



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**ESTUDO DE ÓLEOS NATIVOS DA AMAZÔNIA (BABAÇU E ANDIROBA):
MODIFICAÇÃO QUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO COMO
BIOLUBRIFICANTE**

GLENE HENRIQUE RODRIGUES CAVALCANTE

**São Luís - MA
MAIO/2016**

GLENE HENRIQUE RODRIGUES CAVALCANTE

**ESTUDO DE ÓLEOS NATIVOS DA AMAZÔNIA (BABAÇU E ANDIROBA):
MODIFICAÇÃO QUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO COMO
BIOLUBRIFICANTE**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís - MA

MAIO/2016

Cavalcante, Glene Henrique Rodrigues.

Estudo de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante / Glene Henrique Rodrigues Cavalcante. _São Luís, 2016.

82f.

Orientador: Prof.Dr.Edmar Pereira Marques.

Co-orientadora: Prof^a.Dr^a.Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, 2016.

1.Adiroba. 2.Babaçu. 3.Epoxidação. 4.Viscosidade e lubrificantes.
I.Título.

CDU 581.6:633.8(812.1)

GLENE HENRIQUE RODRIGUES CAVALCANTE

**ESTUDO DE ÓLEOS NATIVOS DA AMAZÔNIA (BABAÇU E ANDIROBA):
MODIFICAÇÃO QUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO COMO
BIOLUBRIFICANTE**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Banca examinadora

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Orientador- Presidente da banca

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Examinador 2

Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho
Examinador 3

Profa. Dra. Jaciene Jesus Cardoso Rocha
Examinador 4

Prof. Dr. Celio Loureiro Cavalcante Junior
Examinador 5

**São Luís-MA
MAIO/2016**

À Deus

Às minhas mães, Darcy Cavalcante e Judite Rodrigues

Ao meu pai (em memória)

A minha esposa Kiany Sirley e meus filhos: Gabriel Henrique e Bruno Henrique

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois a Ele se deve toda honra e toda glória agora e para sempre;
A minha família especialmente minha esposa Kiany Sirley e meus filhos: Gabriel Henrique e Bruno Henrique;
Meus irmãos Mônica Morgana e Glácio Roberto;
Aos meus orientadores Edmar Pereira Marques e Aldaléa Lopes Brandes Marques;
Aos meus companheiros de trabalho: Conceição de Maria Silva, José Ribamar Sobrinho, Marcelo José Castro, Luciana Sobreira, Raquel, Carol, Marcos, Jaciara, Helmara e Larissa;
Aos meus colegas e companheiros do doutorado Bionorte;
Aos laboratórios LPQA e LAPQAP pelo apoio na realização da parte experimental;
À FAPEMA, pelo apoio e financiamento ao projeto;
Aos professores Cícero Wellington Brito Bezerra, Victor Elias Mouchrek Filho, Cristina Alves Lacerda, Célio Loureiro Cavalcante Junior, Jaciene Jesus Cardoso Rocha pelas contribuições prestadas neste trabalho;
A CAPES e a Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE;
As instituições: UFAM, UFPE, UFRN, UFPB, UNIFACS, UFPA, IFMA, UFBA, UFPI e IBTR pelo apoio prestado na realização dos ensaios interlaboratoriais;
A UFMA, todos os seus professores, técnicos e colaboradores.

RESUMO

Bases naturais, alternativas e de fácil degradabilidade, vêm sendo empregadas em indústrias petroquímicas para formulação de polímeros, tintas, espumas, detergentes e principalmente óleos lubrificantes, devido as suas características viscosas. O grande proveito de matérias-primas renováveis na substituição de produtos fósseis instigou o estudo da viscosidade dos óleos de babaçu (*Orbignya phalerata*) e andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*) após modificações químicas. Para caracterização dos óleos, foi realizado um programa interlaboratório em óleos vegetais. Neste programa, participaram 12 laboratórios de universidades e centros de pesquisa de vários estados do Brasil. Os valores de consenso após tratamento estatístico foram considerados como sendo as características físico-químicas dos óleos de babaçu e andiroba. Os ensaios envolvidos no programa foram: índice de acidez, viscosidade cinemática, índice de saponificação, teor de umidade, índice de iodo, índice de peróxido, estabilidade oxidativa, índice de hidroxila, massa específica e teor de ácidos graxos por cromatografia a gás. Após caracterização, os óleos foram submetidos às modificações químicas (transesterificação etílica alcalina, epoxidação e hidroxilação *in situ*). O óleo de babaçu não apresentou características favoráveis ao uso como biolubrificantes, e mesmo, após as modificações químicas propostas, não se observou mudanças consideráveis em suas propriedades de fluidez. A produção dos polióis de andiroba foi otimizada usando o planejamento fatorial completo do tipo estrela com 18 experimentos, incluindo 2 pontos axiais e 4 replicatas no ponto central. A avaliação foi baseada na redução do grau de insaturação monitorada principalmente pelo aumento da viscosidade cinemática. O estudo do processo de conversão mostrou-se eficaz para síntese de polióis em diferentes faixas de viscosidade, indicando as melhores condições para a obtenção de polióis com características de fluidez compatíveis com os lubrificantes comerciais. Os polióis de andiroba foram comparados a lubrificantes comerciais e óleo base, apresentando resultados compatíveis.

Palavras-Chave: Andiroba, Babaçu, Epoxidação, Viscosidade e Lubrificantes.

ABSTRACT

Natural bases and alternative easy degradability have been employed in the petrochemical industry for polymer formulation, paints, foams, particularly lubricating oils and detergents, due to its viscous characteristics. The great advantage of renewable raw materials to replace fossil products prompted the study of viscosity of babassu oils (*Orbignya phalerata*) and andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) After chemical modifications. For characterization of the oils was conducted an interlaboratory program in vegetable oils. In this program, attended by 12 university laboratories and research centers in several states of Brazil. The consensus values after statistical treatment were considered to be the physical and chemical characteristics of the oils babassu oil and andiroba. The tests involved in the program were: acid number, kinematic viscosity, saponification value, moisture content, iodine index, peroxide index, oxidative stability, hydroxyl number, density and fatty acid content by gas chromatography. After characterization, the oils were subjected to chemical modifications (alkaline ethyl transesterification, epoxidation and hydroxylation in situ). The babassu oil did not show favorable characteristics for use as bio-lubricants, and even after the chemical changes proposed, there was no significant changes in their flow properties. The production of andiroba polyols has been optimized using the full factorial design star with 18 experiments, including two axial points and 4 replicates at the center point. The evaluation was based on the reduction of the degree of unsaturation monitored mainly by the increase in kinematic viscosity. The study of the conversion process was effective for the synthesis of polyols in different viscosity ranges, indicating the best conditions for obtaining polyols having flow characteristics compatible with commercial lubricants. The andiroba polyols were compared to commercial lubricants and base oil, with consistent results.

Keywords: Interaction librarian-user, Libraries, Information systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tubo capilar (cannon-fensk routine) para determinação da viscosidade cinemática em líquidos transparentes ou opacos	25
Figura 2 - Esquema básico de funcionamento do rancimat.....	27
figura 3 - Dispositivo atr (thermo fisher scientific), modelo 0072-300t com elemento de reflexão interna (ire) = cristais de germânio	29
Figura 4 - Diagrama esquemático do dispositivo atr.....	30
Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação etílica por catálise alcalina.....	33
Figura 6 - Representação esquemática da reação do óleo vegetal com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio resultando em um polioli formiato	34
Figura 7 - Estabilidade oxidativa do óleo de andiroba	48
Figura 8 - Estabilidade oxidativa do óleo de babaçu	49
Figura 9 - Cromatografia em camada delgada	51
Figura 10 - Etapas da reação de transesterificação etílica do óleo de andiroba por catálise alcalina	52
Figura 11 - Cromatograma do óleo de andiroba após transesterificação	53
Figura 12 - Cromatograma do óleo de babaçu.....	54
Figura 13 - Curva de viscosidade do óleo de andiroba	54
Figura 14 - Curva de viscosidade do óleo de babaçu.....	56
Figura 15 - Diagrama de pareto com os efeitos estimados	58
Figura 16 - Respostas previstas pelo modelo linear.....	59
Figura 17 - Curvas de contorno e superfícies de respostas para a viscosidade cinemática, em função do ácido acético e peróxido de hidrogênio (a) e peróxido de hidrogênio e tempo de reação (b)	60
Figura 18 - Etapas da produção dos polióis de andiroba, representados pelo linoleato de etila.....	61
Figura 19 - Espectros de infravermelho do óleo de andiroba <i>in natura</i> e modificado	61
Figura 20 - Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba obtidos pelo planejamento fatorial.....	62
Figura 21 – Relação entre transmitância, viscosidade cinemática, índice de iodo e índice de hidroxila	64
Figura 22 - Variação da viscosidade com o aumento da temperatura.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lubrificantes Básicos Comercializados No Brasil	17
Tabela 2 - Classificação De Lubrificantes Industriais Segundo ISO 3448	19
Tabela 3 - Classificação De Lubrificantes Automotivos Segundo SAE.....	20
Tabela 4 - Coleta Mínima De Lubrificantes Automotivos Por Região (2008-2011)	21
Tabela 5 - Coleta Mínima De Lubrificantes Automotivos Por Região (2012-2015).....	21
Tabela 6 - Variáveis utilizadas no planejamento experimental	43
Tabela 7 - Caracterização físico-química do óleo de andiroba <i>in natura</i> e outros óleos vegetais	46
Tabela 8 - Valores De “Z” Para O Óleo De Andiroba	47
Tabela 9 - Valores De “Z” Para O Óleo De Babaçu	47
Tabela 10 - Avaliação Da Estabilidade Dos Óleos De Andiroba E Babaçu	50
Tabela 11 - Planejamento Fatorial Para A Formação Do Poliol	57
Tabela 12 - Efeitos Dos Fatores Na Produção Do Poliol De Andiroba	57
Tabela 13 - Análise de variância do modelo na formação do poliol.....	58
Tabela 14 - Valores experimentais de viscosidade, transmitância, índice de iodo e índice de hidroxila	63
Tabela 15 - Comparação dos polióis com alguns lubrificantes comerciais classificados pela SAE	66
Tabela 16 - Características dos lubrificantes à base de andiroba e dos lubrificantes “base” minerais.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Fator de frequência
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACEA - Association des Constructeurs Européens d'Automobiles)
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOAC - Association of Official Analytical Chemists
AOCS - American Oil Chemists' Society
API – American Petroleum Institute
ASTM - American Society for Testing and Materials
ATR - Attenuated Total Reflectance
CNPE - Conselho Nacional de Política Energética
EP - Erro puro
FA - Falta de ajuste
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
G – Glicerina
GC-FID - Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama
GL - Grau de liberdade
GTA – Grupo Técnico
GTT – Grupo Técnico Temático
HC - Hidrocarboneto
ILSAC - International Lubricants Standardization and Approval Committee
ISO – International Organization for Standardization
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
JASO - Japan Automobile Standard Organization
L - Modelo linear
LD - Limite de detecção
LQ - Limite de quantificação
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
MMA – Ministério do Meio Ambiente
MME – Ministério de Minas e Energia
MQ - Média Quadrática
NMMA - National Marine Manufacturers Association
NR – Não realizado
OLUC – Óleo Lubrificante Usado ou Contaminado
p - Probabilidade de significância do teste t
Q - Modelo quadrático
R – Regressão
R_f - Fator de retenção
r - Resíduos
SAE – Society of Automotive Engineers
VG – Viscosity Grade
SQ - Soma Quadrática
W – Winter (Garantia de viscosidade a baixa temperatura)
T - Temperatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 A Andiroba	14
2.2 O Babaçu	15
2.3 Breve introdução sobre óleos lubrificantes	16
2.4 O descarte de lubrificante no Brasil	20
2.5 Caracterização dos óleos, ésteres e biolubrificantes	22
2.5.1 Índice de Acidez	22
2.5.2 Índice de lodo	22
2.5.3 Índice de saponificação	22
2.5.4 Índice de Peróxido	23
2.5.5 Teor de umidade	23
2.5.6 Viscosidade	24
2.5.6.1 Índice de Viscosidade	25
2.5.7 Estabilidade oxidativa	27
2.5.8 Massa específica	28
2.5.9 Índice de Hidroxila	28
2.5.10 Análises Cromatográficas	28
2.5.11 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	29
2.5.12 Ponto de entupimento de filtro a frio	30
2.6 Programa Interlaboratorial	31
2.7 Produção de biolubrificantes	32
2.7.1 Reações de Transesterificação	32
2.7.2 Reações de Epoxidação e Hidroxilação.....	34
2.8 Quimiometria	35
3. OBJETIVOS	38
3.1 Objetivo geral	38
3.2 Objetivos específicos	38
4. JUSTIFICATIVA	39
5. MATERIAL E MÉTODOS	41
5.1 Pré-tratamento e caracterização dos óleos de andiroba e babaçu	41
5.2 Intelaboratorial	41
5.3 Modificação química do óleo	42
5.3.1 Reação de esterificação do óleo	42
5.3.2 Reação de transesterificação do óleo	42
5.3.3 Reação de hidroxilação <i>in situ</i> dos ésteres etílicos	43
5.3.4 Determinação do Índice de Hidroxila	44
5.3.5 Determinação do Ponto de entupimento de filtro a frio	44
5.3.6 Estudo Viscosimétrico	44

5.3.7	Análise espectroscópica na Região do Infravermelho.....	45
5.3.8	Estudo viscosimétrico dos polióis de andiroba como biolubrificantes.....	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	Óleo de andiroba <i>in natura</i> e modificado.....	45
6.2	Avaliação da estabilidade oxidativa	48
6.3	Esterificação e transesterificação	51
6.4	Avaliação da viscosidade	54
6.5	Planejamento fatorial da hidroxilação <i>in situ</i>	56
6.6	Epoxidação e hidroxilação.....	60
6.7	Espectroscopia no infravermelho	61
6.8	Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba.....	62
7.	CONCLUSÕES.....	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
	ANEXOS	79
	ANEXO A – Valores de “L” e “H” segundo a norma ASTM D2270-10	79
	ANEXO B – Características iniciais do óleo de andiroba segundo fornecedor.....	81
	ANEXO C – Características Iniciais do Óleo De Babaçu segundo fornecedor.....	82

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por lubrificantes menos agressivos ao meio ambiente, principalmente aqueles a base de óleos vegetais, é decorrente da sua excelente propriedade de fricção, proporcionando boa capacidade de lubrificação, baixa volatilidade e fácil miscibilidade com outros fluidos (PATHAK, GUPTA, KUMAR, 2014).

A aplicação dos óleos *in natura* como biolubrificantes é evitada devido ao seu baixo desempenho a baixas temperaturas (PEREZ, 2009) e baixa estabilidade termo-oxidativa, características atribuídas principalmente à estrutura lipídica e ao grau de insaturação dos ácidos graxos. Estas propriedades podem ser melhoradas a partir de modificações químicas, como as reações de esterificação, transesterificação, epoxidação e/ou hidroxilação, as quais adequam os óleos nas condições requeridas para fins lubrificantes.

Os ésteres alquílicos resultantes do processo de transesterificação apresentam propriedades viscosimétricas mais apropriadas que os óleos de origem. Contudo, um elevado grau de insaturação das suas estruturas pode ocasionar polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

Estes ésteres, por sua vez, podem ser convertidos em polióis que conferem aos produtos uma maior estabilidade térmica, devido à inserção de grupamentos hidroxila aos carbonos insaturados (WAGNER; LUTHER; MANG, 2001). A epoxidação das ligações duplas, que antecede a hidroxilação, envolve o emprego de perácidos orgânicos, preparados separadamente ou gerados *in situ* (HOLLEBEN e SCHUCH, 1997), para obtenção do epóxido (anel oxirânico).

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de converter olefinas em epóxidos através da reação de Prilaschajew (HOLLEBEN e SCHUCH, 1997; SWERN, 1949; SWERN, 1947). Particularmente, na hidroxilação *in situ*, o ácido orgânico (geralmente ácido fórmico e ácido acético) inicialmente reage com o peróxido de hidrogênio, formando o perácido. O excesso do ácido, que não participou dessa reação, reage com o epóxido promovendo a ruptura do anel oxirânico através do ataque nucleofílico ao carbono, originando um poliálcool com cadeia carbônica saturada e com maior viscosidade cinemática.

A diversidade das aplicações de óleos vegetais revela a sua importância para a obtenção de novos produtos, além da facilidade de alterações estruturais e do baixo custo.

Segundo Vianni e Braz-filho (1996), os óleos de babaçu são formados principalmente por ácidos graxos saturados e, portanto, são mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa. Os óleos de andiroba são basicamente constituídos por ácidos graxos insaturados com até três insaturações em sua estrutura, sítios passíveis de sofrerem modificações.

O óleo de andiroba tem características peculiares que despertam o interesse de pesquisas em diversas aplicações de forma “*in natura*”, como antialérgico (PENIDO et al.,

2005), inseticida frente ao *Aedes aegypti* (MENDONÇA et al., 2005), repelente (FREIRE; BRITO-FILHA; CARVALHO-ZILSE, 2006), anti-inflamatório (PENIDO et al., 2006), acaricida (FARIAS et al., 2009) e vermícida (FARIAS et al., 2010).

Estudos com modificações químicas do óleo de andiroba são raros, tendo como exemplo as reações de decomposição catalítica (GUERRA et al., 2007) e de transesterificação (TIOSSO et al., 2014), não havendo relatos de testes envolvendo modificação de sua estrutura para fins lubrificantes. Contudo, óleos vegetais modificados quimicamente podem apresentar maior estabilidade oxidativa e compatibilidade aos lubrificantes sintéticos (PATHAK; GUPTA; KUMAR, 2014). Quanto ao óleo de babaçu, o mesmo é formado predominantemente pelo ácido láurico. Estes ácidos possuem cadeias curtas que interagem com mais eficiência e efetividade com o agente transesterificante, facilitando a formação de ésteres (SOUSA et al., 2006). Ainda segundo Sousa et al. (2006), o potencial do babaçu continua inexplorado, mesmo havendo possibilidade de seu aproveitamento econômico para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível.

Neste contexto, o presente trabalho realizou um estudo para modificação química dos óleos vegetais de babaçu e andiroba e demais adequações para atender as suas características existentes aos lubrificantes minerais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Andiroba

A andiroba (*Carapa guianensis*) é classificada como sendo uma árvore de dossel, atingindo até 30 metros de altura, de copa densa, geralmente com sapopemas baixas. É amplamente distribuída em toda Amazônia e ocorre em alta frequência em floresta de terra firme e na várzea. Na várzea, atinge uma altura maior e ocorre em maior densidade. Existem duas espécies de *Carapa* que são diferenciadas através das flores; enquanto as flores de *Carapa guianensis* apresentam suas pétalas, sépalas e estames em múltiplos de 4, as de *Carapa procera* apresenta-se em múltiplos de 5. Também existe uma diferença no formato das folhas, entretanto, as duas espécies são difíceis de distinguir com segurança, sendo que cada espécie mostra variação nestas características (BRASIL, 2005).

O óleo das sementes é um dos produtos medicinais da floresta amazônica com maior valor comercial. Na prática popular é usado para aliviar contusões, edemas, reumatismo, para auxiliar na cicatrização e recuperar a pele. O chá da casca é muito amargo e utilizado na cura da febre. A oleaginosa é bastante utilizada como repelente de insetos e na fabricação de vela, sabão e xampu. A madeira é resistente contra ataque de insetos. A casca, transformada em pó, trata ferimentos, vermes e picada de insetos. Devido a sua importância como fonte de produtos extrativos, seu corte tem sido restringido ou proibido ao longo do tempo (BRASIL, 2005).

A *Carapa guianensis* ocorre amplamente no oeste entre a América Central (até Belize) e o Equador, e no leste entre Cuba até os estados do Amazonas e Maranhão. *Carapa procera* é conhecida nas Guianas e Amazônia Central, e também ocorre na África (BRASIL, 2005). A *Carapa procera* difere de *Carapa guianensis* no formato dos folíolos, que são arredondados com um pequeno apículo no ápice (BRASIL, 2005). Ocorre preferencialmente em regiões de clima tropical úmido, com temperaturas variando entre 17 e 30 °C e umidade relativa, de 70 a 90%, desenvolvendo-se bem em solos argilosos e barrentos com abundante matéria orgânica (REVILLA, 2001).

As sementes, quando secas, apresentam um peso médio de 25 gramas, com umidade em torno de 45% em base úmida, sendo composta por 25% de casca e 75% de massa oleosa. A coleta deve ser feita em árvores selecionadas, isentas de pragas e doenças, vigorosas e dominantes, com copa bem desenvolvida e bom crescimento em altura e diâmetro (SOUSA, 2006).

A germinação inicia-se assim que a semente cai da árvore, com 6-10 dias após a semeadura e se completa de 2 a 3 meses. A técnica de conservação mais indicada para preservar a viabilidade das sementes, até os sete meses, e condiciona-las em sacos plásticos e armazenar em câmara úmida com 14 °C e 80% de umidade relativa ou em

câmara seca com 12 °C e 30% de umidade relativa. O óleo contido nas amêndoas possui coloração amarelo e gosto extremamente amargo (REVILLA, 2001).

Segundo Ferraz, Camargo e Sampaio (2003), as sementes de andiroba contêm aproximadamente 70% de sua massa em óleo com propriedades antissépticas, anti-inflamatórias, cicatrizantes, inseticidas, geração de energia, iluminação, cosméticos entre outros. O óleo pode ser extraído de várias maneiras, destacando-se duas tradicionais: uma artesanal e outra industrial. O método artesanal consiste em cozinhar as sementes e deixá-las em descanso, a sombra por alguns dias. O óleo se desprenderá, a semente se separará da casca, sendo maceradas usando o pilão de mão. Em seguida, o material em forma de torta é colocado ao sol para liberar lentamente o óleo por gotejamento. No método industrial, as sementes são quebradas e colocadas em estufa na temperatura de 60 a 70 °C até atingir 8% de umidade, em seguida são prensadas a 90 °C (FERRAZ; CAMARGO; SAMPAIO, 2003).

2.2 O Babaçu

A árvore de babaçu (*Orbignya phalerata*) é uma palmeira de um único caule, podendo atingir altura de 20 m, com diâmetro de até 41 centímetros. Suas folhas mantêm-se em posição retilínea, pouco se voltando em direção ao solo, os frutos apresentam-se na forma de oblongos-elipsóides lisos, com aproximadamente 11,3 x 6,3 centímetros de diâmetro, sua frutificação ocorre durante todo o ano, no entanto a maior produção acontece normalmente entre os meses de agosto e janeiro (MIRANDA et al., 2001)

A maior ocorrência das palmeiras está na floresta Amazônica, sendo a região Nordeste a detentora da maior produção de amêndoas. Outro destaque está no Estado de Minas Gerais, por ser o único produtor não localizado nas regiões de maior ocorrência (BRASIL, 1984). Outras ocorrências citadas por Frazão (2001) estão situadas no Suriname e na Bolívia. O Maranhão ocupa posição de destaque na cultura de babaçu, pois participa com cerca de 65% da área nacional de ocorrência do babaçu, o que representa 30% da superfície do Estado (FERREIRA, 1999 apud ALBIERO, MACIEL, GAMERO, 2011). A composição física do fruto indica quatro partes aproveitáveis: 11% em epicarpo, 23% em mesocarpo, 59% em endocarpo e 7% em amêndoa (BRASIL, 1984). A amêndoa corresponde de 6 a 8% do peso do coco integral. Considerando todas as partes destaca-se o potencial do babaçu principalmente nas indústrias de cosméticos, obtenção de óleo comestível, margarinas, saboarias, velas, carvão, etanol, ácido acético, metanol, alcatrão, celulose, papel e álcool anidro. Pode-se ainda obter a partir das amêndoas: rações, ácidos graxos e glicerina (SOLER, VITALI, MUTO, 2007).

Segundo Zylbersztajn et al. (2000) o esmagamento do coco babaçu produz dois tipos de óleos: um para fins comestíveis e outro para fins industriais (óleo láurico). A utilização do óleo de babaçu para fins comestíveis tem sofrido declínio constante, em virtude de duas razões: a substituição por óleos mais acessíveis, e a tendência dos consumidores a optarem por óleos e gorduras não saturadas. O óleo para fins industriais é utilizado em larga escala na fabricação de sabão, sabonetes, e cosméticos em geral. Na culinária o uso é muito restrito, uma vez que não concorrem em preço e qualidade nutricional com outros óleos, como o de soja, girassol e amendoim.

O mercado brasileiro formal para o óleo de babaçu comestível é estimado em 5,5 mil toneladas/ano, predominantemente para o mercado nordestino. Além deste, existe um mercado informal caracterizado pelo autoconsumo das famílias de baixa renda localizadas nas regiões de ocorrência da palmeira. O mercado brasileiro de óleo láurico constitui-se atualmente no principal mercado para o óleo de babaçu. As indústrias dos segmentos de higiene, limpeza e cosméticos absorvem 35 mil toneladas anuais de óleo bruto de babaçu, o que somados ao óleo comestível atingem cerca de 41 mil toneladas de óleo de babaçu/ano (ALBIERO; MACIEL; GAMERO, 2011).

2.3 Breve introdução sobre óleos lubrificantes

Os Lubrificantes são substâncias que se interpõem entre superfícies em movimento, formando uma película na superfície de modo a evitar ou minimizar o contato entre as partes e conseqüentemente o desgaste e geração de calor. Os lubrificantes automotivos consistem em uma mistura homogênea de óleos básicos refinados, normalmente derivados de petróleos leves, com aditivos de alto desempenho de modo a melhorar seu rendimento nas diversas condições de uso (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Os primeiros sistemas de lubrificação conhecidos usavam óleos de origem animal e vegetal, sendo substituídos gradualmente pelos óleos minerais em meados do século XIX; e estes vão sendo lentamente substituídos por óleos sintéticos de alto desempenho e melhor biodegradabilidade (SILVA et al., 2011).

Os óleos minerais acabados em sua maioria apresentam uma biodegradabilidade entre 20% e 25%, apresentando um potencial poluidor capaz de tornar impróprio para o consumo um milhão de litros de água potável por litro de óleo mineral despejado indevidamente. Em comparação, estima-se que os óleos vegetais possuem uma biodegradabilidade em torno de 99%, o que justifica o desenvolvimento de pesquisas visando à substituição das fontes minerais em diferentes seguimentos industriais (SILVA et al., 2011).

A grande maioria dos óleos básicos usados como lubrificantes, é proveniente do petróleo, geralmente petróleos leves que após o processo de refino, dão origem aos óleos

minerais formados fundamentalmente por hidrocarbonetos, que podem ser: parafínicos, olefinicos, aromáticos, e naftênicos. Outros óleos lubrificantes bastante conhecidos advêm das bases sintéticas, estes são formulados de modo a resistirem às condições mais severas e adversas possíveis. Segundo Carreteiro e Moura (1998), estas bases são formuladas principalmente usando ésteres de ácidos graxos dibásicos, ésteres de organofosfatos, ésteres de silicatos, silicones, compostos de ésteres de poliglicol e até reaproveitamento de bases minerais usadas, reprocessadas e tratadas quimicamente. Este reaproveitamento segundo Silva et al. (2011), representa de 10% a 50% de todo o lubrificante usado no mercado mundial, e o restante, em um montante de milhões de toneladas, é irreversivelmente liberado no meio ambiente sem controle dos órgãos ambientais e agências reguladoras.

Os óleos lubrificantes, em seu uso normal, tendem a perder as suas características de lubricidade, principalmente por conta da alta temperatura de trabalho, fricção e contaminação por água, combustível e fragmentos metálicos provenientes de desgastes de partes que compõe os motores, gerando os OLUC (óleo lubrificante usado ou contaminado), que são resíduos perigosos, ricos em metais pesados, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas entre outros. Quando considerado próprio para uso, tem como principais funções: a redução dos desgastes entre superfícies, prevenção da corrosão, refrigeração do motor, retirando o calor produzido diante dos contatos com partes móveis, limpeza e preservação e longevidade dos motores.

De acordo com a Portaria Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis, nº 129/99, Regulamento Técnico nº 4/99, os lubrificantes básicos nacionais ou importados comercializados no Brasil são classificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Lubrificantes básicos comercializados no Brasil

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

Fonte: Portaria ANP nº 129/99

A primeira letra referente à abreviação “**P**” ou “**N**” indica se o óleo é Parafínico ou Naftênico, respectivamente. A letra ou letras seguintes resumem os nomes dos óleos e os

números expressam a viscosidade cinemática típica a 40 °C de cada um dos óleos, sendo que para aqueles com viscosidade maior que 215 cSt, ou seja, óleos PBS 30, PBS 33, PCL 45 e PCL 60, são utilizados os valores típicos das viscosidades cinemáticas a 100 °C.

Vale ressaltar que os lubrificantes básicos oriundos de petróleos leves e parafínicos se destacam pela elevada estabilidade em alta temperatura e pressão, ao contrário das bases naftênicas, que apesar de suas características de solvência, possuem baixa estabilidade térmica sendo, portanto, mais indicadas para fins industriais (SINDILUB, 2013).

Nos últimos anos as pesquisas com óleos lubrificantes têm se voltado para a formulação de lubrificantes biodegradáveis com características técnicas superiores aos óleos de origem mineral, que possuem, segundo Pathak, Gupta e Kumar (2014), biodegradabilidade reduzida e altamente comprometedoras. Os óleos vegetais representam uma alternativa promissora devido a sua natureza não tóxica e biodegradável. No entanto, possuem baixa estabilidade termo-oxidativa e quando submetidos a baixas temperaturas apresentam sérios problemas de escoamento aliados a outros processos de degradação (SHARMA et al., 2014; PATHAK; GUPTA; KUMAR, 2014; SILVA et al., 2011)

Sharma et al. (2014) estudaram o óleo de Mahua, fruto de uma árvore da família das saponáceas, nativa da península de Malay, na Índia. O óleo foi inicialmente transesterificado e posteriormente submetido à epoxidação seguidos da abertura dos anéis oxiranos. Após a reação, foram verificadas melhorias, principalmente nas propriedades de fluidez a baixa temperatura e estabilidade oxidativa. Os óleos, na sua forma natural, transesterificada e epoxidada, foram comparados com óleo mineral, e o óleo de Mahua modificado apresentou resultado compatível ao óleo de origem fóssil. De acordo com Grupp (1997), o óleo vegetal de canola destaca-se positivamente na formulação de fluidos hidráulicos biodegradáveis, inclusive sendo usado na Alemanha, devido à reduzida temperatura de trabalho do fluido (abaixo de 60°C).

Segundo Pathak, Gupta e Kumar (2014) os óleos vegetais possuem excelentes propriedades de fricção, pois apresentam boa capacidade de lubrificação, baixa volatilidade, elevado índice de viscosidade, solvência para os aditivos de lubrificante, e fácil miscibilidade com outros fluidos. No entanto, alguns apresentam elevado grau de insaturação, o que provoca baixa estabilidade térmica e oxidativa limitando, dessa forma, seu uso como lubrificante. Em seu mais recente estudo sobre bio-lubrificante, Pathak, Gupta e Kumar (2014) submeteram o óleo da casca de laranja a modificações químicas, usando as reações de epoxidação, seguidas da abertura do anel oxirano. A intenção era melhorar sua estabilidade oxidativa. Após modificações, o óleo recebeu um pacote de aditivos e foi comparado com um lubrificante sintético categoria "SAE 20W-40", apresentando boa compatibilidade. Silva et al. (2011) desenvolveram o biolubrificante base, usando o óleo de mamona que possui, entre outras características, um poder de lubrificação 30% maior que

os demais óleos vegetais. Este óleo foi modificado quimicamente, dando origem a um estólido com propriedades semelhantes aos lubrificantes minerais, cujo processo fora patenteado no ano de 2011, sob o número PI0905200-3A2 (CAVALCANTE et al. 2011)

Em geral, os óleos lubrificantes comerciais são formados por 93% de óleo base de origem mineral ou sintética e 7% de aditivos melhoradores, variando de percentagem a depender da aplicação (ASTM, 2003).

A classificação dos óleos lubrificantes no Brasil obedece os dois sistemas de classificação: as características de viscosidade e as características de desempenho, conforme Tabelas 2 e 3 (ISO, 1992). As características de viscosidade são regidas pela ISO (*International Organization for Standardization*) para lubrificantes industriais e SAE (*Society of Automotive Engineer*) para aplicações automotivas. Ambos usam as medidas de viscosidade como parâmetro determinante na avaliação e classificação dos lubrificantes.

Tabela 2 - Classificação de lubrificantes industriais segundo ISO 3448

GRAU DE VISCOSIDADE ISO	VALOR MÉDIO, mm ² .s ⁻¹ , 40 °C	LIMITES	
		MÍNIMO	MÁXIMO
VG 2	2,2	1,98	2,42
VG 3	3,2	2,88	3,52
VG 4	4,6	4,14	5,06
VG 6	6,8	6,12	7,48
VG 10	10	9	11
VG 15	15	13,5	16,5
VG 22	22	19,8	24,2
VG 32	32	28,8	35,2
VG 46	46	41,4	50,6
VG 68	68	61,2	74,8
VG 100	100	90	110
VG 150	150	135	165
VG 220	220	198	242
VG 320	320	288	352
VG 460	460	414	506
VG 680	680	612	748
VG 1000	1000	900	1100

Fonte: ISO 3448:1992, Anexo A, table 1- ISO viscosity classification.

A SAE também reconhece os óleos lubrificantes multiviscosos, que garantem a fluidez necessária em ambas às faixas de temperatura (alta e baixa), seguindo rigorosamente os limites estabelecidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação de lubrificantes automotivos segundo SAE

GRAU DE VISCOSIDADE SAE	VISCOSIDADE A BAIXA TEMPERATURA, mPa.s, °C	VISCOSIDADE A ALTA TEMPERATURA, mm ² s ⁻¹ , °C
0W	6200 a -35	> 3,8
5W	6600 a -30	> 3,8
10W	7000 a -25	> 4,1
15W	7000 a -20	> 5,6
20W	9500 a -15	> 5,6
8		4 a 6,1
12		5 a 7,1
16		6,1 a 8,2
20	13000 a -10	6,9 a 9,3
30	-	9,3 a 12,5
40	-	12,5 a 16,3
50	-	16,3 a 21,9
60	-	21,9 a 26,1

W = Winter (Inverno) – garantia de escoamento em baixas temperaturas

Fonte: SAE J300 –2015

Quanto aos níveis de desempenho, os óleos lubrificantes para motores, engrenagens, transmissão e câmbios automotivos a serem comercializados no país deverão atender as disposições constantes no Art. 6º da Resolução ANP nº 22 de 11/04/2014, e classificam-se segundo os níveis de desempenho de uma ou mais das seguintes entidades: API (*American Petroleum Institute*), ILSAC (*International Lubricants Standardization and Approval Committee*), ACEA (*Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*), JASO (*Japan Automobile Standard Organization*), NMMA (*National Marine Manufacturers Association*) ou de especificações de fabricantes de veículos ou equipamentos (ANP, 2014).

2.4 O descarte de lubrificante no Brasil

A logística reversa referente aos óleos lubrificantes tem sido realizada no Brasil desde os anos 50 e seu aperfeiçoamento tem se dado com as Resoluções Normativas da ANP, seguindo as Portarias Interministeriais do MMA - Ministério do Meio Ambiente, MME - Ministério de Minas e Energia e com a Resolução Conama Nº 362/2005.

Em 2007, foi publicado a Portaria Interministerial nº 464 de 29/08/2007 / MMA, obrigando os produtores e importadores de óleo acabado a realizar a coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado bem como sua destinação final de forma adequada, no entanto a previsão de coleta obrigatória estabelecia um quantitativo mínimo e não suficientemente adequado ao quantitativo de óleo lubrificante consumido no país, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Coleta mínima de lubrificantes automotivos por região (2008-2011)

ANO	REGIÕES					BRASIL
	NORDESTE	NORTE	CENTRO-OESTE	SUDESTE	SUL	
2008	19%	17%	27%	42%	33%	33,4%
2009	21%	20%	29%	42%	34%	34,2%
2010	23%	23%	31%	42%	35%	35%
2011	25%	24%	31%	42%	35%	35,9%

Fonte: Portaria Interministerial Nº 464/2007

Esta portaria previa a coleta dos lubrificantes usados até o ano de 2011. Neste ano em que o Governo Federal, em atendimento à política nacional de resíduos sólidos, instalou o Comitê Orientador para Implementação de Sistemas de Logística Reversa, que por sua vez, criou o GTA (Grupo Técnico de Gerenciamento), como instância de assessoramento.

Este grupo criou outros subgrupos, que seriam os GTT's (Grupos Técnicos Temáticos), com a finalidade de elaborar propostas de modelagem da Logística Reversa e subsídios para o edital de chamamento para o Acordo Setorial. O grupo criado para gerir a problemática dos lubrificantes (GTT03), foi colocado sob a coordenação do MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, acrescentando as embalagens ao sistema de logística reversa.

Em fevereiro de 2013, o MME em conjunto com o MMA, publicou a PORTARIA INTERMINISTERIAL Nº 59, estendendo o programa de coleta para o ano de 2015 e fixando os valores dos quantitativos mínimos obrigatórios para este novo período, admitindo-se a coleta adicional em qualquer região, de modo a cumprir a meta estabelecida para o país, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Coleta Mínima de lubrificantes automotivos por região (2012-2015)

ANO	REGIÕES					BRASIL
	NORDESTE	NORTE	CENTRO-OESTE	SUDESTE	SUL	
2012	26%	26%	32%	42%	36%	36,9%
2013	28%	28%	33%	42%	36%	37,4%
2014	30%	30%	34%	42%	37%	38,1%
2015	32%	31%	35%	42%	37%	38,5%

Fonte: Portaria Interministerial Nº 59/2012

Segundo a FECOMBUSTÍVEL (Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes), o Brasil atualmente é o quinto mercado mundial de óleo lubrificante. Impulsionado pelo crescimento da economia e do setor automotivo brasileiro, o mercado de lubrificantes realizou a comercialização de 1,60 milhão de metros cúbicos no ano de 2013. Se considerado a logística reversa imposta pelo governo para o mesmo ano (37,4%) verifica-se que aproximadamente um milhão de metros cúbicos de óleo lubrificantes possui destino desconhecido, justificando destarte os principais objetivos deste trabalho.

2.5 Caracterização dos óleos, ésteres e biolubrificantes

2.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é empregado para avaliar principalmente o grau de decomposição do óleo ou gordura e revela o grau de conservação, natureza e qualidade da matéria prima, grau de processamento e condições de conservação (OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2006). A acidez livre de um óleo ou gordura é decorrente principalmente da hidrólise parcial dos glicerídeos. É definido, como a quantidade de hidróxido de sódio ou potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Os ensaios foram realizados usando a metodologia proposta pelo método Cd 3d-63 AOCS, 2013, usando o titulador potenciômetro automatizado.

2.5.2 Índice de Iodo

O índice de iodo é usado como indicador do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras. Sob condições controladas, o iodo pode ser facilmente absorvido nas insaturações, e quanto maior a insaturação maior a capacidade de iodo a ser absorvido. É definido como sendo o número de centigramas de iodo por grama de amostra (por cento em peso de iodo absorvido). Os testes foram realizados usando a Norma ASTM D5768-02, cuja designação é a determinação total do índice de iodo em ácidos graxos em sistemas não conjugados e sem quantidade apreciável de resina (ASTM, 2002).

Os ácidos graxos insaturados reagem em extensões diferentes, àqueles monoinsaturados reagem rapidamente e quantitativamente, ou seja, com a adição de dois átomos de iodo. Igualmente reagem os ácidos graxos com duas ligações duplas não conjugadas. A existência de duas ligações conjugadas implica em uma menor reatividade. Em ácidos graxos com três ligações duplas conjugadas, a ligação intermediária provavelmente estará comprometida, pois dificilmente adiciona halogênio, possivelmente apenas 2/3 da quantidade de halogênio prevista será anexada (COSTA NETO et al., 2000). Segundo Ramos et al. (2011), o alto índice de iodo é uma propriedade indesejável em ésteres de ácidos graxos, pois quanto maior o índice mais susceptível à oxidação.

2.5.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação estabelece o grau de deterioração e a estabilidade dos óleos ou gorduras. Está diretamente associado com os ácidos graxos de baixo peso molecular, pois quanto menor for o peso do ácido graxo, tanto maior será o índice de

saponificação. É usado principalmente para verificação de adulterações por óleos de baixa qualidade; e definido como sendo a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de óleo ou gordura. Segundo Moreto e Fett (1998), quanto mais alto for o índice de saponificação mais adequado estaria o óleo ou gordura para emprego na alimentação, no entanto, segundo o padrão britânico, comentado por Azevedo e Lima (2001), o óleo refinado deve apresentar um índice de saponificação entre 177 a 187 mg KOH.g⁻¹ para ser considerado de boa qualidade.

2.5.4 Índice de Peróxido

É extremamente importante, pois avalia a formação de peróxidos orgânicos originados no início da rancificação dos óleos ou gorduras. Esta rancificação oxidativa ocorre normalmente em óleos com elevado percentual de ácidos graxos insaturados, pois a estrutura dos ácidos graxos saturados não favorece a formação de radicais livres. Entretanto, a presença de duplas ligações na cadeia diminui a energia necessária para ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação, com a formação de peróxidos orgânicos (BOBBIO; BOBBIO, 2003). Esses peróxidos orgânicos assim formados agem sobre o iodeto de potássio liberando o iodo, que será na sequência titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador.

Aos óleos são adicionados solução de ácido acético e clorofórmio sob agitação e em seguida adiciona-se solução de iodeto de potássio seguido de repouso ao abrigo da luz. Posteriormente adiciona-se água e prossegue-se a titulação com tiosulfato de sódio até mudança de coloração. Adiciona-se solução de amido e prossegue-se a titulação até completo desaparecimento da cor (AOCS, 2013).

2.5.5 Teor de umidade

A umidade representa para óleos um dos parâmetros de controle mais importantes, já que é conhecido que a estabilidade sofre grande diminuição com o aumento do teor de água. Dentre os métodos utilizados para medir o teor de água, o mais utilizado é a titulação coulométrica usando Karl Fisher. O método consiste na titulação de uma amostra com o reagente de Karl Fischer, que é uma solução contendo iodo, dióxido de enxofre e uma amina. Com a presença de água, o iodo como o dióxido de enxofre é consumido rapidamente, e proporcionalmente ao teor de água presente na amostra analisada. O ponto final da titulação é detectado eletronicamente (QUEENIE; ANTONOFF; OLIVIERI, 2002).

Nos óleos lubrificantes, a presença de umidade pode provocar corrosão e desgaste prematuro, aumento na carga de detritos resultantes de lubrificação diminuída,

entupimento prematuro dos filtros, além principalmente do crescimento de microrganismos indesejáveis (ASTM, 2007).

2.5.6 Viscosidade

A viscosidade é considerada a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Está diretamente associada à resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento. A norma ASTM D445-12, recomendada por Morales-Medina e Guzmán (2012), dá uma definição para a viscosidade dinâmica ou absoluta de um fluido, como sendo a força tangencial sobre a área unitária de dois planos paralelos, separados por uma distância unitária, e o espaço contendo um líquido, com um dos planos movendo em relação ao outro, com velocidade unitária, no seu próprio plano. Dessa forma quanto maior a viscosidade, mais ordenadamente escoam as moléculas do fluido.

Os óleos geralmente apresentam viscosidade superior à da água, por conta das atrações intermoleculares presente nas grandes cadeias dos ácidos graxos, no entanto as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento das insaturações e, principalmente, com o aumento da temperatura. Este aumento causará maior movimentação térmica das moléculas, além das forças de ligação intermolecular, que promoverá o fluxo entre as ligações com mais facilidade, o que reduzirá a viscosidade.

De acordo com a Norma ASTM D445 de 2012, a viscosidade absoluta pode ser entendida como a relação entre a tensão de corte aplicada e a taxa de cisalhamento de um material; definida como:

A medida da resistência ao fluxo ou deformação, que consiste na capacidade de um material de transferência de impulso, em resposta a forças de cisalhamento externas fixas ou dependentes do tempo (ASTM D445-12, p.03)

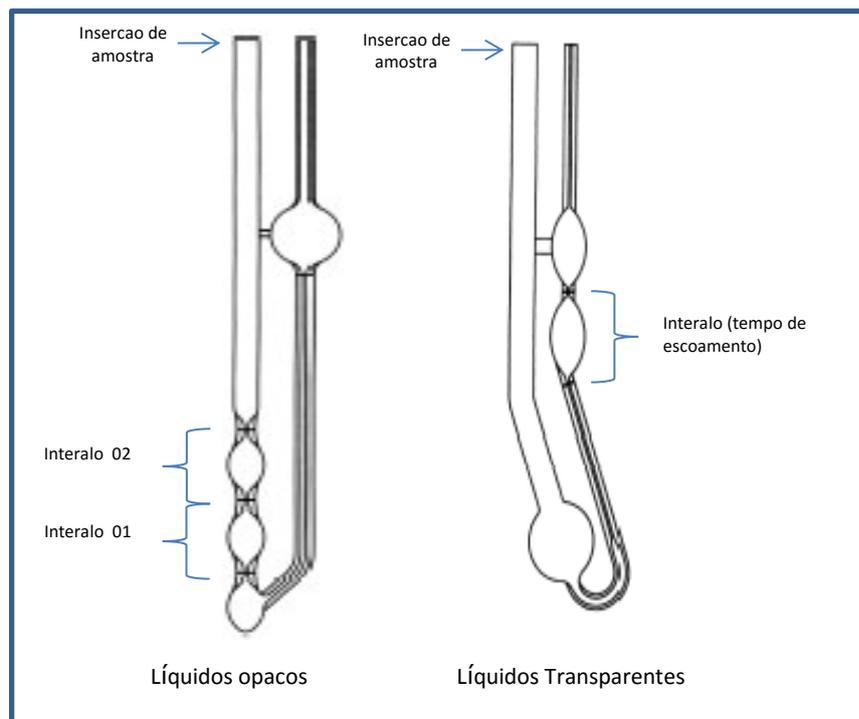
A unidade de medida segundo o SI é “Pa.s”; caso a densidade do ar seja insignificante diante da densidade do líquido a ser medido, o tempo de escoamento vai ser diretamente proporcional à viscosidade cinemática. Dessa forma, a viscosidade cinemática poderá ser considerada como o quociente entre viscosidade absoluta e densidade do líquido.

Conversão de unidades:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \left[\frac{Pa \cdot s}{Kg m^{-3}} \right] \text{ ou } \left[\frac{N \cdot s \cdot m^3}{m^2 \cdot Kg} \right] \text{ ou } \left[\frac{Kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot s \cdot m^3}{m^2 \cdot Kg} \right] \text{ ou } \left[\frac{mm^2}{s} \right] = cSt \text{ (Centistoke)}$$

O instrumento usado para medição da viscosidade cinemática é o tubo capilar CANNON-FENSK, que deve ser imerso em banho termostatzado e sua medida de escoamento deve ser relacionada com o tempo. As especificações e instruções de operação de cada tubo capilar são descritas pela norma ASTM D446-12, onde os capilares diferenciam-se principalmente em geometria, dependendo da faixa de viscosidade a que devem ser empregados e a cor do líquido a ser medido, se claro e transparente ou escuro e opaco. Cada capilar associa-se um valor de constante (k) definida após calibração com materiais de referência certificados, esta constante deverá ser usada como fator multiplicativo do tempo (em segundos) necessário para a amostra escoar na temperatura de teste, entre o intervalo sinalizado nos tubos capilares (Figura 1).

Figura 1 – Tubo Capilar (Cannon-Fensck Routine) Para Determinação Da Viscosidade Cinemática Em Líquidos Transparentes Ou Opacos



Fonte: ASTM, 2012

2.5.6.1 Índice de Viscosidade

Índice de Viscosidade (IV) é um valor empírico que expressa a taxa de variação da viscosidade com o aumento ou diminuição da temperatura. Quanto mais alto o IV de um óleo lubrificante menor é a variação de sua viscosidade ao se variar a temperatura do sistema. De um modo geral, os óleos parafínicos possuem um IV maior que os óleos naftênicos. A expressão do índice de viscosidade é baseada em uma escala empírica, onde dois padrões foram usados na construção do modelo: o óleo cru proveniente do golfo do

México, cujos valores de viscosidade observados são extremamente dependentes da temperatura, com intensa variação. A este óleo atribuiu-se o valor de IV=0 (zero); ao óleo cru da Pensilvânia, cuja viscosidade pouco varia com o aumento ou diminuição da temperatura, foi utilizado o valor de IV=100 (cem). A norma ASTM D2270-10 descreve os procedimentos para cálculo do índice de viscosidade usando as medidas de viscosidade cinemática nas temperaturas de 40 e 100°C, aplicados a produtos com viscosidade cinemática no intervalo de 2 (dois) a 70 (setenta) mm².s⁻¹ (cSt) medidos na temperatura de 100 °C.

Para cálculo do IV, segundo a ASTM, e considerando que a viscosidade cinemática a 100 °C é maior que 70 mm².s⁻¹, faz-se uso das Equações de 1 a 5.

$$L = 0,8353 Y^2 + 14,67Y - 216 \quad (\text{Equação 1})$$

$$H = 0,1684Y^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Caso, a viscosidade cinemática seja menor ou igual a 70 mm²/s os valores de “L” e “H” devem ser extraídos da tabela constante no ANEXO A, conforme norma ASTM D2270-10.

$$IV = \left[\frac{L-U}{L-H} \right] \times 100 \quad (\text{para } L > H) \quad (\text{Equação 3})$$

$$IV = \left[\frac{(\text{antilog } N)^{-1}}{0,00715} + 100, \text{ sendo } N = (\log H - \log U) / \log Y \right] \quad (\text{para } L < H) \quad (\text{Equação 4})$$

sendo que:

$$Y^n = H/U \quad (\text{Equação 5})$$

Y = viscosidade cinemática do óleo a temperatura de 100 °C;

U = viscosidade cinemática do óleo a temperatura de 40 °C.

Segundo Bashford e Mills (1984), a viscosidade do óleo tem grande influencia na capacidade de extração de calor. O abaixamento da viscosidade facilita a dissipação de calor por conta da maior circulação e maior turbulência. Quando a viscosidade diminui a tensão superficial também diminui conseqüentemente a molhabilidade das superfícies em contato também melhora, e, dessa forma, a transferência de calor é mais eficiente (TENSI; STICH, 1993).

A viscosidade dos óleos vegetais em geral é segundo Igwe (2004) influenciada por diversos fatores, que incluem as propriedades químicas, principalmente densidade e insaturação dos óleos, sendo sua viscosidade extremamente afetada pela temperatura.

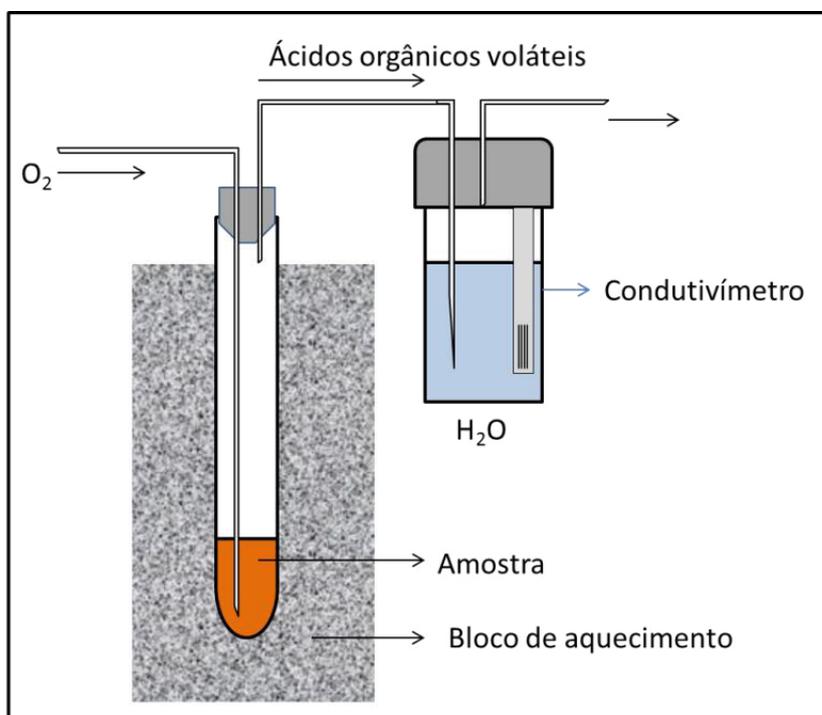
Santos et al. (2004), estudaram os efeitos da temperatura na viscosidade de óleos vegetais de milho, girassol, arroz, soja, oliva e colza e concluíram que os mesmos não

sofreram degradação na temperatura de estudo entre 10 a 80 °C, e apresentaram comportamento similar durante o aquecimento e resfriamento.

2.5.7 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um parâmetro normalmente usado para avaliação da qualidade de produtos, principalmente o grau de oxidação devido às condições iniciais da matéria-prima, adulterações, contaminações, manuseio, processamento e estocagem. Ocorre inicialmente pela reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados, podendo ser acelerada pela presença de íons metálicos, luz e oxigenados. O estudo da estabilidade oxidativa em óleos vegetais é realizado principalmente pela avaliação da acidez e do índice de peróxido. No entanto, quando avaliados nas condições normais de armazenamento, os processos oxidativos ocorrem de forma lenta, e desta forma consomem grandes quantidades de reagentes durante a avaliação em longo intervalo de tempo. Para garantir uma melhor eficiência na avaliação da estabilidade oxidativa, procede-se ao ensaio acelerado usando a técnica do Rancimat. A (EN, 2003) Figura 2 apresenta o esquema básico de funcionamento do Rancimat.

Figura 2 - Esquema básico de funcionamento do Rancimat



Fonte: EN, 2003

A amostra de óleo é mantida no reator em uma temperatura fixa de 110 °C (bloco de aquecimento) e fluxo de oxigênio de 10 L.h⁻¹. Durante a execução do ensaio, são formados os primeiros produtos da oxidação, que são carregados para uma célula de

medição de condutividade contendo água deionizada; a condutividade elétrica da água deverá sofrer alterações e será monitorada continuamente. A continuação do processo oxidativo prevê a formação de compostos voláteis e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, a mudança brusca na condutividade limitada a 300 μS deverá ser integrada, apontando o período de indução da amostra (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

2.5.8 *Massa específica*

A massa específica de uma substância é definida como sendo o grau de concentração de massa em determinado volume e sua unidade de acordo com o SI (Sistema Internacional de Unidades) é " Kg.m^{-3} ". Quando expressa como densidade relativa, expressa a relação entre a densidade da substância em causa e a massa volúmica da água, sendo sua grandeza adimensional (ASTM D445, 2012). A densidade de óleos e gorduras no estado líquido varia inversamente com a temperatura ou com o peso molecular médio dos ácidos graxos e diretamente com o grau de insaturação.

2.5.9 Índice de Hidroxila

O índice de hidroxila é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente de hidroxilas contidas em 1 grama de amostra. O grupo hidroxila é esterificado pela reação com anídrico acético em meio de piridina a aproximadamente 120 $^{\circ}\text{C}$. O excesso de anidrido é hidrolisado com água e o ácido ftálico formado é posteriormente titulado com solução de álcali padrão. A hidroxila presente na amostra é calculada a partir da diferença entre a titulação do branco e a amostra (DENG; HAO, 2001; ASTM, 2011 e MONTORO et al., 2011).

2.5.10 Análises Cromatográficas

A técnica de Cromatografia a Gás (CG) consiste na separação de misturas de substâncias voláteis. No início, a amostra é vaporizada e levada por um gás de arraste para um capilar contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), que deverá promover a separação dos componentes da mistura. Após separação, as substâncias dissolvidas no gás de arraste, passam por um detector que irá gerar um sinal elétrico com amplitude proporcional a quantidade de material eluido. Dentre os detectores usados na cromatografia gasosa, destaca-se o FID (*Flame Ionization Detector*), que pirolisa os compostos na temperatura de chama de ar e hidrogênio, produzindo íons e elétrons que deverão conduzir com pequeno potencial gerado na ponta do queimador através da chama (MENDHAM et al., 2011).

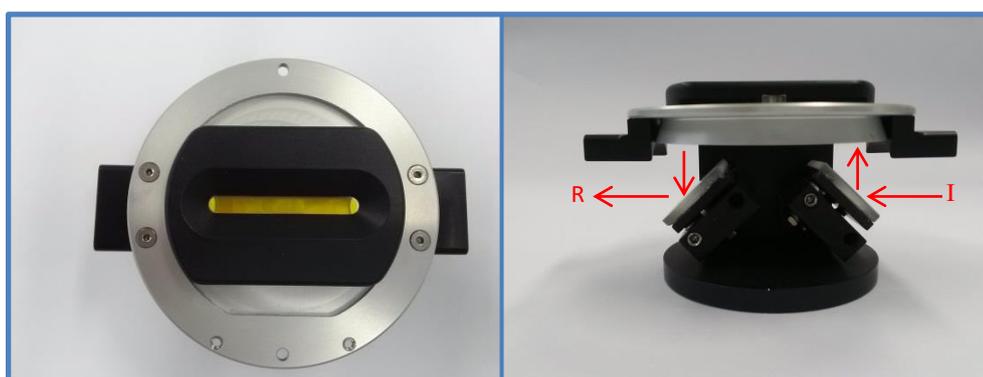
A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) é uma técnica qualitativa razoavelmente simples, rápida e de baixo custo (CARDOSO et al., 2001). É caracterizada pela separação de substâncias através das suas diferentes velocidades de migração em razão da afinidade relativa com solventes, fixando-se numa fase sólida (XAVIER et al., 2007).

2.5.11 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de infravermelho permite a análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos, com revelação dos modos característicos de vibração de cada grupo funcional. Os grupos são revelados em bandas com frequências específicas, influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos) e com intensidades proporcionais às concentrações. Dessa forma atua como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente (SKOOG et al., 2014)

A técnica de FTIR usando o acessório de Refletância Total Atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflection*, ATR (Figura 3) é caracterizada basicamente pelo uso de uma espectroscopia de reflexão interna na qual a amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interna de alto índice de refração. Nesta, a radiação atravessará o elemento de reflexão e finalmente será refletida e direcionada para um detector conveniente (HIND; BHARGAVA; MCKINNON, 2001).

Figura 3 - Dispositivo ATR (Thermo Fisher Scientific), Modelo 0072-300T com elemento de Reflexão Interna (IRE) = Cristais De Germânio

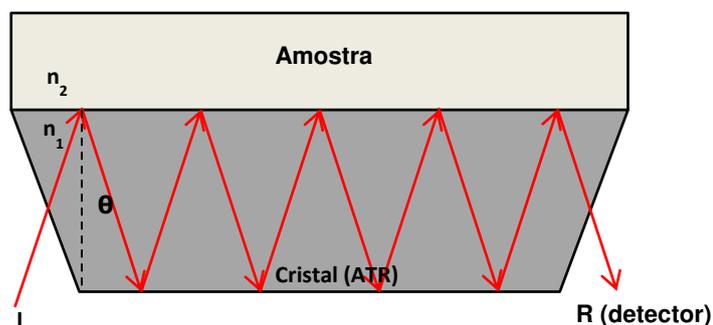


Fonte: do autor

Segundo Hind, Bhargava e Mckinnon (2001) a profundidade de penetração do feixe de infravermelhos na amostra varia com o comprimento de onda da radiação e quanto maior for o comprimento de onda, maior será a profundidade de penetração. O comprimento da trajetória eficaz do espectro recolhido, assim, varia com o comprimento de onda da radiação até ser absorvida pela amostra. O espectro de absorção da amostra em contato com o elemento de reflexão deverá variar conforme os seguintes parâmetros: ângulo de

incidência (θ), índice de refração dos materiais de reflexão interna (n_1) e da amostra (n_2) conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama esquemático do dispositivo ATR



I = feixe incidente, R = feixe refletido, θ = ângulo de incidência,
 n_1 = índice de refração do dispositivo e n_2 = índice de refração da amostra

Fonte: do autor

O feixe de infravermelho é completamente refletido quando atinge a superfície do elemento de reflexão interna (n_1), diretamente dependente do ângulo de incidência θ . As respostas foram corrigidas e correlacionadas usando o software (OMINIC), que possibilitou os ajustes necessários à avaliação do espectro.

2.5.12 Ponto de entupimento de filtro a frio

Dentre os parâmetros usados para avaliar as propriedades de fluxo a frio, podemos destacar os pontos de fluidez, nevoa e entupimento. O ponto de névoa é definido como sendo a temperatura na qual os cristais formados passam a serem perceptíveis ao olho nu, com geometria maior ou igual a $0,5 \mu\text{M}$. O ponto de fluidez apresenta-se em temperaturas abaixo do ponto de névoa, onde vão existir aglomerados de cristais suficientes para impedir o escoamento. Desta forma as temperaturas registradas para o ponto de névoa e fluidez apesar de serem importantes a outros fins, não são suficientemente confiáveis para prever a temperatura mínima e segura para utilização de lubrificantes com garantias de fluidez sem que ajam restrições. Neste caso em particular, fez-se uso do ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio, definido como sendo a menor temperatura registrada sobre fluxo, onde se observa o início da formação dos primeiros cristais (ASTM, 2010).

Os óleos altamente saturados apresentam pontos de fusão mais elevados do que materiais insaturados. É sabido, e de grande discussão na literatura, que os óleos insaturados possuem pontos de entupimento ou congelamento a temperaturas bem mais baixas do que os óleos saturados, no entanto, Serrano et al. (2014) verificou em seus

estudos evidências experimentais comprovando que o comprimento da cadeia de carbono influi fortemente nas propriedades de fluxo a frio dos ésteres, concluindo que o parâmetro mais determinante para avaliar as propriedades de fluidez a baixas temperaturas é o comprimento da cadeia da fração saturada do óleo.

2.6 Programa Interlaboratorial

O programa de comparação interlaboratorial é considerado como uma ferramenta indispensável à verificação de eficácia de laboratórios de análises, métodos e certificação de analitos. Segundo CHUI, BARROS E SILVA (2009), os resultados de programas interlaboratoriais, ou as amostras usadas na comparação, podem ser usados como meio alternativo para se alcançar alguns requisitos de garantia da qualidade, tais como precisão analítica, avaliação da incerteza e controle interno da qualidade, para a determinação de parâmetros de precisão de metodologias e, principalmente, para a certificação de materiais de referência, quando não se tem disponíveis os materiais certificados. A certificação destes materiais usando programa interlaboratorial, seja para o controle da qualidade de processos e produtos ou destinadas ao acompanhamento de trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, quando consideradas "erradas" ou não suficientemente confiáveis, pode representar grande desperdício de tempo e dinheiro, além de ideias equivocadas geradas devido à ausência de mecanismos para avaliação de sua eficácia.

De acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, a definição de comparação interlaboratorial é bastante abrangente e destaca a participação de pelo menos dois laboratórios para ser considerado válido:

[...] organização, desempenho e avaliação de ensaios nos mesmos itens ou em itens de ensaios similares por dois ou mais laboratórios de acordo com condições pré-determinadas (ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011)

A avaliação dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes pode ser realizada de diferentes formas. No presente trabalho, utilizada a estatística robusta, tendo como ferramenta o z-score. Os resultados da estatística servem para auxiliar a interpretação e para permitir a comparação com metas. O conceito da estatística "z" da distribuição normal é a base matemática desta técnica. O valor de "z", para cada laboratório, é obtido usando a Equação 6:

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_R} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: z_i = índice z-score

x_i = valor obtido pelo laboratório
 \bar{x} = Média robusta
 s_R = Desvio padrão robusto

De acordo com o z-score, os resultados são considerados satisfatórios, questionáveis ou insatisfatórios, de acordo com o cumprimento dos requisitos abaixo:

- $|z| \leq 2$ Desempenho satisfatório;
- $2 < |z| < 3$ Desempenho questionável;
- $|z| \geq 3$ Desempenho insatisfatório.

O valor de consenso a ser considerado, será a mediana, e desta forma despreza-se interferência de valores extremos. O valor de z-score entre laboratórios muito altos indica que um ou ambos os resultados do laboratório são significativamente maiores que o valor de consenso (mediana). De modo similar, se o valor de z-score entre laboratórios é muito baixo (negativo) há indicação de que um ou ambos os resultados do laboratório são significativamente menores que o valor de consenso, e valor de z-score dentro do laboratório muito alto (positivo) ou muito baixo (negativo) indica que a diferença entre os resultados do laboratório é muito grande ou muito pequena, respectivamente.

O programa de comparação interlaboratorial foi usado para avaliar a competência técnica dos laboratórios e certificar as amostras de óleo vegetal de babaçu e andiroba, a serem usadas nas demais etapas do trabalho. O valor certificado foi considerado como sendo a média dos resultados dentre aqueles considerados satisfatórios pela aplicação do tratamento estatístico z-score robusto.

2.7 Produção de biolubrificantes

É inerente instigar que óleos vegetais são fontes potenciais para produção de biolubrificantes, devido à sua elevada eficiência de lubrificação. Entretanto, devido à baixa estabilidade térmica e oxidativa, atribuídas às suas estruturas e principalmente as insaturações dos ácidos graxos que os constituem, é necessário realizar modificações químicas nos óleos vegetais *in natura*, para adequá-los às condições requeridas. Entretanto as modificações sugeridas são específicas a cada espécie oleaginosa. Neste estudo buscou-se inicialmente transformar os óleos vegetais em ésteres, seguido da epoxidação, e posterior quebra dos anéis oxiranos para formação de poliois (biolubrificante natural).

2.7.1 Reações de Transesterificação

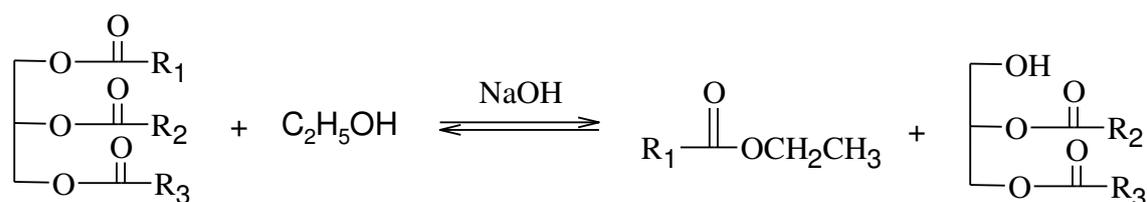
A produção de ésteres de ácidos graxos a partir da transesterificação de óleos vegetais ocorre em três reações consecutivas e reversíveis, onde triglicerídeos são

reduzidos a diglicerídeos, que por sua vez são reduzidos à monoglicerídeos e finalmente reduzidos aos ésteres (SILVEIRA, 2011).

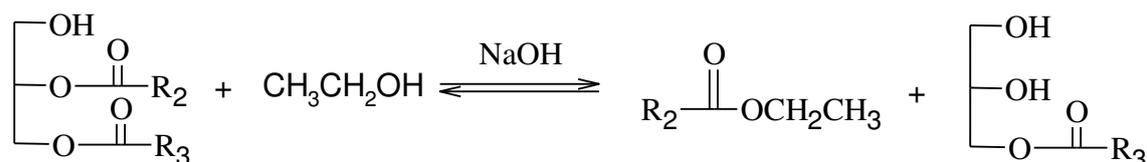
A transesterificação etílica, por catálise alcalina, dos triacilglicerídeos presentes no óleo de andiroba representado pelos seus principais ácidos graxos, oleico e linoleico, está ilustrada na Figura 5 (MENEGHETTI; MENEGHETTI e BRITO, 2013) .

Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação etílica por catálise alcalina

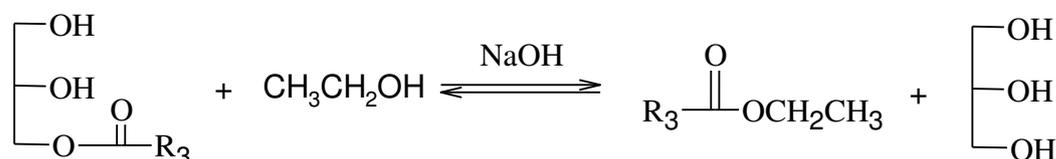
Etapa 1 Reação de transesterificação do triacilglicerídeo



Etapa 2: Reação de transesterificação do diacilglicerídeo



Etapa 3: Reação de transesterificação do monoacilglicerídeo



Fonte: do autor: MENEGHETTI; MENEGHETTI e BRITO (2013), modificado

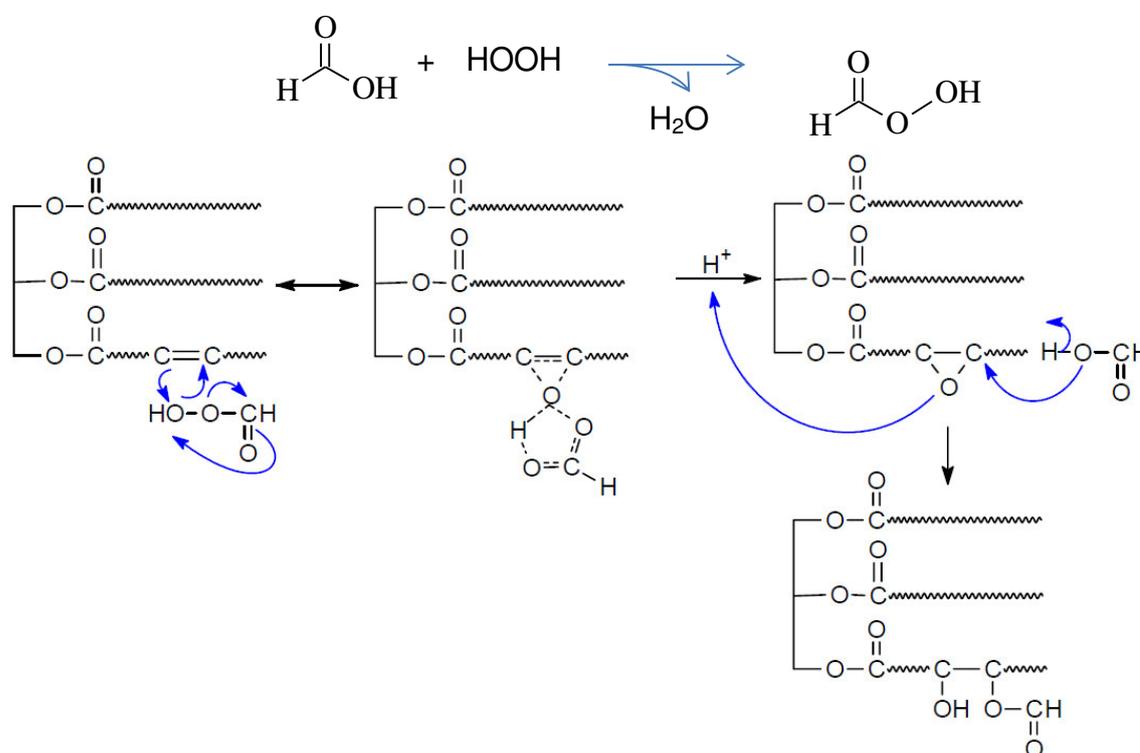
A qualidade desses ésteres de ácidos graxos está relacionada com a pureza do produto obtido. A presença de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos não transesterificados é capaz de promover mudanças em algumas propriedades físico-químicas, principalmente na viscosidade cinemática (FILIPPIS et al., 1995). Em relação à estabilidade termo-oxidativa, os óleos vegetais ou os ésteres alquílicos com alto grau de insaturação são mais propensos à oxidação, que promove a polimerização e formação de depósitos de goma nos motores (MA; A HANNA, 1999). Os óleos formados na sua maioria por compostos saturados normalmente possuem maior estabilidade, no entanto, têm baixo índice de viscosidade. Contudo, uma alternativa promissora é o processo de epoxidação para diminuição parcial ou total das insaturações e conseqüentemente adequação dos óleos

a outros produtos de interesse industrial (MUDHAFFAR; SALIMON, 2010; CAI; WANG, 2011).

2.7.2 Reações de Epoxidação e Hidroxilação

A conversão de triacilglicerídeos ou ésteres alquílicos em polióis (álcoois polifuncionais) consiste na inserção de grupamentos hidroxila aos carbonos insaturados. Uma metodologia bastante utilizada compreende as reações consecutivas de epoxidação e hidroxilação (Figura 6) (MONTEAVARO et al., 2005).

Figura 6 - Representação Esquemática Da Reação Do Óleo Vegetal Com Ácido Fórmico E peróxido de hidrogênio Resultando Em Um Polioliol Formiato



Fonte: Monteavaro et al., 2005

A epoxidação das ligações duplas presentes nos ácidos graxos ou ésteres, envolve normalmente emprego de perácidos orgânicos, pré-preparados ou gerados *in situ* para obtenção do epóxido (éter cíclico com três átomos formando um anel) (VON HOLLEBEN; SCHUCH, 1997). Na etapa inicial, ocorre a reação do peróxido de hidrogênio com um ácido orgânico, geralmente, ácido fórmico ou acético (MONTEAVARO et al., 2005). Neste trabalho optamos pelo uso do ácido peracético. Posteriormente, ocorre a ruptura das ligações duplas e a formação do epóxido, seguida pela hidroxilação, onde o excesso do ácido orgânico, que não participou da reação de formação do ácido peracético, irá converter os grupos epóxidos

a grupos hidroxilas, a partir da abertura do anel epóxido (oxirânico), resultando um polioli com cadeia carbônica saturada e diferentes funcionalidades (MONTEAVARO et al., 2005).

2.8 Quimiometria

Nos últimos anos, as ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente aplicadas na otimização de métodos analíticos (TRINDADE et al., 2006), instrumentação (BRAGA; POPPI, 2004), tratamento de dados (SENA; TREVISAN; POPPI, 2005) e produtos de reação química (NUNES et al., 2011). Elas permitem o desenvolvimento de modelos matemáticos que avaliam a relevância de cada variável, bem como a significância estatística dos efeitos dos fatores em estudo e suas interações (FERREIRA et al., 2007).

O rápido desenvolvimento destes métodos tornou-se possível devido ao rápido progresso em ciência da computação, que tornou soluções numéricas possíveis de muitos problemas práticos. Em termos matemáticos, otimização significa buscar a melhor solução dentro das restrições impostas (SIENIUTYCZ E JEŻOWSKI, 2013).

Segundo, Andrade et al. (2000) o processo de otimização é caracterizado pelas seguintes etapas:

- Definição da função objetivo, ou seja, a variável dependente (variável de resposta);
- Determinação dos fatores (variáveis independentes) que influenciam significativamente na resposta de interesse;
- Otimização propriamente dita, ou seja, buscar as combinações possíveis dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização).

Dentre essas ferramentas de otimização, destaca-se o método do planejamento fatorial, classificado como método do tipo simultâneo, onde os fatores que afetam significativamente a variação da resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Em sistemas reacionais, diversos fatores podem influenciar as respostas de interesse, sendo necessário realizar uma triagem das variáveis mais relevantes (BARROS NETO et al., 2007).

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^a , onde “a” é o número de fatores “b” é o número de níveis escolhidos. Os planejamentos experimentais com 2 níveis são comumente codificados com os sinais (+) e (-), atribuídos de forma eventual, permitindo esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento, não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados (ANDRADE et al., 2000).

A escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo. No caso de duas ou três variáveis, recomenda-se o uso do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), que consiste em um planejamento fatorial completo com pontos centrais e axiais, também conhecido como “Planejamento Estrela”. Ele é considerado a classe de planejamento mais utilizada para ajustar modelos quadráticos, Equação 7, visto que apresenta todos esses critérios (TEÓFILO E FERREIRA, 2006).

$$\gamma = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (\text{Equação 7})$$

onde, γ é o vetor de respostas obtido experimentalmente; b_0 é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas; b_i são os coeficientes relacionados com as variáveis x_i ; e é o erro aleatório associado ao modelo; b_{ii} são os coeficientes para as interações $x_i x_i$; b_{ij} são os coeficientes para as interações $x_i x_j$; e k é o número de variáveis.

Os efeitos das variáveis, principais e de interações, podem ser matematicamente determinados pelas Equações 8 e 9, respectivamente, onde y é a média dos efeitos individuais da medida, os sinais (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo e n corresponde ao número total de experimentos do planejamento. A estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais, a partir dos pontos centrais, é obtida pela Equação 10, sendo N o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimação do desvio padrão de cada ensaio, y_i são as respostas dos ensaios e \bar{y} é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central (RODRIGUES E IEMMA, 2005).

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y_+ - \sum y_-)}{n} \quad (\text{Equação 8})$$

$$(x_1 x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{-+} - \sum y_{+-})}{n} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (\text{Equação 10})$$

Na otimização de um sistema, ou seja, quando se deseja minimizar ou maximizar algum tipo de resposta, deve-se utilizar a Metodologia de Superfície de Resposta. Esse método é classificado como um método simultâneo, que utiliza o planejamento fatorial,

para ajustar os modelos matemáticos. As etapas de deslocamento e modelamento são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de respostas obtidas na direção da região ponto de ótimo desejado. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático (ANDRADE et al., 2000).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar os óleos vegetais da Amazônia, andiroba e babaçu, quimicamente modificados, para potencial aplicação como biolubrificantes.

3.2 Objetivos específicos

- Promover um programa de comparação interlaboratorial em óleos vegetais de andiroba e babaçu obter as características dos óleos usando os valores de consenso tratados estatisticamente pelo z-score robusto;
- Realizar a conversão dos óleos de babaçu e andiroba em ésteres de ácidos graxos por esterificação seguida de transesterificação etílica;
- Promover a epoxidação dos éteres etílicos seguida da hidroxilação *in situ*;
- Elaborar um planejamento fatorial, como ferramenta para aperfeiçoar o processo de epoxidação e hidroxilação *in situ* dos ésteres de ácidos graxos;
- Realizar o estudo da variação de viscosidade dos óleos *in natura* e modificados;
- Testar a eficácia dos óleos modificados, comparando-os com óleos lubrificantes comerciais.

4. JUSTIFICATIVA

O crescimento do setor automobilístico brasileiro reflete no aumento do consumo de lubrificantes constituídos basicamente por derivados de petróleo e demais aditivos químicos. Estes lubrificantes devem ser substituídos periodicamente e seus descartes indiscriminados representam grande preocupação aos órgãos ambientais. Segundo a Petrobrás (2015), a estimativa é de aproximadamente 12 milhões de toneladas de lubrificantes descartados por ano. Este cenário preocupa, fortalece e justifica o desenvolvimento de novos produtos derivados de fontes naturais e renováveis que possam substituir integralmente ou parcialmente os derivados minerais.

Os óleos vegetais são matérias-primas renováveis, que possuem excelentes propriedades de fricção, boa capacidade de lubrificação e baixa volatilidade. No entanto alguns apresentam baixo índice de viscosidade, estabilidade reduzida devido ao grau de insaturação e a tendência de formar sabões e gomas entre as partes móveis de um motor, havendo a necessidade de modificações em suas estruturas.

Polvere (2012) produziu óleos lubrificantes usando compostos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais de mamona, nabo forrageiro e soja. Seu método de produção consistia na esterificação usando álcool de cereais seguida do acréscimo de sulfonato de cálcio para aumentar a viscosidade do sistema. Este biolubrificante foi utilizado com eficácia em sistemas hidráulicos, no entanto o acréscimo do sulfonato pode gerar outros subprodutos quando aumentado à temperatura do sistema. Habert et al. (2013), desenvolveram um processo para a produção de biolubrificante a partir de biodiesel metílico de mamona e pinhão manso usando catálise enzimática e o reagente Trimetilolpropano para conversão. Os lubrificantes obtidos apresentaram índice de viscosidade, viscosidade a 100 °C, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa compatíveis com bases lubrificantes minerais.

Os óleos vegetais de babaçu e andiroba são genuinamente nativos da região amazônica. Assim como a mamona, a andiroba possui grande vantagem de não ser comestível, ou seja, não compete com uso alimentício, como ocorre com a soja, milho, girassol, canola e outras oleaginosas. Quanto ao babaçu, sua utilização comercial encontra-se em constante declínio, principalmente quando comparados a outros óleos cuja cultura, extração e valor nutricional são comercialmente mais atraentes. O uso industrial do óleo de babaçu é direcionado principalmente para a indústria de sabões, detergentes, cosméticos e correlatos. Os óleos saturados possuem maior estabilidade térmica e oxidativa, no entanto menor índice de viscosidade (MA; A HANNA, 1999), o que justifica o estudo após as modificações propostas neste trabalho. A andiroba é amplamente utilizada para fins terapêuticos. Segundo Ferraz, Camargo e Sampaio (2003) 70% da massa das sementes são referentes ao óleo tipicamente insaturado. Entretanto, o óleo contido nas amêndoas

possui coloração amarelo e gosto extremamente amargo (REVILLA, 2001), o que o torna inviável para fins alimentícios.

Outro aspecto importante está na origem das propriedades terapêuticas devidas à parte não glicérica dos óleos de andiroba, representadas principalmente pelos esteroides, ceras, fosfolípidos entre outros, sendo a parte glicérica, em maior quantidade e correspondente aos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, não tão bem aproveitados para fins comerciais.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos vegetais foram adquiridos na empresa Distriol Óleos - Comércio de Insumos Ltda, especializada na produção de insumos vegetais, óleos vegetais por extração a frio, óleos essenciais, plantas *in natura* e extratos.

5.1 Pré-tratamento e caracterização dos óleos de andiroba e babaçu

O óleo vegetal de andiroba foi submetido inicialmente a uma neutralização lenta dos ácidos graxos livres com solução de hidróxido de potássio a 10% (85%, Isofar). Em um reator de aço inox encamisado contendo 1000 mL de óleo, foram gotejados 90 mL de solução de hidróxido de potássio a uma velocidade de aproximadamente 4,5 mL.min⁻¹, mantendo a temperatura de 50 °C e sob agitação constante de 700 RPM durante 15 min e 320 RPM por 10 min. A mistura foi transferida para um funil de separação, lavada com água deionizada a 5 °C, por três vezes, e seco em rotaevaporador microprocessado (Quimis, modelo Q344M). Para o óleo de babaçu não houve a necessidade de neutralização.

Em seguida, os óleos foram caracterizados conforme os métodos normalmente empregados para óleos vegetais, como índice de acidez (Cd 3d-63 AOCS, 2013), índice de saponificação (ABNT NBR 10448, 2012), índice de peróxido (Cd 8-53 AOCS, 2013), teor de umidade (ASTM D6304, 2007), viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D445, 2015), estabilidade oxidativa (EN 14112, 2003), índice de iodo (ASTM D5768, 2014) massa específica a 20 °C (ABNT NBR 14065, 2013) e índice de hidroxila (ASTM D1957, 1986 e Cd 13-60 AOCS, 2013).

5.2 Interlaboratorial

Amostras dos óleos sem neutralização foram enviadas para serem analisadas em outros 12 laboratórios (11 universidades públicas e privadas e 1 centro de pesquisa). As instituições convidadas a participar do referido programa receberam 2 L de óleo vegetal de babaçu e andiroba e um prazo de 20 dias para a realização de todos os ensaios previstos no programa. Neste período, outras alíquotas dos mesmos óleos foram analisadas e repetidas a cada dois dias para verificar as suas garantias de homogeneidade e estabilidade.

Os resultados com exceção das análises cromatográficas, foram tratados usando a estatística robusta, revelando o valor médio consensual a ser considerado nas demais etapas do trabalho.

5.3 Modificação química do óleo

A modificação química proposta para os óleos de andiroba e babaçu foi dividida em etapas: na primeira etapa houve conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres, na segunda etapa foi realizada a conversão a epóxido, seguida da hidroxilação para obtenção dos polióis de seus respectivos óleos vegetais.

5.3.1 Reação de esterificação do óleo

Na esterificação dos óleos, foram usadas as seguintes condições: para cada 100 mL de óleo, acrescentaram 20 mL de etanol e 1 mL de ácido sulfúrico. As reações foram conduzidas em balão de três bocas acoplado a um condensador e uma chapa de aquecimento, com agitação controlada em 1000 RPM. Após o tempo de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, e procedeu-se a lavagem e posterior secagem em evaporador rotativo para remoção do excesso de álcool e catalizador.

5.3.2 Reação de transesterificação do óleo

A transesterificação etílica, por catálise alcalina dos óleos, foi realizada em reator de vidro, empregando 80 mL de óleo, 60 mL de etanol (96%, Merck), 2 g de hidróxido de potássio (85%, Isofar), agitação de 700 RPM e 50 °C, durante 2 horas. A separação das fases dos ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerina bruta foram facilitadas com a adição de glicerina pura (87%, Merck Milipore). Em seguida, o meio de reação foi lavado cinco vezes com água deionizada e posteriormente os ésteres foram secados em rotaevaporador. Por fim, sulfato de magnésio anidro (99,9%, Anidrol) foi adicionado ao meio e posteriormente filtrado para eliminação da umidade.

5.3.2.1 Cromatografia em Camada Delgada

Os ésteres etílicos obtidos na transesterificação dos óleos de babaçu e andiroba foram caracterizados por Cromatografia em Camada Delgada e em seguida quantificadas por Cromatografia a Gás.

O óleo e os demais produtos obtidos ao final de cada reação (esterificação e transesterificação) foram inseridos na placa sem nenhum tratamento prévio a 1,0 cm de altura da placa cromatográfica *Macherey-Nagel Layer* com 0,3 mm de sílica gel 60G Merck aplicada e 1g/(3mL de H₂O), utilizando um tubo capilar, e submerso verticalmente na cuba cromatográfica, contendo eluente (8,0 mL de Hexano PA Merck + 0,5 mL de Ácido acético

glacial Merck + 2,0 mL de Acetato de Etila Vetec). Após eluição a placa foi revelada com vapor de iodo e realizada a marcação das manchas.

5.3.2.2 Cromatografia a gás com detector por ionização em chama

A conversão do óleo em ésteres etílicos foi determinada por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por ionização em chama (CG-DIC), conforme o método descrito pela Norma EN 14103 (EN14103, 2011). Foi utilizado um cromatógrafo Varian modelo 450, equipado com uma coluna capilar de polietilenoglicol (carbowax 20M) e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm, temperatura do injetor e detector de 250 °C, e programação de temperatura do forno de inicial a 180 °C (2,0 min), 10 °C a 200 °C (3,0 min) e 5 °C a 240 °C (7,0 min). Os ésteres diluídos em tolueno na proporção 10 mg.mL⁻¹ foram injetados manualmente no equipamento com um volume de 1,0 µL, no modo split com vazão de 100 mL.min⁻¹.

5.3.3 Reação de hidroxilação *in situ* dos ésteres etílicos

Na segunda fase da modificação ocorreu a hidroxilação “in situ”, que consistiu na epoxidação dos ésteres etílicos e hidroxilação do epóxido, ambas realizadas em um balão de vidro com sistema de refluxo. A reação entre ésteres de andiroba, ácido acético (99,7%, Isofar) e peróxido de hidrogênio (30%, Merck Milipore) ocorreu sob agitação de 500 RPM e 50 °C.

Este processo foi otimizado utilizando um fatorial completo 2³ do tipo estrela com 18 experimentos, incluindo 2 pontos axiais e 4 replicatas no ponto central, para obtenção dos erros padrões (Tabela 6). As variáveis independentes foram X1 = ácido acético - AA (g.100g⁻¹ do óleo); X2 = peróxido de hidrogênio - PH (g.100g⁻¹ do óleo); X3 = tempo de reação - T (h), e como variável dependente, àquela influenciada pelas condições reacionais, utilizou-se a viscosidade cinemática (VC) medida a 100 °C, conforme método padronizado ASTM D445.

Tabela 6 - Variáveis utilizadas no planejamento experimental

Variáveis	Níveis				
	-1,7	-1	0	+1	+1,7
X ₁ (AA) ^a	66,4	80	100	120	133,6
X ₂ (PH) ^b	26,4	40	60	80	93,6
X ₃ (T) ^c	2,8	3,5	4,5	5,5	6,2

(a) AA = ácido acético (g.100g⁻¹ do óleo). (b) PH = peróxido de hidrogênio (g.100g⁻¹ do óleo). (c) T = tempo de reação (h).

Após a reação de hidroxilação, o meio reacional foi lavado inicialmente com éter dietílico (máx. 0,005% H₂O, Merck Milipore) e depois com água deionizada. Por fim, os

polióis foram secados em rotaevaporador. Na sequência, foi adicionado sulfato de magnésio anidro, utilizado como coadjuvante na remoção de água, o meio foi filtrado e o produto armazenado à temperatura de 10 °C.

Os dados obtidos no planejamento fatorial foram empregados para a construção da superfície de resposta e analisados utilizando o programa estatístico computacional *Statistica 10.0*. Assim, eles foram ajustados a um modelo, cuja expressão para duas variáveis foi estimada pela Equação 11:

$$\gamma_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_i \quad (\text{Equação 11})$$

em que os x_1 e x_2 são as variáveis referentes aos fatores; o β_0 (ponto de interseção), os β_1 e β_2 (referentes aos efeitos lineares), os β_{11} e β_{22} (referentes aos efeitos quadráticos) e os β_{12} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a γ .²⁵ Para garantir a confiabilidade do modelo matemático empírico, a avaliação numérica dos resíduos foi realizada através da análise de variância (ANOVA) e o teste de significância através da distribuição F.

5.3.4 Determinação do Índice de Hidroxila

Para a dosagem do índice de hidroxilas (IOH) dos polióis, foi necessária a preparação prévia de uma mistura acilante de piridina com anidrido acético, sendo que a piridina foi previamente destilada e secada com óxido de bário. Para cada 100 mL de piridina adicionaram-se 14 mL de anidrido acético. As amostras de óleo foram pesadas (1 a 2 gramas) em erlenmeyer, foram adicionados 10 mL do reagente acilante e mantidos por 90 min com aquecimento sob refluxo a 120 °C. Após aquecimento adicionaram-se 5 mL de água destilada e 25 mL de acetona. Após adição, titulou-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M previamente padronizado com biftalato de potássio, usando como indicador fenolftaleína 1% em álcool. O procedimento foi realizado sem amostra para obter uma prova em branco.

5.3.5 Determinação do Ponto de entupimento de filtro a frio

O ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio foi realizado seguindo a Norma ASTM D6371, descrito por Lôbo et al. 2009. Neste ensaio, uma alíquota da amostra foi resfriada usando o dióxido de carbono em condições controladas de imersão, e aspirada em

intervalos de 1 °C para dentro de uma pipeta contendo um filtro de malha metálico de 45 µm. O procedimento foi repetido sucessivas vezes até que a quantidade de cristais formados foi o suficiente para retardar o fluxo de óleo, de modo que o tempo necessário para encher a pipeta extrapolasse os 60 s (ASTM, 2010).

5.3.6 Estudo Viscosimétrico

Inicialmente a variação da viscosidade cinemática dos óleos e ésteres foi estudada e após modificação (formação dos polióis), os produtos selecionados foram avaliados e comparados com lubrificantes de base mineral.

A viscosidade cinemática foi determinada usando o tubo viscosimétrico *Lanz-Zeitfuchs* com fluxo reverso em viscosímetro automático TANAKA AKV-202, sendo os valores de índice de viscosidade determinados a partir da variação da viscosidade no intervalo de 40 a 100 °C.

5.3.7 Análise espectroscópica na Região do Infravermelho

A conversão em polióis foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em um aparelho da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR200, e uma célula horizontal de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) constituído de cristal de germânio, utilizando-se uma resolução de 4 cm e 32 scans. Os espectros registrados foram obtidos em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

5.3.8 Estudo viscosimétrico dos polióis de andiroba como biolubrificantes

A variação da viscosidade cinemática do óleo *in natura* e modificado foi avaliada e comparada com lubrificantes de base mineral. Para este experimento, foi utilizado o tubo viscosimétrico *Lanz-Zeitfuchs* com fluxo reverso em viscosímetro automático TANAKA AKV-202, sendo os valores de índice de viscosidade determinados a partir da variação da viscosidade no intervalo de 40 a 100 °C, usando o procedimento padrão ASTM D2270-10 (Anexo A).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Óleo de andiroba *in natura* e modificado

As características iniciais certificadas pelo fornecedor dos óleos vegetais estão descritas nos Anexos B e C. A avaliação da qualidade do óleo de andiroba *in natura* foi

verificada com base em alguns parâmetros físico-químicos para óleos vegetais e apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização físico-química do óleo de andiroba e babaçu *in natura* e outros óleos vegetais

Ensaio	Valores experimentais		Valores de referência		
	Óleo de andiroba	Óleo de babaçu	Óleo de arroz ^a	Óleo de girassol ^b	Óleo de tucumã ^c
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹ de óleo)	7,20 ± 0,06	0,28 ± 0,02	2,85	3,09	5,47
Índice de Iodo (mg I ₂ .100 g ⁻¹ de óleo)	115,0 ± 0,8	32,0 ± 0,8	96	-	-
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹ de óleo)	172,0 ± 0,3	233,0 ± 0,4	191	-	202,71
Índice de Peróxido (meq.Kg ⁻¹ de óleo)	3,84 ± 0,08	5,22 ± 0,03	17,8	-	2,99
Teor de Umidade (%)	0,001 ± 10 ⁻⁴	0,002 ± 10 ⁻⁴	-	0,002	-
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	35,40 ± 0,04	30,10±0,05	-	34,6	-
Estabilidade Oxidativa (h)	12,04 ± 0,01	17,25 ± 0,01	-	-	-
Massa específica a 20 °C (Kg.m ⁻³)	919,6 ± 0,1	921,1 ± 0,1	921,0	920,0	910,0
Índice de hidroxila (mg KOH.g ⁻¹ de óleo)	1,33 ± 0,07	-	-	-	-

^a(PAUCAR-MENACHO et al., 2007), ^b(CORREIA et al., 2014), ^c(FERREIRA et al., 2008)

O óleo de andiroba apresentou um elevado índice de acidez quando comparado a outros óleos vegetais, indicando a ocorrência de hidrólise no óleo, o que exigiu a neutralização do mesmo antes da sua modificação química. Outro parâmetro importante foi o índice de iodo, característica relacionada à quantidade de insaturações, o qual indicou um alto grau de insaturação da oleaginosa, uma característica essencial para a produção de polióis.

O óleo de babaçu apresentou melhor estabilidade oxidativa, maior tendência à formação de sabão e baixo índice de iodo, indicando baixa concentração de compostos insaturados, o que desfavorece a reação de epoxidação.

Os dados consensuais listados na Tabela 7 foram usados, juntamente a outras características não tratadas no programa interlaboratorial, no decorrer do trabalho. Nas Tabelas 8 e 9, estão dispostos os desvios de resultados dos 12 laboratórios participantes do programa interlaboratorial, tratados usando o z-score. Os valores de “Z” entre 2 e 3 ou -2 e -3, grifados em vermelho, referem-se a resultados questionáveis.

Tabela 8 - Valores de “Z” para o óleo de andiroba

ENSAIO	LABORATORIOS PARTICIPANTES (z-SCORE)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Índice de acidez	0,13	0	NR	0,04	-2,61*	0,40	NR	-0,50	0,23	0,44	0,44	-0,20
Índice de saponificação	1,26	1,13	NR	NR	-1,43	0,62	NR	-0,10	NR	0,13	NR	0
Índice de peróxido	0,96	NR	NR	NR	0,01	NR	-1,2	0,03	NR	NR	NR	0
Teor de umidade	NR	NR	NR	2,57*	-0,20	-0,14	NR	0,93	NR	0	0	0,90
Viscosidade cinemática	-0,19	1,38	NR	-0,31	-1,84	NR	0,57	0,47	0,12	NR	NR	0
Estabilidade oxidativa	1,17	-0,12	-2,16*	NR	-0,04	NR	-0,05	0,19	0,21	NR	NR	0,12
Índice de iodo	0,12	0,16	-0,1	0,14	-0,45	NR	-0,11	0,22	NR	0,14	1,10	0,70
Massa específica	NR	-0,12	0	0,06	-0,11	NR	2,59*	-0,99	1,20	0,31	0,37	-0,55

NR – Ensaio não realizado *Resultado questionável

Fonte: do autor

Tabela 9 - Valores de “Z” para o óleo de babaçu

ENSAIO	LABORATORIOS PARTICIPANTES (z-SCORE)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Índice de acidez	-0,75	-1,94	-1,00	-1,64	0,15	-1,31	NR	0,68	NR	0	0,30	0,60
Índice de saponificação	1,99	NR	NR	NR	-0,40	1,15	NR	0	1,0	NR	NR	-0,03
Índice de peróxido	-0,63	NR	0,11	NR	1,30	NR	-1,30	0	NR	NR	NR	0,46
Teor de umidade	NR	NR	NR	1,99	-0,75	-0,07	NR	0,75	-46	0	-0,48	1,32
Viscosidade Cinemática	-1,41	1,28	NR	-1,37	0,72	NR	0,11	0	0,44	NR	NR	0
Estabilidade Oxidativa	NR	0,07	-0,07	NR	0,47	NR	1,17	-1,58	1,20	NR	NR	-1,01
Índice de iodo	NR	0,13	0,04	NR	0,66	NR	0,99	-1,1	NR	0,22	NR	0,23
Massa específica	NR	-0,12	0	0,06	-0,11	NR	2,59*	-0,99	0,21	0,31	0,37	-0,55

NR – Ensaio não realizado *Resultado questionável

Fonte: do autor

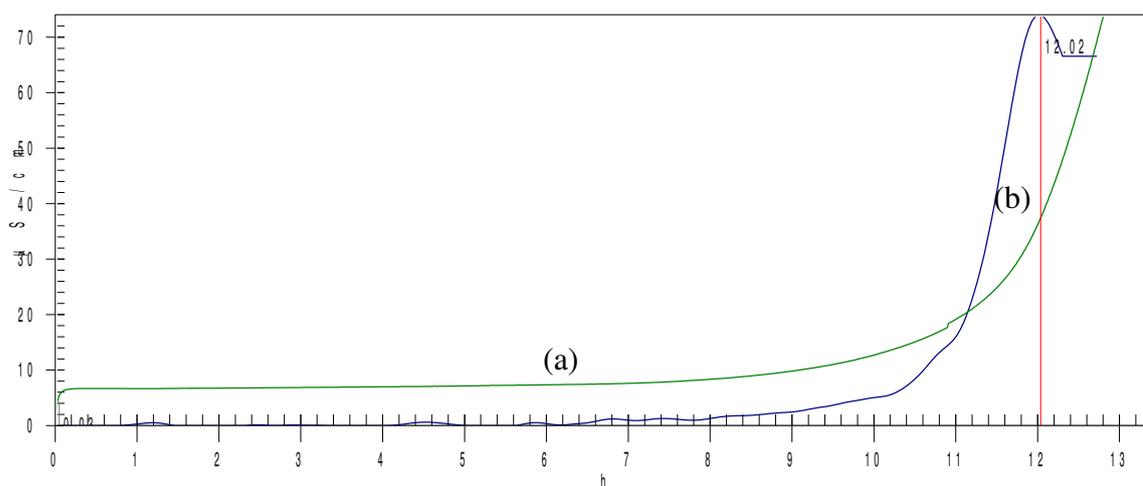
Os resultados obtidos pelos 12 (doze) laboratórios participantes, indicaram complexidade na realização de alguns ensaios, ou deficiência de alguns laboratórios para análise de óleos vegetais. E embora alguns laboratórios tenham efetuado a análise da maior

parte dos ensaios propostos (cerca de 30%), apenas 25% dos laboratórios participantes realizaram todos os ensaios possíveis. Foi verificado que, para a análise do óleo vegetal de babaçu, apenas 01 resultado foi considerado questionável, enquanto para o óleo de andiroba foi revelado o total de 04 resultados questionáveis, o que revela que a técnica analítica envolvida no ensaio apresenta dispersões decorrentes da natureza dos óleos ensaiados, e que podem ser justificadas pelas diferentes particularidades do óleo vegetal de andiroba.

6.2 Avaliação da estabilidade oxidativa

O estudo da estabilidade usando método acelerado foi realizado usando fluxo de oxigênio e tempo constante; verificamos nas Figuras 7 e 8, o comportamento da condutividade elétrica com variação do tempo.

Figura 7 - Estabilidade oxidativa do óleo de andiroba



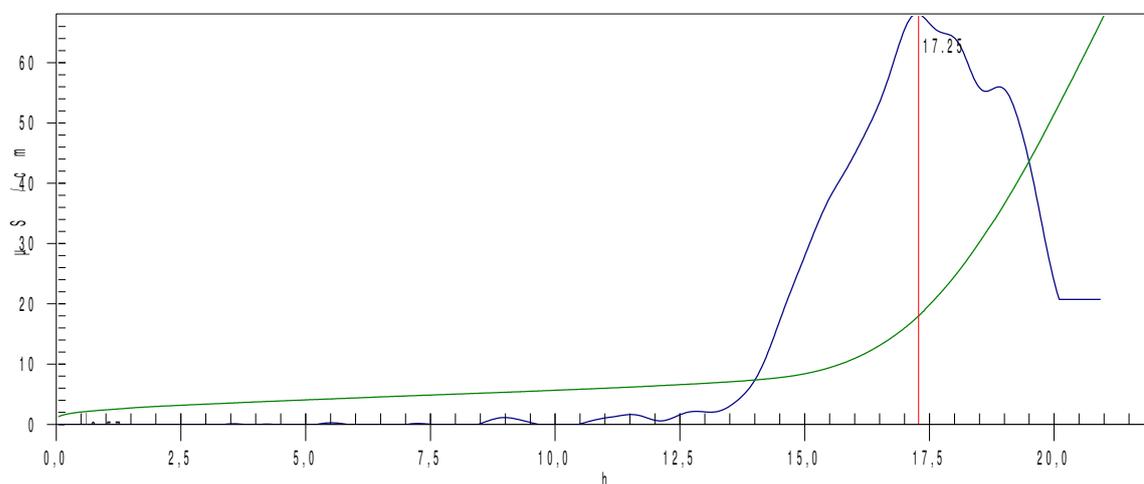
Fonte: do autor

Analisando a Figura 7, que se refere à estabilidade oxidativa do óleo de andiroba, verificamos o início marcado pela formação de peróxidos, de forma lenta e sem a formação de ácidos carboxílicos voláteis (a), este comportamento segue até a oxidação dos ácidos carboxílicos de elevado peso molecular que eleva bruscamente a condutividade (b). A integração referente à mudança de comportamento da curva representa a estabilidade oxidativa do óleo na temperatura de ensaio mantida desde o início em 110 °C.

Já que o comportamento oxidativo do óleo de babaçu (Figura 8), observa-se entre a primeira derivada (em verde) e a segunda derivada (em azul), referente ao óleo de babaçu, pode-se observar que a formação dos ácidos carboxílicos voláteis acontece mais lentamente que no óleo de andiroba, inclusive na etapa inicial onde verificamos a formação

de peróxido, que no óleo de andiroba esta formação eleva a condutividade inicial para aproximadamente $6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, formação percebida no óleo de babaçu somente depois de decorrido 12 horas de avaliação.

Figura 8 - Estabilidade oxidativa do óleo de babaçu



Fonte: do autor

Neste estudo foi observado que não houve diferença de resultados quando comparados os óleos vegetais e seus ésteres, foram observados comportamentos idênticos no período de indução. Segundo a legislação pertinente, o tempo de referência válido para que seja considerado de boa qualidade é, o mínimo de seis horas, exclusivamente para ésteres de ácidos graxos, não havendo, portanto, especificação e referência para o estudo acelerado de óleos vegetais. O uso do referido método para avaliar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais só seria possível, testando vários intervalos de temperatura considerando a especificidade de cada oleaginosa, incorrendo em tempos de análises extremamente altos. Outro fator a considerar seria a quantidade de oxigênio no interior dos frascos e a incidência da luz durante todo o período de avaliação. Desta forma, optou-se por avaliar as estabilidades dos óleos ao longo do tempo necessário a realização do trabalho, de modo a garantir as condições de eficácia no armazenamento dos óleos.

A Tabela 10, verificamos que os valores de índice de acidez (I.A.) e índice de peróxido (I.P.), sofreram variações dentro do limite de incerteza de cada ensaio.

Tabela 10 - Avaliação da estabilidade dos óleos de andiroba e babaçu

TEMPO (MÊS)	ÓLEO DE BABAÇU		ÓLEO DE ANDIROBA	
	I.A. (mgKOH.g ⁻¹)	I.P. (meq.Kg ⁻¹)	I.A. (mgKOH.g ⁻¹)	I.P. (meq.Kg ⁻¹)
Inicial	0,28	5,22	7,20	3,84
1	0,28	5,22	7,18	3,86
2	0,26	5,19	7,19	3,86
3	0,26	5,21	7,18	3,87
4	0,29	5,22	7,22	3,85
5	0,28	5,21	7,23	3,86
6	0,28	5,19	7,20	3,87
7	0,26	5,20	7,21	3,87
8	0,26	5,22	7,22	3,88
9	0,28	5,21	7,22	3,87
10	0,28	5,19	7,23	3,87
11	0,28	5,19	7,27	3,86
12	0,28	5,21	7,22	3,87
13	0,28	5,21	7,24	3,87
14	0,29	5,20	7,22	3,89
15	0,27	5,21	7,23	3,88
16	0,26	5,20	7,23	3,87
17	0,28	5,20	7,24	3,88
18	0,28	5,20	7,24	3,88
19	0,26	5,21	7,22	3,88

I.A. : índice de acidez;

I.P. : índice de peróxido

Fonte: do autor

Os óleos foram armazenados em frascos de polietileno com capacidade de 500mL, incluídos até o limite de modo a reduzir a quantidade de oxigênio presente, e em seguida, foram selados usando tampa com lacre e batoque. As tampas permitiriam a abertura por apenas uma única vez e, a cada mês, uma amostra era analisada quanto ao índice de acidez e índice de peróxido. A medida do índice de peróxido é empírica, pois os peróxidos são instáveis e formam componentes transitórios durante a oxidação. De fato, são os produtos intermediários que levam aos produtos reais da rancidez (oxidação). Como resultado deste processo, o índice de peróxido passa por um valor máximo em algum ponto durante a oxidação excessiva, quando a taxa de formação de hidroperóxidos é similar à taxa de decomposição dos mesmos. Após esta etapa, o valor declina gradualmente. Assim, a medida periódica do índice de peróxido durante a oxidação lipídica permite o reconhecimento desses vários estágios de formação e decomposição de peróxidos (GRAY, 1978), não sendo verificadas as referidas alterações no decorrer do tempo de avaliação.

Já o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, visto que a decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. Considerando que os óleos foram acondicionados sob refrigeração e protegidos da luz, não foram verificados indícios de rancificação no período de estudo para ambas as amostras.

O índice de acidez do óleo de andiroba foi considerado alto quando comparadas aos óleos vegetais comestíveis. Desta forma observou-se a necessidade de se proceder à esterificação devido ao alto teor de ácidos graxos livres naturalmente presentes. Para o óleo de babaçu não haveria necessidade da esterificação, no entanto, para nivelar o comportamento das diferentes matérias primas frente às reações de transesterificação e epoxidação, optou-se por realizar a esterificação aplicando o mesmo procedimento a ambos os óleos.

6.3 Esterificação e transesterificação

As reações de esterificação e transesterificação foram consideradas no trabalho, como reações de condicionamento, destinadas ao melhoramento do produto final. As reações de epoxidação seguidas da hidroxilação foram realizadas para promover a quebra das insaturações e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade cinemática e estabilidade térmica dos óleos. As reações de esterificação e transesterificação foram acompanhadas usando a cromatografia em camada delgada, onde se observou a eficiência na formação dos ésteres de ácidos graxos em diferentes tempos de retenção, sendo avaliados conforme representados na Figura 9.

Figura 9 - Cromatografia Em Camada Delgada



- (a) Óleo vegetal de andiroba
- (b) Óleo vegetal de andiroba esterificado
- (c) Óleo vegetal de andiroba esterificado e posteriormente transesterificado
- (d) Óleo vegetal de babaçu esterificado e posteriormente transesterificado

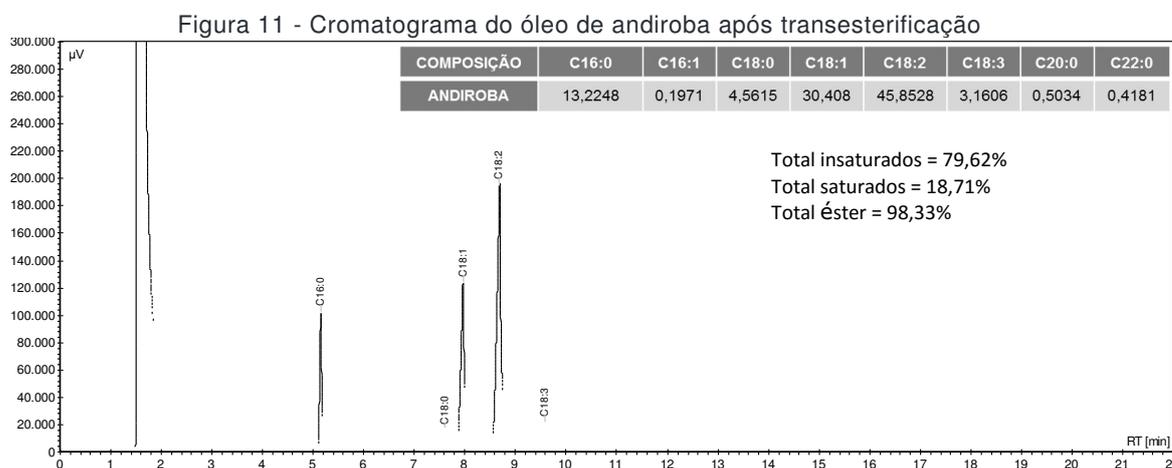
Fonte: do autor

A etapa (a) refere-se ao óleo de andiroba. Onde a fase móvel era composta apenas de triglicerídeos; na etapa de esterificação (b) observa-se a separação de parte dos ésteres, sendo possível verificar a formação da glicerina, que devido a sua polaridade,

esterificante (álcool etílico) em excesso, dificultaria a reversibilidade da reação, e a adição de glicerina pura ao produto da reação reduziu a formação de emulsão estável entre fases ésteres/glicerina.

A reação de hidroxilação *in situ* com ácido acético foi precedida por testes em três tipos de reatores: vidro, aço inox e polipropileno. Interação entre os reagentes e as paredes dos reatores de polipropileno e aço inox foi constatada, possivelmente devido às fraturas imperceptíveis nas paredes internas, causando reações paralelas com os elementos presentes, e, dessa forma, desfavorecendo a reação de interesse. O reator de vidro mostrou-se mais adequado para o estudo.

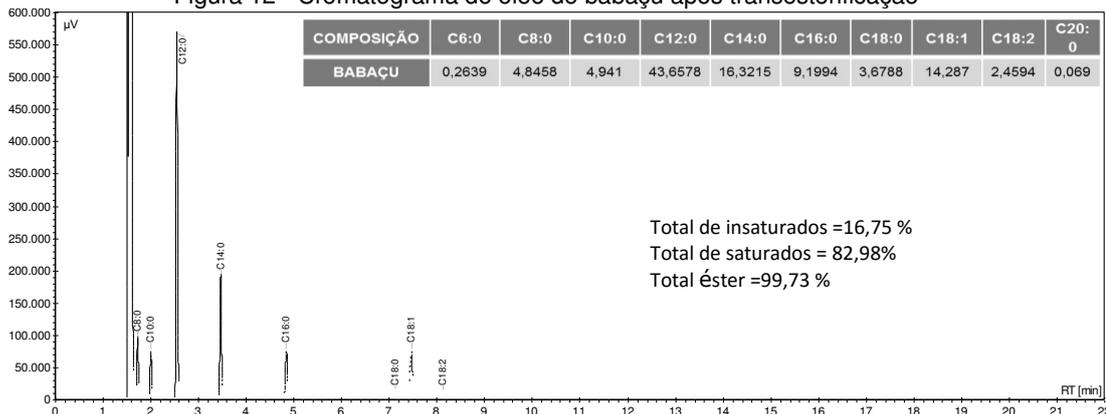
A composição química do óleo após a primeira fase de modificação, ou seja, a obtenção dos ésteres etílicos foi avaliada por cromatografia em fase gasosa, empregando o heptadecanoato de metila (SIGMA-ALDRICH, $\geq 99\%$) como padrão interno. O cromatograma referente aos ésteres de andiroba mostrado na Figura 11 indicou uma conversão de 98,33% em ésteres, com predominância de dois ésteres de ácidos graxos insaturados, 30,4% de oleato de etila (C18:1) e 45,8% de linoleato de etila (C18:2), confirmando seu elevado potencial para a conversão em polióis. Com percentuais menores foi obtido 13,2% de palmitato de etila (C16:0), 0,2% de palmitoleato de etila (C16:1), 4,6% de estearato de etila (C18:0), 3,2% de linolenato de etila (C18:3), 0,5% de araquidato de etila (C20:0) e 0,4% de behenato de etila (C22:0).



Fonte: do autor

Para os ésteres de babaçu, o cromatograma (Figura 12) revelou o percentual de aproximadamente 43%, referente ao ácido láurico (C12:0) (componente majoritário), entre outros ácidos graxos saturados na grande maioria. A distribuição dos ácidos graxos pode variar dentro do mesmo tipo de óleo vegetal devido ao tipo de matéria-prima, características de cada safra e ainda entre as posições na molécula do triacilglicerol.

Figura 12 - Cromatograma do óleo de babaçu após transesterificação

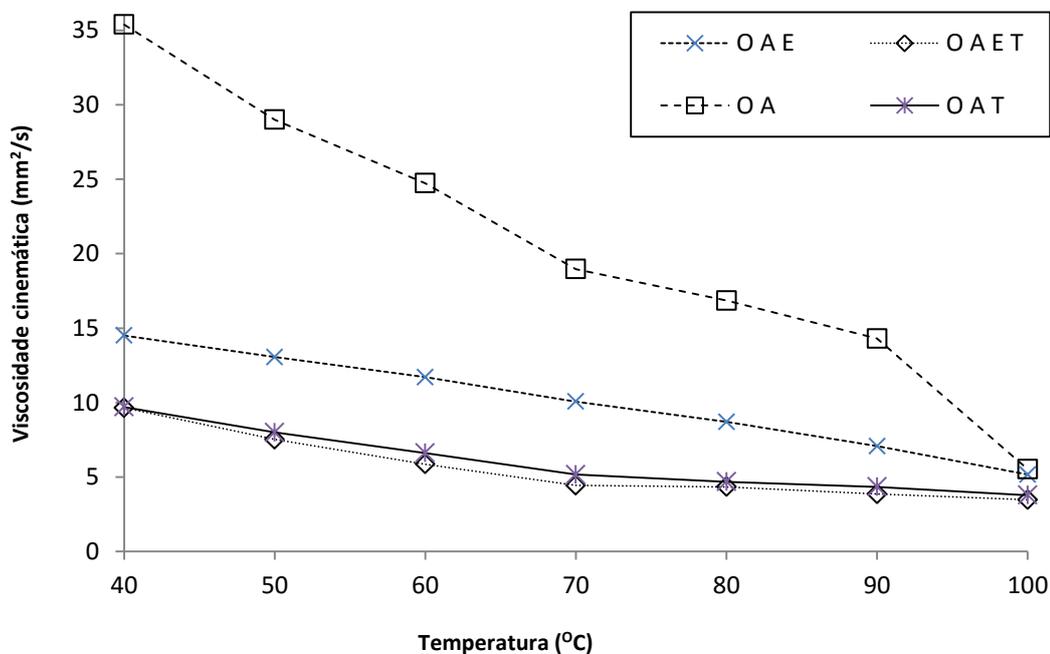


Fonte: do autor

6.4 Avaliação da viscosidade

Os óleos foram submetidos ao estudo de viscosidade cinemática, com variação da temperatura de teste no intervalo de 40 a 100 °C. Inicialmente foi comparada a curva de viscosidade do óleo de andiroba apenas neutralizado (OA), o mesmo após esterificado (OAE), óleo de andiroba transesterificado (OAT) e o mesmo óleo esterificado e posteriormente transesterificado (OAET), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Curva de viscosidade do óleo de andiroba



Óleo Sem Modificação – OA, Óleo Transesterificado – OAT, Óleo Esterificado – OAE,
 Óleo Esterificado e Posteriormente Transesterificado - OAET

Fonte: do autor

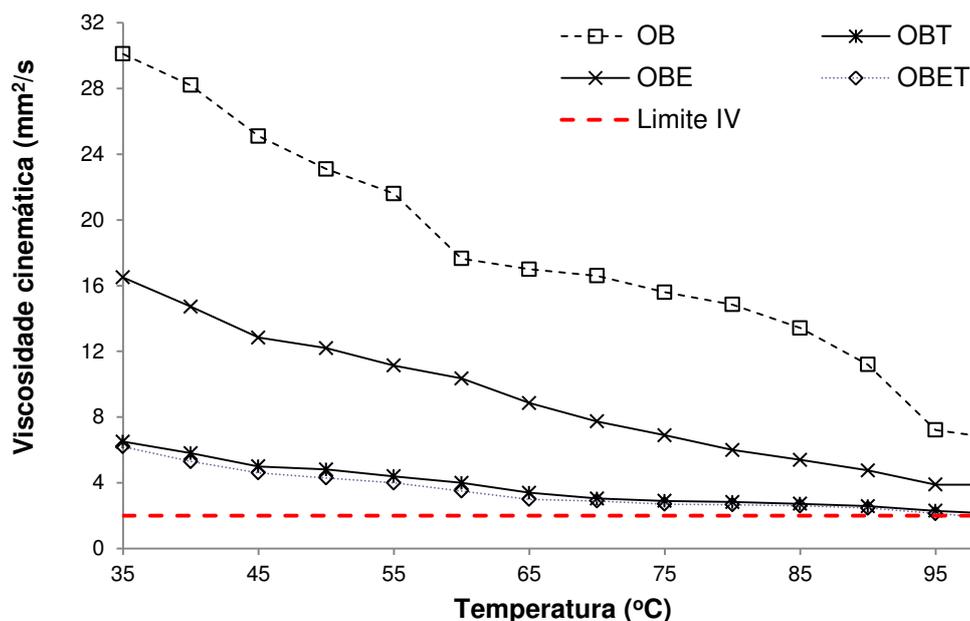
O comportamento da viscosidade dos produtos OA, OAT, OAE e OAET, seguem perfeitamente um comportamento Newtoniano, onde a viscosidade cinemática diminui com o aumento da temperatura. Verifica-se que o óleo após transesterificação, apresenta os valores de viscosidade, entre 40 °C e 100 °C, menores que o óleo puro, o que confirma o principal propósito da reação de transesterificação. No entanto, foi verificada uma maior variação com o aumento da temperatura, que representa o índice de viscosidade. Quanto maior a variação, menor será o índice de viscosidade. Efetuando-se os cálculos usando o procedimento descrito na norma ASTM D2210-10, os valores de índice de viscosidade para o OA = 86,92 e OAT = 260,27, de acordo com os resultados experimentais.

O óleo de andiroba esterificado e posteriormente transesterificado OAET, apresentou resultados de viscosidade abaixo do óleo que foi apenas esterificado OAE, em todo o intervalo de avaliação (40 a 100 °C). A variação da viscosidade foi maior no OAE. Os índices de viscosidade calculados foram: OAET = 235,9 e OAE = 219,5. Observa-se que embora o OAET seja menos viscoso, o mesmo apresentou o índice de viscosidade maior que o OAE, no entanto abaixo do OAT.

O emprego das reações de esterificação, seguidas da transesterificação, garantem no caso específico uma maior conversão dos ácidos graxos em ésteres o que confirma a redução da viscosidade, entretanto verificaram-se nitidamente as perdas de suas características de fluidez com aumento da temperatura. Segundo Costa Neto (2000), algumas propriedades físico-químicas de ésteres etílicos, em comparação com aquelas dos respectivos óleos vegetais de origem, tendem a diminuir após convertidas em ésteres. Dentre estas propriedades, estão: ponto de névoa, densidade, cor, viscosidade e índice de cetano. Sugere-se que a ausência ou diminuição dos ácidos graxos não esterificados sejam responsáveis pela melhoria do sistema. No entanto para este caso específico, a viscosidade deve ser aumentada para se compatibilizar com os lubrificantes minerais. O aumento de viscosidade deverá ser promovido submetendo os OAET às reações de epoxidação seguidas da hidroxilação usando o procedimento “*in situ*”, para formação dos polióis.

No gráfico de viscosidade dos óleos de babaçu (Figura 14), foi verificado que o óleo de babaçu (OB) apresentou uma maior variação de viscosidade com a mudança de temperatura. Após esterificação (OBE), foi verificada uma diminuição da viscosidade devido à conversão de alguns ácidos graxos para ésteres.

Figura 14 - Curva de viscosidade do óleo de babaçu



Óleo sem modificação (OB), óleo esterificado (OBE), óleo transesterificado (OBT), óleo esterificado e posteriormente transesterificado (OBET)

Fonte: do autor

Os óleos transesterificado (OBT) e esterificado e transesterificado (OBET), apresentaram comportamento semelhante com redução de viscosidade significativa, evidenciando maior conversão de ácidos graxos a ésteres. Quando verificado o índice de viscosidade, verificamos graficamente, que os óleos OBT e OBET apresentaram menor variação de viscosidade com alteração da temperatura. No entanto a menor viscosidade a 100 °C que se pode considerar para cálculo do IV conforme metodologia padronizada limita-se a $2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (indicado no gráfico pela linha vermelha tracejada), impossibilitando a respectiva avaliação.

6.5 Planejamento fatorial da hidroxilação *in situ*

Na otimização do processo de produção do polioli foi considerada como variável dependente, a viscosidade cinemática indicada pelas letras (VC) determinadas na temperatura de 100 °C, para garantir que todos os produtos formados fossem medidos adequadamente nas mesmas condições, visto que produtos da conversão máxima em polioli apresentam viscosidades elevadas em função da quebra das insaturações (SHARMA *et al.*, 2014). Considerando que o óleo de babaçu não apresentou modificações de viscosidade significativas, devido à baixa concentração de compostos insaturados, optou-se por realizar o referido planejamento fatorial apenas com o óleo de andiroba. Neste estudo, dezoito experimentos foram avaliados, variando simultaneamente a massa de ácido acético (AA), a

massa do peróxido de hidrogênio (PH) e o tempo de reação (T), conforme descrito na Tabela 11.

Tabela 11 - Planejamento fatorial para a formação do polioli

Experimento	AA ⁽¹⁾ (g)	PH ⁽²⁾ (g)	T ⁽³⁾ (h)	VC ⁽⁴⁾ (mm ² .s ⁻¹)
E1	80 (-1)	40 (-1)	3,5 (-1)	14,4
E2	80 (-1)	40 (-1)	5,5 (1)	14,0
E3	80 (-1)	80 (1)	3,5 (-1)	11,0
E4	80 (-1)	80 (1)	5,5 (1)	32,5
E5	120 (1)	40 (-1)	3,5 (-1)	11,8
E6	120 (1)	40 (-1)	5,5 (1)	12,3
E7	120 (1)	80 (1)	3,5 (-1)	28,3
E8	120 (1)	80 (1)	5,5 (1)	24,5
E9	66,4 (-1,7)	60 (0)	4,5 (0)	13,5
E10	133,6 (1,7)	60 (0)	4,5 (0)	13,8
E11	100 (0)	26,4 (-1,7)	4,5 (0)	11,8
E12	100 (0)	93,6 (1,7)	4,5 (0)	30,1
E13	100 (0)	60 (0)	2,8 (-1,7)	11,6
E14	100 (0)	60 (0)	6,2 (1,7)	12,5
E15 (C)	100 (0)	60 (0)	4,5 (0)	13,4
E16 (C)	100 (0)	60 (0)	4,5 (0)	12,7
E17 (C)	100 (0)	60 (0)	4,5 (0)	12,6
E18 (C)	100 (0)	60 (0)	4,5 (0)	12,4

(1) massa de ácido acético. (2) massa de peróxido de hidrogênio. (3) tempo de reação. (4) viscosidade cinemática. Fonte: do autor

A Tabela 12 apresenta as estimativas dos coeficientes de regressão estimados e seus respectivos erros padrões e probabilidade de significância do teste t.

O estudo dos efeitos das variáveis e suas interações, estimados utilizando o software Statistica 10, demonstrou que a quantidade de peróxido de hidrogênio (efeito principal AA = 9,47170) foi o fator estatisticamente mais importante na conversão em polióis de andiroba, seguido da interação das quantidades de reagentes (efeito de interação AA x PH = 9,87500), contribuindo positivamente para o aumento da viscosidade dos polióis, em um nível de 95% de confiança. Para a construção do modelo, os dados experimentais foram empregados no estudo da regressão e obtenção do modelo matemático.

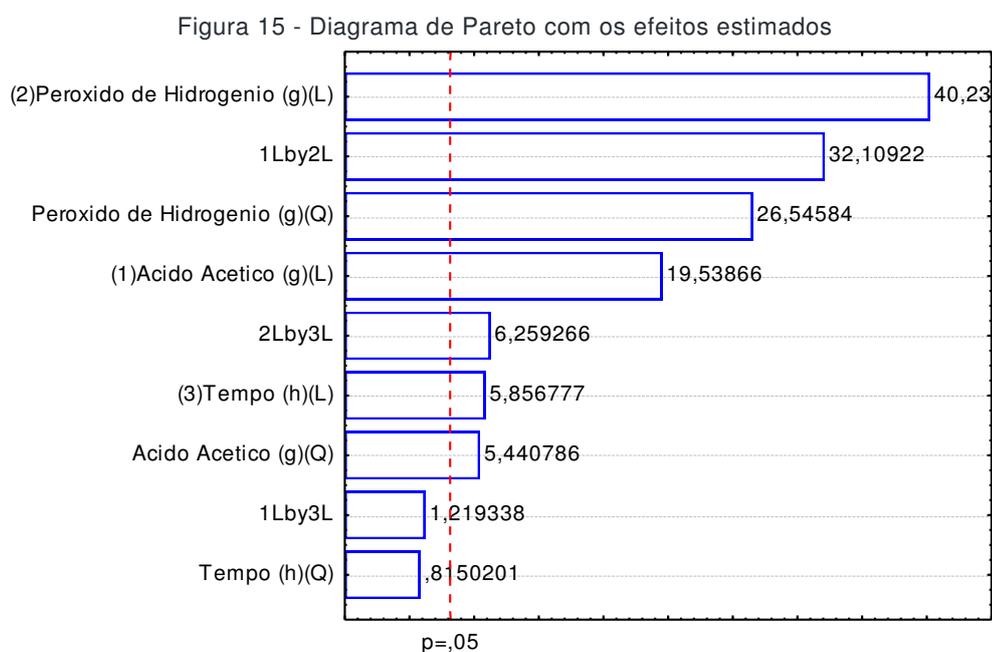
Tabela 12 - Efeitos dos fatores na produção do polioli de andiroba

Variáveis	Coefficientes	Erro	t _{cal} ⁽¹⁾	Valor-p ⁽²⁾
Média	12,69545	0,217147	58,46473	0,00001
Efeitos principais				
AA ⁽³⁾ (L ⁽⁶⁾)	4,59909	0,235384	19,53866	0,00029
AA (Q ⁽⁷⁾)	1,33071	0,244580	5,44079	0,01219
PH ⁽⁴⁾ (L)	9,47170	0,235384	40,23935	0,00003
PH (Q)	6,49259	0,244580	26,54584	0,00012
T ⁽⁵⁾ (L)	1,37859	0,235384	5,85678	0,00992
AA ⁽³⁾ (L) ⁽⁶⁾	0,19934	0,244580	0,81502	0,47475
Efeito de interação				
AA x PH	9,87500	0,307544	32,10922	0,00007
AA x T	0,37500	0,307544	1,21934	0,30984
PH x T	1,92500	0,307544	6,25927	0,00823

(1) valor de influência no processo. (2) probabilidade de significância do teste t. (3) ácido acético. (4) peróxido de hidrogênio. (5) tempo de reação. (6) modelo linear. (7) modelo quadrático.

Fonte: do autor

Esse comportamento também pode ser observado no Diagrama de Pareto apresentado na Figura 15. Os valores absolutos de t_{cal} , também denominados efeitos padronizados, indicam que os valores “p” acima de 0,05, e se localizam à direita da linha tracejada, foram significativos. O efeito linear de todas as variáveis ultrapassou o valor de p, no nível de confiança 95%, representado pela linha vertical tracejada. Todas com um efeito positivo sobre a viscosidade cinemática do polioli produzido.



Fonte: do autor

Para validar um modelo matemático empírico e garantir a confiabilidade do mesmo baseia-se na análise dos resíduos, ANOVA e teste t de significância.

Portanto, em seguida, os resultados para cada combinação de níveis na matriz de planejamento foram submetidos à análise de regressão para obter os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Tabela 13), através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e o teste das hipóteses para os coeficientes. Os valores de p acima de 0,05 demonstram que todos os fatores do modelo linear foram estatisticamente significativos a 95% de confiança.

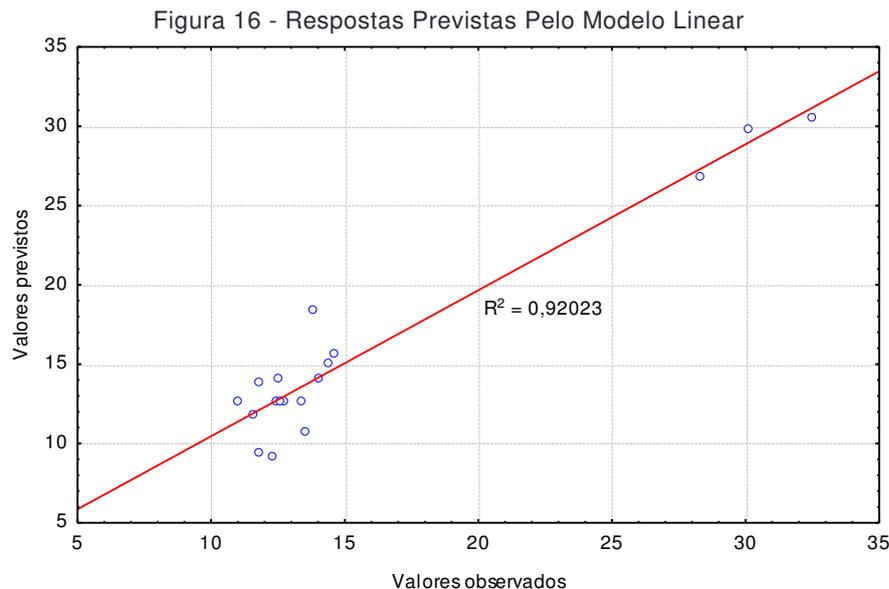
Tabela 13 - Análise de variância do modelo na formação do polioli

Efeitos	SQ ⁽¹⁾	GL ⁽²⁾	MQ ⁽³⁾	Valor F	
				Calculado	Tabelado
Regressão (R)	725,58	9	80,62	10,26	3,39
Resíduos (r)	62,90	8	7,86	-	-
Falta de ajuste (FA)	62,33	5	12,47	65,89	9,01
Erro puro (EP)	0,57	3	0,19	-	-
Total	788,48	17		-	-

SQ = Soma Quadrática, GL = Grau De Liberdade, MQ = Média Quadrática
Fonte: do autor

Considerando que os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados e baseados na Análise de Variância (ANOVA), avaliou-se a qualidade do modelo linear.

O Teste F demonstra que a análise de regressão foi significativa, pois o valor calculado de $F(MQ_R/MQ_i) = 10,26$ é maior que o valor tabelado: $F_{tab} (3,39)$, não havendo portanto necessidade de ajustes no modelo proposto. A Figura 16 mostra de forma gráfica o ajuste do modelo linear, embora o coeficiente de determinação (R^2) tenha sido 0,92023.



Fonte: do autor

A superfície de resposta estimada pela Equação 12:

$$\gamma_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_i \quad (\text{Equação 12})$$

em que os x_1 e x_2 são as variáveis referentes aos fatores; o β_0 (ponto de interseção), os β_1 e β_2 (referentes aos efeitos lineares), os β_{11} e β_{22} (referentes aos efeitos quadráticos) e os β_{12} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a γ (Rodrigues e lemma, 2005).

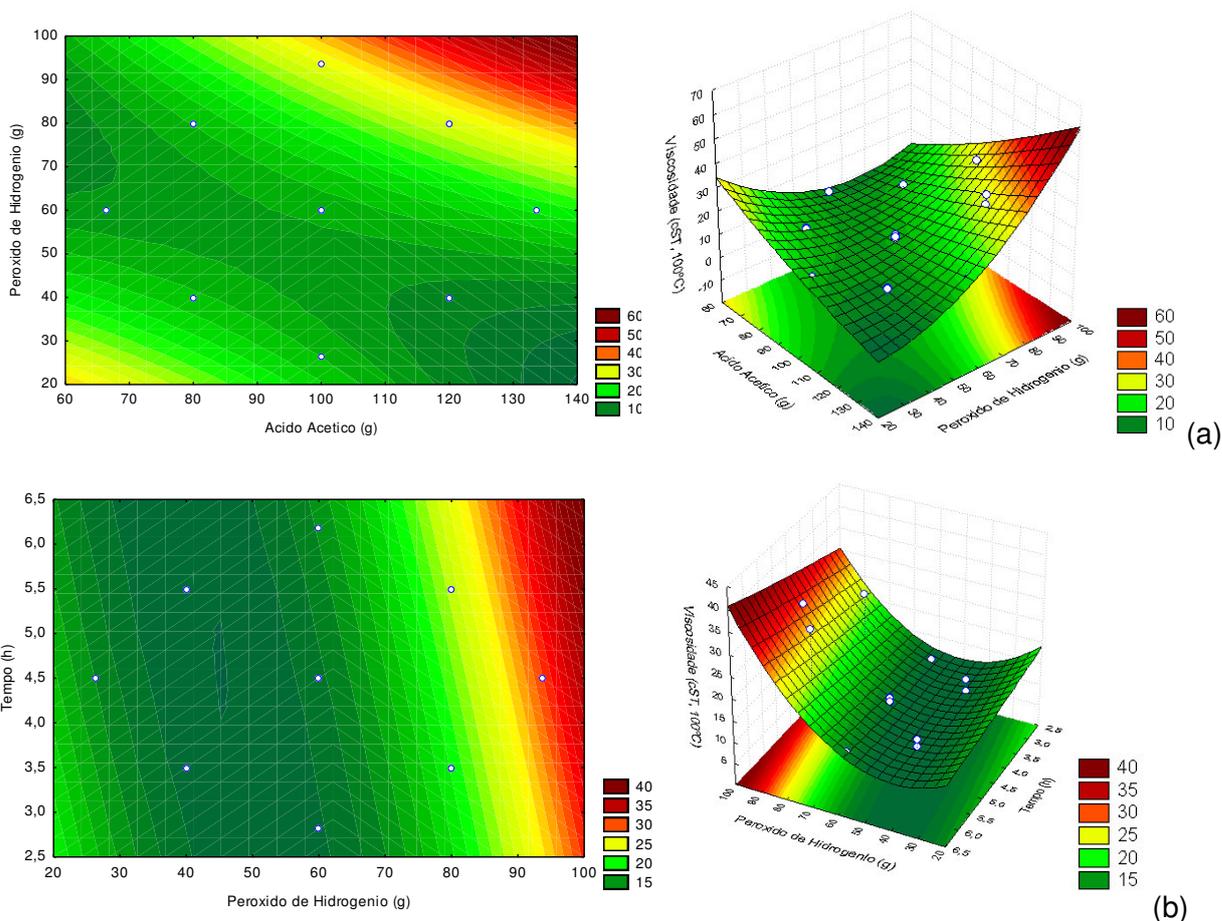
Logo, para o processo de produção do polioli de andiroba o modelo adaptado aos dados da matriz foi representado pelas Equações (13) e (14):

$$z = 123,0321 - 1,0005x + 0,000003x^2 - 2,1880y + 0,00006y^2 + 0,0123xy + 0,0422x + 0,2165y - 16,1289 \quad (\text{Equação 113})$$

$$z = 123,0321 - 2,1880x + 0,000006x^2 - 4,0327y + 0,0997y^2 + 1,2343x + 0,9375y + 0,0481xy - 83,4174 \quad (\text{Equação 124})$$

As Figuras 17a e 17b, permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam a viscosidade do polioli de andiroba. A região contém um ponto de máxima, situado em (+1, +1), ou seja, maiores quantidades de ácido acético e peróxido de hidrogênio.

Figura 17 - Curvas De Contorno E Superfícies De Respostas Para A Viscosidade Cinemática, Em Função Do Ácido Acético E Peróxido De Hidrogênio (a) E Peróxido De Hidrogênio E Tempo De Reação (b)

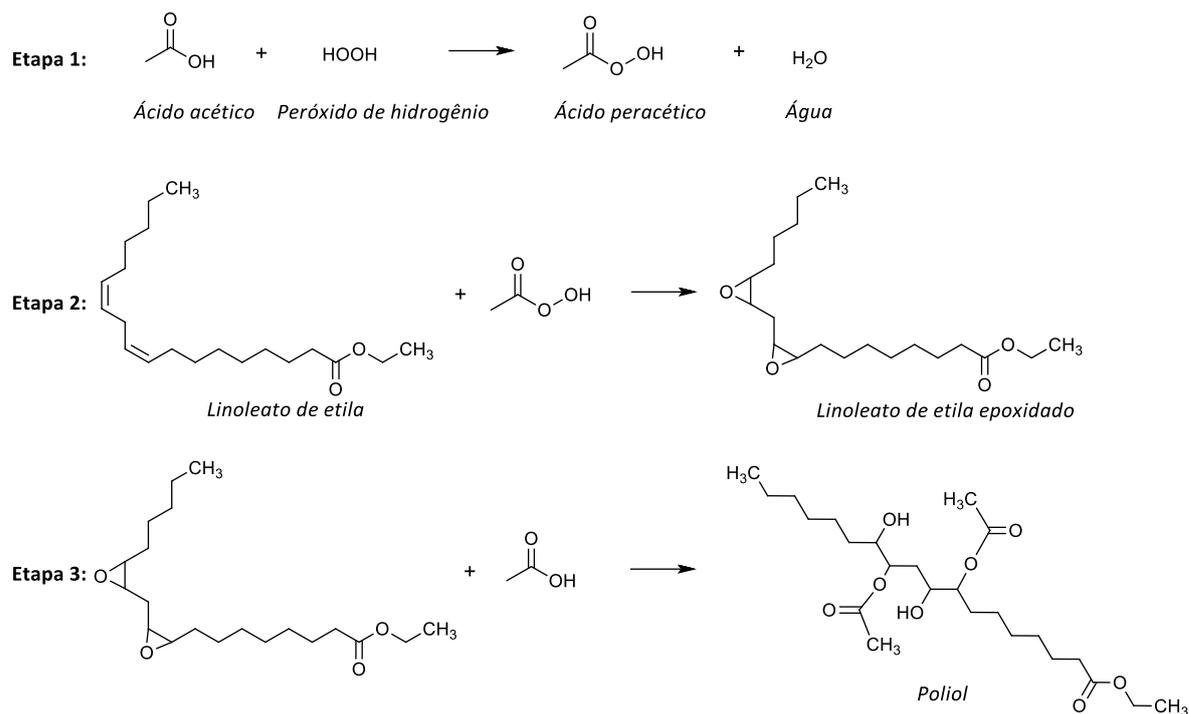


Fonte: do autor

6.6 Epoxidação e hidroxilação

Para formação dos polióis, os ésteres etílicos sofreram uma hidroxilação *in situ* (Figura 18) em três etapas: (1) formação de ácido peracético, (2) epoxidação das ligações duplas dos ésteres de andiroba, representado pelo éster majoritário, o linoleato de etila, e (3) abertura do epóxido (hidroxilação).

Figura 18 - Etapas da produção dos polióis de andiroba, representados pelo linoleato de etila

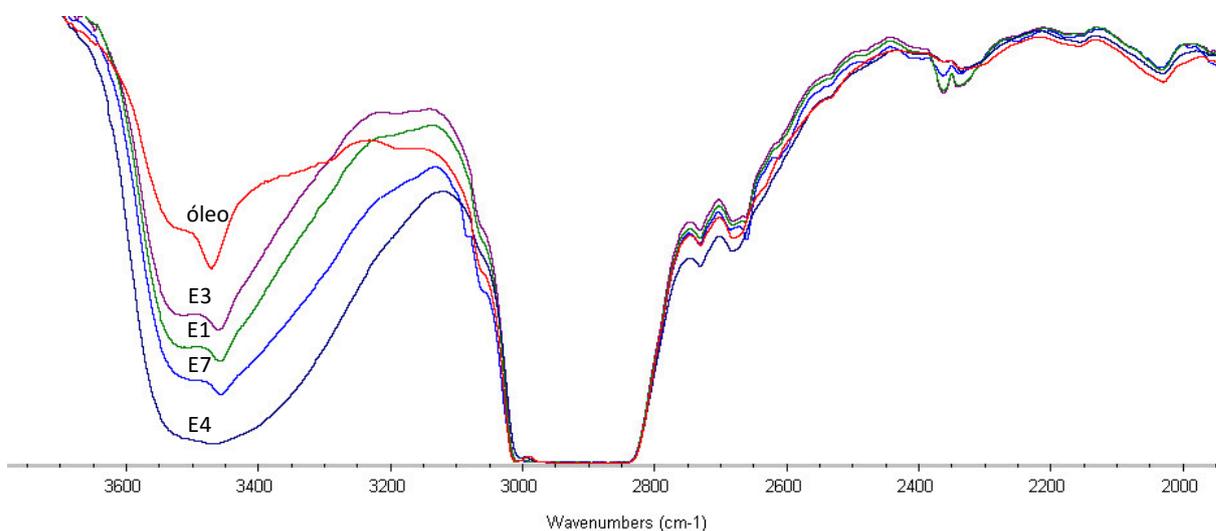


Fonte: do autor

6.7 Espectroscopia no infravermelho

A obtenção dos polióis de andiroba foi confirmada pela análise espectroscópica na região do infravermelho. A sobreposição dos espectros de FTIR dos óleos *in natura* e modificados (Figura 19) indicou um significativo aumento da banda de absorção na região próxima a 3300 cm^{-1} com aspecto largo referente ao estiramento da hidroxila ($3474,2\text{ cm}^{-1}$) (SILVERSTEIN et al., 2006), evidenciando a quebra das instaurações e adição de hidroxilas.

Figura 19 - Espectros de infravermelho do óleo de andiroba *in natura* e modificado



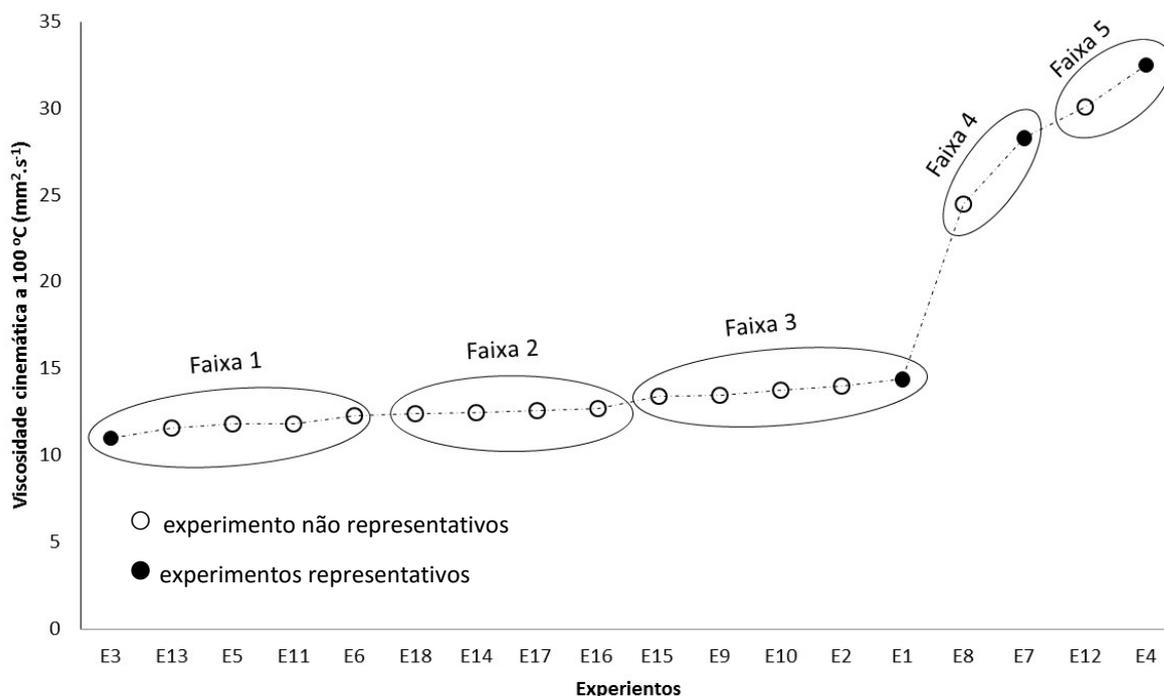
Fonte: do autor

A hidroxilação imediata foi realizada a partir do ataque nucleofílico do ácido acético, em excesso, ao átomo de carbono do epóxido. A abertura do epóxido para a formação das hidroxilas é fundamental para evitar reações secundárias com contaminantes, como ácidos, bases, nucleófilos, eletrófilos, agentes redutores e alguns oxidantes (HOLLEBEN e SCHUCH, 1997). Neste caso, a extrema reatividade do anel oxirano, intermediário da reação, pode permitir a ocorrência de tais reações secundárias e ainda comprometer a estabilidade do produto final através da polimerização e formação de subprodutos com elevada viscosidade, como macromoléculas rígidas e moldáveis.

6.8 Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba

Todos os polióis, obtidos no planejamento fatorial, foram devidamente agrupados com base em quatro faixas de viscosidades: F1 (11,0; 11,6, 11,8 e 11,8 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$), F2 (12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,6), F3 (14,4; 14,0; 13,5; 13,8; 13,4 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$), F4 (28,3 e 24,5 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) e F5 (30,1 e 32,5 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$). Em cada faixa foi selecionado um experimento representativo de acordo com a menor quantidade de reagentes empregado na sua obtenção, conforme Figura 20.

Figura 20 - Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba obtidos pelo planejamento fatorial



Fonte: do autor

A viscosidade máxima alcançada para o óleo de andiroba modificado foi alcançada aumentando o tempo de reação e igualando as massas de peróxido de

hidrogênio e ácido acético. No entanto, as condições tratadas estatisticamente mostram que o efeito de interação entre o ácido acético e o peróxido de hidrogênio é muito mais relevante do que com o tempo de reação. Desta forma, a cada faixa de viscosidade foi selecionado um experimento representativo, com exceção da faixa 2, na qual a maioria dos experimentos foram conduzidos propositalmente com o mesmo quantitativo de ácido acético e peróxido de hidrogênio, com o objetivo de avaliar o desvio experimental.

Os experimentos E1 e E3, cujos valores de viscosidade são extremos mínimos e máximo das faixas 1 e 3, respectivamente deram origem a polióis com viscosidades muito próximas empregando na sua produção o mesmo tempo de reação e quantidade de ácido acético, e duplicando o peróxido de hidrogênio. Já os polióis dos experimentos E4 e E7 aumentaram a viscosidade significativamente, decorrente da maior quantidade de ácido acético e tempo de reação, sem variação na quantidade de peróxido de hidrogênio.

Os produtos das reações E4 e E7, se empregados como biolubrificantes, classificar-se-iam como SAE 140, segundo a *Society of Automotive Engineer* (SAE). Esta denominação faz referência a óleos com viscosidade cinemática no intervalo de 24 a 32,5 mm².s⁻¹ medidas na temperatura de 100 °C. Esta faixa de viscosidade é considerada muito elevada para lubrificação de motores e, portanto pouco usadas pelo mercado de lubrificantes automotivos (PATHAK; GUPTA; KUMAR, 2014). A classificação dos produtos dos experimentos E1 e E3, ainda segundo a SAE, seriam respectivamente SAE 85 e SAE 90 com indicação para uso em lubrificação automotiva.

Os quatro experimentos E1, E3, E4 e E7 foram escolhidos como representativos de cada faixa de viscosidade, pois seus produtos finais apresentaram viscosidades semelhantes aos demais produtos na mesma faixa, no entanto usando de condições mais vantajosas (menor quantidade de reagentes e/ou menor tempo de reação). Esses quatro experimentos foram comparados considerando o grau de hidroxilação dos polióis, viscosidade cinemática a 100 °C, transmitância (% ≈ 3300 cm⁻¹), índice de iodo e índice de hidroxila para a formação dos polióis de andiroba (Tabela 14).

Tabela 14 - Valores experimentais de viscosidade, transmitância, índice de iodo e índice de hidroxila

Amostras	Viscosidade Cinemática a 100°C (mm².s⁻¹)	Transmitância (% ≈ 3300 cm⁻¹)	Índice de Iodo (mg I₂.g⁻¹)	Índice de Hidroxila (mg KOH.g⁻¹)
Óleo ^(a)	5,53	-	114,72	1,33
Polióis E1	14,4	20,922	33,05	9,60
Polióis E3	11,0	23,132	30,35	8,40
Polióis E4	32,5	2,201	11,41	18,01
Polióis E7	28,3	12,142	11,10	14,32

(a) Óleo de andiroba sem modificação (*in natura*)

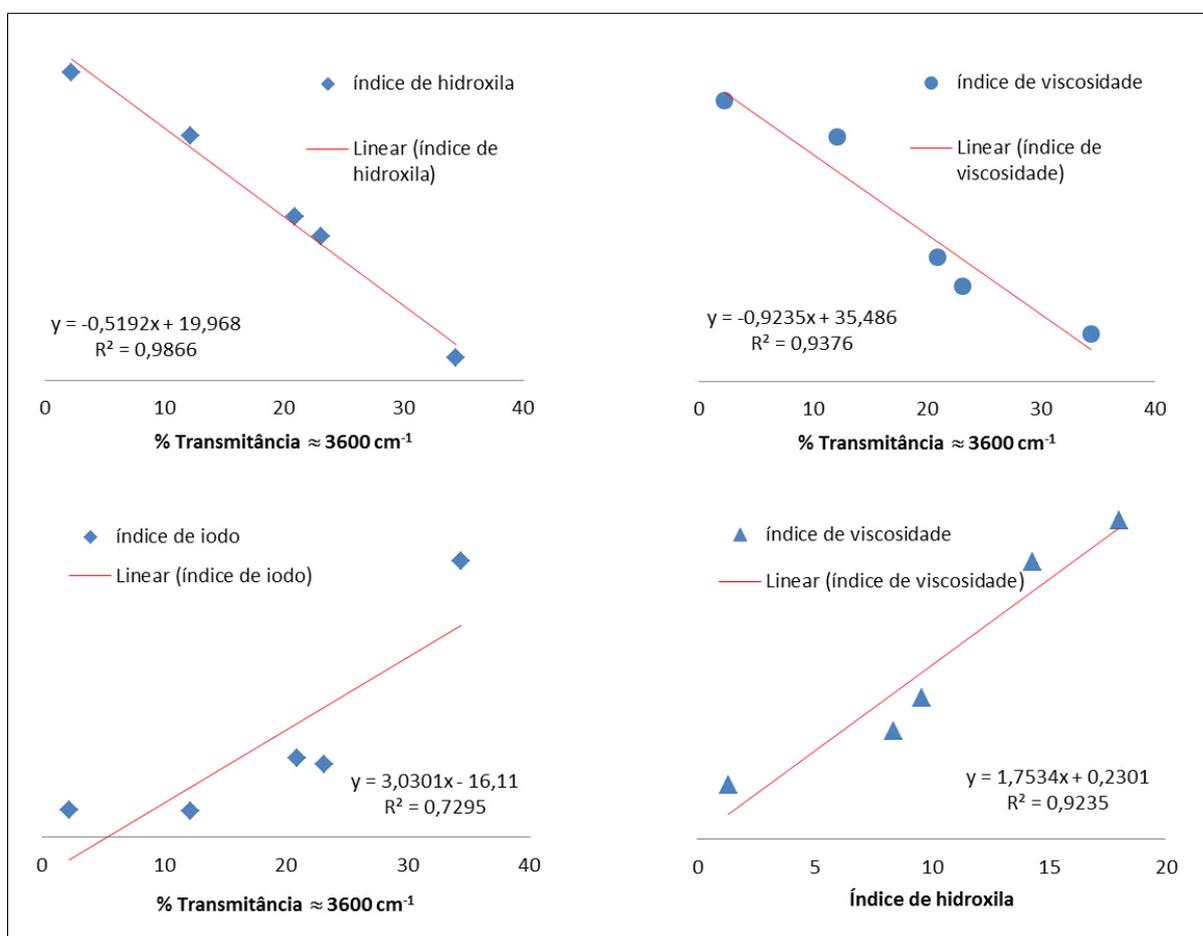
Fonte: do autor

Foi constatado que as bandas pertinentes à deformação axial de grupos hidroxila tendem a crescer proporcionalmente com a viscosidade dos polióis, corroborando a eficácia do processo proposto.

A correlação entre viscosidade, índice de iodo e índice de hidroxila, sugere as seguintes deduções: o óleo sem modificação apresentou viscosidade relativamente baixa, índice de iodo bastante elevado devido supostamente a grande quantidade de insaturações e índice de hidroxila baixo.

Os valores de transmitância apresentam boa relação linear com os resultados de viscosidade cinemática a 100 °C ($R^2 = 0,9376$) e o índice de Hidroxila ($R^2 = 0,9866$). O coeficiente de determinação indica que 93,8% e 98,7% da variável dependente correspondente podem ser explicados pelos regressores presentes no modelo. Para o índice de iodo o coeficiente de determinação não foi satisfatório devido à presença de regressores pouco explicativos, conforme Figura 21.

Figura 21 – Relação entre transmitância e índice de hidroxila, índice de viscosidade, índice de iodo

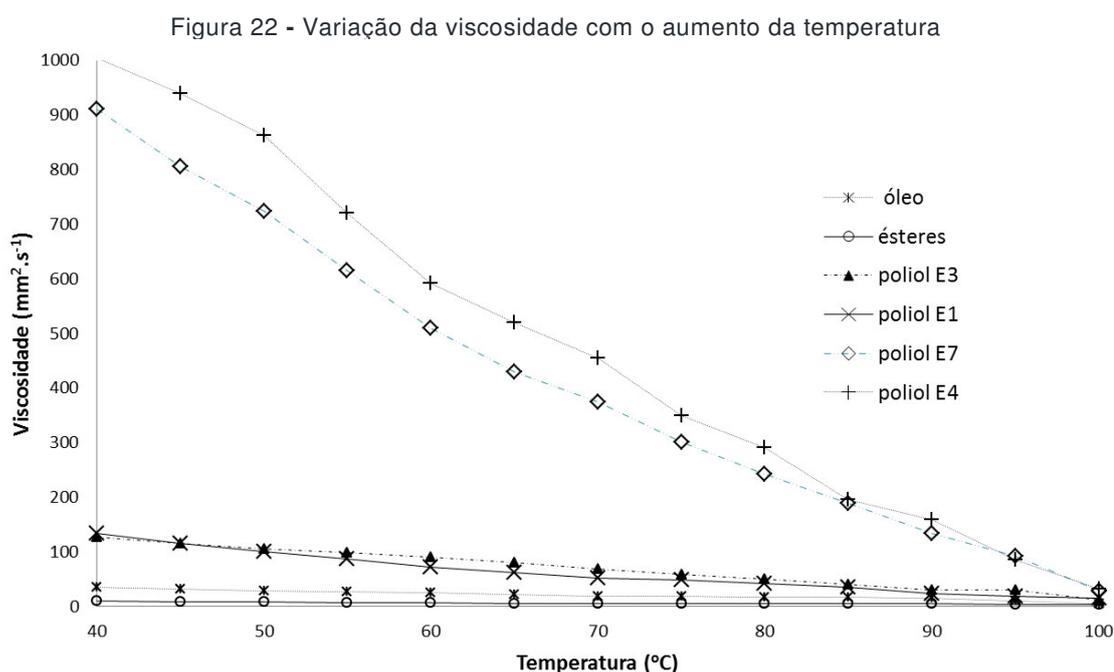


Fonte: do autor

O óleo sem modificação apresentou viscosidade relativamente baixa e índice de iodo bastante elevado, devido supostamente a grande quantidade de insaturações e índice de hidroxila baixo.

O uso de grande quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta a viscosidade cinemática e diminui proporcionalmente o índice de iodo do óleo, um indicativo à diminuição das insaturações com a formação dos anéis oxirânicos, comportamento observado quando comparados os experimentos E3 e E4. Nos produtos obtidos das reações E4 e E7, observa-se que os valores elevados no índice de hidroxila estão associados com as melhores taxas de conversão estudadas.

Os polióis obtidos nos experimentos E4 e E7 apresentaram maior viscosidade cinemática a 100 °C. No entanto estes apresentaram menor IV (índice de viscosidade), indicativo que representa a variação da viscosidade com a temperatura, calculada de acordo com o método padronizado ASTM D2270 ($IV_{E4} = 24,5$; $IV_{E7} = 2,1$), não recomendados portanto para uso em lubrificação devido principalmente a elevada diminuição de suas propriedades de fluidez com o aumento da temperatura do sistema. O comportamento viscosimétrico dos polióis formados nos experimentos E1 e E3 ($IV_{E1} = 105,9$ e $IV_{E3} = 60,2$) indicou que os polióis produzidos nestes experimentos apresentaram valores de viscosidade com menor sensibilidade à variação da temperatura do sistema, como pode ser verificado na Figura 22.



Fonte: do autor

As alterações nas viscosidades do óleo *in natura* e transesterificado, assim como dos polióis E1, E3, E4, E7, seguem perfeitamente um comportamento newtoniano, no qual a viscosidade cinemática tende a diminuir à medida que a temperatura aumenta. A transesterificação do óleo de andiroba promoveu a diminuição da viscosidade cinemática devido à remoção da glicerina. A viscosidade inicial, final e o índice de viscosidade, foram

respectivamente, $V_{40^{\circ}\text{C}} = 35,4 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $V_{100^{\circ}\text{C}} = 5,53 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $IV_{\text{óleo}} = 88,69$. Após a transesterificação, a viscosidade inicial diminuiu para $9,7 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e a viscosidade final para $3,8 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, resultando em um índice de viscosidade calculado de 260,3. Este valor indica excelente resistência da viscosidade às mudanças de temperatura, no entanto, os valores de viscosidade a 100°C estão abaixo da faixa mínima recomendada pela SAE para uso em sistemas de lubrificação. O polioliol E1 ($V_{40^{\circ}\text{C}} = 133,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $V_{100^{\circ}\text{C}} = 14,4 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $IV_{\text{polioliol E1}} = 105,9$) apresentou comportamento viscosimétrico semelhante ao polioliol E3 ($V_{40^{\circ}\text{C}} = 126,5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $V_{100^{\circ}\text{C}} = 11,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $IV_{\text{polioliol E3}} = 60,2$), porém o índice de viscosidade calculado foi consideravelmente maior, o que indica melhor resistência da viscosidade com aumento da temperatura do sistema.

Os polióis E4 ($V_{40^{\circ}\text{C}} = 1005,0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $V_{100^{\circ}\text{C}} = 32,5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $IV_{\text{polioliol E4}} = 24,5$) e E7 ($V_{40^{\circ}\text{C}} = 910,5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $V_{100^{\circ}\text{C}} = 28,3 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $IV_{\text{polioliol E7}} = 2,1$) apresentaram valores de viscosidade cinemática medidos a 40 e 100°C , bem mais elevados, devido principalmente à abertura do anel do epóxido e introdução de grupos hidroxilas (-OH) na reação de hidroxilação. Para uso em sistemas de lubrificação, uma menor variação de viscosidade cinemática com a temperatura é desejável, portanto, apesar do considerável aumento de viscosidade, outras modificações devem ser realizadas para melhorar o índice de viscosidade para aplicação em lubrificação automotiva.

Os polióis foram comparados com lubrificantes comerciais de base mineral, quanto as suas características de viscosidade (Tabela 15).

Tabela 15 - Comparação dos polióis com alguns lubrificantes comerciais classificados pela SAE

Identificação	Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)		Índice de Viscosidade ^(a)	
	40 °C	100 °C		
	SAE 5W30	67,6	10,5	129,8
Lubrificante comercial (base mineral)	SAE 10W30	67,5	10,2	126,3
	SAE 50	209,1	18,6	98,4
	SAE 90	157,6	15,4	98,7
	SAE 20W50	145,0	17,5	121,5
	SAE 40	143,0	12,4	70,4
Biolubrificante (Polióis de andiroba)	E3	126,5	11,0	60,2
	E1	133,0	14,4	105,9
	E7	910,5 ^(b)	28,3	2,1
	E4	1005,0 ^(b)	32,5	24,5

(a) Valores calculados de acordo com a Norma (ASTM D2270, 2010). (b) Valores obtidos por correlação usando a carta de viscosidade (ASTM D341, 2009).

Fonte: do autor

Os polióis E1 e E3, embora possuam valores de viscosidade semelhantes, apresentam diferenças significativas nos índices de viscosidade. As viscosidades medidas a 40 e 100°C são compatíveis com os lubrificantes comerciais de base mineral, entretanto apenas o polioliol E1 apresenta valores de índices de viscosidade compatível com os óleos

minerais. Os demais polióis (E4 e E7) não apresentam características semelhantes aos óleos comerciais testados.

Considerando que todos os lubrificantes comerciais primários ou reciclado possuem em sua formulação um pacote de aditivos com a finalidade de melhoria de suas características, os polióis foram submetidos à comparação com alguns óleos bases, destinados à produção de lubrificantes comerciais, conforme pode ser visto na Tabela 16.

Tabela 16 - Características dos lubrificantes à base de andiroba e dos lubrificantes “base” minerais.

Identificação dos óleos	Viscosidade a 40°C (mm²s⁻¹)	Índice de viscosidade	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	Massa específica a 20°C (Kg/m³)
HD04(101) ^(a)	104,5	114,6	296	-7	902,4
OL04-05-14 ^(b)	96,0	104,9	233	-7	965,4
OL13-02-14 ^(b)	97,2	138,0	225	-4	879,0
ENDU09 ^(a)	114,4	101,2	301	-11	884,5
Poliol E1	133,0	105,9	345	-3	956,3
Poliol E3	126,5	60,2	343	-3	964,5
Poliol E4	1090,2 ^(c)	2,1	^(d)	^(d)	1007,0
Poliol E7	910,5 ^(c)	24,0	^(d)	^(d)	1029,8

(a) Lubrificante base cedido pela empresa Petrobrás S/A;

(b) Lubrificante base cedido pela empresa INTERTEK do Brasil;

(c) Valores obtidos por correlação usando a carta de viscosidade ASTM D341;

(d) Não foi possível realizar o ensaio

Fonte: do autor

Verificamos que os polióis obtidos nos experimentos E7 e E4 resultaram em produtos com viscosidade extremamente elevada na temperatura de 40 °C, comprometendo desta forma suas características de lubricidade principalmente em baixas temperaturas. Isto, impossibilitou a determinação de importantes ensaios: o ponto de fulgor, devido à dificuldade no movimento do agitador, item integrante da metodologia, e ponto de entupimento de filtro a frio, pois na temperatura ambiente não foi verificado o fluxo de óleo pelo micro filtro, devido as suas elevadas viscosidades.

Os polióis E1 e E3, apresentaram as características: viscosidade cinemática a 40 °C, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio e massa específica compatíveis com os óleos bases usados para produção de lubrificantes automotivos comerciais.

O óleo de andiroba não possui efeitos nocivos ao meio ambiente. É biodegradável e quando despejado na água apresenta baixa toxicidade. Assim, seu manuseio e a ocorrência de derramamento acidental ou proposital não representam risco significativo para a vida humana, animais e plantas. Quando usado como lubrificante ou aditivo aos lubrificante, minerais e sintéticos, estes tendem a minimizar proporcionalmente a carga de contaminantes lançados no meio.

7. CONCLUSÃO

O programa de comparação interlaboratorial aplicado para caracterização dos óleos vegetais mostrou-se uma ferramenta útil para verificação de eficácia e competência na realização dos ensaios com óleos vegetais. Especificamente para o óleo de andiroba, pois houve uma maior dispersão dos resultados devido às características próprias da oleaginosa. Este estudo foi de grande importância, pois possibilitou a comparação de resultados estritamente experimentais, não havendo dispersão por sazonalidade, localização entre outros fatores determinantes e interferentes das características das oleaginosas.

Não foram percebidas modificações consideráveis nas características de fluidez e viscosidade no óleo de babaçu após a epoxidação. A justificativa advém do baixo percentual de compostos insaturados presentes no óleo. Desta forma pode-se desconsiderar a referida proposta de modificação para outros óleos vegetais com alto percentual de compostos saturados.

A modificação química do óleo de andiroba para aplicação como biolubrificante, por meio dos processos de transesterificação etílica alcalina e hidroxilação *in situ* resultou na redução de insaturações, confirmada pelo aumento do índice de hidroxilação, diminuição do índice de iodo, aumento da viscosidade cinemática e aumento das bandas de absorção no infravermelho, na região próxima a 3300 cm^{-1} , referentes ao estiramento da hidroxila.

O estudo viscosimétrico, associado ao planejamento fatorial completo, apontou as melhores condições reacionais para produzir os polióis E4 e E7, com os maiores valores de viscosidade medidos a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, foi observado que estes polióis apresentavam baixo índice de viscosidade e elevada viscosidade cinemática medida a 40°C , o que dificultaria o fluxo e, desta forma, perda de lubrificação no início do funcionamento dos motores. E em consequência, tais produtos não são indicados para lubrificação automotiva.

Os polióis E1 e E3 foram produzidos usando as mesmas quantidades de ácido acético, mesmo tempo de reação, no entanto na produção do E1 foi usada menor quantidade de peróxido de hidrogênio. Nestas condições os polióis E1 e E3, apresentaram características compatíveis com lubrificantes comerciais e óleos bases para produção de lubrificantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.m. Gomez-caravaca; Cerretani, L.; Bendini A.; Segura-Carretero, A.; Fernandez-Gutierrez, A.; Lercker, G. Effect of Filtration Systems on the Phenolic Content in Virgin Olive Oil by HPLC-DAD-MSD. **American J. Of Food Technology**, [S.l.], v. 2, n. 7, p.671-678, 1 jul. 2007. Science Alert. DOI: 10.3923/ajft.2007.671.678.

ALBIERO, Daniel; MACIEL, Antonio José da Silva; GAMERO, Carlos Antonio. Desenvolvimento e projeto de colhedora de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para agricultura familiar nas regiões de matas de transição da Amazônia. **Acta Amazonica**, [S.l.], v. 41, n. 1, p.57-68, mar. 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0044-59672011000100007.

ALBIERO, Daniel; MACIEL, Antonio José da Silva; LOPES, Antonio Cândido; MELLO, Claudia Assad; GAMERO, Carlos Antonio. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazonica**, [S.l.], v. 37, n. 3, p.337-346, 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0044-59672007000300004.

ANDRADE FILHO, ADEBAL; Campolina, Délio; DIAS, Mariana Borges . **Toxicologia na prática clínica**. Belo Horizonte: Folium, 2001.p.323-328.

ANDRADE, João Carlos de; Eiras, Sebastião de Paula; Coscione, Aline Renée; Custodio, Rogério. **Planejamento Fatorial e Otimização: Métodos de Otimização em Química**. 2000. Projeto Educacional - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2000/03/18/metodos-de-otimizacao-em-quimica/>>. Acesso em: 11 mar. 2014.

ANP. Portaria nº 129, de 30 de julho de 1999. **Estabelece o regulamento técnico Anp Nº 04/99, Que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional**. [BRASÍLIA], [DF], 02 ago. 1999.

ANP. Resolução nº 22, de 11 de abril de 2014. **Estabelece os critérios de obtenção do registro de graxas e óleos lubrificantes destinados ao uso veicular e industrial e aditivos em frasco para óleos lubrificantes de motores automotivos, bem como as responsabilidades e obrigações dos detentores de registro, produtores e importadores**. [BRASÍLIA], [DF], 14 abr. 2014.

AOCS, 1996 - OFFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICES OF THE AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY, **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes**, Section I. Ed. The AOCS Methods Editor and the AOCS Technical Department. 54 pages. Press, Champaign, 1996

AOCS, 2004 - OFFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICES OF THE AOCS. **SAMPLING AND ANALYSIS OF VEGETABLE OIL SOURCE MATERIALS: Fats, oils and lipid related analytical methods are used in hundreds of laboratories**. 6 ed. [S.l.]:

ASTM 1957-86(2001): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids. [S.l.]: ASTM, 2001.

ASTM D1957-86(1995)e1: Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1986.

ASTM D2270-10E1: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C. [S.l.]: ASTM, 2010. v. 5.

ASTM D341-09 : AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products. West Conshohocken, PA, 2009.

ASTM D4274-11: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. 2 ed. [S.I.]: ASTM, 2010. v. 8.

ASTM D445: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of D. 12 ed. [S.I.]: ASTM, 2012. v. 05.

ASTM D5768-02: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determination of iodine value of tall oil fatty acids. [S.I.]: ASTM, 2010. v. 6.

ASTM D6304-67: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additiv. 3 ed. [S.I.]: ASTM, 2007. v. 5.

ASTM D6371-05: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. [S.I.]: ASTM, 2010. v. 5.

ASTM D7501-12A: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test (CSFT). 04 ed. [S.I.]: ASTM, 2002. v. 5.

ASTM MNL1-8TH: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Lubricant Base Oils - Quality and Specialty Products Development Manager, Holly Refining and Marketing. Tulsa: ASTM-Subcommittee: D02.I0, 2010. 8 p.

AZEVEDO, Demóstenes Marcos Pedrosa de; LIMA, Emídio Ferreira. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnologia, 2001. 350 p.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos**: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480 p.

BASHFORD, A.; MILLS, A. J.. The development of improved additives for quenching oils using laboratory simulations. **Heat Treatment Of Metals**, [S.I.], v. 11, n. 1, p.9-14, jan. 1984.

BECKER, R.; KNORR, A. An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures. **Lubr. Sci.**, [S.I.], v. 8, n. 2, p.95-117, jan. 1996. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/ls.3010080202.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, Paulo A.. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003. 478 p.

BRAGA, Jez Willian B.; POPPI, Ronei Jesus. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Química Nova**, [S.I.], v. 27, n. 6, p.1004-1011, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422004000600027.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Brasília, 1984, p. 2326.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: **Espécies Arbóreas da Amazônia**, vol. 2, Andiroba, Carapa guianensis, 2005 atualizado em 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Portaria Interministerial nº 464**, de 29 de agosto de 2007. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/legislacao/portaria_interministerial/Portaria_MME-MMA_n_464-2007.pdf. Acesso em: 04 jun. de 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Portaria Interministerial nº 59**, de 17 de fevereiro de 2012. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/legislacao/portaria_interministerial/Portaria_MME-MMA_n_59-2012.pdf> Acesso em: 04 jun. de 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Comitê Orientador para Implementação de Sistemas de Logística Reversa**. 17 de fevereiro de 2011. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/instrumentos-da-politica-de-residuos/comite-orientador-logistica-reversa>> Acesso em: 04 jun. de 2013.

CAI, Shuangfei; WANG, Lisheng. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-functional Brønsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 19, n. 1, p.57-63, fev. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s1004-9541(09)60177-4.

Calado, V.; Montgomery, D. C. *Planejamento de experimentos usando o Statistica*, 1a. ed., e-papers: Rio de Janeiro, 2003.

CARRETEIRO, Ronald P.; BELMIRO, Pedro Nelson A.. **Lubrificantes e lubrificação industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 504 p.

CARRETEIRO, Ronald P.; MOURA, Carlos R. S.. **Lubrificantes e lubrificação**. São Paulo: Makron-books, 1998. 493 p.

CAVALCANTE, C. L.; MEYER, E. ; LUNA, Francisco Murilo Tavares de ; SILVA, J. A. C. ; MOREIRA, I. S. . Produção de Biolubrificantes derivados do Óleo de Mamona. 2011, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0905200-3A2, data de depósito: 06/07/2009, título: "Produção de Biolubrificantes derivados do Óleo de Mamona". Instituição(ões) financiadora(s): Petrobras.

CHUI, Queenie Siu Hang; BARROS, Cleide Bassani de; SILVA, Talita Daiane da. Parâmetros r e R obtidos de programa interlaboratorial: como usá-los. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p.2209-2213, 2009. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422009000800037.

CHUI, Queenie Siu Hang; BISPO, João Marcos de Almeida; IAMASHITA, Célia Omine. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p.993-1003, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422004000600026.

CORREIA, I. M. S.; Araújo G. S.; Paulo, J. B. A.; de Sousa, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físicoquímicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus* L.) e Coco (*Cocos nucifera* L.) produzidos no Nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, Natal, v. 10, n. 3, p.1-7, 06 mar. 2014.

COSTA NETO, Pedro R.; ROSSI, Luciano F. S.; ZAGONEL, Giuliano F.; RAMOS, Luiz P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p.531-537, ago. 2000. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422000000400017.

DENG, X.m; HAO, J.y. Synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) macromer of bacterial origin. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 37, n. 1, p.211-214, jan. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0014-3057(00)00090-2.

EN 14112: EUROPEAN STANDARD. Fatty and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) : Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). [S.l.]: CEN - Comité Européen de Normalisation, 2003. 14 p.

EN14103:2011:EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. [S.l.]: CEN - Comité Européen de Normalisation, 2011.

Farias, M.P.O, Teixeira, W.C, Wanderley, A.G, Alves, L.C, & Faustino, M.A.G. Avaliação in vitro dos efeitos do óleo da semente de *Carapa guianensis* Aubl. sobre larvas de nematóides gastrintestinais de caprinos e ovinos. **Rev. Bras. Plantas Med.**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.220-226, jun. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-05722010000200015>.

Farias, M.P.O., Sousa, D.P., Arruda, A.C., Wanderley, A.G., Teixeira, W.C., Alves, L.C., & Faustino, M.A.G. Potencial acaricida do óleo de andiroba *Carapa guianensis* Aubl. sobre fêmeas adultas ingurgitadas de *Anocentor nitens* Neumann, 1897 e *Rhipicephalus sanguineus* Latreille, 1806. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [s.l.], v. 61, n. 4, p.877-882, ago. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-09352009000400015>.

FERRAZ, I. D. K.; CAMARGO, J. L. C.; SAMPAIO, P. T. B.. **Andiroba:** *Carapa guianensis* Aubl. *Carapa procera* D. C.. 2003. (Projeto Jacaranda), financiada pela cooperação entre o Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia-INPA e a Japan International Cooperation Agency – JICA.

FERREIRA, Ederlan de Souza; LUCIEN, Vitória Georgina; AMARAL, André Siqueira; SILVEIRA, Catia da Silva. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 19, n. 4, p.427-433, out. 2008.

FERREIRA, Maria Emilia Martins. **MODELOS LOG-NORMAL E MARKOVIANO PARA ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE ABUNDÂNCIA EM UMA FLORESTA DE BABAÇU.** 1999. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; da SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; dos REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; dos SANTOS, W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 597, n. 2, p.179-186, ago. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.011.

FILIPPIS, P. De ; GIAVARINI, C. ; SCARSELLA, M. ; SORRENTINO, M. Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. **J Am Oil Chem Soc**, [S.l.], v. 72, n. 11, p.1399-1404, nov. 1995. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/bf02546218.

FIRESTONE, D. E.. **Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society.** 6. ed. [S.l.]: AOCS, 2013. 1200 p.

FRAZÃO, J. M. F., 2001, São Luís. **Projeto Quebra Coco:** Alternativas econômicas para agricultura familiar assentadas em áreas de ecossistemas de babaçuais. São Luís: Embrapa, 2001. 26 p.

FREIRE, Delci da Costa Brito; BRITO-FILHA, Carmina Rodrigues da Costa; CARVALHO-ZILSE, Gislene Almeida. Efeito dos óleos vegetais de andiroba (*Carapa sp.*) e Copaíba (*Copaifera sp.*) sobre forídeo, pragas de colméias, (Diptera: Phoridae) na Amazônia Central. **Acta Amazonica**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.365-368, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0044-59672006000300012>.

GAN, L. H.; GOH, S. H.; OOI, K. S. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.l.], v. 69, n. 4, p.347-351, abr. 1992. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/bf02636065.

GRAY, J. I.. Measurement of lipid oxidation:: A review. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.l.], v. 55, n. 6, p.539-546, jun. 1978. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02668066>>. Acesso em: 02 fev. 2013.

GRUPP, H. Biologisch abbaubare Schmierstoffe : Eine kritische Durchsicht der Literatur und Betriebserfahrungen = Biologically workable lubricants : a critical examination of the literature and operating experience. **Vgb Kraftwerkstechnik**, [S.l.], v. 77, n. 1, p.56-60, jun. 1997.

GUERRA, D. L., LEMOS, V. P., ANGÉLICA, R. S., & AIROLDI, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. **Eclética Química**, Sao Paulo, v. 32, n. 4, p.19-26, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702007000400003>.

HABERT, Alberto Cláudio; FREIRE, Denise Maria Guimarães; SILVA, Jose Andre Cavalcanti da; SOARES, Valéria Ferreira. Processo para a producao de biolubrificante a partir de biodiesel metilico e biolubrificante obtido pelo referi do processo.2013, BRASIL. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR 1 O 2012 009727-3 A2, data de depósito: 26/04/2012, Instituição(ões) financiadora(s): Petrobras.

HIND, Andrew R; BHARGAVA, Suresh K; MCKINNON, Anthony. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR — the tool of choice. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 93, n. 1-3, p.91-114, out. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0001-8686(00)00079-8. Disponível em:<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0001868600000798?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

HOLLEBEN, Maria Luiza Ambros von; SCHUCH, Cristina Maria. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 1, p.58-71, jan. 1997.

IGWE, Isaac O. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. **Industrial Crops And Products**, [S.l.], v. 19, n. 2, p.185-190, mar. 2004. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.indcrop.2003.09.006. Disponível em:<<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926669003001109?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 28 abr. 2014.

ISO/IEC 17043: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Avaliação da conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 46 p.

JOHANSSON, L. E.; LUNDIN, S. T.. Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: I. The activity of the copper chromite catalyst. **J Am Oil Chem Soc**, [S.l.], v. 56, n. 12, p.974-980, dez. 1979. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/bf02674147.

KNOTHE, Gerhard; STEIDLEY, Kevin R.. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, [s.l.], v. 84, n. 9, p.1059-1065, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>.

LATHI, P; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v. 69, n. 3-4, p.207-212, 15 jan. 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.06.016. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926337306003122?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 ago. 2013.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422009000600044.

LUNA, F. M. T.; SILVA, J. A. C.; GIRAO, F.; VALE, M. S.; SILVA, F. ORDELEIN.; Cavalcante Jr, Célio L. . Processo de Produção de Biolubrificantes. 2014, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020140192735, data de depósito: 05/08/2014, título: "Processo de Produção de Biolubrificantes" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

MA, Fangrui; A HANNA, Milford. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [S.I.], v. 70, n. 1, p.1-15, out. 1999. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0960-8524(99)00025-5. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0960852499000255?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 04 maio 2015.

MENDHAM, J. DENNEY, R C; BARNES, J D; THOMAS, M J K. VOGEL: Análise Química Quantitativa. 6. ed. [S.I.]: Ltc, 2011.

MENDONÇA, Andreza P.; FERRAZ, Isolde Dorothea Kossmann. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. **Acta Amazonica**, [S.I.], v. 37, n. 3, p.353-364, 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0044-59672007000300006.

MENDONÇA, Fernando A.C.; SILVA, K.F.S. da; SANTOS, K.K. dos; JÚNIOR, K.A.L. Ribeiro; SANT'ANA, A.E.G. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. **Fitoterapia**, [s.l.], v. 76, n. 7-8, p.629-636, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fitote.2005.06.013>.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 5, n. 1, p.63-73, 17 jan. 2013. GN1 Genesis Network. DOI: 10.5935/1984-6835.20130007.

MIRANDA, Ires Paula de Andrade; RABELO, Afonso; BUENO, Carlos Roberto; BARBOSA, Edelcilio Marques; RIBEIRO, Maria Naélia S. **Frutos de Palmeiras da Amazônia**. Manaus: Criativa, 2001. 120 p. 1 v.

MONTEAVARO, Luciane L.; SILVA, Eduardo O. da; COSTA, Ana Paula O.; SAMIOS, Dimitrios; GERBASE, Annelise E.; PETZHOLD, Cesar L. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.I.], v. 82, n. 5, p.365-371, maio 2005.

MONTORO, Sérgio R.; TEBALDI, Marli L.; ALVES, Gizelda M. & BARBOZA, Jayne C. de S. Redução da massa molecular e funcionalização do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBHV) via hidrólise ácida e transesterificação com glicóis. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 3, p.182-187, 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0104-14282011005000044.

MORALES-MEDINA, Giovanni; GUZMÁN, Alexander. PREDICTION OF DENSITY AND VISCOSITY OF COLOMBIAN CRUDE OILS FROM CHROMATOGRAPHIC DATA. **Ct&f – Ciencia, Tecnología y Futuro**, [S. l.], v. 4, n. 5, p.57-74, jun. 2012.

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**. São Paulo: Varela, 1998. 178 p.

MOTHE, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS**. [S.l.]: Artliber, 2009. 324 p.

MUDHAFFAR, Bashar; SALIMON, Jumat. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. **Journal Of Applied Sciences**, [S.l.], v. 10, n. 15, p.1545-1553, 1 dez. 2010. Science Alert. DOI: 10.3923/jas.2010.1545.1553.

NBR 10448: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação do índice de saponificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2012. 3 p. v. 12.

NBR 14065: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro: ABNT, 2013. 13 p.

NUNES, Cleiton Antônio; LIMA, Claudio Ferreira; BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida; COLODETTE, Jorge Luiz & FIDÊNCIO, Paulo Henrique. Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por Pi-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p.279-283, 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422011000200020.

OSAWA, Cibele Cristina; GONÇALVES, Lireny Ap. Guaraldo; RAGAZZI, Sidnei. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p.593-599, jun. 2006. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422006000300031.

PATHAK, Varun; GUPTA, Dileep; KUMAR, Naveen. Studying Synthesis of Thermally and Chemically Modified Plant Oil and their Tribological Evaluation for Use as a Base Stock for Environmentally Friendly Bio-Lubricant. **SAE Technical Paper Series**, [S.l.], p.1-6, 1 abr. 2014. SAE International. DOI: 10.4271/2014-01-1477.

PAUCAR-MENACHO, Luz Maria; SILVA, Leomar Hackbart da; SANT'ANA, Anderson de Souza & GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizanól. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p.45-53, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612007000500009>.

PENIDO, C. ; COSTA, K. A.; PENNAFORTE, R. J.; COSTA, M. F. S.; PEREIRA, J. F. G.; SIANI, A. C.; HENRIQUES, M. G. M. O. Anti-allergic effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on allergen-induced vascular permeability and hyperalgesia. **Inflamm. Res.**, [s.l.], v. 54, n. 7, p.295-303, jul. 2005. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s00011-005-1357-6>.

PENIDO, C.; CONTE, F. P.; CHAGAS, M. S. S.; RODRIGUES, C. A. B. ; PEREIRA, J. F. G.; HENRIQUES, M. G. M. O. Antiinflammatory effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on zymosan-induced arthritis in mice. **Inflamm. Res.**, [s.l.], v. 55, n. 11, p.457-464, nov. 2006. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s00011-006-5161-8>.

PEREZ, Henderson Ivan Quintero. **Produção de biolubrificante para usos especiais**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000473883>>. Acesso em: 02 jun. 2013.

PETROBRAS, PETROLEO BRASILEIRO S.A. - (Brasil). **FATOS & DADOS. Iniciamos testes de campo com biolubrificantes.** 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/iniciamos-testes-de-campo-com-biolubrificantes.htm>>. Acesso em: 03 fev. 2015.

POLVERE, José Domingos; VGBIO BIOLUBRIFICANTES LTDA. (São Paulo, SP).. Óleo biolubrificante e processo de produção. Brasil.Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR 10 2012 012323 1 A2, data de depósito: 23-05 2012, Instituição(ões) financiadora(s): VGBIO BIOLUBRIFICANTES LTDA (BR/SP).

QUEENIE, Siu Hang Chui; ANTONOFF, Heloísa Burkhardt; OLIVIERI, José Carlos. Utilização de índices r e R obtidos de programas interlaboratoriais para o controle de precisão de método analítico: Determinação de água por Karl Fischer. **Química Nova**, [S.l.], v. 25, n. 4, p.657-659, jul. 2002. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422002000400021.

RAMOS, Luiz P.; SILVA, Fabiano R. da; MANGRICH, Antonio S.; CORDEIRO, Claudiney S. Biodiesel Production Technologies. Revista Virtual de Química, [S.l.], v. 3, n. 5, p.385-405, 22 out. 2011. GN1 Genesis Network. DOI: 10.5935/1984-6835.20110043.

REVILLA, J., **Plantas da Amazônia: oportunidades econômicas e sustentáveis.** Manaus: Sebrae/INPA, 2001. 405 p.

RIBEIRO, Ana Paula Badan; MOURA, Juliana Maria Leite Nóbrega de; GRIMALDI, Renato & GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1295-1300, out. 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422007000500043.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F.. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos.** Campinas: Editora Casa do Pão, 2005. 326 p.

SALIMON, Jumat; ABDULLAH, Bashar Mudhaffar; YUSOP, Rahimi M and Salih, Nadia. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. **Chemistry Central Journal**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.08-16, 10 mar. 2014. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1186/1752-153x-8-16>.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO A. S. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, [S.l.], v. 75, n. 2, p.419-428, 2004. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1023/b:jtan.0000027128.62480.db.

SENA, Marcelo M.; TREVISAN, Marcello G.; POPPI, Ronei J. PARAFAC: uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. **Química Nova**, [S.l.], v. 28, n. 5, p.910-920, out. 2005. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422005000500032.

SERRANO, Marta; OLIVEROS, Rubén; SÁNCHEZ, Marcos; MORASCHINI, Andrea; MARTÍNEZ, Mercedes; ARACIL, José. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. **Energy**, [S.l.], v. 65, p.109-115, fev. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.energy.2013.11.072.

SHARMA, Shubham, TYAGI, H., KUMAR, N., and YADAV, V. Comparative Tribological Investigation of Mahua Oil and its Chemically Modified Derivatives. **SAE Int. J. Fuels**

Lubr., [S.l.], v. 7, n. 2, p.360-365, 1 abr. 2014. SAE International. DOI: 10.4271/2014-01-0956.

SIENIUTYCZ, Stanislaw; JEZOWSKI, Jacek. **Energy Optimization in Process Systems and Fuel Cells**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2013. 800 p.

SILVA, José André Cavalcanti da. **OBTENÇÃO DE UM LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE ÉSTERES DO BIODIESEL DA MAMONA VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA E ESTUDOS DE ESTABILIDADES OXIDATIVA E TÉRMICA**. 2011. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Coppe, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

SILVEIRA, Benedito Inácio da. **Produção de Biodiesel: Análise e projetos de reatores químicos**. São Paulo: Biblioteca24horas, 2011. 416 p.

Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle, David J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7. ed. [S.l.]: LTC, 2006. 490 p.

SIMÕES, Ilka Sumiyoshi; GIOIELLI, Luiz Antonio; OLIVEIRA, Maricê Nogueira. Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.l.], v. 17, n. 3, p.330-336, dez. 1997. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0101-20611997000300026.

SINADINOVIĆ-FIŠER, Snežana; JANKOVIĆ, Milovan; PETROVIĆ, Zoran S. Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 78, n. 7, p.725-731, jul. 2001. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0333-9>.

SINDILUB - SINDICATO INTERESTADUAL DO COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES (São Paulo). **O cenário do oluc no Brasil**. 2013. Editoração: iPressnet. Disponível em: <http://www.sindilub.org.br/downloads/2013_Set-Out.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2013.

Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; West, Donald M. Fundamentos da Química analítica. 9. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2014. 1072 p.

SOARES, B. F. 6., 2006, Campinas. **Proposição de uso de óleo vegetal in natura e biodiesel de mamona em termelétricas**. Campinas: In Proceedings Of The 6. Encontro de Energia no Meio Rural, 2006. 6 v.

SOLER, Marcia Paisano; VITALI, Alfredo de Almeida; MUTO, Eric Fumhio. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.l.], v. 27, n. 4, p.717-722, dez. 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0101-20612007000400007.

SOUSA, Cintia Rodrigues da; LIMA, Roberval Monteiro Bezerra; AZEVEDO, Celso Paulo; ROSSI, Luiz Marcelo Brum. **Andiroba (Carapa guianensis Aubl.)**. 2006. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias.

SWERN, Daniel. Electronic Interpretation of the Reaction of Olefins with Organic Per-acids. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 69, n. 7, p.1692-1698, jul. 1947. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01199a037>.

SWERN, Daniel. Organic Peracids. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.1-68, 1 ago. 1949. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr60140a001>.

TENSI, Hans M.; STICH, Anton. Characterization of polymer quenchant. **Heat Treating(usa)**, [S.l.], v. 25, n. 5, p.25-29, jun. 1993.

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia M. C.. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. **Química Nova**, [S. L.], v. 29, n. 2, p.338-350, abr. 2006.

TIOSSO, P. C.; CARVALHO, A. K. F.; CASTRO, H. F. de; MORAES, F. F. de, & ZANIN, G. M. Utilization of immobilized lipases as catalysts in the transesterification of non-edible vegetable oils with ethanol. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.839-847, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20140314s00003006>.

TOTTEN, G.e.; TENSI, H.m.; LAINER, K.. Performance of Vegetable Oils as a Cooling Medium in Comparison to a Standard Mineral Oil. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [S.l.], v. 8, n. 4, p.409-416, 1 ago. 1999. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1361/105994999770346693.

TRINDADE, Jemmla Meira; MARQUES, Aldaléa Lopes; LOPES, Gisele Simone; MARQUES, Edmar Pereira; ZHANG, JiuJun. Arsenic determination in gasoline by hydride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factorial experimental design approach. **Fuel**, [S.l.], v. 85, n. 14-15, p.2155-2161, out. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.04.010.

UOSUKAINEN, Esa; LINKO, Yu-Yen; LÄMSÄ, Merja; TERVAKANGAS, Tommi; Linko, Pekka. Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, [S.l.], v. 75, n. 11, p.1557-1563, nov. 1998. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11746-998-0094-8.

VIANNI, Romeu; BRAZ-FILHO, Raimundo. Ácidos graxos naturais: ocorrência e importância em Alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p.400-407, jun. 1996.

WAGNER, Helena; LUTHER, Rolf; MANG, Theo. Lubricant base fluids based on renewable raw materials. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 221, n. 1-2, p.429-442, nov. 2001. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0926-860x(01)00891-2.

XAVIER, F.G.; RIGHI, D.A.; FLÓRIO, J.C., & SPINOSA, H.S. Cromatografia em camada delgada para o diagnóstico da intoxicação por aldicarb ("chumbinho") em cães e gatos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [S.l.], v. 59, n. 5, p.1231-1235, out. 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0102-09352007000500020.

ZYLBERSZTAJN, D.; MARQUES, C. A. S.; NASSAR, A. M.; PINHEIRO, C. M.; MARTINELLI, D. P.; ADEODATO S. Neto, J.; MARINO, M. K.; NUNES, R. **Reorganização do agronegócio do babaçu no estado do Maranhão**. São Paulo: Grupo Pensa-USP, 2000. 120 p. RELATÓRIO TÉCNICO.

ANEXOS

ANEXO A – Valores de “L” e “H” segundo a norma ASTM D2270-10

VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H
2,00	7,994	6,394	7,00	78,00	48,57	12,0	201,9	108,0
2,10	8,640	6,894	7,10	80,25	49,61	12,1	204,8	109,4
2,20	9,309	7,410	7,20	82,39	50,69	12,2	207,8	110,7
2,30	10,00	7,944	7,30	84,53	51,78	12,3	210,7	112,0
2,40	10,71	8,496	7,40	86,66	52,88	12,4	213,6	113,3
2,50	11,45	9,063	7,50	88,85	53,98	12,5	216,6	114,7
2,60	12,21	9,647	7,60	91,04	55,09	12,6	219,6	116,0
2,70	13,00	10,25	7,70	93,20	56,20	12,7	222,6	117,4
2,80	13,80	10,87	7,80	95,43	57,31	12,8	225,7	118,7
2,90	14,63	11,50	7,90	97,72	58,45	12,9	228,8	120,1
3,00	15,49	12,15	8,00	100,0	59,60	13,0	231,9	121,5
3,10	16,36	12,82	8,10	102,3	60,74	13,1	235,0	122,9
3,20	17,26	13,51	8,20	104,6	61,89	13,2	238,1	124,2
3,30	18,18	14,21	8,30	106,9	63,05	13,3	241,2	125,6
3,40	19,12	14,93	8,40	109,2	64,18	13,4	244,3	127,0
3,50	20,09	15,66	8,50	111,5	65,32	13,5	247,4	128,4
3,60	21,08	16,42	8,60	113,9	66,48	13,6	250,6	129,8
3,70	22,09	17,19	8,70	116,2	67,64	13,7	253,8	131,2
3,80	23,13	17,97	8,80	118,5	68,79	13,8	257,0	132,6
3,90	24,19	18,77	8,90	120,9	69,94	13,9	260,1	134,0
4,00	25,32	19,56	9,00	123,3	71,10	14,0	263,3	135,4
4,10	26,50	20,37	9,10	125,7	72,27	14,1	266,6	136,8
4,20	27,75	21,21	9,20	128,0	73,42	14,2	269,8	138,2
4,30	29,07	22,05	9,30	130,4	74,57	14,3	273,0	139,6
4,40	30,48	22,92	9,40	132,8	75,73	14,4	276,3	141,0
4,50	31,96	23,81	9,50	135,3	76,91	14,5	279,6	142,4
4,60	33,52	24,71	9,60	137,7	78,08	14,6	283,0	143,9
4,70	35,13	25,63	9,70	140,1	79,27	14,7	286,4	145,3
4,80	36,79	26,57	9,80	142,7	80,46	14,8	289,7	146,8
4,90	38,50	27,53	9,90	145,2	81,67	14,9	293,0	148,2
5,00	40,23	28,49	10,0	147,7	82,87	15,0	296,5	149,7
5,10	41,99	29,46	10,1	150,3	84,08	15,1	300,0	151,2
5,20	43,76	30,43	10,2	152,9	85,30	15,2	303,4	152,6
5,30	45,53	31,40	10,3	155,4	86,51	15,3	306,9	154,1
5,40	47,31	32,37	10,4	158,0	87,72	15,4	310,3	155,6
5,50	49,09	33,34	10,5	160,6	88,95	15,5	313,9	157,0
5,60	50,87	34,32	10,6	163,2	90,19	15,6	317,5	158,6
5,70	52,64	35,29	10,7	165,8	91,40	15,7	321,1	160,1
5,80	54,42	36,26	10,8	168,5	92,65	15,8	324,6	161,6
5,90	56,20	37,23	10,9	171,2	93,92	15,9	328,3	163,1
6,00	57,97	38,19	11,0	173,9	95,19	16,0	331,9	164,6
6,10	59,74	39,17	11,1	176,6	96,45	16,1	335,5	166,1
6,20	61,52	40,15	11,2	179,4	97,71	16,2	339,2	167,7
6,30	63,32	41,13	11,3	182,1	98,97	16,3	342,9	169,2
6,40	65,18	42,14	11,4	184,9	100,2	16,4	346,6	170,7
6,50	67,12	43,18	11,5	187,6	101,5	16,5	350,3	172,3
6,60	69,16	44,24	11,6	190,4	102,8	16,6	354,1	173,8
6,70	71,29	45,33	11,7	193,3	104,1	16,7	358,0	175,4

VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 100 °C, mm ² /s	L	H
17,0	369,4	180,2	24,0	683,9	301,8	42,5	1935	714,9
17,1	373,3	181,7	24,2	694,5	305,6	43,0	1978	728,2
17,2	377,1	183,3	24,4	704,2	309,4	43,5	2021	741,3
17,3	381,0	184,9	24,6	714,9	313,0	44,0	2064	754,4
17,4	384,9	186,5	24,8	725,7	317,0	44,5	2108	767,6
17,5	388,9	188,1	25,0	736,5	320,9	45,0	2152	780,9
17,6	392,7	189,7	25,2	747,2	324,9	45,5	2197	794,5
17,7	396,7	191,3	25,4	758,2	328,8	46,0	2243	808,2
17,8	400,7	192,9	25,6	769,3	332,7	46,5	2288	821,9
17,9	404,6	194,6	25,8	779,7	336,7	47,0	2333	835,5
18,0	408,6	196,2	26,0	790,4	340,5	47,5	2380	849,2
18,1	412,6	197,8	26,2	801,6	344,4	48,0	2426	863,0
18,2	416,7	199,4	26,4	812,8	348,4	48,5	2473	876,9
18,3	420,7	201,0	26,6	824,1	352,3	49,0	2521	890,9
18,4	424,9	202,6	26,8	835,5	356,4	49,5	2570	905,3
18,5	429,0	204,3	27,0	847,0	360,5	50,0	2618	919,6
18,6	433,2	205,9	27,2	857,5	364,6	50,5	2667	933,6
18,7	437,3	207,6	27,4	869,0	368,3	51,0	2717	948,2
18,8	441,5	209,3	27,6	880,6	372,3	51,5	2767	962,9
18,9	445,7	211,0	27,8	892,3	376,4	52,0	2817	977,5
19,0	449,9	212,7	28,0	904,1	380,6	52,5	2867	992,1
19,1	454,2	214,4	28,2	915,8	384,6	53,0	2918	1007
19,2	458,4	216,1	28,4	927,6	388,8	53,5	2969	1021
19,3	462,7	217,7	28,6	938,6	393,0	54,0	3020	1036
19,4	467,0	219,4	28,8	951,2	396,6	54,5	3073	1051
19,5	471,3	221,1	29,0	963,4	401,1	55,0	3126	1066
19,6	475,7	222,8	29,2	975,4	405,3	55,5	3180	1082
19,7	479,7	224,5	29,4	987,1	409,5	56,0	3233	1097
19,8	483,9	226,2	29,6	998,9	413,5	56,5	3286	1112
19,9	488,6	227,7	29,8	1011	417,6	57,0	3340	1127
20,0	493,2	229,5	30,0	1023	421,7	57,5	3396	1143
20,2	501,5	233,0	30,5	1055	432,4	58,0	3452	1159
20,4	510,8	236,4	31,0	1086	443,2	58,5	3507	1175
20,6	519,9	240,1	31,5	1119	454,0	59,0	3563	1190
20,8	528,8	243,5	32,0	1151	464,9	59,5	3619	1206
21,0	538,4	247,1	32,5	1184	475,9	60,0	3676	1222
21,2	547,5	250,7	33,0	1217	487,0	60,5	3734	1238
21,4	556,7	254,2	33,5	1251	498,1	61,0	3792	1254
21,6	566,4	257,8	34,0	1286	509,6	61,5	3850	1270
21,8	575,6	261,5	34,5	1321	521,1	62,0	3908	1286
22,0	585,2	264,9	35,0	1356	532,5	62,5	3966	1303
22,2	595,0	268,6	35,5	1391	544,0	63,0	4026	1319
22,4	604,3	272,3	36,0	1427	555,6	63,5	4087	1336
22,6	614,2	275,8	36,5	1464	567,1	64,0	4147	1352
22,8	624,1	279,6	37,0	1501	579,3	64,5	4207	1369

ANEXO B – Características iniciais do óleo de andiroba segundo fornecedor

ÓLEO DE ANDIROBA			
Nome científico: <i>Carapa guaianensis</i> Aubl. – Meliácea			
Procedência: Produto de fabricação nacional (<i>Made in Brasil</i>)/ Fornecedor <i>Distriol Comércio de Insumos</i>			
Forma de obtenção: Prensagem a frio, filtração e refino (<i>Cold pressing, filtering and refining</i>)			
Parte utilizada: Semente			
<i>Características Físico-químicas</i>			
Características	Especificação	Resultado	Metodologia
Cor (25°C)	Castanho amarelado a	De acordo	Propriedades organolépticas
Estado Físico (25°C)	Denso e viscoso	De acordo	Propriedades organolépticas
Índice de Refração (n _d 40°C)	1,4601 – 1,4730	1,4643	¹ IAL 327/IV
Índice de Iodo (Wijs)	100 - 125	114,72	¹ IAL 329/IV
<i>Contagem Microbiana</i>			
Características	Especificação²	Resultado	
Bactérias totais – 1.000 UFC/g	<10 ³ UFC/g	De acordo	
Fungos e leveduras – 100 UFC/g	< 10 ² UFC/g	De acordo	
Coliformes totais	Ausente	De acordo	
<i>E. Coli</i>	Ausente	De acordo	
<i>Staphylococcus Aureus</i>	Ausente	De acordo	
<i>Pseudomonas SP</i>	Ausente	De acordo	

¹ METODOLOGIA – INSTITUTO ADOLFO LUTZ

² METODOLOGIA – FARMACOPÉIA BRASILEIRA – VOL. I – 5 ED – 2010

ANEXO C – Características Iniciais do Óleo De Babaçu segundo fornecedor

ÓLEO DE BABAÇU		
Nome científico: <i>Orbygnia phalerata</i> – Palmáceas		
Procedência: Produto de fabricação nacional (Made in Brasil)/Fornecedor Distriol Comércio de Insumos		
Parte utilizada: Amêndoas (sementes)		
<i>Características Físico-químicas</i>		
Características	Especificação	Resultado
Cor (25°C)	Amarelo , máx. 5 Vermelho, máx. 0,5	Amarelo 3,4 Vermelho 0,3
Ponto de Fusão	25 – 28°C	26°C
<i>Contagem Microbiana</i>		
Características	Especificação²	Resultado
Bactérias totais – 1.000 UFC/g	<10 ³ UFC/g	De acordo
Fungos e leveduras – 100 UFC/g	< 10 ² UFC/g	De acordo
Coliformes totais	Ausente	De acordo
<i>E. Coli</i>	Ausente	De acordo
<i>Staphylococcus Aureus</i>	Ausente	De acordo
<i>Pseudomonas SP</i>	Ausente	De acordo

¹ METODOLOGIA – INSTITUTO ADOLFO LUTZ

² METODOLOGIA – FARMACOPÉIA BRASILEIRA – VOL. I – 5 ED – 2010