3 números.
- A primeira letra “P” ou “N” indica se o óleo é Parafínico ou Naftênico respectivamente.
- A letra ou letras seguintes resumem os nomes dos óleos.
- Os números expressam a viscosidade cinemática típica a 40°C de cada um dos óleos.
- Nos óleos com viscosidade cinemática a 40°C maior do que 215 cSt, ou seja, óleos PBS30, PBS33, PCL 45 e PCL60, foram utilizados os valores típicos das viscosidades cinemáticas a 100°C.

Mesmo com características satisfatórias, com a evolução dos sistemas mecânicos, os óleos minerais deixaram de atender algumas necessidades consideradas importantes, surgindo assim os óleos sintéticos. Contudo, os lubrificantes minerais são produtos com um potencial risco de entrar em contato direto com o meio ambiente, que pode acontecer na sua produção, distribuição, uso ou mesmo na sua eliminação após a utilização (BATTERSBY, 2005). Sendo, geralmente, ambientalmente inaceitáveis devido as suas baixas biodegradabilidade e toxicidade. Dessa forma é de grande importância que os mesmos sejam formulados a partir de produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis.

3.2.2 Óleo-base de origem sintética

O primeiro óleo sintético foi desenvolvido no ano de 1877, por Friedel e Crafts utilizando tricloreto de alumínio como catalisador. Nos Estados Unidos no início dos anos 40 foram desenvolvidos pelo laboratório de pesquisa naval os lubrificantes sintéticos que foram usados nas áreas militares e industriais (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

A necessidade de utilizar lubrificantes resistentes a diferentes variações de temperatura em motores nos segmentos militares e aéreos impulsionou o desenvolvimento de tecnologia para os lubrificantes sintéticos. Durante a Segunda Guerra Mundial foram desenvolvidos diversos ésteres sintéticos para serem utilizados como lubrificantes, mesmo com seu custo elevado na época (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

Os óleos de origem sintética são obtidos por meio de reações químicas, havendo maior controle em sua produção, permitindo obtenção de vários tipos de cadeias distintas, com excelentes propriedades físico-químicas, mas de custo muito elevado. Estes trabalham em condições adversas com maior resistência oxidativa e degradativa, por isso tem uma maior vida útil. As principais bases sintéticas são silicones, diéster, poliol éster e polibutenos. Entretanto, nas aplicações em que se necessita que o produto apresente um elevado nível de biodegradabilidade, este requisito só pode ser atingido através do uso de bases sintéticas de origem vegetal (MATOS, 2011).

3.2.3 Óleo-base de origem vegetal

A substituição de derivados de petróleo por produtos de base vegetal (biomassa) tem um papel fundamental, dada sua natureza renovável, menor toxicidade, biodegradabilidade e uma disponibilidade relativamente ampla. Os óleos vegetais possuem vantagens em relação aos óleos minerais, pois são atóxicos, biodegradáveis e renováveis, além disso, apresentam propriedades como ponto de fulgor, lubricidade e índice de viscosidade superior aos óleos derivados do petróleo e com custo inferior aos óleos de origem sintética. A composição química dos óleos e gorduras vegetais ou animais consiste principalmente de triglicerídeos,

entretanto, as diferenças entre esses óleos estão associadas ao comprimento das cadeias de ácidos graxos e do número de ligações duplas na cadeia. Essas ligações duplas influenciam principalmente nas propriedades de estabilidade oxidativa e ponto de fluidez do óleo ou de seus derivados (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

3.3 O MERCADO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

O mercado dos lubrificantes é reconhecido pelo elevado nível tecnológico, podendo ser considerado um dos mais diversificados dentre os mercados de derivados de petróleo e bicom bustíveis regulados pela ANP. Os óleos lubrificantes acabados são fornecidos no mercado brasileiro pelos produtores nacionais e pelos importadores. No Brasil, foi implementado uma política de reaproveitamento do óleo lubrificante usado e/ou contaminado (Oluc) por meio do rerrefino, que retroalimenta o sistema com óleo lubrificante básico – sendo a principal matéria-prima que compõe os óleos lubrificantes acabados e graxas minerais (ANP, 2017).

Aproximadamente 36,36 milhões de m³ de óleos lubrificantes foram consumidos no mundo em 2014, e estima-se que o consumo chegue a 43,87 milhões de m³ em 2022, sendo em torno de 60% óleos para motores de automóveis e 30% óleos destinados ao uso na indústria (GRAND VIEW RESEARCH, 2016). Cerca de 50% dos óleos lubrificantes consumidos são perdidos durante a utilização (através de processos de combustão, evaporação, resíduos de óleo que ficam nas embalagens, etc.). Os 50% restantes representam a fração de óleos usados que pode ser recolhida e tratada (MONIER; LABOUZE; SOFRES, 2001; UNEP, 2012).

O Brasil ocupa a quinta colocação mundial em termos de consumo de óleos básicos lubrificantes (1.085.000 m³/ano) e a primeira na América Latina, seguido do México (768.000 m³/ano), Argentina (276.000 m³/ano) e Venezuela (177.000 m³/ano) (ANP, 2016).

Em 2016, os produtores de lubrificantes acabados adquiriram 594 milhões de litros de óleos básicos das refinarias brasileiras (52% do volume consumido na produção de lubrificantes acabados e graxas) e 197 milhões de litros de óleo básico rerrefinado (17% do consumo). O restante da demanda é complementado por importações, que podem ser realizadas tanto pelos próprios produtores (407 milhões de litros – 36% do volume consumido em 2016) quanto por terceiros (ANP, 2017).

Ainda no ano de 2016, foram consumidos 1,14 bilhão de litros de óleos básicos e 137 milhões de litros de aditivos pelos produtores nacionais de óleo lubrificantes. Isso representa um valor aproximado de 10,7% de aditivos misturados aos óleos básicos, em base volumétrica. No mesmo ano foram produzidos 1,21 bilhão de litros de óleos lubrificantes

acabados e 81 milhões de litros de graxas. O mercado de óleo lubrificante acabado contabilizou vendas nacionais realizadas pelos produtores e importadores autorizados num montante de 1,23 bilhão de litros (incluindo vendas entre congêneres). Foi observado ainda um saldo de exportações (menos as importações) igual a 10 milhões de litros de lubrificantes acabados (ANP, 2017).

3.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES

Existem características físico-químicas pré-estabelecidas que são exigidas para que um óleo atue como lubrificante: viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fulgor, resíduo de carbono, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, volatilidade, massa específica (MATOS; POLITI, 2010). Serão detalhadas a seguir algumas dessas características indispensáveis dos óleos lubrificantes em geral.

A viscosidade cinemática é a propriedade mais importante desses fluidos, pois ela influencia diretamente a capacidade de formar o filme do óleo responsável pela redução do atrito e do desgaste. A viscosidade cinemática do óleo lubrificante é determinada pela norma ASTM D 445 (AZEVEDO; BELTRÃO, 2007; SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014). Para os óleos lubrificantes de origem vegetal não há um valor pré-definido, no entanto, por razões de mercado, a faixa de 8 a 15 cSt a 100 °C é a que encontra um maior número de aplicações (SILVA, 2012). A viscosidade dinâmica ou absoluta considera a resistência de um fluido ao escoamento, podendo ser definida como a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e a taxa de cisalhamento decorrente da aplicação dessa tensão. (BRUNETTI, 2008)

O Índice de Viscosidade (IV) é um número adimensional arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o método utilizado para obtenção do IV de um produto é indicada pelas Normas Brasileiras Registradas (NBR) 14358 de 2005, baseadas no método ASTM D2270, no qual levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C (BELMIRO, 2008; SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014). Comumente, os lubrificantes derivados de óleos vegetais apresentam maiores IV do que os óleos minerais, o que garante que eles permaneçam eficazes mesmo à alta temperatura (MOBARAK et al., 2014).

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada à estrutura molecular do óleo lubrificante avaliado. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, entretanto, esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre as moléculas

(HOEKMAN et al., 2012). A massa específica é regida pela norma ASTM D4052 e representa o quociente da massa da substância pelo seu volume. A unidade padrão utilizada para quantificar a massa específica é quilograma por metro cúbico (kg/m^3).

O ponto de fulgor dá uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma (ANP, 1999). Em regulamentos de segurança o ponto de fulgor se torna uma propriedade física bastante importante quando se avalia a capacidade do material ser armazenado, manuseado e transportado. Os produtos com ponto de fulgor abaixo de 70 °C são considerados de manuseio perigoso.

O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo ainda flui por ação da gravidade, após ser submetido ao resfriamento em condições padronizadas. O ponto de fluidez do óleo lubrificante é determinado através da norma ASTM D 97. Os lubrificantes derivados de óleo vegetais têm menores pontos de fluidez do que os óleos minerais (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014). Vale destacar que o ponto de fluidez é importante principalmente para avaliar o desempenho do óleo em condições de baixas temperaturas ou em regiões de climas frios (ANP, 1999). O ponto de fluidez não pode ser confundido com o ponto de congelamento, visto que, este último refere-se à temperatura onde o óleo se solidifica e não a temperatura mínima que ele flui.

O índice de acidez total é utilizado para caracterizar os óleos recém produzidos ou ainda para medir a quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. Consiste na determinação de compostos ácidos por titulação com hidróxido de potássio.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro que indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de trabalho que propiciem a oxidação. A maioria dos óleos vegetais é insaturada e tendem a ser mais instáveis à oxidação do que os óleos minerais (MOBARAK et al., 2014).

3.5 BIOLUBRIFICANTES

O termo biolubrificante se aplica a todos os lubrificantes biodegradáveis, e que não são tóxicos. Eles são formulados a partir de fontes renováveis, em geral óleos vegetais, ou estéreis sintéticos produzidos a partir de óleos modificados de renovação. De acordo com a empresa de pesquisa americana Markets and Markets, as vendas mundiais de biolubrificantes devem chegar a US\$ 2,97 bilhões até 2020, o mercado dos EUA é a região de mais rápido

crescimento, enquanto a Europa mantém a maior quota de mercado com cerca de 45% (BURNYEAT, 2016).

A tecnologia inicial para biolubrificantes foi baseada em óleos vegetais, estes que foram submetidos a processo químico e acrescentado de aditivo para o aumento de seu desempenho (HONARY, 2009). As principais vantagens dos biolubrificantes são:

- Rápida biodegradabilidade;
- Baixa toxicidade;
- Boas propriedades de lubrificação;
- Alto índice de viscosidade;
- Maior vida útil do equipamento.

Diante desse cenário os Biolubrificantes são preferíveis para todas as aplicações que possam apresentar riscos para o meio ambiente. Este é o caso de:

- Óleos perdidos (óleos para motosserra, óleos para motores de 2 tempos e graxas)
- Óleos que podem vaziar acidentalmente (óleos hidráulicos, óleos para motores, caixas de câmbio, eixos, etc.)

O uso de biolubrificantes, portanto, é particularmente recomendado quando a proteção ambiental é uma preocupação constante, por exemplo, em ambientes aquáticos, de montanhas, ambientes agrícolas ou pedreiras profundas. Desse modo, a importância deles é evidente, sobretudo em áreas de lubrificação com perda total. No entanto, o uso extensivo de óleos vegetais é restrito devido ao seu desempenho ineficiente a baixas temperaturas e baixas estabilidades hidrolítica e termo-oxidativa (RESENDE; SILVA; FREIRE, 2017).

Apesar do custo dos lubrificantes com base em óleos vegetais ser maior do que o dos de base mineral, vantagens ambientais em curto, médio e longo prazo podem balancear essa diferença. Além disso, a opção de utilização de biolubrificantes pode contribuir para a melhora da imagem pública das companhias (ISO 14000), e, assim, abre-se a possibilidade de conquista de novos mercados (RESENDE; SILVA; FREIRE, 2017).

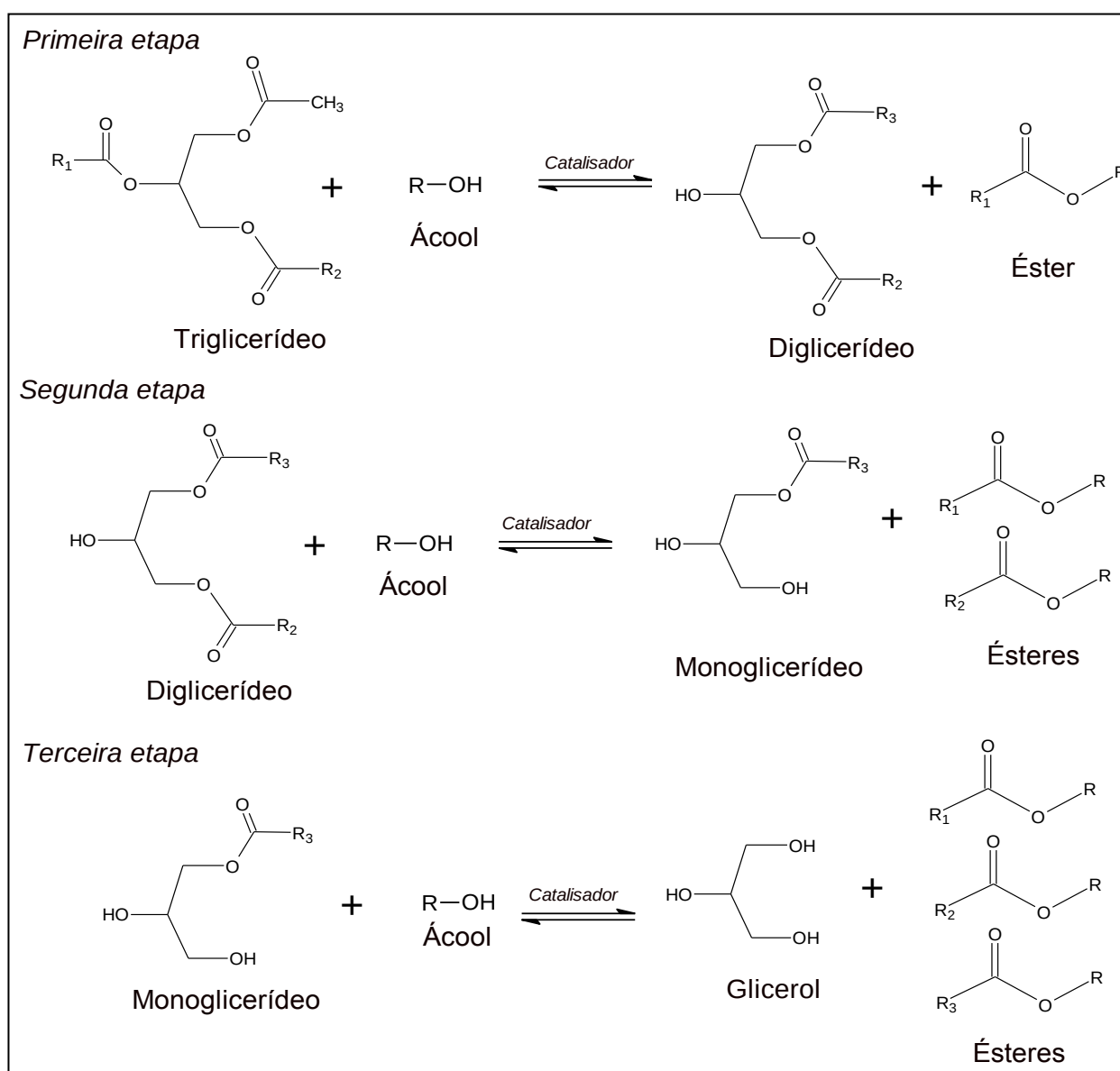
Contudo, o uso dos óleos *in natura* como biolubrificantes é evitada, devido ao seu baixo desempenho a baixas temperaturas e baixa estabilidade termo-oxidativa, características atribuídas principalmente à estrutura lipídica e ao grau de insaturação dos ácidos graxos. No entanto, tais propriedades podem ser melhoradas por meio de modificações químicas, como as reações de esterificação, transesterificação, epoxidação, as quais adéquam os óleos nas condições requeridas para fins lubrificantes (CAVALCANTE et al., 2016).

3.5.1 Métodos de obtenção dos biolubrificantes

3.5.1.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é comumente usada na obtenção de biocombustíveis podendo ser utilizado nesse processo diversas fontes renováveis, tais como, gordura animal, óleos vegetais, provenientes da mamona, soja, girassol, babaçu, amendoim, entre outros. Tal processo consiste em reagir os triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol), tendo como produto a formação dos ésteres metílicos/etílicos e glicerina. Este processo propicia a redução da massa molecular, diminuindo também a viscosidade e aumentando a volatilidade (GERIS et al., 2007). Na Figura 2 apresenta as etapas para produção de ésteres a partir dos triglicerídeos.

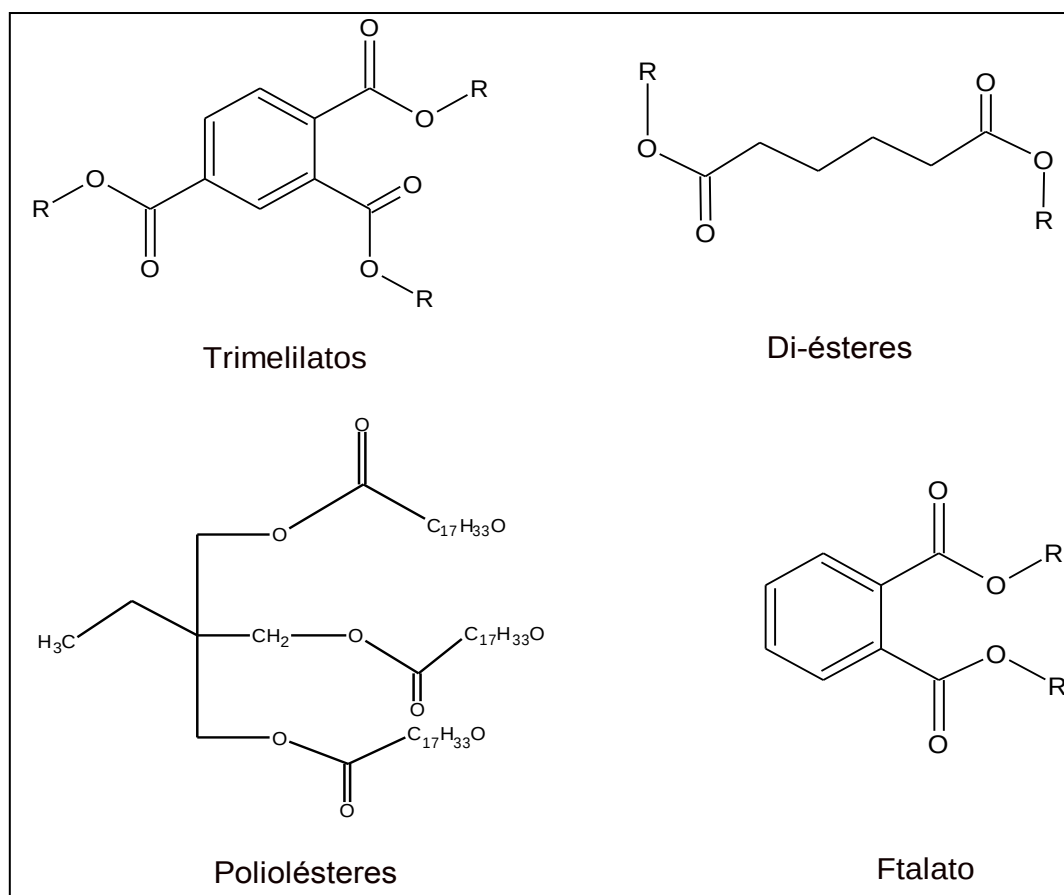
Figura 2: Etapas da reação de transesterificação



Fonte: (Autora, 2018).

A obtenção dos biolubrificantes pode se dá através da reação de transesterificação e os principais tipos de ésteres utilizados como biolubrificantes são os diésteres, trimelilatos e ésteres de polioli ou poliolésteres (Figura 3). É importante destacar que as características dos reagentes de partida afetam as propriedades do éster resultante: massa molar, o tamanho dos grupos acila, a funcionalidade dos polióis e o método de preparação do éster ou da mistura de ésteres (RESENDE; SILVA; FREIRE, 2017).

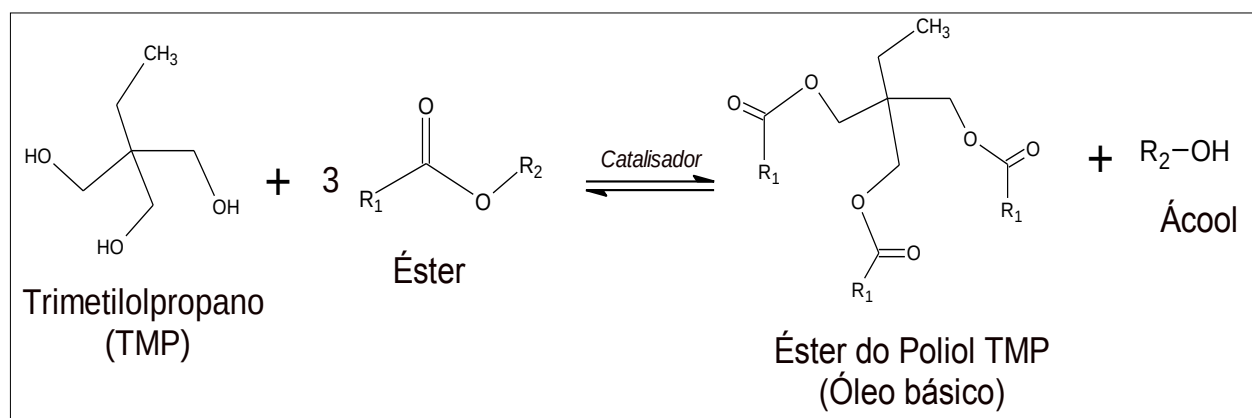
Figura 3: Estruturas dos ésteres mais utilizados como biolubrificantes



Fonte: (Autora, 2018).

As poucas reações de transesterificação reportadas utilizando álcoois superiores com 8 a 14 carbonos se dão para a produção de lubrificantes. A baixa estabilidade do carbono β do glicerol pode ser eliminada por meio da reação de transesterificação utilizando álcoois polihídricos mais resistentes, com uma estrutura neopentil sem hidrogênio no carbono β , como, por exemplo, isosorbitol ou neopentilpoliois, incluindo pentaeritritol (PE), neopentilglicol (NPG) ou trimetilolpropano (TMP). Alcóxidos de sódio do álcool correspondente atuam como os melhores catalisadores para transesterificação, com rendimentos em termos de monoésteres variando de 80% a 90% (RESENDE; SILVA; FREIRE, 2017). A Figura 4 apresenta um exemplo de um éster de trimetilolpropano obtido em uma reação de transesterificação.

Figura 4: Obtenção de um éster de trimetilolpropano (óleo básico)

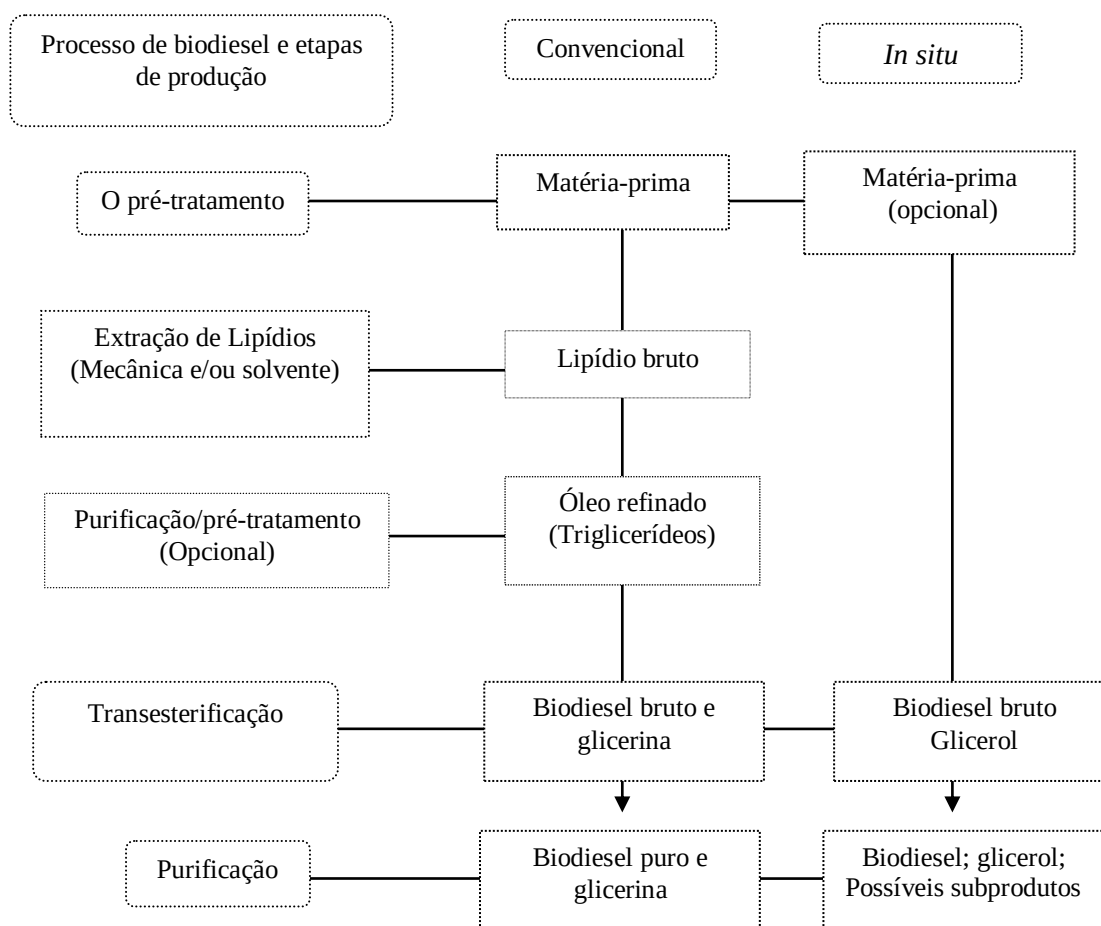


Fonte: (Autora, 2018).

3.5.1.2 Transesterificação *in situ*

O alto custo dos óleos está relacionado ao número de processos que estes são submetidos para estarem aptos à transesterificação. Ocorrem etapas de extração e refino, as quais exigem uma grande demanda de tempo, uso de solventes, energia e pessoal especializado, contribuindo para elevar o custo do produto final (HAAS; SCOTT, 2007).

Uma alternativa ao processo de transesterificação convencional, que tem o potencial para reduzir os custos de processamento na produção de ésteres metílicos/etílicos, é a transesterificação *in situ*, pois esta rota consiste na transesterificação direta da biomassa como fonte de triacilgliceróis. Este processo facilita a conversão de ácidos graxos para alquil ésteres diretamente no interior da biomassa, eliminando dessa forma a etapa de extração com solvente. É importante ressaltar que a alcóolise do óleo diretamente da biomassa conduz a um rendimento em biodiesel maior do que a extração convencional, além disso, a geração de resíduos é reduzida, tornando-se esse método economicamente mais vantajoso (AMARO; GUEDES; MALCATA, 2011; GAMA; GIL; LACHTER, 2010). A Figura 5 apresenta as principais etapas nos processos de transesterificação convencional e *in situ*.

Figura 5: Fluxograma do processo de transesterificação convencional e *in situ*

Fonte: (Autora, 2018).

Outros aspectos positivos desse processo estão na reutilização dos subprodutos, como a casca e a polpa das sementes, denominadas de “pasta”, que podem ser destinados para a produção de fertilizante orgânico, etanol e ração animal, respectivamente, o que agrega valor comercial aos mesmos (GAMA; GIL; LACHTER, 2010).

Algumas pesquisas encontradas na literatura citam a transesterificação direta das sementes de soja com metanol, via catálise homogênea com básica, com conversão e rendimento mássico em ésteres de 95 e 84%, respectivamente. Foi relatada também, a transesterificação *in situ* de sementes de algodão com metanol via catálise básica com e a utilização de co-solvente no processo de produção, onde foram obtidos conversão e rendimento mássico em ésteres de 98 e 99%, respectivamente.

3.6 MATÉRIA-PRIMA ESTUDADA

A árvore de *Atallea speciosa* (Figura 6) é uma palmeira nativa do Brasil, típica das regiões norte e nordeste do país. A mesma pode alcançar 20 metros de altura e apresenta diâmetro variando de 20 a 40 cm. (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012). Ela é popularmente conhecida como babaçu, aguaçu,

bauaçu, babaçuzeiro, baguaçu, coco-de-macaco, coco-de-palmeira, coco-naiá, coco-pindova e palha-branca.

Figura 6: Fotografia da Palmeira de babaçu



Fonte: (Autora, 2018).

Das folhas à raiz, o babaçu pode ser integralmente aproveitado. Durante a seca, as folhas servem de alimento para a criação. O estipe do babaçu, quando apodrecido, serve de adubo. Se em boas condições, é usado em marcenaria rústica. Das palmeiras jovens, quando derrubadas, extrai-se o palmito e coleta-se uma seiva que, fermentada, produz um vinho bastante apreciado regionalmente. A casca do coco, devidamente preparada, fornece um eficiente carvão, fonte exclusiva de combustível em várias regiões do nordeste do Brasil. Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados da casca do coco do babaçu, tais como etanol, metanol, coque, carvão reativado, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão (CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012, PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012).

Por isso, essa palmeira tem grande importância econômica, social e ecológica para as famílias que dependem da extração de seus produtos e subprodutos para sobreviver. O principal produto obtido do babaçu é o fruto ou coco, que pode ser fracionado em mais de 59 subprodutos conhecidos. Apesar disso, o interesse econômico do coco do babaçu continua mais voltado às suas amêndoas, usadas para a extração de óleo empregado na produção de biocombustível e de lubrificantes, podendo ainda ser usado na alimentação humana (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012)

A amêndoa é o componente do fruto mais largamente utilizado, de onde é extraído o óleo, utilizado como óleo de cozinha e na fabricação de sabão, sabonete, combustível e lubrificantes, além de cosméticos em geral (LORENZI et al., 1996). O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados sendo que os ácidos láurico, mirístico e caprílico são predominantes (LIMA; SILVA; SILVA, 2007; NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009). A Tabela 3 mostra a composição química do óleo das amêndoas do babaçu.

Tabela 3: Composição química do óleo das amêndoas do babaçu

Ácidos graxos	Número de carbono	% Composição total
Ácido caprílico	C 08:0	6,8
Ácido cáprico	C 10:0	6,3
Ácido láurico	C 12:0	41,0
Ácido mirístico	C 14:0	16,2
Ácido palmítico	C 16:0	9,4
Ácido esteárico	C 18:0	3,4
Ácido oléico	C 18:1	14,2
Ácido linoléico	C 18:2	2,5
Ácidos saturados		83,3
Ácidos insaturados		16,7

Fonte: (Carrazza; Ávila; Silva, 2012).

Como mostra a Tabela 3, o óleo obtido do babaçu é constituído principalmente por ácidos graxos saturados. O óleo extraído da palmeira do babaçu corresponde 4% da massa total do fruto e sua coloração varia entre o branco e amarelo (OLIVEIRA; NEVES; SILVA, 2013). É importante destacar que as potencialidades do coco babaçu são diversas, desde a geração de energia ao artesanato, inúmeras atividades econômicas podem ser desenvolvidas a partir dela. Portanto, devido a sua viabilidade econômica, vários estudos apontam o babaçu como uma possível fonte sustentável de biomassa para a geração de bioprodutos (ALMEIDA et al., 2002; TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA; CARVALHO, 2007; DE SOUZA et al., 2011; PINHEIRO; BOYLAN; FERNANDES, 2012).

3.7 BLENDA EM COMBUSTÍVEIS

Diversos trabalhos são mencionados na literatura sobre o desenvolvimento de blendas para obtenção de novos produtos com propriedades que sejam capazes de reduzir os impactos ambientais causados pelos derivados de petróleo e que atendam as demandas energéticas existentes. Por meio da produção de ésteres etílicos a partir da formação de blendas de sebo bovino com óleo de fritura, pelo processo de transesterificação, foi possível a obtenção de um biocombustível capaz de substituir com a mesma eficiência o óleo diesel (OLIVEIRA; DALCOOLE; PEREIRA, 2016).

Em outro estudo foi sintetizado o biodiesel etílico a partir das blendas com óleo de mamona e óleo de farelo de arroz em escala piloto, de modo que o bioproduto resultante apresentou propriedades adequadas aos parâmetros exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AMARANTE; OLIVEIRA; MORÓN-VILLARRYES, 2013). Faria e colaboradores (2016) apresentaram em sua pesquisa um método de produção e a caracterização físico-química de blendas dos biodieseis de óleo de peixe/óleo de babaçu/óleo de mamona, e foi possível verificar que as amostras de biodiesel de peixe, de mamona e de babaçu apresentaram propriedades que agregadas em proporções adequadas nas blendas, proporcionaram a produção de biodieseis com notável padrão de qualidade.

No Brasil a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental, e em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. A especificação do biodiesel tem sido aprimorada constantemente ao longo dos anos, atualmente no país o teor de biodiesel no óleo diesel vendido ao consumidor é de 8% (B8) e até março de 2019 de acordo com a Lei nº 13.033/2014 o teor de biodiesel será de 10% (B10) (ANP, 2017). Várias pesquisas relatam a análise das propriedades físico-químicas da adição de biodiesel no óleo diesel (REDDY, SHARMA, AGARWAL, 2016; SILVA, CARDOSO, PASA, 2016; İLKILIÇ, ÇILGIN, AYDIN, 2015).

Em pesquisa Zulkifli e colaboradores (2013) avaliaram o comportamento de blendas preparadas a partir da adição de biolubrificante de óleo de palma (ésteres de TMP) em um óleo lubrificante comum, e foi constatado que para a lubrificação hidrodinâmica, a adição de 7% de biolubrificante reduziu o atrito em até 50%. Contudo, ainda são escassos trabalhos que avaliem o desempenho das misturas formuladas a partir do óleo básico biolubrificante e o lubrificante de origem mineral.

4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizadas as instalações do Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB), localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú – CE, dos Laboratórios LARBIO (Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LABPIM) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, e no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof. Ícaro de Sousa Moreira (NPL) do Departamento de Engenharia Química, todos localizados na Universidade Federal do Ceará (UFC). Nesta seção serão abordados os procedimentos práticos realizados neste trabalho. As etapas que compreendem desde a obtenção da matéria-prima, até os processos de obtenção dos bioprodutos e a caracterização físico-química da espécie envolvida. Além disso, serão apresentados os equipamentos e materiais utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 EXTRAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DAS AMÊNDOAS DE BABAÇU

O material vegetal utilizado nessa pesquisa foi coletado no município de Aratuba-CE. As amêndoas do coco de babaçu foram, inicialmente, trituradas com o auxílio de um liquidificador industrial, com o intuito de aumentar sua superfície de contato e colocadas em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 30 min.

Na etapa de extração, foram trituradas 90g das amêndoas e colocadas em um sistema Soxhlet (Figura 7), utilizando como solvente 500 mL de Hexano PA durante 6 horas. Após esse período, a solução foi concentrada a pressão reduzida e colocada, posteriormente, na estufa durante 30 min. a 65 °C para a remoção completa do solvente. O produto obtido foi pesado e submetido ao processo de purificação, no qual se acrescentou 4% de água destilada em relação ao volume de óleo e levou-se para aquecer durante 30 min. sob agitação. Terminado esse tempo, o óleo foi levado para centrifuga durante 20 min. a 2000 rpm. Por fim, removeu-se o precipitado formado e o óleo fixo obtido foi pesado.

Figura 7: Fotografia do sistema de extração Soxhlet



Fonte: (Autora, 2018).

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO DA EXTRAÇÃO

O rendimento do óleo de babaçu obtido foi estimado tendo como referência a massa de óleo (m_o), e a massa das amêndoas *in natura* (m_a). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_o/m_a) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em quem: m_o = massa do óleo, em g; m_a = massa das amêndoas, em g.

4.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL *IN SITU*

O biodiesel *in situ* foi produzido utilizando um processo de catálise básica homogênea, de acordo com as seguintes condições reacionais: 30% do álcool metílico, 5% de hidróxido de sódio como catalisador em relação à massa das amêndoas de babaçu, temperatura de 60 °C e 50 g das amêndoas trituradas. O catalisador foi previamente solubilizado no álcool metílico e adicionado as amêndoas trituradas, a mistura foi mantida sob refluxo e agitação durante 2 horas (Figura 8). A mistura foi separada utilizando filtração a vácuo, posteriormente a solução foi submetida a uma extração líquido-líquido com hexano. A fase hexânica foi concentrada em sistema de rotaevaporação. O biodiesel produzido foi lavado até a neutralização da água

de lavagem, sendo seco com sulfato de sódio anidro. Por fim, o bioproduto foi mantido na estufa a 105 °C durante 1 hora, para remoção de traços de água.

Figura 8: Sistema transesterificação *in situ*



Fonte: (Autora, 2018).

4.4 SÍNTESE DO ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE

O óleo básico biolubrificante de babaçu foi sintetizado por meio de catálise básica homogênea. As condições reacionais foram: 1:4 relação molar álcool polihidroxilado (Trimetilopropano):biodiesel *in situ*, 1% (m/m) de metóxido de sódio como catalisador. O catalisador foi previamente solubilizado no álcool trimetilopropano, e adicionado ao biodiesel *in situ*, em seguida a mistura foi levada ao reator. O sistema (Figura 9) foi mantido sob agitação e aquecimento em refluxo, a pressão reduzida de aproximadamente 760 mmHg durante 6 horas. Lavou-se o óleo básico biolubrificante até a neutralização da água de lavagem e secou-se com sulfato de sódio anidro. Posteriormente, o óleo básico biolubrificante foi mantido em estufa, durante 1 hora, a 105 ° C para remoção de traços de água.

Figura 9: Sistema utilizado na produção do óleo básico biolubrificante



Fonte: (Autora, 2018).

4.5 CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA (CCD)

O teste de CCD foi utilizado para monitorar a conversão dos bioprodutos. Para tanto foram utilizadas alíquotas do óleo, do biodiesel *in situ* e do óleo básico biolubrificante de babaçu, todas diluídas separadamente em Hexano. Em seguida com auxílio de um capilar as soluções foram plotadas em uma placa de sílica. Posteriormente a placa foi colocada em um béquer com eluente na proporção 9:1 (Hexano:Acetato de Etila). Por fim, a placa foi colocada para ser revelada em câmara de iodo.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO RMN ^1H

A conversão dos bioprodutos foi avaliada utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). Os dados foram registrados utilizando um espectrômetro Bruker® DRX-500 operando a 500 MHz de frequência e utilizando clorofórmio deuterado como solvente. A utilização da análise por RMN ^1H como método para determinar o rendimento da reação de transesterificação é amplamente discutida na literatura (TARIQ et al., 2011, SAMIOS et al, 2009, GELBARD et al., 1995). A integração do pico a 3,64 ppm correlacionou-se com o grupo metoxi do éster metílico e o pico a 2,28 ppm correlacionado com os prótons de α -carbonil metileno confirma a reação de transesterificação e são utilizados na Equação 2 para determinar a conversão.

$$\% = 2(A_{\text{menthoxy}})/3(A_{\text{menthylene}}).100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: *Amenthoxy* é a integração do pico a 3,64 ppm e *Amenthylene* é a integração do pico a 2,28 ppm na RMN¹H.

4.7 IDENTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Para a quantificação e identificação dos ácidos graxos presente no óleo de babaçu refinado foi utilizada a técnica analítica de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

As análises em CG/EM foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu equipado com injetor split/splitless. Hélio 6.0 foi utilizado como gás de arraste; temperaturas de operação foram: injetor 250° C, detector 280 °C, interface 280 °C e fonte a 280°C. O programa de aquecimento do forno da coluna foi 80 °C (temperatura inicial, 0 min); aumentando 5°C/min até 180 °C e 20 °C/min até 280 °C; velocidade linear média, 30 cm/s; volume de injeção de 1µL com razão de split de 1:50. A coluna utilizada foi OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A identificação dos compostos foi feita através da análise dos espectros de massa, consulta à biblioteca National Institute of Standards and Technology-NIST e com base na literatura.

4.8 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os métodos analíticos descritos a seguir foram realizados para biodiesel *in situ* e para o óleo básico biolubrificante de babaçu.

4.8.1 Índice de acidez

Na determinação do índice de acidez foi utilizado o método AOCS Cd3d-63 (1988). Para tanto, em um erlenmeyer de 125 mL, foi pesado 0,1 g da amostra, em seguida foi adicionado 10 mL solução binária éter etílico/etanol na proporção (2:1). Posteriormente, adicionou-se 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01mol/L até o aparecimento de uma coloração rósea persistente por 30 segundos. Este mesmo procedimento foi repetido sem a presença da amostra para determinar o branco. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

O índice de acidez foi calculado a partir dos volumes gastos de NaOH na titulação através do uso da Equação 3.

$$\text{Índice de acidez} = (A-B) \cdot N \cdot 5,61 \cdot M/m \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: A=Volume da solução de NaOH 0,01 mol/L utilizado na titulação da amostra (mL); B=Volume da solução de NaOH 0,01 mol/L utilizado na titulação do branco (mL); N=Normalidade da solução de NaOH 0,01 mol/L; 5,61 é um fator de conversão; M=Molaridade da solução de NaOH e m é a massa da amostra (g).

4.8.2 Índice de iodo pelo método de Wijjs

O índice de iodo é uma medida de grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos lipídeos e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triacilglicerol. Por essa razão, quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MENDONÇA et al., 2008). O número de insaturações é de grande importância na estabilidade oxidativa dos biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Em um erlenmeyer de 125 mL, foi pesado 0,1 g da amostra, e em seguida adicionado 1mL de clorofórmio e 0,5 mL de solução de Wijs. Posteriormente, o frasco permaneceu em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Após esse tempo, foram adicionados 5 mL de solução de iodeto de potássio, 4 mL de água destilada aquecida e recentemente resfriada. Foi realizada a titulação com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 mol/L. Quando a coloração amarela estava quase desaparecendo, foi adicionado 1mL de solução indicadora de amido e titulou-se novamente até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença da amostra para determinar o branco. O índice de iodo foi calculado por meio da Equação 4.

$$\text{Índice de Iodo} = (B-A) \cdot M \cdot 12,69/m \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: M= Molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; A=Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 mol/L utilizado na titulação do branco (mL); B=Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 mol/L utilizado na titulação da amostra (mL) e m=Massa da amostra (g).

4.9 PREPARAÇÃO DAS BLENDA

As blendas foram preparadas utilizando pipetas de medição adequadas e balões volumétricos e homogeneizadas através de agitação contínua durante cinco minutos em um agitador magnético. Foram preparadas misturas de lubrificante Naftênico Hidrogenado 10 (NH10) contendo 3, 5 e 10% v/v do óleo básico biolubrificante de babaçu. A amostra de lubrificante Naftênico Hidrogenado 10(NH10) puro foi nomeada NH10P. As amostras de misturas que contêm o óleo básico biolubrificante foram denominadas BNX onde X é a porcentagem de biolubrificante de babaçu adicionada no óleo lubrificante NH10P.

4.10 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DAS BLENDA

A caracterização das propriedades físico-químicas dos bioprodutos (óleo, biodiesel *in situ* e óleo biolubrificante) e das blendas foi avaliada sob os métodos descritos na norma da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e nas Normas Europeias (EN) do Comitê Europeu de Normalização (*European Committee for Standardization*).

4.10.1 Massa específica

Para determinação da massa específica a 20 °C e a 40 °C das amostras foram determinadas segundo a norma ASTM D4052. Para determinação da massa específica a 20 °C do biodiesel e a 40 °C do óleo básico biolubrificante e das blendas, utilizou-se o viscodensímetro digital Stabinger, modelo SVM 3000, da Anton Paar, Áustria. O procedimento consistiu em injetar 5 mL das amostras na célula do equipamento. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento.

4.10.2 Viscosidade

Foi utilizado o viscodensímetro digital Stabinger, modelo SVM 3000, da Anton Paar, Áustria, (Figura 10) para a determinação da viscosidade cinemática e dinâmica de todos os produtos obtidos. Foram realizadas análises nas temperaturas de 20 °C e 40 °C para o óleo e biodiesel *in situ* de babaçu, seguindo as normas ASTM D445 e NBR 10441 respectivamente. Já para as amostras de óleo básico biolubrificante de babaçu e as blendas (NH 10/óleo básico biolubrificante) as leituras foram feitas nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, segundo a norma ASTM D-445.

Figura 10: Viscodensímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar



Fonte: (Autora, 2018).

4.10.3 Índice de viscosidade

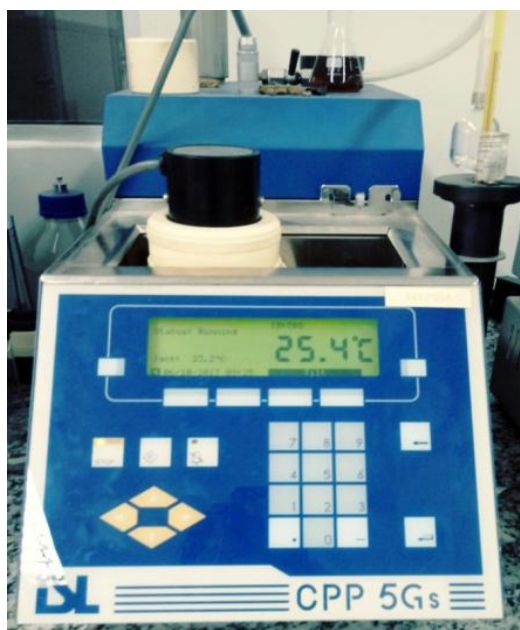
O Índice de viscosidade (IV) é um número adimensional utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Calculou-se o índice de viscosidade segundo a norma ASTM D2270 para se avaliar a mudança de viscosidade com o aumento da temperatura (40 °C a 100 °C) verificando a resistência do produto ao aquecimento.

Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos que levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C. Estes cálculos estão descritos na norma ASTM D 2270

4.10.4 Ponto de fluidez

Para determinar o ponto de fluidez de todas as amostras utilizou-se o equipamento ISL modelo CPP 5Gs (Figura 11) segundo a norma ASTM D97.

Figura 11: Equipamento utilizado na determinação do ponto de fluidez



Fonte: (Autora, 2018).

4.10.5 Ponto de Fulgor

A avaliação do ponto de fulgor foi realizada com 80 mL de cada amostra submetida a procedimento descrito pela norma ASTM D92, visando determinar a menor temperatura para que a amostra liberte uma quantidade de vapor suficiente para inflamar quando submetido a uma fonte externa de calor. Este ensaio foi efetuado utilizando um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (DL, modelo FP93 5G2) mostrado na Figura 12.

Figura 12: Analisador Ponto de Fulgor



Fonte: (Autora, 2018).

4.10.6 Estabilidade oxidativa

Foi realizado o teste de estabilidades oxidativa para o óleo, biodiesel *in situ* e para o óleo básico biolubrificante de babaçu, seguindo o método de referência padronizado pela norma EN 14112 no Brasil pela ANP. O equipamento utilizado nos ensaios foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 893 (Figura 13). Neste processo, realizado em duplicata, foi utilizado 3 g de cada amostra que foram envelhecidas a 110 °C sob um fluxo constante de ar (10 L/h) em célula de medição abastecida por água destilada. Em condições aceleradas de oxidação, é medido o período de indução, variável que define a estabilidade oxidativa (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005; MELO, 2009).

Figura 13: Biodiesel Rancimat 893 (Metrohm)

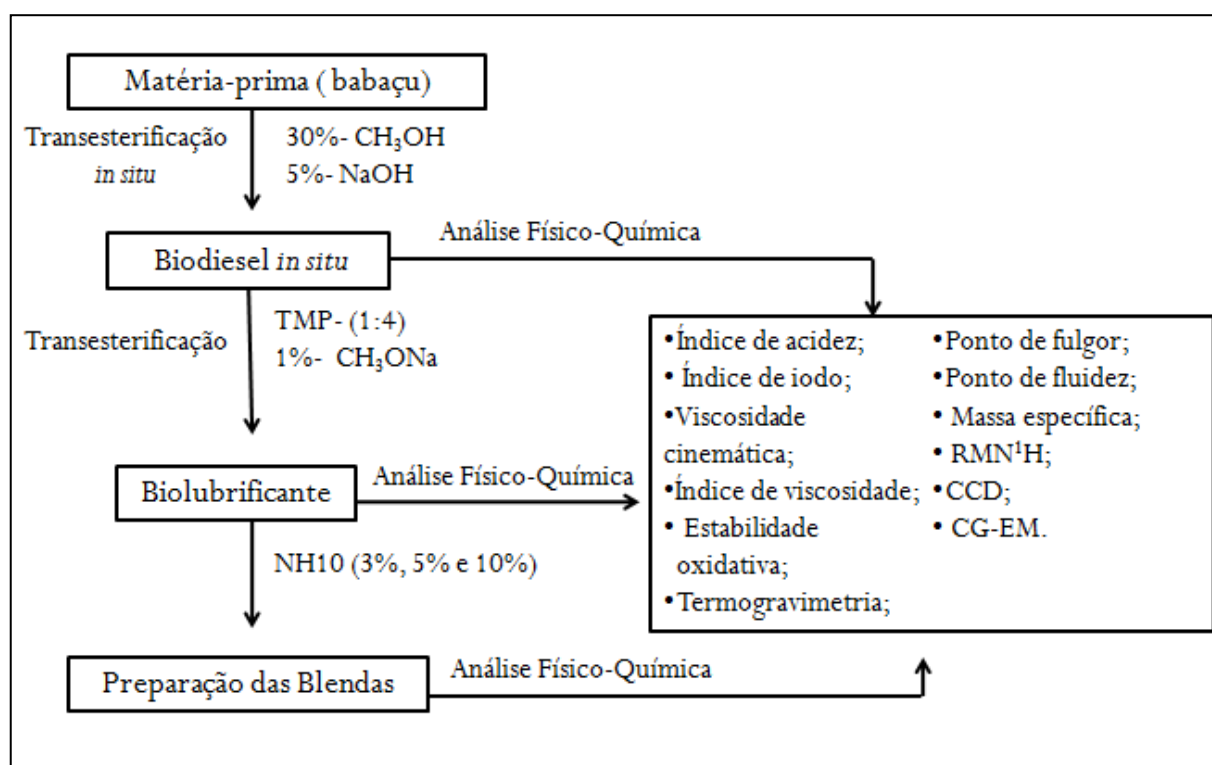


Fonte: (Autora, 2018).

4.10.7 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) tem se mostrado um método efetivo na elucidação dos mecanismos de algumas reações, tais como decomposição térmica e desidratação (LIMA; SILVA; SILVA, 2007). Essa técnica foi realizada para estudar a estabilidade térmica dos bioprodutos obtidos, onde a perda de massa de cada amostra foi registrada em função da temperatura. Para a análise utilizou-se aproximadamente 10 mg da amostra, em um analisador térmico da Mettler Toledo modelo TGA/DSC1, variando a temperatura de 30 a 800 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar de 40 mL/min. A Figura 14 apresenta as etapas experimentais desenvolvidas nesta pesquisa.

Figura 14: Fluxograma das etapas desenvolvidas na obtenção dos bioprodutos



Fonte: (Autora, 2018).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RENDIMENTO E DEGOMAGEM DO ÓLEO DE BABAÇU

Após o processo de extração foi possível a obtenção do óleo de babaçu apresentando um rendimento de 55,12%. É importante destacar que o óleo fixo extraído das amêndoas de babaçu passou pelo processo de degomagem, que teve a finalidade de melhorar a qualidade do produto removendo gomas (fosfatídeos hidratáveis), ceras e substâncias coloidais. Além disso, o valor do teor de óleo fixo obtido após degomagem foi utilizado nos cálculos para determinar as melhores condições para realizar a transesterificação *in situ* das amêndoas de babaçu. A Figura 15 apresenta óleo de babaçu após o processo de degomagem.

Figura 15: Óleo fixo das amêndoas de babaçu



Fonte: (Autora, 2018).

Quando comparado a outras oleaginosas o rendimento de óleo do babaçu obtido foi superior aos teores dos óleos presentes no grão de soja (19%), canola (38%) e girassol (42%) (LUZ; MAINIER; MONTEIRO, 2015). Martins (2011), afirma que as amêndoas de babaçu contêm entre 60 e 68% de óleo, podendo alcançar 72% em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira.

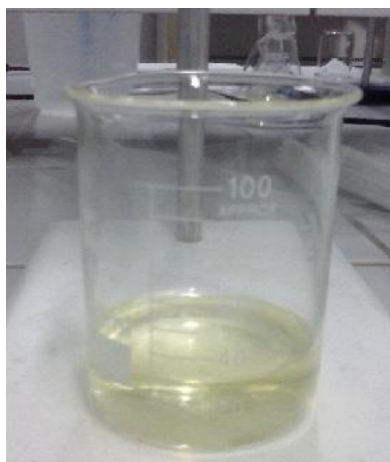
Vale ressaltar que o babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente de ácidos graxos saturados, essa característica facilita a reação de transesterificação, pois estes compostos de cadeias curtas interagem mais efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, possibilitando a obtenção de um produto de excelentes características físico-químicas (SOUSA; CUNHA; ROCHA, 2014).

5.2 BIODIESEL *IN SITU* DE BABAÇU

Após realizar a transesterificação direta das amêndoas de babaçu foi obtido o biodiesel *in situ* (Figura 16), apresentando um rendimento mássico de 82,87%. Este rendimento foi

superior ao valor encontrado na literatura (71,8%), obtido pela transesterificação básica do óleo de babaçu (LIMA; SILVA; SILVA, 2007). Tais valores indicam que o método *in situ* apresentou melhor rendimento quando comparado ao método convencional.

Figura 16: Biodiesel *in situ* de babaçu



Fonte: Autora, (2018).

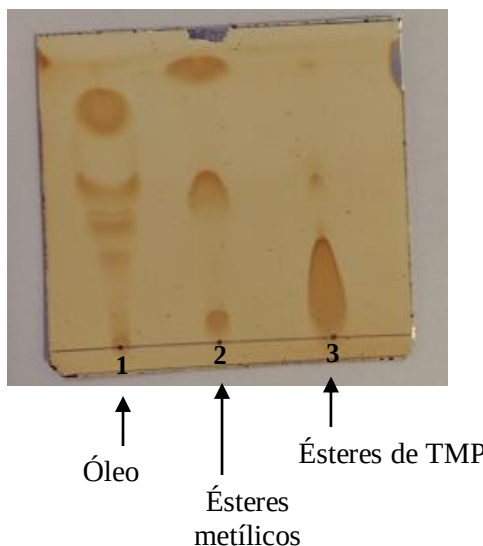
Vale destacar que não há relatos na literatura sobre a produção de biodiesel *in situ* de babaçu, o que reforça a importância deste estudo. No entanto, há estudos em que o método de transesterificação *in situ* foi aplicado com sucesso utilizando outras matérias-primas, como: canola (HAAGENSON et al., 2010), frutas de palma (JAIRUROB et al., 2013), algas (RENGANATHAN; SUGANYA; KASIRAJAN, 2014), jatropha (HAILEGIORGIS; MAHADZIR; SUBBARAO, 2013) e sementes de mamona (PRADHAN et al., 2012).

Sendo assim, evidenciou-se que o processo de transesterificação *in situ* é eficaz para a obtenção de biodiesel, além disso, com essa metodologia foi possível obter um bom rendimento. Essa rota pode ser ainda considerada mais vantajosa, pois, a mesma elimina a etapa de extração dos óleos reduzindo o tempo e a utilização de solventes na obtenção do óleo fixo.

5.2.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A conversão dos bioprodutos foi monitorada qualitativamente por meio da Cromatografia em Camada Delgada (CCD), técnica simples, rápida e bastante eficaz. A Figura 17 mostra a placa de CCD com o material de partida (óleo) e os bioprodutos (ésteres metílicos e ésteres de trimetilolpropano), foi utilizado como eluente o (Hexano:Acetato de Etila) na proporção 9:1.

Figura 17: Placa de CCD do óleo, biodiesel *in situ* e biolubrificante de babaçu



Fonte: (Autora, 2018).

A partir da análise da placa de CCD foi possível constatar a conversão do óleo em ésteres metílicos por meio do método *in situ*, e a transesterificação destes em ésteres de trimetilolpropano (TMP). Verifica-se que do primeiro para o segundo spot da placa a ausência de mancha no fator de retenção (R_f) onde se localizam sinais de resíduos de óleo e uma intensificação no (R_f), onde normalmente se verifica os ésteres metílicos do biodiesel. A conversão também pode ser justificada por uma maior volatilidade dos ésteres em relação a seus lipídios de origem. Já do segundo para o terceiro spot da placa observa-se que a mancha mais intensa no fator de retenção (R_f) característico dos ésteres de TMP, o que pode ser explicado devido à baixa afinidade com o eluente, o que confirmar a conversão dos ésteres metílicos do biodiesel.

5.2.2 Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN^1H)

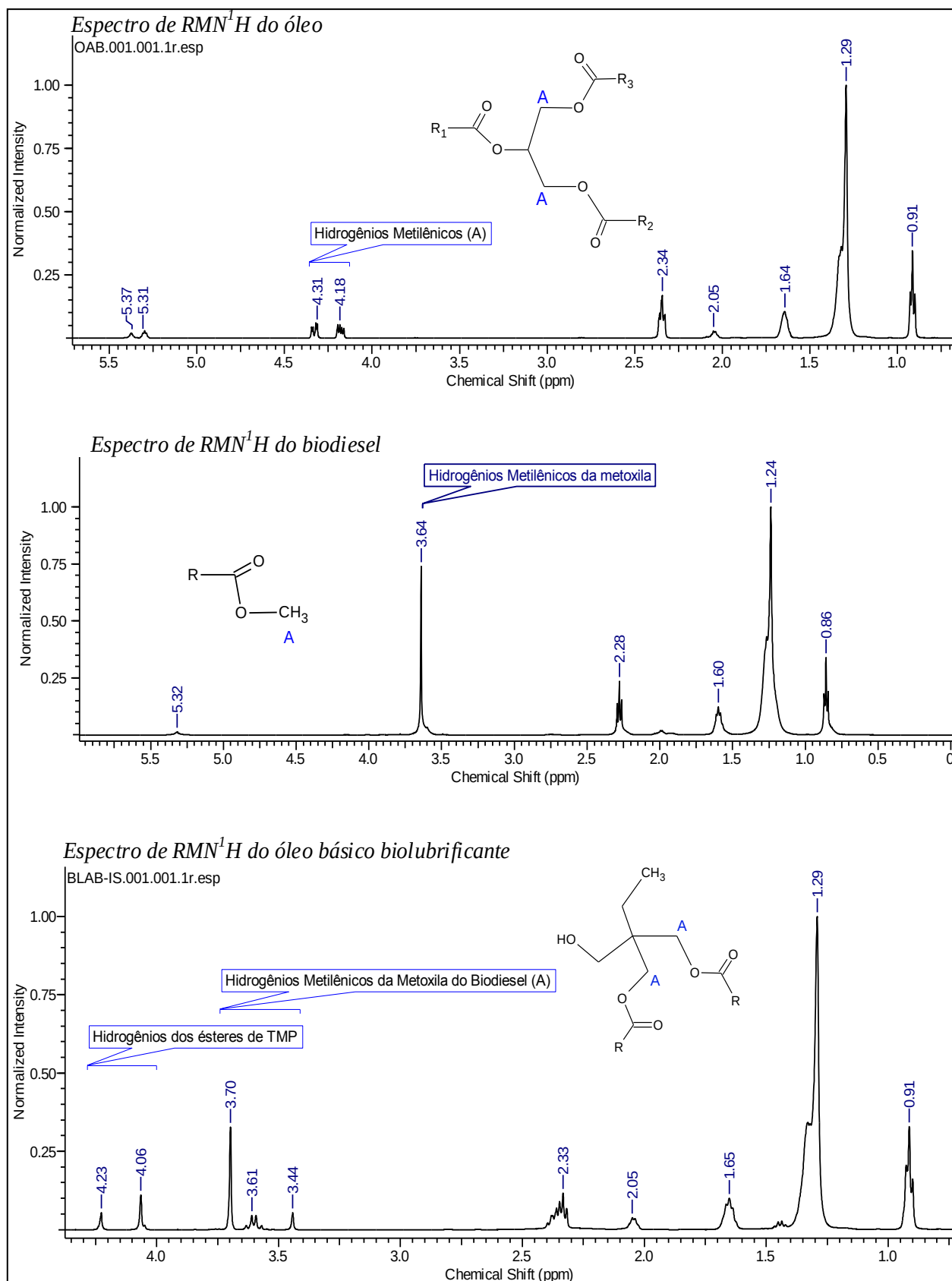
A síntese dos bioprodutos foi confirmada pelo experimento de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Conforme a Figura 18 é possível acompanhar a mudança estrutural dos diferentes produtos: óleo, biodiesel *in situ* e biolubrificante de babaçu.

De acordo com o espectro de RMN^1H do óleo é possível observar os sinais na região em δ_{H} 4,31 ppm e δ_{H} 4,18 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo, e os sinais em δ_{H} 5,37 ppm e 5,32 ppm são referentes aos prótons olefínicos de alguns ésteres insaturados.

Já no espectro do biodiesel, quando comparado com o RMN^1H do óleo bruto, observou-se um singlete em δ_{H} 3,64 ppm, característico de hidrogênio do grupo metoxi ($\text{H}-\text{CH}_2\text{O}-$) e o desaparecimento dos sinais na região de δ_{H} 4,0-4,5 ppm confirmando a reação de transesterificação.

Os dados espectroscópicos de RMN¹H não só confirmaram a obtenção dos ésteres metílicos, como forneceram informações sobre a pureza do biodiesel *in situ* de babaçu. Por meio da integração do pico a δ_H 3,64 ppm e o pico a δ_H 2,28 ppm correlacionado com os prótons de α -carbonil metileno aplicados na Equação 2 (pag. 37) foi possível encontrar o valor satisfatório para o rendimento do biodiesel *in situ* apresentando conversão de 99,87%.

A formação dos ésteres de trimetilolpropano pode ser facilmente confirmada por comparação de seu espectro de RMN ¹H com o espectro de RMN¹H do biodiesel. O desaparecimento do singlete em δ_H 3,64 ppm e surgimento dos picos em δ_H 4,06 ppm e δ_H 4,50 ppm confirma a síntese do biolubrificante. Foi verificado ainda, novos picos na faixa δ_H 3,33-3,70 ppm referente aos hidrogênios metilênicos do biodiesel que não reagiram, isso indica que o produto obtido é possivelmente uma mistura de monossustituído e dissustituído.

Figura 18: Espectros de RMN¹H dos produtos obtidos

5.2.3 Perfil cromatográfico do biodiesel *in situ*

Através do experimento de CG-EM foi possível a determinação dos ésteres metílicos presentes no biodiesel *in situ* de babaçu. A partir da análise do cromatograma, Figura 19, e espectros de massa foi possível identificar os ácidos Láurico (43,21%, Figura 20), Mirístico (20,76%) e Palmítico (11,58%) como ésteres dos ácidos majoritários da amêndoa do babaçu. Os dados de composição, bem como, a abundância de cada substância encontram-se discriminadas na Tabela 4.

Figura 19: Cromatograma do biodiesel *in situ* de babaçu

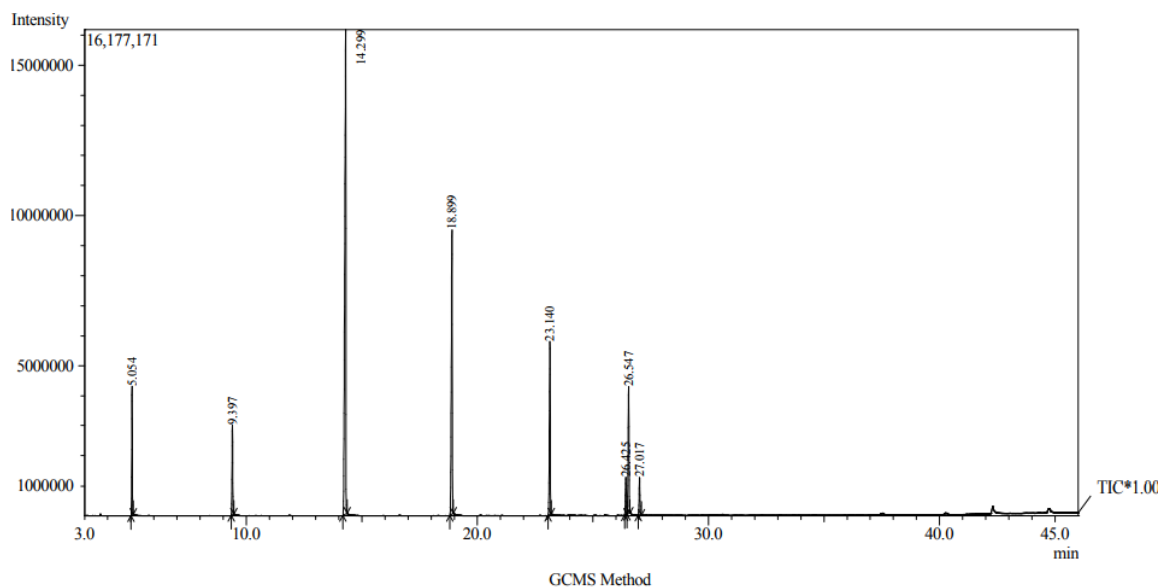
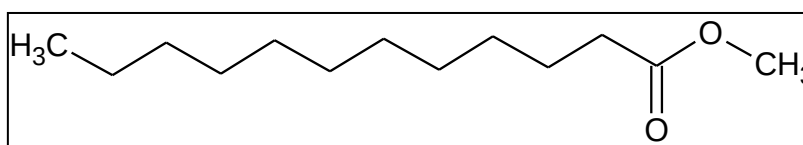


Tabela 4: Composição química do biodiesel *in situ* de babaçu

Ésteres dos Ácidos Graxos	T.R (min)	% Composição total
Caprílico	5.054	5,85
Cáprico	9.395	5,07
Láurico	14.300	43,21
Mirístico	18.900	20,76
Palmítico	23.140	11,58
Linoléico	26.425	2,48
Oléico	26.545	8,68
Esteárico	27.015	2,37
Total		100

Fonte: (Autora, 2018).

Figura 20: Éster do ácido Láurico



Fonte: Autora, (2018).

5.3 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIOPRODUTOS

5.3.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel *in situ*

As características físicas e químicas do biodiesel dependem da matéria-prima utilizada para sua obtenção. Desse modo, para garantir a padronização e identidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, que permitam o monitoramento e evitem prejudicar a qualidade das emissões da queima, desempenho e a integridade do motor, assim como a segurança no transporte e manuseio. A Tabela 5 apresenta as propriedades físico-químicas obtidas do biodiesel *in situ* de babaçu.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do biodiesel *in situ* de babaçu

Propriedades	Unidades	Biodiesel <i>in situ</i> de Babaçu	ANP nº 45/14
Massa específica 20 °C	Kg/m ³	880	850-900
Viscosidade cinemática 40 °C	mm.s ⁻²	5,72	3,0-6,0
Índice de acidez	mg KOH/g	0,19	0,50
Índice de iodo	gI ₂ /100g	16,11	Registrar

Fonte: (Autora, 2018).

É possível observar na Tabela 5 que o valor da massa específica do biodiesel *in situ* de babaçu encontra-se dentro dos limites determinados pela ANP. Quanto ao índice de acidez o biodiesel apresentou valor de 0,19 mg KOH/g, estando também em conformidade com as normas estabelecidas pela Resolução nº 45/14 da ANP, revelando que o babaçu é uma matéria-prima que propicia a obtenção de biodiesel de boa qualidade. O índice de iodo do biodiesel *in situ* de babaçu foi baixo 16,11 gI₂/100g, quando comparado ao valor encontrado para o biodiesel de microalgas (21,46 gI₂/100g) (FRANCISCO et al., 2015). Este baixo índice pode ser relacionado à composição dos ésteres metílicos obtidos, na qual foi constatada uma baixa presença de substâncias insaturadas.

Portanto, como mostra os dados da Tabela 5, os ésteres metílicos obtidos pelo método *in situ* estão em conformidade com os parâmetros estabelecidos pela ANP, deixando evidente a eficiência da transesterificação direta das amêndoas de babaçu para obtenção de um produto de qualidade, além de reduzir o tempo e o uso de solventes no processo de produção de biodiesel, tornando-se uma técnica ambientalmente correta.

5.3.2 Propriedades físico-químicas do óleo básico biolubrificante

A conversão dos ésteres metílicos do óleo de babaçu em ésteres de TMP foi alcançada de forma satisfatória, apresentando rendimento mássico de 91,35%. Na literatura diversos estudos confirmam a eficiência do processo de transesterificação para a obtenção de ésteres de TMP a partir de ésteres metílicos de óleos vegetais, como é caso de Dodos et al., (2015) e

Ebtisam et al., (2017) que obtiveram rendimentos de 97% e 98,2%, respectivamente. A Tabela 6 apresenta a caracterização físico-química do óleo básico biolubrificante de babaçu.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do óleo básico para biolubrificante

Propriedades	Unidades	Óleo básico biolubrificante	NH10 ANP n° (129/99)
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm.s ⁻²	13, 238	9-11
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm.s ⁻²	2,995	Anotar
Índice de Viscosidade	-	66	Anotar
Massa específica a 40°C	g/cm ³	0,9261	Anotar
Índice de acidez	mg KOH/g	0,12	0,05
Aparência	-	Límpido	Límpido
Ponto de Fluidez	°C	-2,9	-39 (máx.)
Ponto de Fulgor	°C	197,7	144 (mín.)

Fonte: (Autora, 2018).

Conforme os resultados descritos na Tabela 6, o óleo básico biolubrificante apresentou viscosidades cinemáticas de 13,238 mm.s⁻² a 40 °C e 2,995 mm.s⁻² a 100 °C, estando em conformidade com a maioria dos ésteres de polióis, que têm viscosidades cinemáticas entre 5-225 mm.s⁻² a 40 °C e 2-20 mm.s⁻² a 100 °C (RIZVI, 2009). O índice de viscosidade é uma propriedade que indica a variação da viscosidade em relação à variação da temperatura. Para o óleo biolubrificante foi obtido um valor de 66, o que torna sua utilização inviável na formulação de óleos lubrificantes destinados a motores, sendo mais indicado o seu uso nas formulações de óleos de corte e óleos para amortecedores. Vale destacar que a maioria desses óleos lubrificantes encontrados no mercado possui o índice de viscosidade na faixa de 60– 90 (YAO et al, 2014).

Segundo a Tabela 6 o índice de acidez obtido do óleo básico biolubrificante foi relativamente baixo 0,12 mg KOH/g, quando comparado ao estudo de Ebtisam e colaboradores (2017), que obtiveram o valor de 0,52 mg KOH/g para o óleo básico biolubrificante de jatropha. É importante ressaltar que valores elevados de índice de acidez em óleos básicos indicam que produtos de oxidação podem estar presentes, os quais devem ser neutralizados ou removidos no processo de refino.

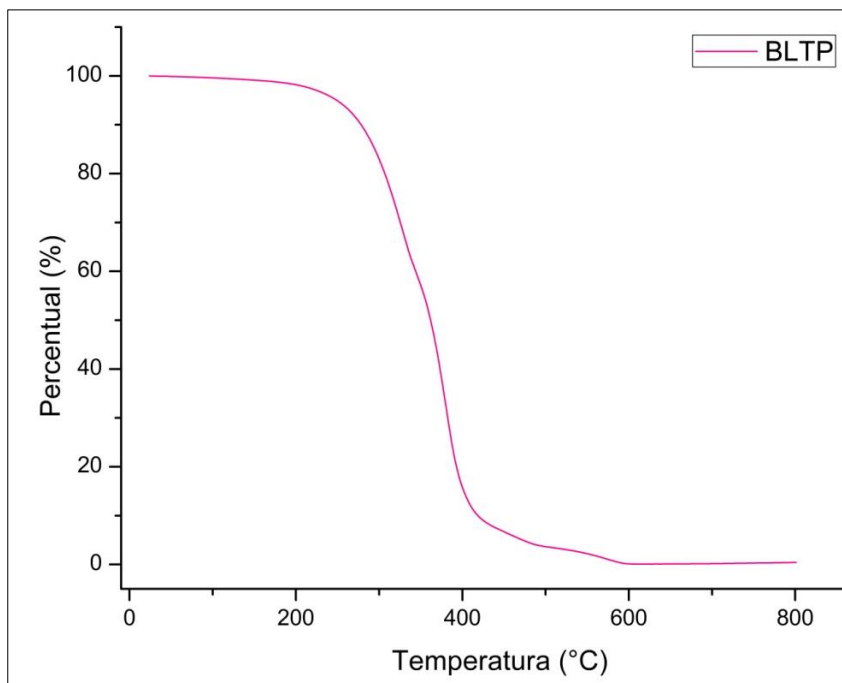
No que se refere à aparência do óleo básico biolubrificante, verificou-se que o mesmo foi similar às especificações dos óleos lubrificantes básicos naftênicos apresentando também aparência límpida (ANP, 1999). De acordo com os dados da Tabela 6, o ponto de fluidez encontrado para o óleo básico biolubrificante de babaçu foi de -2,9 °C, temperatura esta superior aos demais lubrificantes. No entanto, vale destacar que o bioproduto não contém aditivos extras para o melhoramento desta propriedade específica, reduzindo seu custo de processamento, podendo ser aplicado em qualquer região que não apresente, por exemplo, como margem de segurança, temperaturas inferiores a 0 °C.

Em geral o ponto de fulgor de lubrificantes comerciais tende a ser altos devido a elevada massa molar de seus constituintes básicos, o que leva a uma maior resistência a ignição do material e sua posterior combustão. Como representado na Tabela 6, foi obtido à temperatura mínima de 197,7 °C para óleo básico biolubrificante, valor esse superior aos pontos de fulgor dos óleos lubrificantes básicos naftênicos NH10 e NH20, que possuem, respectivamente, temperaturas mínimas de 144 °C e 158 °C (ANP, 1999). Esse resultado deixa evidente a qualidade do bioproduto obtido, visto que, essa propriedade é bastante importante para se determinar a capacidade de armazenamento, transporte e manuseio do produto.

5.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em taxa de aquecimento constante e em ambiente oxidativo (ar sintético). Foi observada para o óleo biolubrificante de babaçu (BLTP) uma curva termogravimétrica composta por dois eventos térmicos principais (Figura 21). Constatou ainda, que o biolubrificante apresentou temperatura inicial de degradação T(onset) de 305 °C, valor esse superior ao encontrado para os óleos biolubrificantes derivados da mamona (239,0 °C) e das vísceras de peixe (194,2 °C), evidenciando qualidade deste bioproduto na resistência ao processo termo-oxidativo (VALLE, 2017).

Figura 21: Curva de TG para o óleo biolubrificante de babaçu

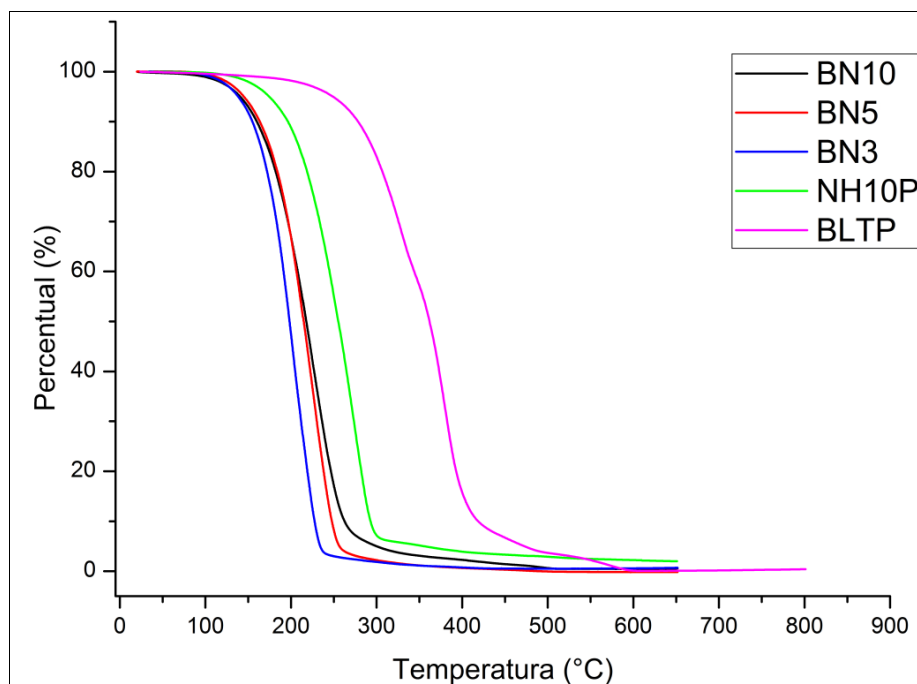


Fonte: (Autora, 2018).

Os perfis das curvas para todas as misturas (Figura 22) apresentaram comportamentos semelhantes, composto por dois eventos térmicos. A partir da avaliação das curvas de TG verificou-se que houve uma redução significativa na temperatura inicial de degradação do

lubrificante NH10 após a adição do biolubrificante. Entretanto, observou-se que a $T(\text{onset})$ das blendas aumentaram conforme a proporção de óleo biolubrificante em cada mistura, apresentando temperaturas iniciais de degradação de 164 °C, 172 °C e 204°C para as amostras BN3, BN5, BN10 respectivamente.

Figura 22: Curvas termogravimétricas para as blendas



Fonte: (Autora, 2018).

Na Tabela 7 estão descritas as temperaturas iniciais de degradação $T(\text{onset})$, máxima de degradação $T(\text{max})$ e as finais $T(\text{endset})$ para as amostras avaliadas.

Tabela 7: Temperaturas de degradação térmica das blendas

Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	T_{endset} (°C)
	Ar		
BLTP	305	379	408
NH10P	204	273	298
BN3	164	204	225
BN5	177	192	255
BN10	204	297	272

Fonte: (Autora, 2018)

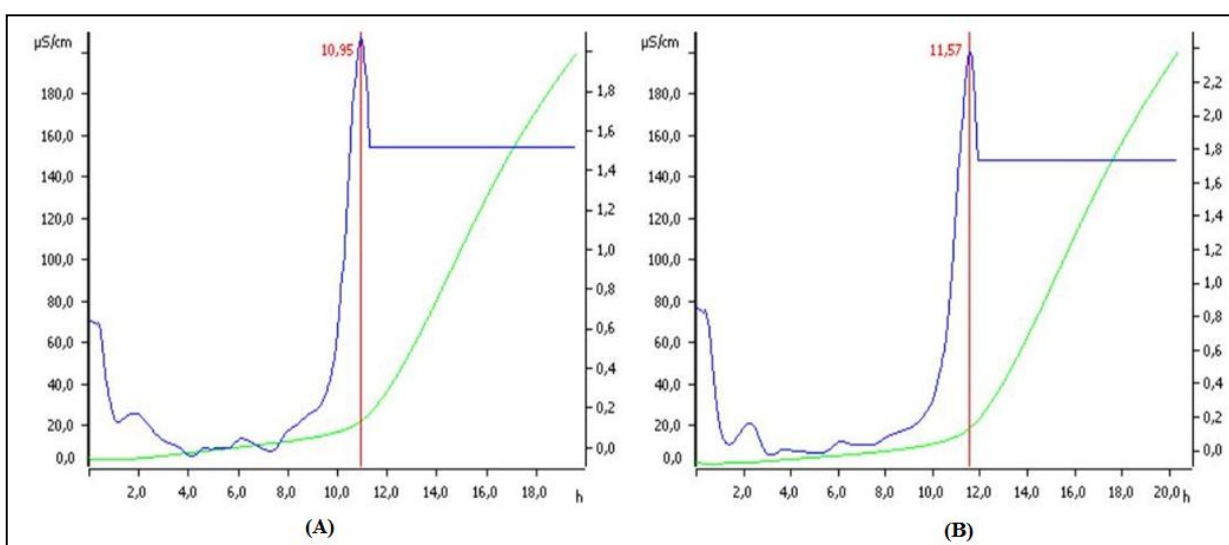
Como mostra a Tabela 7, a temperatura máxima de degradação $T_{\text{máx}}(\text{°C})$ para mistura BN10 é superior a $T_{\text{máx}}(\text{°C})$ do óleo básico lubrificante NH10P, evidenciando que adição de até 10% do biolubrificante de babaçu aumenta de forma significativa a estabilidade térmica do NH10P. Além disso, é possível observar que a $T_{\text{máx}}(\text{°C})$ do BLTP (379 °C) é superior a do NH10P (273 °C), demonstrando que este bioproduto apresenta uma boa qualidade frente ao processo termo-oxidativo quando comparado ao o óleo básico lubrificante avaliado. Dessa

maneira, é possível afirmar que esse bioproduto pode ser utilizado como aditivo biodegradável para melhorar a estabilidade térmica do óleo básico NH10.

5.3.4 Estabilidade oxidativa

A resistência do óleo, biodiesel e óleo básico de babaçu a oxidação, foi verificado pelo método de *Rancimat*. Analisando os resultados obtidos, verificou-se que as amostras, tanto do óleo como a do biodiesel *in situ* (Figura 23), apresentaram um tempo de indução acima de 10 horas, indicando uma boa estabilidade oxidativa, tais valores são superiores quando comparados ao do óleo e biodiesel de girassol que apresentam, respectivamente, tempo indução de 4,47 e 1,17 horas. (FERRARI; SOUZA, 2009). Essa resistência a oxidação é perfeitamente justificada pelo baixo número de ácidos graxos insaturados no óleo de babaçu.

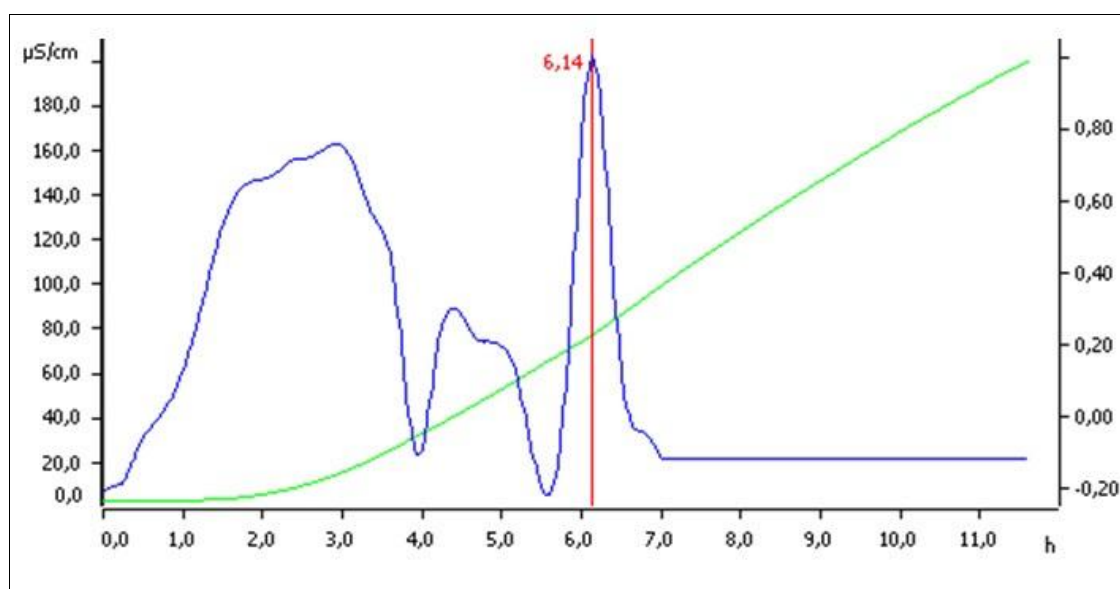
Figura 23: *Rancimat* (A) óleo e do (B) biodiesel *in situ* de babaçu



Fonte: (Autora, 2018).

De acordo coma a Figura 24 o óleo biolubrificante apresentou um tempo de indução acima de 06 horas, estando em conformidade com as especificações da ANP. Além disso, o biolubrificante de babaçu pode ser considerado um produto de boa estabilidade oxidativa quando comparado ao biolubrificante de mamona que apresenta um tempo de indução de 0,3 horas (VALLE, 2017).

Figura 24: Rancimat do óleo básico biolubrificante



Fonte: (Autora, 2018).

5.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DAS BLENDA

Após a preparação de blendas de lubrificante Naftênico Hidrogenado 10 (NH10) contendo 3, 5 e 10% v/v do óleo básico biolubrificante de babaçu, foi realizada a análise físico-químicas das mesmas, e os valores obtidos encontram-se na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8: Características físico-químicas de blendas de óleo básico

Amostras	Viscosidade cinemática 40°C (mm.s ⁻²)	Viscosidade cinemática 100°C (mm.s ⁻²)	Massa específica 40°C (Kg.m ⁻³)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fluidez (°C)
NH10P	9.5948	2.4355	0.8673	170	-54
BN3	9.1775	2.4502	0.8684	104	-27
BN5	9.8910	2.4663	0.8703	162	-27
BN10	10.0150	2.4109	0.8800	140	-24
ANP*	9-11	Anotar	anotar	144(min)	-39(max)

*Atendem aos requisitos especificados pela Portaria ANP 129/99 (30/08/99), republicada no DOU de 30/09/99.

Fonte: (Autora, 2017).

De acordo com a Tabela 8, não foram observadas alterações visuais na aparência do lubrificante Naftênico Hidrogenado 10 Puro (NH10P) após a adição do biolubrificante de babaçu nas quantidades avaliadas. Foram obtidos os valores da massa específica a 40 °C do óleo lubrificante Naftênico Hidrogenado e das suas respectivas misturas. A adição do óleo biolubrificante de babaçu não afetou a massa específica. A alteração no valor da massa específica a 40 °C foi maior para a mistura com 10% v/v de biolubrificante de babaçu, identificada como Blenda Naftênico 10 (BN10).

A viscosidade cinemática a 40 °C está de acordo com o parâmetro para os óleos básicos lubrificantes naftênicos. O valor encontrado para todas as misturas ajusta-se a especificação padronizada para os óleos básicos lubrificantes naftênicos (ANP, 1999). Novamente, a alteração no valor da viscosidade cinemática a 40 °C foi maior para a mistura BN10.

O ponto de fulgor do NH10P estava em conformidade com a legislação para os óleos lubrificantes naftênicos. O ponto de fulgor é uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo lubrificante. Em todas as misturas avaliadas houve um abaixamento no ponto de fulgor. A maior redução foi observada na amostra que contém 3% de biolubrificante de babaçu, identificada como Blenda Naftênico 3% (BN3). Foi verificada uma redução de 66 °C, 8 °C e 30 °C, para as amostras BN3, Blenda Naftênico 5% (BN5), e BN10 respectivamente, apresentando ponto de fulgor inferior que o do lubrificante NH10P. Somente a mistura com adição de 5% de biolubrificante mostrou-se em conformidade com os parâmetros estabelecidos para o óleo básico lubrificante avaliado (ANP, 1999). Assim, uma forma de preservar a segurança no armazenamento e manuseio do lubrificante NH10, os resultados sugerem a adição de quantidades iguais a 5% de biolubrificante de babaçu.

O ponto de fluidez do lubrificante puro apresentou valor superior ao máximo estabelecido para os óleos básicos lubrificantes naftênicos. Em todas as misturas houve um aumento no valor do ponto de fluidez, sendo que foi observado nas amostras BN3, BN5 a mesma temperatura para essa propriedade. Além disso, para o ponto de fluidez, foi verificado que todas as misturas estão de acordo com os parâmetros permitidos para o lubrificante NH10. A maior variação foi percebida na amostra BN10, onde houve um acréscimo de 30°C.

Contudo, observou-se que a adição do óleo biolubrificante no óleo básico lubrificante NH10 é uma alternativa viável, pois além de não alterar drasticamente as propriedades do óleo lubrificante, minimiza os impactos causados ao meio ambiente pelo descarte inadequado desse material, tendo em vista que óleo biolubrificante é biodegradável.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante pesquisa realizada foi possível a obtenção do óleo fixo, biodiesel *in situ* e biolubrificante de babaçu, os quais apresentaram bons rendimentos mássicos de 55,12%, 82,87% e 91,35%, respectivamente. Além disso, as propriedades físico-químicas avaliadas para estes bioprodutos foram condizentes com as Resoluções da ANP, revelando que a matéria-prima estudada propicia a obtenção de produtos de boa qualidade.

A transesterificação *in situ* das amêndoas de babaçu mostrou-se uma alternativa viável para a síntese de biodiesel, apresentando 99,87% de conversão. Através da análise de CG-EM identificou-se os ésteres dos ácidos graxos láurico, mirístico e palmítico como componentes majoritários no biodiesel *in situ*, corroborando com outros estudos da literatura. A conversão dos ésteres metílicos em ésteres de TMP se deu de forma satisfatória, o que foi comprovada pelas análises de RMN de ^1H e CCD.

A avaliação termogravimétrica do biolubrificante apresentou temperatura inicial de degradação superior a de outros biolubrificantes relatados na literatura, confirmando sua qualidade frente ao processo termo-oxidativo. Além disso, através do método *Rancimat* foi verificado que o óleo, biodiesel *in situ* e biolubrificante de babaçu possuem uma boa resistência frente à oxidação.

Vale destacar que não foram observadas mudanças significativas no comportamento físico-químico do óleo básico lubrificante NH10 após adição do biolubrificante de babaçu. Quanto à avaliação das curvas termogravimétricas das misturas, foi verificado que as temperaturas iniciais de degradação aumentaram de acordo com a proporção de biolubrificante em cada mistura. Além disso, observou-se que a temperatura final de degradação da mistura BN10 foi superior a do NH10P.

Desse modo, esta pesquisa possibilitou a obtenção do biodiesel de babaçu, por meio do método *in situ*, comprovando a eficácia e as vantagens dessa rota para produção de produtos mais limpos e de boa qualidade. Além disso, o óleo básico biolubrificante sintetizado apresentou características semelhantes à maioria dos ésteres de polióis e confirmou-se que a sua adição em lubrificantes do tipo NH10 é uma alternativa promissora, já que não houve alterações drásticas nas propriedades físico-químicas avaliadas. Outro aspecto bastante relevante desse bioproduto se encontra na sua biodegradabilidade, o que reduz os impactos ambientais causados pelo lubrificante de origem fóssil, quando descartados de forma incorreta.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEL-ANP. Boletim de Lubrificantes, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEL-ANP. Boletim de Lubrificantes. nº 1, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEL-ANP. Portaria n. 129, de 30 de julho de 1999. Dispõe sobre óleos lubrificantes básicos rerrefinados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2 ago. 1999.
- ALMEIDA, R. R.; DEL MENEZZI, H. S.; TEIXEIRA, D. E. Utilization of the coco nut shell of babaçu (*Orbygnia* sp.) to produce cement-bonded particle board. **Bioresource Technol.** n. 85, p.159-163, 2002.
- ALVES, R. P. **Síntese e caracterização de biolubrificante derivado do óleo de linhaça.** Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2015.
- AMARANTE, R. C. A.; OLIVEIRA, P. M.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Produção de biodiesel de blenda óleo de mamona/óleo de farelo de arroz em escala piloto. **6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis.** Canoas/RS, 2013.
- AMARO, H. M.; GUEDES A. C.; MALCATA F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy.** v.88, p.3402–3410, 2011.
- AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. **Agronegócio da Mamona no Brasil.** Embrapa Algodão (Campina Grande, PB). 2ª Ed. Rev. e Amp. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007.
- BARREIRO, E. J.; BOLZANO, V. S. Biodiversidade: fonte potencial para a descoberta de fármacos. **Química Nova,** v.32, n.3, p.679-88, 2009.
- BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. Quality Assurance of Biolubricants. **Biolubricants.** p.396–450, 2013.
- BARTZ, W. J. Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. **Tribol. Int.** v. 39, p.728–733, 2006.
- BATTERSBY, N. S. Biodegradable lubricants – what does “biodegradable” really mean? **Journal of Synthetic Lubrication,** v. 22, p. 3-18, 2005.

- BELMIRO, P. N. A.. Índice de viscosidade. **Lubes em Foco**, n. 7, p. 16-19, 2008. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/edicoes/edicao07/index.html>>. Acesso em: 21 Agos. 2017.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- BRUNETTI, F. **Escoamento permanente de fluido incompressível em condutos forçados Mecânica dos Fluidos**, 2008.
- BURNYEAT, A. O aumento dos biolubrificantes. **Oils & Fats International**.v.32, n. 6, 2016.
- CAINES, A., HAYCOCK, R., 1996, *Automotive Lubricants Reference Book*, 1ªed., Warrendale, SAE, Cap. 1 e 2.
- CANCHUMANI, G. A. L. **Óleos lubrificantes usados: Um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no Brasil**. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2013.
- 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 (ISPEN)**. BRASÍLIA – DF, BRASIL, 2012.
- CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP, 2006.
- CARVALHO, N. Lubrificação: Gerência de Manutenção/Manutenção Industrial, 2008.
- CAVALCANTE, G. H. R.; CAVALCANTE, K. S. B.; LORENA, C.; MARQUES, A. L. B. Estudo Viscosimétrico de Polióis a Base do Óleo de Andiroba (*Carapa guianensis Aubl*). **Revista Virtual de Química**. v. 8, n. 3, p. 926–944, 2016.
- CHAVES, J. P. B.; MACHADO, G. C.; ANTONIASSI, R. Physical and chemical characterization and fatty acid composition of. **Revista Ceres**. v. 53, n.308, 2006.
- DE SOUZA, P. A. V. R., PALUMBO JR, A., ALVES, L. M., DE SOUZA, V. P., CABRAL, L. M., FERNANDES, P. D., TAKIYA, C. M., MENEZES, F. S., NASCIUTTI, L. E. Effects of a nanocomposite containing *Orbignya speciosa* lipophilic extract on Benign Prostatic Hyperplasia. **Journal of Ethnopharmacology**, n.135, p. 135-146, 2011.
- 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.

EBTISAM K. H.; ELMELAWY, M. S.; SALAH A. K.; ELBASUNY, N. M. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. **Egyptian Journal of Petroleum**. n. 26, p. 53–59, 2017.

FARAH, M. A. **Os derivados do petróleo**. In: BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica, meio ambiente Rio de Janeiro: LTC, p 23-47. 2012.

FARIA, V. B.; STUDART, D. M. R.; COSTA, W. S.; MALVEIRA, J. Q.; RIOS, M. A. S. Blendas de biodiesel de óleo de babaçu, óleo de mamona e óleo de peixe: produção e caracterização. **XIV ENEE Amb, II Fórum Latino e I SBEA– Centro-Oeste**, 2016.

FERRARI, R. A.; SOUZA, L. W. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. Vol. 32, N. 1, p. 106-111, 2009.

FRANCISCO, E. C; FRANCO, T. T.; MAROZENE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. Produção de biodiesel de terceira geração a partir de microalgas. **Ciência Rural**. v. 45, n.2. Santa Maria, 2015.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea. **QUÍMICA NOVA**, v. 33, n. 9, p. 1859–1862, 2010.

GELBARD, G.; BRÉS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.72, p. 1239-1241, 1995.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, D. V.; CARVALHO, J. R. M. **Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. **Química Nova**, Salvador – BA, vol. 30, n. 05. 1369-1373, 2007.

GOMES, A. C. G.; FLEURY, C. S.; ZUNIGA, A. D. G. Cinética de extração do óleo de babaçu visando à produção de biodiesel. **SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA UNIVERSIDADE FEDERAL DE TOCANTINS**. Campus de Palmas, 2012.

GRAND VIEW RESEARCH. **Lubricants Market Analysis and Segment Forecast to 2025**. Report. 2016. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-lubricants-market>> Acesso em 03 de fevereiro de 2017.

HAAGENSON, D. M.; BRUDVIK, R. L.; LIN, H.; WIESENBERN, D. P. Implementing an In Situ Alkaline Transesterification Method for Canola Biodiesel Quality Screening. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.87, p. 1351-1358, 2010.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M. Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.84, p.197, 2007.

HAILEGIORGIS, S. M.; MAHADZIR, S.; SUBBARAO, D. Parametric Study and Optimization of In Situ Transesterification of *Jatropha curcas* L Assisted by Benzyltrimethylammonium Hydroxide as a Phase Transfer Catalyst via Response Surface Methodology. **Biomass and Bioenergy**. v. 49, p. 63-73, 2013.

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.

HONARY LAT. Biolubricants: a global overview. **AOCS Inform**. 20:4:256-9.2009.

İLKILIÇ, C.; ÇILGIN, E.; AYDIN, H. Terebinth Oil for Biodiesel Production and Its Diesel Engine Application. **Journal of the Energy Institute**. v.3, p.292–303, 2015.

JAIRUROB, P.; PHALAKORNKULE, C.; NA-UDORN, A.; PETIRAKSAKUL, A. Reactive extraction of after-stripping sterilized palm fruit to biodiesel. **Fuel**, v.107, p.282-289. 2013.

KNOTHE, G.; GERPEN, V. J.; KRAHL, J. **Oxidative stability of biodiesel. The biodiesel handbook**. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society Press, 2005.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C C. M. Biodiesel de Babaçu (*orbignya* sp.) obtido por via Etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; MEDEIROS-COSTA, J. T.; CERQUEIRA, L. S. C.; BEHR, N. *Palmeiras do Brasil: nativas e exóticas*. Nova Odessa: Plantarum, p. 303, 1996.

LUTHER, R. Making Eco-Labels a Reality – Standardisation Activities regarding BioLubricants, Presented at Workshop Biolubricants marketing, chemistry and utilisation, Milan-Italy, 2014.

LUZ, C.; S. C; MAINIER, F. B.; MONTEIRO, L. P. C. Comparação de oleaginosas para a produção de biodiesel. **ENGEVISTA**, v. 17, n. 2, p. 232-239, 2015.

MARTINS, J. **Motores de combustão interna**. Porto: Publindústria Edições Técnicas, 2011.

MATOS, P. R. R. **Utilização dos óleos vegetais como base lubrificante**. 2011. 125f. Dissertação (Mestre em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

MATOS, P. R. R.; POLITI, J. R. S. Óleos vegetais – Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. **Lubes em Foco**, n. 20, p. 24-26, 2010. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/edicoes/edicao20/index.html>>. Acesso em: 10 setem. 2017.

MELO, M. A. R. Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro. UFPB, 2009.

MENDONÇA, M. A.; BORGO, L. A.; ARAUJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações Físico-Químicas em Óleos de Soja Submetidos ao Processo de Fritura em Unidades de Produção de Refeição no Distrito Federal, Com. **Ciência da Saúde**. p. 115-122, 2008.

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.

MONIER, V.; LABOUZE, E.; SOFRES, T. N. Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis on the Regeneration and Incineration of Waste Oils. European Commission. 2001. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/oil/waste_oil.htm> Acesso em 10 julho de 2016.

MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P.; **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos, 1981.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 764-774, 2012.

- NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas. **Ecl. Quim.** 34(4), 37-48. 2009.
- 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.
- OLIVEIRA, S. M.; DALCOLLE, J. C.; PEREIRA, N. C. Produção de blendas de óleo de fritura e sebo bovino para possível destinação a produção de éster etílico. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.5, n.2, p.313-331, 2016.
- OLIVEIRA; S. A. E. **Transposição didática: A Química dos óleos lubrificantes**. 2011. 59f. Trabalho de conclusão do curso (Licenciatura em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- 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.
- PRADHAN, S.; MADANKAR, C. S.; MOHANTY, P.; NAIK, S. N. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. **FUEL**, v.97, p. 848-855, 2012.
- REDDY, M. S.; SHARMA, N.; AGARWAL, A. K. Effect of straight vegetable oil blends and biodiesel blends on wear of mechanical fuel injection equipment of a constant speed diesel engine. **Renewable Energy**. v. 99, p. 1008–1018, 2016.
- RENGANATHAN, S.; SUGANYA, T.; KASIRAJAN, R., Ultrasound-enhanced rapid in situ transesterification of marine macroalgae *Enteromorpha compressa* for biodiesel production, **Bioresource Technology**. v.156, p. 283-290, 2014.
- RESENDE, R. R.; SILVA, J. A. C; FREIRE, D. M. G. **Produção de biolubrificantes catalisada por lipases: fundamentos e aplicações**. p. 1049-1069. In: *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4*. São Paulo: Blucher, 2017.
- RIZVI, S. Q. A. A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection, and design. **ASTM International: West Conshohocken**, 2009.
- RUDNICK, L. R. **Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants – Chemistry and technology**. 2ª Edição. New York: CRC Press, p. 366-367, 2006.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid Science Technology*, v. 112, p.519-530, 2010.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **FuelProcess. Technol.** n.90, p. 599-605, 2009.

SANTOS, J. R. J. **BIODIESEL DE BABAÇU**: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias. 2008. 117p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2008.

SILVA, J. A. C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica**. 2012. 169f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), UFRJ (COPPE), Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, J. A. C.; OLIVEIRA, A. H. S.; CAETANO, A. C. R. Purificação de óleo básico de mamona para formulação de biolubrificantes utilizando destilação molecular. **XX Congresso Brasileiro De Engenharia Química**. Florianópolis/SC, 2014.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. **Fuel**. v. 166, p. 453–460, 2016.

SOUSA, L. C.; CUNHA, R. P.; ROCHA, C. P. Síntese de biodieseis de óleo de algodão, óleo de babaçu e óleo de mamona na busca por formas sustentáveis de energia. **Anais do III SINGEP e II S2IS – São Paulo – SP**, 2014.

TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M., ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A. Identification, FT-IR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Process. Technol.** n.92, p. 336-341, 2011.

TEIXEIRA, M. A. Babaçu: Uma nova abordagem para um brasileiro biomassa. **Bioenergy Biomassa**, vol. 32, p. 57-86; 2008.

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.

UZUN, B. B.; KILIC, M.; OZBAY, N.; PUTUN, A. E.; PUTUN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**. v. 44, p. 347-351, 2012.

VALLE, C. P. **Síntese e caracterização de éstres lubrificantes a partir da modificação do óleo da mamona (*Ricinus communis*) e óleo das vísceras da tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2017 114p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2017.

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

YAO, L.; HAMMOND, E. G.; WANG, T.; BU, W.; VAKNIN, D. Physical and monolayer film properties of potential fatty ester biolubricants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p.910-917, 2014.

ZULKIFLI, N. W. M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; SHAHABUDDIN, M.; YUNUS, R. Wear prevention characteristics of a palm oil-based TMP (trimethylolpropane) ester as an engine lubricant. **Energy**. v. 54, p.167-173, 2013.