

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

FRANCISCA BELKISE DE FREITAS MOREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE A
PARTIR DO BIODIESEL DE BABAÇU (*Atallea speciosa*)**

MARACANAÚ/CE
2017

FRANCISCA BELKISE DE FREITAS MOREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE A
PARTIR DO BIODIESEL DE BABAÇU (*Atallea speciosa*)**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Energias Renováveis. Linha de Pesquisa: Bioquímica e Meio Ambiente.

Orientador: Dr. João Carlos da Costa Assunção

Co-orientador: Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues

MARACANAÚ/CE
2017

Catálogo na Fonte

M838	Moreira, Francisca Belkise de Freitas. Síntese e caracterização de óleo básico biolubrificante a partir do biodiesel de babaçu (<i>Atallea speciosa</i>) / Francisca Belkise de Freitas Moreira. -- 2017. 82 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis) -- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, campus Maracanaú, 2017. Orientador: Prof. Dr. João C. da Costa Assunção. 1.BIOLUBRIFICANTE. 2.BIODIESEL DE BABAÇU. 3.ENERGIA - FONTES ALTERNATIVAS. 4.ÓLEO VEGETAL. I.Título. 662.88
------	--

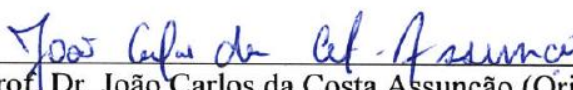
FRANCISCA BELKISE DE FREITAS MOREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE A PARTIR
DO BIODIESEL DE BABAÇU (*Atallea speciosa*)

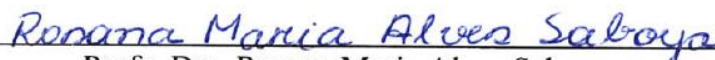
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis, linha de pesquisa Bioquímica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

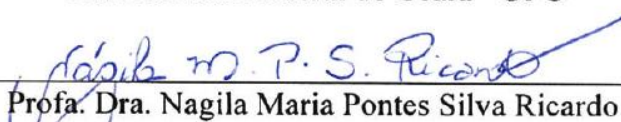
Aprovada em 07/04/2017.

BANCA EXAMINADORA


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


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


Profa. Dra. Rosana Maria Alves Saboya
Universidade Federal do Ceará - UFC


Profa. Dra. Nagila Maria Pontes Silva Ricardo
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dedico esse trabalho, primeiramente, a Deus, pois sem Ele não estaria aqui, à minha irmã Érica Beatriz, que sempre esteve ao meu lado me ajudando e apoiando em tudo, ao meu pai Antônio Moreira, pelo apoio, incentivo e por me mostrar o caminho certo a seguir, em especial à minha amada e adorada mãe, Luiza Balbino, que esteve e continua sempre presente em todos os momentos da minha vida, sem seu incentivo, sua dedicação e seu apoio seria difícil seguir adiante. Também dedico aos meus queridos avós Maria Nogueira de Lucena e Deoclécio Balbino de Freitas (em memória) por todo amor e apoio e a todos os outros familiares que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador dos céus e da terra, o que me deu a vida, o que me dá força e coragem para correr atrás dos meus objetivos.

A toda minha amada família que sempre me apoiou, me deu carinho, educação, força e coragem para encarar os desafios até aqui enfrentados, serei eternamente grata a todos, em especial a minha mãe Luiza, meu pai Antônio, a minha irmãzinha Beatriz e aos meus avós Maria e Deoclécio (em memória).

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Maracanaú por todas as inesquecíveis e grandes oportunidades proporcionadas, à Universidade Federal do Ceará (UFC) pela parceria científica formada, e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) por todo apoio e pela concessão de bolsa durante o curso.

A todos os professores que fizeram parte da minha graduação no IFRN e a todos do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do IFCE, que colaboraram e construíram bases sólidas no meu desenvolvimento e aprendizagem para o crescimento profissional. Seus nomes são inesquecíveis e por isso, dedico-lhes minha profunda admiração e respeito, em especial aos queridos professores João Carlos e Eduardo Rodrigues, como também a querida Tathilene Bezerra, agradeço por todos os ensinamentos, orientações científicas e apoio em todos os momentos.

A todos os meus amigos e colegas que me apoiaram, ajudaram e incentivaram durante minha jornada no curso, em especial a Luciano Fernandes, Ítala Paiva, Reullyanne Aguiar e ao meu namorado Júnior Sousa, sempre estarão guardados no meu coração.

Enfim, a todos aqueles que acreditaram em mim e na realização deste trabalho, deram-me forças e estímulo para dar prosseguimento a esta pesquisa e obter sucesso. Meu muito obrigada!

"Tudo é do Pai, toda honra e toda glória. É Dele a vitória, alcançada em minha vida. Tudo é do Pai, se sou fraco e pecador, bem mais forte é o meu Senhor, que me cura por amor".

(Pe. Fábio de Melo)

RESUMO

Tem-se buscado substituir ao máximo o uso do petróleo por bioprodutos, pois além da poluição atmosférica, estes podem causar muitos outros danos ao homem e ao meio ambiente. Frente a essa realidade, este trabalho teve como objetivo, desenvolver um novo óleo básico biolubrificante a partir do óleo de babaçu (*Atallea speciosa*). O material botânico foi coletado em um povoado da serra de Baturité, mais precisamente, na cidade de Aratuba/CE-Brasil, onde até o presente momento, tem-se como principal renda familiar, a extração do coco babaçu para a produção de carvão mineral. A síntese dos ésteres metílicos do óleo de babaçu foi realizada por diferentes metodologias de transesterificação: catálise homogênea ácida e básica, processo de dois estágios e a *in situ*. Os ésteres metílicos foram caracterizados físico-quimicamente (viscosidade cinemática, 40 °C; massa específica, 40 °C; índice de acidez; índice de iodo; índice de peróxido; estabilidade oxidativa), sendo o biodiesel da transesterificação *in situ*, selecionado para sintetizar o óleo básico biolubrificante (ésteres do poliol trimetilolpropano). Os ésteres metílicos foram convertidos em ésteres de trimetilolpropano em uma transesterificação básica. O óleo básico, apresentou excelentes propriedades lubrificantes e físico-químicas como Ponto de Fulgor (197 °C), viscosidade a 40 e 100 °C (9,89 e 2,66 cSt), índice de viscosidade (104), estabilidade oxidativa (6,14 h), aparência (límpido), cor (1,0), além de apresentar baixo índice de acidez (0,12 mg KOH/g), volatilidade, ponto de fluidez (-3,0 °C). Além disso, foi avaliado a estabilidade térmica do óleo e do biodiesel *in situ* por Termogravimetria (TG), usando três taxas diferentes de aquecimento (10, 20 e 30 °C), tanto em atmosfera inerte como oxidativa. Foi feita também a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG - EM) e a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) dos ésteres metílicos. Fazendo-se uma comparação com outros, o óleo básico biolubrificante de babaçu apresentou bons resultados e se enquadrou dentro dos padrões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelecidos para os óleos parafínicos.

Palavras-chave: Babaçu. Transesterificação *in situ*. Óleo básico Biolubrificante.

ABSTRACT

The searching for other types of products instead petroleum-based products was increased in the last years due several problems as atmospheric pollution and damage to the humans and environment. Against this reality, this work aims the development of new lubricant basic oil from babaçu oil (*Atallea speciosa*). The botanical material was collected in a village located in Baturité sierra, most specifically from Aratuba city, Ceará, Brazil. In this locate the extraction of the babaçu oil to production of mineral coal is primordial to the income of the local peasants. The synthesis of the methyl esters of babaçu oil was conducted under different methodologies of homogeneous transesterification. It was utilized homogeneous basic and acid catalysis, double-step process and *in situ* transesterification. The methyl esters were characterized physic-chemically (kinematic viscosity at 40 °C, specific mass at 20 °C, acid number, iodine number, peroxide number and oxidative stability) and the biodiesel obtained through *in situ* transesterification was selected to the production of the lubricant basic oil (trimethylolpropane based esters). The methyl esters were converted in trimethylolpropane esters through homogeneous basic catalysis. The basic oil showed excellent lubricant properties and physic-chemical properties as flash point (197 °C), viscosity at 40 and 100 °C (9,89 and 2,66 cSt), viscosity index (104), oxidative stability (6,14 h), appearance (limpid), color (1,0) beyond low acid number (0,12 mg KOH/g), volatility and flow point (-3,0 °C). Beyond this, the thermal stability of the basic oil and *in situ* biodiesel was evaluated through thermogravimetric analysis (TG). It was utilized three different heating rates (10, 20, and 30 °C.min⁻¹) and two distincts atmospheres, oxidative and inert. It was also made the gas chromatography coupled to mass spectrometer (CG-MS) and nuclear magnetic resonance of hydrogen (NMR ¹H) of the esters. The basic oil obtained from babaçu oil showed good results in comparison with other mineral basic oils and it was in accordance with standards for mineral basic oils of the Petroleum, Natural Gas and Biofuels Nacional Agency (ANP).

Key-words: Babaçu. *In situ* transesterification. Basic oil. Biolubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica de um óleo vegetal (Triglicerídeo)	23
Figura 2 - (a) Coco e (b) Amêndoas de Babaçu	24
Figura 3 - Movimento Interestadual das Quebradeiras de Coco Babaçu	26
Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação	28
Figura 5 - Estrutura de alguns poliálcoois	32
Figura 6 - Obtenção de um éster de trimetilopropano (óleo básico)	32
Figura 7 - (a) Amêndoas inteiras e (b) Trituradas do coco babaçu	39
Figura 8 - Extração do óleo por sistema Soxhlet	39
Figura 9 - Degomagem do óleo	40
Figura 10 - Separação do óleo e fosfatídeos	40
Figura 11 - Fluxograma da produção de biodieseis a partir do óleo e do coco babaçu	41
Figura 12 - Fluxograma da produção do biodiesel por catálise homogênea básica	42
Figura 13 - Fluxograma da produção do biodiesel por catálise homogênea ácida	43
Figura 14 - Fluxograma da produção do biodiesel por dois estágios	44
Figura 15 - Fluxograma da produção do biodiesel por transesterificação <i>in situ</i>	45
Figura 16 - Fluxograma da produção de óleo básico biolubrificante	46
Figura 17 - Sistema montado para obtenção de óleo básico	47
Figura 18 - Óleo de babaçu <i>in natura</i>	54
Figura 19 - Espectro de massa do óleo de babaçu <i>in natura</i> transesterificado	56
Figura 20 - CCD dos Biodieseis (a) obtidos com o Óleo (b)	59
Figura 21 - Espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu	60
Figura 22 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido por catálise básica	61
Figura 23 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido na catálise ácida	61
Figura 24 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel obtido na transesterificação em dois estágios	61
Figura 25 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel <i>in situ</i>	62
Figura 26 - Curvas TG/DTG do óleo de babaçu em atmosfera oxidativa a 10 °C/min (a), 20 °C/min (b) e 30 °C/min (c)	64
Figura 27 - Curvas TG/DTG para o biodiesel <i>in situ</i> atmosfera inerte (a) e oxidativa (b)	65
Figura 28 - Regressão linear pelo método FWO do biodiesel <i>in situ</i>	66
Figura 29 - <i>Rancimat</i> do (a) óleo e do (b) biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	67
Figura 30 - (a) Lavagem da amostra (b) Filtração (c) Óleo básico biolubrificante	68
Figura 31 - Reação de transesterificação do biodiesel de babaçu em óleo básico	72

Figura 32 - (a) CCD do óleo básico e do (b) biodiesel <i>in situ</i> de babaçu	72
Figura 33 - Espectro de RMN ^1H do óleo básico obtido do biodiesel <i>in situ</i>	73
Figura 34 - <i>Rancimat</i> do óleo básico biolubrificante obtido do biodiesel <i>in situ</i>	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS - *American Oil Chemists' Society*

ASTM - *Society for Testing and Materials*

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

CE - Ceará

CG/EM - Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectro de Massa

Ea - Energia de Ativação

EN - Normas Europeias

FWO - Flynn-Wall-Ozawa

HFRR - *High Frequency Reciprocating Rig*

I.A - Índice de Acidez

I.I - Índice de Iodo

I.P - Índice de Peróxido

I.S - Índice de Saponificação

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFCE - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

ISO - *International Organization for Standardization*

LABPIM - Laboratório de Polímeros de Inovação de Materiais

LQAMA - Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental

MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário

MIC - Ministério da Indústria e Comércio

MIQCB - Movimento Interestadual das Quebradeiras de Coco Babaçu

NBR - Norma Brasileira

NH 10 - Naftênico Hidrogenado 10

NH 140 - Naftênico Hidrogenado 140

NH 20 - Naftênico Hidrogenado 20

NPG - Neopentilglicol

NPL - Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes

PBS 30 - Parafínico Bright Stock 30

PBS 33 - Parafínico Bright Stock 33

PCL 45 - Parafínico Cilindro 45

PCL 60 - Parafínico Cilindro 60

PDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

PET - Pentaeritritol

PNL 30 - Parafínico Neutro Leve 30

PNM 55 - Parafínico Neutro Médio 55

PNM 80 - Parafínico Neutro Médio 80

PNP 95 - Parafínico Neutro Pesado 95

PNPSB - Plano Nacional de Promoção das Cadeias de Produtos da Sociobiodiversidade

PSP 09 - Parafínico Spindle 09

PTL 25 - Parafínico Turbina Leve 25

PTP 85 - Parafínico Turbina Pesado 85

RMN- ^1H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TG - Termogravimétrica

TGD - Termogravimetria Derivada

TMP - Trimetilolpropano

TMS - Tetrametilsilano

UFC - Universidade Federal do Ceará

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu	25
Tabela 2 - Rendimentos obtidos nas extrações de óleo de babaçu	54
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu <i>in natura</i>	55
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu analisado	56
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos	57
Tabela 6 - Dados representativos da curva termogravimétrica da degradação térmica do biodiesel <i>in situ</i>	65
Tabela 7 - Coeficiente de correlação (R) e Ea obtida a partir do método de FWO para o biodiesel <i>in situ</i> do babaçu	66
Tabela 8 - Algumas das especificações da ANP para os óleos lubrificantes parafínicos	68
Tabela 9 - Algumas especificações da ANP para os óleos básicos lubrificantes naftênicos	69
Tabela 10 - Propriedades Físico-químicas do óleo básico obtido do biodiesel por via <i>in situ</i>	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO (S)	21
2.1 GERAL	21
2.2 ESPECÍFICOS	21
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA	23
3.2 <i>Atallea Speciosa</i> (BABAÇU)	24
3.3 BIOPRODUTOS	27
3.3.1 Biodiesel	27
3.3.2 Óleo básico Biolubrificante	30
3.3.2.1 Obtenção de óleo básico biolubrificante	31
3.3.2.1.1 <i>Transesterificação de ésteres para síntese de óleo básico</i>	31
3.3.2.2 Principais propriedades dos óleos básicos lubrificantes	33
3.3.2.2.1 <i>Lubricidade</i>	33
3.3.2.2.2 <i>Índice de Acidez</i>	33
3.3.2.2.3 <i>Viscosidade</i>	34
3.3.2.2.4 <i>Ponto de Fulgor</i>	34
3.3.2.2.5 <i>Ponto de Fluidez</i>	34
3.3.2.2.6 <i>Estabilidade à Oxidação</i>	35
3.3.2.2.7 <i>Cor</i>	35
3.3.2.2.8 <i>Massa Específica</i>	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS	38
4.1.1 Reagentes	38
4.2 MÉTODOS	38
4.2.1 Processo de extração do óleo	38
4.2.2 Degomagem do óleo	39
4.2.3 Determinação do teor de umidade do óleo	40
4.2.4 Produção de Biodiesel	41
4.2.4.1 Catálise homogênea básica	42
4.2.4.2 Catálise homogênea ácida	42
4.2.4.3 Transesterificação em dois estágios	43

4.2.4.4 Transesterificação <i>in situ</i>	44
4.2.5 Obtenção do óleo básico biolubrificante	46
4.2.6 Caracterização Físico-Química do óleo fixo e dos bioprodutos de babaçu	47
4.2.6.1 Determinação do Índice de Acidez (IA)	47
4.2.6.2 Determinação do Índice de Peróxido (IP)	48
4.2.6.3 Determinação do Índice de Saponificação (IS)	48
4.2.6.4 Determinação do Índice de Iodo (I.I)	49
4.2.6.5 Determinação da Viscosidade e Massa específica	50
4.2.6.6 Determinação da Estabilidade Oxidativa (<i>Rancimat</i>)	50
4.2.6.7 Ponto de Fulgor	51
4.2.6.8 Ponto de Fluidez	51
4.2.7 Análise por métodos espectrométrico e espectroscópico	51
4.2.7.1 Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (CG/EM)	51
4.2.7.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	51
4.2.8 Análise Termogravimétrica (TG)	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BABAÇU	54
5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG - EM)	55
5.3 BIODIESEL DE BABAÇU	57
5.3.1 Análise das propriedades físico-químicas dos Biodieseis	57
5.3.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	59
5.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	60
5.3.4 Análise termogravimétrica (TG)	62
5.3.5 Estabilidade térmica oxidativa	66
5.4 ÓLEO BÁSICO OBTIDO DO BIODIESEL <i>IN SITU</i> DE BABAÇU	67
5.4.1 Análise das propriedades físico-químicas do óleo básico	67
5.4.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) do óleo básico	71
5.4.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) do óleo básico	72
5.4.4 Estabilidade térmica oxidativa do óleo básico	73
6 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS	77

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

As máquinas e os motores, de modo em geral, para conseguirem produzir energia suficiente para o funcionamento correto da sua finalidade específica precisam realizar trabalhos de rotação e movimento. Essa produção de energia se dá pela interação entre os componentes metálicos do equipamento, que acabam gerando atrito e disseminando grandes quantidades de calor suficiente para causar a corrosão e o desgaste de peças. Para evitar esses e outros problemas, utiliza-se um lubrificante, substância que é inserida entre duas superfícies que podem ser móveis ou uma móvel e outra fixa (RIZVI, 2009).

Os lubrificantes desempenham um papel importante no equipamento uma vez que forma película protetora que diminui o atrito, desgaste, ruído, desalinhamento, como também contribui para controlar a temperatura e vedação de alguns dos componentes da máquina e do motor, protege as peças contra a corrosão advinda do processo de oxidação, ajuda na limpeza, melhorando a vida útil do equipamento. Todo lubrificante é composto geralmente por cerca de 80% - 90% de óleo básico e o restante de aditivos (SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010).

A maioria dos lubrificantes são derivados de óleo mineral (formulado a partir do petróleo), fonte esta não renovável e causadora de grandes impactos ambientais que se destacam devido à elevada capacidade de contaminação e ao grau de risco que oferecem à integridade física dos seres vivos, pois a maioria são carcinogênicos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005; ALVAREZ, 2004). Apesar destes pontos negativos, os hidrocarbonetos apresentam um grande valor econômico para o sistema atual, uma vez que são a principal matéria-prima de muitos produtos, tais como combustíveis fósseis, solventes, massa asfáltica, graxas, óleos básicos lubrificantes, dentre outros produtos.

Devido aos efeitos negativos ao homem e ao meio ambiente provocados pela produção e utilização dos óleos básicos lubrificantes, procura-se por novos processos de produção de óleos bases renováveis de forma que se possa reduzir ou até mesmo eliminar os principais impactos ambientais. É nesse contexto que se destaca os óleos bases para lubrificantes de origem vegetal, ou comumente chamados biolubrificantes, um bioproduto que se apresenta muito promissor, cuja origem é oleaginosa vegetal ou gordura animal.

Biolubrificante é todo e qualquer lubrificante que possa ser rapidamente biodegradável, ou seja, tenha a capacidade comprovada de ser decomposto (em um intervalo de até 1 ano) por meio de processos biológicos naturais, e que não seja ofensivo para o ser humano e para o meio ambiente. Eles desempenham muitas funções importantes nas máquinas e motores assim como os lubrificantes, porém com algumas vantagens: além de

serem oriundos de matérias-primas renováveis, apresentam uma boa viscosidade, são atóxicos, possuem alta biodegradabilidade, diminuem as perdas por evaporação e de óleo, dentre outras vantagens (SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010).

Os óleos básicos biolubrificantes provêm da transesterificação do biodiesel (mistura de alquil ésteres, proveniente de recursos naturais renováveis), isso porque diferente dos óleos vegetais, eles apresentam em sua composição ésteres menos complexos e mais livres, o que facilita o processo. Porém, uma desvantagem do biodiesel é que a maioria das oleaginosas usadas em sua síntese é comestível podendo ter uma elevação no custo da matéria-prima. Uma saída seria a identificação de novas fontes subutilizadas para a produção do biodiesel, como as palmáceas. No Brasil, há aproximadamente 40 milhões de hectares de palmáceas, com média de produção de óleo em torno de 3 mil quilos. Existem palmeiras nativas em quantidade e diversidade, tendo como exemplo: macaúba, buriti, inajá, tucumã, coco-da-baía, babaçu, licuri, dentre outras. Todas elas são aptas para a produção de biocombustível. A presença endêmica e a alta produção de óleo por unidade de área, sobretudo em comparação com outras espécies oleaginosas, são as principais vantagens das palmáceas quando o assunto é produção de biodiesel (TAVARES, 2012).

Dentre as palmeiras citadas, o coco babaçu (*Atallea speciosa*) foi escolhido para estudo desenvolvido neste trabalho. Essa espécie vegetal possui boas características, como: suas amêndoas possuem um teor de 66% de óleo, apresenta um odor bem agradável, é resistente a decomposição por hidrólise ou oxidação (é constituído por poucos ácidos graxos insaturados, predominando mais de 80% os saturados, sendo o ácido láurico o de maior proporção), dentre outras características.

O coco usado na pesquisa foi cedido por moradores da Serra de Baturité, situada na cidade de Aratuba/CE. Nesta região há uma grande plantação da palmeira de babaçu, e de acordo com depoimento dos moradores da comunidade, o coco não é devidamente aproveitado. O principal destino é a produção de carvão vegetal a partir da casca, sendo as demais partes muitas vezes desperdiçadas. O coco de babaçu pode ser usado para muitas finalidades, tais como: suplementação alimentar, óleo, leite, produção de etanol, produções artesanais, azeite, produção de papel reciclado, além destes e diversos outros produtos, de acordo com Carrazza, Silva e Ávila (2012), o resíduo orgânico (substrato) gerado é um ótimo fertilizante, pois é rico em auxina (hormônio que favorece o crescimento de caules e raízes de plantas), que pode ser utilizado na agricultura e no paisagismo. Dessa forma, o uso do coco babaçu para produção do biodiesel, que conseqüentemente será utilizado na síntese do óleo básico biolubrificante, pode ser considerada uma forma de incentivo ao cultivo por parte dos

moradores da região e também será uma maneira de agregar mais valor a essa palmeira, trazendo assim um viés social, científico, cultural e econômico para o trabalho.

Objetivou-se com esta pesquisa avaliar o biodiesel de babaçu sintetizado por diferentes metodologias de transesterificação e a partir deste, produzir e caracterizar um óleo básico biolubrificante.

Capítulo 2

Objetivos

2 OBJETIVO (S)

2.1 GERAL

Obter o biodiesel de babaçu (*Atallea speciosa*) por diferentes metodologias de transesterificação e a partir deste, sintetizar e caracterizar um óleo básico biolubrificante utilizando um poliálcool.

2.2 ESPECÍFICOS

- Extrair e caracterizar o óleo de babaçu;
- Sintetizar o biodiesel de babaçu por diferentes metodologias de transesterificação;
- Caracterizar o biodiesel de babaçu utilizando Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectro de Massa (CG-EM);
- Obter óleo básico biolubrificante a partir do biodiesel de babaçu utilizando um poliol, o trimetilolpropano (TMP);
- Analisar as propriedades físico-químicas dos biodieseis e do óleo básico biolubrificante obtido;
- Utilizar Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) para caracterizar quimicamente os bioprodutos e analisar o grau de conversão do óleo em biodiesel;
- Avaliar a estabilidade oxidativa dos bioprodutos de babaçu pelo método *Rancimat*;
- Fazer análise termogravimétrica (TG);
- Utilizar os dados termogravimétricos para obtenção da Energia de ativação (E_a) do biodiesel.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

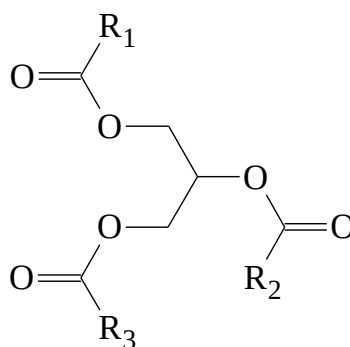
3.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA

Cada vez mais a preocupação com o meio ambiente vem se tornando o grande foco da maioria das pesquisas científicas. A busca por um desenvolvimento social e econômico mais sustentável e a utilização de matérias-primas renováveis tem sido os principais objetivos. Essa preocupação ambiental, social e econômica que se enfrenta hoje, se dá pelo fato de que, grande parte de toda energia usada no dia a dia é advinda de fontes não renováveis e limitadas com previsão de escassez no futuro, como o petróleo e o carvão. Isso cada vez mais faz refletir em medidas que possam ser tomadas para substituir essas fontes por outras, que sirvam como alternativa para a sociedade atual e que não comprometam as gerações futuras.

Se tratando de fontes renováveis, os óleos vegetais são vistos como os mais amplamente utilizados. Eles vêm ganhando cada vez mais atenção devido sua capacidade de renovação e aplicações que raramente pode ser conseguida pela petroquímica (SUBHASREE et al., 2009; SALIH et al., 2013). É uma das matérias-primas renováveis mais importante para a indústria química e tem sido usada em formulações de vários produtos como tintas, materiais para piso e aplicações de revestimento e resina ao longo de décadas, utilizados também para a fabricação de surfactantes, produtos cosméticos e lubrificantes (CARLSSON, 2009; SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010).

Os óleos vegetais são substâncias orgânicas composta principalmente por triglicerídeos (formados por três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol), Figura 1. Por serem apolares, eles são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (BARROS, WUST e MEIER, 2008).

Figura 1 - Estrutura básica de um óleo vegetal (Triglicerídeo)



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

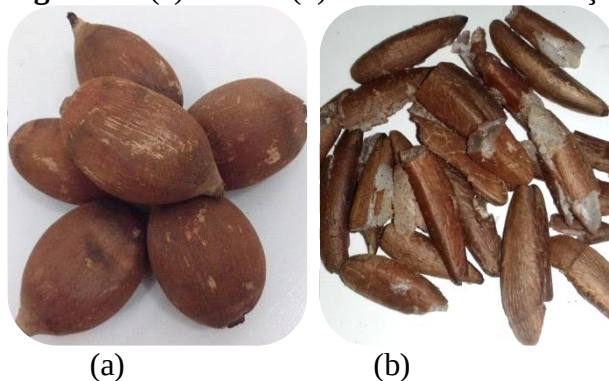
Apesar de apresentarem boas características renováveis e não poluidoras, os óleos vegetais têm baixa estabilidade térmica e oxidativa, isso porque a maioria tem muitas insaturações na cadeia, outro fator é que em temperaturas baixas o escoamento não se dá de forma eficiente, fazendo com que eles não sejam viáveis para se usar de forma direta nos motores, no caso dos lubrificantes, por exemplo (LATHI e MATTIASSON, 2007; ARBAIN e SALIMON, 2011; SALIH, SALIMON e YOUSIF, 2011).

Frente a essa problemática, foi preciso estudar e desenvolver novas metodologias de modificação química dos óleos e gorduras, para que suas propriedades se tornassem mais adequadas para o uso como combustível e lubrificante. E foi em meados da década de 1970 que surgiram as primeiras propostas de transformação dos óleos vegetais através da reação de transesterificação (RAMOS et al., 2003). Através das modificações químicas, muitos óleos de origem vegetal vem sendo alvo de estudos, principalmente para a produção de biodiesel e óleos básicos para biolubrificantes, o óleo coco babaçu é um deles.

3.2 *Atallea Speciosa* (BABAÇU)

A palmeira *Atallea speciosa* é popularmente conhecida como babaçu, aguaçu, bauaçu, babaçuzeiro, baguaçu, auaçu, guaguaçú, uauassu, coco-de-macaco, coco-de-palmeira, coco-naiá, coco-pindova e palha-branca. Pertence à família das Palmáceas e é do gênero *Atallea*. Ela tem germinação lenta, possui tronco simples e robusto, seu caule é do tipo estirpe, as folhas chegam a atingir aproximadamente 3 m de comprimento. O seu fruto é uma drupa muito resistente de forma oblonga que guarda amêndoas ricas em óleo (Figura 2). Geralmente, ela começa a frutificar com 8 a 10 anos de vida, alcançando plena produção aos 15 anos, e tem uma vida média de 35 anos (MUNIZ, 2004; BRASIL. MDA, 2009).

Figura 2 - (a) Coco e (b) Amêndoas de Babaçu



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

O óleo do babaçu possui um odor bem agradável e é resistente a decomposição por hidrólise ou oxidação (rancificação), isso por ser constituído por poucos ácidos graxos insaturados, predominando mais de 80% os saturados, a Tabela 1, destacando-se o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$). Com essa característica, o principal destino das amêndoas do babaçu são as indústrias produtoras de óleo bruto. Constituindo aproximadamente 65% do peso da amêndoa, o óleo obtido é subproduto para a fabricação de margarinas, sabão, glicerina, óleo comestível e cosméticos. (PAVLAK et al., 2007).

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu

Ácidos Graxos	Conteúdo (%)
Caprílico (C 8:0)	2,6 - 7,3
Cáprico (C 10:0)	1,2 - 7,6
Láurico (C 12:0)	40,0 - 55,0
Mirístico (C 14:0)	11,0 - 27,0
Palmítico (C 16:0)	5,2 - 11,0
Esteárico (C 18:0)	1,8 - 7,4
Oléico (C 18:1)	9,0 - 20,0
Linoléico (C 18:2)	1,4 - 6,6

Fonte:Elabora pela autora (2015).

O babaçu é uma palmeira nativa das regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, abrange entre 13 e 18 milhões de hectares, são distribuídos nos seguintes estados: Maranhão, Piauí, Tocantins, Goiás, Mato Grosso, Amazonas, Pará, Rondônia, Ceará, Bahia e Minas Gerais (BRASIL, MDA, 2009). Somente a região Nordeste possui uma área de cerca de 14 milhões de hectares com babaçu, sendo que a maior parte concentra-se no Estado do Maranhão (BATISTA et al, 2006).

A área de ocorrência dos babaçuais tem maior predominância em zonas de várzeas, junto do vale dos rios e em pequenas colinas e elevações. Se dá sobre variadas unidades de solo e está submetido a climas com ampla variação de pluviosidade anual que vão do tipo semiárido tropical ao tropical úmido. A sua exploração se dá através da extração, a partir de plantas não cultivadas em áreas de ocorrência natural (BRASIL, MIC, 1982).

De acordo com o censo agropecuário, a amêndoa do babaçu é o segundo produto florestal não madeireiro mais vendido no Brasil, com cerca de 120 mil toneladas anuais. Segundo Carrazza, Silva e Ávila (2012), nos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e

Estatística (IBGE) não constam a produção e venda dos demais subprodutos do babaçu, também não está dimensionada adequadamente a importância das vendas locais e informais, realizadas nos próprios municípios. Cerca de 5% das propriedades rurais onde há extrativismo de babaçu para venda tem área superior a 100 ha, o que deixa clara a descentralização da produção e o grande número de pessoas envolvidas nesta atividade.

Muitas famílias brasileiras ainda dependem financeiramente do extrativismo do babaçu, atribuindo dessa forma mais valor a essa palmeira. É importante destacar que, ele é o símbolo de luta de cerca de 400 mil mulheres organizadas pelo Movimento Interestadual das Quebradeiras de Coco Babaçu (MIQCB) no Congresso Nacional, em Brasília (Figura 3). Elas lutaram e ainda lutam pelo livre acesso ao recurso que está cada vez mais inacessível em áreas privadas. Defendem ainda a preservação dos babaçuais, a garantia das quebradeiras de coco à terra, criação de políticas governamentais voltadas para o extrativismo e também querem a equidade de gênero (CARRAZZA, SILVA e ÁVILA, 2012).

Figura 3 - Movimento Interestadual das Quebradeiras de Coco Babaçu



Fonte: CARRAZZA, SILVA e ÁVILA (2012).

A importância do coco babaçu está relacionada diretamente ao seu grande número de produtos e subprodutos. As potencialidades dessa palmeira são diversas, desde a geração de energia ao artesanato, inúmeras atividades econômicas podem ser desenvolvidas a partir dela. Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados do babaçu, especificamente da casca do coco, tais como o etanol, metanol, coque, carvão reativado, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão (CARRAZZA, SILVA e ÁVILA, 2012). Tendo em vista essas diversas utilidades, busca-se o desenvolvimento tecnológico de novos produtos, para isto, determinados estudos preliminares assumem grande importância (MAY, 1990; MUNIZ, 2004; BRASIL, MDA, 2009).

3.3 BIOPRODUTOS

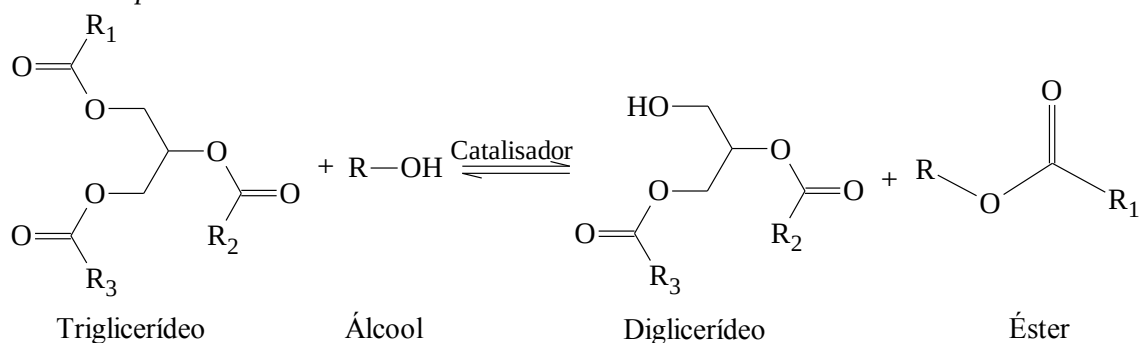
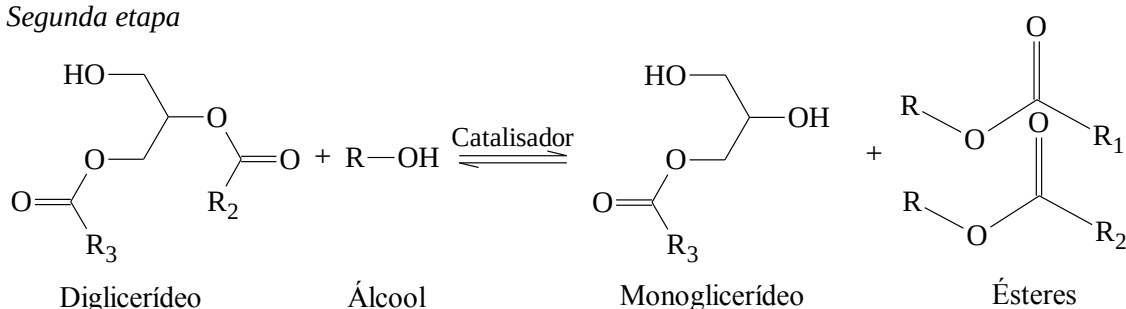
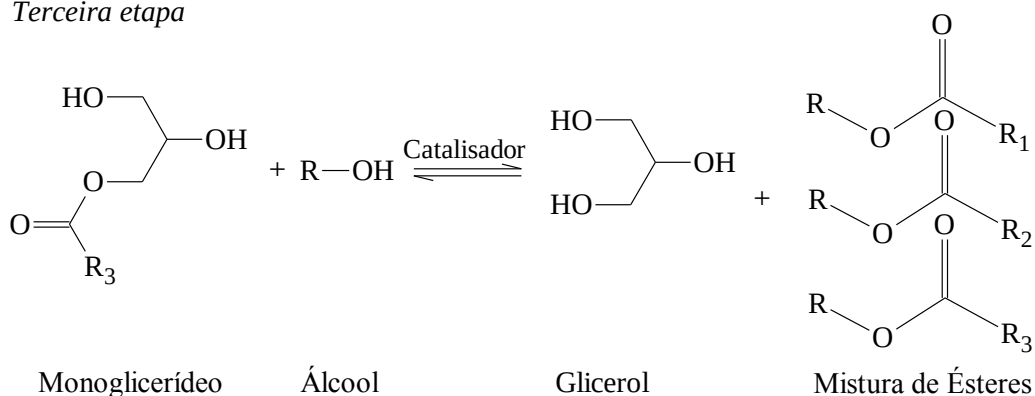
3.3.1 Biodiesel

A maior parte da energia consumida no mundo é derivada do petróleo, seguido do carvão, sendo estas fontes não renováveis (causadores de grandes impactos ambientais) e limitadas com previsão de esgotamento no futuro (OLIVEIRA, SUAREZ E SANTOS, 2008). Sua escassez faz refletir em medidas que possam substituir esses combustíveis por outros que possa servir como alternativa para a sociedade atual e futura. A busca por fontes alternativas de energia, cada vez mais, vai se tornando importante e indispensável.

Nesse contexto, o biodiesel, que é um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. Ele é composto de uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, conforme a especificação da Resolução ANP N°. 7 de 19.3.2008 (ANP, 2008).

Como uma alternativa para a substituição do óleo diesel, o biodiesel está sendo amplamente pesquisado em diversos países, dessa forma vem contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo, como também para a redução da poluição ambiental, através da diminuição das emissões de gases poluentes (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel pode ser obtido por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras, que são os triacilglicerídeos (MENEGETTI, MENEGETTI E BRITO, 2013). A reação química mais utilizada e que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras em biodiesel, é conhecida como transesterificação. Essa reação também é conhecida como alcoólise, a mesma consiste em um processo químico em que um éster, reagindo com um álcool, é convertido em outro éster através da troca de grupos alcóxidos (GERIS et al., 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2006). Nessa reação, o óleo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em excesso na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (FROEHNER, LEITHOLD e LIMA, 2007). Essa reação se dá em uma sequência de três etapas, nas quais di e monoglicerídeos são formados como intermediários, Figura 4 (p. 28).

Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação*Primeira etapa**Segunda etapa**Terceira etapa*

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A transesterificação convencional do óleo em biodiesel pode se dar por catálise homogênea, heterogênea e enzimática, há também a transesterificação em dois estágios e a *in situ*.

Na catálise homogênea, a básica é a principal rota catalítica usada, isso porque o tempo de reação é consideravelmente menor em temperaturas e pressões baixas, além da alta disponibilidade e preço dos catalisadores (NaOH e KOH, por exemplo). Contudo, usando esse tipo de catálise corre o risco de ocorrer a formação de sabão, prejudicando dessa forma a produção do biodiesel. Geralmente, a transesterificação usando catalisador ácido (normalmente utiliza-se o ácido sulfúrico concentrado) é usada quando a matéria-prima

apresente em suas composição ácidos graxos livres. A catálise ácida surgiu como uma solução para alguns problemas encontrados na catálise básica, como a ocorrência de produção de sabão. Porém, vale ressaltar que esse tipo de catálise requer mais tempo de reação e reagentes, tornando-a menos usual (VOLLHARDT e SCHORE, 2004).

A catálise heterogênea possui grande importância, havendo vários estudos no que concerne o desenvolvimento de novos catalisadores e/ou suportes, sendo uma técnica empregável em vários tipos de indústrias como as de química fina, petroquímicas, indústrias de suprimentos energéticos, dentre outras e é possível observar um grande nicho para avanços nos processos catalíticos industriais, nas questões ambientais, no desenvolvimento de novos materiais catalíticos e sua caracterização, constituindo um grande desafio para as novas gerações de engenheiros e pesquisadores científicos (FECHETE, WANG e VÉDRINE 2012).

A transesterificação via catálise enzimática ocorre através do uso de lipases, enzimas amplamente utilizadas em reações em meio aquoso e não aquoso, sendo uma das classes de enzimas mais importantes em processos biotecnológicos. A utilização de lipases como catalisadores permite a execução de processos em condições mais suaves de reação com excelente controle e eficiência do processo. Além disto, não é raro o caso em que lipases apresentam substancial atividade em solventes quase anidros, com manutenção de sua estabilidade e atividade sob grandes variações de condições experimentais.

A transesterificação em dois estágios compreende um procedimento de transesterificação em dois passos, que é iniciado por um passo de catálise homogênea básica, seguido por uma catálise ácida. Alguns estudos afirmam que este método apresenta uma elevada eficiência de conversão, dependendo da matéria-prima. É um procedimento rápido, e na maioria das vezes, apresenta uma boa separação de fases e gera um produto de boa qualidade (GUZATTO et al., 2011; SAMIOS et al., 2009).

Na transesterificação *in situ*, diferente da convencional, não há necessidade de se extrair o óleo, pois a matéria-prima a ser utilizada é transformada diretamente no produto (biodiesel) desejado, tornando-se assim muito viável que as demais. O álcool age como solvente de extração e como reagente de esterificação (HINCAPIÉ; MONDRAGÓN e LÓPEZ, 2011). Assim como nas demais transesterificações, diversos fatores, dentre eles a temperatura, o tempo de reação, a razão molar óleo:álcool, catalisador, umidade, agitação, podem influenciar diretamente no rendimento e na qualidade do produto (biodiesel) obtido pela técnica *in situ*. É muito importante conhecer as propriedades físico-químicas da matéria-prima a ser estudada, para a partir daí realizar os testes. Por ser um método bastante eficaz, a transesterificação *in situ*, deve ser mais difundido e usado pela comunidade científica, pois

além de reduzir os custos associados à extração do óleo (simplificando os passos na produção de ésteres), gera biodiesel de alto grau de conversão e boa qualidade.

3.3.2 Óleo básico Biolubrificante

Atualmente, existe uma ampla variedade de óleos que servem de base lubrificante, como por exemplo, os óleos minerais, os sintéticos, os refinados e os vegetais. Entre estes, os óleos minerais são os mais utilizados. Eles consistem predominantemente de hidrocarbonetos, mas também contêm Enxofre (S), Nitrogênio (N) e compostos com vestígios de um certo número de metais (SALIH et al., 2013).

O aumento do preço do petróleo, o impacto no meio ambiente que ele causa por não ser renovável, e a possibilidade de escassez dessa fonte, vem motivando muitos pesquisadores a buscarem novos produtos que não sejam derivados de fontes fósseis. Esta busca tem sido intensificada nos últimos anos como resultado da estrita regulação governamental, e a maior sensibilização por parte da população para conservar o ambiente. Nesse contexto, os óleos básicos biolubrificantes vêm ganhando um papel importantíssimo no cenário ambiental, energético e social da atualidade.

O termo biolubrificante, é utilizado para todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para os ambientes aquáticos e terrestres. Uma substância é chamada biodegradável quando esta se decompõe pelo processo biológico natural em terra carbonosa, água e dióxido de carbono, no período máximo de um ano. Em termos gerais, biodegradabilidade significa a tendência de um lubrificante ser metabolizado por microrganismos em até 1 ano. Quando a metabolização é completa, significa que o produto retornou essencialmente à natureza, e quando é dita parcial, indica que um ou mais componentes do material não é degradável (SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010).

O desenvolvimento na produção de biolubrificantes foi acelerado pela criação de leis e regulações mais restritivas no mundo todo (KARMAKAR, KARMAKAR e MURKHEJEE 2010). O lubrificante do futuro será aquele que tiver uma alta eficiência e for menos agressivo ao meio ambiente, do que em comparação com os lubrificantes utilizados no mundo hoje.

Muitos estudos vêm mostrando que os óleos vegetais podem adquirir a maior parte das propriedades necessárias para óleo lubrificantes, tais como: os índices de viscosidade elevados, devido à seu elevado peso molecular, baixa volatilidade (apresentam cerca de 20% menor taxa de evaporação do que a base de óleo mineral fluidos) e boa capacidade de lubrificação (seu éster principal permite que as moléculas do óleo seja aderido as superfícies

metálicas via ligação física e proporcionam um melhor contorno de lubricidade). Porém, eles apresentam algumas desvantagens, como pobres propriedades em temperatura baixa (opacidade, precipitação, baixa fluidez e solidificação a temperatura moderada), tendência à degradação oxidativa e pode sofrer hidrólise em meio ácido. Essas características negativas se dão devido as suas insaturações. Contudo, esse quadro pode ser revertido, a modificação deles através de processos químicos para melhorar propriedades como estabilidade oxidativa e fluidez a baixas temperaturas, é um tema que vem sendo bastante estudado (HWANGA; ADHVARYUA e ERHANA, 2003).

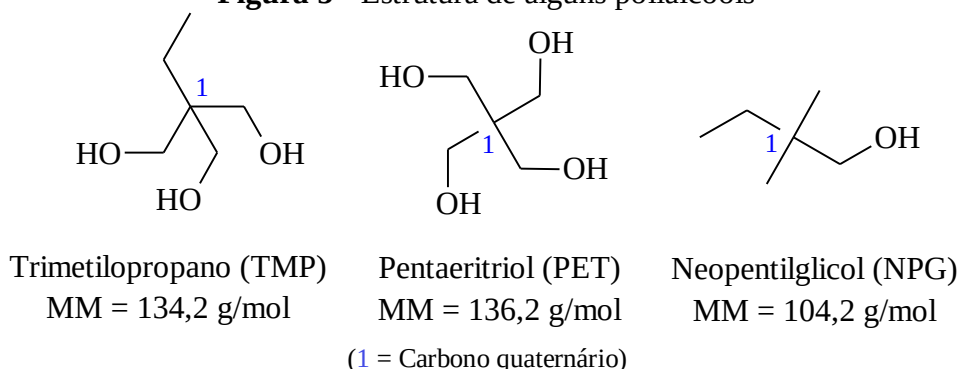
3.3.2.1 Obtenção de óleo básico biolubrificante

A principal dificuldade em relação à obtenção óleo básico biolubrificantes a partir de óleos de origem vegetal tem sido a baixa estabilidade oxidativa, dificultando seu uso por muito tempo, visto que todo lubrificante é passível de ser oxidado devido a sua interação com o gás oxigênio, não podendo, também, ser aplicado em regiões de clima frio por apresentar elevado ponto de congelamento. Apesar dessas e outras limitações, esses materiais ainda podem ser usados como uma fonte alternativa para a produção de biolubrificantes, assim como seus derivados metílicos e etílicos (biodiesel) na presença de polióis, desde que passem por modificações químicas estruturais ou acréscimo de aditivos (SRIVASTAVA e SAHAI, 2013; SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010).

Existem vários processos químicos que estão sendo estudados e desenvolvidos para síntese de óleos básicos biolubrificantes com propriedades que garantam o seu uso industrial, são eles: hidrogenação, alquilação de Friedel-Crafts, síntese de estolides, aciloxilação (adição de radical), epoxidação e transesterificação, sendo este último o principal processo químico utilizado.

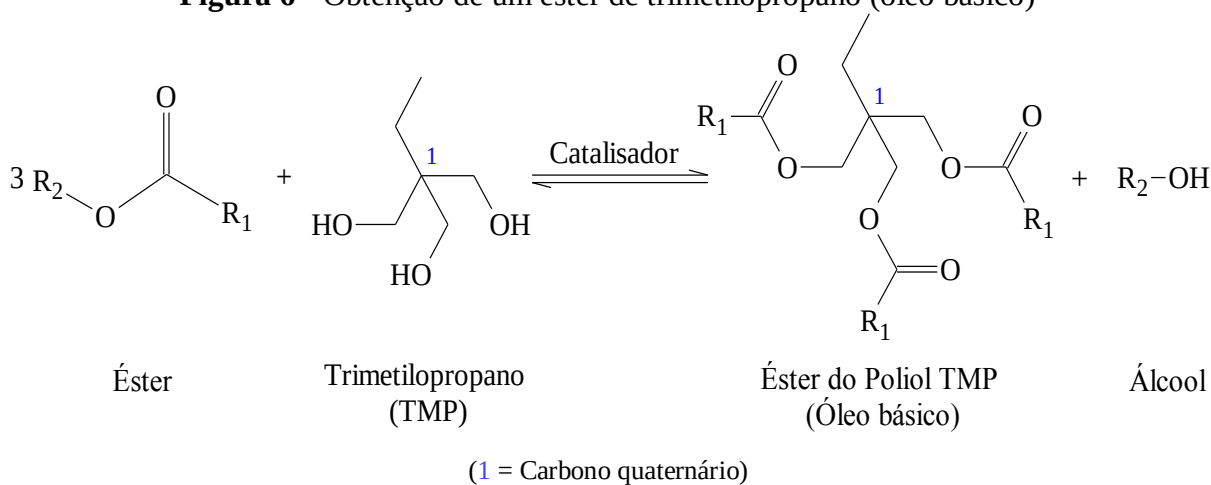
3.3.2.1.1 Transesterificação de ésteres para síntese de óleo básico

Diferente da transesterificação tradicional que se utiliza álcoois de cadeia curta, na síntese de óleos básicos o processo de transesterificação se dá pela reação de um éster (triglicerídeo vegetal ou biodiesel) e um poliol. Na Figura 5 pode-se observar as estruturas de alguns poliálcoois, como o trimetilolpropano (TMP), neopentilglicol (NPG) e pentaeritritol (PET), muito utilizados para este tipo de reação química.

Figura 5 - Estrutura de alguns poliálcoois

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Os éteres de polioliol, como os apresentados na Figura 5, oferecem boa estabilidade devido a presença de um átomo central de carbono quaternário (WAGNER, LUTHER e MANG, 2001). A Figura 6 mostra um exemplo de um éster de trimetilopropano (óleo básico) obtido numa reação de transesterificação.

Figura 6 - Obtenção de um éster de trimetilopropano (óleo básico)

Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Dentre os poliálcoois utilizados na produção de poliésteres, o trimetilolpropano possui características que o tornam uma boa escolha na produção de lubrificantes ecologicamente aceitáveis como preço de mercado moderado e ponto de fusão relativamente baixo, quando comparados aos outros poliálcoois (RESUL, GHAZI e IDRIS, 2012).

3.3.2.2 Principais propriedades dos óleos básicos lubrificantes

Após obtenção final de um lubrificante, para que o mesmo possa ser comercializado, é necessário realizar a sua caracterização físico-química, avaliando se as propriedades estão dentro dos padrões estabelecidos. As principais propriedades físico-químicas avaliadas são: lubricidade, índice de acidez, viscosidade, massa específica, ponto de fulgor, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, cor.

3.3.2.2.1 Lubricidade

Lubricidade indica a capacidade que um óleo lubrificante tem de reduzir o atrito entre superfícies distintas. Em alguns processos lubrificados, o óleo lubrificante pode não conseguir evitar completamente o contato entre as superfícies, mas pode minimizar a resistência das junções formadas (HUTCHINGS, 1992).

A norma que descreve a propriedade lubricidade como um parâmetro qualitativo que está diretamente associado a capacidade que um lubrificante pode afetar o desgaste e o atrito entre superfícies sob carga, com movimento relativo, é a da *Society for Testing and Materials* (ASTM) D6079. Essa propriedade físico-química é avaliada pelo diâmetro do desgaste (em μm) produzido em uma esfera com deslizamento alternado contra uma superfície estacionária imersas num fluido. Vale ressaltar que quanto maior for a lubricidade, consequentemente, menor será o desgaste, tornando assim a película protetora formada entre as superfícies de contato do maquinário, mais eficiente. Para realizar os testes de lubricidade é utilizado uma Sonda de Movimento Alternado sob Alta Frequência, o *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR), sendo este o método mais aceito pela indústria automotiva e petrolífera para determinar a lubricidade dos combustíveis diesel (KNOTHE, 2008).

3.3.2.2.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como à quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessário para poder neutralizar os compostos de caráter ácidos que estão presentes em uma determinada amostra. Os produtos de oxidação, os ácidos orgânicos, nitritos e nitratos presentes no óleo contribuem bastante para o ataque de metais, aumentando dessa forma a acidez e a formação de borras insolúveis (PETROBRAS, 2005).

3.3.2.2.3 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades físicas mais importantes a ser realizada em um lubrificante/biolubrificante. De acordo com a ANP (ANP, 1999), ela determina o grau de dificuldade que um fluido tem em escoar a uma certa temperatura. O óleo lubrificante deve ser suficientemente viscoso para manter sua função, que é a formação de uma película protetora entre as peças que ficam em movimento relativo. Porém, não pode apresentar uma alta viscosidade que venha a oferecer resistência ao movimento entre as peças. Cada sistema mecânico tem um tipo de óleo lubrificante com sua viscosidade específica.

3.3.2.2.4 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor de é um teste realizado para determinar qual a menor temperatura em que o óleo deve ser aquecido, sob condições padrões de aquecimento, para produzir suficiente teor de vapor e formar em contato com ar, uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente (lampejo) pela presença de uma chama piloto. Porém, uma vez removida a fonte de calor, as chamas não se mantêm devido a insuficiência de gases e vapores desprendidos. De acordo com alguns regulamentos de segurança, o ponto de fulgor se torna uma propriedade física 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 baixo ponto de fulgor dá uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo (ANP, 1999; CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

3.3.2.2.5 Ponto de Fluidez

Segundo a ANP (1999), o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. De acordo com o Ensaio Padrão D 9705, da ASTM, esta temperatura é determinada através de resfriamentos sucessivos de uma amostra do óleo colocada em um frasco de vidro. A cada um desses resfriamentos, a intervalos de 3 em 3, verifica-se se o óleo ainda é capaz de fluir. O ponto de fluidez é importante principalmente para avaliar o desempenho do óleo em condições de baixas temperaturas ou em regiões de climas frios.

3.3.2.2.6 Estabilidade à Oxidação

Outra característica bastante importante para se analisar em um óleo lubrificante é sua resistência à oxidação, sendo ela imprescindível nos óleos para motores e nas aplicações expostas a temperaturas elevadas e presença de ar. É esperado que o óleo básico utilizado no lubrificante já tenha em sua constituição alguma resistência à oxidação: em algumas aplicações, a resistência exigida não pode ser alcançada somente através da aditivação (BELMIRO, 2009).

Se um óleo lubrificante possuir uma baixa estabilidade oxidativa ele apresentará alguns problemas que acabam dificultando seu funcionamento, como: formações de espumas, substâncias corrosivas, borras, gomas e restrição do fluxo de óleo na unidade de operação.

O método padrão para a determinação dessa estabilidade utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o método *Rancimat*, o PetroOXY e PDSC. O *Rancimat* é o método mais utilizado. Neste teste o processo de oxidação do óleo lubrificante é acelerado pela ação da temperatura e do oxigênio do ar. Os produtos de oxidação formados são arrastados por um fluxo de ar para uma célula de condutividade contendo água destilada. O tempo de indução é determinado pelo aumento drástico da taxa de oxidação do óleo, elevando a condutividade na célula. Quanto maior o tempo de indução, maior a estabilidade oxidativa, apresentando resistência contra a formação de subprodutos (KNOTHE, 2007).

3.3.2.2.7 Cor

De acordo com a ANP (1999), a cor do lubrificante não é uma característica de qualidade, mas é influenciada diretamente pelo óleo base e dos aditivos. É mais utilizada como um controle na produção. As variações na cor determinada de um óleo lubrificante podem indicar uma possível contaminação ou indícios de oxidação. Um escurecimento da operação pode ser causado por contaminação ou envelhecimento. A cor clara de um lubrificante não significa baixa viscosidade, havendo óleos brancos de alta viscosidade. Frequentemente os lubrificantes são marcados pela adição de corantes. Essa propriedade é definida pela norma ASTM D 1500, as cores variam de 0,5 (claro) até 8,0 (escuro).

3.3.2.2.8 *Massa Específica*

Massa específica ou densidade é a relação entre a sua massa e o volume da substância. É uma propriedade física que depende do tipo da substância e é influenciada diretamente pela temperatura e pressão. Como o volume varia com a temperatura, é importante e necessário especificar a temperatura na qual foi feita a medição. Geralmente, a massa específica é determinada por meio do equipamento densímetro.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi desenvolvida, em sua maior parte, no Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LQAMA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), campus Maracanaú. Alguns experimentos foram executados no 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, ambos localizados na Universidade Federal do Ceará (UFC). O material botânico (amêndoas do coco babaçu) utilizado nos estudos foi coletado na Serra de Baturité, localizada em Aratuba/CE.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

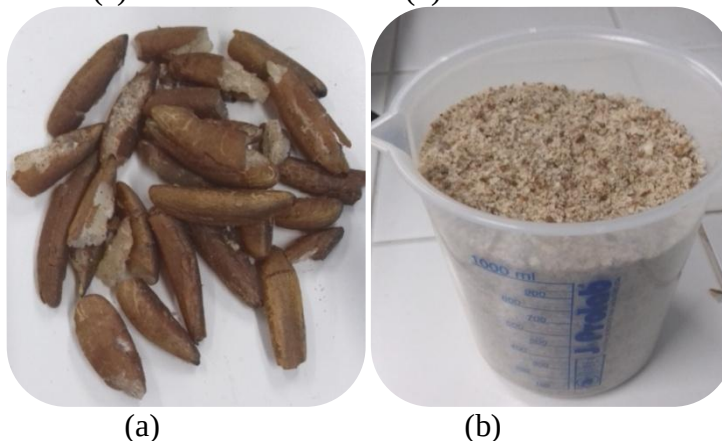
Os reagentes mais usados foram: trimetilolpropano ($C_6H_{14}O_3$) (*Sigma-Aldrich*) com 98% de pureza, hidróxido de sódio (NaOH) (*Vetec*) P.A 99%, potássio (KOH) (*Vetec*) P.A. 85%, ácido sulfúrico (H_2SO_4) (*Synth*) P.A. 95-98% de pureza, ácido acético (CH_3COOH) (*Synth*) P.A. 100% de pureza, ácido clorídrico (HCl) (*Synth*) P.A. 37% de pureza, metóxido de sódio (CH_3ONa), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (*Synth*), hexano (C_6H_{14}) (*Dinâmica*) P.A. 99% de pureza, éter etílico [$(C_2H_5)_2O$] (*Vetec*) P.A. 98% de pureza, clorofórmio ($CHCl_3$) (*Vetec*) P.A. 100% de pureza, acetato de etila ($CH_3COOCH_2CH_3$) (*Vetec*) P.A. 99% de pureza, metanol anidro (CH_3OH) (*Dinâmica*) P.A. 99,8% de pureza, etanol anidro (CH_3CH_2OH) (*Dinâmica*) P.A. 99,8% de pureza, dentre outros.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Processo de extração do óleo

As amêndoas do coco babaçu foram trituradas (Figura 7) e submetidas a uma extração a quente (Figura 8) com hexano (C_6H_{14}) durante aproximadamente 6 h. A solução foi evaporada à pressão reduzida em um rotaevaporador dando origem ao óleo fixo.

Figura 7 - (a) Amêndoas inteiras e (b) Trituradas do coco babaçu



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 8 - Extração do óleo por sistema Soxhlet

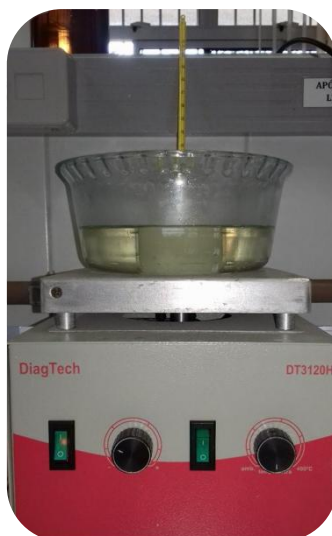


Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.2 Degomagem do óleo

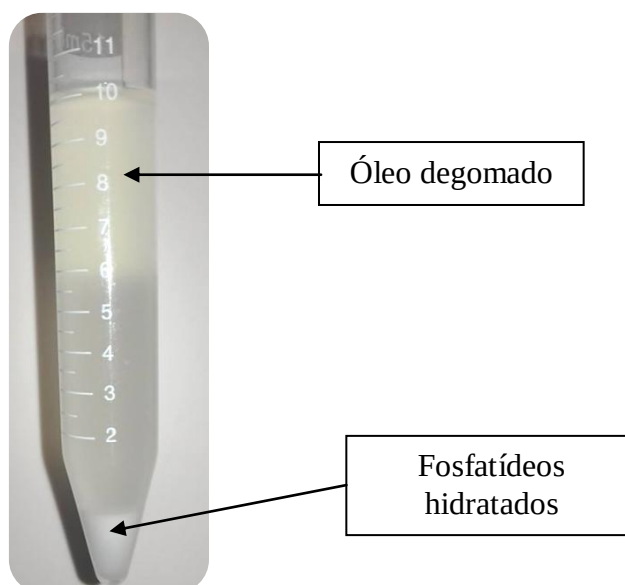
Colocou-se aproximadamente 60 mL do óleo em um béquer de 100 mL e adicionou-se 2,4 mL (4 % em relação a massa do óleo) de água destilada previamente aquecida à 50 °C. A mistura (óleo + água) foi deixada em banho de glicerina ($C_3H_8O_3$) sob agitação constante a 60 °C por um período de 30 minutos (Figura 9). Em seguida, a mistura foi resfriada e colocada na centrífuga (3000 rpm por 20 min.) para separar o óleo dos fosfatídeos solubilizados, (Figura 10) (metodologia adaptada de VIEIRA et al.; 2009).

Figura 9 - Degomagem do óleo



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 10 - Separação do óleo e fosfatídeos



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.3 Determinação do teor de umidade do óleo

Para determinar a umidade presente no óleo foi usada a metodologia da *American Oil Chemists' Society* (AOCS - 1990) e da Instrução Normativa Brasileira nº 49 (BRASIL, 2006).

Uma cápsula de porcelana foi pesada e colocada na estufa à 130 °C por um tempo de 30 min. Em seguida a cápsula foi resfriada em um dessecador. Após esse procedimento a cápsula de porcelana foi pesada novamente e seu peso anotado. Colocou-se na cápsula aproximadamente 2 g de óleo e em seguida levou-se para a secagem na estufa à 130 °C por

um tempo de 30 min. Após esse período, a amostra foi colocada no dessecador e aguardou-se até que a mesma ficasse à temperatura ambiente para ser pesada novamente.

Repetiu-se esse procedimento de aquecer, resfriar e pesar a cápsula com a amostra até que não houvesse variação de massa. O cálculo do teor de umidade foi realizado pela Equação 1.

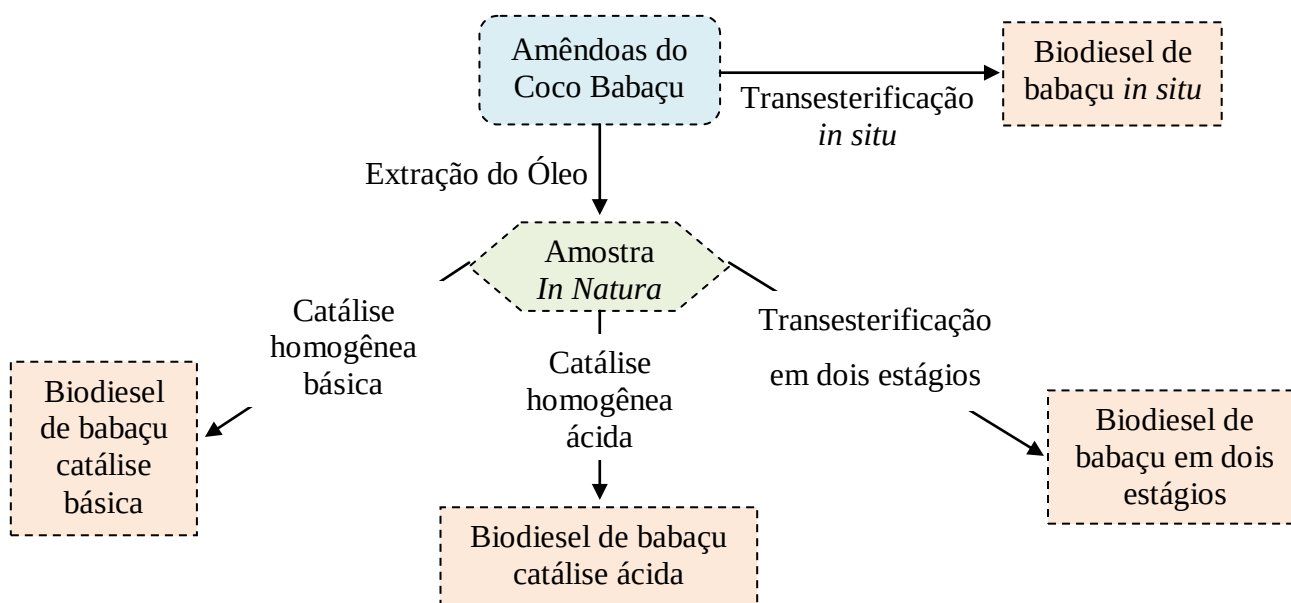
$$U\% = \frac{[(m_1 + m_{amostra}) - m_2] \times 100}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: m_1 é a massa da cápsula após a secagem; $m_{amostra}$ é a massa do óleo em gramas; m_2 é a massa da cápsula com o óleo após a secagem.

4.2.4 Produção de Biodiesel

A Figura 11 mostra os biodieseis que foram produzidos a partir do coco e do óleo de babaçu usando diferentes metodologias de transesterificação usando catálise homogênea.

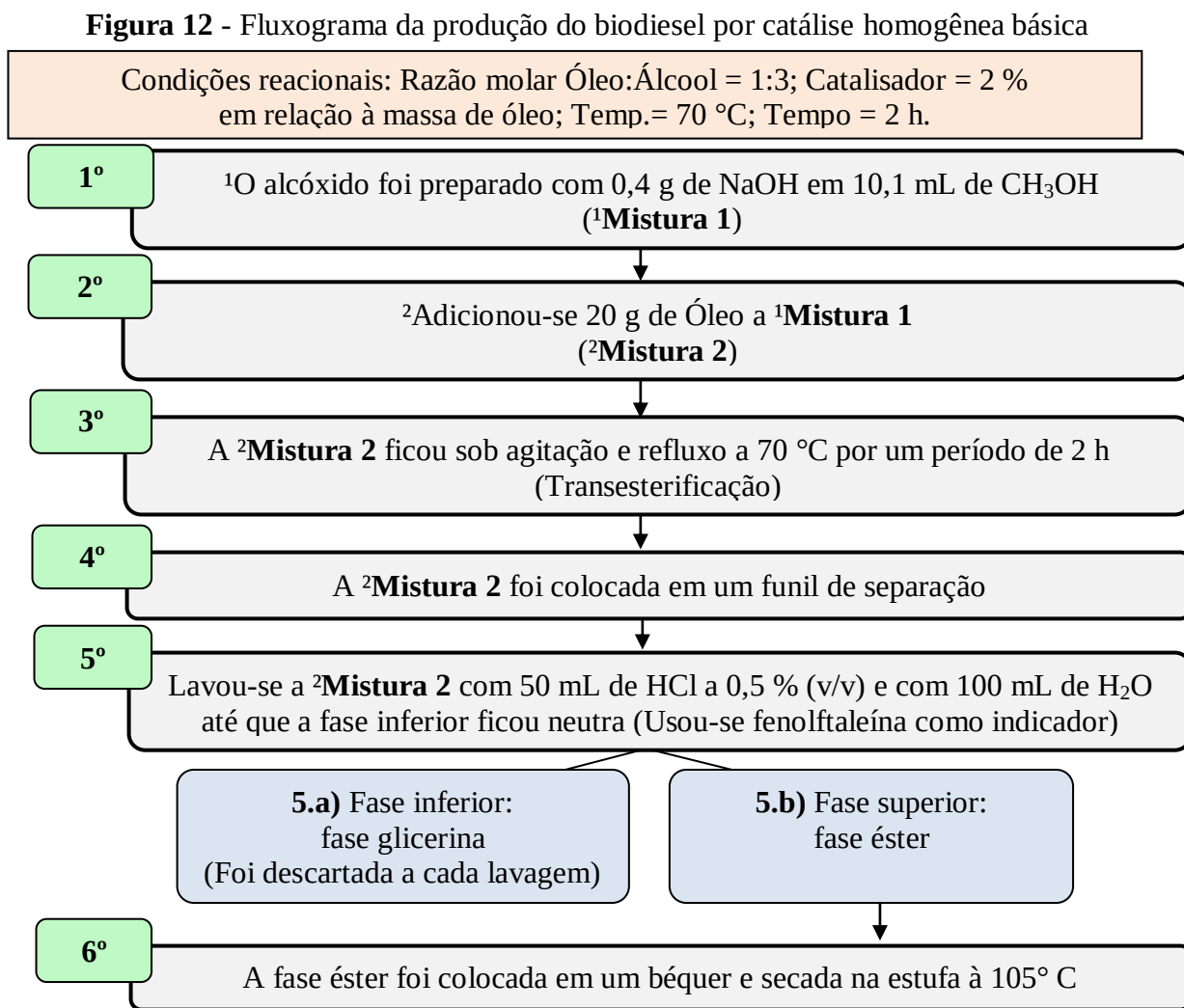
Figura 11 - Fluxograma da produção de biodieseis a partir do óleo e do coco babaçu



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.4.1 Catálise homogênea básica

A Figura 12 mostra os procedimentos experimentais (adaptado de LIMA et al., 2007) utilizados no trabalho para obtenção do biodiesel por catálise homogênea básica.



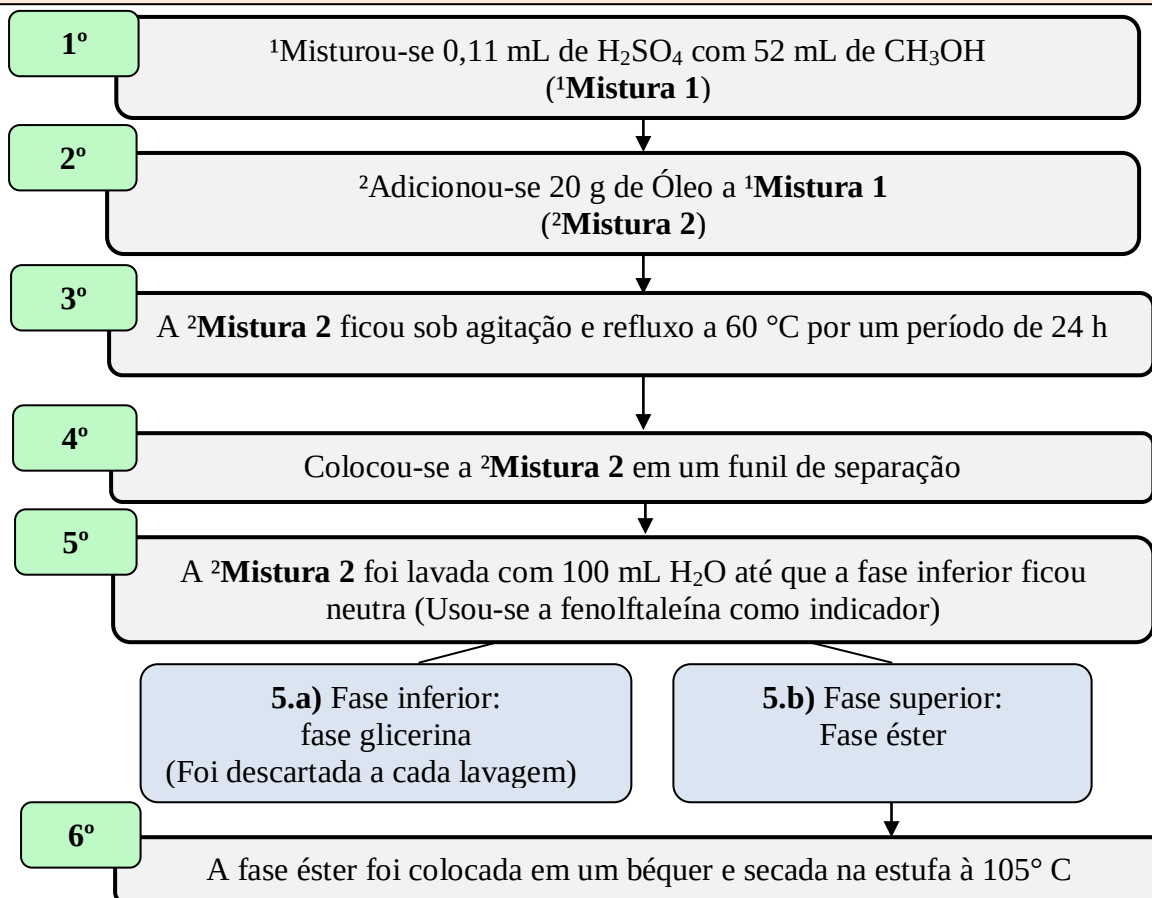
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.4.2 Catálise homogênea ácida

A Figura 13 retrata toda a metodologia (adaptada de CANAKCI e GERPEN, 2001) que foi usada na obtenção do biodiesel por catálise homogênea ácida.

Figura 13 - Fluxograma da produção do biodiesel por catálise homogênea ácida

Condições reacionais: Razão molar Óleo:Álcool = 1:30; Catalisador = 2 % da massa do óleo; Temp. = 60 °C; Tempo = 24 h.

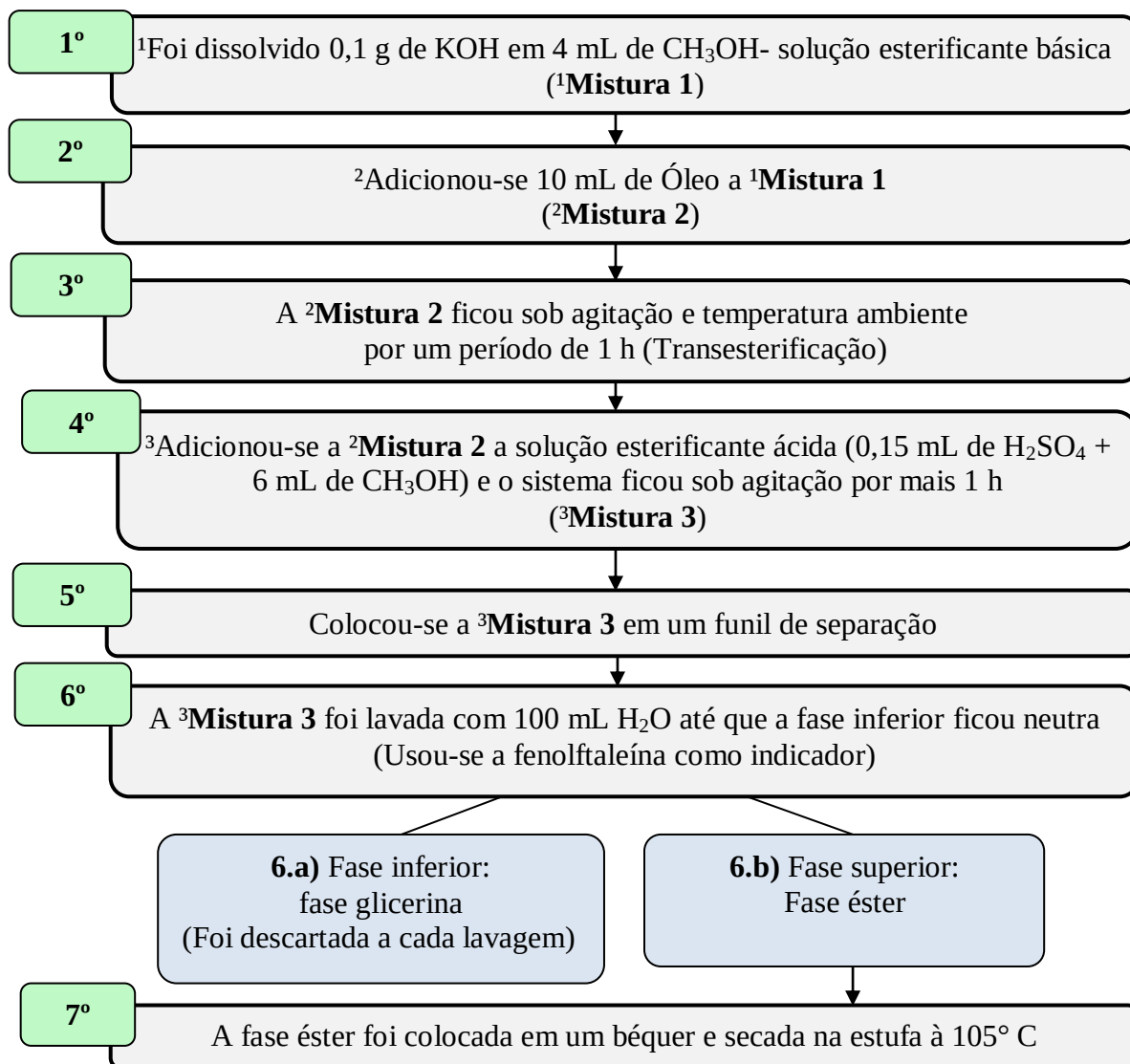


Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.4.3 Transesterificação em dois estágios

A Figura 14 (p. 44) mostra os procedimentos (adaptado de SAMIOS et al., 2009) usados para obtenção do biodiesel por dois estágios.

Figura 14 - Fluxograma da produção do biodiesel por dois estágios



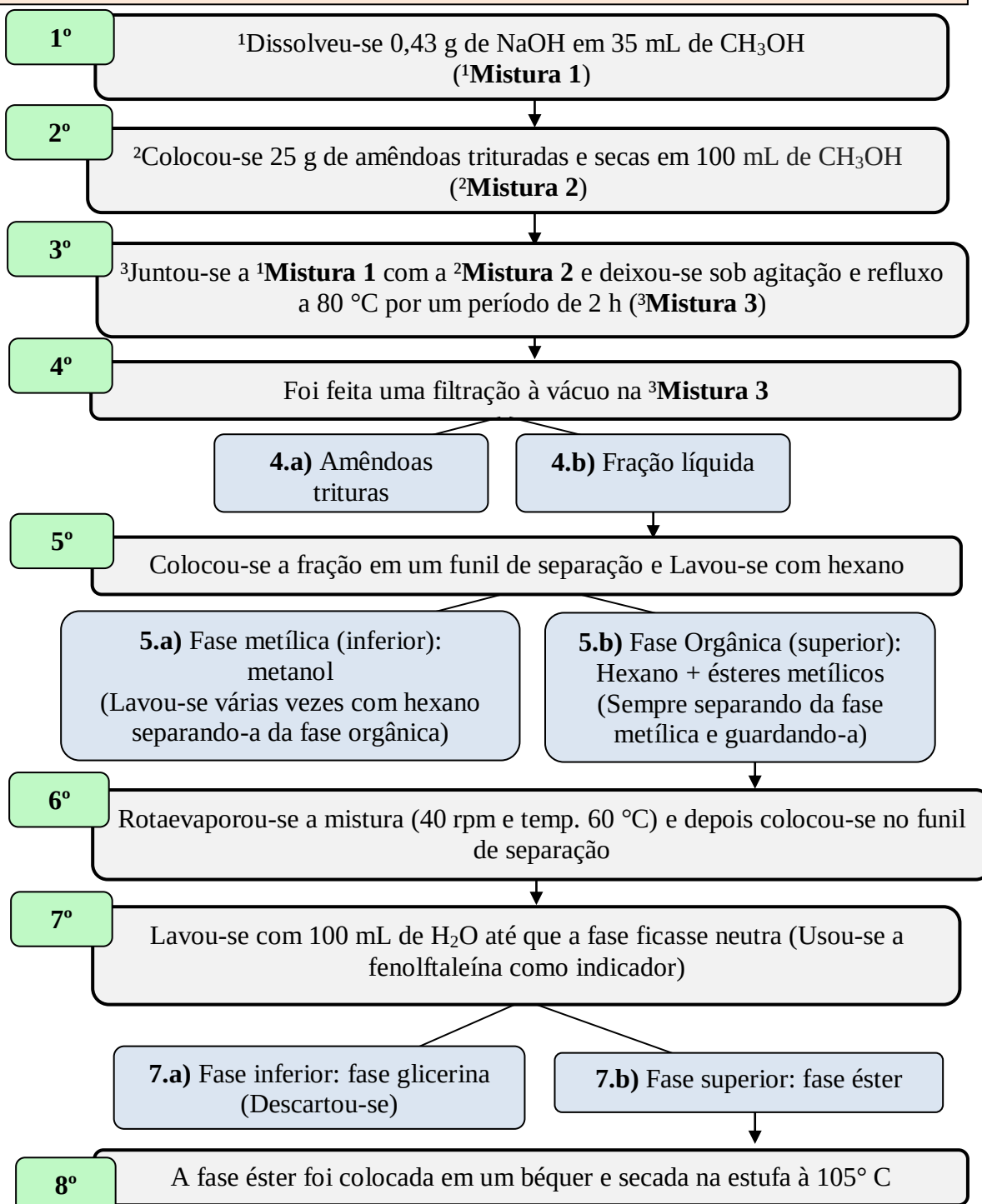
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.2.4.4 Transesterificação *in situ*

A Figura 15 retrata a metodologia (adaptada de GAMA, GIL e LACHTER, 2010) que foi usada na obtenção do biodiesel por Transesterificação *in situ*.

Figura 15 - Fluxograma da produção do biodiesel por transesterificação *in situ*

Condições reacionais: Razão molar Óleo:Álcool = 1:90; Catalisador = 5 % em relação a massa das amêndoas trituradas; Temp. = 80 °C; Tempo = 2 h.

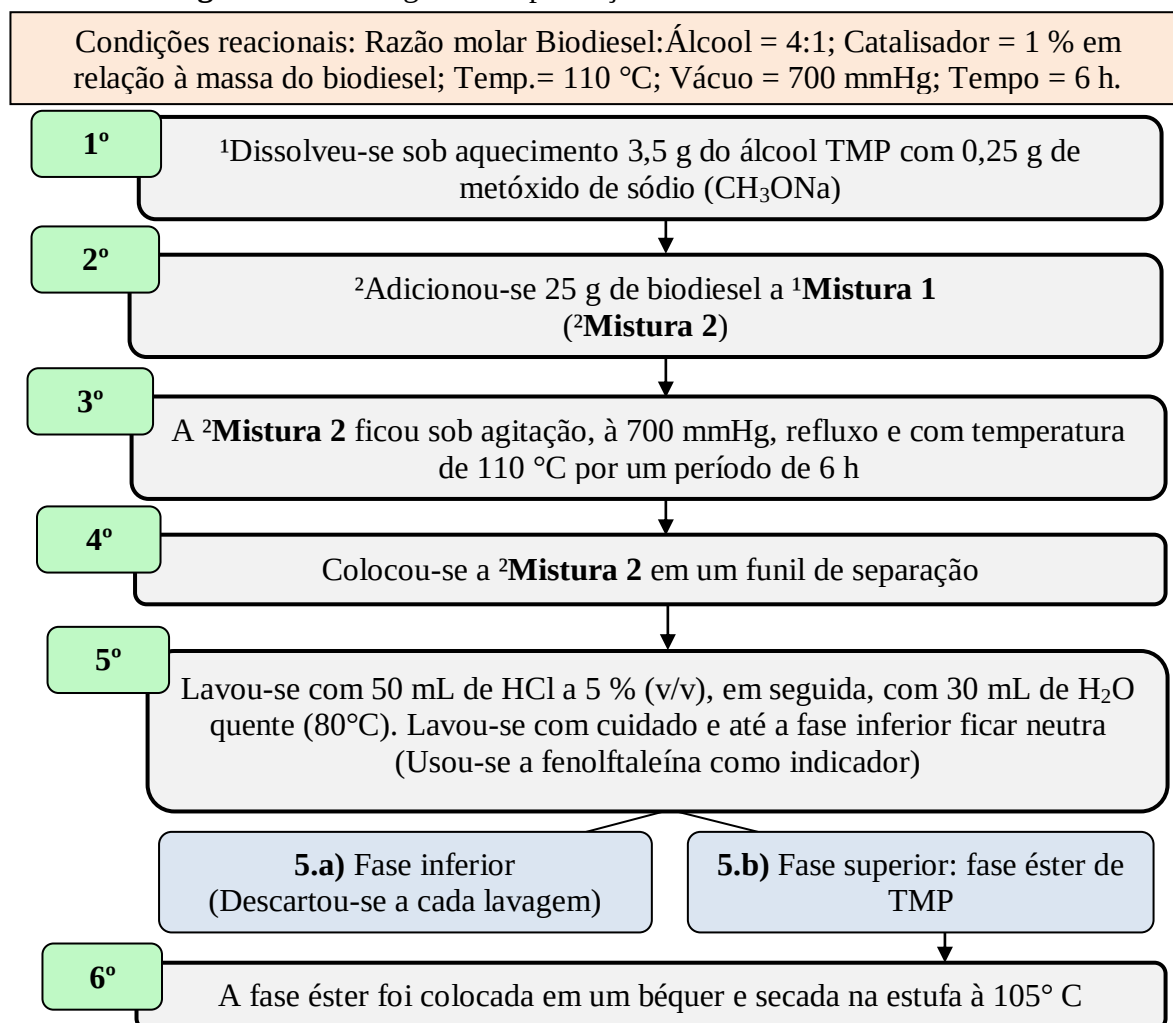


Fonte: Elaborada pela autora (2016).

4.2.5 Obtenção do óleo básico biolubrificante

O óleo básico biolubrificante foi sintetizado a partir do biodiesel *in situ*. As etapas do experimento é mostrada na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma da produção de óleo básico biolubrificante



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A reação de transesterificação para obtenção do óleo básico foi realizada em um sistema adaptado. O sistema foi formado por um rotaevaporador de 1 L da marca *Fisatom*[®], modelo 801, acoplado a uma bomba de vácuo da marca *Tecnal*[®], modelo TE-0581, agitador magnético com temperatura da marca *DiagTech*[®], modelo DT-3120H, termômetro, Balão dosador de 1L com 3 saídas. O meio reacional foi submetido a um aquecimento de 110 °C e com agitação magnética. O sistema usado no processo é ilustrado na Figura 17 (p. 47).

Figura 17 - Sistema montado para obtenção de óleo básico



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

4.2.6 Caracterização Físico-Química do óleo fixo e dos bioprodutos de babaçu

Para a determinação dos parâmetros físico-químicos, que são de suma importância para caracterizar uma determinada amostra (óleo, biodiesel, óleo básico etc.), seguiu-se a metodologia das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e da *American Oil Chemists' Society* (AOCS - 1990 e 1995). Todos os procedimentos são descritos a seguir.

4.2.6.1 Determinação do Índice de Acidez (IA)

Inicialmente preparou-se as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M, fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) a 1 % e éter etílico - álcool etílico 2:1 ($C_2H_5OC_2H_5$ - CH_3CH_2OH) neutra. Em seguida deu-se início aos procedimentos para as titulações (bureta de 25 mL). Pesou-se aproximadamente 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL, depois adicionou-se 25 mL de solução de $C_2H_5OC_2H_5$ - CH_3CH_2OH e duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução de NaOH 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual persistiu por mais de 30 segundos. Todos esses procedimentos foram realizados em triplicata para cada amostra. Foi feito também o branco. Para esse teste usou-se a norma técnica NBR 14448. Para a obtenção do resultado do IA usou-se a Equação 2 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

$$I. A. \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{V_{gasto} \times f_{base} \times 5,61}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: V_{gasto} é o volume em mL de solução de NaOH gasto na titulação ($V_{amostra} - V_{branco}$); f_{base} é o fator de correção da solução de NaOH (0,01 mol/L); 5,61 é um fator de conversão; $m_{amostra}$ é a massa em gramas da amostra usada.

4.2.6.2 Determinação do Índice de Peróxido (IP)

Preparou-se as soluções de ácido acético - clorofórmio 3:2 ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CHCl}_3$), iodeto de potássio (KI) saturada, tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 M e amido 1 %. Pesou-se aproximadamente 5 g da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se em torno de 30 mL da solução $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CHCl}_3$ (3:2) e agitou-se até a dissolução da amostra, em seguida colocou-se aproximadamente 0,5 mL da solução saturada de KI e foi deixado em repouso ao abrigo da luz por exatamente 1 minuto. Depois acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M, com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tivesse quase desaparecido. Logo após, adicionou-se aproximadamente 0,5 mL de solução de amido indicador e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Todos esses procedimentos foram realizados em triplicata para cada amostra. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições e foi titulado. Para determinar essa propriedade usou-se a norma técnica ASTM D1832. O índice de peróxido foi calculado a partir da Equação 3 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1990):

$$I.P. \left(\frac{m_{eq}}{Kg} \right) = \frac{V_{gasto} \times C \times f \times 1000}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde: V_{gasto} é o volume em mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M gasto na titulação da amostra ($V_{amostra} - V_{branco}$); C é a Concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L); f é o fator da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $m_{amostra}$ é a massa em gramas da amostra usada.

4.2.6.3 Determinação do Índice de Saponificação (IS)

Primeiro preparou-se a solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 4 % (m/v) e solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 M. Em seguida deu-se prosseguimento aos experimentos. Em um erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada, foi adicionado aproximadamente 5 g da amostra e 50 mL da solução alcoólica de KOH 4 % m/v. Um

experimento em branco foi preparado e procedido ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Conectou-se a um condensador e deixou ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). Após o resfriamento do frasco, lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectou-se do condensador, adicionou-se aproximadamente 1 mL do indicador fenolftaleína e foi titulado com a solução de HCl 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. Para esse teste usou-se a norma técnica ASTM D94. O índice de saponificação foi calculado usando a Equação 4 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1990):

$$I.S. \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times 28,06 \times f_{HCl}}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: V_{branco} é o volume de HCl gasto na titulação do branco; $V_{amostra}$ é o volume de HCl gasto na titulação da amostra; 28,06 é referente a massa molar do ácido oleico dividida por 10; f_{HCl} é fator de correção da solução de HCl 0,5 M; e $m_{amostra}$ é a massa em gramas da amostra usada.

4.2.6.4 Determinação do Índice de Iodo (I.I)

Primeiramente preparou-se as soluções de KI a 15 %, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M e a de amido 1 %. As amostras (cerca de 0,25 g) analisadas foram colocadas em um erlenmeyer de 500 mL com tampa e submetidas à reação com 10 mL de CHCl_3 e aproximadamente 25 mL de solução de Wij's (iodo e ácido acético) já comercializada preparada. Agitou-se o erlenmeyer cuidadosamente, com movimentos de rotação, assegurando perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 min. Depois adicionou-se cerca de 10 mL da solução de KI a 15 % e aproximadamente 100 mL de água destilada recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Em seguida adicionou-se 1 mL da solução indicadora de amido 1 % e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou-se uma determinação em branco e realizou-se os mesmos procedimentos. Para determinar essa propriedade usou-se a norma técnica ASTM D5768. O cálculo do I.I foi realizado pela Equação 5 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1995):

$$I.I. \left(\frac{gI_2}{100g} \right) = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times C \times 12,69}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde: V_{branco} é o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco; $V_{amostra}$ é o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra; C é a concentração do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 12,69 é a massa atômica do iodo dividida por 10; e $m_{amostra}$ é a massa em gramas da amostra usada.

4.2.6.5 Determinação da Viscosidade e Massa específica

Para obter esses parâmetros, usou-se o *Anton Paar Stabinger Viscometer™*, SVM™ 3000. É um instrumento de alta precisão, desenvolvido em Graz / Áustria, é rápido, compacto, faz boa economia de energia, é versátil em uso e precisa apenas de pequenas quantidades de amostra e solventes. Ele faz medidas da viscosidade e da densidade de óleos e combustíveis de acordo com ASTM D7042. A medição da densidade não tem de ser feita separadamente, uma vez que a célula de medição dessa propriedade é integrada. Após a análise, o viscosímetro calcula automaticamente a viscosidade e a densidade, fornecendo resultados de medição que são equivalentes a ISO 3104 ou ASTM D445. O princípio de medição dele permite determinar a viscosidade em uma gama de temperaturas, com um único sistema. Usando uma seringa de 10 mL, inseriu-se a amostra no equipamento e foi seguindo-se as instruções apresentadas no visor. As temperaturas usadas para cada amostra de biodiesel neste trabalho foi 20 e 40 °C.

4.2.6.6 Determinação da Estabilidade Oxidativa (*Rancimat*)

A avaliação da estabilidade à oxidação foi realizada apenas com os produtos que obtiveram os melhores resultados. Para esse teste, usou-se o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP. O equipamento utilizado nos ensaios foi o *Rancimat*, marca *Metrohm*, modelo 893. No método, aproximadamente 3 g de cada amostra foram pesadas e submetidas a um aquecimento de 110 °C onde o gás oxigênio é injetado nelas por um fluxo de 10 L/h. O teste para cada amostra foi realizado em duplicata. O resultados é dado por uma curva de condutividade elétrica x tempo que é automaticamente plotada com o decorrer da reação e do teste, e o período de indução é determinado em horas.

4.2.6.7 Ponto de Fulgor

A avaliação do ponto de fulgor foi feita com 70 mL da amostra de óleo básico que foi submetido a procedimento descrito pela norma ASTM D93, 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 realizado utilizando o equipamento *iSL* FP93 5G2[®].

4.2.6.8 Ponto de Fluidez

A determinação do ponto de fluidez foi realizada com aproximadamente 50 mL da amostra de óleo básico, a mesma foi submetida aos procedimentos descritos pela norma ASTM D97. Este ensaio foi feito utilizando-se o equipamento *iSL* CPP 5Gs[®].

4.2.7 Análise por métodos espectrométrico e espectroscópico

4.2.7.1 Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (CG/EM)

Para identificar os ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, realizou-se no mesmo uma reação de transesterificação homogênea de catálise básica. Após essa transformação química, obteve-se Biodiesel. A amostra foi analisada em um equipamento de CG/EM de marca *Shimadzu*[®], modelo QP2010 SE, utilizando as seguintes condições: temperatura inicial do injetor 25 °C, a Interface a 230 °C e a fonte de íon a 240°C, coluna DB-1 (30 m x 0,25 mm DI x 0,25mm, DF), fluxo da coluna de 1,7 mL/min, modo Split, , Taxa de aquecimento (0.00 a 106 °C e 0 mim; 2.00 a 200 °C e 3 mim; 45.00 a 290 °C e 10 mim; tempo total 35 mim). Todas as reações de transesterificação foram acompanhadas também por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), usando placas impregnadas com sílica gel. Como fase móvel foi utilizado hexano/acetato de etila (9:1 e 8:2) e a revelação foi realizada com iodo.

4.2.7.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em espectrômetro Bruker[®], modelo DRX-500 operando na frequência de 500 MHz para hidrogênio. Foi utilizado como solvente deuterado o CDCl₃ na dissolução das amostras e seus deslocamentos

químicos (δ) foram expressos em parte por milhão (ppm) e os picos referenciados pelo pico de hidrogênio pertencente à fração residual não-deuterada do clorofórmio deuterado (δ 7,27) para o espectro de hidrogênio. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em aparelhos do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN - UFC).

A partir dos espectros gerados, usou-se a Equação 6 para calcular o grau de conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos (TARIQ et al., 2011).

$$C\% = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{CH_2}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: C = percentagem da conversão de triglicéridos em ésteres metílicos; A_{ME} = valor da área integrada dos Hidrogênios Metilênicos da metoxila dos ésteres; A_{CH_2} = valor da área integrada dos Hidrogênios α -metileno.

4.2.8 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise TG foi realizada com o óleo e com a amostra de biodiesel que apresentou os melhores resultados no grau de conversão, índice de acidez, viscosidade e na estabilidade oxidativa. Utilizou-se o equipamento TA *Instruments*[®], modelo Q50 V20. Foi usado ar sintético e azoto com a taxa de aquecimento constante até 600 °C e a placa de platina como porta de amostra. A análise foi realizada em três taxas diferentes de temperatura (10, 20 e 30 °C). O método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) com aproximação proposta para Doyle, em que a trama do logaritmo neperiano da taxa de aquecimento versus a temperatura de reciprocidade permite a determinação da energia de ativação em diferentes graus de conversão, foi utilizado para determinar o parâmetro termodinâmico da amostra de biodiesel.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BABAÇU

A Tabela 2 mostra o teor médio de óleo extraído (Figura 18) a partir de quantidades diferentes de amêndoas utilizadas nas extrações.

Tabela 2 - Rendimentos obtidos nas extrações de óleo de babaçu

Extração	Massa de amêndoas (g)	Massa de óleo (g) obtido	Rendimento (%)
1 ^a	80,00	38,15	47,09
2 ^a	160,00	62,41	38,05
3 ^a	240,00	99,53	40,62

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 18 - Óleo de babaçu *in natura*



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

O rendimento médio de óleo obtido foi de aproximadamente 42 %, um valor bem expressivo quando comparado a outras oleaginosas (Dendê 18-20 %; Soja 15-17 %; Algodão 13-15 %; Moringa 20-35 %, de acordo com a literatura), indicando que a matéria-prima utilizada apresenta uma boa característica para a realização dos experimentos de transesterificação.

Após extração, o óleo de babaçu *in natura* foi submetido ao processo de degomagem e depois caracterizado físico-quimicamente. A Tabela 3 (p. 55) apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu *in natura*

Propriedades Físico-químicas	Óleo <i>in natura</i>	ANP 09/1999
Índice de Iodo (g I ₂ /100 g)	16,0	10 - 18
Índice de Peróxido (m _{eq} /Kg)	2,30	Máx. 10
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,32	0,5
Índice de saponificação (mg KOH/g)	264	245 -266
Teor de Umidade (%)	0,09	-
Viscosidade cinemática 20 °C (cSt)	45,1	-
Massa Específica 20 °C (Kg/m ³)	914	914 - 917

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Através dos resultados obtidos para os índices de peróxido e iodo, pôde-se notar que o óleo de babaçu *in natura* é estável à oxidação, visto que os valores estão dentro da faixa estabelecida pela ANP (Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999). Realizando um levantamento na literatura, encontrou-se trabalhos em que o óleo babaçu apresentou valores próximos aos obtidos nesta pesquisa, variando de 0,4 a 2,0 mEq/Kg para o índice de peróxido e de 14,0 a 20,65 gI₂/100g para o de iodo (LUZ et al., 2011).

O índice de acidez também se enquadrou dentro dos padrões estabelecidos pela a ANP e os valores encontrados na literatura por Machado, Chaves e Antoniassi (2006), Costa et al. (2015), revelaram uma pequena quantidade de ácidos graxos livres, indicando assim um bom estado de conservação, diferente de outros óleos que apresentam grandes valores para o índice de acidez.

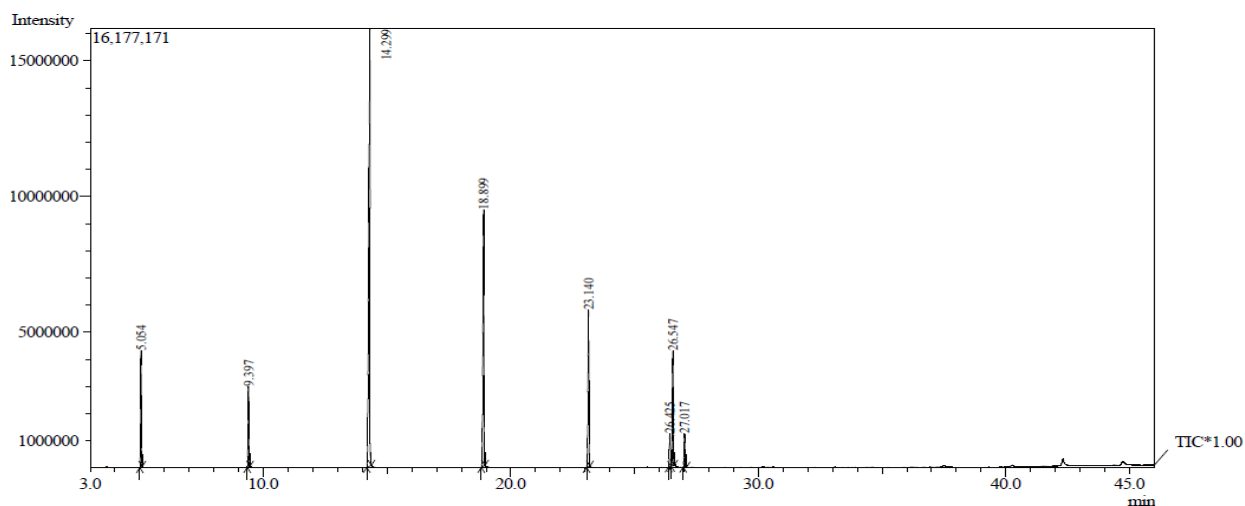
Observando os demais parâmetros (saponificação, viscosidade cinemática e massa específica) notou-se que todos estão de acordo com o encontrado na literatura (LIMA et al, 2007; NASCIMENTO, VASCONCELOS e AZEVEDO, 2009; LUZ et al., 2011; COSTA et al., 2015) e com o estabelecido pela ANP. O teor de umidade apresentou um valor bem baixo, possivelmente devido ao processo de degomagem que foi realizado, o mesmo consiste na remoção dos fosfatídeos através de sua hidratação, aumentando sua densidade e, consequentemente, possibilitando a separação por precipitação, diminuindo impurezas que dificultam a produção do biodiesel.

5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG - EM)

Para determinação da composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, realizou-se uma reação de transesterificação homogênea via catálise básica para obtenção do

biodiesel, que é composto essencialmente por ésteres metílicos dos referidos ácidos. A análise desta amostra foi realizada por CG/EM (Figura 19). A Tabela 4 destaca os principais ácidos graxos identificados no óleo de babaçu.

Figura 19 - Espectro de massa do óleo de babaçu *in natura* transesterificado



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu analisado

Ácidos Graxos	Conteúdo (%) dos saturados	Conteúdo (%) dos insaturados
Octanóico/Caprilíco (C 8:0)	5,85	-
Decanóico/Cáprico (C 10:0)	5,07	-
*Dodecanóico/Láurico (C 12:0)	43,21	-
*Tetradecanóico/Mirístico (C 14:0)	20,76	-
*Hexadecanóico/Palmítico (C 16:0)	11,58	-
Octadecanoico/Esteárico (C 18:0)	2,37	-
*Octadec-9-enóico/Oléico (C 18:1)	-	8,68
9,12-octadecadienoico/Linoléico (C 18:2)	-	2,48
Total	88,84	11,16

*Ácidos graxos majoritários.

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A partir do espectro de massa obtido com a cromatografia gasosa, pôde-se comprovar que o babaçu apresenta em sua composição um elevado teor de ésteres saturados (88,84 %), são eles: Octanóico (C8:0), Decanóico (C10:0), Dodecanóico (C12:0), Tetradecanóico (C14:0), Hexadecanóico (C16:0), Octadecanoico (C18:0).

5.3 BIODIESEL DE BABAÇU

5.3.1 Análise das propriedades físico-químicas dos Biodieseis

As propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos sintetizados por transesterificação convencional (catálise básica e ácida), transesterificação em dois estágios e a *in situ* estão ilustradas na Tabela 5. Todos os parâmetros analisados foram comparados com a legislação brasileira (ANP, 2008).

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos

Propriedades	Biodiesel via transesterificação convencional		Biodiesel via Transesterificação em dois estágios	Biodiesel via transesterificação <i>in situ</i>	ANP Resolução nº 45/14
	Catálise básica	Catálise ácida			
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,03	0,11	0,31	0,01	0,50
Massa específica 20 °C (Kg/m ³)	879	896	918	850	850 - 900
Viscosidade cinemática 40 °C (cSt)	3,26	6,75	21,2	3,04	3,0 - 6,0
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	48,6	48,2	82,1	48,6	Registrar
Índice de Peróxido (m _{eq} /Kg)	1,29	1,31	1,58	0,02	Registrar
Ácidos Graxos Livres (%)	0,04	0,04	0,19	0,02	0,25

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Analisando o índice de acidez dos biodieseis obtidos pelas três técnicas, verifica-se a conformidade de todos com os valores que constam na resolução nº 45/14 da ANP. Os que mais se destacaram por apresentarem valores bem baixo foi o da transesterificação convencional catálise básica e o *in situ*. É importante frisar que a rota escolhida para a reação de transesterificação está diretamente relacionada ao índice de acidez da matéria-prima. Uma alta acidez nos óleos pode afetar a estabilidade térmica do combustível e a possibilidade de uma ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Os índices de iodo, usado para estimar o grau de insaturações e a tendência à oxidação variaram entre 48 - 83 g I₂/100 g, indicando uma boa estabilidade frente à oxidação. Segundo a legislação brasileira, pela resolução ANP nº 42, não existe um limite máximo estabelecido para o índice de iodo, devendo apenas ser registrado seu valor. Por outro lado, a especificação europeia, estabelecida pela norma EN 14214, estabelece um limite máximo de 120 g I₂/100 g amostra. Ambas especificações adotam a norma EN 14111 como procedimento para determinação do índice de iodo.

A viscosidade cinemática (40 °C) também foi avaliada. Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), é um parâmetro relacionado diretamente com o tamanho da cadeia carbônica do biodiesel e com o grau de insaturação, exercendo influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Um valor elevado ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. De acordo com a resolução nº 45/14 da ANP, o valor máximo permitido da viscosidade para biodiesel é de 6,0 mm²/s à 40 °C. Analisando os resultados os biodieseis obtidos por transesterificação em dois estágios e por catálise ácida encontram-se fora dos padrões, sendo que o primeiro apresentou um valor elevado, 21,2 a 40 °C, muito acima do estabelecido. Os demais biodieseis obtiveram valores compatíveis com os normatizados.

A massa específica (densidade) é um parâmetro que está diretamente ligado com a estrutura molecular dos ésteres que compõem o biodiesel. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster maior será sua densidade. No entanto, este valor decrescerá com o número de insaturações presentes na molécula. A determinação desta propriedade é muito relevante para biodieseis, pelo fato dos motores serem projetados para operar com determinados combustíveis, tendo em vista a bomba injetora, que se baseia em volume injetado. Com isto, variações na massa específica levam a variações também na massa de combustível injetado, podendo ocorrer combustão incompleta e consequente emissão de poluente (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Dentre os resultados obtidos, o único biodiesel que não apresentou resultado dentro da faixa estabelecida foi o obtido por transesterificação em dois estágios.

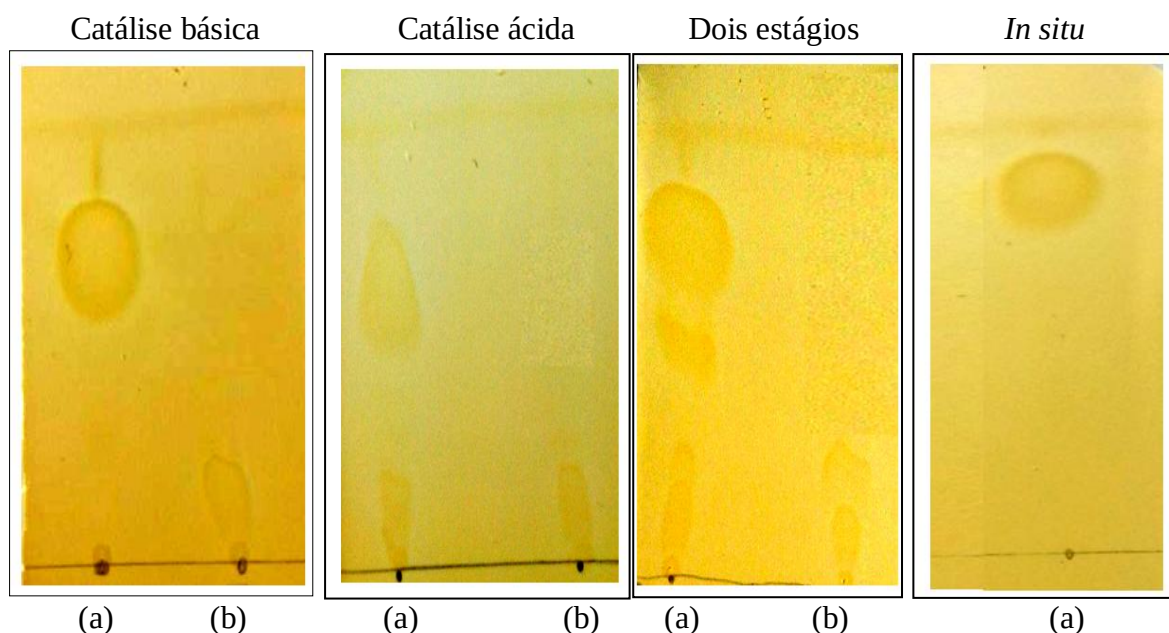
Portanto, dentre os biodieseis produzidos por método *in situ* e por catálise básica convencional foram os que apresentaram melhores resultados, com destaque para o *in situ*. Estes não apresentaram dificuldades na separação de fases e na sua purificação. Vale ressaltar que a transesterificação *in situ* realizada na pesquisa, usou condições bem menos drásticas do

que outras metodologias encontradas na literatura (GAMA, GIL e LACHTER, 2010), como por exemplo o tempo de reação, temperatura, entre outros.

5.3.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A conversão do óleo de babaçu em ésteres metílicos pôde ser acompanhada qualitativamente através da CCD, sendo esta uma técnica muito simples e bastante eficaz na comprovação, durante a reação, da conversão do óleo vegetal. A Figura 20 mostra as placas de CCD com o material de partida (óleo) e os produtos (biodieseis).

Figura 20 - CCD dos Biodieseis (a) obtidos com o Óleo (b)



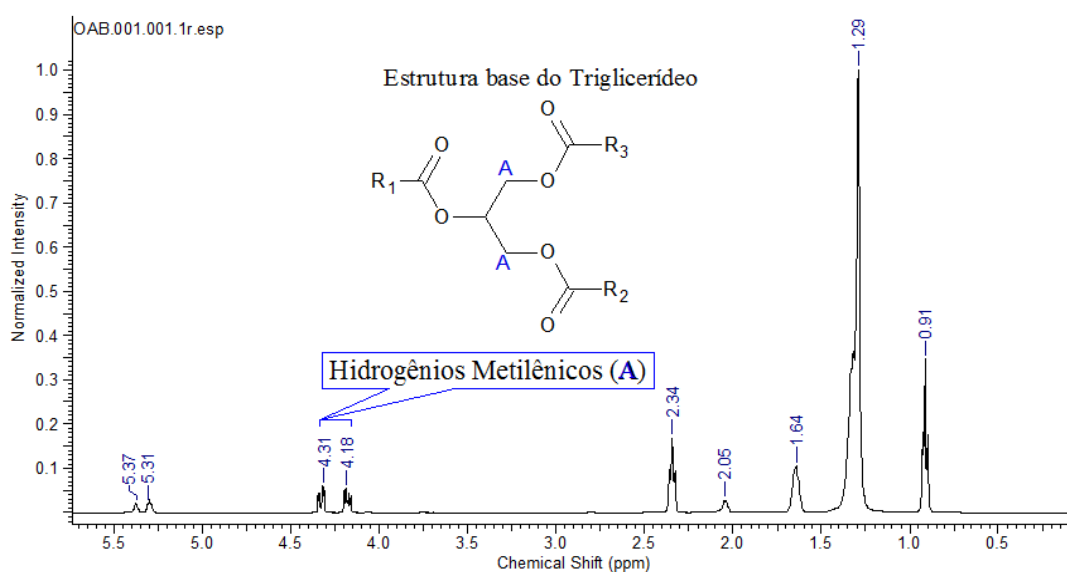
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Analisando as placas de CCD, constatou-se que a conversão em ésteres metílicos que mais se destacaram foram os dos biodieseis produzidos por método *in situ* e por catálise básica convencional. As placas, principalmente a do biodiesel *in situ*, revelou a ausência de manchas no fator de retenção (R_f) onde se localizam sinais de resíduos de óleo e um *spot* mais limpo atribuído a misturas de ésteres metílicos (biodiesel), demonstrando a excelente conversão da reação. Através desta técnica foi possível comprovar qualitativamente o baixo rendimento da catálise ácida e da transesterificação em dois estágios, pois ambos apresentaram um forte rastro na base do *spot* do produto reacional.

5.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

O óleo de babaçu, e seus biodieseis, foram analisados também por RMN ^1H , técnica que pode ser utilizada para quantificar o grau de conversão do óleo em biodiesel. Na Figura 21 está representado o espectro de RMN ^1H do referido óleo estudado.

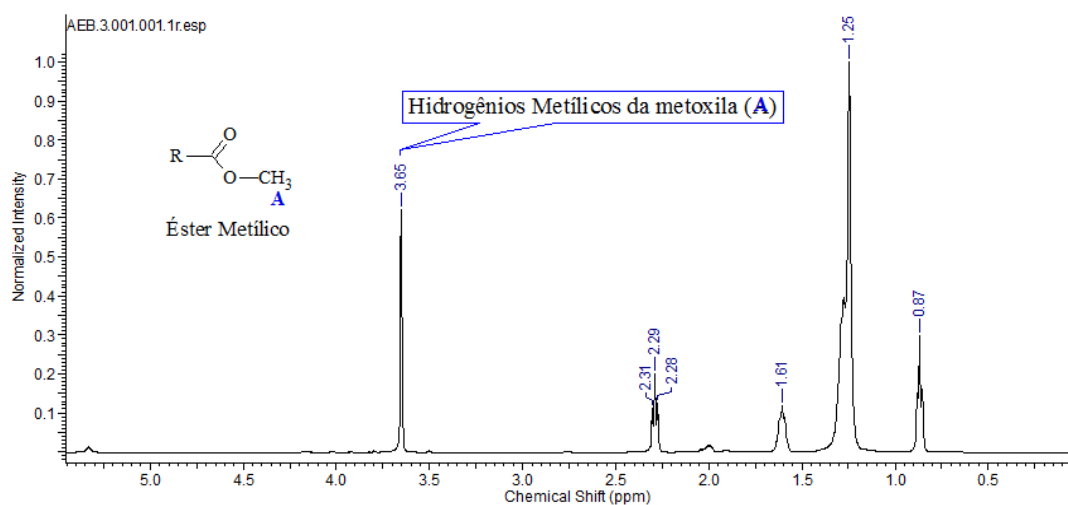
Figura 21 - Espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

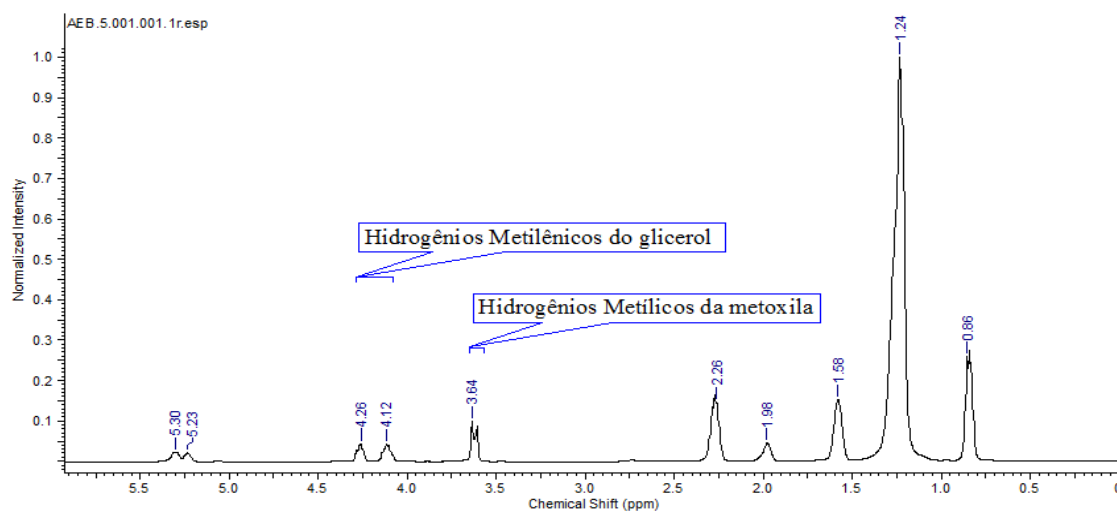
Analizando o espectro de RMN ^1H acima, percebe-se absorções entre δ_{H} 4,0-4,5 ppm, característicos dos hidrogênios metilênicos do glicerol. Este espectro foi utilizado como padrão para comprovação das reações através de comparação com os espectros de RMN ^1H dos biodieseis (Figuras 22 - 25, p. 61 e 62). O grau de conversão do óleo em ésteres metílicos para cada reação foi determinado através da interpretação dos resultados da RMN ^1H e dos cálculos feitos a partir da Equação 6 (p. 52).

Figura 22 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido por catálise básica



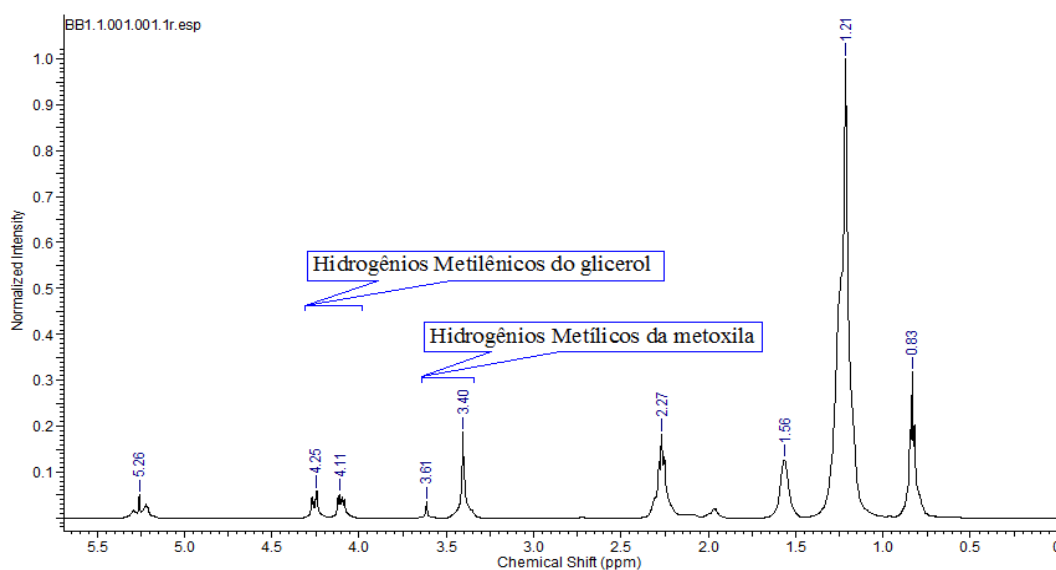
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Figura 23 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido na catálise ácida

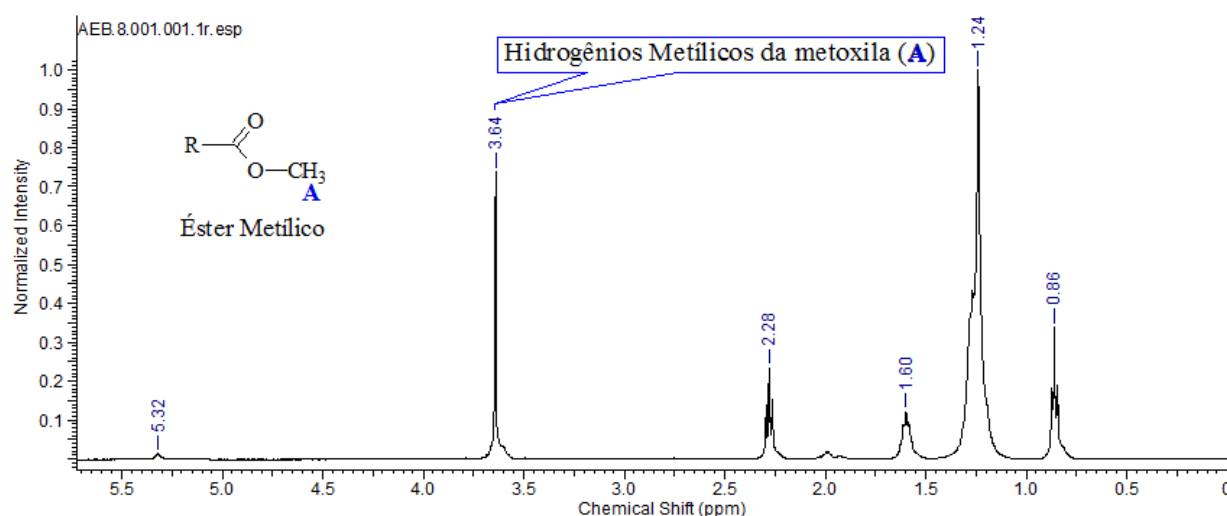


Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Figura 24 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel obtido na transesterificação em dois estágios



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Figura 25 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel *in situ*

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Fazendo uma comparação dos espectros de RMN ^1H do óleo (Figura 21, p. 60) e dos biodieseis sintetizados por catálise básica convencional e por *in situ* (Figuras 22 e 25, respectivamente), notou-se que os espectros dos referidos biodieseis apresentaram o surgimento de um singlete bem intenso na região espectral de δ_{H} 3,65 ppm, (característico de hidrogênios de grupo metoxila) e desaparecimento dos picos entre δ_{H} 4,0 - 4,5 ppm (hidrogênios metilênicos do glicerol), diferenciando-se assim do espectro do óleo. A partir desses resultados e dos cálculos realizados, comprovou-se que houve uma excelente conversão em ambas as reações, de 100 %. Vale ressaltar que os picos entre δ_{H} 4,0 - 4,5 ppm indicam a presença de substâncias (resíduos de óleo) que acabam comprometendo a qualidade do produto, interferindo na sua viscosidade, índice de acidez, etc.

Analizando os espectros de RMN ^1H dos outros biodieseis (catálise ácida e em dois estágios) e efetuando os cálculos a partir da Equação 6 (p. 52), percebeu-se que ambos apresentaram um rendimento de conversão considerado baixo (52 e 61 %, respectivamente), inviabilizando a utilização dos mesmos para a produção do óleo básico biolubrificante. Isso pôde ser comprovado devido aos multipletos que ainda ficaram presentes entre δ_{H} 4,0 - 4,5 ppm, sendo estes representantes dos hidrogênios metilênicos do glicerol.

5.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

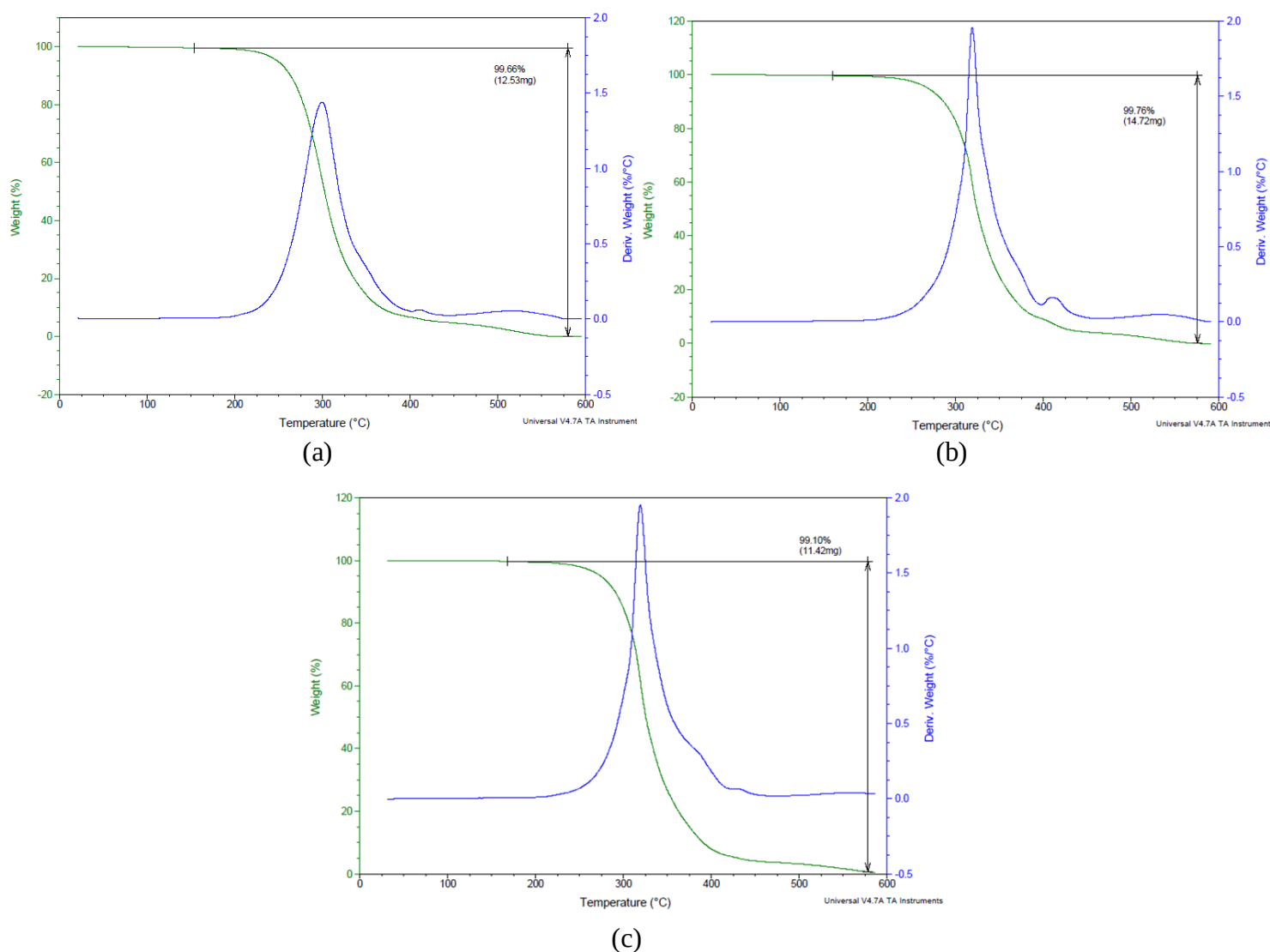
Por ter apresentado um dos melhores resultados de conversão, propriedades físico-químicas e por ter sido obtido por uma técnica eficaz e diferenciada, o biodiesel *in situ* foi selecionado para sintetizar o óleo básico biolubrificante, e juntamente com o óleo de babaçu

foi feito estudos avaliativos da estabilidade térmica do mesmo utilizando Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura. É essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento e este tipo de medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança. E a Termogravimetria Derivada é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais visualmente acessível, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (FERNANDES, 1995).

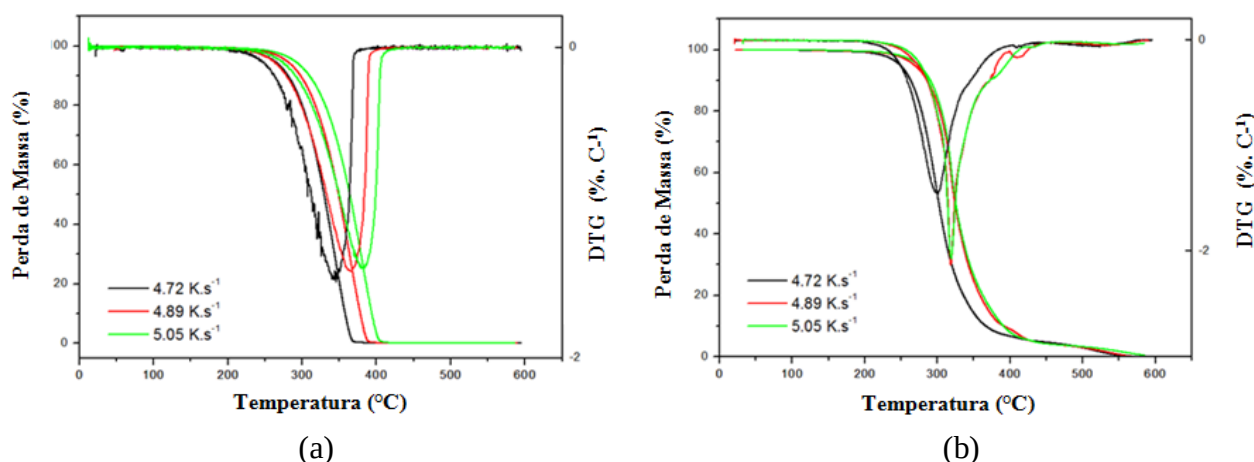
A análise termogravimétrica para o óleo foi realizada em três taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min.) e em atmosfera oxidativa (ar sintético). Os resultados obtidos nesta análise para o óleo (Figura 26, p. 64) mostra uma degradação de massa característica de óleos brutos. Como o primeiro evento térmico ocorreu em temperatura superior a 100°C, pode-se inferir que esta etapa não está associada à perda de água que por ventura estivesse presente na amostra. As etapas podem assim ser associadas à volatilização do óleo e consequente degradação dos triglicerídeos constituintes.

Figura 26 - Curvas TG/DTG do óleo de babaçu em atmosfera oxidativa a 10 °C/min (a), 20 °C/min (b) e 30 °C/min (c)



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

As análises termogravimétricas no biodiesel também foram realizadas em três taxas de aquecimento (10, 20 e 30°C/min.) e em dois ambientes diferentes: inerte (N₂) e oxidativo (ar sintético). Em ambas as curvas termogravimétricas (Figura 27, p. 65) foi observado um evento térmico. Este evento pode está correlacionado com a volatilização e/ou a pirólise dos ésteres metílicos em atmosfera inerte e/ou a combustão na atmosfera oxidante. A temperatura inicial do evento (277,61 °C) na curva em atmosfera inerte foi superior que a observada na atmosfera oxidante (262,37 °C) em todas as velocidades de aquecimento consideradas neste trabalho, mostrando a ação do oxigênio para acelerar a decomposição térmica (JAIN e SHARMA, 2011). Outros dados representativos (temperatura da combustão completa, pico de temperatura e massa degradada) foram compilados na Tabela 6 (p. 65).

Figura 27 - Curvas TG/DTG para o biodiesel *in situ* atmosfera inerte (a) e oxidativa (b)

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Tabela 6 - Dados representativos da curva termogravimétrica da degradação térmica do biodiesel *in situ*

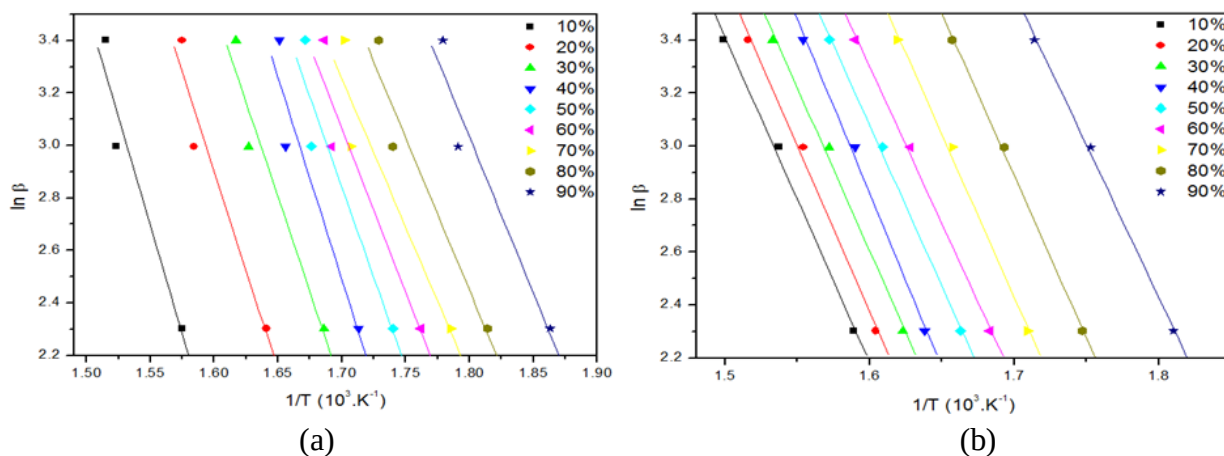
Taxas de aquecimento (°C.min ⁻¹)	T _{inicial} (°C)		T _{pico} (°C)		T _{combustão} (°C)		Massa degradada α (%)	
	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂
10	224,17	245,73	365,12	368,16	299,61	342,23	90,01	99,45
20	254,38	257,30	383,92	387,99	317,34	364,09	91,29	99,47
30	255,02	267,22	387,08	402,86	318,01	382,37	91,81	99,45

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Os dados termogravimétricos foram utilizados para determinar a energia de ativação (E_a) pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) modificado por Doyle, utilizado com êxito em amostras de combustíveis e biocombustíveis (JAIN e SHARMA, 2012; LEIVA, CRNKOVIC, SANTOS, 2006). O referido método não requer o conhecimento do mecanismo cinético e o valor de energia de ativação é obtida através da regressão linear entre os $\ln(\beta)$, onde β é a taxa de aquecimento, e a temperatura recíproca da conversão considerada.

O intervalo isoconversional estudado foi de 10-90% (Figura 28) e os resultados foram compilados na Tabela 7. Os valores médios encontrados para E_a foram 108,04 kJ.mol⁻¹ para atmosfera oxidante e 96,87 kJ.mol⁻¹ para atmosfera inerte. Estes valores são maiores que os relatados para os combustíveis minerais (LEIVA, CRNKOVIC, SANTOS, 2006) e demonstram a boa estabilidade térmica do biodiesel *in situ* de babaçu.

Figura 28 - Regressão linear pelo método FWO do biodiesel *in situ* em atmosfera (a) oxidante e (b) inerte



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Tabela 7 - Coeficiente de correlação (R) e Ea obtida a partir do método de FWO para o biodiesel *in situ* do babaçu

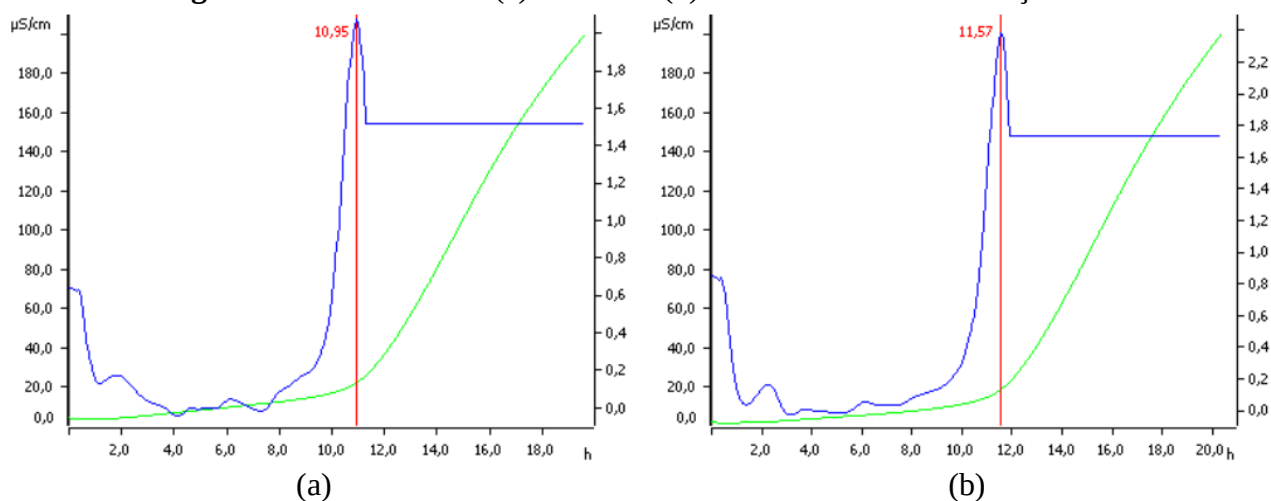
Conversão (%)	Atmosfera Oxidante		Atmosfera Inerte	
	R	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R	Ea (kJ.mol ⁻¹)
10	0,9689	130,64	0,9981	97,05
20	0,9696	119,01	0,9974	99,26
30	0,9717	120,38	0,9973	97,05
40	0,9552	121,78	0,9977	104,01
50	0,9529	108,79	0,9991	95,86
60	0,9548	99,25	0,9989	93,80
70	0,9495	89,62	0,9981	97,04
80	0,9679	91,99	0,9994	96,89
90	0,9712	93,90	0,9991	90,89

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

5.3.5 Estabilidade térmica oxidativa

Dentre os parâmetros físico-químicos que o biodiesel brasileiro deve apresentar, independente da matéria-prima utilizada na sua obtenção, a ANP, na Resolução 42 de 24/11/2004, estabelece a determinação da Estabilidade Oxidativa, tida como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas, segundo metodologia EN 14112, que para o biodiesel B100 deve ser de 6 horas a 110 °C.

Frente a importância de se conhecer a estabilidade oxidativa das amostras do óleo e de biodiesel *in situ* de babaçu, utilizou-se o método *Rancimat* para este fim. A Figura 29 retrata os resultados gerados para cada amostra estudada.

Figura 29 - Rancimat do (a) óleo e do (b) biodiesel *in situ* de babaçu

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que ambas as amostras, tanto do óleo como a do biodiesel *in situ*, apresentaram um tempo de indução acima de 10 horas, indicando uma boa estabilidade oxidativa e estando em conformidade com as normas da ANP.

Assim como nos triglicerídeos, a oxidação também ocorre no biodiesel, pois os óleos vegetais são utilizados como suas matérias-primas e a maioria contém compostos insaturados, os quais estão sujeitos a reações de oxidação que se processam à temperatura ambiente. A baixa proporção desse tipo de ácido graxo (insaturado) na composição química do óleo de babaçu é um dos motivos que lhe confere essa alta estabilidade oxidativa. Dessa forma, o óleo e o biodiesel de babaçu se apresentam como excelentes matérias-primas para geração de biodiesel e do óleo básico biolubrificante, respectivamente.

5.4 ÓLEO BÁSICO OBTIDO DO BIODIESEL *IN SITU* DE BABAÇU

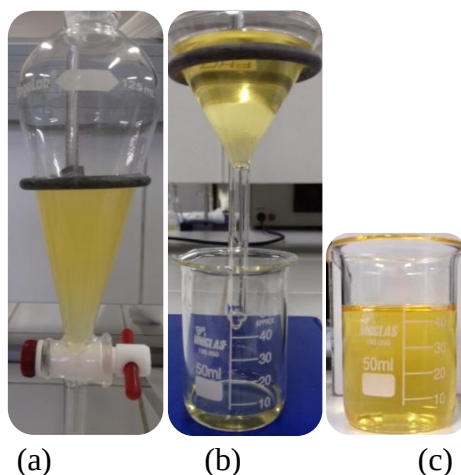
5.4.1 Análise das propriedades físico-químicas do óleo básico

De acordo com a ANP, até o presente momento, não existe uma legislação específica no Brasil para o controle dos óleos básicos obtidos de fontes renováveis (biolubrificantes). Para a realização dos testes físico-químicos deste bioproduto é sugerido que se utilize como referência os métodos relatados no anexo III da Resolução 22/14 para óleos lubrificantes.

Após a lavagem e filtração, o óleo básico (Figura 30) sintetizado a partir do biodiesel *in situ*, foi analisado quanto às suas propriedades físico-químicas. Todos os parâmetros foram comparados com os valores estabelecidos pela ANP, no uso de suas atribuições legais, para os

óleos lubrificantes parafínicos e naftênicos (Tabelas 8 e 9, p. 68). Os resultados dos testes realizados foram registrados na Tabela 10 (p. 69).

Figura 30 - (a) Lavagem da amostra (b) Filtração (c) Óleo básico biolubrificante



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Tabela 8 - Algumas das especificações da ANP para os óleos lubrificantes parafínicos

Propriedades	PSP 09	PTL 25	PNL 30	PNM 55	PN M 80	PTP 85	PNP 95	PBS 30	PBS 33	PCL 45	PCL 60
Viscosidade a 40°C (cSt)	8 a 11	23 a 27	27 a 33	50 a 62	75 a 83	80 a 87	94 a 02	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar
Viscosidade a 100°C (cSt)	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	Ano-tar	28 a 32	30 a 34	41 a 45	57 a 65
Índice de Viscosidade, mín.	90	100	100	95	95	100	95	95	95	75	75
Índice de acidez (mg KOH/g), máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,15
Aparência	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	Lím-pido	-	-
Cor, máx.	1,0	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5	3,5	8,0	6,5	-	-
Ponto de Fluidez (°C), máx.	-9	-6	-6	-3	-3	-3	-3	-3	-3	+6	+9
Ponto de Fulgor (°C), mín.	160	200	200	220	226	240	230	280	280	290	290

Fonte: ANP (1999), portaria 129.

Legendas: PSP 09 - Parafínico Spindle 09; PTL 25 - Parafínico Turbina Leve 25; PNL 30 - Parafínico Neutro Leve 30; PNM 55 - Parafínico Neutro Médio 55; PNM 80 - Parafínico Neutro Médio 80; PTP 85 - Parafínico Turbina Pesado 85; PNP 95 - Parafínico Neutro Pesado 95; PBS 30 - Parafínico Bright Stock 30; PBS 33 - Parafínico Bright Stock 33; PCL 45 - Parafínico Cilindro 45; PCL 60 - Parafínico Cilindro 60.

Tabela 9 - Algumas especificações da ANP para os óleos básicos lubrificantes naftênicos

Propriedades	NH 10	NH 20	NH 140
Viscosidade a 40°C (cSt)	9 a 11	17 a 23	130 a 150
Viscosidade a 100°C (cSt)	Anotar	Anotar	Anotar
Índice de Viscosidade, mín.	Anotar	Anotar	Anotar
Índice de acidez (mg KOH/g), máx.	0,05	0,05	0,05
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido
Cor, máx.	1,0	1,0	2,5
Ponto de Fluidez (°C), máx.	-39	-33	-18
Ponto de Fulgor (°C), mín.	144	158	210

Fonte: ANP (1999).

Legendas: NH 10 - Naftênico Hidrogenado 10; NH 20 - Naftênico Hidrogenado 20; NH 140 - Naftênico Hidrogenado 140.

Tabela 10 - Propriedades Físico-químicas do óleo básico obtido do biodiesel por via *in situ*

Propriedades	Óleo básico do biodiesel <i>in situ</i>
Viscosidade cinemática à 40 °C (cSt)	9,89
Viscosidade cinemática à 100 °C (cSt)	2,66
Índice de Viscosidade	104
Massa específica à 40 °C (g/cm ³)	0,89
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,12
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	17,4
Aparência	Límpido
Cor	1,00
Ponto de Fluidez (°C)	-3,00
Ponto de Fulgor (°C)	197

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Comparando os valores da Tabela 10 com as das Tabelas 8 e 9, pôde-se notar que o óleo básico biolubrificante obtido do biodiesel *in situ* apresentou propriedades físico-químicas similares aos dos óleos básicos lubrificantes parafínicos (Tabela 8). A seguir uma breve descrição das propriedades estudadas e das similaridades observadas:

- A viscosidade cinemática é uma das propriedades físico-químicas de maior importância para um óleo lubrificante, esta refere-se à medida de sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura (ANP, 1999). Para esse estudo, a viscosidade do óleo básico sintetizado foi obtida à 40 °C e 100 °C (de acordo com ANP) para se avaliar a mudança na amostra quando submetida ao aumento de temperatura. Notou-se que o óleo básico reduziu sua viscosidade de 9,89 para 2,66 (cSt) (40 °C e 100 °C, respectivamente), cerca de 73 %. Comparando-se os resultados encontrados com os valores dos óleos básicos Parafínicos e Naftênicos, notou-se que a viscosidade à 40 °C do bioproduto obtido ficou dentro da faixa estabelecida para o PSP 09 e NH 10.
- A massa específica (densidade) relaciona a massa em gramas da amostra avaliada pelo respectivo volume ocupado em centímetros cúbicos. Nota-se que o óleo básico produzido apresenta menor massa específica quando comparado ao óleo vegetal de origem, babaçu (Tabela 3, p. 55). Por apresentar baixa massa específica e uma certa baixa polaridade, o óleo básico é facilmente separado quando misturado em meio aquoso, o que garante menor risco de contaminação em ambientes aquáticos e maior facilidade de remoção, formando uma camada superior ao meio aquoso (HILSDORF et al., 2004).
- Ao observar a Tabela 10, constata-se que o óleo básico obtido do biodiesel *in situ* do babaçu apresentou um baixo índice de acidez, viabilizando dessa forma seu uso como óleo lubrificante. O mesmo enquadrou-se nos valores padrões do PCL 45 e PCL 60. Esta propriedade é muito importante, pois ela pode ser usada na determinação da vida útil restante do óleo lubrificante (RIZVI, 2009) como também utilizada como um guia no controle da degradação, uma vez que o óleo básico no seu uso formam-se compostos ácidos, devido a oxidação do produto.
- A aparência do bioproduto sintetizado foi semelhante aos dos óleos lubrificantes minerais parafínicos (PSP 09, PTL 25, PNL 30, PNM 55, PNM 80, PTP 85, PNP 95, PBS 30, PBS 33) e naftênicos (NH 10, NH 20, NH 140). O mesmo apresentou-se límpido e sem turbidez, com excelente aspecto físico, sem a presença de partículas sólidas dispersas, indicando bom grau de pureza.
- Ao analisar a coloração do bioproduto obtido, notou-se que foi semilar a do PSP 09, NH 10 e NH 20. Apresentar coloração próxima a dos lubrificantes comerciais é um atrativo de mercado, além de permitir distinguir o biolubrificante de outros líquidos comuns como água. Vale ressaltar que a cor é utilizada apenas no controle de produção, não é uma parâmetro de qualidade.

- Outra propriedade estudada do óleo básico foi o ponto de fluidez, que é uma propriedade extremamente importante para avaliar a capacidade que o lubrificante possui de fluir em baixas temperaturas. Os lubrificantes podem ser aplicados nas mais diversas faixas de temperaturas. Em casos como a lubrificação de compressores, máquinas frigoríficas, aeronáutica, automóveis em países frios etc., é necessário um baixo ponto de fluidez. Observando o resultado obtido para o óleo básico estudado, notou-se que o mesmo apresentou um valor muito próximo dos óleos parafínicos PNM 55, PNM 80, PTP 85, PNP 95, PBS 30 e PBS 33.
- O ponto de fulgor é influenciado diretamente pelo número de carbonos contido na estrutura do produto. Quanto maior o número de carbono maior é o ponto de fulgor. É uma propriedade bastante importante para se determinar a capacidade de armazenamento, transporte e manuseio do produto. Geralmente o ponto de fulgor de lubrificantes comerciais tendem 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. Analisando o ponto de fulgor do bioproduto, o resultado mostrou-se condizente com os valores dos óleos básicos parafínicos PTL 25 e PNL 30. O alto valor (197 °C) obtido indica que os ésteres de poliol (óleo básico) tem um elevado potencial para a produção de lubrificantes, apresentando maior eficiência em relação à segurança, transporte, armazenamento e manipulação, o que garante maior faixa de aplicabilidade.

Fazendo uma análise dos resultados obtidos e comparado-os com os valores estabelecidos pela ANP para os óleos básicos parafínicos e naftênicos para lubrificantes, pode-se dizer que o óleo básico sintetizado do biodiesel *in situ* apresenta características marcantes de um óleo lubrificante parafínico, pois a maioria das propriedades físico-químicas estudadas mostraram-se bem próximas.

5.4.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) do óleo básico

Assim como para as reações de transesterificação do óleo, o monitoramento qualitativo da reação de transesterificação do biodiesel *in situ* com o TMP (Figura 31) para produção dos ésteres de poliol (óleo básico) foi realizado através de CCD (Figura 32, p. 72), com o material de partida (biodiesel) e o produto (óleo básico).

Figura 31 - Reação de transesterificação do biodiesel de babaçu em óleo básico

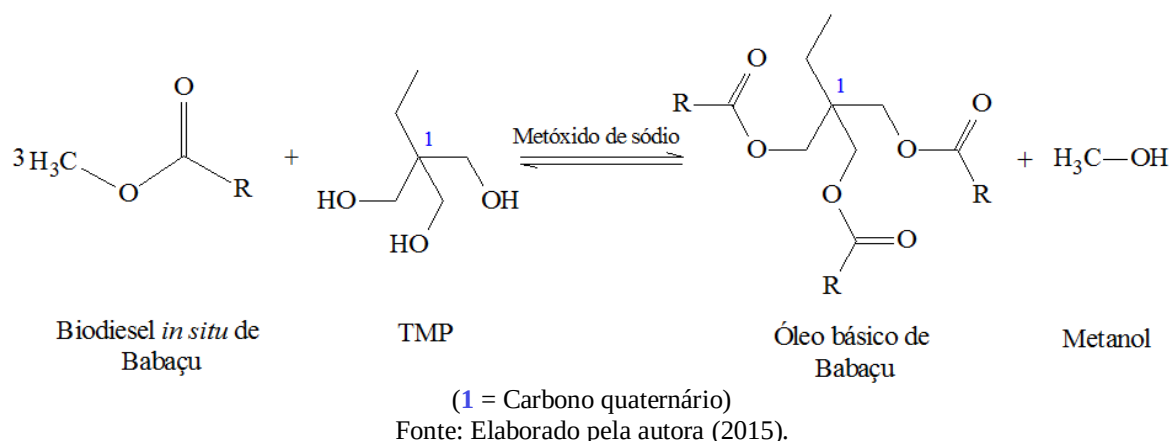
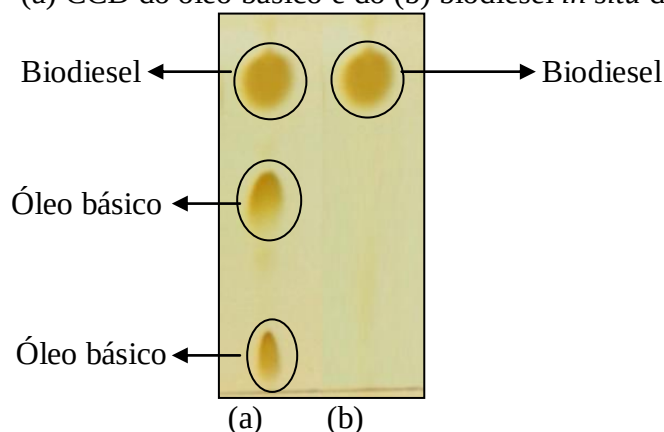


Figura 32 - (a) CCD do óleo básico e do (b) biodiesel *in situ* de babaçu



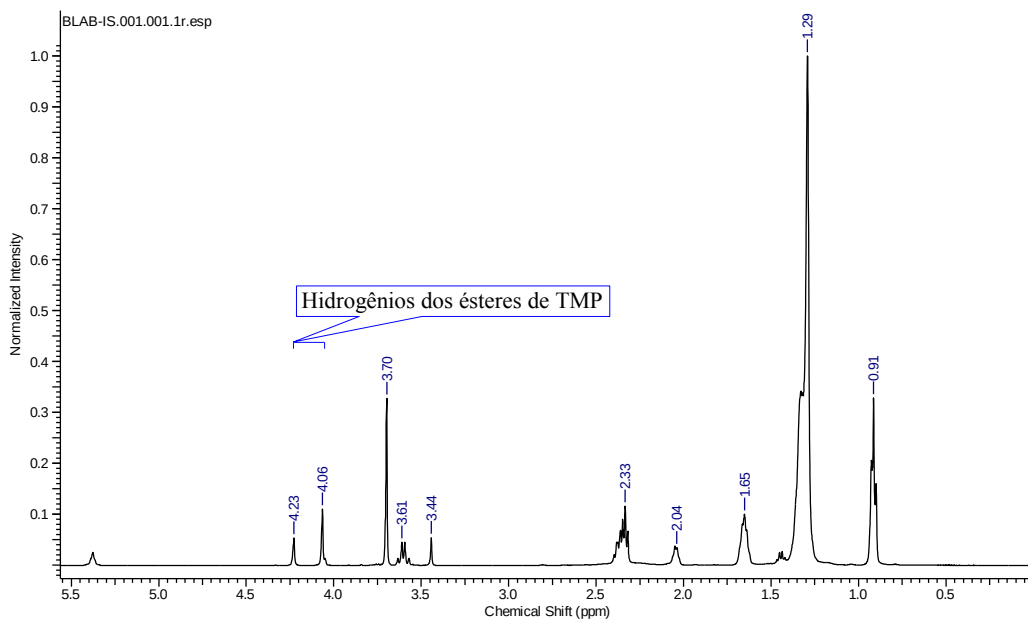
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Analisando a placa de CCD (Figura 32) constatou-se que a conversão em óleo básico foi bom, apesar de não ter ocorrido transformação de 100 % do biodiesel. Isso é notado quando se compara os dois *spots*, pois o que é atribuído a mistura de ésteres de poliálcool (óleo básico) demonstra um mancha com polaridade e altura igual a do biodiesel.

5.4.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) do óleo básico

O óleo básico biolubrificante sintetizado a partir do biodiesel *in situ* de babaçu, também foi caracterizado por análise de seu espectro de RMN ^1H (Figura 33) e comparado com dados da literatura (KAMALAKAR et al., 2013 e PADMAJA et al., 2012).

Figura 33 - Espectro de RMN ^1H do óleo básico obtido do biodiesel *in situ*



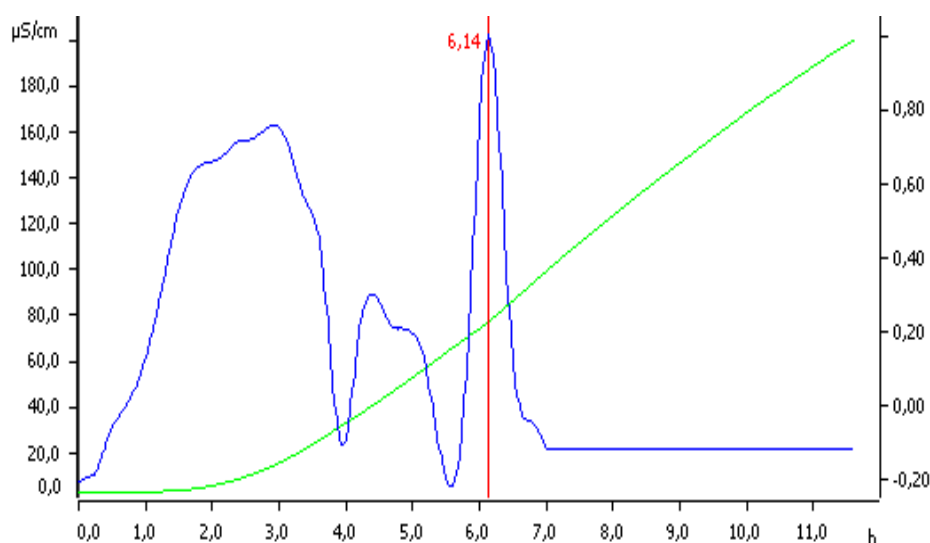
Fonte: Elaborada pela autora (2016).

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que houve uma boa conversão. A presença de sinais entre δH 4,0 e 4,5 ppm são característicos de hidrogênios carbinólicos do éster de poliálcool, confirmando a substituição da hidroxila do poliálcool por cadeias graxas em diferentes graus.

5.4.4 Estabilidade térmica oxidativa do óleo básico

Outro estudo realizado com o óleo básico sintetizado a partir do biodiesel *in situ* de babaçu, foi a avaliação de sua estabilidade oxidativa pelo método *Rancimat* (Figura 34). Saber a estabilidade da amostra frente à oxidação é muito importante para conhecê-la melhor. Esta propriedade é avaliada através da detecção e do monitoramento da condutividade da água após contato com vapores que eluem da amostra aquecida e saturada de oxigênio. Quanto maior a quantidade de voláteis eluídos do meio, maior será a taxa de oxidação. Dessa forma, quando a condutividade da água aumenta drasticamente obtém-se o período de indução, que representa o momento que a amostra foi oxidada alterando assim suas propriedades específicas (KNOTHE, 2005).

Figura 34 - Rancimat do óleo básico biolubrificante obtido do biodiesel *in situ*



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

Analisando o resultado da Figura 34 nota-se que o óleo básico obtido apresentou uma boa estabilidade oxidativa, visto que o tempo de indução da amostra analisada ultrapassou 6 h. Este dado é muito relevante, pois mostra que o produto tem boa resistência aos processos oxidativos, mostrando-se estável à certas condições térmicas. Provavelmente, durante o processo, houve a formação de subprodutos de autooxidação do óleo básico estudado. Isso ocorre devido o mesmo não conter antioxidantes e dispersantes, como os óleos lubrificantes comerciais. Esses aditivos colocados nos lubrificantes melhoram suas propriedades e os protegem, evitando a oxidação e posterior formação de borra no motor.

Nota-se que o óleo básico produzido apresentou um alto valor de condutividade, isso ocorre devido à presença de ácidos graxos livres, não alquilados, os quais podem volatilizar sob o aquecimento a 110 °C e pela ação do borbulhamento de ar (KNOTHE, 2005).

Capítulo 6

Conclusão

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados nesta pesquisa, pode-se dizer que o óleo das amêndoas de coco babaçu é uma ótima opção para a produção de bioprodutos (biodiesel e óleo básico biolubrificante). Isso devido a sua composição de ácidos graxos saturados, baixa acidez, viscosidade e densidade semelhante ao diesel, como também apresenta um bom comportamento frente à oxidação, visto que seu índice de iodo e peróxido não são elevados.

Frente a estas qualidades dessa oleaginosa, foi possível obter biodiesel do seu óleo *in natura* usando a transesterificação convencional (catálise ácida e básica), a transesterificação de processo duplo (ácido-base) e a *in situ* (catálise básica). A maioria dos biodieseis obtidos apresentaram características que se enquadram dentro do intervalo de dados relatados na literatura. Dentre os biodieseis produzidos, o *in situ* mostrou-se como sendo um dos melhores, pois além de apresentar bons parâmetros físico-químicos, obteve a melhor conversão de triacilglicerídeo em ésteres metílicos, além disso, vale ressaltar que para a síntese desse biodiesel não há necessidade de se extrair o óleo, diminuindo assim gastos de reagentes (como por exemplo o hexano) e energia, pois a matéria-prima a ser utilizada é transformada diretamente no produto desejado, tornando-se assim muito viável que as demais.

Após a obtenção do biodiesel *in situ* foi realizada a transesterificação deste com o objetivo de produzir ésteres de cadeia longa que possam servir como base para lubrificantes, utilizando como catalisador o metóxido de sódio e como poliól o trimetilolpropano. O mesmo apresentou bons resultados e realizando-se mais estudos e testes bem específicos, o óleo básico obtido pode ser aplicado no mercado mundial, em sua forma bruta, como biolubrificante, como bio-óleo para síntese de biograxas ou como aditivo para lubrificantes fósseis, pode ser também usado em *blends* ou até mesmo em substituição aos óleo básicos parafínicos, desempenhando dessa maneira um papel relevante na busca por produtos renováveis e menos impactantes para o meio ambiente.

Em virtude de tudo que foi mencionado, pode-se afirmar que os objetivos almejados com esta pesquisa, foram alcançados. Foi possível obter e caracterizar o biodiesel de babaçu (*Atallea speciosa*) produzido por diferentes metodologias de transesterificação e a partir deste, sintetizar óleo básico biolubrificante utilizando um poliácool, propondo assim um novo bioproduto como fonte alternativa de energia; conseguiu-se analisar os principais parâmetros físico-químicos dos bioprodutos; utilizou-se RMN ^1H para verificar o grau de conversão do óleo em ésteres metílicos e realizou-se a análise termogravimétrica do óleo e do biodiesel que se destacou entre os demais.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, P. J. **Princípios e Aplicações da Biorremediação de BTEX**. In: Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas – aspectos técnicos, legais e financeiros. São Paulo, SP: Signus Editora, 2004.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 4ª ed. Champaign, USA, A.O.C.S., [A.O.C.S Official method Cd 3-25], 1990.

_____. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 4ª ed. Champaign, USA, A.O.C.S., [A.O.C.S Official method Cd 1-25], 1995.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Portaria n. 129, de 30 de julho de 1999. Dispõe sobre óleos lubrificantes básicos rerrefinados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2 ago. 1999.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução ANP 7, 19 Mar. 2014. Dispõe sobre Biodiesel. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 mar. 2008.

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis and characterization of ester trimethylolpropane based jatropha curcas oil as biolubricant base stocks. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 2, 2011.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Revista Eng. sanit. ambient.**, v.13, n. 3, p. 255-262, jul/set. 2008.

BATISTA, C. P.; TORRES, O. J. M.; MATIAS, J. E. F.; MOREIRA, A. T. R.; COLMAN, D.; LIMA, J. H. F.; MACRI, M. M.; RAUEN, J. R.; FERREIRA, L. M.; FRAITAS, A. C. T. Efeito do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização do estomago em camundongos: estudo morfológico e tensiométrico. **Revista Acta Cirurgica Brasileira**, São Paulo, SP, v. 21, Supl. 3, p. 26-32, 2006.

BELMIRO, P. N. A. Antioxidantes e radicais livres. **Lubes em Foco**, v. 2, n. 12, p. 22-25, 2009.

BRASIL. **Ministério da Indústria e Comércio - MIC**. Secretaria de Tecnologia Industrial. Mapeamento e levantamento do potencial das ocorrências de babaçuais nos estados do Maranhão, Piauí, Mato Grosso e Goiás. Brasília: MIC, 1982.

_____. **Instrução Normativa n. 49**, de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre o regulamento técnico de Identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados; a amostragem; os procedimentos complementares; e o roteiro de classificação de óleo vegetais refinados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2006.

_____. **Ministério do Desenvolvimento Agrário - MDA**, Ministério do Desenvolvimento Social e Combate a Fome & Ministério do Meio Ambiente. Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu. Brasília: MDA, 2009.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel Production From Oils And Fats With High Free Fatty Acids. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

CARLSSON, A.S. Plant Oils as Feedstock Alternatives to Petroleum – A Short Survey of Potential Oil Crop Platforms. **Biochimie**, v. 91, p. 665-670, jun. 2009.

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. 2ª ed. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasília – DF, Brasil, 2012.

CARRETEIRO, R. P; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

COSTA, C. L.; FRANÇA, E. T. R.; SANTOS, D. S.; COSTA, M. C. P.; BARBOSA, M. C. L.; NASCIMENTO, M. D. S. B. Caracterização físico-química de óleos fixos artesanais do coco babaçu (*orbignya phalerata*) de regiões ecológicas do estado do maranhão, Brasil. **Pesquisa em Foco**, v. 20, n. 1, p. 27-38, 2015.

FECHETE, I., WANG, Y., VÉDRINE, J. C., The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**. v. 189, p. 2-27, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVERIA, V. S. E SCABIO, O. A. BIODIESEL DE SOJA: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Revista Química Nova**, São Paulo/SP, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

FERNANDES, V. J. **Curso de Análise Térmica (TG, DSC, DTA e TMA)**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 1995.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA, L. F. Jr. Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

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 e heterogênea. **Quim. Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

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

HILSDORF, J.W. [et. al.,]. **Química Tecnológica**, São Paulo, 2004.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1618-1623, 2011.

HUTCHINGS, I.M. **Tribology: friction and wear or engineering materials**. Edward Arnold, Great Britain, 1992.

HWANGA, H.; ADHVARYUA, A.; ERHANA, S. Z. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Pennsylvania, v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 4. ed. São Paulo: IMESP, 2005.

JAIN, S., SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v.15, p. 438–48, jan., 2011.

JAIN, S., SHARMA, M. P. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 93, p. 252-257, mar., 2012.

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

KARMAKAR, A., KARMAKAR, S., MURKHEJEE, S. Properties of various plants and animal feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7201-7210, 2010.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process. Technol**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p.669-677, 2007.

KNOTHE, G. Evaluation of ball and disc wear scar data in the HFRR lubricity test. **Lubrication Science**, v. 20, n. 1, p. 35-45, 2008.

LATHI, P. S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p. 207-212, 2007.

LEIVA. C. R. M., CRNKOVIC, P. M., SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis. **Quím. Nova**. v. 29, p. 940-946, jul. 2006.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quím. Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

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

LUZ, D. A.; MACHADO, K. R. G.; PINHEIRO, R. S.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Estudos físico-químicos do óleo de babaçu bruto (*orbignya phalerata mart.*) e de

um subproduto da etapa de degomagem do processo de refino. **Cad. Pesq.**, v. 18, n. 3, p. 19 - 22, 2011.

MACHADO, G. C; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, p. 463-470, 2006.

MAY, P. **Palmeiras em chamas**: transformação agrária e justiça social na zona do babaçu. Tradução de Linda Maria de Pontes Gondim. São Luís: EMAPA/FINEP/Fundação Ford, 1990.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73. 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA, 362/2005. Dispõe sobre **Óleos lubrificantes usados ou contaminados**: Diretrizes para o licenciamento ambiental. Grupo de monitoramento permanente - GMP, manual de orientação, 2005.

MUNIZ, F. H. A vegetação da região de transição entre a Amazônia e o Nordeste, diversidade e estrutura. In: MOURA, E.G. de (Coord.). **Agroambientes de transição entre o tópico úmido e semi-árido do Brasil**: atributos, alterações, uso na produção familiar. São Luís: UEMA, 2004. p. 53-69.

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 microondas. **Ecl. Quím.**, v. 34, n. 4, p. 37 - 48, 2009.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z. e SANTOS, W.L.P. BIODIESEL: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 8, maio, p. 3-8, 2008.

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

PAVLAK, M. C. M. ZUNIGA; A. D.; LIMA; T. L. A.; PINEDO, A. A.; CARREIRO; S. C.; FLEURY; C. S.; SILVA; D. L. Aproveitamento da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya martiana*) para obtenção de etanol. **Revista Evidência - Ciência e Biotecnologia**, Joaçaba, v. 7, n. 1, p. 7-24, jan./jun. 2007.

PETROBRAS. **Lubrificantes: Fundamentos e Aplicações**. [S.L]: Gerencial Industrial, 2005.

RAMOS, L. P., DOMINGOS, A. K., KUCEK, K. T., WILHELM, H. M. Éster metílico: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p. 28-37, 2003.

RESUL, M. F. M. G., GHAZI, T. I. M., IDRIS, A. Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: effects of temperature. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 87-92, 2012.

RIZVI, S.Q.A. **A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection, and design**. ASTM International: West Conshohocken, 2009.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E.; ABDULLAH, B. M. Biolubricant basestocks from chemically modified plant oils: ricinoleic acid based-tetraesters. **Chemistry Central Journal**, v. 7, p. 128, 2013.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. Synthesis of oleic acid based esters as potential basestock for biolubricant production. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, v. 35, p. 115 – 123, 2011.

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

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. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 599–605, abr. 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**, 8a. ed., LTC: São Paulo, 2006.

SRIVASTAVA, A.; SAHAI, P. Vegetable oils as lube basestocks: A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 9, p. 880–891, 2013.

SUBHASREE, B. R.; BASKAR, R.; KEERTHANA, R.L.; SUSAN, R. L.; RAJASEKARAN, P. Evaluation of antioxidant potential in selected green leafy vegetables. **Food Chem.**, v. 115, n. 1, p. 1213–1220, 2009.

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

TAVARES, J. As palmeiras nativas do Brasil e a produção de óleo. **Biodieselbr**, Edição de Fev/Mar 2012.

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

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WAGNER, H., LUTHER, R., MANG, T. Lubricant base fluids on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis**, v. 221, p. 429-442, 2001.