

ANTONIO CARLOS BERGAMASCHI TERCINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS DE ÓLEO BÁSICO PARA LUBRIFICANTES
PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS
(OGR) E ÓLEO FÚSEL DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

T315s Tercini, Antonio Carlos Bergamaschi
Síntese e caracterização dos parâmetros físico-químicos de óleo básico para lubrificantes produzido a partir de óleos e gorduras residuais (OGR) e óleo fúsel da cana-de-açúcar / Antonio Carlos Bergamaschi Tercini. – Araraquara : [s.n.], 2019
137 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Danilo Luiz Flumignan
Coorientador: José Eduardo de Oliveira

1. Lubrificação e lubrificantes. 2. Qualidade do produto.
3. Óleos e gorduras. 4. Óleo fúsel. 5. Esterificação (Química).
I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização dos parâmetros físico-químicos de óleo básico para lubrificantes produzido a partir de óleos e gorduras residuais (OGR) e óleo fúsel de cana-de-açúcar"

AUTOR: ANTONIO CARLOS BERGAMASCHI TERCINI

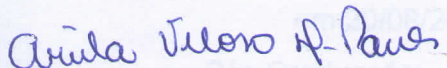
ORIENTADOR: DANILO LUIZ FLUMIGNAN

COORIENTADOR: JOSE EDUARDO DE OLIVEIRA

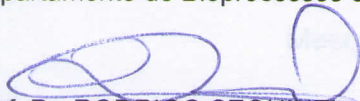
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. DANILO LUIZ FLUMIGNAN
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão



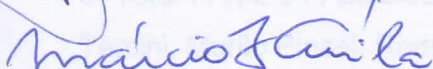
Profª. Drª. ARIELA VELOSO DE PAULA
Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. RODRIGO SEQUINEL
Departamento de Engenharias e Exatas / Universidade Federal do Paraná - UFPR - Palotina



Prof. Dr. ARISTEU GOMES TININIS
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão



Prof. Dr. MÁRCIO TURRA DE ÁVILA
Departamento de Engenharia mecânica / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 15 de março de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Antonio Carlos Bergamaschi Tercini

Nome em citações bibliográficas: Tercini, A. C. B.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

UNESP - Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Rua Prof. Francisco Degni, 55 - Quitandinha - Araraquara/SP - CEP 14800-060

Telefone: (16) 3301-9500

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação:

- Bacharelado em Química Tecnológica, UNESP Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Concluído em 14/01/20125).
- Licenciatura em Formação Pedagógica para Graduados não Licenciados – Química, UNIFRAN Universidade de Franca (concluído em 20/08/2018).

Pós-Graduação:

- Mestrado em Química, UNESP Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Concluído em 11/07/2014).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos:

Título: “Ultrafast Gas Chromatographic Method for Quantitative Determination of Total FAME's in Biodiesel: An Analysis of 90 Seconds”. Autores: Antonio Carlos B Tercini, Murilo Pinesi; Rodrigo, Sequinel, Rafael Hatanaka, José Eduardo de Oliveira, Danilo Luiz Flumignan. Periódico: Fuel, v. 222, p. 792-799, 2018

Título: “Development and validation of an environmentally friendly attenuated total reflectance in the mid-infrared region method for the determination of ethanol content in used engine lubrication oil”. Autores: Rafael Hatanaka, Rodrigo Sequinel, Carlos Eduardo Gualtieri, Antonio Carlos Bergamaschi Tercini, Danilo Luiz Flumignan, José Eduardo de Oliveira. Periódico: Talanta, v. 109, p. 191-196, 2013.

Apresentações de trabalhos ou palestras:

16/10/2014 – Jornada da Ciência e Tecnologia – IFSP/Campus Matão; Palestra com o tema: Desenvolvimento e validação de método analítico empregando cromatografia gasosa ultrarrápida para quantificação do teor total de ésteres em amostras de biodiesel.

01/12/2016 - Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP/Campus Matão; Palestra com tema: Biolubrificantes.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, mas também aos meus pais e avós, que na escola da vida sempre foram as minhas principais referências.

AGRADECIMENTOS

Ao construir esta tese tive a colaboração de muitas pessoas. Durante este período as contribuições foram tão valiosas que todos os que me auxiliaram podem ser, de alguma forma, considerados coautores deste trabalho.

Começo agradecendo aos professores José Eduardo de Oliveira e Danilo Luiz Flumignan que me ofereceram todas as condições para que esse trabalho pudesse ser concluído. Também sou grato aos Doutores: Maurílio Nespeca, Rafael Rodrigues Hatanaka, Rodrigo Sequinel e Marcos Monteiro, pela constante troca de conhecimentos.

A todos os docentes do Instituto de Química pela dedicação na transmissão do conhecimento e por despertar espírito crítico e a busca pelo saber em seus alunos.

Agradeço imensamente ao Doutor José André Cavalcanti da Silva, sem o qual não teria conseguido finalizar esse trabalho.

Ao Cempecq, que foi um bom ambiente para o desenvolvimento acadêmico, além de ter me proporcionado a oportunidade de conviver com pessoas talentosas, como Murilo, Evellin, Letícia, Lídia, Wesley, Gabriela, Maria Luiza, Karol, Isa e todos os demais colaboradores.

À família que representa minhas raízes: meus pais Donizeti e Maristela, por uma vida de dedicação e amor, irmãos João Rafael e Marcela, por me suportarem a cada dia e a avó Nelcy, sempre me enchendo de carinho. Agradeço àqueles que já não estão mais entre nós, ao avô João e a avó Domingas pelo exemplo, incentivo, amor e carinho durante todos os dias de suas caminhadas.

Também aos amigos da República Espanha e Xurupitas que sempre me acompanharam e apoiaram.

À minha namorada Michelli por estar sempre ao meu lado, encorajando-me e tornando-me forte para superar as adversidades.

E finalmente, ao Instituto de Química, a Fundunesp, a CAPES, a Lubnor, ao Cenpes e todas outras instituições que viabilizaram este projeto.

“O que vale mais num trabalho é a dedicação do trabalhador”

(Zaratustra)

“Existem dois objetivos na vida: o primeiro, o de obter o que desejamos; o segundo, o de desfrutá-lo. Apenas os homens mais sábios realizam o segundo”

(L. Smith)

RESUMO

O uso de matérias primas renováveis como recursos na indústria de lubrificação vem se destacando como uma solução economicamente viável e ecologicamente adequada, apresentando grandes vantagens em relação ao uso de derivados do petróleo. O presente trabalho objetivou a síntese de um óleo básico para lubrificantes proveniente de dois subprodutos de origem vegetal: óleos e gorduras residuais (OGR) da indústria de alimentos e óleo fúsel (OF) da indústria sucroalcooleira. A síntese foi realizada em duas etapas, primeiramente a hidrólise do OGR em reator hidrotérmico, que obteve 93,2 % (m/m) de conversão dos triacilglicerídeos do OGR em ácidos graxos (AG), posteriormente a esterificação dos AG, obtidos na etapa anterior, com OF, obtendo 95,7 % (m/m) de conversão dos AG em monoésteres. A esterificação foi otimizada por planejamento fatorial 2^4 composto central e teve sua condição ótima estabelecida em 90°C, razão molar AG:OF 2:5, 3% (m/m) de catalisador H_2SO_4 por 120 min. O produto foi purificado por destilação molecular de caminho curto e caracterizado quanto aos seus parâmetros físico-químicos, apresentando viscosidade cinemática a 40 e 100 °C de 6,136 e 2,151 mm²/s, respectivamente, índice de viscosidade de 182, massa específica de 0,8533 g/cm³, ponto de fluidez de -10°C, leve corrosividade ao cobre (1a do padrão ASTM D130), cicatriz de desgaste de 203 µm e coeficiente de fricção de 0,105. A faixa de viscosidade em que o óleo básico se encontra permite sua aplicação na formulação de lubrificantes de uso geral, lubrificantes para caixa de engrenagens, fluidos de transmissão e fluidos de corte. O elevado índice de viscosidade somado a excelente lubricidade, baixa afinidade a água, baixa corrosividade e baixo ponto de fluidez prospectam boa performance aos lubrificantes acabados.

Palavras chave: Biolubrificante, qualidade dos lubrificantes e biolubrificantes, óleos e gorduras residuais, óleo fúsel.

ABSTRACT

The use of renewable raw materials in lubrication industry has emerged as an economically viable and environmentally friendly solution with great advantages over the petroleum derivatives use. The present work aimed the synthesis of a biobase for lubricants of two residual products from vegetable feedstock: waste cooking oil (WCO) from the food industry, and fusel oil (FO) from the alcohol industry. The synthesis was by two steps, first the hydrolysis of WCO in hydrothermal reactor, which obtained 93.2% (w/w) of conversion of the WCO triacylglycerides to fatty acids (FA), later a esterification of FA, obtained in the previous phase, with FO, taking 95.7% (w/w) of conversion of the FA to monoesters. The esterification step was optimized by factorial experiment planning 24 and the optimal conditions was 90 °C, molar ratio AG:FO 2:5, 3% (w/w) H₂SO₄ for 120 min. The product was purified by molecular distillation and characterized at physicochemical parameters, kinematic viscosity at 40 and 100 °C of 6.136 and 2.151 mm²/s, viscosity index of 182, mass mean of 0.8533 g/cm³, period of fluidity of -10 ° C, slightly corrosive to copper (1a ASTM D130 standard), wear scar of 203 μm and coefficient of friction of 0.105. The viscosity range of the lubricating provide its application like a lubricant od general uses, lubricant of gear boxes, transmission fluid and cutting fluid. The sum of the viscosity index with the excellent lubricity, low water afinty , low corrosivity and low pour point of give a good performance to the finished lubricants.

Key Words: Biolubricant, lubricant and biolubricant quality, waste cooking oil, fusel oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção de óleo lubrificante X coleta de OLUC no Brasil de maio a dezembro de 2018	18
Figura 2 -	Atrito por cisalhamento: (a) superfícies de mesma dureza, (b) superfícies com durezas diferentes.	21
Figura 3 -	Atrito por adesão ou solda a frio.	22
Figura 4 -	Tipos de óleos básicos mineral: a) Parafinas alifáticas, b) Parafinas ramificadas, c) naftênicos, d) aromáticos.	25
Figura 5 -	Triacilglicerídeos.	25
Figura 6 -	Representação estrutural de fosfolipídios: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina.	26
Figura 7 -	Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: saturados: a) palmítico (C16:0), b) esteárico (C18:0); insaturados: c) oleico (C18:1n9), d) linoleico (C18:2n6), e) linolênico (C18:3n3).	27
Figura 8 -	: Ácidos graxos não usuais: a) α -eleosteárico, b) malválico, c) vernólico, d) ricinoleico, e) licânico.	27
Figura 9 -	Estrutura molecular dos óleos básicos biolubrificantes.	32
Figura 10 -	Reação de hidrólise para óleos e gorduras.	34
Figura 11 -	Reação de esterificação.	35
Figura 12 -	Reação de transesterificação.	35
Figura 13 -	Síntese de triéster a partir do ácido oleico.	36
Figura 14 -	Reação de estolidização.	37
Figura 15 -	Cisalhamento de fluido lubrificante.	39
Figura 16 -	Representação do interior da célula de um viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000 da Anton Paar.	40
Figura 17 -	Comportamento viscométrico para lubrificantes com diferentes IV; A) IV baixo e B) IV alto.	42
Figura 18 -	Unidade mecânica do ERAF.	44
Figura 19 -	Sistema de funcionamento do equipamento MPC-102S.	45
Figura 20 -	Sistema do Equipamento Rancimat. 1) entrada de ar; 2) tubo de teste; 3) amostra; 4) bloco de aquecimento; 5) vaso de medição; 6) eletrodo; 7) água destilada.	46

Figura 21 - Curva de condutividade em função do tempo; determinação da EO.	46
Figura 22 - Gráfico para determinação da temperatura de ignição.	47
Figura 23 - Esquema de um destilador molecular de filme descendente.	55
Figura 24 - Processo de síntese da Biobase.	56
Figura 25 - Representação da molécula de um triacilglicerol.	58
Figura 26 - Reator térmico de alta pressão. 1-Manômetro, 2-Registrador, 3-Controlador temperatura, 4-Agitador magnético, 5-Vaso reacional, 6-Resistência de coleira, 7-Amostrador, 8-Manta térmica de lã de rocha aluminizada.	61
Figura 27 - Aparato utilizado para esterificação.	64
Figura 28 - Unidade de destilação molecular.	66
Figura 29 - Titulador 831 KF coulométrico.	68
Figura 30 - Titulador 870 KF volumétrico.	68
Figura 31 - Viscosímetro Stabinger SVM 3000.	70
Figura 32 - ERAF (Equipamento de Reciprocção de Alta Frequência) – PCS Instruments.	72
Figura 33 - Equipamento automático de ponto de fluidez / névoa MPC-102S.	72
Figura 34 - 873 Biodiesel Rancimat.	73
Figura 35 - Aparato para teste de corrosão ao cobre.	74
Figura 36 - Aparelho de vaso fechado Pensky-Martens automático PMA-4.	75
Figura 37 - Perfil cromatográfico da biobase: A) obtida a partir do OF in natura; B) obtida a partir do OF rotaevaporado.	83
Figura 38 - Gráfico de probabilidade dos efeitos calculados.	85
Figura 39 - Modelo A calculado com 11 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.	87
Figura 40 - Modelo B calculado com 11 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.	88
Figura 41 - Gráfico dos coeficientes para o modelo A.	90
Figura 42 - Gráfico dos coeficientes para o modelo B.	91
Figura 43 - Modelo A2 calculado com 9 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.	91

Figura 44 - Modelo B2 calculado com 7 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.	92
Figura 45 - Gráfico dos coeficientes para o modelo A2.	93
Figura 46 - Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x razão molar (R).	94
Figura 47 - Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x catalisador (C).	95
Figura 48 - Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x tempo (t).	95
Figura 49 - Gráfico de superfície e de contorno razão molar (R) x catalisador (C).	96
Figura 50 - Gráfico de superfície e de contorno razão molar (R) x tempo (t).	96
Figura 51 - Gráfico de superfície e de contorno catalisador (C) x tempo (t).	97
Figura 52 - Curva de calibração para quantidade de OF na biobase.	101
Figura 53 - Curva TG para o OGR.	102
Figura 54 - Curva TG para o OF rotaevaporado.	103
Figura 55 - Curva TG para o AG de OGR.	103
Figura 56 - Curva TG para a Biobase in natura.	104
Figura 57 - Curva TG para a Biobase rotaevaporada.	104
Figura 58 - Curvas TG da Biobase rotaevaporada em Atmosfera de N ₂ e Ar Sintético.	105
Figura 59 - Espectros no infravermelho médio para as diferentes amostras.	106
Figura 60 - Espectro de RMN de H ¹ do OGR.	108
Figura 61 - Espectro de RMN H ¹ do AG.	109
Figura 62 - Espectro de RMN C ¹³ do OGR.	111
Figura 63 - Espectro de RMN C ¹³ do AG de OGR.	111
Figura 64 - Espectro de RMN C ¹³ do óleo fúsel rotaevaporado ($\delta_1=61,48$; $\delta_2=41,84$; $\delta_3=24,81$; δ_4 e $\delta_5=22,74$ ppm).	112
Figura 65 - Espectro de RMN C ¹³ da biobase rotaevaporada.	112
Figura 66 - Estrutura molecular dos álcoois minoritários presentes no OF.	113
Figura 67 - Conjunto de padrões de corrosão à lâmina de cobre da ASTM D130 e laminas ensaiadas.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação ATIEL/API para óleos básicos.	29
Tabela 2 -	Condições cromatográficas para análise de perfil composicional em óleos e gorduras.	58
Tabela 3 -	Condições cromatográficas para análise do perfil composicional do óleo fúsel de cana-de-açúcar.	60
Tabela 4 -	Condições para a reação de hidrólise do OGR.	61
Tabela 5 -	Condições do planejamento fatorial composto central para 4 variáveis.	63
Tabela 6 -	Condições utilizadas no processo de destilação molecular.	65
Tabela 7 -	Quantidade de amostra para análise de Karl Fisher.	67
Tabela 8 -	Condições cromatográficas para análise de ésteres.	76
Tabela 9 -	Condições cromatográficas para quantificação de óleo fúsel presente na bio-base.	77
Tabela 10 -	Perfil composicional do OGR.	80
Tabela 11 -	Perfil composicional do óleo fúsel.	81
Tabela 12 -	Experimentos do planejamento fatorial composto central.	84
Tabela 13 -	Matriz X e vetor Y do modelo de regressão A.	87
Tabela 14 -	Matriz X e vetor Y do modelo de regressão B.	88
Tabela 15 -	ANOVA do modelo A com 11 coeficientes.	89
Tabela 16 -	ANOVA do modelo B com 11 coeficientes.	89
Tabela 17 -	Coeficientes e seus intervalos de confiança.	90
Tabela 18 -	ANOVA do modelo A2 com 9 coeficientes.	92
Tabela 19 -	ANOVA do modelo B2 com 7 coeficientes.	92
Tabela 20 -	Coeficientes e seus intervalos de confiança.	93
Tabela 21 -	Condições otimizadas para reação de esterificação.	98
Tabela 22 -	Caracterização da acidez.	98
Tabela 23 -	Resultados da destilação molecular da biobase.	99
Tabela 24 -	Pontos da curva de calibração e amostras.	101
Tabela 25 -	Comportamento térmico das amostras sob taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N ₂ .	102
Tabela 26 -	Dados de integração do espectro de RMN de H ¹ do OGR.	108

Tabela 27 -	Dados de integração do espectro de RMN deH ¹ do AG de OGR.	110
Tabela 28 -	Sinais de baixa intensidade do RMN C ¹³ do óleo fúsel.	113
Tabela 29 -	Viscosidades dinâmica e cinemática, massa específica a 40 e 100 °C, e IV.	114
Tabela 30 -	Estabilidade Oxidativa.	115
Tabela 31 -	Resultados da Análise de Lubricidade.	115
Tabela 32 -	Pontos de fluidez e névoa.	116
Tabela 33-	Teor de umidade.	116
Tabela 34-	Teor de AGL e índice de acidez.	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%AGL – Teor de ácidos graxos livres

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácidos graxos livres

ANOVA – Análise de variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – Instituto Americano de Petróleo

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

ATIEL – Associação Técnica da Indústria Europeia de Lubrificantes

Biobase – Óleo básico para lubrificantes proveniente de matérias primas renováveis.

CEMPEQC – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados

CEN – Comitê Europeu de Normalização

CG – Cromatografia gasosa

CG-DIC – Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

CG-EM - Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DM – Destilação molecular

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EN – Norma Europeia

EO – Estabilidade Oxidativa

ET – Estabilidade térmica

FID – Decaimento de indução livre

FT – Transformada de Fourier

ERAF - Equipamento de reciprocção de alta frequência

IA – Índice de acidez

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISO – Organização Internacional de Padronização

IV – Índice de viscosidade

Lubnor – Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste

MPG – Matéria prima graxa

NBR – Norma Brasileira

NUEF – Núcleo Experimental de Fortaleza

OF – Óleo fúsel

OGR – Óleos e gorduras residuais

OLUC- Óleo lubrificante usado ou contaminado

PAG – Poliglicóis

PAO – Polialfaolefinas

PET – Politereftalato de etileno

POE – Poliálcool éster

RMN – Ressonância magnética nuclear

TG – Termogravimetria ou termogravimétrica

TGA – Análise termogravimétrica

TI – Temperatura de ignição

TMP – Trimetilolpropano

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Tribologia	23
2.1.1	Atrito.....	23
2.1.2	Desgaste	25
2.1.3	Lubrificação.....	26
2.2	Lubrificantes.....	26
2.2.1	Óleos básicos para lubrificantes	27
2.2.2	Aditivos para Lubrificantes	34
2.3	Biolubrificante	34
2.3.1	Modificações químicas de óleos e gorduras para a síntese de óleos básicos para biolubrificantes.....	36
2.3.2	Qualidade dos biolubrificantes	41
2.4	Parâmetros Físico-Químicos.....	41
2.4.1	Viscosidade.....	41
2.4.2	Índice de Viscosidade (IV).....	45
2.4.3	Lubricidade.....	46
2.4.4	Ponto de Fluidez	47
2.4.5	Estabilidade Oxidativa.....	48
2.4.6	Temperatura de Ignição	50
2.4.7	Ponto de Fulgor.....	50
2.4.8	Teor de Água por Karl Fischer	51
2.5	Matérias primas utilizadas nesse trabalho	53
2.5.1	OGR.....	53
2.5.2	Óleo Fúsel.....	54
2.6	Técnicas Utilizadas	56
2.6.1	Hidroesterificação	56
2.6.2	Destilação Molecular.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	Coleta e armazenamento das amostras	60
3.2	Perfil composicional do OGR.....	60
3.3	Perfil composicional do óleo fúsel de cana de açúcar	62

3.4	Hidrólise do OGR em reator térmico de alta pressão	63
3.5	Purificação do óleo fúsel por evaporação rotativa	65
3.6	Otimização da reação de esterificação	65
3.7	Síntese da Bio-Base através da Reação de esterificação	66
3.8	Purificação da bio-base	68
3.9	Teor de água.....	69
3.10	Teor de ácidos graxos livres e índice de acidez	72
3.11	Viscosidades dinâmica e cinemática e massa específica.....	72
3.12	Índice de viscosidade	73
3.13	Lubricidade	74
3.14	Ponto de fluidez e névoa	74
3.15	Estabilidade Oxidativa	75
3.16	Corrosividade ao cobre.....	76
3.17	Ponto de Fulgor	77
3.18	Análise qualitativa dos ésteres formados	78
3.19	Quantificação de óleo fúsel na bio-base.....	79
3.20	Análise termogravimétrica e determinação da temperatura de ignição .	80
3.21	Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	81
3.22	Análise por espectroscopia no infravermelho médio	81
3.23	Softwares utilizados.....	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	Perfil composicional do OGR	83
4.2	Perfil composicional do óleo fúsel de cana-de-açúcar	83
4.3	Purificação do óleo fúsel por evaporação rotativa	84
4.4	Otimização da reação de esterificação	86
4.4.1	Influência do uso de sílica gel no deslocamento do equilíbrio químico da esterificação.....	86
4.4.2	Planejamento fatorial composto central para 4 variáveis	87
4.5	Síntese da biobase	101
4.6	Destilação molecular.....	102
4.7	Purificação da biobase por evaporação rotativa	103
4.8	Quantificação do óleo fúsel na biobase por CG-DIC	103
4.9	Análise Térmica	104
4.10	Temperatura de ignição	108

4.11	Análise por Infravermelho Médio	108
4.12	Análise de RMN.....	110
4.13	Parâmetros físico-químicos	116
4.13.1	Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática, massa específica e índice de viscosidade.....	117
4.13.2	Estabilidade Oxidativa	118
4.13.3	Lubricidade	118
4.13.4	Ponto de fluidez, ponto de névoa e ponto de fulgor.....	119
4.13.5	Teor de Água	119
4.13.6	Teor de AGL e índice de acidez	120
4.13.7	Corrosividade ao cobre.....	120
5	CONCLUSÕES.....	122
6	POSSÍVEIS TRABALHOS FUTUROS.....	123
	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

As matérias-primas renováveis estão destinadas a substituir gradualmente as de origem fóssil, desde combustíveis até os precursores da indústria química. Junto ao crescimento contínuo da população global, cresce também a preocupação com uma possível escassez futura de recursos que são essenciais para a vida humana, como água potável, matérias-primas, energia e terras apropriadas para a produção de alimentos, tudo isso combinado com a necessidade de redução de emissões e rejeitos. Isso exige práticas e tecnologias verdadeiramente sustentáveis, o que determina que novas metodologias devem ser baseadas em recursos renováveis. A economia atual baseada no petróleo não pode ser mantida indefinidamente, embora a nafta provavelmente ainda permaneça como principal produto na indústria química nas próximas décadas (BART,2013).

A lubrificação é um processo ou técnica que consiste na utilização de um material entre as superfícies de máquinas e equipamentos com o intuito de reduzir o atrito entre elas, aumentando a eficiência e a vida útil desses equipamentos. Além de reduzir a fricção e o desgaste, esse processo previne o superaquecimento e a corrosão das partes internas de motores e outras máquinas, facilitando a operação, reduzindo o consumo de energia e mantendo a funcionalidade das máquinas com segurança (CARRETEIRO, 2006).

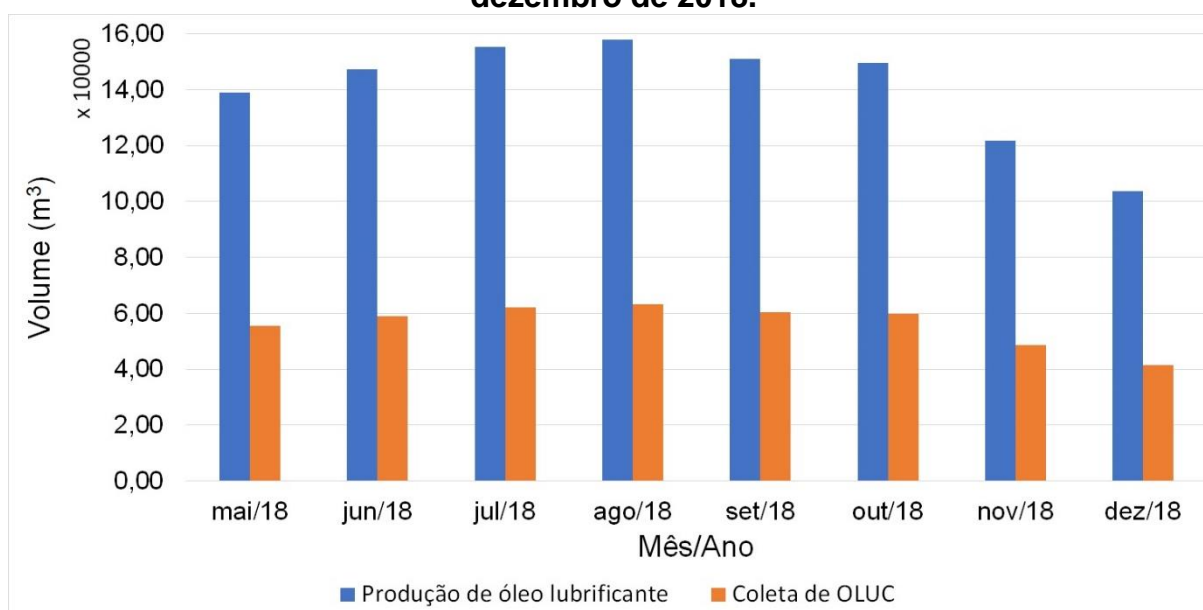
A lubrificação vem sendo utilizada pela humanidade desde os tempos mais remotos. No Egito foi encontrada, no túmulo de Rá-em-Ka (2600-1700 a.C.), a mais antiga manifestação de lubrificação da qual se há notícia: trata-se de um tipo de trenó transportando um monumento de pedra e um homem que despeja um líquido para lubrificar os deslizadores do trenó. Matéria graxa foi encontrada no eixo de uma carruagem enterrada no túmulo de Yuua e Thuiu, datando de cerca de 1440 a.C. (CARRETEIRO, 2006).

Na Idade Média, período da história que se estendeu do século V ao século XV, gordura animal era usada para lubrificar o mecanismo de abertura dos portões dos castelos. Entretanto, a partir do século XVIII, com o surgimento das máquinas têxteis e a vapor e a chegada da revolução industrial, houve a necessidade de se melhorar o processo de lubrificação através do desenvolvimento de lubrificantes cada vez mais eficientes.

Qualquer material ou substância usada no processo de lubrificação é denominado lubrificante. Atualmente os lubrificantes são produtos complexos, consistindo usualmente de 70 a 99% de óleo básico misturado com aditivos que modificam as propriedades naturais do óleo básico para que o fluido atenda a determinados requisitos. São produtos indispensáveis no transporte e indústria com considerável valor econômico (BART,2013).

O volume de óleos lubrificantes acabados produzidos no Brasil entre os meses maio a dezembro de 2018 totalizaram aproximadamente uma produção nacional de 1,65 milhões de metros cúbicos, sendo o estado do Rio de Janeiro responsável por 69% desse volume, seguidos de São Paulo e Minas Gerais com 19% e 8% respectivamente (ANP, 2019a). A Figura 1 mostra um gráfico de relação entre o volume de produção mensal de óleo lubrificante acabado e o volume de óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC) coletado no mesmo período.

Figura 1. Produção de óleo lubrificante X coleta de OLUC no Brasil de maio a dezembro de 2018.



Fonte: ANP (2019a)

A Resolução CONAMA Nº 362/2005 obriga os produtores e importadores de óleo lubrificante a coletar todo óleo disponível ou garantir o custeio de toda a coleta de OLUC, efetivamente realizada, na proporção do óleo que colocarem no mercado conforme metas progressivas intermediárias e finais a serem estabelecidas pelos Ministérios de Meio Ambiente e de Minas e Energia, em ato normativo. Essas metas são estabelecidas anualmente e variam de acordo com a região. Segundo relatório

individual de coleta de OLUC da ANP, de 13/06/2017, as metas de coleta estabelecidas foram de 38,9%, 39,2%, 39,7% e 40,1% do volume de todo óleo lubrificante acabado comercializado para os anos de 2016 a 2019 respectivamente. De acordo com esses dados é possível estimar que cerca de 60% de todo óleo lubrificante usado no país é descartado de maneira incorreta e acaba de alguma maneira no meio ambiente. Tendo em vista a dificuldade que é controlar o descarte inadequado dos lubrificantes, torna-se extremamente importante a busca por soluções alternativas.

Uma questão de longa duração e cada vez mais urgente é o custo ambiental dos lubrificantes tóxicos e não-degradáveis, sendo que as exigências do mercado para lubrificantes estão sendo ampliadas. Além de atender as exigências necessárias para sua aplicação, é interessante que o lubrificante seja compatível com o meio ambiente e não emita gases tóxicos ou poluentes, apresente maior segurança profissional e performance superior (principalmente maior tempo de uso).

A transição de lubrificantes à base de óleo mineral para lubrificantes biodegradáveis a partir de matérias-primas renováveis já é uma realidade. O interesse na produção de ésteres biodegradáveis, ambientalmente aceitáveis, para usos como biodiesel, óleos básicos para lubrificantes, solventes, surfactantes, etc., a partir de óleo vegetal cresceu nos últimos anos. A substituição de óleos a base de petróleo por produtos biodegradáveis é um dos caminhos para reduzir os efeitos adversos causados no ecossistema, e o uso de matérias primas renováveis é, atualmente, de grande interesse na indústria e na sociedade, que será contemplada com uma distribuição de renda mais justa, atingindo todas as regiões do Brasil e contribuindo inclusive com a agricultura familiar. A utilização de materiais naturais e processos verdes na indústria de lubrificantes é um atrativo especial (BART, 2013).

Os biolubrificantes são usualmente considerados lubrificantes com elevada biodegradabilidade e baixa toxicidade ao homem e outros organismos vivos, especialmente os de ambiente aquático, podendo ser de origem renovável ou não. Porém, quando produzido a partir de fontes renováveis se tornam uma solução global e verde para melhor obtenção dos lubrificantes, garantindo uma lubrificação sustentável, ambientalmente segura e mais econômica (MOBARAK, 2014).

A demanda do mercado por biolubrificantes ainda é pequena, e deve ser estimulada através de diretrizes governamentais, progresso científico, pressão do

mercado, disponibilidade e custo benefício do produto seguidos da conscientização do consumidor.

Nesse contexto, o trabalho almeja produzir um óleo básico para lubrificantes a partir de dois rejeitos industriais (OGR e óleo fúsel), o que irá contribuir para minimizar o impacto causado por esses rejeitos, e pelo próprio lubrificante, ao meio ambiente, e ao mesmo tempo disponibilizar um produto de alto valor agregado a partir de matérias primas renováveis de baixo custo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tribologia

Tribologia é a ciência que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo, tendo como principais objetos de estudo o atrito, o desgaste e a lubrificação (STACHOWIAK, 2006).

Em um sistema tribológico, se têm peças em contato, uma interface contendo um lubrificante, e o ambiente. Esse tipo de sistema está presente em todos os mecanismos móveis, seja ele automotivo, industrial ou doméstico. As variáveis de um sistema tribológico são: material, tipo de movimento, carga normal aplicada, distância de deslizamento, velocidade e frequência, duração do estresse aplicado, temperatura (do ambiente e de contato), atmosfera, umidade e modo de lubrificação (BART, 2013).

Os parâmetros utilizados para avaliação tribológica são chamados de parâmetros tribométricos e mensuram o atrito, o desgaste e a temperatura, sendo que existem equipamentos específicos para se medir atrito e desgaste (CARRETEIRO, 2006).

A tribologia é uma disciplina em rápido crescimento que gera muito interesse na academia, na indústria e em outros centros de pesquisa. Devido à sua interdisciplinaridade requer cooperação entre diferentes áreas do conhecimento. (BART, 2013)

2.1.1 Atrito

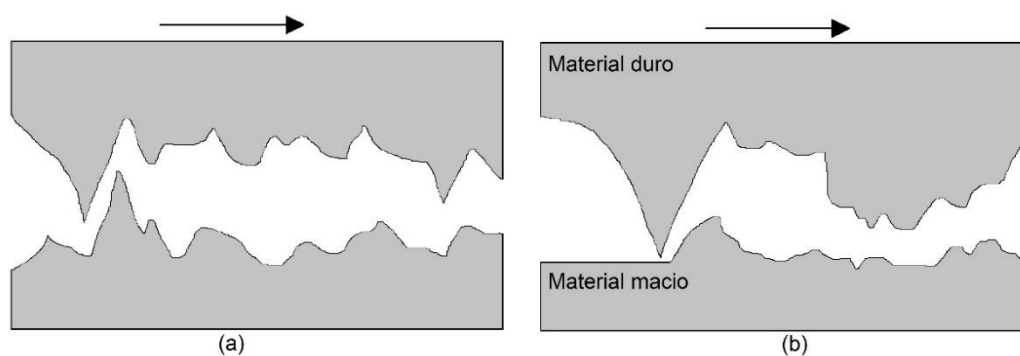
Atrito ou resistência ao movimento é uma força de sentido contrário ao movimento de uma superfície em relação a outra superfície. O atrito dificulta o

movimento e consome energia motriz sem produzir o correspondente trabalho, e por isso, precisa ser o menor possível (CARRETEIRO, 2006).

Considerando o tipo de contato entre as superfícies em movimento, pode-se distinguir o atrito em dois tipos: atrito sólido, quando há o contato direto das duas superfícies sólidas entre si, e o atrito fluido, que se caracteriza por uma camada fluida (líquida ou gasosa) separando as superfícies em movimento. O atrito sólido pode ser subdividido em dois grupos: atrito de deslizamento, quando uma superfície se desloca diretamente em contato com a outra, e atrito de rolamento, quando o deslocamento se dá através da rotação de corpos cilíndricos ou esféricos, colocados entre as superfícies em movimento (como nesse caso a área de contato é menor, o atrito também é menor) (CARRETEIRO, 2006).

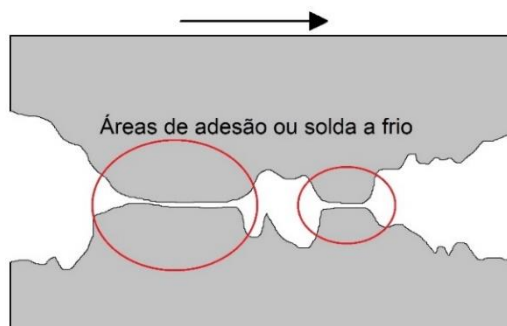
As superfícies sólidas, até mesmo as mais polidas, apresentam asperezas e irregularidades que são responsáveis pelo atrito. O modo como as superfícies se relacionam caracteriza os mecanismos de atrito. Quando irregularidades das duas superfícies entram em contato lateral entre si, o atrito se desenvolve pela resistência oferecida pela ruptura dessas irregularidades, e esse mecanismo de atrito é conhecido por cisalhamento. O cisalhamento pode apresentar dois cenários, dependendo da dureza relativa ao material das superfícies; se ambas tiverem a mesma dureza, irá ocorrer a ruptura da irregularidade das duas superfícies, mas se as superfícies tiverem durezas diferentes, a irregularidade da superfície mais dura irá agir como uma ferramenta de corte sobre a superfície de menor dureza (Figura 2). Quando as superfícies em contato apresentam irregularidades com áreas relativamente planas ao invés de pontas, o atrito se desenvolve pela soldagem a frio dessas áreas entre si; esse mecanismo de atrito é chamado de adesão (Figura 3) (CARRETEIRO, 2006).

Figura 2. Atrito por cisalhamento: (a) superfícies de mesma dureza, (b) superfícies com durezas diferentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3. Atrito por adesão ou solda a frio.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.1.2 Desgaste

Toda superfície, independentemente do material, sofre a ação do desgaste com o decorrer do tempo. A lubrificação adequada é o meio mais eficiente de minimizar o desgaste causado pelo movimento de duas superfícies, uma contra a outra.

O desgaste é um fenômeno de superfície que ocorre geralmente pela deformação plástica e remoção de material, ou seja, pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície considerada, e é a maior causa de perda de desempenho mecânico. A fricção é o principal fator responsável pelo desgaste e dissipação de energia em máquinas e motores. Sendo assim, qualquer redução de desgaste e atrito resultará em grandes economias, minimizando o consumo de energia, necessidade de manutenção, reposição de peças e paradas de máquinas, ocasionando o aumento da vida útil dos equipamentos (CARRETEIRO, 2006).

O desgaste pode se dar de quatro formas diferentes ou pela combinação delas: adesão; abrasão; corrosão e contato metálico (fadiga superficial).

O desgaste por adesão ocorre quando as asperezas das superfícies em contato se rompem durante o deslizamento, transferindo material de uma peça para a outra, ou para fora do sistema (CARRETEIRO, 2006).

O desgaste abrasivo é caracterizado pelo fato de uma das superfícies, mais dura e rugosa, remover material da outra mais mole, ou então quando a presença de partículas duras aprisionadas entre as superfícies acaba erodindo ambas, as partículas sólidas podem ser contaminantes ou fragmentos do desgaste. Arranhões (scratching) ou (scoring) na superfície são característicos desse tipo de desgaste, e quando muito severo pode ser catastrófico (CARRETEIRO, 2006).

Desgaste corrosivo é ocasionado pelos produtos de oxidação dos lubrificantes. Ocorre quando uma atmosfera corrosiva (como oxigênio) está presente, atacando quimicamente a superfície do material. Com o deslizamento, as camadas de óxido se soltam, o que faz com que mais material seja exposto aos elementos corrosivos, transformando os produtos de corrosão em abrasivos. A corrosão é a principal causa de desgaste em motores de combustão interna. Os produtos da combustão são altamente ácidos e contaminam o óleo lubrificante (CARRETEIRO, 2006).

Por fim, o desgaste metálico é resultado da ruptura do filme lubrificante. Normalmente ocorre no momento da partida do motor. Pode ser resultante de rugosidade superficial excessiva ou interrupção do suprimento de lubrificante. Esse tipo de desgaste costuma ser severo. Um suprimento adequado de lubrificante com viscosidade apropriada é, na maioria das vezes, a melhor maneira de evitar o desgaste metálico (MENDES, 2014).

2.1.3 Lubrificação

A lubrificação é um processo utilizado com o objetivo de reduzir o atrito, o desgaste e o aquecimento entre duas superfícies que estejam em movimento relativo, por meio da introdução de uma substância entre as mesmas. Toda e qualquer substância utilizada para o propósito da lubrificação recebe o nome de lubrificante, podendo ser sólido ou fluido (BART, 2013).

A função do lubrificante no processo de lubrificação é possibilitar que o movimento se faça com o mínimo de aquecimento, ruído e desgaste. O uso do lubrificante substitui o atrito direto entre as superfícies (que, em geral, são metálicas) pelo chamado atrito fluido (CARRETEIRO, 2006).

2.2 Lubrificantes

Lubrificante é definido como qualquer material utilizado no processo de lubrificação. São produtos complexos, consistindo usualmente de 70-99% de óleo básico misturado com aditivos que modificam as propriedades naturais do fluido para atender os requisitos desejados. O uso dos lubrificantes profere um aumento da eficiência de produção e do tempo de vida útil dos equipamentos, reduzindo o período inoperante desses equipamentos para manutenção e gerando economia no transporte e na indústria (BART, 2013).

O desempenho dos lubrificantes é avaliado por sua habilidade em reduzir o atrito, resistir à oxidação, minimizar a formação de depósitos, e impedir a corrosão e o desgaste. Para minimizar tais inconvenientes, os óleos lubrificantes são obtidos através da mistura de óleos básicos e aditivos com funções antioxidante, antidesgastes, detergente/dispersante, dentre outras. Por isso, projetar um lubrificante é uma tarefa complexa que demanda uma avaliação cuidadosa das propriedades do óleo básico e dos aditivos que serão empregados. Por exemplo, quando a quantidade de detergente/dispersante na composição do óleo lubrificante é baixa pode ocorrer a formação de depósitos, pois o mesmo apresenta capacidade de manter os contaminantes em suspensão limitada. A oxidação do óleo básico e a polimerização de compostos oxigenados acarretam o espessamento e aumento da viscosidade. A formação de compostos ácidos pode ser neutralizada através do uso de aditivos de caráter básico, impedindo a corrosão e o desgaste das superfícies (SILVA, 2012).

Os óleos lubrificantes são classificados em função do campo de aplicação. Em sua grande maioria, estes são empregados nos setores de lubrificação industrial e lubrificação automotiva. O desempenho em serviço está diretamente ligado à composição química do lubrificante que resulta do tipo do óleo básico, do pacote de aditivos, e da proporção entre eles. Em lubrificantes hidráulicos, por exemplo, observa-se a proporção de 99% de óleo básico e 1% de aditivos; já os óleos de corte chegam a ter até 40% de aditivos em sua formulação. Em relação aos óleos lubrificantes automotivos, estes contêm aditivos na proporção de 10% a 15% do volume total (VALLE, 2015).

2.2.1 Óleos básicos para lubrificantes

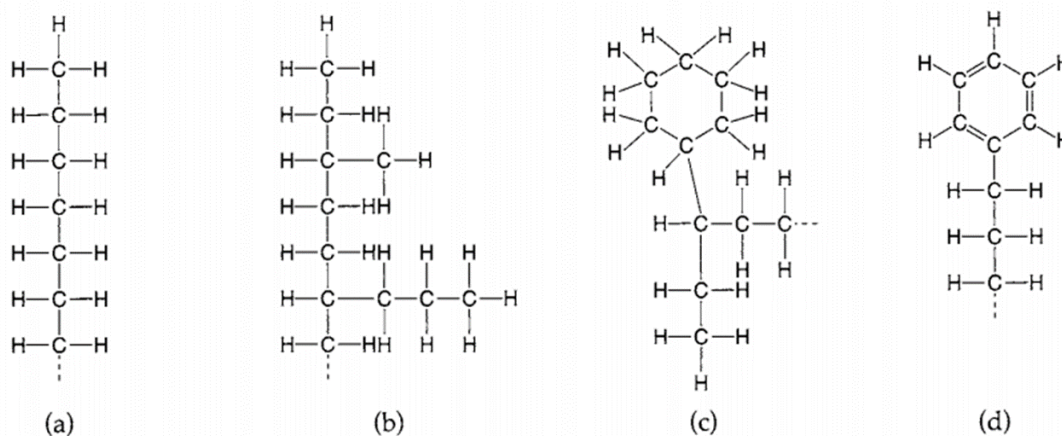
São os principais constituintes dos lubrificantes, e podem ser de origem mineral, natural ou sintética. Também existem os óleos básicos chamados de não convencionais.

2.2.1.1 Óleos básicos minerais

São obtidos a partir do refino do petróleo cru e, conseqüentemente, suas propriedades dependem da natureza do petróleo que lhe deu origem e do processo de refino empregado. Sendo assim, as diferenças fundamentais entre os óleos básicos minerais são: a estrutura química, o teor de enxofre e a viscosidade. Existem

três formas químicas comuns dos óleos minerais: Os parafínicos, naftênicos e aromáticos (Figura 4) (STACHOWIAK, 2006).

Figura 4. Tipos de óleos básicos mineral: a) Parafinas alifáticas, b) Parafinas ramificadas, c) naftênicos, d) aromáticos.



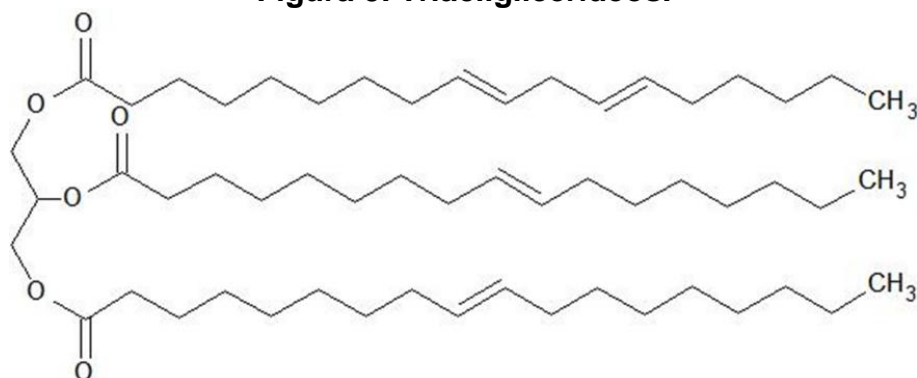
Fonte: Stachowiak (2006).

2.2.1.2 Óleos básicos naturais

Os óleos básicos naturais são os óleos vegetais e as gorduras animais. Os óleos vegetais são constituídos predominantemente (90 a 98%) por produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominados triacilglicerídeos (representado na Figura 5).

Além dos gliceróis, os óleos vegetais apresentam em sua composição ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis.

Figura 5. Triacilglicerídeos.

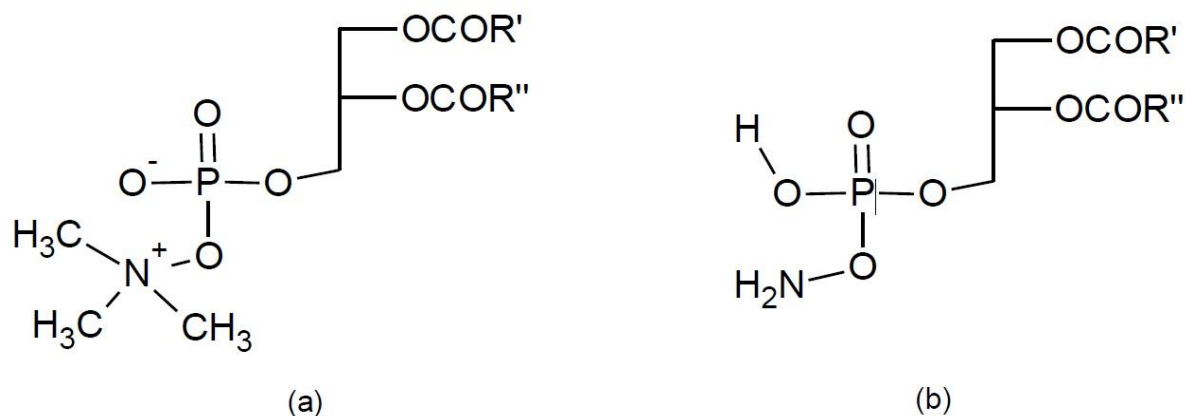


Fonte: Elaborado pelo autor.

Fosfolipídios (ou fosfatídeos) (Figura 6) são substâncias de composição química similar aos lipídios que compõem de 0,5 a 3,0 % da maioria dos óleos vegetais brutos. Geralmente estes compostos são facilmente removidos durante o processo de

lavagem do óleo devido sua propriedade anfifílica, sendo recuperados como um coproduto conhecido como goma, que é rica em lecitina – uma mistura de fosfolipídios e triglicerídeo com propriedades emulsificantes de grande importância na indústria alimentícia (SANTOS, 2016).

Figura 6 - Representação estrutural de fosfolipídios: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina.



Fonte: Santos (2016). (R' e R'' representam hidrocarbonetos que podem variar de C6 a C24 dependendo da matéria prima, e que não são necessariamente diferentes).

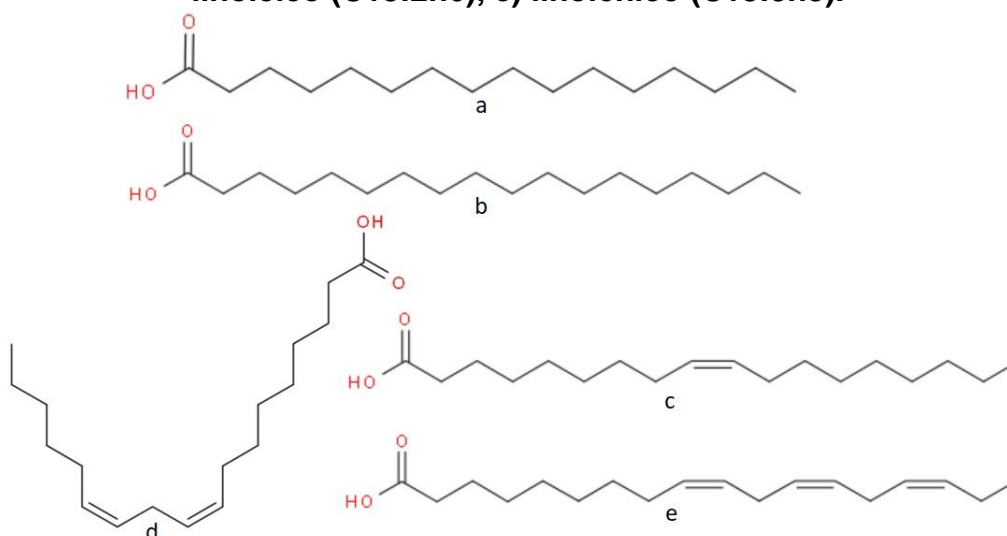
Os esteróis são álcoois cristalinos de elevado ponto de fusão e de estrutura bastante complexa. O principal esteroide de origem animal é o colesterol. A maioria dos óleos vegetais contém de 1000 a 5000 ppm de esteróis, presentes na forma de esteróis livres ou de ésteres graxos.

Os tocoferóis estão presentes em quantidades muito pequenas nos óleos vegetais, cerca de 20 a 1000 ppm, entretanto, são compostos importantes, pois atuam como antioxidantes em óleos com alto grau de insaturação. Durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, a perda dessas substâncias acarreta a diminuição da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais (SANTOS, 2016).

São denominados ácidos graxos os ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa. Além disso, a grande maioria dos ácidos graxos naturais não apresentam ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese. Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações (RAMALHO, 2013).

A Figura 7 mostra os principais ácidos graxos existentes na natureza os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras.

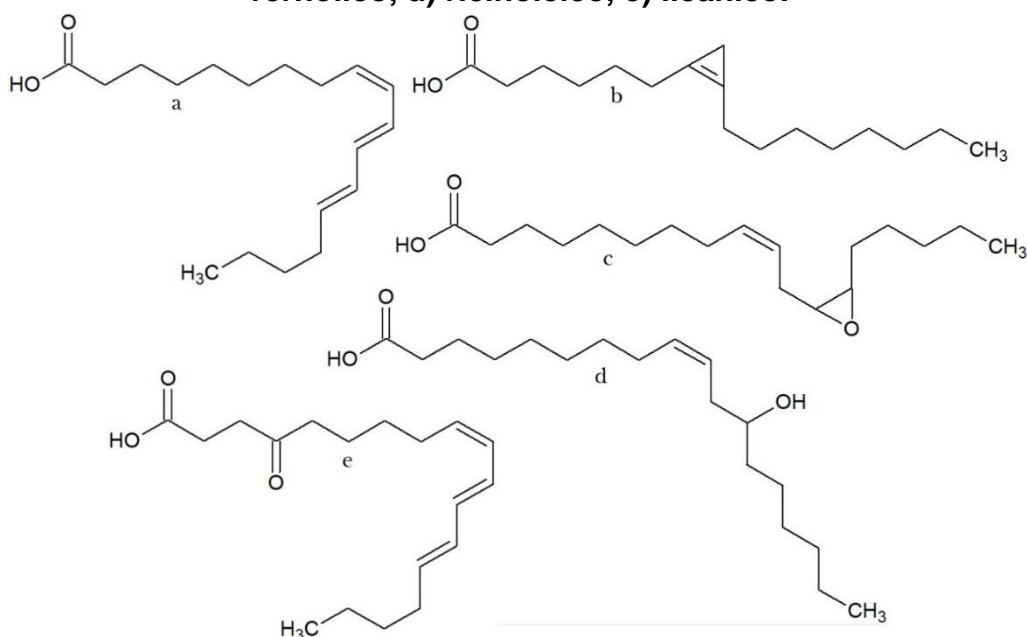
Figura 7: Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: saturados: a) palmítico (C16:0), b) esteárico (C18:0); insaturados: c) oleico (C18:1n9), d) linoleico (C18:2n6), e) linolênico (C18:3n3).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na natureza, diversos compostos diferem dos ácidos graxos usuais por apresentarem diferenças estruturais significativas. Alguns desses ácidos graxos menos comuns estão ilustrados na Figura 8 como, por exemplo, o ácido α -eleosteárico, presente no óleo de tungue que é muito utilizado pela indústria de tintas e vernizes, e o ácido ricinoleico, presente no óleo da mamona e muito utilizado na produção de biolubrificantes (RAMALHO, 2013).

Figura 8: Ácidos graxos não usuais: a) α -eleosteárico, b) malvático, c) vernólico, d) ricinoleico, e) licânico.



Fonte: Elaborado pelo autor

2.2.1.3 Óleos básico sintéticos

As necessidades, industriais e militares, de lubrificantes capazes de suportar as condições mais adversas possíveis conduziram ao desenvolvimento de bases sintéticas (obtidos por síntese química) (BART, 2013).

As vantagens técnicas dos lubrificantes sintéticos são: alta resistência a temperaturas extremas e suas variações, maior resistência à oxidação, estabilidade química e vida útil. Apesar de serem mais caros que os óleos minerais, seu desempenho superior e os benefícios econômicos resultantes de seu emprego muitas vezes contrabalançam os investimentos iniciais, dentro de um período de retorno bastante breve (MAZZO-SKALSK, 2010).

Segundo Carreteiro (2006), os principais óleos sintéticos são:

Oligomeros de Olefina (PAO ou Polialfaolefinas): formulados a partir de duas ou mais moléculas de deceno em oligômeros ou polímeros de cadeia curta. São compostos essencialmente por hidrocarbonetos, sem presença de enxofre, fósforo ou outro metal. Possuem baixo ponto de fluidez, elevado índice de viscosidade e boa estabilidade térmica. Apresentam limitação para dissolver alguns aditivos, o que normalmente é resolvido pela adição de uma pequena quantidade de éster, o que aumenta seu poder de solvência. São as bases sintéticas mais usadas na formulação de lubrificantes.

Ésteres de ácidos dibásicos: feitos a partir dos ácidos adípico, azelaico, sebáico, dodecanóico, ftálico e dimérico com os álcoois 2-etilhexílico, trimetilhexílico, n-octílico, isononílico, isodecílico e tridecílico. Apresentam excelentes propriedades em temperaturas baixas, boa estabilidade térmica e oxidativa e elevado índice de viscosidade. Sua desvantagem é que apresentam um acentuado efeito solvente sobre borrachas, vernizes e plásticos. São empregados na formulação de lubrificantes de motores a jato, óleos hidráulicos especiais e instrumentos delicados.

Silicones: são polímeros de metil-siloxano, fenil-siloxano ou metil-fenil-siloxano. O aumento do teor de fenil promove estabilidade térmica ao lubrificante, mas em contrapartida, diminui o índice de viscosidade (não ao ponto de torná-lo inferior aos óleos básicos minerais). Sua volatilidade é muito baixa, apresenta boa estabilidade térmica e hidrolítica e uma elevada resistência a oxidação. São empregados em aplicações que requerem a mínima variação possível da viscosidade com a temperatura.

Poliol éster (POE): obtidos através da reação de ácidos graxos monobásicos (valérico, isopentanóico, hexanóico, heptanóico, etc) com álcoois de estrutura poliédrica (sem hidrogênio no carbono beta, por exemplo, neopentil glicol, trimetilolpropano, pentaeritriol e di-pentaeritriol). Mais estáveis em altas temperaturas que os ésteres dibásicos, podem fluir a temperaturas de -54 °C. Possuem aplicações diversas, inclusive como fluidos hidráulicos especiais. Sua principal aplicação é como lubrificante para turbinas a jato.

Poliglicóis (PAG): sintetizados a partir de óxidos de etileno e propileno, são polímeros disponíveis em grande variedade de viscosidades. Possui aplicação como óleo para compressores, fluidos de freio, hidráulicos de base aquosa à prova de fogo e fluidos para usinagem de metais.

2.2.1.4 Óleos básicos não convencionais

São aqueles obtidos por processos especiais de refino de derivados de petróleo como hidrocrackeamento, hidroisomerização e hidroacabamento, ou através da síntese de Fischer-Tropsch a partir do gás natural. O resultado desses processos é um óleo básico com excelente estabilidade oxidativa, elevado índice de viscosidade e livre de compostos aromáticos (CARRETEIRO, 2006).

2.2.1.5 Classificação dos óleos básicos

Os óleos básicos para lubrificantes são classificados em grupos de acordo com o teor de enxofre, teor de saturados e o índice de viscosidade (vide Tabela 1).

Tabela 1. Classificação ATIEL/API para óleos básicos.

Grupo I Saturados < 90% Enxofre > 0,03% 80 < IV < 120	Grupo II Saturados > 90% Enxofre < 0,03% 80 < IV < 120	Grupo III Saturados > 90% Enxofre < 0,03% IV > 120
Grupo I + Saturados < 90% Enxofre > 0,03% 100 < IV < 110	Grupo II + Saturados > 90% Enxofre < 0,03% 110 < IV < 120	Grupo III + Saturados > 90% Enxofre < 0,03% IV > 140
Grupo IV PAO's	Grupo V Ésteres, poliglicóis, etc.	Grupo VI PIO's

Fonte: Carreteiro (2006).

2.2.1.6 Qualidade dos óleos básicos

Considerando a grande influência da qualidade do óleo básico no desempenho e características do lubrificante acabado, bem como a necessidade de estabelecer as responsabilidades dos agentes de mercado envolvidos na produção, importação e

comercialização de óleos básicos lubrificantes; e de se regular o mercado de lubrificantes, promovendo no país a permanência de produtos e insumos adequados ao consumidor, a ANP, como órgão competente a implementação de políticas que garantam o suprimento de derivados do petróleo em todo território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos estabelece, através da Resolução ANP nº 669, de 17 de fevereiro 2017, as especificações dos óleos básicos e suas regras de comercialização.

Os parâmetros físico-químicos exigidos na resolução ANP estão apresentados na lista abaixo. A resolução 669, diferente das resoluções para combustíveis, não traz valores específicos para cada parâmetro, com exceção para os óleos de rerrefino, pois as propriedades físico-químicas dos óleos lubrificantes podem variar de acordo com sua aplicação no transporte ou na indústria.

- Aparência – Deve ser límpido e isento de impurezas;
- Cor ASTM;
- Massa específica a 20 °C;
- Viscosidade cinemática a 40 °C;
- Viscosidade cinemática a 100 °C;
- Índice de viscosidade;
- Viscosidade CCS;
- Ponto de fulgor;
- Volatilidade NOACK;
- Ponto de fluidez;
- Índice de acidez;
- Corrosividade ao cobre, 3 h a 100 °C;
- Resíduo de carbono;
- Teor de enxofre;
- Teor de saturados;
- Extrato em DMSO;
- Demulsibilidade.

Segundo a resolução, a determinação das características dos produtos deve ser realizada mediante o emprego de normas brasileiras (NBR) da Associação

Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e das normas internacionais ASTM International, Co-ordinating European Council (CEC), International Petroleum Test Methods (IP), Deutsches Institut für Normung (DIN), National Aerospace Standards (NAS).

2.2.2 Aditivos para Lubrificantes

Os fluidos à base de óleos mineral e sintéticos, em geral, não podem satisfazer a requisitos de lubrificantes de alto desempenho sem utilizar o benefício das modernas tecnologias de aditivação.

Aditivos são compostos químicos que adicionados aos óleos básicos reforçam algumas de suas qualidades, ou lhes cedem novas ou, ainda, eliminam propriedades indesejáveis. Eles podem alterar as propriedades físicas e químicas como: estabilidade à oxidação, ponto de fluidez, índice de viscosidade, inibição contra a corrosão e outros (MATOS, 2011).

Dentre os tipos de aditivos utilizados na lubrificação, pode-se citar os detergentes, dispersantes, antioxidantes, passivadores de metais, agentes de extrema pressão, abaixadores do ponto de fluidez, melhoradores do IV, antiespumantes, agentes de adesividade, emulsificantes, demulsificantes, biocidas, corantes, aromatizantes, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, controladores de odor e agentes de untuosidade, etc.

2.3 Biolubrificante

Os biolubrificantes estão ganhando popularidade devido a suas propriedades sustentáveis e ambientalmente compatíveis. Geralmente são derivados de matérias-primas como óleos vegetais e gorduras animais. De fato, o potencial para que os biolubrificantes acabem substituindo os lubrificantes convencionais é atualmente visto na literatura como uma possibilidade real (CHAN, 2018).

Os biolubrificantes são definidos como sendo lubrificantes que têm elevada biodegradabilidade e baixa toxicidade ao homem e outros organismos vivos, especialmente os de ambiente aquático, podendo ser de origem 100 % renovável ou não, desde que estes óleos cumpram requisitos da legislação do país onde ele será comercializado. De acordo com os padrões europeus, como CEN/TR 16227:2011 e PR EN 16807:2014, um biolubrificante certificado deve ter um teor de carbono de fonte

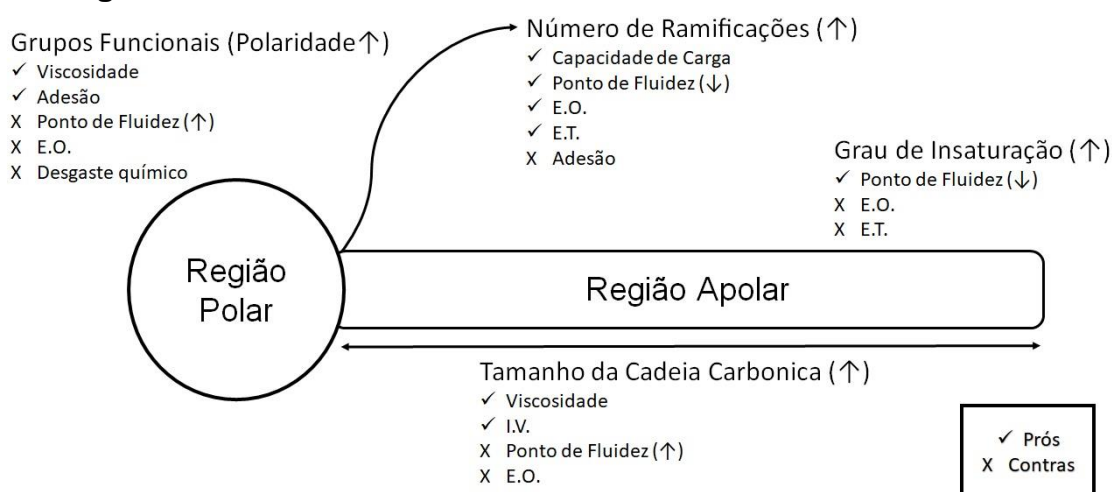
renovável de pelo menos 25% e biodegradabilidade de pelo menos 60%. O biolubrificante também deve ser atóxico para o meio ambiente e apto para o propósito de uma aplicação (CHAN, 2018).

Biolubrificantes que apresentam critérios específicos de biodegradabilidade e toxicidade podem ser baseados em renováveis, matérias primas provenientes da agricultura, óleo de petróleo ou ésteres sintéticos, sendo que os critérios adotados são diferentes em vários países (BART, 2013).

A modificação química de óleos vegetais é uma opção promissora para a produção de óleos básicos para biolubrificantes a partir matérias primas renováveis. Esses métodos melhoram significativamente as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, resultando em biolubrificantes que atendem ou excedem os requisitos de aplicação. (MCNUTT, 2016)

As propriedades físico-químicas do óleo básico para biolubrificantes dependem muito da estrutura molecular de seus constituintes. A maioria dos óleos básicos são constituídos por moléculas que apresentam duas regiões distintas, uma polar e outra apolar. A região polar é responsável pela adsorção ou adesão em uma superfície deslizante, enquanto a região não polar é responsável pela resistência ao cisalhamento e oleosidade do fluido. A Figura 9 reporta de forma didática a estrutura dessas moléculas e relaciona as propriedades físico-químicas.

Figura 9: Estrutura molecular dos óleos básicos biolubrificantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.1 Modificações químicas de óleos e gorduras para a síntese de óleos básicos para biolubrificantes.

A maioria dos óleos e gorduras atualmente disponíveis não podem ser usados diretamente como lubrificantes pelo fato de apresentarem elevado ponto de fluidez e baixa estabilidade oxidativa e térmica. Para melhorar essas propriedades indesejáveis existem alguns métodos, como a modificação genética do perfil de ácidos graxos dos óleos vegetais, adição direta de antioxidantes, modificadores de viscosidade, e melhoradores do ponto de fluidez, emulsificação e modificação química. Entre esses métodos, a modificação química é o mais promissor (MCNUTT, 2016).

A modificação química se dá principalmente nos grupos funcionais da região polar, e nas ligações duplas presentes na região apolar das moléculas dos óleos e gorduras. As reações mais empregadas são: hidrólise, esterificação, transesterificação, estolidização e epoxidação seguida da ruptura do anel epóxi.

2.3.1.1 Hidrólise

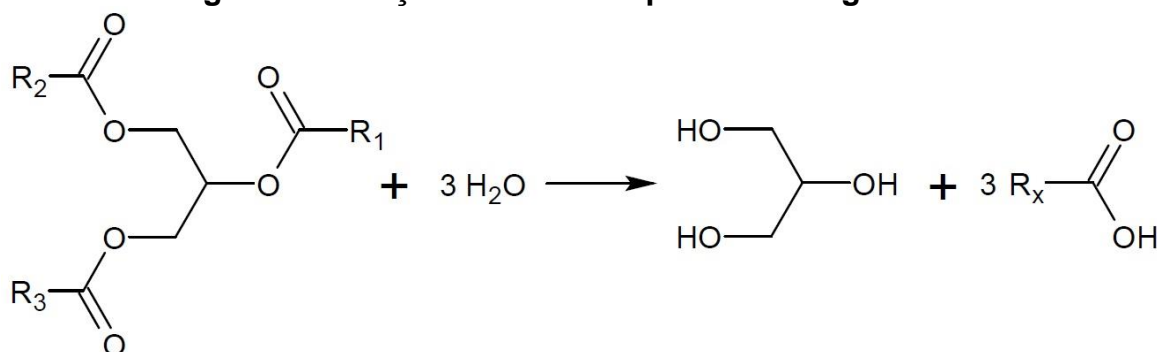
A hidrólise é a reação química entre triacilgliceróis e água, produzindo ácidos graxos livres e glicerol que são matérias-primas intermediárias de valor agregado, com ampla variedade de utilizações (AGUIEIRA, 2014).

Os ácidos graxos obtidos por esse processo são utilizados como precursores na síntese de biolubrificantes, biodiesel e outros produtos. A hidrólise é um processo bastante vantajoso, pois permite a obtenção de ácidos graxos a partir de óleos e gorduras residuais ou de baixa qualidade que, de outra forma, não têm uso potencial.

Os principais fatores que afetam esta reação são: temperatura, tipo de catalisador, teor de água no meio reacional e concentração de glicerol na fase aquosa. As reações de hidrólise podem ser realizadas com uso de catalisadores ácidos ou básicos, ou em condições ambientais com o uso de catalisadores enzimáticos. As reações de hidrólise não catalítica ocorrem no estado subcrítico da água com temperaturas superiores a 250 °C e inferiores a 349 °C, ou supercrítico com temperaturas superiores a 350 °C (SANTOS, 2017).

A Figura 10 mostra a reação de hidrólise para diferentes óleos e gorduras.

Figura 10. Reação de hidrólise para óleos e gorduras.



Fonte: Elaborado pelo autor. (R1-3 representam hidrocarbonetos, que podem variar de C6 a C24 dependendo da matéria prima, e que não são necessariamente diferentes. Rx significa que as moléculas de ácidos graxos formadas irão apresentar a ramificação R1, R2 e R3.)

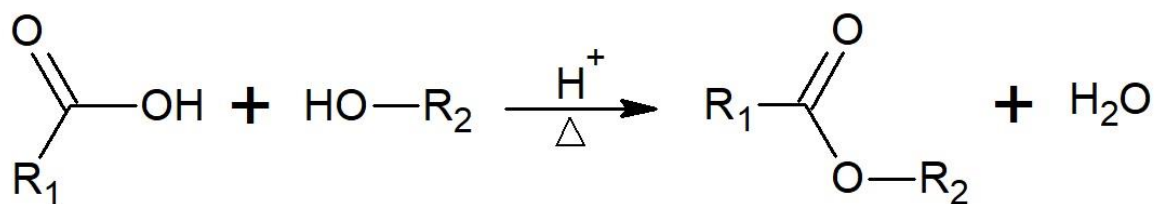
2.3.1.2 Reações de esterificação e transesterificação

Na síntese de biolubrificantes a partir de óleos e gorduras as reações de esterificação e transesterificação são geralmente usadas de maneira combinada entre si ou com outra reação. Ésteres metílicos (biodiesel), estólides e produtos de anel aberto podem ser esterificados ou transesterificados.

A síntese do triéster de TMP, por exemplo, é um processo de duas etapas. Primeiramente os triacilglicerídeos são reagidos com metanol, na presença de um catalisador básico, produzindo ésteres metílicos de ácidos graxos. Essa primeira etapa é uma reação de transesterificação. Em seguida, os ésteres metílicos resultantes são reagidos com TMP, na presença de um catalisador ácido, para produzir triésteres. A etapa dois é uma reação de esterificação. Este processo é um dos mais populares da literatura devido à ampla gama de reagentes que podem ser utilizados, além do TMP, resultando em biolubrificantes com propriedades variadas e, portanto, destinados a diversas aplicações. Esse processo leva a diminuição do ponto de fluidez e aumento das estabilidades térmica e oxidativa, mantendo as características de viscosidade e lubricidade dos óleos vegetais (MCNUTT, 2016).

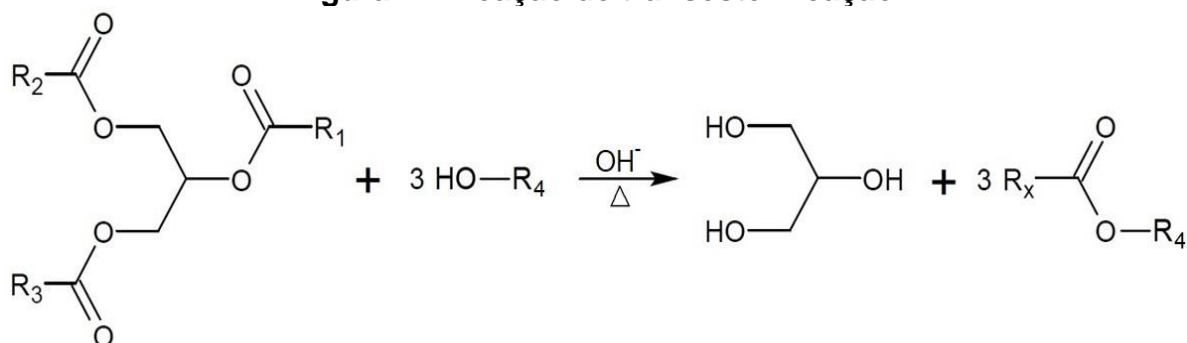
As Figuras 11 e 12 referem-se a reações de esterificação e transesterificação respectivamente.

Figura 11. Reação de esterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor. (R1 e R2 representam hidrocarbonetos, sendo que R1 pode variar de C6 a C24, dependendo da matéria prima, e R2 de C1 até C12).

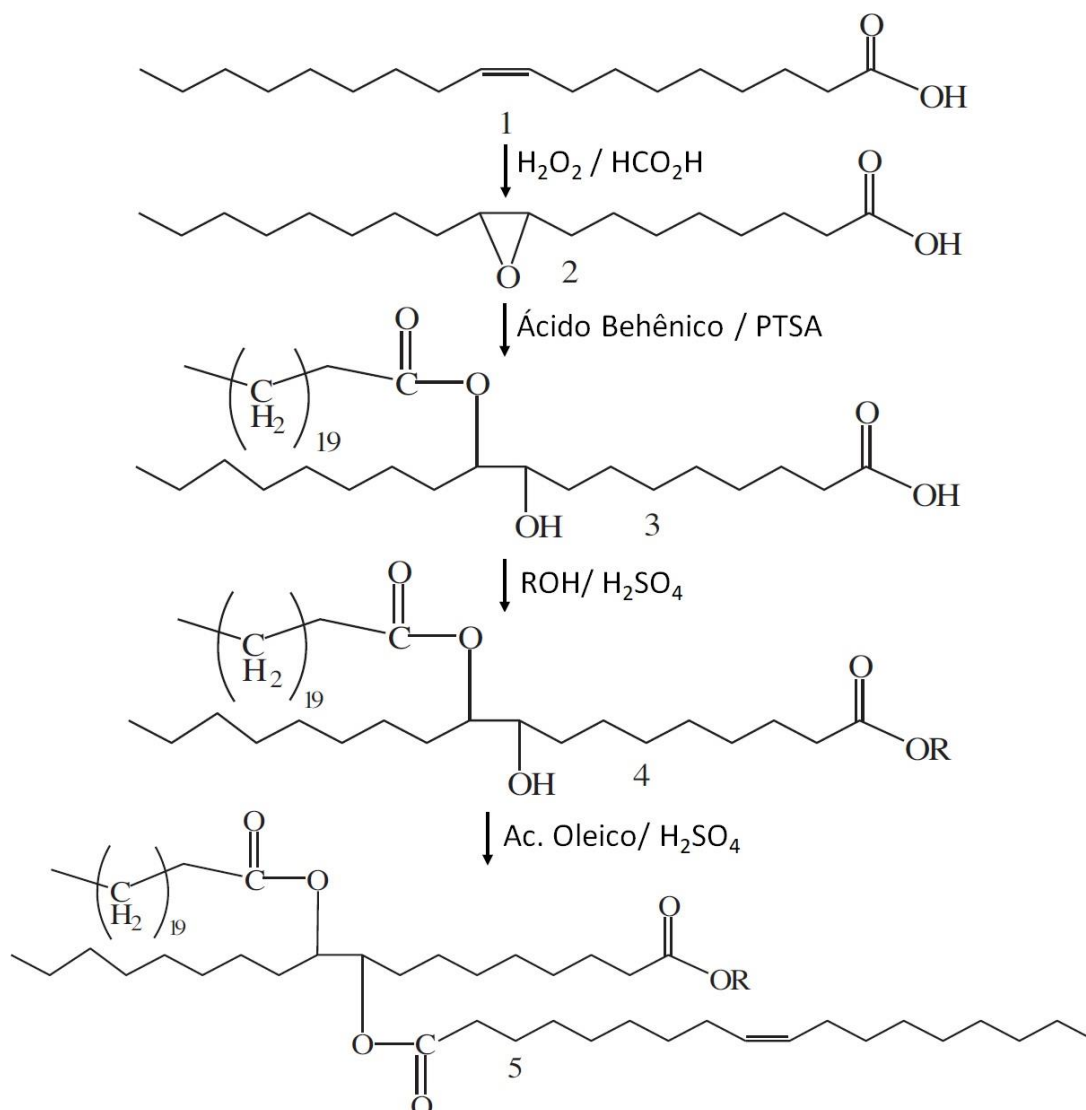
Figura 12. Reação de transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor. (R1-3 representam hidrocarbonetos, que podem variar de C6 a C24 dependendo da matéria prima, e que não são necessariamente diferentes. Rx significa que as moléculas de ácidos graxos formadas irão apresentar a ramificação R1, R2 e R3. R4 é um hidrocarboneto com cadeia carbônica variando entre C1 e C2, pois acima disso a dinâmica da reação é comprometida).

Em um outro exemplo, Salih (2011) propôs a síntese de novos α -hidroxi ésteres e triésteres a partir de 9,10-epoxiestearatos provenientes da epoxidação do ácido oleico, para melhorar suas propriedades de fluidez em baixas temperaturas. A Figura 13 mostra a síntese de um triéster a partir do ácido oleico. A introdução de grupos alquílicos de cadeia longa causam influência significativa sobre as propriedades de fluidez, pois interrompe o arranjo ordenado das moléculas, diminuindo a temperatura na qual ocorre a cristalização. Observe que na Síntese de Salih (2011), as reações utilizadas foram epoxidação seguida da ruptura do anel e duas esterificações.

Figura 13. Síntese de triéster a partir do ácido oleico.



Fonte: Salih (2011).

2.3.1.3 Epoxidação seguida da ruptura do anel epóxi.

A epoxidação das insaturações presentes nos ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e triacilglicerídeos é um passo importante para a obtenção de um bom óleo básico para biolubrificantes, e pode ser realizado na presença de perácidos. Devido a elevada reatividade dos anéis epóxi, os mesmos podem ser facilmente abertos, utilizando-se reagentes diversos tais como ácidos graxos, álcoois, tióis e amins, obtendo-se óleos básicos para lubrificantes, aditivos para lubrificantes, bioplastificantes e outros. Essa técnica promove a melhora da estabilidade oxidativa dos óleos e gordura por diminuir o número de insaturações. Quanto maior e mais ramificada for a cadeia carbônica dos álcoois e ácidos graxos utilizados na quebra do

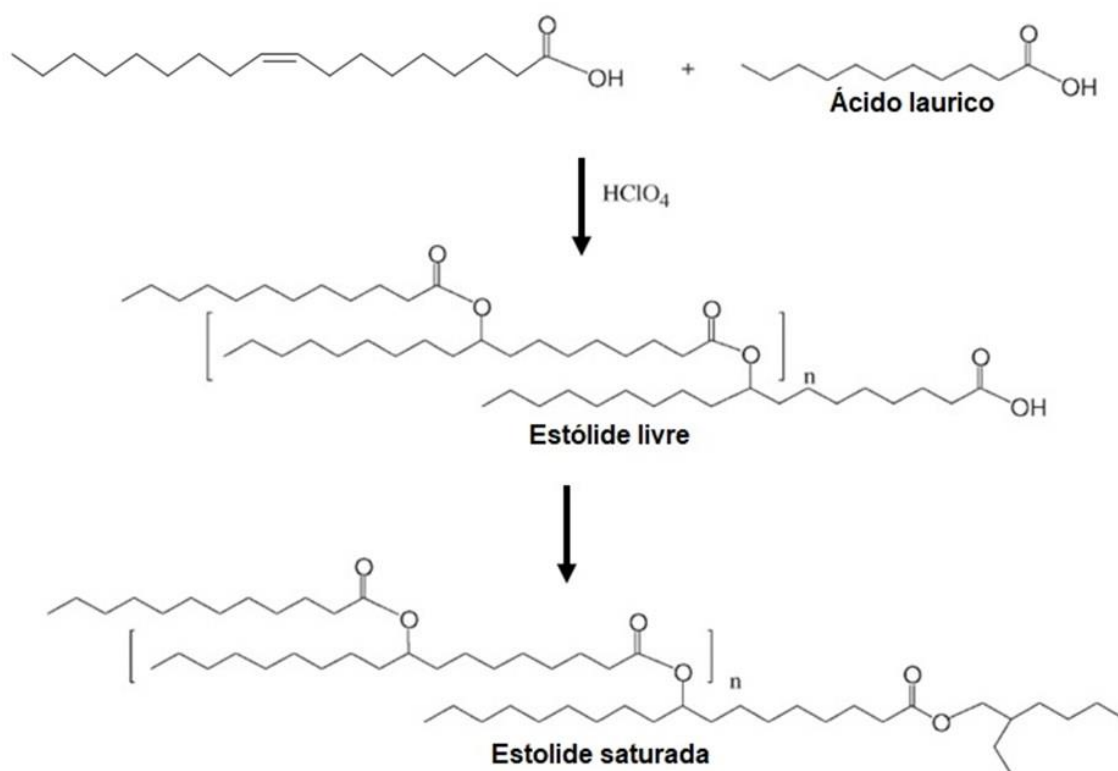
anel, menor será o ponto de fluidez do produto final. Outras propriedades também podem ser melhoradas, dependendo da função orgânica do reagente utilizado na abertura do anel epóxi (KARMAKAR, 2017).

2.3.1.4 Estolidização

As estólides são formadas pelo ataque nucleofílico do oxigênio da carboxila de um ácido graxo ao carbono insaturado, que está com densidade positiva devido ao uso de um catalisador ácido, de outro ácido graxo, que são geralmente obtidos a partir da hidrólise de triglicédeos. Os biolubrificantes à base de estólides apresentam melhor estabilidade de oxidação e baixo ponto de fluidez e podem ser obtidos de diversas matérias primas. Outro benefício da estolidização é que essa reação ocorre em temperaturas razoavelmente baixas, abaixo de 100 °C (MCNUTT, 2016).

A Figura 14 esquematiza a reação de estolidização.

Figura 14. Reação de estolidização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.2 Qualidade dos biolubrificantes

A elevada qualidade dos biolubrificantes é um pré-requisito para sua aprovação no mercado e depende de vários parâmetros como matéria-prima, produtos químicos utilizados no processo de produção e condições de produção e pós-produção.

Uma vez que a qualidade da matéria prima óleo vegetal depende da natureza de sua fonte (ex. colza, soja; reciclado ou não), os vários perfis de ácidos graxos, tamanho das cadeias, grau de insaturação e ramificação influenciam nas propriedades finais dos biolubrificantes. Viscosidade, lubricidade, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa são as principais propriedades dos biolubrificantes influenciadas pelas características estruturais dos vários ésteres de ácidos graxos que constituem o perfil composicional da matéria prima (BART, 2013).

Segundo Bart (2013) os parâmetros físico-químicos mais importantes na determinação da qualidade dos biolubrificantes são:

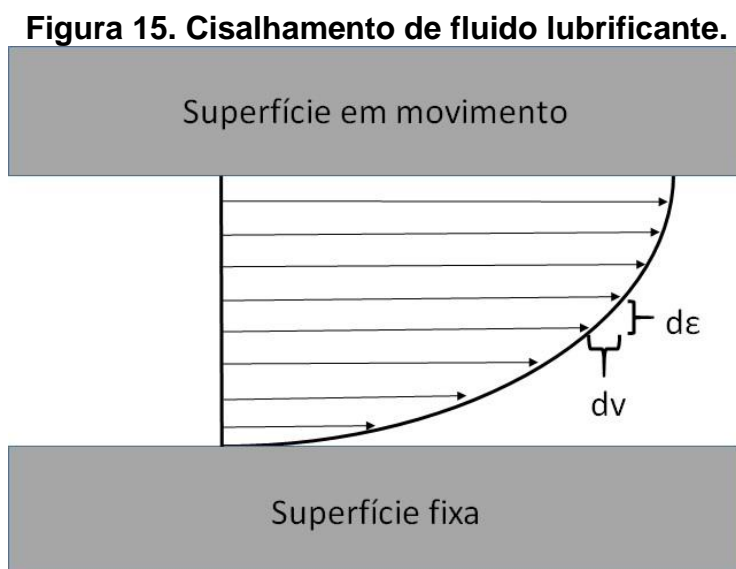
- Viscosidade e índice de viscosidade;
- Lubricidade;
- Ponto de fluidez;
- Estabilidades térmica e oxidativa;
- Índice de acidez;
- Índice de iodo;
- Teor de ácidos graxos livres;
- Teor de umidade;
- Biodegradabilidade e toxicidade.

2.4 Parâmetros Físico-Químicos

2.4.1 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade mais importante dos óleos lubrificantes. É propriedade fundamental na lubrificação hidrodinâmica e está diretamente relacionada à formação da película que irá proteger as superfícies metálicas dos diversos ataques. Viscosidade é definida como a resistência de um fluido ao escoamento ou cisalhamento, a qual é função da interação entre as moléculas que compõe o lubrificante (MENDES, 2014).

A Figura 15 mostra duas superfícies paralelas separadas por uma película de fluido de espessura igual a ϵ . Quando uma força é aplicada sobre a uma das superfícies, essa entra em movimento com velocidade constante. As moléculas do fluido junto às superfícies sólidas adquirem as velocidades dos pontos das superfícies com as quais estão em contato (ou seja, junto à superfície em movimento, o fluido apresenta velocidade diferente de zero, e junto a superfície fixa, velocidade igual a zero). Entre as moléculas de cima e as de baixo existirá atrito devido a interação intramolecular, caracterizada por uma força tangencial que causa tensões de cisalhamento, com sentido contrário ao movimento da superfície. As tensões de cisalhamento agirão em todas as camadas do fluido, inclusive nas que estão em contato com as superfícies (CARRETEIRO, 2006; MENDES, 2014).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tensão de cisalhamento (ζ) é proporcional ao gradiente de velocidade $dv/d\epsilon$ e a viscosidade absoluta ou dinâmica (μ). – Veja a equação 2 da seção seguinte.

A viscosidade cinemática é dada através da razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido.

Não há um valor pré-definido de viscosidade para os biolubrificantes, pois a viscosidade ideal de um lubrificante irá depender da sua aplicação. Porém, por razões de mercado, a faixa de 8 a 15 mm^2/s a 100°C é a que encontra um maior número de aplicações (SILVA, 2012).

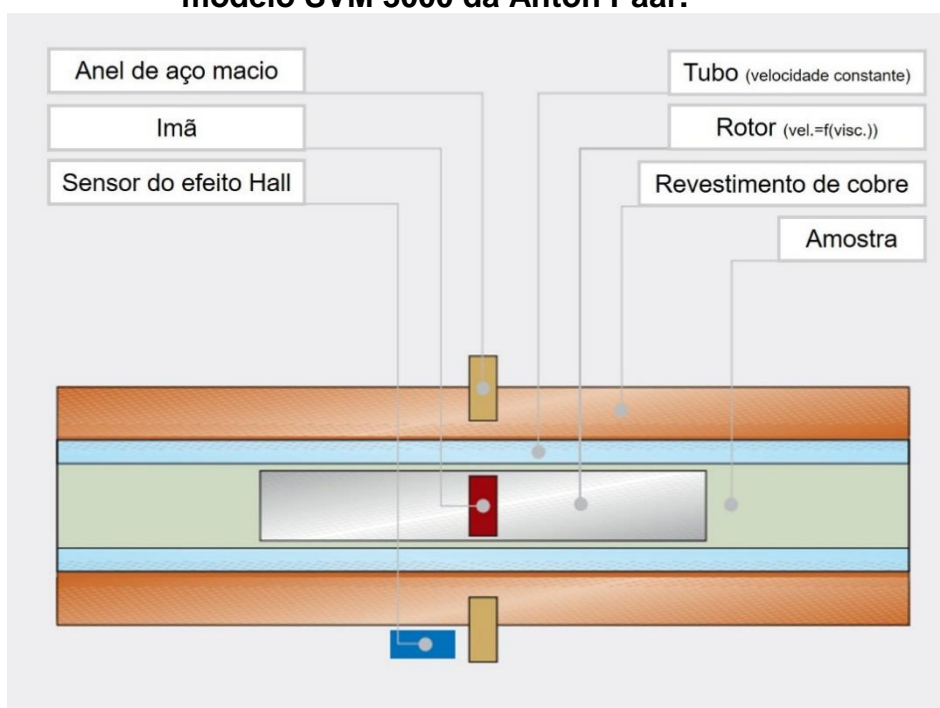
Existem inúmeros equipamentos para se medir a viscosidade dos fluidos. Especial atenção será dada ao viscosímetro rotativo Stabinger, cujo procedimento está fundamentado na ASTM D7042.

2.4.1.1 Determinação da viscosidade pelo viscosímetro Stabinger

A medição com o viscosímetro rotativo é baseada em medidas de torque e revolução. No interior do viscosímetro há um ímã em rotação, que cria um campo magnético induzido. Um sensor de efeito Hall mede a corrente induzida com elevada resolução, da ordem de 50 pN·m. O efeito Hall está relacionado ao surgimento de uma diferença de potencial em um condutor elétrico, transversal ao fluxo de corrente, e a um campo magnético perpendicular à corrente.

Na célula do viscosímetro existe um tubo rotativo de velocidade constante onde é introduzida a amostra. Dentro desse tubo há um rotor, constituído de material de baixa densidade, e um ímã integrado. Devido à força centrífuga do tubo e a baixa densidade do rotor, o mesmo se manterá flutuando livremente, portanto, com atrito igual a zero e insensível a vibrações. Após o início da medição, o rotor atinge uma velocidade estável através da qual é calculada a viscosidade dinâmica do fluido (Figura 16) (ANTON PAAR, 2011).

Figura 16. Representação do interior da célula de um viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000 da Anton Paar.



Fonte: Anton Paar (2011).

As equações abaixo demonstram como é feito o cálculo da viscosidade dinâmica pelo viscosímetro rotativo.

$$\zeta = \frac{\overrightarrow{F_{tg}}}{A} \quad (1)$$

$$\zeta = \mu \cdot \frac{v}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\vec{\tau} = r \cdot \vec{F}_{tg} \quad (3)$$

Onde:

ζ – Tensão de cisalhamento [N/m²];

F_{tg} – Força tangente [N];

A – Área da superfície em contato [m²];

μ – Viscosidade dinâmica [mPa·s];

v – Velocidade da superfície [m/s];

ε – Espessura do filme [mm].

Substituindo a equação 3 na equação 1 e igualando a equação 1 com a 2 obtém-se a equação 4:

$$\frac{\vec{\tau}}{r \cdot A} = \mu \cdot \frac{v}{\varepsilon} \quad (4)$$

Reorganizando a equação 4, chega-se a equação 5; basta substituir as variáveis com seus respectivos valores para determinar a viscosidade dinâmica.

$$\mu = \frac{\vec{\tau}}{r \cdot A} \cdot \frac{\varepsilon}{v} \quad (5)$$

Para calcular a viscosidade cinemática do fluido, basta dividir a viscosidade dinâmica pela densidade. Esta é a razão pela qual o viscosímetro Stabinger vem equipado com uma célula de medição de densidade, de acordo com o princípio de oscilação do tubo em "U". Ambas as células são preenchidas em uma fase de trabalho e as medições são feitas simultaneamente. O equipamento fornece os três resultados, viscosidade dinâmica em mPa·s, viscosidade cinemática em mm²/s e densidade em g/cm³ (ANTON PAAR, 2011).

A norma técnica americana ASTM D7042 fundamenta o uso deste tipo de equipamento para medição de viscosidades dinâmica e cinemática.

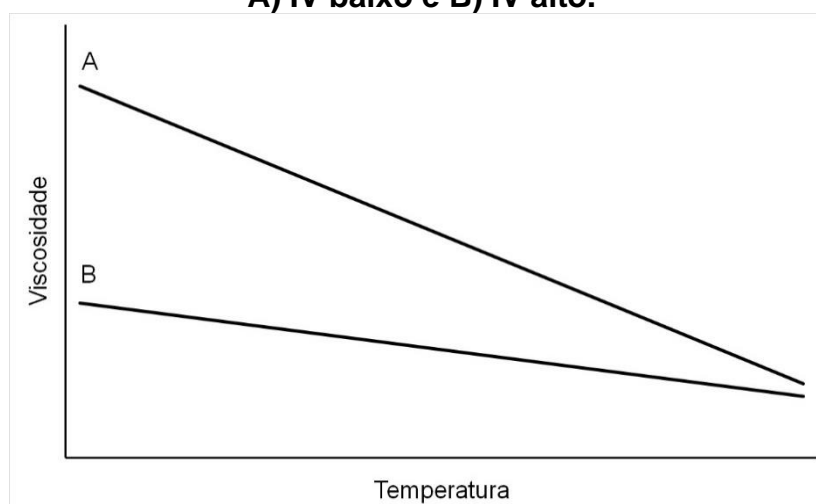
2.4.2 Índice de Viscosidade (IV)

O índice de viscosidade (IV) é a maneira mais comum de se relacionar a viscosidade de um fluido com a temperatura, e por isso é um dos principais parâmetros de qualidade de óleos lubrificantes. O IV é calculado com base empírica a partir dos valores de viscosidade cinemática determinados a 40 e 100 °C. Esta prática não se aplica a produtos com viscosidade cinemática inferior a 2,0 mm²/s a 100 °C (CARRETEIRO,2006).

Lubrificantes com elevado índice de viscosidade apresentam menor variação no valor da viscosidade frente a alterações na temperatura, como ilustrado na Figura 17, onde a linha A representa um lubrificante com baixo IV e a linha B representa um lubrificante com elevado valor de IV.

O IV também é utilizado para identificar a natureza dos óleos minerais puros (Tabela 2).

Figura 17. Comportamento viscométrico para lubrificantes com diferentes IV; A) IV baixo e B) IV alto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2. Faixas de índice de viscosidade (IV) em óleos lubrificantes

Abaixo de 0	Óleos de processamento de borracha com componentes aromáticos e naftênicos.
Entre 0 e 40	Óleos minerais de base naftênica predominante (baixo IV)
Entre 40 e 80	Óleos de base mista ou de base naftênica que tenham recebido tratamento (médio IV)
Entre 80 e 120	Óleos de base parafínica predominante (alto IV)
Acima de 120	Óleos hidrotratados ou de base sintética (muito alto IV)

Fonte: Carreteiro (2006).

2.4.3 Lubricidade

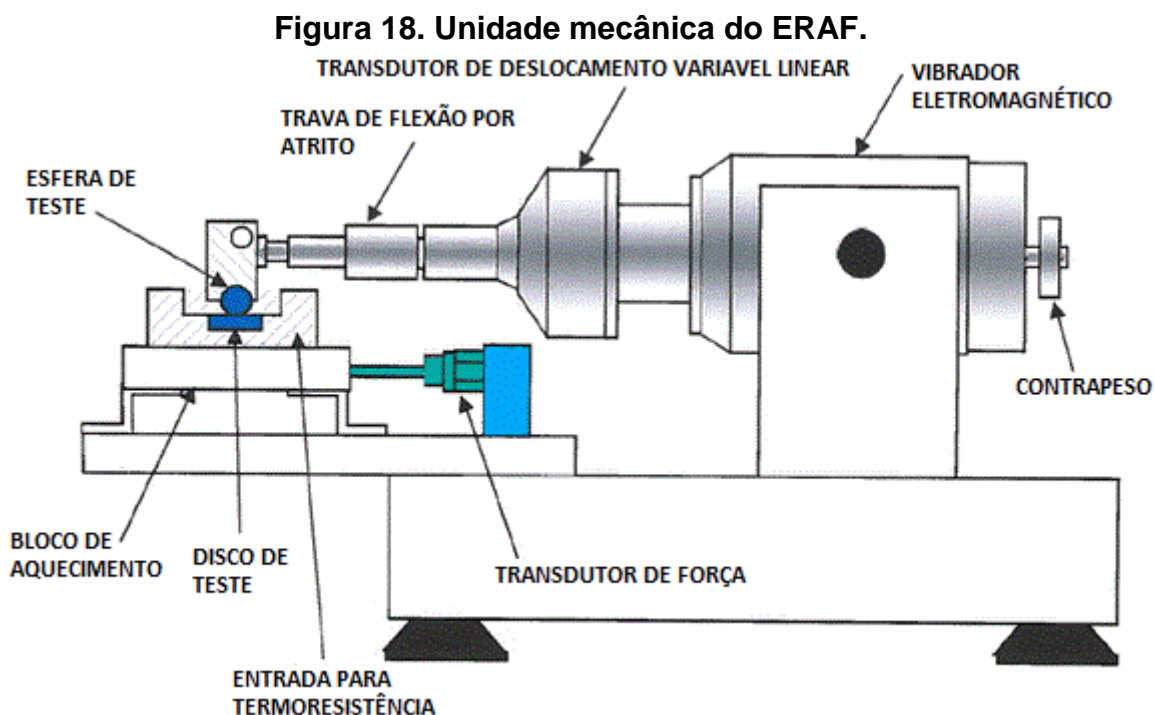
A lubricidade é a propriedade físico-química que caracteriza o lubrificante quanto à sua capacidade de proteção ao desgaste e ao comportamento de fricção. Esse parâmetro influencia diretamente na vida útil dos equipamentos. Em geral, os óleos vegetais apresentam melhor lubricidade do que os óleos minerais, pois a função éster auxilia a adesão do lubrificante à superfície metálica, conferindo uma lubricidade inerente (SILVA, 2012).

2.4.3.1 Determinação da Lubricidade com Equipamento de Reciprocção de Alta Frequência (HFRR)

Para a determinação da lubricidade de um fluido, um disco de teste metálico, de dureza conhecida, é fixado no fundo de um pequeno reservatório que é preenchido com 2 mL da amostra. Um braço vibrador segurando uma bola de teste metálica, também de dureza conhecida, é posicionado em contato com o disco, exercendo um peso equivalente a uma massa de 200 g, de maneira que fique completamente submerso na amostra. Assim que a temperatura da amostra se estabiliza em 60 °C, o braço inicia um movimento vibracional com curso de 1 mm e frequência de 50 Hz por 75 min. Todo o teste é conduzido no interior de uma câmara que mantém a umidade relativa do ambiente entre 30% e 85% (ASTM D6079, 2011)

Após a conclusão da etapa descrita acima, o sistema de teste é desmontado e a imagem da cicatriz de desgaste é visualizada com o auxílio de um microscópio óptico equipado com um paquímetro para registro das medidas dos eixos X e Y da cicatriz de desgaste. A lubricidade é indicada pela média obtida entre os eixos X e Y da cicatriz de desgaste, e sua unidade de medida é em μm .

A Figura 18 reporta um esquema do equipamento de reciprocção de alta frequência (ERAF).



Fonte: Biresaw, Bantchev e Murray (2017).

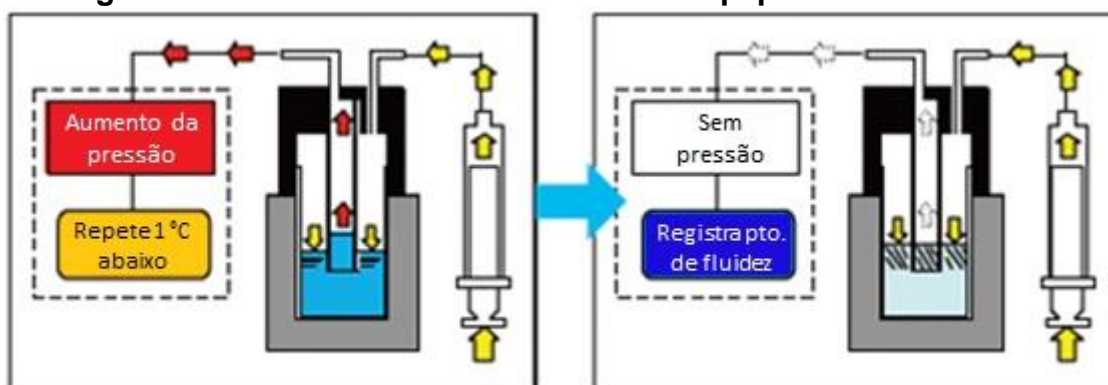
2.4.4 Ponto de Fluidez

Este parâmetro é utilizado para avaliar o comportamento dos óleos lubrificantes quando submetidos a baixas temperaturas.

2.4.4.1 Determinação do ponto de fluidez

Para a determinação do ponto de fluidez de um fluido lubrificante, uma alíquota da amostra é inserida em um frasco de teste e fechado com tampa hermética. Essa tampa contém uma entrada para ar comprimido e um tubo que fica com uma extremidade em contato com fluido e a outra acoplada a um sensor de pressão. A amostra é, então, automaticamente resfriada a uma taxa controlada, e a cada 1 °C de queda na temperatura, uma pressão de ar é aplicada suavemente sobre a superfície da amostra que, enquanto estiver fluida irá responder com a mesma pressão ao sensor contido na extremidade do tubo. A menor temperatura na qual a pressão aplicada for detectada é registrada como o ponto de fluidez. A figura 19 ilustra o procedimento descrito (ASTM D6749-02, 2018).

Figura 19. Sistema de funcionamento do equipamento MPC-102S.



Fonte: TANAKA SCIENTIFIC (Automatic Petroleum Tester MPC 102S).

2.4.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade à oxidação de um biolubrificante é dada em função da estrutura química de suas moléculas. Compostos insaturados e poli-insaturados como ésteres do ácido oleico (C18:1n9), ácido linoleico (C18:2n6) e ácido linolênico (C18:3n3) tendem a formar radicais alílicos e bis-alílicos, iniciando um mecanismo de reação em cadeia chamado de autooxidação.

A formação de produtos de reação é um processo de múltiplas etapas em que produtos de oxidação primária como hidroperóxidos e epóxidos se decompõem, interagem entre si e formam produtos de oxidação secundária estáveis como aldeídos, álcoois alifáticos, ácido fórmico, éster do ácido fórmico, ácidos graxos de cadeia mais curta e oligômeros. Os produtos de oxidação resultantes podem elevar a corrosividade, prejudicar a fluidez e lubricidade (BÄR, 2018).

2.4.5.1 Teste de oxidação acelerado

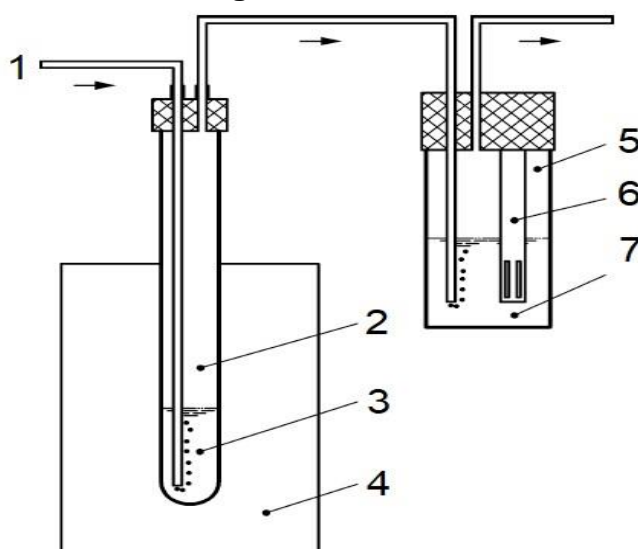
É um dos métodos mais utilizados para se determinar a estabilidade oxidativa de biolubrificantes. Esse método, também conhecido por Rancimat, pode ser usado na determinação da EO de uma gama bastante variada de produtos e é muito utilizado pela indústria de alimentos para análise de óleos e gorduras. A norma técnica europeia DIN EN 14112 descreve o uso do rancimat para medição da estabilidade oxidativa.

O método de Rancimat foi proposto pela primeira vez por Hadorn e Zurcher em 1974. O teste de oxidação acelerado é realizado aquecendo-se uma amostra a 110 ° C em um tubo de ensaio selado enquanto fluxo de ar passa através dele. Produtos de oxidação voláteis tais como ácido acético e ácido fórmico são carregados pelo fluxo de ar até um recipiente com água destilada. A condutividade da fase aquosa é

monitorada, e conforme ocorre a diluição dos produtos de oxidação na água, o aumento de condutividade pode ser observado. Assim que toda a amostra é oxidada, a condutividade da solução se estabiliza, indicando o final do ensaio. O tempo, em horas, decorrido do início da oxidação até o final do processo é dado como a estabilidade oxidativa (BÄR, 2018).

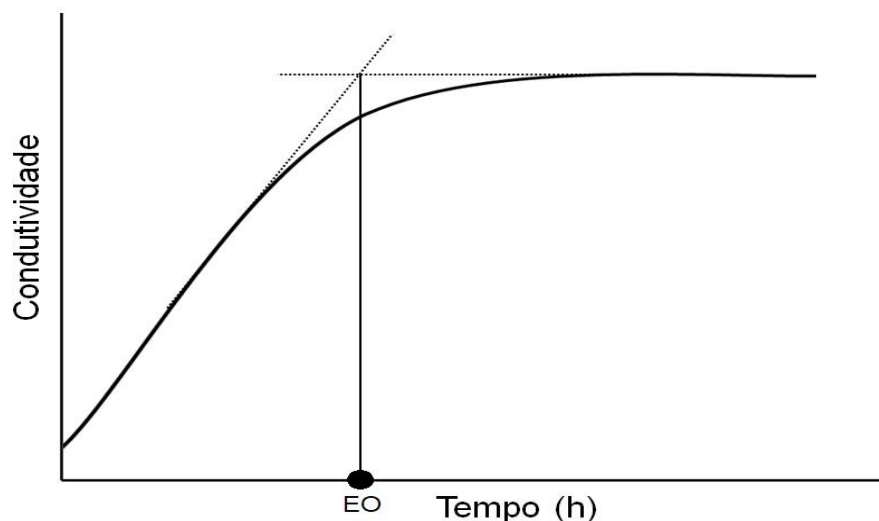
A Figura 20 esquematiza o sistema, e a Figura 21 mostra a detecção da EO, em horas, de uma amostra qualquer através da interpretação do gráfico de condutividade em função do tempo.

Figura 20. Sistema do Equipamento Rancimat. 1) entrada de ar; 2) tubo de teste; 3) amostra; 4) bloco de aquecimento; 5) vaso de medição; 6) eletrodo; 7) água destilada.



Fonte: DIN EN 14112 (2016) (Adaptado pelo autor).

Figura 21. Curva de condutividade em função do tempo; determinação da EO.



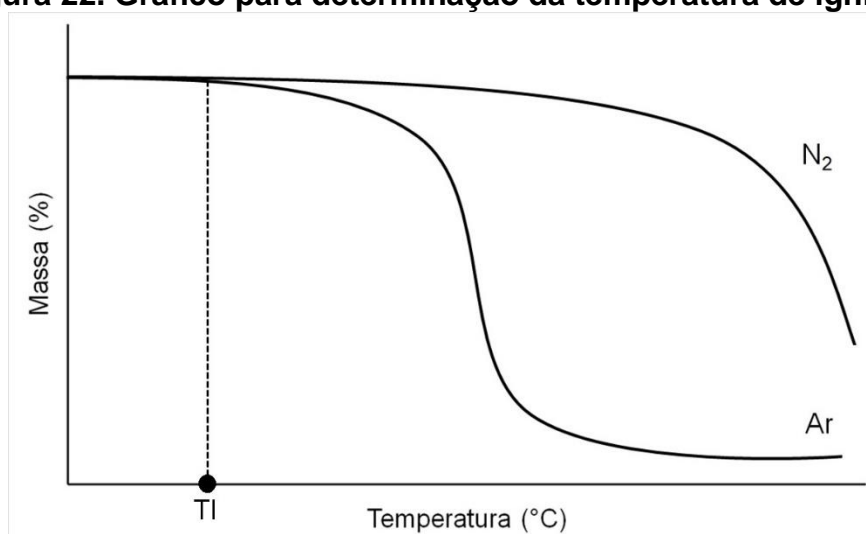
Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4.6 Temperatura de Ignição

A temperatura de ignição pode ser definida como a temperatura mínima na qual a taxa de geração de calor, pelas reações exotérmicas, supera as perdas de calor para o meio e o processo se torna autossustentável (TORQUATO, 2016). Essa propriedade pode ser determinada por meio da termogravimetria (neste caso, designada como temperatura de ignição relativa) e fornece uma estimativa da inflamabilidade de uma determinada substância em um processo térmico. Quanto maior for a umidade do produto, maior será o valor de TI, porém quanto maior a quantidade de compostos orgânicos voláteis e a concentração de oxigênio presente neste, menor sua temperatura de ignição (CHIANG, 2012).

A temperatura de ignição é determinada por termogravimetria através da comparação entre as curvas termogravimétricas (TG) obtidas em ar sintético com as respectivas curvas obtidas em N₂, ambas sob a mesma razão de aquecimento, e corresponde ao exato ponto onde uma curva deixa de sobrepor a outra (Figura 22).

Figura 22. Gráfico para determinação da temperatura de ignição.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4.7 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidades suficientes para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando uma centelha é aplicada sobre a mesma. Esse parâmetro serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. A presença de álcoois

diminui o ponto de fulgor, portanto, o excesso de álcool utilizado na síntese deve ser removido durante a etapa de purificação, porém é possível que esse não seja eliminado por completo (SANTOS, 2016).

A norma técnica para determinação do ponto de fulgor é a ABNT NBR 14598.

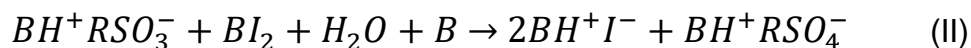
2.4.8 Teor de Água por Karl Fischer

Karl Fischer foi um químico alemão que, em 1935, desenvolveu a metodologia que hoje leva seu nome. Seu método é considerado uma das técnicas mais sensíveis para a determinação da presença de água nos mais diversificados tipos de amostras. No método convencional, Karl Fischer propôs um reagente preparado à base de iodo, dióxido de enxofre, metanol e uma base orgânica (inicialmente piridina), servindo esta como tampão. No entanto, o reagente de Karl Fischer clássico preparado com um excesso de metanol é bastante instável e requer, por isso, padronização frequente. Desde a sua invenção, em 1935, o método de Karl Fischer sofreu grandes melhorias não só em termos dos componentes usados no reagente de Karl Fischer como das técnicas de detecção do ponto final da titulação. Atualmente, um dos métodos mais simples e de grande sensibilidade é o da titulação coulométrica (THEMUDO, 1999).

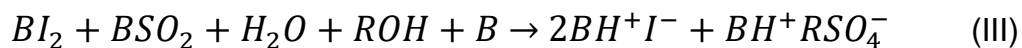
O mecanismo pelo qual a reação de Karl Fischer ocorre pode ser representado por duas etapas. A primeira, limitante da velocidade de reação, é a solvatação do SO₂ por um solvente protónico que contém um grupo - OH:



Onde B é a base e R é um grupo alquila, cicloalquila, arila ou acila do solvente. A segunda é uma reação redox que independe da natureza do solvente:

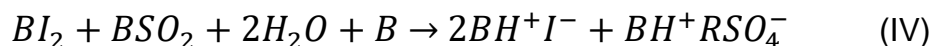


Após o somatório das reações I e II, obtém-se a equação estequiométrica representada pela reação III:



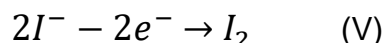
Assim, para solventes protônicos de baixo peso molecular, a razão estequiométrica entre o iodo e a água é de 1:1.

Os solventes apróticos, que não possuem função alcoólica (por exemplo: N,N-dimetilformamida), não participam da reação e, nesse caso, a razão estequiométrica entre o iodo e a água passa a ser 1:2, como mostra a reação IV:



A determinação quantitativa da água de uma amostra baseia-se, então, no fato de uma dada quantidade de I_2 reagir com uma quantidade equivalente de H_2O , permitindo facilmente sua quantificação.

Na técnica coulométrica, o iodo necessário para a reação de Karl Fischer é produzido pela oxidação anódica do iodeto, de acordo com a Reação V:



O iodo reage com a água presente, de acordo com a reação de Karl Fischer (reação III ou IV). Uma vez que o iodo é consumido, sempre que haja água presente, um excesso do mesmo irá indicar o ponto final da titulação. Essa indicação surge como uma diminuição brusca na diferença de potencial que é aplicada a um par de eletrodos de platina. Sendo a quantidade de água titulada proporcional à carga elétrica total (corrente x tempo), o conteúdo de água pode ser facilmente determinado através da carga elétrica necessária em cada titulação (THEMUDO, 1999).

As normas técnicas que descrevem o método de determinação do teor de água por Karl Fisher por titulações coulométrica e volumétrica são as ASTM D6304 e ASTM D4017, respectivamente.

Como a titulação coulométrica de Karl Fischer é um método absoluto, não requer qualquer calibração, o que a torna uma das técnicas mais simples, rápidas e de grande exatidão. Dado que a intensidade da corrente de titulação é baixa, a titulação coulométrica é adequada para a quantificação em amostras com baixos teores de umidade (10 a 100 ppm), porém, é limitada para amostras que contenham até 2,5% de umidade (ASTM D6304, 2007).

A quantificação do teor de água em amostras que tenham mais de 2,5% de umidade devem ser determinadas pelo método volumétrico. O método de titulação

volumétrica pode ser utilizado para determinar amostras com teor de umidade maior que 70%, porém não é sensível para quantificar abaixo de 0,5%. Nesse método o reagente I_2 é adicionado no vaso de titulação através de uma bureta, e a principal desvantagem em relação ao método coloumétrico é que a solução a concentração da solução titulante deve ser verificada frequentemente, pois essa sofre influência da umidade do ambiente (ASTM D4017-02, 2015).

2.5 Matérias primas utilizadas nesse trabalho

2.5.1 OGR

O processo de fritura é um dos métodos mais populares de preparação dos alimentos. É um procedimento rápido e bastante apreciado pela população, pois agrega características sensoriais agradáveis aos alimentos. Durante o processo de fritura, os óleos vegetais ou gordura animal sofrem alterações físico-químicas devido à exposição ao calor (160 a 200°C) e a luz durante períodos relativamente longos, pois geralmente em estabelecimentos como pastelarias, salgaderias, restaurantes e lanchonetes, a fritura é conduzida no mesmo óleo por vários dias (SANTOS, 2017).

O OGR é o óleo que foi utilizado no processo de fritura e, portanto, é um resíduo da indústria alimentícia, também gerado em grades em residências. Apesar de ser exposto a agentes que provocam a degradação de sua estrutura química, o OGR é constituído predominantemente por ácidos graxos e triacilgliceróis, e tem ganhado grande enfoque como matéria-prima, podendo ser usado na fabricação de produtos em diversos segmentos da indústria como a produção de sabão, tintas a óleo e biodiesel (CÉSAR, 2017).

Quando descartado incorretamente, o OGR causa efeitos indesejáveis nas redes de esgoto, represas, rios, oceanos e no solo, provocando entupimentos e altos níveis de poluição, o que eleva as pragas urbanas (ratos e baratas) e compromete a cadeia alimentar aquática, resultando em problemas de higiene e mau cheiro, além de causar danos ao meio ambiente. Cada litro de OGR despejado diretamente no meio ambiente contamina até 25 mil litros de água e aumenta o custo no processo de tratamento de água para consumo em até 45% (BIODIESELBR, 2018).

Quando descartado no solo, o OGR promove a impermeabilização do mesmo, contribuindo para a ocorrência de enchentes no período de chuvas. Além disso, o

contato com o solo causa a degradação do OGR, proporcionando mau cheiro e liberação de gás metano, agravando o efeito estufa (DISCONZI, 2014).

O lançamento de óleos e gorduras nos corpos d'água provocam o aumento da carga orgânica, consumindo o oxigênio dissolvido na água e contribuindo para a asfixia da vida aquática. O caráter poluidor dos óleos e gorduras é definido pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que estabelece o limite máximo de óleos e gorduras presentes nos efluentes lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água em 50 mg/L, o que equivale aproximadamente a uma gota (0,06 mL) de óleo por litro de água.

Devido à grande quantidade de OGR gerado por ano e seu elevado potencial poluidor, a reciclagem é uma alternativa vantajosa, uma vez que proporciona a retirada do resíduo do meio ambiente e promove a sua revalorização.

Não existe um modelo de descarte ideal do produto. Nas residências podem ser acondicionados em recipientes (garrafas PET por exemplo) e destinados ao ponto de coleta mais próximo. Já para o comércio e a indústria de alimentos, por descartarem uma quantidade significativa, sugere-se descartar o OGR em bombonas, de 50, 100 ou 200 litros e entrar em contato com empresas, órgãos ou entidades licenciadas pelo órgão competente da área ambiental de cada município, afim de destina-lo da melhor maneira. O OGR nunca deve ser descartado na rede pública de esgoto ou encaminhado para aterros e lixões.

Sendo o OGR um resíduo da indústria alimentícia, cabe a os cientistas desenvolver metodologias que visam o seu aproveitamento com o intuito de minimizar o impacto ambiental por ele causado, além de agregar valor econômico e minimizar custos de mercado.

2.5.2 Óleo Fúsel

O óleo fúsel é um sub-produto gerado na produção de etanol. O etanol é muito conhecido, pois faz parte do cotidiano das pessoas de duas maneiras: como combustível para meios de transporte e, desde a pré-história, como o ingrediente mais famoso de bebidas alcoólicas como a cerveja, o vinho e a cachaça. Contudo, ele é também matéria-prima industrial, sendo largamente utilizado para fazer perfumes, materiais de limpeza, tintas, solventes e muitos outros produtos. O método mais difundido para a produção de etanol é a fermentação alcóolica dos açúcares de

plantas ricas em açúcar ou amido como cana-de-açúcar, milho, beterraba e sorgo, consistindo em um processo biológico no qual açúcares como glicose, frutose e sacarose são utilizados como substrato energético, por leveduras, produzindo etanol como resíduo metabólico (NOVACANA, 2018).

O processo de fermentação do açúcar contido em um substrato, além de etanol, forma quantidades consideráveis de outras substâncias variadas que surgem do metabolismo celular. As principais são álcoois superiores (com elevado peso molecular), sais inorgânicos, ácidos, óleos essenciais, e gases como dióxido de carbono. O fermentado também contém substâncias sólidas como células de fermento, gomas de fermento, albuminóides, substâncias de pectina, fosfatos orgânicos complexos e glicogênio (PATIL, 2002).

O termo “fusel oil”, em português óleo fúsel, teve origem na Alemanha e se referia às frações inferiores ou ruins da etapa de destilação, processo utilizado para separar o etanol das demais substâncias após a fermentação. Hoje o termo óleo fúsel é amplamente usado para designar a mistura de álcoois superiores obtidos em várias fases do processo de purificação do etanol. Os álcoois isoamílico e isobutílico são os principais constituintes do óleo fúsel sendo os álcoois n-amílico, n-butílico e isopropanol em menores quantidades (PATIL, 2002).

Para países produtores de cana-de-açúcar como o Brasil é importante o aproveitamento dos subprodutos bagaço, óleo fúsel e dióxido de carbono. O bagaço vem sendo utilizado como combustível nas caldeiras geradoras de energia, na fabricação de papel e materiais de construção. Entretanto, o óleo fúsel e o dióxido de carbono ainda não são devidamente aproveitados (PÉREZ, 2001).

No Brasil, o termo óleo fúsel define a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool combustível, e de acordo com dados da Emprapa, é produzido na proporção de 50 a 200 mililitros para cada 100 litros de etanol (ALCARDE, 2018).

Em levantamento feito pela ANP, verificou-se que, entre os anos de 2012 e 2018 o Brasil produziu 200 milhões de m³ de etanol combustível, uma média 28,6 milhões de m³ por ano, o que evidencia que o volume de óleo fúsel produzido anualmente é significativo, com estimativa entre 14 e 57 milhões de litros (ANP, 2019b).

O baixo preço comercial do óleo fúsel (R\$ 0,30 por litro) e seu elevado volume de produção são fatores que devem estimular propostas de desenvolvimento de tecnologia para a sua exploração industrial (PÉREZ, 2001).

2.6 Técnicas Utilizadas

Descrevem-se os princípios das principais técnicas empregadas no trabalho.

2.6.1 Hidroesterificação

A hidroesterificação surgiu como uma maneira plausível para viabilizar a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de com baixa qualidade e, conseqüentemente, baixo custo como óleos brutos e OGR sem pré-tratamento. Essas matérias-primas são transformadas em biodiesel independentemente da acidez e da umidade que possuem, e este é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação (LEMOS, 2012; ROCHA, 2007).

O processo de hidroesterificação é dado em duas etapas sendo que a primeira, a hidrólise, consiste numa reação química entre os triacilgliceróis da gordura ou óleo vegetal (mono-, di-, e triacilgliceróis) com a água, produzindo ácidos graxos livres e glicerol. A segunda etapa é a esterificação, onde os ácidos graxos gerados na hidrólise são esterificados com metanol e etanol, para a síntese de biodiesel, ou álcoois de cadeia longa, para a síntese de aditivos e biolubrificantes, na presença de um catalisador ácido, pois o ácido carboxílico protonado, facilita o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, ocorrendo a perda de uma molécula de água e resultando na formação de um éster (Figura 11, página 35) (AGUIEIRAS, 2014).

2.6.2 Destilação Molecular

A destilação molecular é um processo de separação não convencional indicado para a separação de misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias de elevado peso molecular (superior a 180g/mol) e baixa volatilidade que podem se degradar em elevadas temperaturas. Neste processo, a mistura é fornecida a um destilador que possui um evaporador dotado de um condensador interno. Este evaporador opera sob alto vácuo e fornece energia suficiente para que parte das moléculas se volatilizem. As moléculas que se volatilizaram migram para o condensador, tornam a se liquefazer e são retiradas do equipamento. Assim sendo,

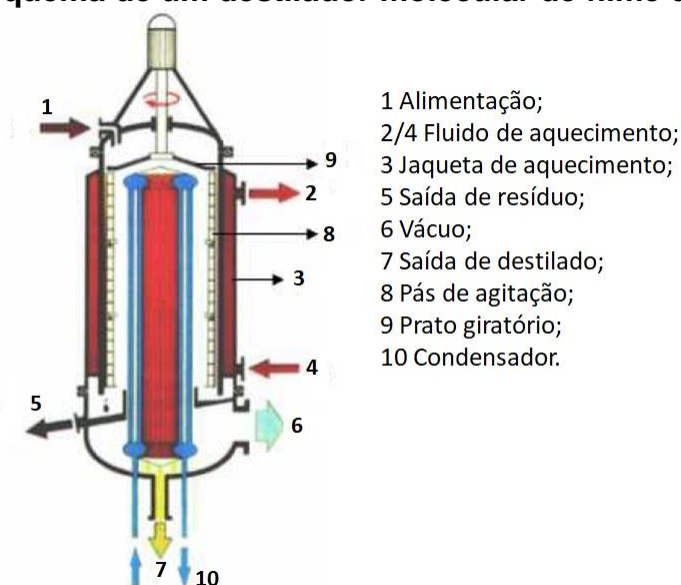
este processo origina duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram durante o processo, chamada de destilado (MARTINS, 2006).

O design do destilador molecular é bem diferente de colunas de destilação e unidades de evaporação convencionais. Nas unidades de destilação, o vapor é gerado no fundo da coluna e sua taxa depende diretamente da temperatura. O vapor, conseqüentemente, entra em equilíbrio termodinâmico com o seio do líquido em cada estágio de equilíbrio. Já em processos de evaporação, o vapor é formado na própria superfície do líquido que se encontra em uma condição termodinâmica abaixo do seu ponto de bolha. A taxa de vapor formada é função da temperatura do líquido e das condições do vapor acima da superfície (ROCHA, 2008).

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (ROCHA, 2008).

A figura 23 representa o esquema de um DM de caminho curto de filme descendente, onde matéria-prima é introduzida através de um duto de alimentação (1) e passa por um prato giratório (9) que distribui de forma homogênea numa região de evaporação (evaporador) que recebe calor, por intermédio de uma jaqueta de aquecimento (3), suficiente para que as moléculas ali presentes se volatilizem e migrem para o condensador interno (10). O alto vácuo favorece a transferência de massa das moléculas evaporadas e a distância que elas percorrem entre essas regiões deve ser menor que o livre percurso médio das moléculas evaporadas (ROCHA, 2008). O livre percurso médio é definido como a média das distâncias percorridas em linha reta por uma molécula sem que haja colisão, ou seja, diz respeito à distância percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas (MARTINS, 2006).

Figura 23. Esquema de um destilador molecular de filme descendente.



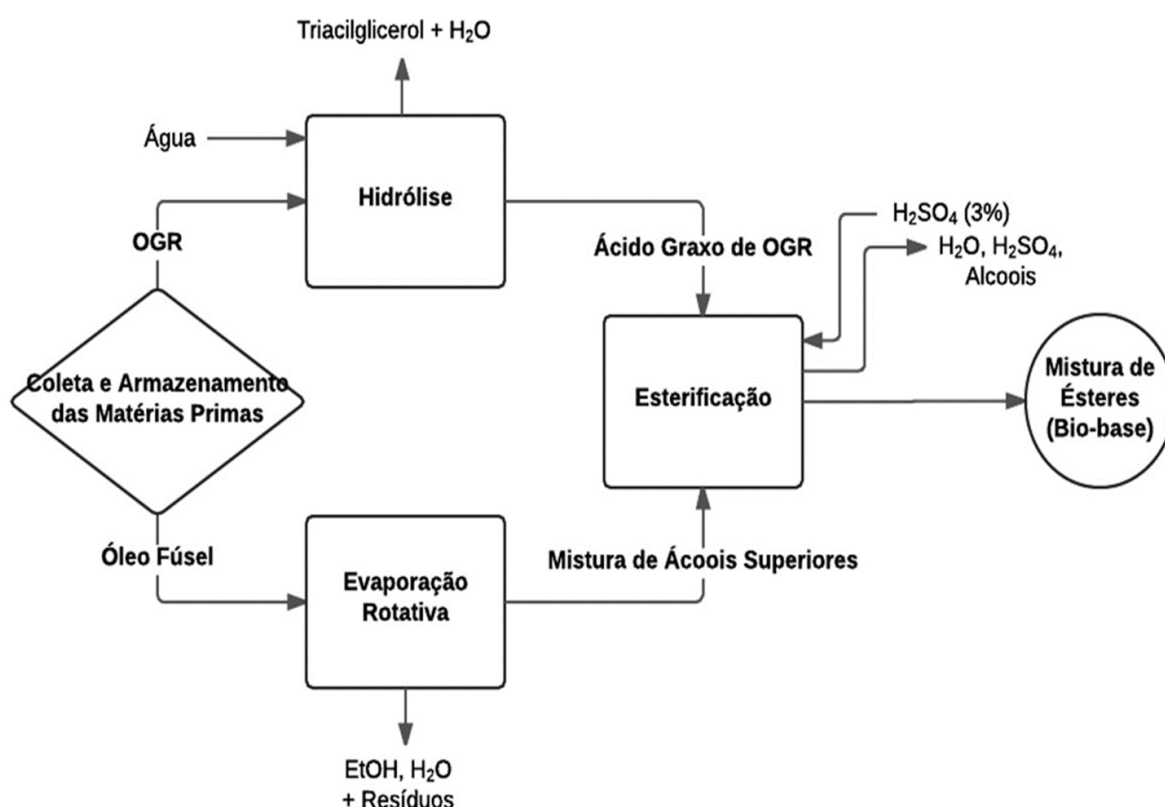
Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de destilação molecular, para operar com eficiência, exige que o filme líquido superficial formado pela matéria-prima seja sempre renovado na região onde ocorre a evaporação. A permanente renovação do filme no evaporador se dá através de dois tipos de forças: gravitacional ou centrífuga. Devido a essa característica, o destilador molecular é classificado em dois modelos: o destilador molecular de filme descendente e o destilador molecular centrífugo. No primeiro modelo, o filme é formado e renovado no evaporador devido à força gravitacional. O escoamento do filme é descendente, já que a configuração deste modelo se encontra na posição vertical. No destilador molecular centrífugo, uma película muito fina é formada através do espalhamento de um filme mecânico sobre a superfície do evaporador que possui geometria cônica. Desse modo, o filme é formado, distribuído e renovado mediante força centrífuga. No entanto, ambos os modelos têm como princípio de separação o alto vácuo e a formação de um filme líquido sobre a superfície do evaporador (FREGOLENTE, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O Fluxograma apresentado na Figura 24 ilustra de modo geral o processo utilizado na síntese da biobase. As matérias primas coletadas foram caracterizadas quanto sua composição química. O OGR foi hidrolisado em reator hidrotérmico resultando em uma mistura de ácidos graxos, e óleo fúsel foi rotaevaporado para concentração dos álcoois superiores. Ambos foram esterificados por catálise ácida e as condições de esterificação foram otimizadas por planejamento fatorial composto central. Os métodos de destilação molecular e evaporação rotativa foram avaliados na purificação dos ésteres obtidos. Os éteres purificados foram caracterizados quanto aos seus parâmetros físico-químicos.

Figura 24. Processo de síntese da Biobase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maioria dos experimentos foram realizados no Cempeq – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados, situado no Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

3.1 Coleta e armazenamento das amostras

As amostras de OGR foram cedidas pelo IFSP - Campus Matão (Matão - SP), enquanto o óleo fúsel foi cedido pela Usina Santa Fé (Nova Europa – SP). As amostras foram armazenados em ambiente arejado, sem contato com a luz e com temperatura mantida entre 22 e 28 °C.

3.2 Perfil composicional do OGR

Esse parâmetro foi determinado por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC) baseado na norma ISO 12966. Para a execução desse ensaio utilizou-se os seguintes equipamentos e reagentes:

- Cromatógrafo a gás Shimadzu (Modelo GC 2010);
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Pipeta de vidro graduada 5 mL (certificado: RBC 6759/06);
- Micropipeta 100-1000 μ L (certificado: LV 28167-16);
- Metanol PA - Sigma-Aldrich (lote: SHBC0287V);
- NaOH - Labsynth (lote: 179174);
- H₂SO₄ PA - Química Moderna (lote:00757);
- NaCl - Labsynth (lote: 186538);
- Iso-octano - Panreac (lote: 453419).

Transferiu-se uma alíquota de aproximadamente 50 mg da amostra de óleo para um balão de 10 mL de fundo chato e adicionou-se 2 mL de solução metanólica de NaOH 0,2 mol.L⁻¹. Foi conectado ao balão um condensador de bolas e a solução foi aquecida até a sua ebulição mantendo em refluxo por 5 minutos sob agitação constante. Após o resfriamento do sistema, foi adicionado ao balão algumas gotas de solução metanólica de fenolftaleína 1%. Adicionou-se cuidadosamente solução metanólica de H₂SO₄ 1 mol/L até o desaparecimento da coloração rosa indicando a neutralização do meio e mais 0,2 mL para promover a catálise em meio ácido. O sistema foi novamente submetido ao refluxo, permanecendo por mais 5 minutos. Após o resfriamento adicionou-se 4,0 mL de solução de NaCl 4% m/v e 1,0 mL de iso-octano. Após a decantação a fase superior foi analisada por CG-DIC nas condições descritas na Tabela 2.

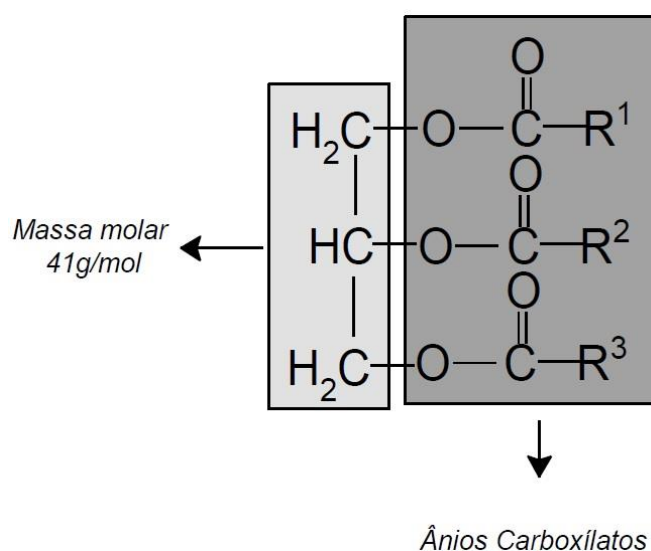
Tabela 2. Condições cromatográficas para análise de perfil composicional em óleos e gorduras.

Coluna capilar SP 2560 (100 m × 0,25 mm × 0,20 μm)			
	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Rampa 1	4	140	5
		240	13
Injetor			
Modo	Volume (μL)	Temperatura (°C)	Razão de Split
Split	0,5	260	1:50
	Gás de arraste	Vazão (mL/min)	
	Hélio	1,10	
Detector			
Temperatura (°C)	Vazão dos gases (mL/min)		
260	Ar Sintético	H ₂	Makeup (N ₂)
	350	35	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 25 mostra a estrutura de um triacilglicerol e ajuda a compreender as Equações 11 e 12 que foram utilizadas para os cálculos das massas molares dos ácidos graxos e dos triacilglicerídeos de OGR. É de grande importância a determinação dessas massas molares para posterior cálculos da massa dos reagentes a serem utilizados nas etapas de hidrólise e esterificação.

Figura 25. Representação da molécula de um triacilglicerol.



Fonte: Santos (2016).

$$MM_{AG} = \sum \left(\frac{MM_i \times Z_i}{100} \right) \quad (11)$$

$$MM_{TG} = [3 \times (MM_{AG} - 1)] + 41 \quad (12)$$

Onde:

MM_{AG}: Massa molar média dos ácidos graxos;
 MM_i: Massa molar do ácido graxo i;
 Z_i: Teor em porcentagem do ácido graxo i;
 MM_{TG}: Massa molar do triacilglicerol.

3.3 Perfil composicional do óleo fúsel de cana de açúcar

A composição do óleo fúsel foi determinado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, no IFSP – Campus Matão. Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massas Shimadzu (Modelo GCMS-QP2010 Plus);
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Metanol - Sigma-Aldrich (lote: SHBC0287V).

As condições cromatográficas foram definidas com base no método de Kuhn, 2003 para quantificação dos componentes do óleo fúsel em amostras de bebidas alcoólicas.

Em um frasco de “headspace” (20 mL) foram transferidos aproximadamente 2 g da amostra e diluída com aproximadamente 10 g de MeOH. Essa solução foi homogeneizada e uma alíquota transferida para um frasco de 2 mL, que foi analisada por CG-EM nas condições descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições cromatográficas para análise do perfil composicional do óleo fúsel de cana-de-açúcar.

Coluna capilar Restek Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)			
		Taxa (°C/min)	Temperatura(°C)
			Tempo (minutos)
	Rampa 1	10	40 220
			5 5
Injetor			
Modo	Volume (µL)	Temperatura (°C)	Razão de Split
Split	1,0	220	100
	Gás de arraste		Vazão (mL/min)
	Hélio		3,84
Detector			
		Temperatura (°C)	
	Fonte de íons	220	
	Interface	220	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a separação cromatográfica e quantificação dos componentes majoritários, os mesmos foram identificados por similaridade do espectro de massas obtido com um banco de dados (Biblioteca espectral NIST 107). A massa molar média do óleo fúsel foi calculada pela Equação 13.

$$MM_{OF} = \sum \left(\frac{MM_j \times Z_j}{100} \right) \quad (13)$$

Onde:

MM_{OF}: Massa molar média do óleo fúsel [g/mol];

MM_j: Massa molar do componente j [g/mol];

Z_j: Teor do componente j [%].

3.4 Hidrólise do OGR em reator térmico de alta pressão

A transformação do OGR em ácidos graxos foi feita pelo processo de hidrólise em condições subcríticas. As reações de hidrólise foram realizadas em um reator térmico de alta pressão fabricado pela AlphaTec (Modelo RH-830) equipado com uma resistência elétrica, do tipo coleira, de 1500 W de potência fabricada pela empresa Fraellio de Ribeirão Preto – SP.

Constituído de aço inoxidável, o reator com capacidade de até 350 mL, pode atingir temperatura e pressão máxima de 270 °C e 100 bar. Possui controle eletrônico das variáveis temperatura, pressão e velocidade de agitação.

A Figura 26 mostra o reator hidrotérmico.

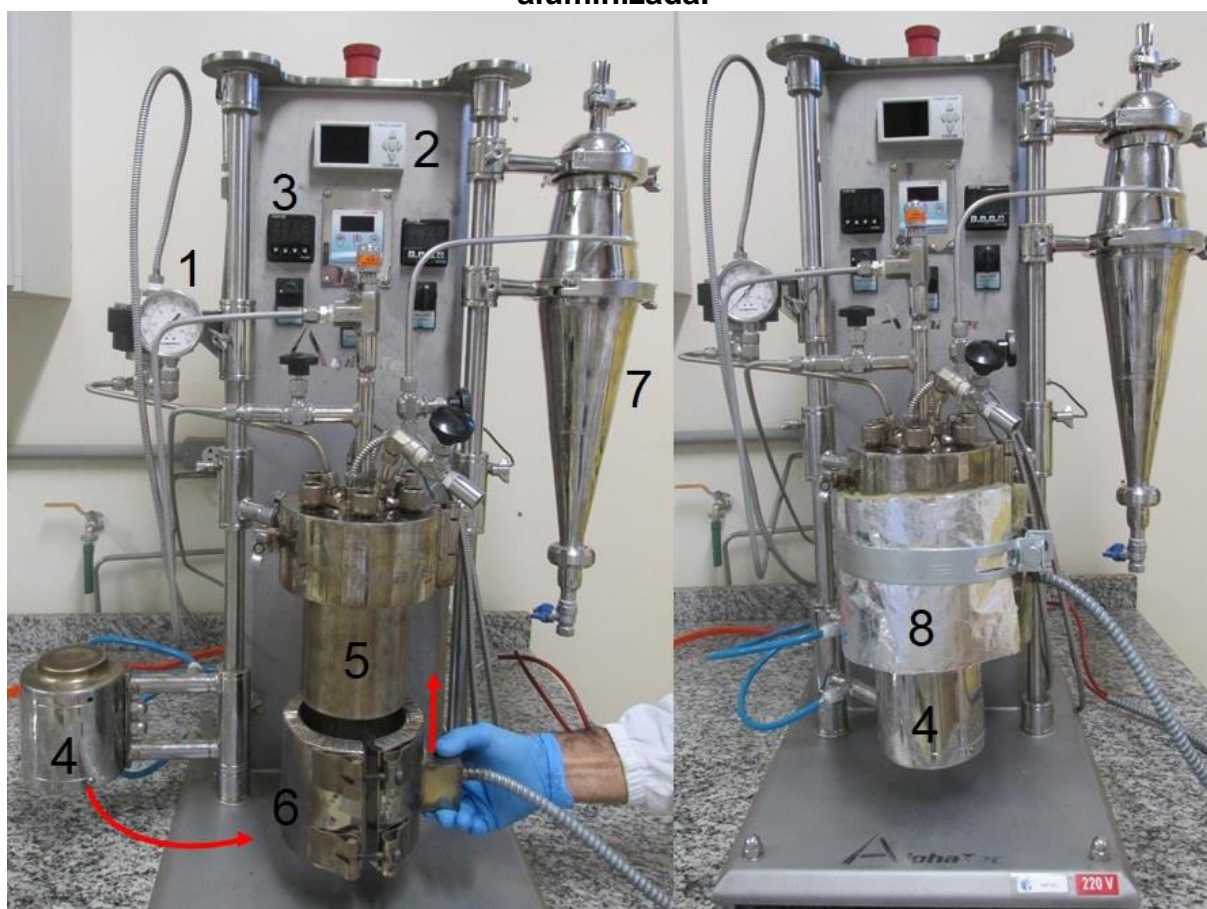
As condições nas quais as reações de hidrólise foram conduzidas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições para a reação de hidrólise do OGR.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa de OGR (g)	Volume H ₂ O (mL)	Agitação (rpm)
250	120	100	215	700

Fonte: Santos (2017).

Figura 26. Reator térmico de alta pressão. 1-Manômetro, 2-Registrador, 3-Controlador temperatura, 4-Agitador magnético, 5-Vaso reacional, 6-Resistência de coleira, 7-Amostrador, 8-Manta térmica de lã de rocha aluminizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Purificação do óleo fúsel por evaporação rotativa

Nessa etapa, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Rotaevaporador BÜCHI, modelo R114 (n° série: 10028880);
- Banho maria com controle de temperatura BÜCHI, modelo B-480 (n° série: 10029869);
- Bomba de vácuo Primatec, modelo 121 (n° série: 18008 06/16);
- Balões 2000, 1000, 500, 250 e 125 mL, fundo redondo com boca esmerilhada;
- Funil de separação 1000 mL.

Aproximadamente 500 g de óleo fúsel foram transferidos para um balão de fundo redondo de dois litros e submetidos ao sistema de evaporação rotativa. A temperatura do banho-maria variou de 60 até 110 °C, gradativamente (banho de glicerina foi usado). Conforme o volume do líquido, no balão, diminuía, o mesmo era transferido para outro balão de volume menor, passando por balões de 1000, 500, 250 até 125 mL. É importante observar que esse ajuste do volume do líquido ao tamanho do balão foi necessário para maximizar a eficiência de vácuo no sistema, vácuo esse que atingiu -720 mmHg, equivalente a uma pressão de 40 mmHg.

Ao fim do processo, o produto rotaevaporado foi transferido para um funil de separação, dado que ocorreu a formação de duas fases. A fase superior (rica em álcool isoamílico, butílico e propílico) foi armazenada, e utilizada nas reações de esterificação. A fase inferior (composta por água e etanol) foi descartada juntamente com o resíduo que foi concentrado.

3.6 Otimização da reação de esterificação

Na etapa de otimização da esterificação dos ácidos graxos de OGR com óleo fúsel de cana-de-açúcar, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Balão de 125 mL, 2 bocas com fundo chato;
- Chapa de aquecimento com agitação magnética;
- Termômetro de vidro com escala 0-300°C (certificado: LV17675-14-R0);
- Condensador de bolas para sistema de refluxo;

- Unidade de refrigeração Tecnalise, modelo TE-083 (certificados: 70622-105 e 70623-105);
- Funil de separação com capacidade de 125 mL;
- Micropipeta 100-1000 μL (certificado: LV 28167-16);
- Ácido sulfúrico P.A. - Química Moderna (lote:00757);
- Sílica Gel Perolada Branca 1,0-3,0 mm – Sagaragi.

As condições reacionais da etapa de esterificação foram otimizadas utilizando planejamento fatorial composto central para 4 variáveis. As variáveis avaliadas foram: temperatura, razão molar OGR:óleo fúsel, quantidade de catalisador e tempo de reação. O planejamento está representado na Tabela 5.

Após cada reação, a mistura de ésteres sintetizada foi transferida para funil de separação e lavada 5 vezes com 10 mL de água destilada para remoção do catalisador. O teor de ácidos graxos livres do produto foi determinado por titulação e usado como resposta para o planejamento avaliado. Cada experimento foi feito utilizando-se uma massa de 10 g do ácido graxo de OGR. As quantidades de óleo fúsel e catalisador foram calculadas de acordo com os valores da Tabela 5.

Tabela 5. Condições do planejamento fatorial composto central para 4 variáveis.

	-1	0	1
Temperatura (°C)	60	80	100
Razão molar ácido graxo:óleo fúsel	01:01	01:02	01:03
Catalisador (%)	1	2	3
Tempo (min)	30	75	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 Síntese da Bio-Base através da Reação de esterificação

A bio-base foi sintetizada através da reação de esterificação entre OGR e óleo fúsel nas condições otimizadas, por planejamento experimental. Os equipamentos e reagentes utilizados estão listados abaixo.

- Balança semi-analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 083-08-18);
- Balão de 3 bocas com fundo chato e capacidade de 2 L;
- Chapa de aquecimento com agitação magnética
- Termômetro de vidro com escala 0-300°C (certificado: LV17675-14-R0)

- Condensador de bolas para sistema de refluxo;
- Unidade de refrigeração Tecnalise, modelo TE-083 (certificados: 70622-105 e 70623-105);
- Funil de separação com capacidade de 2 L;
- Pipeta de vidro graduada 5 mL (certificado: RBC 6759/06);
- Ácido sulfúrico P.A. - Química Moderna (lote:00757).

Foram transferidos para o balão de três bocas cerca de 500 g de ácidos graxos de OGR e 408 g de óleo fúsel purificado por rotaevaporação. O balão foi envolvido com papel alumínio para minimizar a troca de calor com o ambiente e a mistura foi submetida a aquecimento e agitação constante de 710 rpm, de maneira a garantir a homogeneidade do meio reacional. Foram adicionados, com auxílio de uma pipeta de vidro calibrada, 8,25 mL do catalisador ácido sulfúrico. Assim que a temperatura do sistema atingiu 90 °C, a mesma foi mantida por 120 minutos. A figura 27 mostra o aparato utilizado para reação de esterificação. Após a reação, a mistura sintetizada de ésteres foi transferida para o funil de separação e lavada 5 vezes com 50 mL de água destilada para remoção do catalisador.

Figura 27. Aparato utilizado para esterificação.



Fonte: Arquivo pessoal do autor

3.8 Purificação da bio-base

Os ésteres obtidos foram purificados por dois métodos distintos: a) destilação molecular e b) evaporação rotativa.

A purificação pelo método de destilação molecular foi realizada no Núcleo Experimental de Fortaleza (NUEF), localizado dentro da Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor) em Fortaleza –CE. Para o procedimento foi utilizado um destilador molecular (modelo: Biolub – 5E; número de série 1002). O processo foi conduzido em duas etapas. A Tabela 6 reporta as condições em que ambas foram executadas. A figura 28 mostra a unidade de DM utilizada no processo de purificação da biobase..

Tabela 6. Condições utilizadas no processo de destilação molecular.

Parâmetros	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 2-b
Temperatura no Evaporador (A)	100 °C	25 °C	25 °C
Temperatura no Evaporador (B)	125 °C	25 °C	55 °C
Temperatura no Evaporador (C)	150 °C	40 °C	85 °C
Temperatura no Condensador	0 °C	- 5 °C	0 °C
Rotação do motor	50%	50%	50%
Temperatura do vaso de carga	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura da linha de alimentação	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura da linha de concentrado	ambiente	ambiente	ambiente
Temperatura da linha de destilado	ambiente	ambiente	ambiente
Vazão de carga	1 kg/h	1 kg/h	1 kg/h
Pressão de processo	760 mmHg	0,2 mmHg	3 mmHg

Fonte: Elaborado pelo autor.

O segundo método para purificação da bio-base foi baseado na evaporação rotativa, para o qual foram utilizados os equipamentos e reagentes:

- Rotaevaporador BÜCHI, modelo R114 (n° série: 10028880)
- Banho maria com controle de temperatura BÜCHI, modelo B-480 (n° série: 10029869);
- Bomba de vácuo Primatec, modelo 121 (n° série: 18008 06/16);
- Balões de 2000, e 500 mL, de fundo redondo com boca esmerilhada;

Todo o volume de bio-base obtido na etapa de esterificação foi transferido para um balão de fundo redondo de dois litros e submetidos ao sistema de evaporação

rotativa. A temperatura do banho-maria variou de 60 até 110 °C gradativamente (banho de glicerina foi usado). O sistema foi mantido a uma pressão de 40 mmHg.

O concentrado foi identificado como bio-base purificada, e o evaporado foi coletado em balão de 500 mL e posteriormente armazenado de maneira adequada.

Figura 28. Unidade de destilação molecular.



Fonte: Arquivo Pessoal Lubnor.

3.9 Teor de água

A determinação do teor de água do óleo fúsel foi realizada por titulação Karl Fisher volumétrica de acordo com a norma ASTM D4017-02 (2015). Nas demais amostras por Karl Fisher coulométrico, de acordo com a norma ASTM D6304 (2007).

Para esse ensaio, foram usados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Titulador Coulométrico Karl Fischer Metrohm Pensalab (Modelo: 831 KF Coulometer);

- Titulador Volumétrico Karl Fischer Metrohm Pensalab (Modelo: 870 KF Titrino plus);
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Seringa de plástico 5mL descartável BBRAUN Injekt;
- Agulha hipodérmica aço inox para uso veterinário KABER, 100x1,2 mm;
- Hydranal® - Coulomat AG - Fluka Analytical (lote: SZBD1080V);
- Hydranal® - Coulomat CG - Fluka Analytical (lote: SZBB200BV);
- Metanol PA - Sigma-Aldrich (lote: SHBC0287V);
- Hexano 95% PA/ACS – NEON (lote: 32152).

Para a titulação por Karl Fisher, é necessário que a amostra possua boa solubilidade na solução anódica. Essa solução foi preparada através da mistura de hydranal®-coulomat AG, metanol e hexano na proporção 6:3:1, a mesma utilizada para análise de lubrificantes.

Em ambas titulações, determinada massa da amostra a ser ensaiada foi introduzida no vaso do titulador com auxílio de uma seringa com agulha. A titulação ocorre de forma automatizada. A massa da amostra inserida no vaso do titulador é dada em função do teor de água na amostra, tendo sido medida de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7. Quantidade de amostra para análise de Karl Fisher.

Método utilizado	Concentração de água esperada	Quantidade de amostra (g)
Coulométrico	10 a 100 mg/Kg	3,0
	10 a 500 mg/Kg	2,0
	0,02 a 0,1 %	1,0
	0,1 a 0,5 %	0,5
	0,5 a 2,5 %	0,25
Volumétrico	0,5 a 1,0 %	5,0
	1 a 3 %	2 a 5
	3 a 10 %	1 a 2
	10 a 30 %	0,4 a 1,0
	30 a 70 %	0,1 a 0,4
	> 70 %	0,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 29 e 30 mostram os tituladores de Karl Fisher coulométrico e volumétrico, respectivamente.

Figura 29. Titulador 831 KF coulométrico.



Fonte: Metrohm (2012).

Figura 30. Titulador 870 KF volumétrico.



Fonte: Metrohm (2015).

3.10 Teor de ácidos graxos livres e índice de acidez

As análises do teor de ácidos graxos livre e índice de acidez foram realizadas por uma titulação ácido-base, tendo como procedimento a norma AOCS Ca 5a-40 (2012). Os materiais utilizados foram:

- Buretas de vidro de 5 e 50 mL;
- Provetas de 50 e 100 mL;
- Álcool etílico P.A. 95% - Dinâmica (lote: 84014) e Exôdo Científica (lotes: AE25855RA e AE25259RA);
- Hidróxido de sódio P.A. – Synth (lote: 200470);
- Biftalato ácido de potássio P.A. - Vetec Química (lote: 178288);
- Fenolftaleína P.A./ACS – Synth (lote: 171921).

Para os cálculos da porcentagem de ácidos graxos livres (%AGL) e índice de acidez (I.A.) foram utilizadas as Equações 7 e 8 respectivamente.

$$\%AGL = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot MM_{\acute{o}leo}}{m_{\acute{o}leo} \cdot 10} \quad (7)$$

$$I. A. = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot MM_{KOH}}{m_{\acute{o}leo}} \quad (8)$$

Onde:

- %AGL – Teor de ácidos graxos livres [%];
- I.A. – Índice de acidez [mg de KOH/g de amostra];
- V_{NaOH} – Volume de solução de NaOH consumido na titulação [mL];
- C_{NaOH} – Concentração da solução de NaOH [mol/L];
- $MM_{\acute{o}leo}$ – Massa molar do AG analisado (270,54 g/mol);
- MM_{KOH} – Massa molar do hidróxido de potássio (56,106 g/mol);
- $m_{\acute{o}leo}$ – massa de óleo titulado, em gramas.*

*Para a obtenção do valor de $m_{\acute{o}leo}$ deve-se subtrair a massa de água (obtido por Karl Fisher) da massa de amostra utilizada na titulação ($m_{\acute{o}leo} = m_{amostra} - (m_{amostra} \times \% \text{ de } \acute{a}gua)$).

3.11 Viscosidades dinâmica e cinemática e massa específica

A viscosidade e a massa específica das matérias-primas, bem como a do produto acabado, foram determinadas com embasamento na norma ASTM D7042 (2011). Foram utilizados os seguintes materiais:

- Viscosímetro Stabinger SVM 3000 - Anton Paar (Figura 31);
- Seringa de plástico 5mL descartável BBRAUN Injekt.

Para a execução deve-se coletar aproximadamente 5 mL da amostra fazendo o uso de uma seringa e injetar no viscosímetro vagarosamente, tomando cuidado para que não haja a formação de bolhas nos tubos de conexão e principalmente na célula do equipamento, que retorna automaticamente os valores de viscosidade dinâmica, cinemática e densidade na temperatura ensaiada.

Figura 31. Viscosímetro Stabinger SVM 3000.



Fonte: Anton Paar (2011).

3.12 Índice de viscosidade

O índice de viscosidade foi calculado de acordo com a norma ASTM D2270 (2016).

Para o cálculo do índice de viscosidade, foi utilizada tabela com os valores básicos de L e H para as viscosidades cinemáticas a 40 até 100 °C (ver ANEXO B), onde L é a viscosidade cinemática a 40 °C de um fluido de IV igual a zero e a mesma viscosidade cinemática, a 100 °C, que o óleo cujo índice de viscosidade deve ser calculado, e H é a viscosidade cinemática a 40 °C de um fluido de IV igual a 100 e a mesma viscosidade cinemática, a 100 °C, que o óleo cujo índice de viscosidade deve ser calculado.

Os valores de L e H foram obtidos por interpolação linear dos valores apresentados na tabela do ANEXO B. Como, para todas as amostras analisadas o valor da viscosidade cinemática a 40°C foi menor que o valor de H, o IV foi calculado utilizando-se as equações 09 e 10.

$$N = (\log H - \log U) / \log Y \quad (9)$$

$$IV = [(\text{antilog}(N - 1)) / 0,00715] + 100 \quad (10)$$

Onde:

U é o índice de viscosidade a 40 °C do óleo cujo índice de viscosidade deve ser calculado;

Y é o índice de viscosidade a 100 °C do óleo cujo índice de viscosidade deve ser calculado.

3.13 Lubricidade

Para determinação da lubricidade da bio-base foram utilizados os equipamentos e materiais listados abaixo. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D6079 (2011) no IFSP - Campus Matão.

- ERAF – PCS Instruments (Figura 32);
- Bolas de teste de aço SAE-MAS 6440, com diâmetro de 6,00 mm, e dureza Rockwell entre 58 e 66 HRC, de acordo com métodos de teste E18.
- Disco de teste de 10 mm em aço SAE-AMS 6440 usinado de haste recozida, tendo uma dureza Vickers de 30 HV, de acordo com a Especificação E92, um número de escala de 190-210, torneado, lapidado e polido até um acabamento superficial de 0,02 μm Ra.
- Limpador, tecido de limpeza leve, sem fiapos, livre de hidrocarbonetos, descartável.
- Microscópio – MEIJI: Microscópio metalúrgico padrão com objetiva x10 e lente ocular x10 (ampliação de 100x) equipado com micrômetro de resolução de 1 μm com um adaptador especial para prender o suporte superior com a esfera de teste nas posições X e Y.

3.14 Ponto de fluidez e névoa

Os pontos de fluidez e névoa foram determinados utilizando o equipamento automático de ponto de fluidez / névoa MPC-102S da Tanaka Scientific Limited, demonstrado na figura 33. O ensaio foi realizado de acordo com as normas ASTM D6749-02 (2018) e ASTM D7683 (2018) no IFSP – Campus Matão.

Figura 32. ERAF (Equipamento de Reciprocção de Alta Frequência) – PCS Instruments.



Fonte: PCS Instruments (2019).

Figura 33. Equipamento automático de ponto de fluidez / névoa MPC-102S.



Fonte: TANAKA SCIENTIFIC (Automatic PetroleumTester MPC 102S).

3.15 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada em um equipamento para determinação automática da EO modelo: 873 Biodiesel Rancimat; marca: Metrohm (Figura 34). Os ensaios foram realizados seguindo-se a norma EN 14112 (2016). Os materiais utilizados estão listados abaixo:

- Pipeta volumétrica calibrada de 50 mL;
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Água destilada.

Figura 34. 873 Biodiesel Rancimat.

Fonte: Metrohm (2009).

3.16 Corrosividade ao cobre

Para a realização deste utilizou-se um banho termostatzado da Petrotest DP, calibrado com variação máxima de $\pm 1^\circ \text{C}$. A Figura 35 ilustra o equipamento e a montagem utilizada. Os materiais utilizados para a determinação da corrosividade ao cobre estão listados abaixo:

- Béquero de vidro de 250 mL de fôrma alta;
- Banho termostatzado, calibrado com variação máxima de $\pm 1^\circ \text{C}$;
- Dispositivo de medição de tempo com precisão de minutos;
- Lâmina de cobre de 12,5 mm de largura, 1,5 mm a 3,0 mm de espessura e 75 mm de comprimento, de superfície polida, temperada e acabada a frio, com cobre de pureza maior que 99,9%. Cobre do tipo eletrolítico com acabamento a frio de grau ETP, de alta têmpera;
- Lã de aço e algodão absorvente de grau farmacêutico para polimento das lâminas;
- Suporte para polimento;
- Tubos de ensaio de vidro de borossilicato (dimensões 25 mm x 250 mm);
- Pinças de extremidades de aço-inox;
- Placa de padrões ASTM de corrosão à lâmina de cobre;
- Termômetro;
- Isooctano PA-ACS 99,0% da Panreac (lote: 0000453419).

Na execução do ensaio, uma lâmina de cobre, previamente polida e limpa, foi introduzida no tubo de ensaio contendo cerca de 30 mL de amostra (de maneira que a lâmina ficou completamente submersa na amostra). O conjunto foi colocado em banho térmico à temperatura de 100 ± 1 °C por $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Logo após o fim do ensaio, as lâminas foram limpas com isooctano e comparadas ao conjunto de padrões de corrosão à lâmina de cobre da ASTM D130. O procedimento para execução do ensaio foi baseado na norma brasileira ABNT NBR 14359 (2013).

Figura 35. Aparato para teste de corrosão ao cobre.

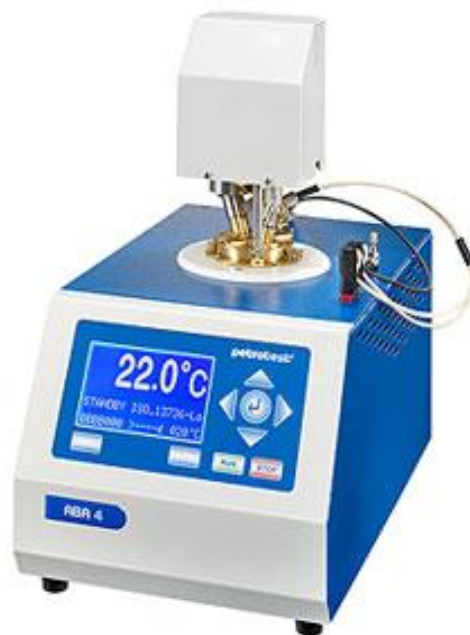


Fonte: Petrottest (Corrosion by Copper Strip Tarnish Test).

3.17 Ponto de Fulgor

Este parâmetro foi determinado utilizando-se um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens automático modelo: PMA-4; marca: Petrottest, representado na Figura 36. O ensaio foi realizado seguindo as orientações da norma brasileira ABNT NBR 14598.

Figura 36. Aparelho de vaso fechado Pensky-Martens automático PMA-4.



Fonte: Petrotest (2006).

3.18 Análise qualitativa dos ésteres formados

Esse ensaio foi feito por CG-DIC conforme condições estabelecidas nas normas ABNT NBR 15764 (2015) e EN 14103 (2015). Na execução desse ensaio, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Cromatógrafo a gás Shimadzu - Modelo GC 2010;
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Heptano – NEON (lote: 31556).

Mediu-se uma alíquota de aproximadamente 100 mg dos ésteres que constituem a bio-base em um frasco de 20 mL. A alíquota foi diluída com 7 g de n-heptano, e a solução foi transferida para um frasco de 2 mL e analisada por CG-DIC nas condições descritas na Tabela 8.

Os cromatogramas obtidos foram comparados em relação ao tempo de retenção e quantidade dos picos para as diferentes amostras.

Tabela 8. Condições cromatográficas para análise de ésteres.

Coluna capilar SP 2560 (100 m × 0,25 mm × 0,20 μm)			
	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
		60	2
Rampa 1	10	200	0
Rampa 2	5	240	7
Injetor			
Modo	Volume (μL)	Temperatura (°C)	Vazão de split (mL/min)
Split	0,5	250	100
	Gás de arraste		Velocidade linear (cm/s)
	Hélio		29,6
Detector			
Temperatura (°C)		Vazão dos gases (mL/min)	
250	Ar Sintético	He	Makeup (N₂)
	350	35	30

Fonte: Elaborado pelo autor

3.19 Quantificação de óleo fúsel na bio-base

O óleo fúsel presente na bio-base foi quantificado por CG-DIC:

- Cromatógrafo a gás Thermo Fisher Scientific – Modelo: TRACE GC Ultra;
- Balança Analítica Ohaus, série Adventure (certificado: 9189);
- Heptano – Applichem Panreac ITW Companies (lote: 673480).

Foi preparada uma curva externa de calibração a partir da diluição de óleo fúsel rotaevaporado em heptano nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 80 e 100 mg/g. A amostra foi preparada por diluição em heptano na concentração de 100 mg/g. Os pontos da curva e a amostra foram analisados por CG-DIC nas condições descritas na Tabela 9, que foram adaptadas de Dias (2018). A concentração de OF nos padrões bem como nas amostras se correlacionam de maneira diretamente proporcional com a soma das áreas dos picos.

Tabela 9. Condições cromatográficas para quantificação de óleo fúsel presente na bio-base.

Coluna capilar ZB-WAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)				
	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
Rampa 1	10	40	4	
Rampa 2	50	100	0	
		260	2,8	
Injetor				
Modo	Volume (µL)	Temperatura (°C)	Razão de split	
Split	1,0	240	1:100	
	Gás de arraste		Vazão (mL/min)	
	Hélio		1,0	
Detector				
Temperatura (°C)		Vazão dos gases (mL/min)		
240		Ar Sintético	He	Makeup (N ₂)
		350	35	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.20 Análise termogravimétrica e determinação da temperatura de ignição

A caracterização térmica das amostras foi realizada no laboratório de análise térmica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara – Departamento de Química Analítica, em equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT-2960 (TA Instruments; New Castle, DE, EUA) utilizando atmosfera de N₂ com vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foi utilizado uma massa de amostra de 3,0 ± 0,5 mg em cadinho de alumínio de 40 µL. O equipamento foi calibrado com as mesmas condições de análise utilizando índio como padrão. As curvas foram registradas avaliando o intervalo que compreende a temperatura ambiente até 500 °C para as amostras graxas, e até 300 °C para as amostras de óleo fúsel.

Para a determinação da temperatura de ignição (TI) do óleo básico para biolubrificantes, foi obtida a curva TG utilizando-se as mesmas condições descritas acima, substituindo-se apenas a atmosfera de N₂ por uma atmosfera de ar sintético. A TI foi determinada comparando-se as curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar sintético e N₂.

O principal intuito de se realizar a TGA das amostras de biobase, bem como das matérias primas foi de obter informação sobre o comportamento térmico dessas amostras para definir as estratégias de purificação da biobase. A partir da TGA também é possível verificar a estabilidade térmica da biobase.

3.21 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Avance III HD 600 equipado com crioplatforma, “software” de automação e trocador automático para 60 amostras. As amostras foram preparadas através da diluição das mesmas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) em uma faixa de concentração 8 a 10 mg/mL.

As condições de aquisição dos espectros de hidrogênio foram:

- Temperatura: 296,1 K;
- Sequência de pulso: zg30;
- Número de varreduras: 32;
- Espera de relaxamento: 1.0000 segundo;
- Largura do pulso: 7.0000.

As condições de aquisição dos espectros de carbono 13 foram:

- Temperatura: 296,1 K;
- Sequência de pulso: zgpg30;
- Número de varreduras: 300;
- Espera de relaxamento: 2.0000 segundos;
- Largura do pulso: 13.5000.

Os experimentos foram realizados no Instituto de Química da Unesp de Araraquara – Equipamentos Multiusuários.

3.22 Análise por espectroscopia no infravermelho médio

Os espectros na região do infravermelho médio foram coletados por FTIR com leitura por reflectância total atenuada (ATR), com número de scans de 32 e resolução em 4 cm^{-1} . Neste ensaio, foi usado o espectrômetro da marca Thermo Fisher Scientific; modelo: Nicolet IR200.

3.23 Softwares utilizados

Foi utilizado o Microsoft Excel na elaboração de todos os gráficos apresentados nessa tese (com exceção dos gráficos de superfície), na edição dos espectros de infravermelho e cromatogramas, na elaboração de curvas analíticas e na realização

dos cálculos do planejamento fatorial. O software MathWorks® MATLAB foi empregado na elaboração dos gráficos de superfície do planejamento fatorial. Para a confecção das curvas TG foi utilizado o TA Instruments Universal Analysis 2000. Para a edição dos espectros de RMN foi utilizado o MestreNova. Por fim, foi utilizado o Chemsket na elaboração dos desenhos das estruturas químicas apresentadas no trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Perfil composicional do OGR

Essa análise foi realizada com o intuito de identificar e quantificar os ácidos graxos que constituem a matéria prima oleaginosa. A CG-DIC é uma técnica já consagrada para essa finalidade, e através de sua aplicação foi possível determinar a composição média em ácidos graxos do OGR, e calcular a massa molar média tanto do produto de hidrólise, como dos triglicerídeos que o constituem. Os resultados obtidos estão na Tabela 10.

Tabela 10. Perfil composicional do OGR.

Ácidos Graxos	MM (g/mol)	Teor em % (m/m)
C16:0 Palmítico	256,43	13
C16:1 Palmitoleico	254,41	1
C18:0 Esteárico	284,48	4
C18:1n9C Oleico	282,47	27
C18:2n6C Linoleico	280,45	48
C18:3n3 Linolênico	278,44	4
Massa Molar média do AG (g/mol)		270,54
Massa molar média do triacilglicerol (g/mol)		849,62

Fonte: Elaborado pelo autor.

O OGR é composto majoritariamente por triacilglicerídeos de ácidos palmítico, oleico e linoleico. A massa molar média dos ácidos graxos que constituem o OGR é de 270,54 g/mol, valor esse que foi utilizado para o cálculo estequiométrico da massa de AG na reação de esterificação e para a determinação do %AGL de todas as amostras. A massa molar média dos triacilglicerídeos que constituem o OGR é de 849,62 g/mol e esse foi utilizado para o cálculo estequiométrico da massa de OGR utilizada na reação de hidrólise.

4.2 Perfil composicional do óleo fúsel de cana-de-açúcar

Através da determinação da composição química do óleo fúsel foi possível identificar e quantificar as substâncias que o constitui, bem como determinar a massa molar média desse composto.

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11. Perfil composicional do óleo fúsel.

Composto	% (m/m)	MM (g/mol)	MM*Z/100 (g/mol)
Etanol	3,31	46	1,52
Isobutanol	7,55	74	5,59
n-butanol	0,74	74	0,54
alcool isoamílico	65,43	88	57,57
2-metil-1-butanol	13,27	88	11,67
Octanoato de etila	2,28	172	3,91
ácido octanóico	0,62	144	0,89
Decanoato de Etila	6,21	200	12,42
Massa Molar média do Óleo Fúsel (g/mol)			94,12

Fonte: Elaborado pelo autor

O etanol representa 3,31%, em massa, da composição do óleo fúsel. Por ser um álcool de cadeia curta, quando esterificado com os ácidos graxos do OGR resulta em ésteres que se enquadram na faixa do biodiesel, e, portanto, apresenta melhor aplicação como combustível, e não como lubrificante. Sendo assim, é importante remover o etanol da composição do óleo fúsel, mantendo apenas a faixa dos álcoois mais pesados na matriz para se obter, através da esterificação com ácidos graxos de OGR, uma mistura de ésteres com propriedades lubrificantes mais destacadas.

Os compostos não alcóolicos (octanoato de etila, ácido octanóico e decanoato de etila) representam 9,11% da composição do óleo fúsel; além de poderem interferir no rendimento da reação de esterificação, esses compostos irão influenciar de maneira negativa, as propriedades físico-químicas do produto de esterificação (biobase). Portanto, é necessário retirá-los também da matriz do óleo fúsel.

É importante informar que a porcentagem, em massa, de cada componente é dada referente à massa seca de óleo fúsel, ou seja, não leva em consideração a umidade da amostra.

4.3 Purificação do óleo fúsel por evaporação rotativa

Com o intuito de se obter um óleo fúsel com menor teor de ésteres etílicos e ácidos graxos (como octanoato de etila, ácido octanóico e decanoato de etila) que não são interessantes para a etapa de esterificação, decidiu-se fazer a rotaevaporação prévia do óleo fúsel in natura.

Nesse processo, aproximadamente 10% da massa rotaevaporada foi concentrada, quantidade referente aos compostos octanoato de etila, ácido octanóico e decanoato de etila. A quantidade recuperada no balão coletor foi de 88%, enquanto 2% da massa total se perdeu no processo. O conteúdo coletado consiste na mistura de álcoois (etanol, butanol, isobutanol, álcool isoamílico e 2-metil-1-butanol) e água. Como esses álcoois, com exceção do etanol, não são solúveis em água foi possível observar, no balão coletor, a formação de duas fases. O conteúdo foi transferido para um funil de separação e, após a decantação, os álcoois superiores (fase orgânica) foram separados da fase aquosa, correspondendo a 82% da massa de óleo fúsel in natura rotaevaporado. Os 6% referente a fase aquosa é composta basicamente por etanol e água.

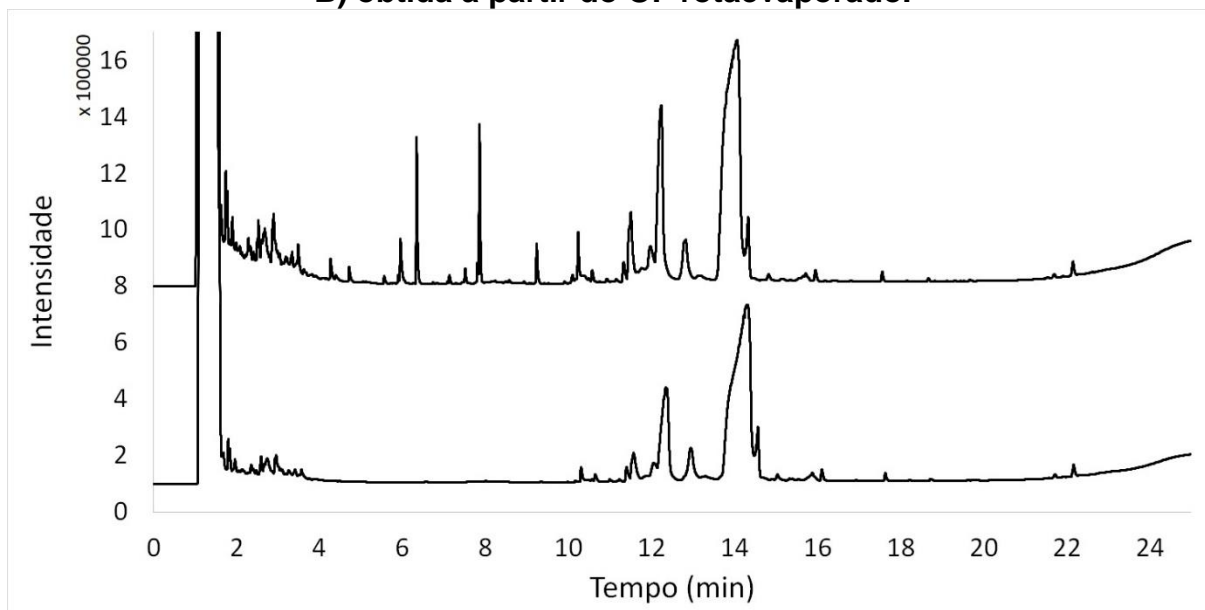
Após o processo de purificação por evaporação rotativa, a temperatura de ebulição do óleo fúsel passou de 93,5 para 100°C. A Figura 37 compara, de maneira qualitativa, o perfil cromatográfico de ésteres obtidos a partir da esterificação do óleo fúsel in natura, e do óleo fúsel purificado, com ácidos graxos de OGR.

O cromatograma A pertence aos ésteres provenientes do óleo fúsel in natura e o cromatograma B, aos ésteres provenientes do óleo fúsel purificado. Os picos detectados entre 4 e 10 minutos (presentes em A e ausentes em B) são referentes a ésteres etílicos de menor peso molecular, com cadeia carbônica que podem variar de C8 até C20. Os picos com tempo de retenção maior que 10 minutos são referentes a ésteres de álcoois superiores, com maior peso molecular e cadeia carbônica de C20 a C23. Os sinais anteriores a 4 min são ruídos causados devido à presença de óleo fúsel em excesso na biobase e ao solvente utilizado para solubilizar as amostras.

A esterificação que deu origem ao cromatograma A (OF in natura) obteve 89,25% de rendimento, e o seu produto apresentou valores de viscosidade cinemática de 5,130 mm²s⁻¹ a 40 °C e 1,784 mm²s⁻¹ a 100 °C. A esterificação que deu origem ao cromatograma B (OF rotaevaporado) obteve 96,94% de rendimento, e o seu produto apresentou valores de viscosidade cinemática de 6,136 e 2,151 mm²s⁻¹ a 40 e 100 °C, respectivamente.

Com os resultados obtidos de rendimento e viscosidade cinemática, suplementados com a análise qualitativa dos ésteres formados por CG-DIC, foi possível concluir que é mais adequado realizar a purificação do óleo fúsel através do processo de evaporação rotativa antes de promover a síntese da biobase.

Figura 37. Perfil cromatográfico da biobase: A) obtida a partir do OF in natura; B) obtida a partir do OF rotaevaporado.



Fonte: Elaborado pelo autor (As condições de análise estão descritas na seção 3.18, Tabela 8, página 76).

4.4 Otimização da reação de esterificação

4.4.1 Influência do uso de sílica gel no deslocamento do equilíbrio químico da esterificação.

Como mostrado na seção 2.3.1.2, a reação de esterificação consiste na combinação dos reagentes álcool e ácido graxo e sua transformação nos produtos ésteres e água. Em toda reação química, quando se retira produto do meio reacional, promove-se um deslocamento do equilíbrio químico da reação para formação de mais produtos, aumentando o rendimento das reações.

A sílica gel é um composto sólido que apresenta elevada afinidade com água. Quando adicionada ao meio reacional ela retém água do ambiente por adsorção, deslocando o equilíbrio químico da reação de esterificação.

Esse experimento foi realizado com o intuito de verificar se o uso da sílica gel iria promover uma diferença significativa no rendimento da esterificação. Foram realizadas duas reações (em duplicata), ambas com o óleo fúsel rotaevaporado e nas mesmas condições de temperatura, razão molar, quantidade de catalisador e tempo, variando apenas a ausência e a presença da sílica gel. A reação contendo o agente secante teve rendimento de 95,70% e a reação sem agente secante teve rendimento de 93,85%, diferença de apenas 1,85 % no rendimento.

Após o término da reação, o agente secante fica encharcado com a biobase, e para minimizar a perda de material, o mesmo foi lavado com hexano. O uso de tal solvente não é interessante para o processo, que almeja sustentabilidade e compatibilidade com o meio ambiente. Desta forma, a perda de produto devido ao uso da sílica gel não compensa a melhora proporcionada no rendimento da reação.

Sendo assim, optou-se por não incluir a quantidade de sílica gel como uma variável do planejamento fatorial. Então, as variáveis consideradas importantes para serem avaliadas no planejamento foram: temperatura, razão molar ácido graxo/óleo fúsel, concentração de catalisador e tempo de reação.

4.4.2 Planejamento fatorial composto central para 4 variáveis

O planejamento foi realizado com o intuito de identificar as melhores condições para a reação de esterificação. Nesse caso, as variáveis foram avaliadas em 3 níveis diferentes. Foram realizados um total de 25 experimentos. Cada experimento, bem como as respostas obtidas para cada um, está demonstrado na Tabela 12.

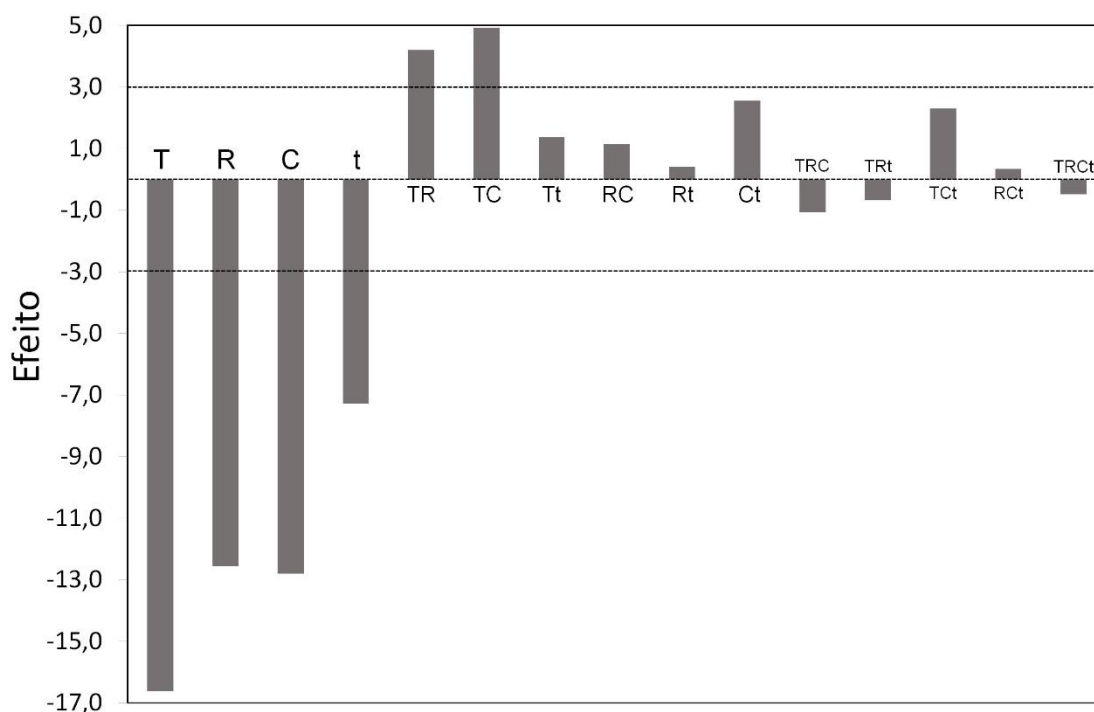
Tabela 12. Experimentos do planejamento fatorial composto central.

Exp.	Temperatura (°C)		Razão Molar (AG de OGR:OF)		[H ₂ SO ₄] (%)		Tempo (min)		Resposta
	Real	Normal.	Real	Normal.	Real	Normal.	Real	Normal.	%AGL
1	100	1	1:3	1	3	1	120	1	4,4
2	60	-1	1:3	1	3	1	120	1	10,3
3	100	1	1:1	-1	3	1	120	1	13,1
4	60	-1	1:1	-1	3	1	120	1	22,9
5	100	1	1:3	1	1	-1	120	1	7,5
6	60	-1	1:3	1	1	-1	120	1	24,7
7	100	1	1:1	-1	1	-1	120	1	16,0
8	60	-1	1:1	-1	1	-1	120	1	43,3
9	100	1	1:3	1	3	1	30	-1	5,9
10	60	-1	1:3	1	3	1	30	-1	16,8
11	100	1	1:1	-1	3	1	30	-1	13,7
12	60	-1	1:1	-1	3	1	30	-1	33,2
13	100	1	1:3	1	1	-1	30	-1	18,4
14	60	-1	1:3	1	1	-1	30	-1	33,3
15	100	1	1:1	-1	1	-1	30	-1	26,6
16	60	-1	1:1	-1	1	-1	30	-1	52,5
17	80	0	1:2	0	2	0	75	0	13,6
18	80	0	1:2	0	2	0	75	0	12,8
19	80	0	1:2	0	2	0	75	0	11,0
20	80	0	1:2	0	2	0	75	0	11,7
21	80	0	1:2	0	2	0	75	0	10,4
22	100	1	1:2	0	2	0	75	0	4,9
23	80	0	1:3	1	2	0	75	0	7,1
24	80	0	1:2	0	3	1	75	0	4,2
25	80	0	1:2	0	2	0	120	1	8,2

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 38 mostra o gráfico dos efeitos versus valor de z para o planejamento realizado. Os efeitos negligenciáveis, ou seja, aqueles com valor de z próximo de zero, foram desprezados, sendo que os efeitos importantes foram: temperatura (T), quantidade de catalisador (C), razão molar (R), tempo (t), e as interações TR e TC. Somados, esses efeitos explicam 98% das respostas obtidas. Com base nesse gráfico, foi possível identificar que as variáveis fundamentais para a reação de esterificação foram: temperatura (T), quantidade de catalisador (C), razão molar (R) e tempo (t).

Figura 38. Gráfico de probabilidade dos efeitos calculados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando os valores e resultados descritos na Tabela 12 e levando em consideração apenas os efeitos significativos (Figura 38), foi proposto um modelo empírico de regressão multivariado com 11 coeficientes: k (constante ou intercepto), 4 coeficientes lineares (T, R, C e t), 4 coeficientes quadráticos (T^2 , R^2 , C^2 e t^2) e dois coeficientes de interação de segunda ordem (TR e TC). Para o cálculo dos coeficientes do modelo foi utilizada a Equação 14.

$$b = (X^T X)^{-1} * X^T Y \quad (14)$$

Onde:

\mathbf{b} – vetor contendo os valores dos coeficientes;

$\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ – multiplicação da matriz X transposta com a matriz X;

$\mathbf{X}^T\mathbf{Y}$ – Multiplicação da matriz X transposta com o vetor Y.

A matriz \mathbf{X} é composta pelos dados normalizados dos experimentos, e o vetor \mathbf{Y} é formado pelo valor de suas respectivas respostas. O vetor \mathbf{b} , contendo os coeficientes da equação de regressão, é calculado através da Equação 14.

Antes de realizar os cálculos, é importante reportar um erro do planejamento que interfere no resultado final do modelo de regressão. A variável R teve seu nível -1 fixada em 1:1, e seu nível +1 fixado em 1:3. Erroneamente, o ponto central (nível 0) foi fixado em 1:2. Esse erro é facilmente visualizado quando se transforma a razão molar em porcentagem. A razão 1:1 equivale a 50% e a razão 1:3 a 75%, tendo como ponto central o valor de 62,5%, porém a razão de 1:2 equivale a 66,66% e deve ter seu valor normalizado corrigido para 0,333.

Sendo assim dois modelos de regressão foram calculados, o modelo A, onde considerou-se a Razão Molar 1:2 com valor normalizado igual a zero e, o modelo B, onde considerou-se a Razão Molar 1:2 com valor normalizado igual a 0,333. A Tabela 13 mostra a matriz \mathbf{X} e o vetor \mathbf{Y} utilizados no cálculo do modelo de regressão A; a Tabela 14 mostra a matriz \mathbf{X} e o vetor \mathbf{Y} utilizados no cálculo do modelo de regressão B.

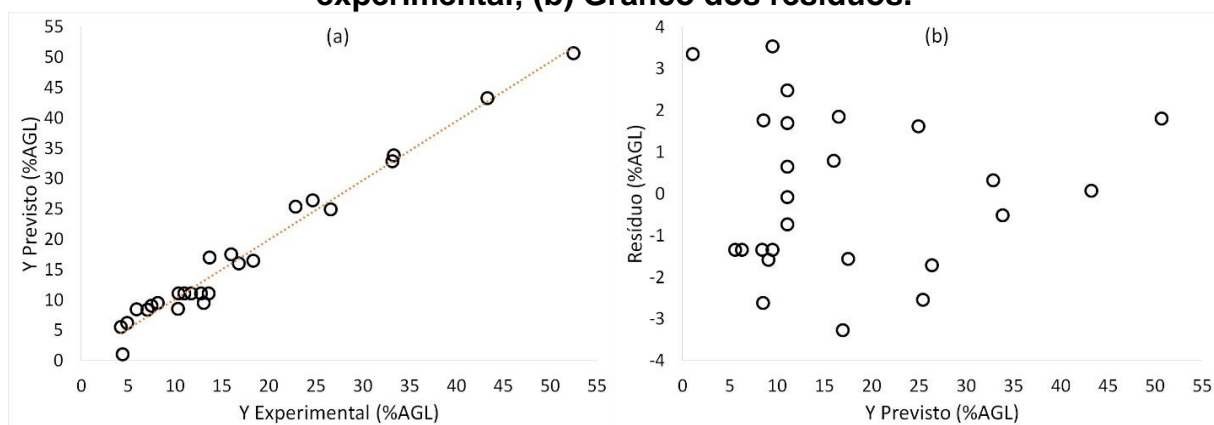
Os valores de \mathbf{Y} previsto ($\hat{\mathbf{Y}}$) foram obtidos através da multiplicação da matriz X pelo vetor \mathbf{b} . Os valores dos resíduos são a diferença entre \mathbf{Y} e $\hat{\mathbf{Y}}$. As Figuras 39 e 40 mostram os gráficos: (a) resposta prevista pelo modelo proposto em função da resposta experimental e (b) resíduo do modelo em função da resposta prevista, para os modelos A e B respectivamente. O exame dos resíduos é fundamental para avaliar a qualidade do ajuste de um modelo; sendo ele hipoteticamente um modelo ideal todas as previsões seriam iguais as respostas experimentais, e não haveria nenhum resíduo. Por isso, os valores dos resíduos devem ser pequenos para se considerar o modelo proposto satisfatório.

Tabela 13. Matriz X e vetor Y do modelo de regressão A.

Coeficientes:	k	T	R	C	t	T ²	R ²	C ²	t ²	TR	TC		
Matriz X=	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Vetor Y =	4,4
	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		10,3
	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1		13,1
	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1		22,9
	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1		7,5
	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1		24,7
	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1		16,0
	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1		43,3
	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1		5,9
	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1		16,8
	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1		13,7
	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1		33,2
	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1		18,4
	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1		33,3
	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		26,6
	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1		52,5
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		13,6
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		12,8
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		11,0
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		11,7
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10,4		
1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	4,9		
1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	7,1		
1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	4,2		
1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	8,2		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39. Modelo A calculado com 11 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.



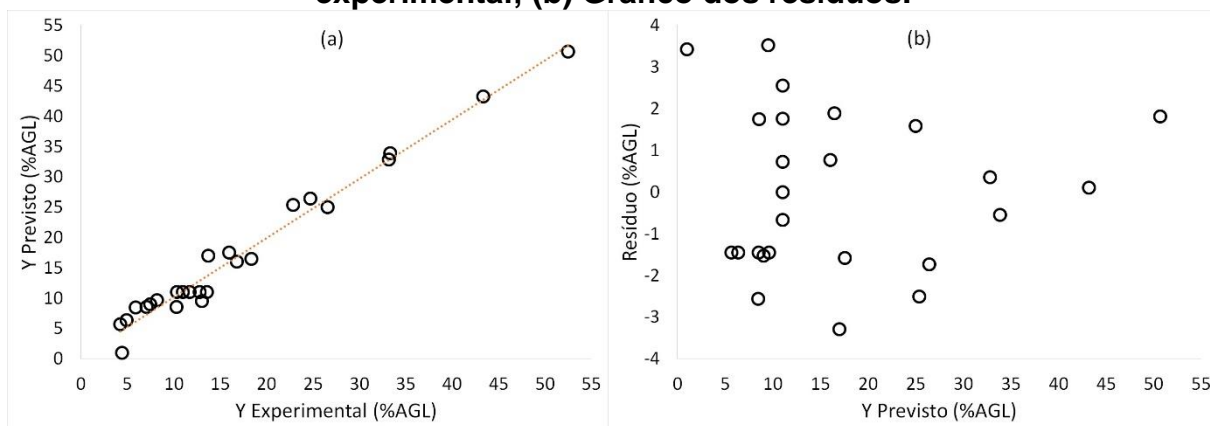
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14. Matriz X e vetor Y do modelo de regressão B

Coeficientes:	k	T	R	C	t	T ²	R ²	C ²	t ²	TR	TC		
Matriz X=	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Vetor Y =	4,4
	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		10,3
	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1		13,1
	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1		22,9
	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-1		7,5
	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1	1		24,7
	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1		16,0
	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1		43,3
	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1		5,9
	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	1	-1		16,8
	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1		13,7
	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	-1		33,2
	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1		18,4
	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1		33,3
	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		26,6
	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1		52,5
	1	0	0,33	0	0	0	0,11	0	0	0	0		13,6
	1	0	0,33	0	0	0	0,11	0	0	0	0		12,8
	1	0	0,33	0	0	0	0,11	0	0	0	0		11,0
	1	0	0,33	0	0	0	0,11	0	0	0	0		11,7
1	0	0,33	0	0	0	0,11	0	0	0	0	10,4		
1	1	0,33	0	0	1	0,11	0	0	0	0	4,9		
1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	7,1		
1	0	0,33	1	0	0	0,11	1	0	0	0	4,2		
1	0	0,33	0	1	0	0,11	0	1	0	0	8,2		

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40. Modelo B calculado com 11 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de avaliar numericamente a qualidade do ajuste do modelo foi feita a análise de variância utilizando a ANOVA que está representada nas Tabelas 15 e 16 para os modelos A e B, respectivamente.

Tabela 15. ANOVA do modelo A com 11 coeficientes.

	Soma Q.	Grau L.	Média Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	3266,702	10	326,670	77,044	2,602
Resíduo	59,360	14	4,240		
Total	3516,511	24	146,521		
Erro puro	6,777	4	1,694	3,103	5,964
Falta de ajuste	52,582	10	5,258		
R²	0,9289		R	0,9638	
R² máx.	0,9980		R máx.	0,9990	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16. ANOVA do modelo B com 11 coeficientes.

	Soma Q.	Grau L.	Média Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	3649,285	10	364,928	57,953	2,602
Resíduo	88,157	14	6,296		
Total	3737,442	24	155,726		
Erro puro	6,777	4	1,694	4,802	5,964
Falta de ajuste	81,379	10	8,137		
R²	0,9764		R	0,9881	
R² máx.	0,9981		R máx.	0,9990	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de variância mostra que os modelos são confiáveis e podem ser usados para fazer previsões, pois o valor de $F_{\text{calculado}}$ (F_c) é cerca de 30 vezes maior que F_{tabelado} (F_t), para a regressão no modelo A e cerca de 20 vezes maior no modelo B. Mostra também que os modelos não apresentam falta de ajuste, e a incapacidade de se ajustar aos valores reais se confunde com o erro intrínseco das réplicas autênticas do ponto central, pois $F_{\text{calculado}}$ é menor que F_{tabelado} para a falta de ajuste. O coeficiente de determinação (R^2) mostra que mais de 92% da variação total de Y em torno da média (\bar{Y}) é descrita pela equação de regressão no modelo A, e mais que 97% no modelo B; o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão e mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo.

Após a análise do modelo, foi verificado se todos os coeficientes calculados são realmente necessários. Para isso, foi calculado o intervalo de confiança dos coeficientes da seguinte forma: a) primeiramente foi feita a multiplicação da média quadrática dos resíduos pelos valores da diagonal principal da matriz $(\mathbf{XtX})^{-1}$, obtendo

as variâncias ponderadas para cada coeficiente, b) posteriormente foi extraído a raiz quadrada dessas variâncias, obtendo-se o erro para cada um dos coeficientes. Por fim, o erro foi multiplicado pelo valor de $t_{\text{calculado}}$ com 13 graus de liberdade e 90% de confiança.

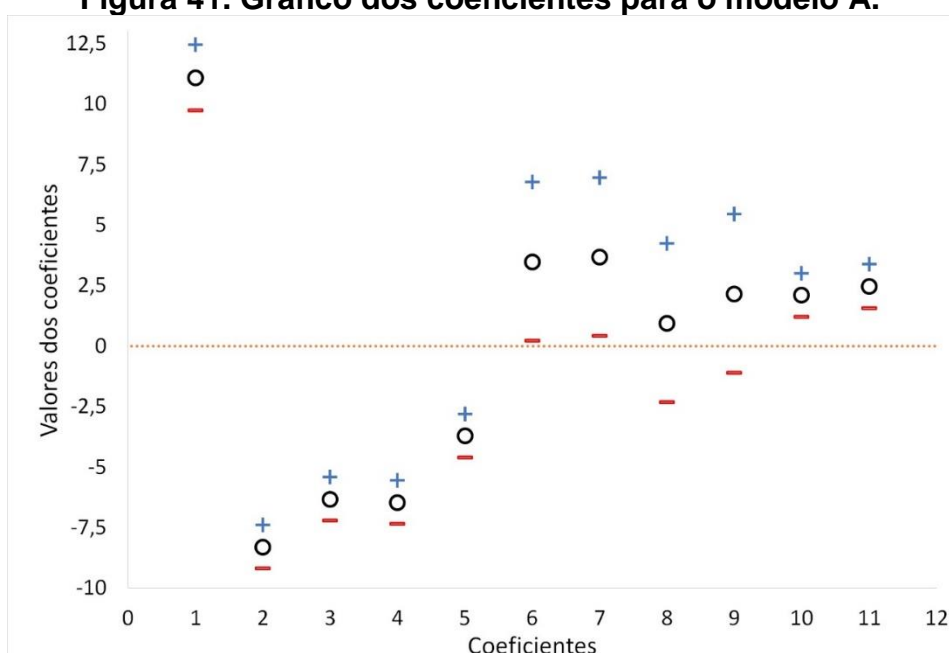
A Tabela 17 reporta os valores dos coeficientes calculados pela Equação 14 e seu intervalo de confiança, para ambos os modelos. As Figuras 41 e 42 correspondem à representação gráfica dessa tabela, permitindo visualizar com facilidade quais são os coeficientes necessários e quais são insignificantes. São considerados insignificantes, ao nível de 90% de confiança, os coeficientes que podem assumir, em algum momento, valor igual a zero. Esses são os coeficientes C^2 e t^2 , no modelo A, e T^2 , R^2 , C^2 e t^2 , no modelo B.

Tabela 17. Coeficientes e seus intervalos de confiança.

Coeficiente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	k	T	R	C	t	T^2	R^2	C^2	t^2	TR	TC
Modelo A	11,08	-8,30	-6,33	-6,46	-3,72	3,48	3,67	0,94	2,16	2,10	2,46
	$\pm 1,37$	$\pm 0,90$	$\pm 0,91$	$\pm 0,91$	$\pm 0,91$	$\pm 3,28$	$\pm 3,28$	$\pm 3,28$	$\pm 3,28$	$\pm 0,91$	$\pm 0,91$
Modelo B	12,91	-8,31	-6,33	-6,47	-3,73	2,98	1,96	1,13	2,34	2,07	2,46
	$\pm 1,84$	$\pm 1,10$	$\pm 1,10$	$\pm 1,10$	$\pm 1,10$	$\pm 4,00$	$\pm 4,43$	$\pm 4,00$	$\pm 4,00$	$\pm 1,11$	$\pm 1,11$

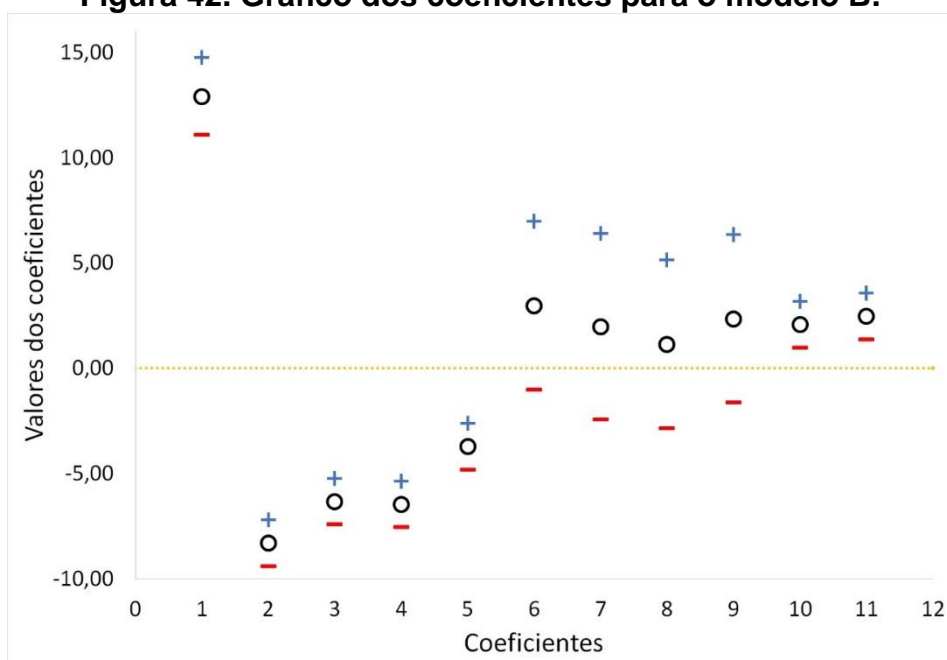
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 41. Gráfico dos coeficientes para o modelo A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42. Gráfico dos coeficientes para o modelo B.

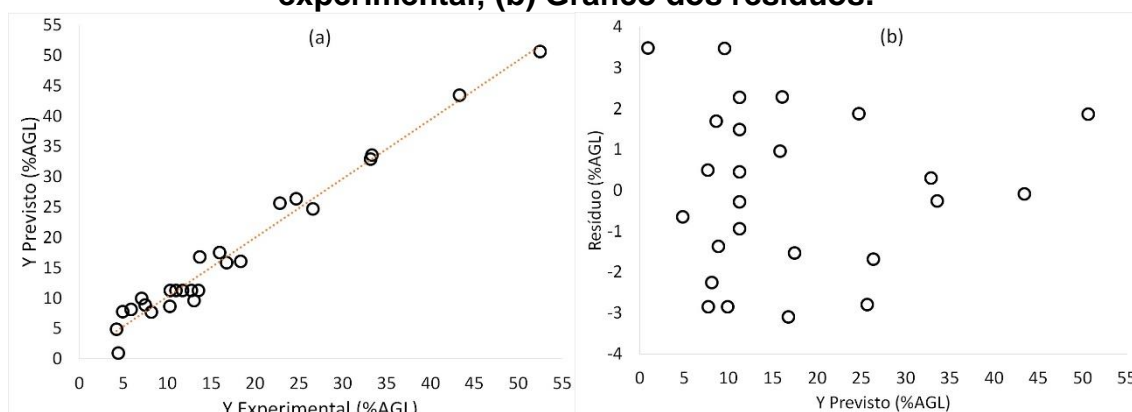


Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma nova matriz X foi elaborada para cada modelo, removendo das matrizes X originais os coeficientes insignificantes. Os modelos recalculados a partir das novas matrizes X foram chamados de modelo A2 e B2, respectivamente.

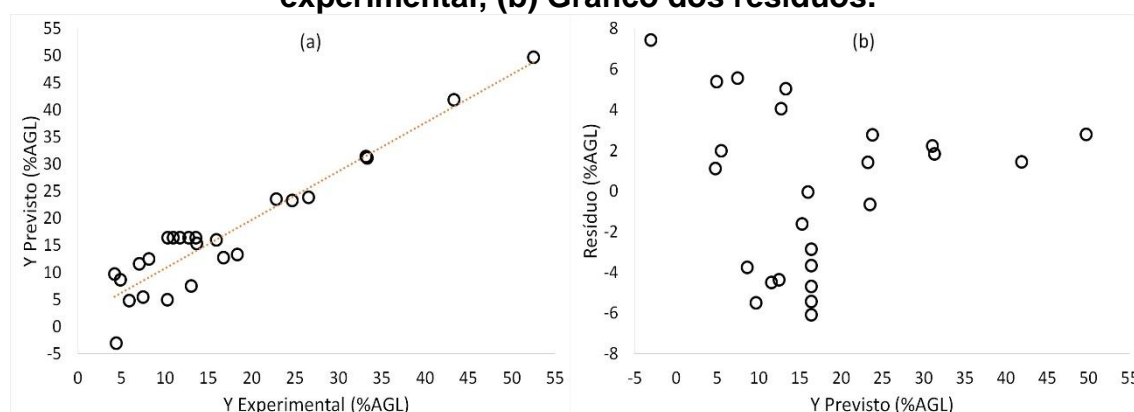
As Figuras 43 e 44 mostram os gráficos: (a) resposta prevista pelo modelo proposto em função da resposta experimental e (b) resíduo do modelo em função da resposta prevista, para os modelos A2 e B2, respectivamente.

Figura 43. Modelo A2 calculado com 9 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44. Modelo B2 calculado com 7 coeficientes: (a) Resposta prevista X experimental; (b) Gráfico dos resíduos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os gráficos de resíduos, foi possível observar que o modelo B2 expressou um aumento dos resíduos de praticamente 100% em relação aos outros modelos, o que evidencia um pior ajuste dos valores de Y previsto aos valores de Y experimental. Como o resíduo observado é maior que o erro puro, pode-se dizer que o modelo apresenta falta de ajuste.

As tabelas 18 e 19 são as tabelas ANOVA para os modelos A2 e B2.

Tabela 18. ANOVA do modelo A2 com 9 coeficientes

	Soma Q.	Grau L.	Média Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	3641,934	8	455,242	76,272	2,591
Resíduo	95,499	16	5,969		
Total	3737,433	24	155,726		
Erro puro	6,778	4	1,694	4,363	5,912
Falta de ajuste	88,721	12	7,393		
R²	0,9744		R	0,9871	
R² máx.	0,9982		R máx.	0,9991	

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 19. ANOVA do modelo B2 com 7 coeficientes

	Soma Q.	Grau L.	Média Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	3350,394	6	558,399	25,969	2,661
Resíduo	387,048	18	21,502		
Total	3737,443	24	155,726		
Erro puro	6,777	4	1,694	16,031	5,873
Falta de ajuste	380,270	14	27,162		
R²	0,8964		R	0,9468	
R² máx.	0,9982		R máx.	0,9991	

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise de variância do modelo A2 garante sua confiabilidade, podendo ser usado para fazer previsões, pois o valor de $F_{\text{calculado}}$ (F_c) é cerca de 30 vezes maior que F_{tabelado} (F_t) para a regressão, e F_c menor que F_t para a falta de ajuste. O coeficiente de determinação (R^2) mostra que mais de 97% da variação total de Y em torno da média (\bar{Y}) é descrita pela equação de regressão.

Já a análise de variância do modelo B2 diz que o modelo não é confiável, e, portanto, não deve ser usado para fazer previsões, pois o valor de $F_{\text{calculado}}$ (F_c) é apenas cerca de 12 vezes maior que F_{tabelado} (F_t) para a regressão, e F_c maior que F_t para a falta de ajuste, evidenciando a falta de ajuste do modelo. O coeficiente de determinação (R^2) mostra que menos de 90% da variação total de Y em torno da média (\bar{Y}) é descrita pela equação de regressão.

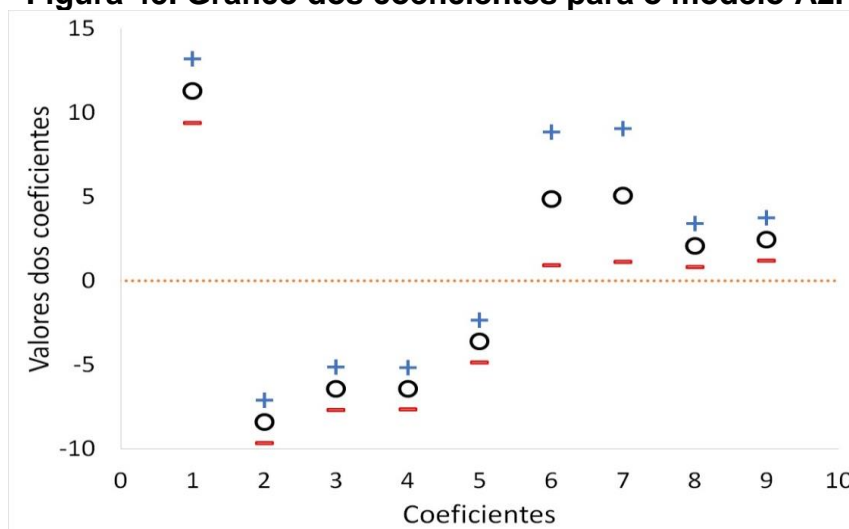
Sendo assim, o modelo B2 foi descartado, e o foi feita a verificação dos coeficientes calculados para o modelo A2 com 15 graus de liberdade e 95% de confiança. A Tabela 20 reporta os valores dos coeficientes calculados pela Equação 14 e seu intervalo de confiança, para o modelo A2. A Figura 45 é a representação gráfica dessa tabela e permite visualizar, com facilidade, que todos os coeficientes são necessários para o modelo.

Tabela 20. Coeficientes e seus intervalos de confiança.

Coeficiente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	k	T	R	C	t	T ²	R ²	TR	TC
Modelo A2	11,286	-8,400	-6,422	-6,419	-3,607	4,876	5,067	2,098	2,459
	±1,627	±1,087	±1,087	±1,074	±1,074	±3,365	±3,365	±1,102	±1,102

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45. Gráfico dos coeficientes para o modelo A2.



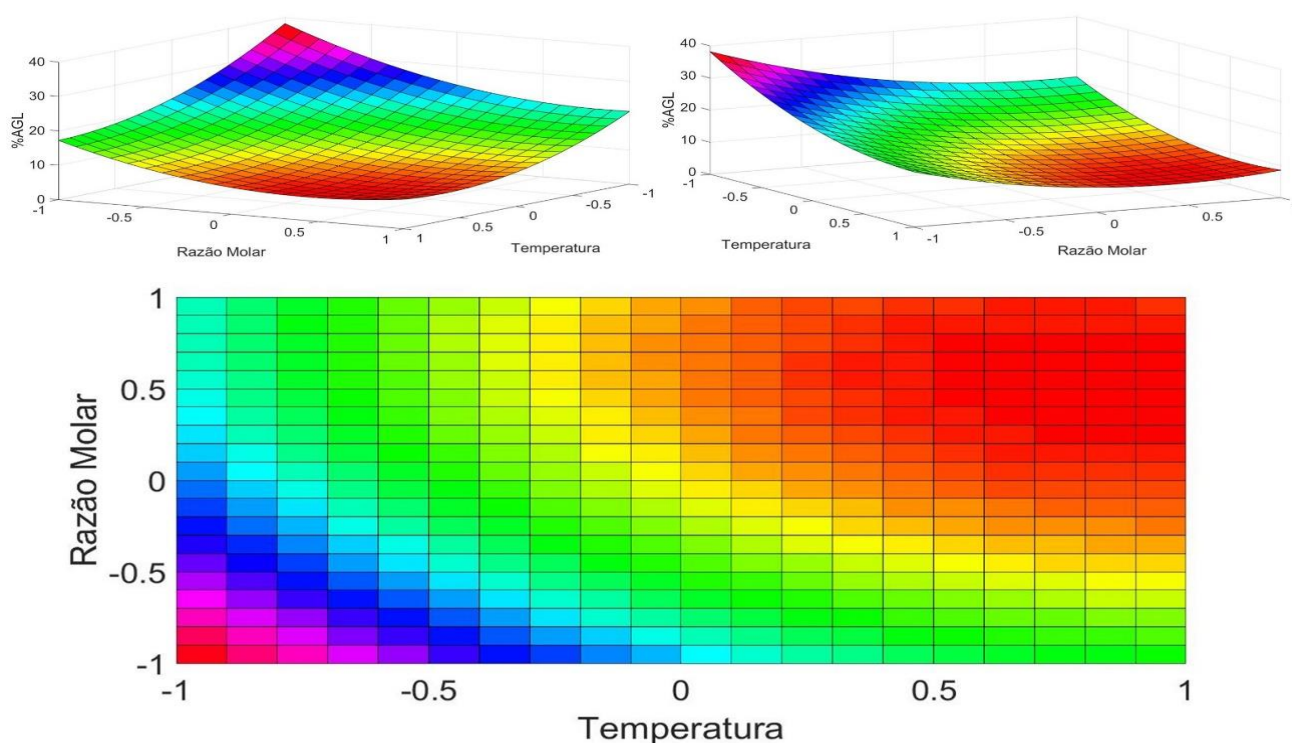
Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma a Equação 15 representa matematicamente o modelo de regressão A2:

$$\hat{Y} = 11,3 - 8,4T - 6,4R - 6,4C - 3,6t + 4,9T^2 + 5,1R^2 + 2,1TR + 2,5TC \quad (15)$$

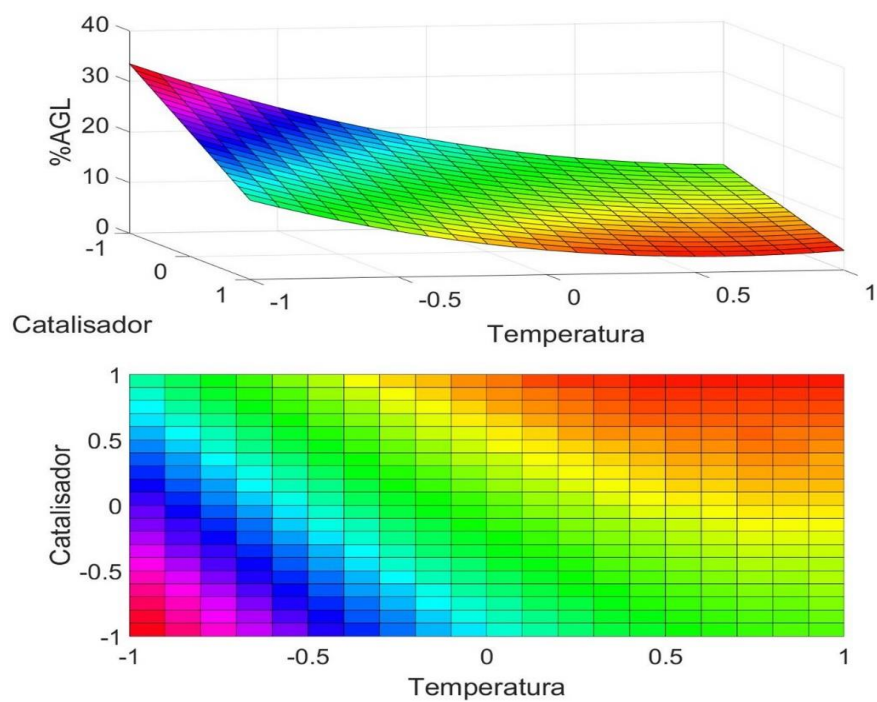
Otimizado o modelo de regressão, foram construídos os gráficos de superfície e de contorno com as variáveis temperatura e razão molar (Figura 46). Observando esses gráficos, foi possível concluir que se atingiu um ponto de maior conversão para a reação de esterificação, fixando a variável temperatura em 0,7 (valor normalizado) que corresponde a 94 °C e a variável razão molar em 0,5 (valor normalizado) que corresponde a 2:5 (ácido graxo:óleo fúsel).

Figura 46. Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x razão molar (R).

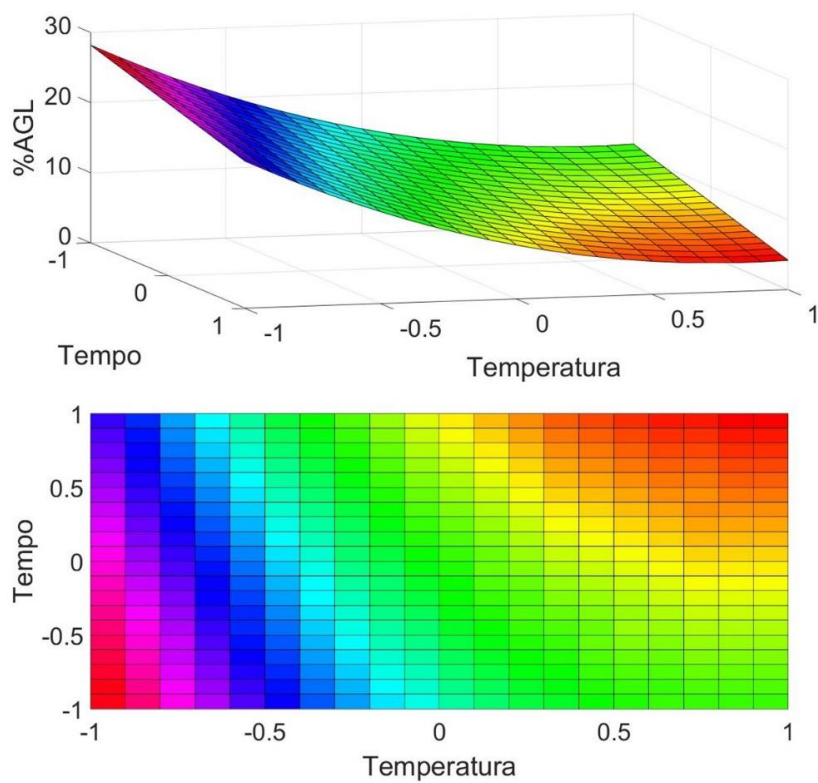


Fonte: Elaborado pelo autor.

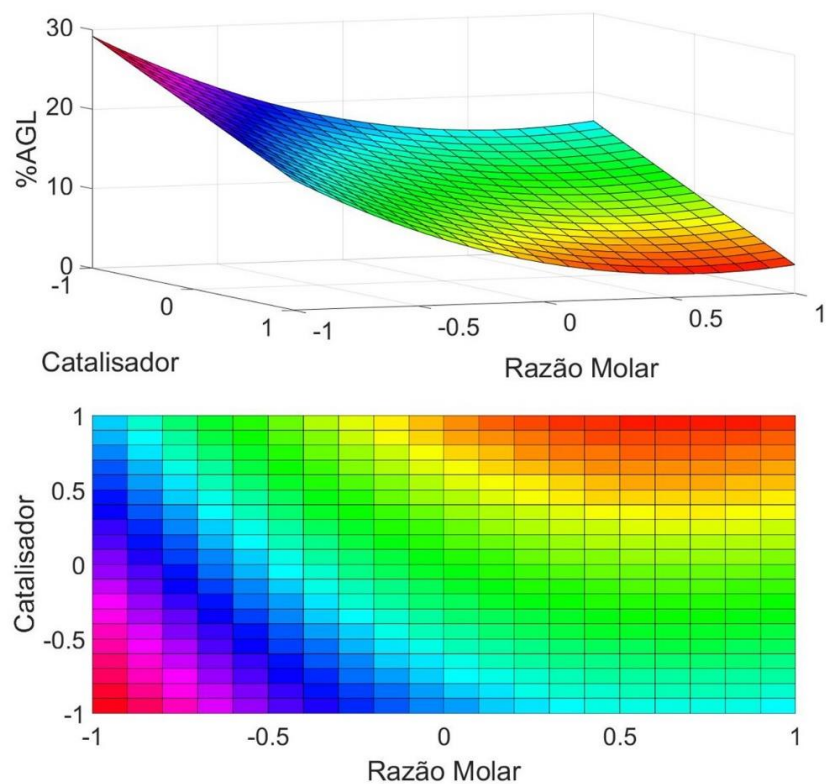
Também foram construídos gráficos de superfície e contorno combinando as variáveis temperatura x concentração de catalisador (Figura 47), temperatura x tempo (Figura 48), razão molar x concentração de catalisador (Figura 49), razão molar x tempo (Figura 50) e concentração de catalisador x tempo (Figura 51).

Figura 47. Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x catalisador (C).

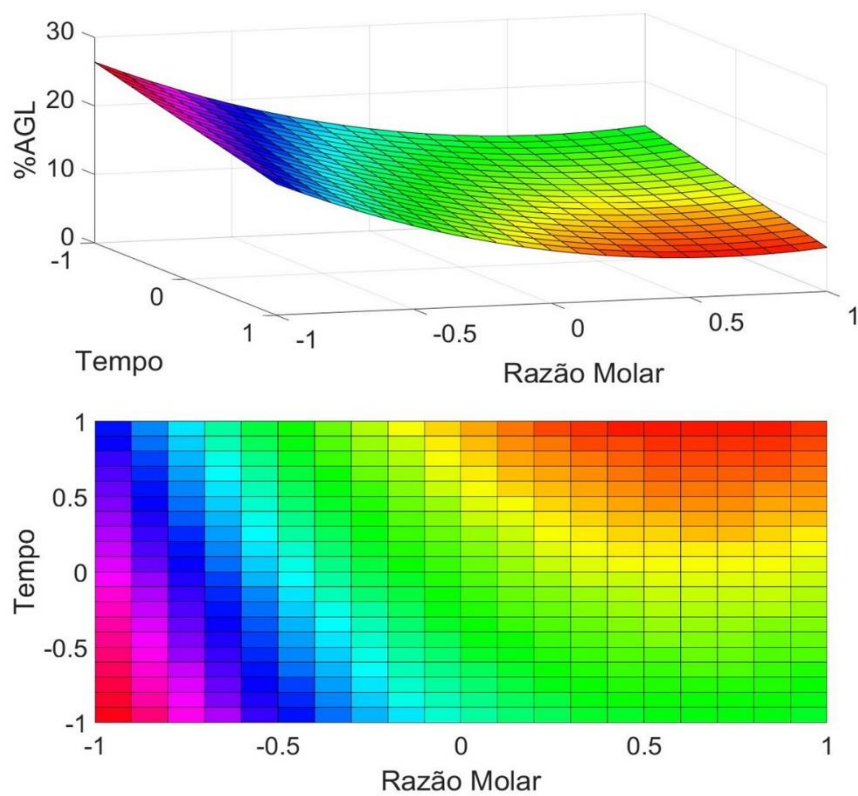
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48. Gráfico de superfície e de contorno temperatura (T) x tempo (t).

Fonte: Elaborado pelo autor.

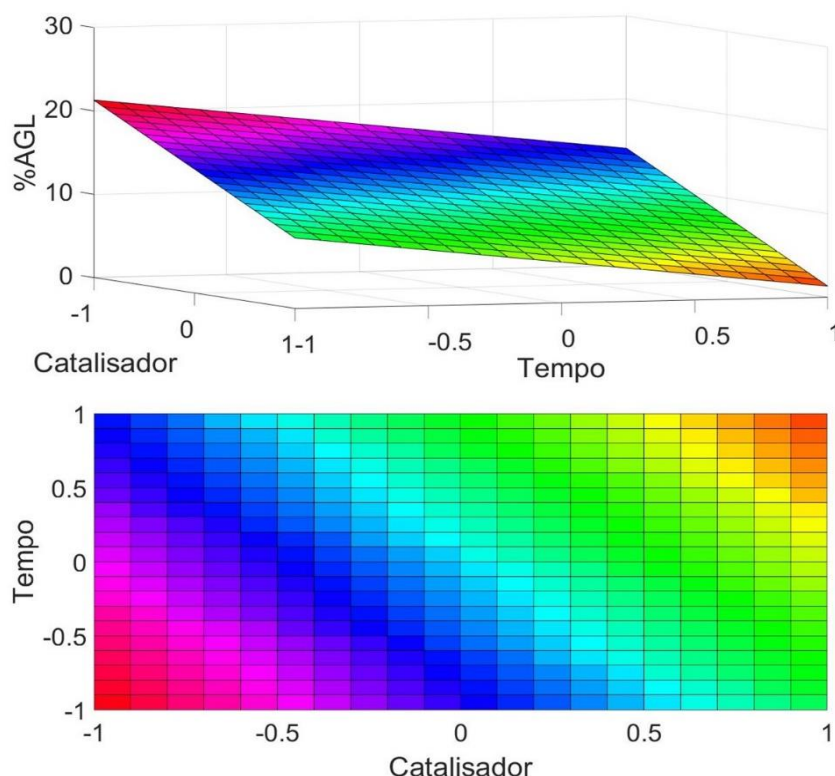
Figura 49. Gráfico de superfície e de contorno razão molar (R) x catalisador (C).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50. Gráfico de superfície e de contorno razão molar (R) x tempo (t).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51. Gráfico de superfície e de contorno catalisador (C) x tempo (t).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando cada gráfico é plotado, as outras variáveis e seus respectivos coeficientes não são levados em consideração. Por exemplo, para se construir os gráficos T x R e R x C, a equação do modelo de regressão (Equação 15) foi condensada nas Equações 16 e 17, respectivamente. Ou seja, não há uma maneira de se fazer uma representação gráfica utilizando todas as variáveis e todos os coeficientes da equação.

$$\hat{Y} = 11,3 - 8,4T - 6,4R + 4,9T^2 + 5,1R^2 + 2,1TR \quad (16)$$

$$\hat{Y} = 11,3 - 6,4R - 6,4C + 5,1R^2 \quad (17)$$

Fazendo a análise dos gráficos de superfície e contorno verificou-se que a temperatura (T) e a razão molar (R) obtiveram valor ótimo dentro dos limites testados (T entre 0,6 e 0,8 e R entre 0,5 e 0,6), enquanto as variáveis catalisador e tempo de reação apresentaram melhor resposta no nível máximo (C e t = 1).

Através da análise dos gráficos de superfície, é possível determinar o comportamento de cada variável, bem como uma faixa de valores adequados. Porém, não se consegue definir com precisão quais os valores otimizados de cada variável. Nesse contexto, foi utilizado o suplemento "Solver" do "Excel". Esse suplemento do

“Microsoft Excel” serve para encontrar um valor ideal (máximo ou mínimo) para uma fórmula em uma célula conforme restrições, ou limites, que se pode escolher. O “Solver” trabalha com um grupo de células, chamadas variáveis de decisão ou simplesmente de células variáveis, usadas na fórmula da célula de objetivo ou resposta. O Solver ajusta os valores nas células variáveis para produzir o resultado desejado na célula de resposta. Resumindo, a Equação 15 foi calculada repetidas vezes com diferentes valores entre -1 e 1 para as variáveis T, R, C e t até encontrar a combinação que resultou no menor valor de \hat{Y} . As condições otimizadas estão descritas na Tabela 21.

Tabela 21. Condições reacionais otimizadas para reação de esterificação.

Variável	Temperatura	Razão Molar	[Catalisador]	Tempo
Valor normalizado	0,5	0,5	1	1
Valor real	90 °C	1:2,5	3%	120 min

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de AGL da biobase produzida nas condições ótimas de esterificação foi de 3,898%, o equivalente a uma conversão de 95,8% dos ácidos graxos de OGR em ésteres, o que é considerado bom quando comparado com outros processos de esterificação.

4.5 Síntese da biobase

Após definida as condições ótimas para a reação de esterificação, foi realizado um “scale-up” para a obtenção de quantidade suficiente de biobase para as etapas de purificação e caracterização físico-química. Foram realizadas 5 bateladas de 1 L, produzindo um total de 5 L de biobase. A Tabela 22 contém os valores do teor de ácidos graxos livres (% AGL) e índice de acidez da biobase produzida.

Tabela 22. Caracterização da acidez.

Batelada	1	2	3	4	5
%AGL	4,9 ± 0,1	5,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1
Índice de acidez (mgKOH/g)	10,1 ± 0,2	11,0 ± 0,2	10,9 ± 0,2	11,0 ± 0,2	10,2 ± 0,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido ao aumento do volume de reagentes e do sistema de reação, o %AGL passou de 3,9% para uma média de 5,1%. Esse prejuízo na conversão dos ácidos graxos em ésteres pode ser justificado devido à maior dificuldade para se garantir a homogeneidade da temperatura, uma vez que o sistema de aquecimento foi realizado

em chapa de aquecimento, e ao fato de que o aumento da superfície de contato do balão com a chapa não se deu na mesma proporção que o aumento da quantidade de reagentes, porém ela é menor que a soma quadrática do erro puro calculado com através das réplicas no ponto central no planejamento, o que significa que essa diminuição está embutida dentro da variação esperada da reação de esterificação.

As bateladas 1 a 4 foram reunidas e armazenadas em um frasco de vidro âmbar de 4 L, e enviadas para o Núcleo Experimental de Fortaleza (NUEF), localizado dentro da Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor) em Fortaleza –CE para destilação molecular. A batelada 5 foi purificada por evaporação rotativa.

4.6 Destilação molecular

O processo de destilação molecular foi realizado em duas etapas, sendo que a primeira teve o propósito de remover o excesso de óleo fúsel da biobase, enquanto a segunda etapa objetivou destilar os ésteres, separando-os dos ácidos graxos livres. As temperaturas utilizadas no processo foram escolhidas com base no comportamento térmico da biobase e suas matérias primas em pressão ambiente, obtido por análise térmica. Um nomográfico de pressão e temperatura foi utilizado para estimar as temperaturas de volatilização dos ésteres constituintes da biobase à 0,2 mmHg com base em sua temperatura de volatilização à pressão ambiente. O nomográfico pode ser consultado no site da Sigma-Aldrich (SIGMA-ALDRICH, 2019).

A tabela 23 apresenta os intervalos de temperatura em que ocorre a volatilização dos componentes da biobase e suas matérias primas, obtidos por análise térmica, e os intervalos de temperatura utilizados nas duas etapas da DM e os resultados obtidos no processo.

Tabela 23. Resultados da destilação molecular da biobase.					
	OF	Biobase	AG	Etapa 1	Etapa 2
T inicial (°C)	25	150	200	100	25
T final (°C)	83	247	489	150	40
P (mmHg)	760	760	760	760	2
	Massa de Destilado (kg)			0,6410	0
	Massa de Concentrado (kg)			1,5555	1,5555

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na etapa 1, 29,2% em massa da amostra destilada foi separada da bio-base. Esse valor indica que praticamente todo óleo fúsel em excesso e água foram removidos. Na etapa 2 não ocorreu destilação. Toda a amostra destilada foi coletada como concentrado. Isso ocorreu devido à perda de eficiência da bomba de vácuo que impediu que o sistema atingisse a pressão esperada (0,2 mmHg). A menor pressão atingida foi de 2 mmHg.

A etapa 2 deveria ser refeita com temperaturas calculadas para uma pressão de 3 mmHg (etapa 2-b da Tabela 6), porém, por questões técnicas do equipamento a Lubnor não pode repetir o procedimento.

O índice de acidez do produto, que era de 11,04 mg KOH/g de amostra, passou para 14,44 após o processo de destilação molecular, ou seja, o processo ocasionou o aumento da acidez em 3,4 mg KOH/g de amostra. Esse aumento é justificado pelo fato de que, com a remoção do óleo fúsel em excesso, ocorreu a concentração dos ácidos graxos livres presentes na biobase.

4.7 Purificação da biobase por evaporação rotativa

A idéia inicial do trabalho era enviar a biobase produzida para o NUFEM em Fortaleza – CE, para purificação por destilação molecular e caracterização do produto destilado quanto às suas propriedades físico-químicas. Porém, como o processo de destilação molecular não foi completado, e o óleo básico enviado para o processo não retornou, tornou-se necessário realizar a rotaevaporação da biobase. Este processo foi realizado na batelada 5. Através desse procedimento buscou-se apenas a remoção do excesso de óleo fúsel presente na biobase, da qual teve 10,21% de massa removida. Com base neste resultado, verificou-se que a eficiência da evaporação rotativa foi cerca de 20% menor em relação à destilação molecular.

4.8 Quantificação do óleo fúsel na biobase por CG-DIC

A Tabela 24 mostra os dados utilizados na construção da curva de calibração (Figura 52), bem como os resultados obtidos na análise da biobase. A amostra chamada de “Biobase 1” consiste na mistura das bateladas 1 a 4 sem passar por nenhum processo de purificação, ou seja, é uma alíquota do que foi enviado para a destilação molecular. As amostras chamadas de “Biobase 2” e “Biobase 3”

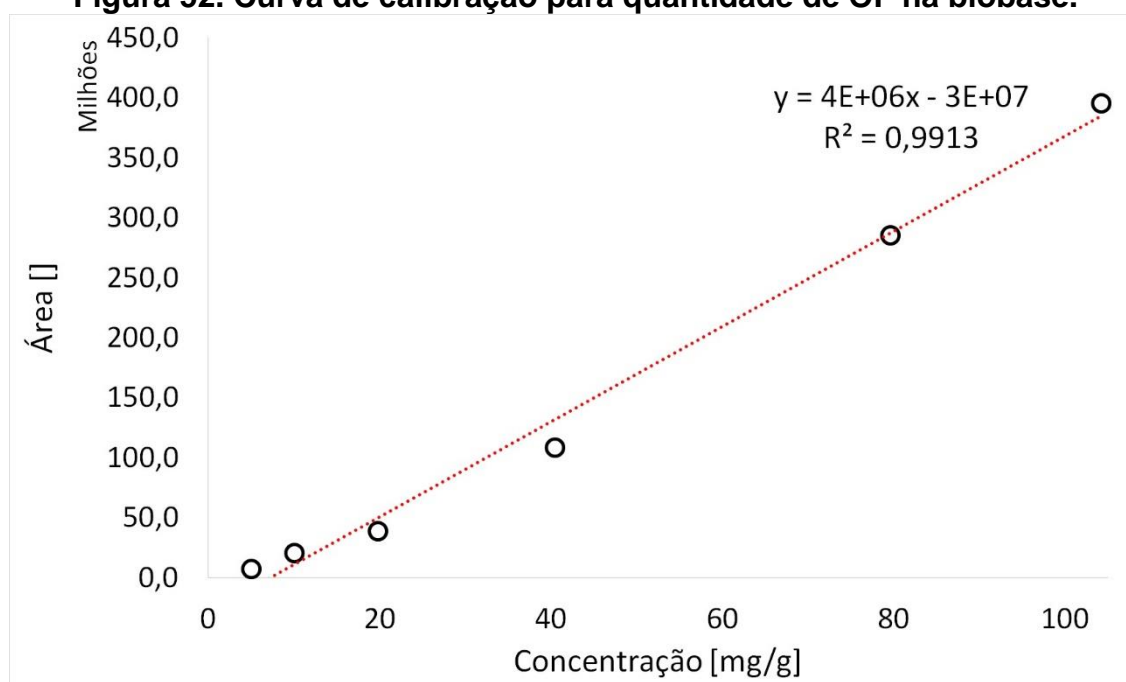
consistem no produto da batelada 5, antes e depois de passar pelo processo de evaporação rotativa, respectivamente.

Tabela 24. Pontos da curva de calibração e amostras.

Ponto da curva	Concentração (mg/g)	Área
1	5,00	7023736,5
2	10,02	20364660
3	19,80	38506116,5
4	40,45	108557299
5	79,65	285437279
6	104,24	395651208
Amostra	Área	Concentração (mg/g)
Biobase 1	81694630	27,92
Biobase 2	80706517	27,68
Biobase 3	39879692,5	17,47

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 52. Curva de calibração para quantidade de OF na biobase.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.9 Análise Térmica

As temperaturas de volatilização dos componentes da biobase à pressão ambiente foram determinadas por análise termogravimétrica. A Tabela 25 mostra o intervalo de temperatura de volatilização e a perda de massa para as matérias-primas

(OGR e óleo fúsel), ácido graxo proveniente da etapa de hidrólise e biobase antes e depois do processo de purificação por evaporação rotativa.

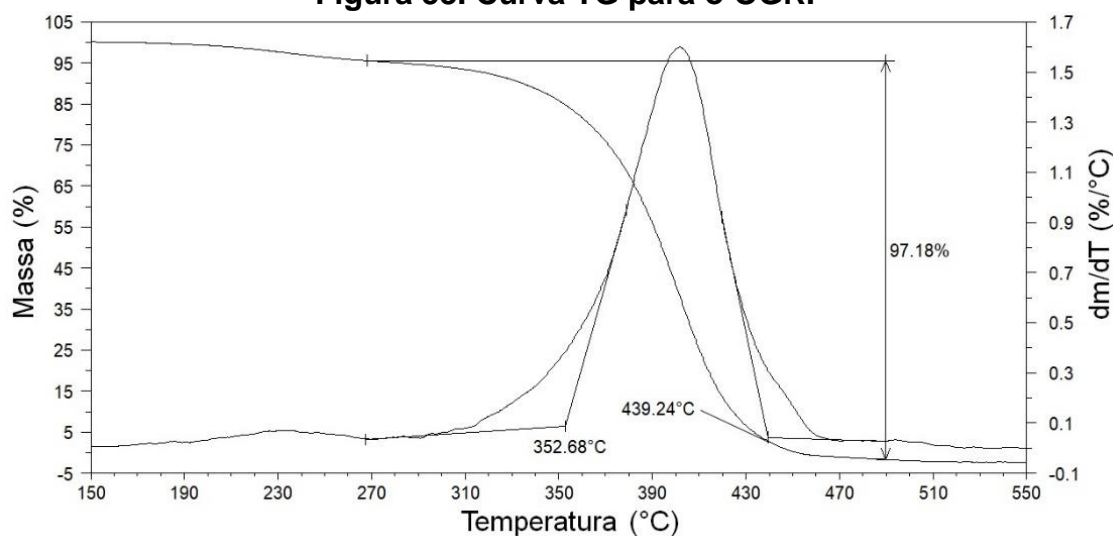
Tabela 25. Comportamento térmico das amostras sob taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N₂.

Amostra	Início da volatilização (°C)	Final da volatilização (°C)	Perda de massa (%)
OGR	353	439	97
AG de OGR	200	281	65
	474	489	13
OF <i>in natura</i>	Tambiente	80	100
OF rotaevaporado	Tambiente	83	100
Biobase <i>in natura</i>	T ambiente	76	18
	150	247	81
Biobase rotaevaporada	204	257	94

Fonte: Elaborado pelo autor.

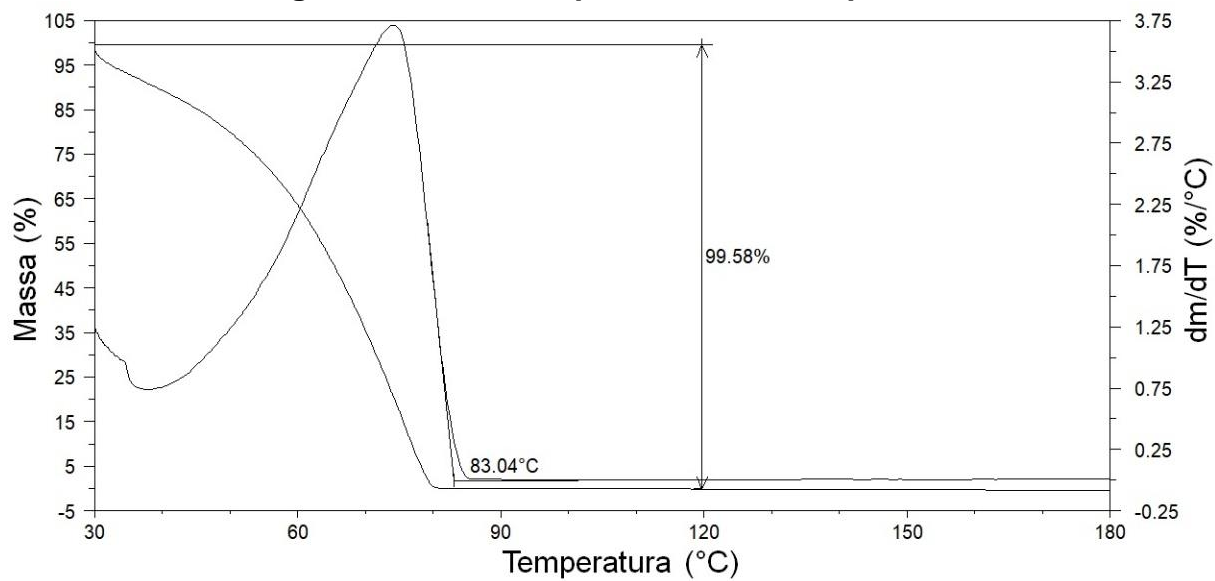
As Figuras 53 a 57 reportam as curvas TG das amostras citadas. Os resultados demonstram que a volatilização do OGR ocorre em uma única etapa entre 353 e 439°C. Já a amostra de ácido graxo apresentou 2 eventos térmicos de volatilização, sendo o primeiro abaixo de 281 °C e o segundo acima de 474 °C. Isso indica que com a reação de hidrólise, ocorreu a formação de compostos com diferentes graus de estabilidade térmica. Entre o final da primeira volatilização e início da segunda, houve perda de massa de 17,5%.

Figura 53. Curva TG para o OGR.



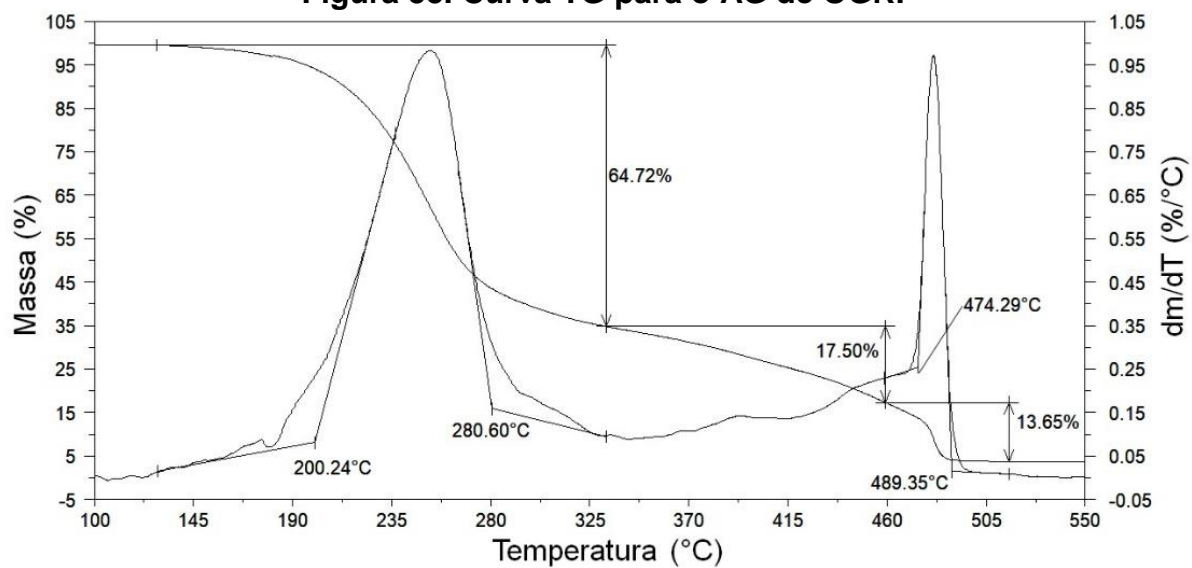
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54. Curva TG para o OF rotaevaporado.



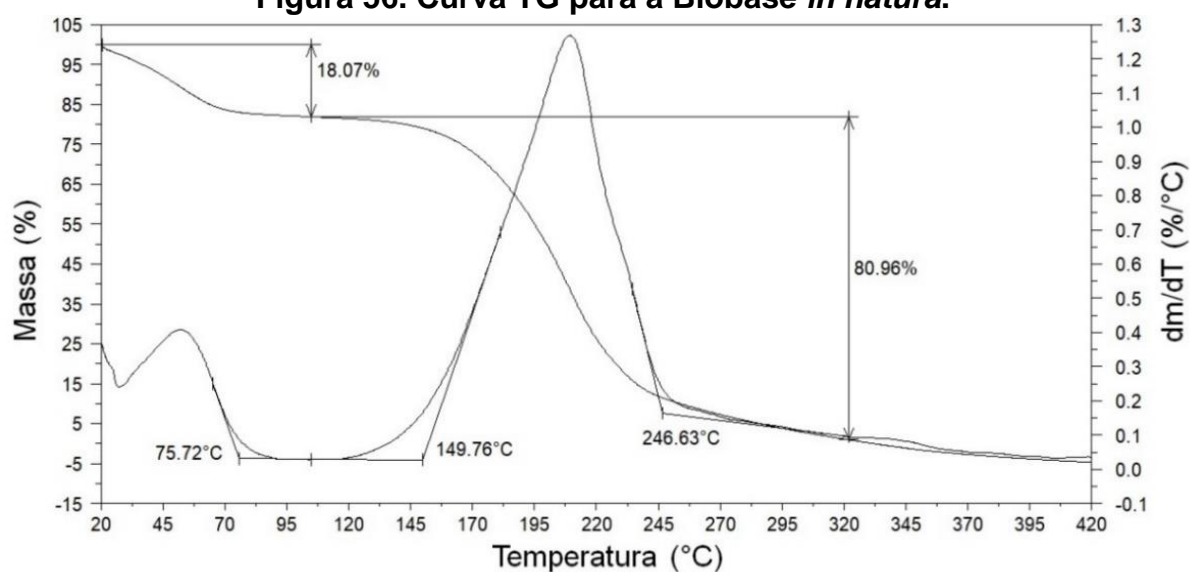
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55. Curva TG para o AG de OGR.



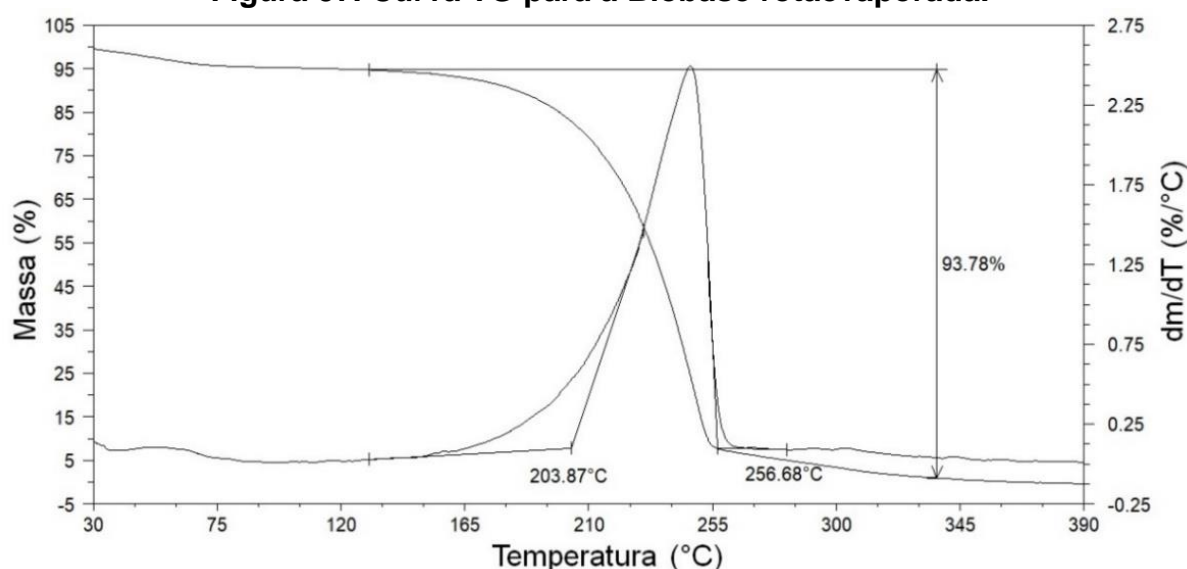
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56. Curva TG para a Biobase *in natura*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57. Curva TG para a Biobase rotaevaporada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

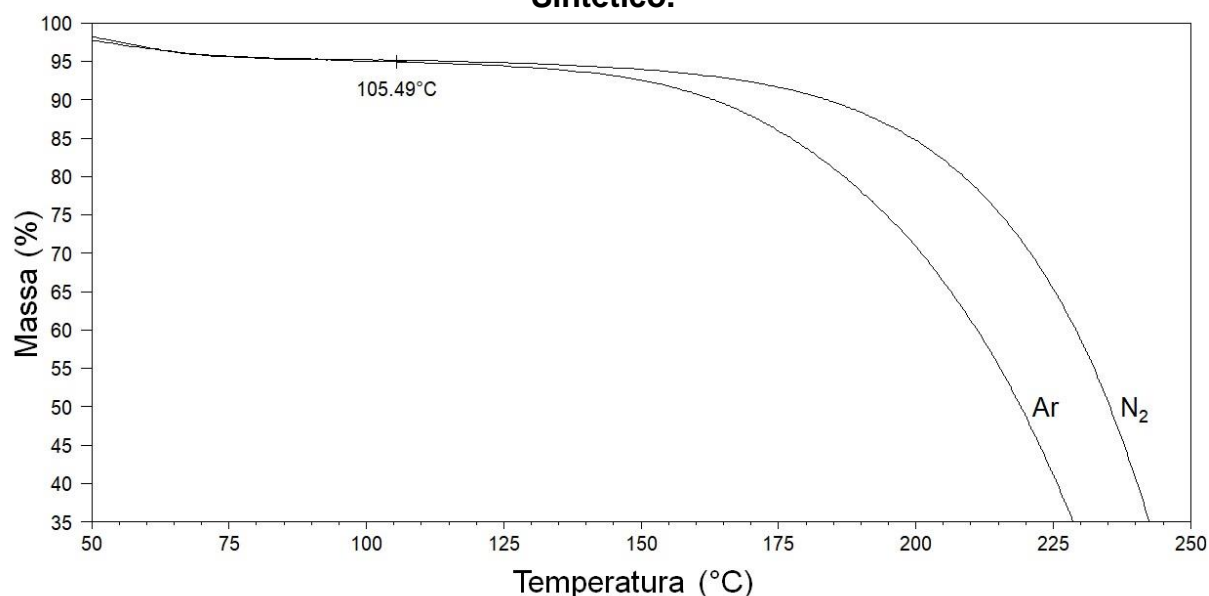
As amostras de óleo fúsel não apresentaram diferença significativa no perfil térmico pré e pós purificação por evaporação rotativa; por esse motivo, apenas uma curva TG foi apresentada para essas duas amostras (Figura 54). A diferença entre as curvas TG das biobases *in natura* e rotaevaporada (Figuras 56 e 58) indica, através do desaparecimento do primeiro evento de volatilização, que ocorreu diminuição significativa da quantidade de óleo fúsel presente na biobase devido ao processo de rotaevaporação. Também é possível observar que, em relação ao segundo evento de

volatilização, ocorreu um aumento de 54 °C para o início da volatilização. Ou seja, a purificação por evaporação rotativa removeu os ésteres mais voláteis, proporcionando a melhora do comportamento térmico da amostra.

4.10 Temperatura de ignição

A Figura 58 é a sobreposição das curvas TG obtidas para a Biobase rotavaporada em atmosfera de N₂ e ar sintético, a qual foi utilizada na determinação da temperatura de ignição. A temperatura de ignição da Biobase purificada por rotaevaporação é de 105 °C. A baixa temperatura de ignição pode ser justificada pelo elevando teor de óleo fúsel na biobase.

Figura 58. Curvas TG da Biobase rotaevaporada em Atmosfera de N₂ e Ar Sintético.

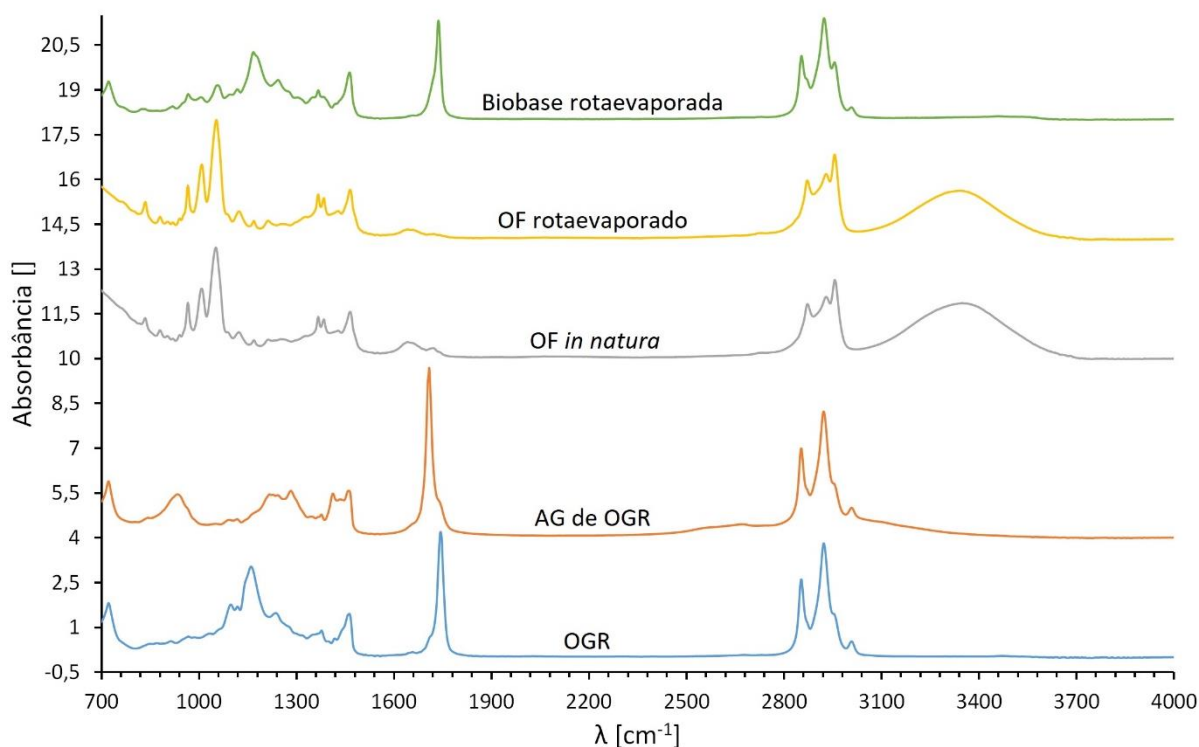


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.11 Análise por Infravermelho Médio

A Figura 59 contém os espectros obtidos na região do infravermelho médio para as matérias primas (OF e OGR), para o AG do OGR e para a Biobase rotaevaporada.

Figura 59. Espectros no infravermelho médio para as diferentes amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro do OGR apresenta uma banda em aproximadamente 1155 cm^{-1} referente à ligação C-O de ésteres. Essa banda desaparece no espectro do AG de OGR e volta a aparecer no espectro da Biobase, indicando que as reações de hidrólise do OGR e esterificação dos ácidos graxos ocorreram de maneira efetiva.

A banda bem definida e de maior intensidade em 1750 cm^{-1} é referente a ligação C=O de ésteres, e está presente tanto no espectro do OGR como na Biobase rotaevaporada. Essa mesma banda aparece deslocada para a posição 1710 cm^{-1} no espectro do AG de OGR, referente à ligação C=O de dímeros de ácidos carboxílicos.

As banda em 1465 cm^{-1} é devida à deformação angular $(\text{CH}_2)_n$ e aparece em todos os espectros. Nos espectros de OGR, AG e Biobase, a banda em 727 cm^{-1} indica que $n > 3$.

As bandas presentes na região entre 2850 e 2960 são referentes às ligações C-H alifáticas para carbonos primários e secundários, e estão presentes em todos os espectros. A banda de baixa intensidade localizada em 3014 cm^{-1} presente nos espectros de OGR, AG e Biobase é referente à ligação C-H de alcenos.

A banda larga de média intensidade em 943 cm^{-1} , presente apenas no espectro do AG de OGR, é devida à deformação angular O-H fora do plano da ligação C=O de

ácidos carboxílicos. Essa banda está ausente no espectro da Biobase indicando conversão satisfatória dos AG de OGR em ésteres.

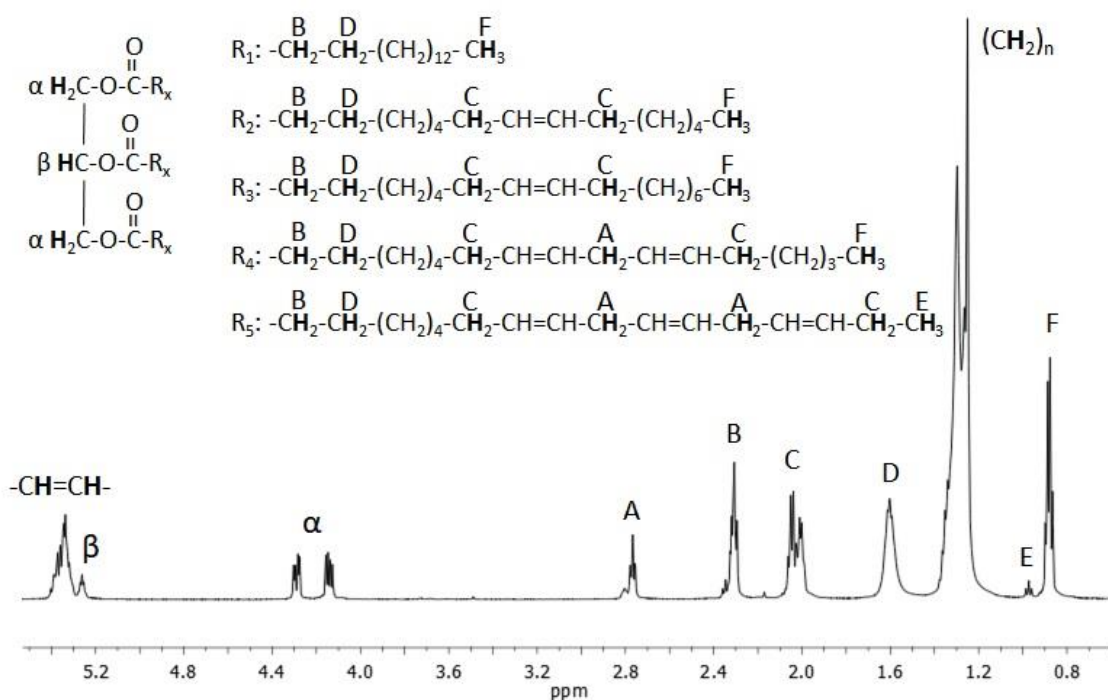
A banda bastante alargada presente nas amostras de óleo fúsel entre 3100 e 3700 cm^{-1} é referente ao estiramento axial O-H quando o átomo de hidrogênio faz ligação intermolecular. Por fim, a banda de intensidade média, presente no espectro das amostras de óleo fúsel, situada em 1056 cm^{-1} é referente a ligação C-O de álcoois primários. Essas bandas estão ausentes no espectro da biobase, o que confirma a remoção do excesso de OF por rotaevaporação.

A técnica de espectroscopia no infravermelho mostrou-se bastante interessante no monitoramento das etapas de reações, pois é um método rápido de análise, não destrutivo e que demanda pouca quantidade de amostra.

4.12 Análise de RMN

A Figura 60 é o espectro de RMN de hidrogênio obtido para a amostra de OGR com a proposta de interpretação para a mesma, sendo que as bandas com deslocamentos químicos em 5,26, 4,15 e 4,29 ppm são referentes aos hidrogênios beta e alfa do grupo glicerol. Em 5,36 ppm, encontra-se a banda de intensidade média referente aos hidrogênios ligados a carbonos sp^2 , ou seja, carbonos insaturados. As bandas com deslocamento químico em 0,88 e 0,97 ppm são referentes aos hidrogênios de metilas terminais, e os sinais localizados entre 1,18 a 1,40 ppm pertencem aos hidrogênios de CH_2 do meio da cadeia. Hidrogênios de CH_2 vizinhos de dois carbonos sp^2 apresentam deslocamento químico em 2,78 ppm, enquanto aqueles que são vizinhos de apenas um carbono sp^2 estão entre 1,91 e 2,12 ppm. Os hidrogênios do CH_2 ligados a carbonila do glicerol apresentam deslocamento químico em 2,33 ppm, e os prótons do CH_2 vizinho estão em 1,6 ppm.

Figura 60. Espectro de RMN de H¹ do OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 26 traz o intervalo de integração em ppm e o valor da área de cada banda presente no espectro RMN H¹ do OGR. A área de cada hidrogênio foi determinada através da Equação 18. Essa informação é bastante importante, pois com ela pode-se calcular o número de hidrogênios olefínicos utilizando a Equação 19, e então, estimar o índice de iodo da amostra de OGR (Equação 20).

Tabela 26. Dados de integração do espectro de RMN de OGR.

Banda	Intervalo de integração [ppm]	Área []
Olefina	5,29 a 5,43	229150,91
Alifático	1,18 a 1,40	1873973,72
Alfa	4,09 a 4,36	126264,05
Beta	5,23 a 5,28	31883,88
A	2,70 a 2,87	87322,07
B	2,24 a 2,42	206710,17
C	1,91 a 2,12	314424,36
D	1,52 a 1,68	323707,61
E	0,94 a 1,00	17484,44
F	0,86 a 0,91	269351,26

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\text{Área de H1} = \frac{\text{Área de E} + \text{Área de F}}{9} \quad (18)$$

$$HO = \frac{\text{Área de "-CH=CH-"} }{\text{Área de 1 H}} \quad (19)$$

$$II = \frac{126,9 \cdot HO}{MM_{MPG}} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

HO é o número de hidrogênios olefínicos;

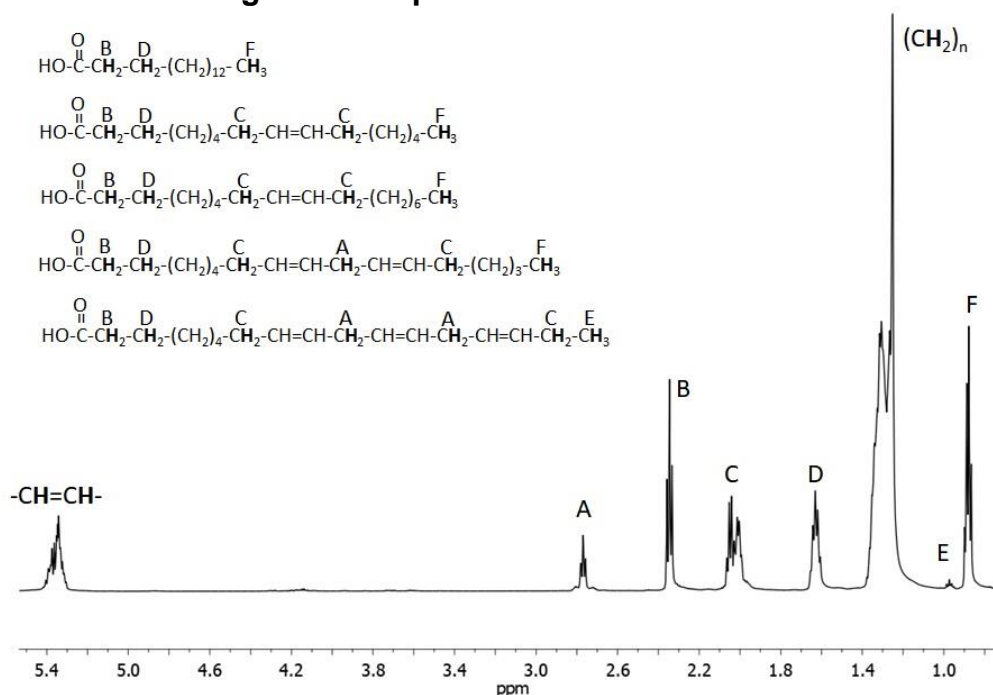
II é o índice de iodo [g de iodo/100 g de amostra];

MM_{MPG} é a massa molar da matéria prima graxa [g/mol].

A determinação do índice de iodo é um parâmetro importante a ser determinado por relacionar-se com fatores de degradação e é diretamente proporcional ao grau de instauração das moléculas. O índice de iodo calculado para o OGR foi de 107,41 g de iodo/100 g de amostra.

A Figura 61 contém o espectro de RMN H¹ interpretado para a amostra de AG de OGR. Os espectros demonstrados nas Figuras 60 e 61 são similares, tendo como única diferença o desaparecimento das bandas relativas ao glicerol (α e β).

Figura 61. Espectro de RMN H¹ do AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 27 traz o intervalo de integração em ppm e o valor da área de cada banda presente no espectro de RMN H¹ dos AG de OGR. A área de cada hidrogênio foi determinada através da Equação 18 e o índice de iodo calculado para o AG de OGR foi de 96,03 g de iodo/100 g de amostra.

Com auxílio das análises de RMN H¹ para essas amostras e da estimativa do índice de iodo, foi possível constatar uma redução do grau de instauração das moléculas de OGR em relação às de seus ácidos graxos.

Tabela 27. Dados de integração do espectro de RMN H¹ do AG de OGR.

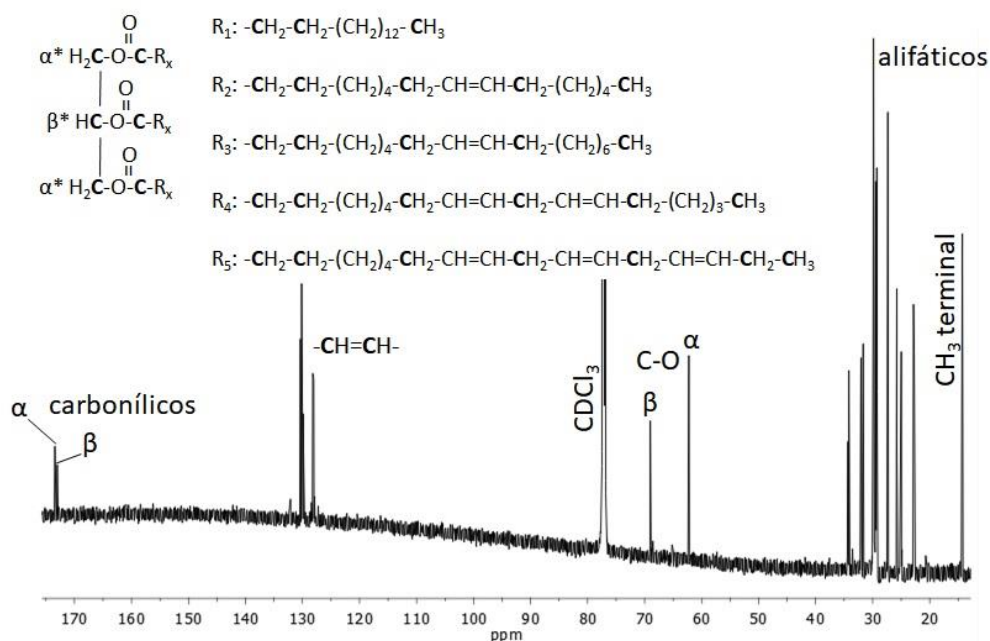
Banda	Intervalo de integração [ppm]	Área []
Olefina	5,29 a 5,42	194612,94
Alifático	1,20 a 1,39	1756753,07
A	2,70 a 2,82	74632,43
B	2,31 a 2,38	188125,89
C	1,94 a 2,09	282421,4
D	1,59 a 1,67	197778,79
E	0,94 a 1,00	14334,57
F	0,82 a 0,93	270853,84

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi possível a interpretação dos espectros de RMN H¹ para o óleo fúsel e a biobase, pois a complexidade de suas composições geram um grande número de sinais no espectro. Esses sinais se sobrepõem impossibilitando identificar qual o seu respectivo átomo de hidrogênio. Os espectros de RMN H¹ para essas amostras estão no APÊNDICE A.

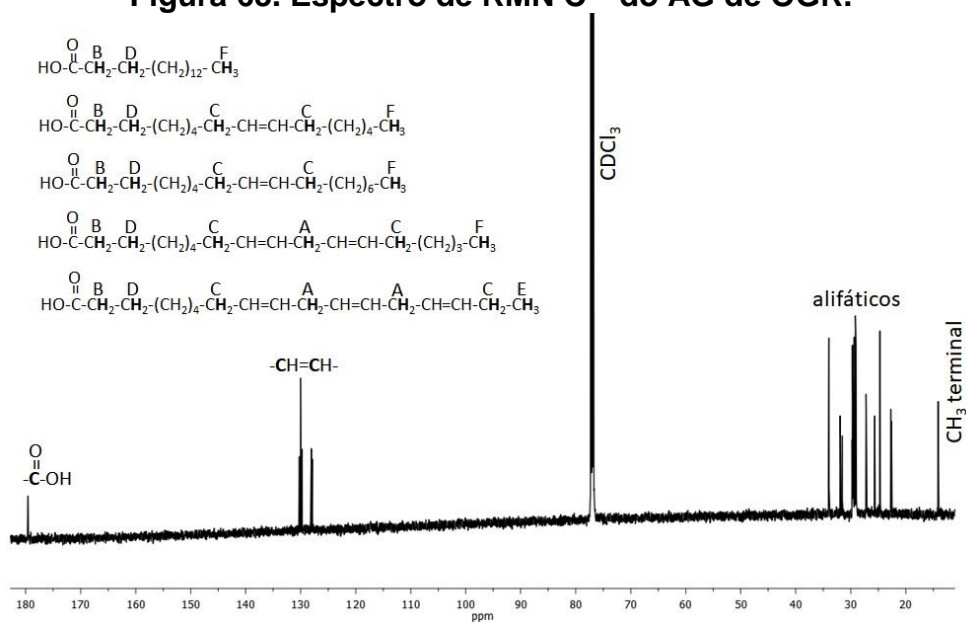
As Figuras 62 e 63 são referentes aos espectros de RMN C¹³ para as amostras de OGR e AG de OGR, respectivamente. Os espectros reportados nessas Figuras (62 e 63) são similares, com a diferença que ocorreu o desaparecimento das bandas referentes ao glicerol (α e β) e o aparecimento da banda da carboxila no espectro de RMN C¹³ do AG.

Figura 62. Espectro de RMN C¹³ do OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

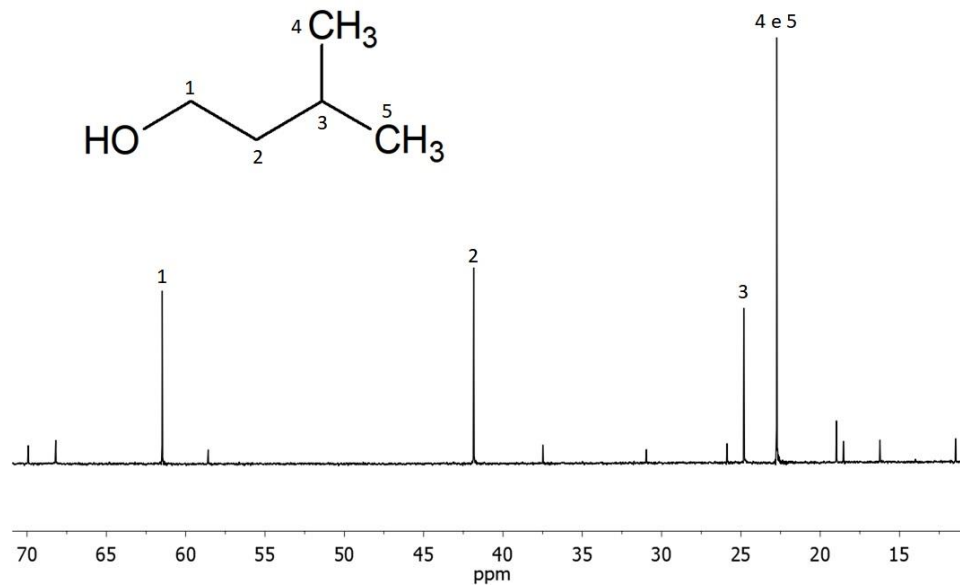
Figura 63. Espectro de RMN C¹³ do AG de OGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

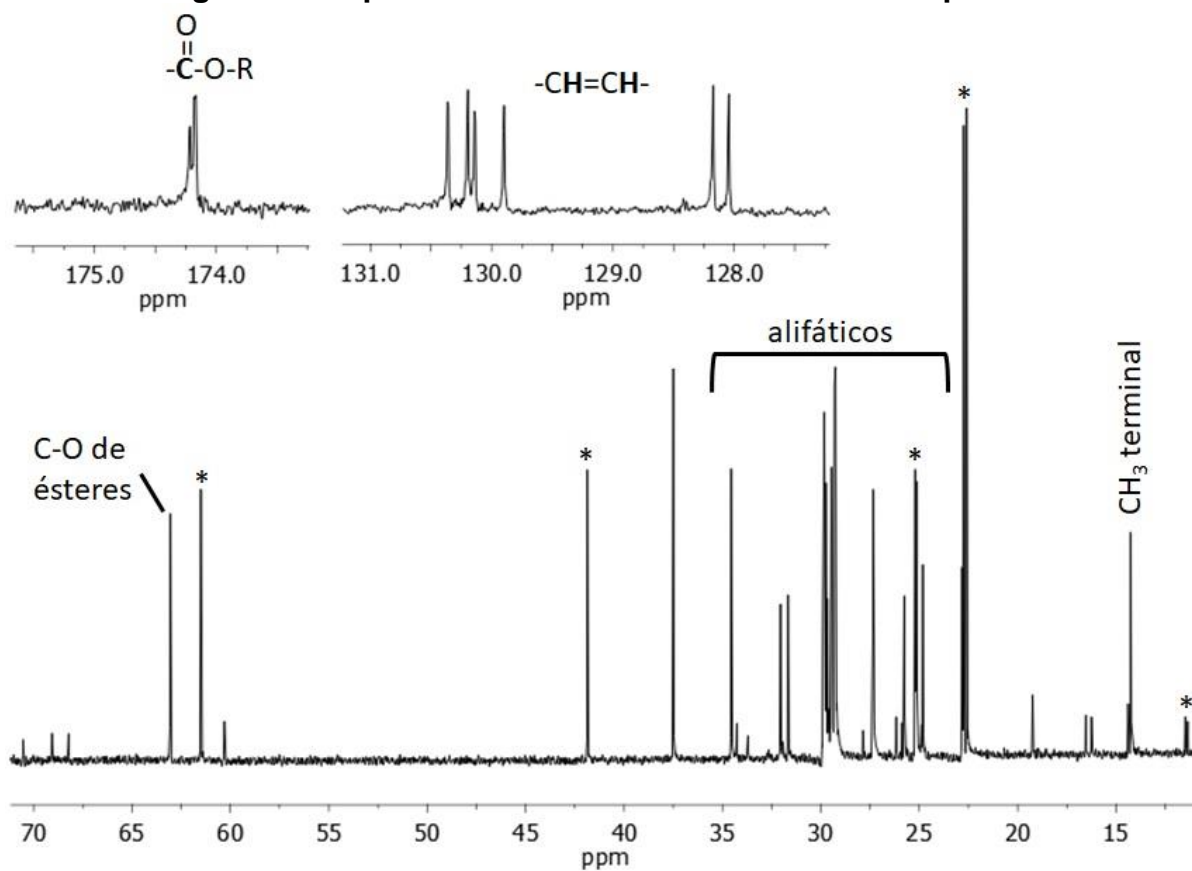
Devido à maior relação da concentração de cada componente da amostra com a intensidade de sinal para o RMN C¹³, foi possível a interpretação dos espectros de RMN C¹³ para as amostras de óleo fusel e biobase rotaevaporados que estão representados nas Figuras 64 e 65, respectivamente.

Figura 64. Espectro de RMN C^{13} do óleo fúsel rotaevaporado ($\delta_1=61,48$; $\delta_2=41,84$; $\delta_3=24,81$; δ_4 e $\delta_5=22,74$ ppm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65. Espectro de RMN C^{13} da biobase rotaevaporada.



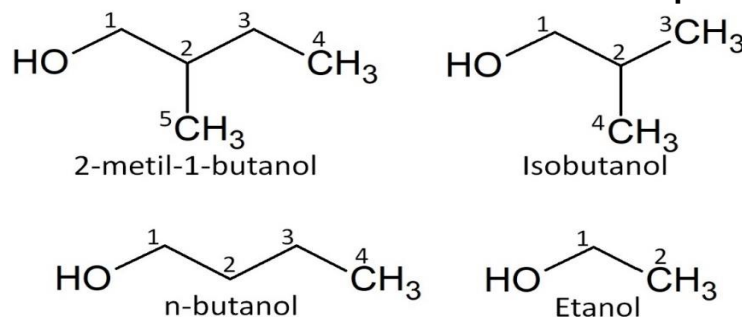
Fonte: Elaborado pelo autor.

* Sinais referentes ao óleo fúsel presente na amostra.

Como o álcool isoamílico é o componente majoritário do óleo fúsel, a intensidade de sinal para esse componente se destaca em relação aos outros. Os sinais com deslocamento químico em 61,81; 42,51 e 25,72 ppm (todos identificados com asterisco na Figura 65) indicam a presença de óleo fúsel na biobase, demonstrando que o processo de rotaevaporação não foi eficiente nesta remoção.

Os sinais de baixa intensidade são referentes aos álcoois de menor concentração. Na Figura 66 estão ilustradas as estruturas moleculares desses álcoois. A Tabela 28 mostra o átomo de carbono equivalente a cada sinal e o álcool o qual pertence. A concentração de butanol é desprezível em relação aos demais álcoois.

Figura 66. Estrutura molecular dos álcoois minoritários presentes no OF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 28. Sinais de baixa intensidade do RMN C^{13} do OF.

δ (ppm)	Carbono	Composto
11,47	4	2-metil-1-butanol
16,23	5	2-metil-1-butanol
18,54	2	Etanol
18,98	3 e 4	Isobutanol
25,87	3	2-metil-1-butanol
30,96	2	Isobutanol
37,49	2	2-metil-1-butanol
58,59	1	Etanol
68,19	1	2-metil-1-butanol
69,92	1	Isobutanol

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.13 Parâmetros físico-químicos

Todos os parâmetros físico-químicos foram analisados na biobase rotaevaporada e em um óleo básico mineral com faixa de viscosidade similar como referência.

4.13.1 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática, massa específica e índice de viscosidade

A Tabela 29 contém os resultados obtidos de viscosidade e densidade a 40 e 100 °C para as matérias-primas (OGR e óleo fúsel), e para o produto sintetizado na batelada antes e depois da purificação por evaporação rotativa. A viscosidade é o parâmetro mais importante a ser avaliado em um óleo básico para lubrificantes pois é ela quem irá determinar as possíveis aplicações na indústria e no mercado em geral. A obtenção da viscosidade cinemática nessas duas temperaturas é indispensável para o cálculo do índice de viscosidade, também apresentado na Tabela 29.

Tabela 29. Viscosidades dinâmica e cinemática, massa específica a 40 e 100 °C, e IV.

Temperatura	Ensaio	Amostras				
		OGR	Óleo Fúsel	Biobase <i>in natura</i>	Biobase rotaevap.	IPT 77
40 °C	Viscosidade Dinâmica (mPa·s)	32,94 ± 0,03	2,1676 ± 0,0008	5,156 ± 0,001	5,236 ± 0,001	4,904 ± 0,013
	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	36,28 ± 0,03	2,6466 ± 0,0008	6,049 ± 0,001	6,136 ± 0,001	5,952 ± 0,016
	Massa Específica (g/cm ³)	0,9080 ± 0,0001	0,8190 ± 0,0001	0,8523 ± 0,0001	0,8533 ± 0,0001	0,8239 ± 0,0001
100 °C	Viscosidade Dinâmica (mPa·s)	7,03 ± 0,02	-	1,692 ± 0,004	1,743 ± 0,01	1,498 ± 0,004
	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	8,10 ± 0,02	-	2,088 ± 0,004	2,151 ± 0,001	1,911 ± 0,005
	Massa Específica (g/cm ³)	0,8683 ± 0,0002	-	0,8105 ± 0,0002	0,8104 ± 0,0001	0,7839 ± 0,0001
-	Índice de Viscosidade	207	-	166	182	n/c

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como o índice de viscosidade não pode ser calculado para fluidos com viscosidade cinemática inferior a 2 mm²/s a 100 °C, o mesmo não foi reportado para o material de referência IPT 77. Porém, com o objetivo de se obter um valor comparativo do índice de viscosidade, esse parâmetro foi calculado para o fluido IPT 77 utilizando o valor de viscosidade cinemática a 100 °C arredondado para 2 mm²/s. O resultado obtido foi igual a 133. Sendo assim, pode-se verificar que a biobase

apresentou índice de viscosidade cerca de 1,4 vezes maior em relação ao óleo básico mineral, ou seja, se a biobase sintetizada sofre menor variação da viscosidade em função da temperatura comparada ao padrão de base mineral.

4.13.2 Estabilidade Oxidativa

A Tabela 30 reporta os resultados obtidos para o ensaio de estabilidade oxidativa das amostras de OGR, AG, da biobase 2, da biobase 3 e do óleo básico mineral de referência.

Tabela 30. Estabilidade Oxidativa.

Amostra	E.O. (h)
OGR	0,03 ± 0,06
AG_OGR	0,03 ± 0,06
Biobase <i>in natura</i>	2,1 ± 0,1
Biobase rotaevaporada	2,3 ± 0,2
IPT 77	39,7 ± 0,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

O elevado teor de ácido linoleico na composição do OGR confere a ele e seus derivados um prejuízo na estabilidade oxidativa. Devido ao elevado número de insaturações presentes nessa substância. Já o óleo de referência, de origem mineral, apresenta ótima estabilidade oxidativa.

A baixa estabilidade oxidativa da biobase acarreta sua degradação em curto período de tempo e, conseqüentemente, alteração de suas propriedades físico-químicas.

4.13.3 Lubricidade

O valor de lubricidade foi analisado apenas na biobase 3 e no material de referência de base mineral (IPT 77). A Tabela 31 contém os resultados do ensaio de lubricidade. Os resultados deste ensaio mostraram que a biobase sintetizada apresenta maior potencial de proteção ao desgaste em comparação com o óleo básico de origem mineral de viscosidade similar.

Tabela 31. Resultados da Análise de Lubricidade.

Amostra	Desgaste no eixo X (um)	Desgaste no eixo Y (um)	Cicatriz de desgaste (um)	Coefficiente de fricção
Biobase 3	258,2 ± 0,1	171 ± 9	213 ± 4	0,105 ± 0,006
IPT 77	508 ± 0,1	478 ± 19	493 ± 10	0,54 ± 0,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

O coeficiente de fricção é diretamente proporcional ao atrito; sendo assim, quanto menor o valor dessa variável, menor será o atrito entre as superfícies em contato e, conseqüentemente, menor será o desgaste dessas superfícies.

4.13.4 Ponto de fluidez, ponto de névoa e ponto de fulgor

Os resultados dos parâmetros avaliados nessa seção estão apresentados na Tabela 32. A biobase apresentou ótimos resultados para os pontos de fluidez e névoa, superando até o óleo básico mineral. Isso mostra que o processo de esterificação com óleo fúsel promove melhora no comportamento de fluidez da matéria-prima. O ponto de fulgor da biobase apresentou resultado inferior ao esperado, devido ao elevado teor de OF presente na amostra, 17,5%(m/m), mesmo após o processo de rotaevaporação.

Tabela 32. Pontos de fluidez e névoa.

Amostra	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Biobase rotaevaporada	-10	-8	56
IPT 77	-8	-7	116 ± 1

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.13.5 Teor de Água

Os valores obtidos por Karl Fisher para o teor de água para as matérias-primas, AG de OGR e biobases 2 e 3, estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33. Teor de umidade.

Amostra	Umidade (ppm)	Umidade (%)
OGR	930,6	0,09 ± 0,02
AG de OGR	4864,2	0,49 ± 0,02
OF in natura	132781,3	13,3 ± 0,1
OF rotaevaporado	63447,2	6,3 ± 0,01
Biobase in natura	860,5	0,086 ± 0,003
Biobase rotaevaporada	548,4	0,055 ± 0,001

Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de rotaevaporação do óleo fusel in natura promoveu redução na umidade dessa matéria-prima em quase 50%. Essa diminuição na umidade beneficia a reação de esterificação, uma vez que a água desloca o equilíbrio químico da reação no sentido oposto à formação dos produtos.

O baixo teor de umidade da biobase 2 demonstra que o éster produzido é hidrofóbico, uma vez que o excesso de catalisador foi lavado com água destilada e nenhum procedimento de secagem foi realizado. O processo de rotaevaporação da biobase foi capaz de remover 63,7% da umidade existente, reduzindo o teor de umidade de 860,5 para 548,4 ppm.

4.13.6 Teor de AGL e índice de acidez

A Tabela 34 contém os valores obtidos nas análises de teor de ácidos graxos livres e índice de acidez para a matéria-prima OGR, o produto de hidrólise (AG) e as biobases antes e depois do processo de rotaevaporação. A matéria-prima óleo fúsel não possui acidez.

Tabela 34. Teor de AGL e índice de acidez.

Amostra	%AGL (% m/m)	Índice de acidez (mg KOH/g)
OGR	3,03 ± 0,06	6,19 ± 0,08
AG de OGR	93,4 ± 0,6	190,9 ± 0,8
Biobase <i>in natura</i>	4,9 ± 0,1	10,2 ± 0,2
Biobase rotaevaporada	5,2 ± 0,2	10,8 ± 0,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

A elevada acidez do AG já era esperada e desejada, pois é indicativo de elevada conversão a partir da reação de hidrólise. Apesar do %AGL obtido para a biobase ser um indicativo satisfatório de conversão para a reação de esterificação (aproximadamente 95%), sua acidez apresenta um valor elevado para sua aplicação como óleo básico para lubrificantes. A presença de ácidos graxos livres diminui a estabilidade oxidativa e potencializa o poder de corrosão do produto.

O processo de rotaevaporação não resultou em uma mudança significativa na acidez do produto final.

4.13.7 Corrosividade ao cobre

A Figura 67 mostra o resultado obtido na avaliação da corrosividade ao cobre para a amostra de biobase 3 e o material de referência IPT 77.

Figura 67. Conjunto de padrões de corrosão à lâmina de cobre da ASTM D130 e laminas ensaiadas.



Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar da elevada acidez da biobase, a mesma apresentou baixa corrosividade ao cobre. A lâmina de cobre apresentou mancha leve de grau 1a para a biobase 3, e 1b para o óleo básico de origem mineral. O experimento evidenciou que a biobase apresentou menor corrosividade em comparação ao óleo mineral.

5 CONCLUSÕES

O objetivo principal do trabalho, que foi o de sintetizar um óleo básico para lubrificantes a partir de OGR e óleo fúsel, foi alcançado, obtendo-se elevada taxa de conversão dos reagentes em produto. O óleo básico para lubrificantes sintetizado nesse trabalho apresenta potencial aplicação na formulação de lubrificantes de uso geral, lubrificantes para caixa de engrenagens, fluidos de transmissão e fluidos de corte. O elevado índice de viscosidade somado a excelente lubricidade, baixa afinidade a água, baixa corrosividade e baixo ponto de fluidez são prospectam boa performance para os lubrificantes acabados.

6 POSSÍVEIS TRABALHOS FUTUROS

O elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) presente na biobase é principal responsável pela baixa estabilidade oxidativa desse produto, assim como a elevada concentração de óleo fúsel (OF) na mistura é responsável pela baixa TI e ponto de fulgor. Meios de remoção desses AGL e do OF em excesso devem ser estudados e aplicados. A DM se mostrou uma alternativa promissora e novas condições de temperatura e pressão devem ser testadas.

A avaliação da solubilidade de diversos tipos de aditivos e a formulação de lubrificantes acabados é fundamental para realização de testes de aplicação, seja em uso geral, caixas de engrenagem, como fluido de transmissão ou corte.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS.

Boletim de Lubrificantes - Ano 3 / nº 23,. Jan. 2019a, 30 p. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/lubrificantes/n23/janeiro_2019.pdf> Acesso em 20 mar 2019a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS.

Produção de Etanol. Arquivo disponível para download em:

<<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 20 mar 2019b.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS.

RESOLUÇÃO ANP Nº 669, DE 17.2.2017 - DOU 20.2.2017 - REP. DOU DE 9.3.2017 - RETIFICADA DOU 23.3.2017: Estabelece as especificações dos óleos básicos e suas regras de comercialização. Disponível em:

<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/fevereiro&item=rnp-669--2017>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

AGUIEIRAS, E. C. G.; OLIVEIRA, E. D. C.; CASTRO, A. M.; LANGONE, M. A.P.; FREIRE, D. M. G. **Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process**: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*, v. 135, p. 315-321, Nov. 2014.

ALCARDE, A. R. **Árvore do conhecimento cana-de-açúcar**. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html>. Acesso em: 19 abr 2018.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Ca5a-40**: free fatty acids. Champaign, 2012. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2270**: Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C. West Conshohocken, 2016. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4017-02:** Standard Test Method for Water in Paints and Paint Materials by Karl Fischer Method. West Conshohocken, 2015. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6079:** Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR). West Conshohocken, 2011. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304:** standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6749-02:** Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Air Pressure Method). West Conshohocken, 2018. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7042:** Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity) West Conshohocken, 2011. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7683:** Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Small Test Jar Method). West Conshohocken, 2018. 5 p.

ANTON PAAR. **SVM 3000 Viscosímetro Stabinger.** 2011. Disponível em: <<http://www.laboaragon.com/docs/marcas/anton-paar/Viscosimetro%20SVM%203000%20Stabinger.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14359:** Produtos de petróleo e biodiesel – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre. Rio de Janeiro, 2013. 20 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15764:** biodiesel: determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2015. 13 p.

BÄR, F.; HOPF, H.; KNORR, M.; KRAHL, J. **Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants.** Fuel, v. 232, p. 108-113, May. 2018.

BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. **Biolubricants: Science and Technology.** Mesina: 1st Ed. Woodhead Publishing Limited, 2013. 920 p.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory.** Burlington: Academic Press, 2010. 365 p.

BIODIESELBR. **Gerdau lança programa de reciclagem de óleo de cozinha.** Diário do Comércio, 22 de março de 2018. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/ogr/gerdau-lanca-programa-de-reciclagem-de-oleo-de-cozinha-220318.htm>>. Acesso em: 27 mar. 2018.

BIRESAW, G.; BANTCHEV, G. B.; MURRAY, R. E. **Investigation of Biobased and Petroleum Base Oils in the Entire Spectrum of Lubrication Regimes.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 94, p. 1197-1208, Feb. 2017.

CARRETEIRO, R P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e lubrificação industrial.** Rio de Janeiro: Ed. Interciencia, 2006. 504p.

CÉSAR, A. S.; WERDERITS, D. E.; SARAIVA, G. L. O.; GUABIROBA, R. C. S. **The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 72, p. 246–253, Jan. 2017.

CHAN, C. H.; TANG, S. W.; MOHD, N. K.; et al. **Tribological behavior of biolubricant base stocks and aditives.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 93, p. 145-157, May. 2018.

CHIANG, K. Y.; CHIEN, K. L.; LU, C. H. **Characterization and comparison of biomass produced from various sources: suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy.** Applied Energy, v. 100, p. 164-171, Dec. 2012.

CHOWDHURY, A.; MITRA, D.; BISWAS, D. **Biolubricant synthesis from waste cooking oil via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification.**

Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 88, p. 139–144, Dec. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA N° 362, De 23 De Junho De 2005:** Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. Diário Oficial da União p. 128–130, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA N° 430 De 13 De Maio De 2011:** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes Diário Oficial da União, p. 9, 2011.

DA SILVA, J. A. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica.** 2012. 188 f. Tese (Doutorado em Eng. Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14103:** Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Berlin, 2015. 15 p

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14112:** Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Berlin, 2016. 22 p.

DIAS, A. L. B.; CUNHA, G. N.; SANTOS, P.; MEIRELES, M. A. A.; MARTÍNEZ, J. **Fusel oil:** Water adsorption and enzymatic synthesis of acetate esters in supercritical CO₂. The Journal of Supercritical Fluids, v. 142, p. 22–31, May. 2018.

DISCONZI, G. S. **Coleta Seletiva Do Óleo Residual Doméstico :** Desafios E Perspectivas Para Um Aproveitamento Socioambiental. 2014.122f. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental) - Iniversidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014

DOS SANTOS, L. K. **Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação na Produção de Biodiesel a partir de Matérias-Primas de Baixa Qualidade.**

2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

DOS SANTOS, L.K.; HATANAKA, R. R.; OLIVEIRA J. E.; FLUMIGNAN, D. L.

Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. Renewable Energy, v. 114, p. 574–580, Jul. 2017.

FREGOLENTE, L. V. **Obtenção de monoglicérides de alta concentração**

através do processo de destilação molecular. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GALÚCIO, C. S.; BENITES, C. I.; RODRIGUES, R. A. F.; MACIEL, M. R. W.

Recuperação de sesquiterpenos do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular. Quimica Nova, v. 39, n. 7, p. 795-800, Jun. 2016.

HATANAKA, R. R. Desenvolvimento, **Validação, avaliação da incerteza de medição e análise de custos de método baseado em espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de parâmetros de qualidade de amostras de E85.** 2015.150 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

IGARTUA, A.; et al. **Biolubricants and triboreactive materials for automotive applications.** Tribology International, v. 42, p. 561-568, Nov. 2008.

INTERNATIONAL STANDART. **ISO 12966-1:2014:** Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters — Part 1: Guidelines on modern gas chromatography of fatty acid methyl esters. Switzerland. ISO. Dec. 2014.

INTERNATIONAL STANDART. **ISO 12966-4:2015:** Animal and vegetable fats and oils — gas chromatography of fatty acid methyl esters — Part 4: Determination by capillary gas chromatography. Switzerland. ISO. June 2015.

KARMAKAR, G.; GHOSH, P.; SHARMA, B. K. **Chemically Modifying Vegetable Oils to Prepare Green Lubricants**. *Lubricants*, v. 5, n. 4, a. 44, Nov. 2017.

KUHN, E. R.; VICKERS, A. K. **Separation and Quantitation of Fusel Oils by Capillary GC**. Davis: Agilent Technologies, Inc. Life Sciences and Chemical Analysis, 2003. 9 p.

LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Org). **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. 1072 p.

MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular**. 2006. 225 f. Tese (Doutorado em Eng. Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MATOS, P. R. R. **Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

MCNUTT, J.; QUAN, S. H. **Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 36, p. 1-12, Feb. 2016.

MENDES, S. S. **Estudo da dinâmica de lubrificação em um sistema mecânico mancal deslizante**. 2014. 97f. TCC (Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014

METROHM. **756/831 Coulometer**: Water determination down to trace levels. 2012. 4 p.

METROHM. **870 KF Titrino plus**: Manual. 2015. 100 p.

METROHM. **873 Biodiesel Rancimat**: Manual. 2009. 192 p.

MOBARAKN H.M.; et al. **The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 33, p. 34-43, Jan. 2014.

NOVACANA. **Sobre o etanol**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/sobre-etanol/>>. Acesso em: 16 abr 2018.

PATIL A. G., KOOLWAL S.M., BUTALA H. D. **Fusel oil: Composition, removal and potential utilization. International**. Sugar Journal, v. 104, n. 1238, p. 51–58, Feb. 2002.

PCS INSTRUMENT. **HFRR: High Frequency Reciprocating Rig**. 2019. 4 p.

PÉREZ, E. R.; et al. **Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel**. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 10–12, Fev. 2001.

PETROTEST INSTRUMENTS. **Flash-Point with Closed Cup - Pensky-Martens Method - PMA 4(automatic)**. 2006. 6 p.

SIGMA-ALDRICH. **Pressure-Temperature Nomograph Interactive Tool**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>>. Acesso em: 7 fev 2019.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino**. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

ROCHA, L. L. L. **Estudo empírico da hidrólise de óleos vegetais**. Portal do Biodiesel, 2007. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congressos/2007/producao/35.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2014.

ROCHA, R. S. **Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV**. 2008. 190 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. **Synthesis of oleic acid based esters as potential basestock for biolubricant production.** Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, v. 35, p. 115-123, 2011.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR A. W. **Engineering Tribology.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. 832 p.

TANAKA SCIENTIFIC LIMITED. **Automatic Petroleum Tester MPC 102S.** Disponível em: <<https://www.tanaka-sci.com/en/products/pdf/mpc-102s.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2019.

THEMUDO, M. E. C. F. **Aplicação do método de karl fischer a materiais que só libertam água a temperaturas elevadas.** 1999, 85p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Porto, Porto, 1999.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo de viabilidade do emprego de lodo de esgoto e resíduos agrícolas para a geração de bioenergia.** 2016. 228 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

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

ANEXO A - Tabela com valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comentários
3.640 - 3.610	O-H (livre)	Banda fina, mais forte quando medida em solução diluída.
3.600 - 3.200	O-H (associado)	3.600 - 3.500: Banda fina resultante de ligações diméricas. 3.400 - 3.200: Banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.
3.200 - 2.500	O-H (quelato)	Ligação de hidrogênio intramolecular com C=O, NO ₂ : Banda larga, de intensidade normalmente fraca
3.500 - 3.070	N-H	a) NH ₂ livre em aminas primárias - aminas primárias alifáticas: ~ 3.500 - aminas aromáticas: ~ 3.400 b) NH ₂ livre em amidas: 3.500 - 3.400 c) NH ₂ associado em aminas primárias - aminas alifáticas e aromáticas: 3.400 - 3.100 d) NH ₂ associado em amidas: 3.350 - 3.100 e) NH livre em aminas secundárias: - aminas primárias alifáticas: 3.350 - 3.300 - aminas aromáticas: ~ 3.450 - pirróis, indóis: ~ 3.490 f) NH livre em amidas: 3.460 - 3.420 g) NH associado em aminas secundárias: 3.400 - 3.100 h) NH associado em amidas: 3.320 - 3.070
~ 3.300	C-H de alcinos	Confirmado pela presença de uma banda em 2.260 - 2.100 cm ⁻¹ (C≡C).
3.080 - 3.020	C-H de alcenos	
~ 3.030	C-H de aromáticos	Muitas vezes obscurecida.
2.960 - 2.850	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (prim. e sec.): 2.960 - 2.850 CH (carbono terc.): 2.890 - 2.880
2.820 e 2.720	C-H de aldeídos	
2.275 - 2.250	N=C=O	Banda de forte intensidade.
2.260 - 2.200	C≡N	a) Nitrilas conjugadas: 2.235 - 2.210 b) Nitrilas não conjugadas: 2.260 - 2.240

2.260 - 2.100	$C\equiv C$	Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
~ 2.260	$N\equiv N$	
2.175 - 2.140	$SC\equiv N$	
2.160 - 2.120	$N=N=N$	
~2.150	$C=C=O$	
2.140 - 1.990	$N=C=S$	Banda larga e intensa.
~ 1950	$C=C=C$	Duas bandas para alenos terminais
1.820 e 1.760	C=O de anidridos	Aparecem duas bandas, correspondentes aos dois grupos C=O
1.815 - 1.790	C=O de cloreto de acila	Conjugação desloca a banda cerca de 20 cm^{-1} para frequência mais baixa
1.760 e 1.710	C=O de ác. carboxílicos	O monômero apresenta banda de ~ 1.760 e o dímero, ~1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
1.750 - 1.740	C=O de ésteres	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo
1.740 - 1.720	C=O de aldeídos	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo
1.720 - 1.700	C=O de cetonas	Somente para cetonas acíclicas
1.700 - 1.630	C=O de amidas	a) Amidas não substituídas: - livres: ~ 1.690 - associadas: ~ 1.650 Efeito de conjugação ou efeitos indutivos causam aumento de cerca de 15 cm^{-1} da frequência, e em amidas cíclicas o aumento é cerca de 40 cm^{-1} b) Amidas N-substituídas: 1.700 - 1.630 c) Amidas N,N-substituídas: 1.670 - 1.630. Apresentam uma única banda
1.675 - 1.645	C=C	Intensidade usualmente de fraca a média. As bandas estão ausentes em alcenos simétricos. A presença de uma ou duas bandas adicionais de 1.650 - 1.600 ocorre em alcenos conjugados.
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o grupo fenil é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres. A banda de 1.450 geralmente é obscurecida e a banda de 1.500 é normalmente mais forte.

1.590 - 1.550	NH ₂	Banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano
1.560 e 1.350	NO ₂	Bandas fortes de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente. Ambas estão sujeitas a efeitos de conjugação. (a banda cai -30cm ⁻¹)
1.580 - 1495	N-H	Banda fraca de deformação angular, muitas vezes obscurecida pela banda de 1.560 de aromáticos. Esta banda também é usada para caracterizar aminas e amidas secundárias
1.470 - 1.430	CH ₂	Deformação angular de -(CH ₂) _n - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 cm ⁻¹
~ 1.420	CH ₂ adjacente a carbonila	Deformação angular
1.390 - 1.370	CH ₃	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal a banda aparecerá como um duplete
1.400 - 500	C-X (X = halogênio)	a) C-F: 1.400-1.000 b) C-Cl: 800-600 c) C-Br: 750-500 d) C-I: ~ 500
1.350 - 1.310 e 1.140 - 1.200	SO ₂	Bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente
1.420 e 1.300 - 1.200	C-O de ácidos carboxílicos	Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
1.300 - 1.050	C-O de ésteres	a) Ésteres saturados: 1.300 - 1.050 b) Ésteres insaturados e aromáticos: 2 bandas (1.300 - 1.250 e 1.200 - 1.050)
1.275 - 1.020	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070 - 1.150 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 - 1.275 e 1.020 - 1.075)
1.200 - 1.050	C-O de álcoois e fenóis	a) Álcool primário: ~ 1.050 b) Álcool secundário: ~ 1.100 a) Álcool terciário ~ 1.150 e) Fenóis: ~ 1.200
1.340 - 1250	C-N de aromáticos	
1.280 - 1.180	C-N de alifáticos	

1.060 - 1.040	S=O	Esta banda é deslocada de 10 a 20 cm^{-1} para frequência mais baixa por efeito de conjugação. Grupos metileno na posição alfa dão origem a uma banda em $\sim 1.415 \text{ cm}^{-1}$
990 e 910	RCH=CH ₂	Deformação angular fora do plano
970 - 960	-CH=CH-	
~ 920	O-H	Banda larga (deformação angular) de média intensidade devido à deformação angular fora do plano da C=O de ác. carboxílicos
895 - 885	R ₂ C=CH ₂	
840 - 790.	R ₂ C=CHR	C-H fora do plano
730 - 675	-CH=CH-	C-H fora do plano
770 - 730 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 5 H adjacentes (anéis monossustituídos)
770 - 735	Anel aromático	Deformação angular de 4 H adjacentes (anéis orto-sustituídos). Outros exemplos: piridina orto-sustituída, naftalenos não substituídos em um dos anéis.
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 3 H adjacentes (anéis meta-sustituídos e 1,2,3-trissustituídos). Outros exemplos: naftalenos monossustituídos na posição alfa
860 - 800	Anel aromático	2 H adjacentes (anéis para-sustituídos e 1,2,3,4-tetrassustituídos)
900 - 860	Anel aromático	H isolado: pode estar presente no benzeno meta-dissustituído, além de outros aromáticos. A banda é de intensidade fraca
790 - 730	Grupos etila e propila	Deformação angular tipo rotação. a) Etila: 790 - 720 b) Propila: 745 - 730
~ 720	-(CH ₂) _n -	Deformação angular de cadeia (para $n > 3$)

Disponível em:

<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4218701/mod_resource/content/1/TABELA%20DE%20VALORES%20DE%20ABSOR%C3%87%C3%83O%20NO%20INFRAVERMELHO.pdf> Acesso em 14/01/2019

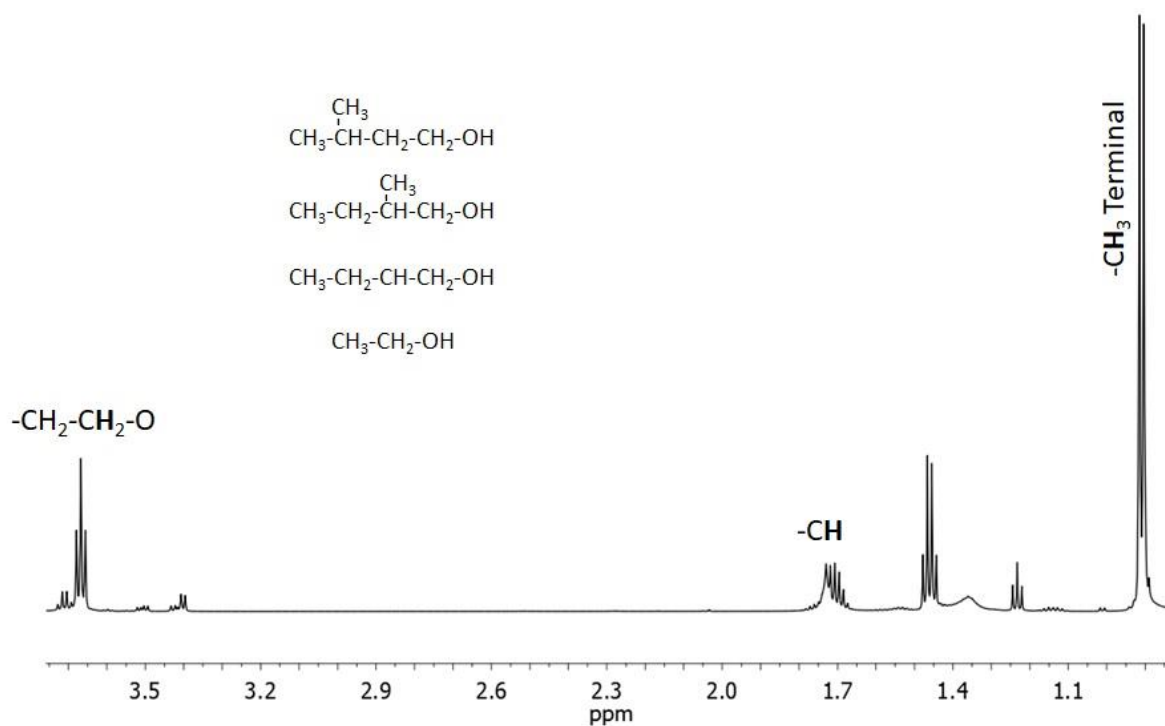
ANEXO B – Valores básicos de L e H para sistemas de viscosidade cinemática de 40 até 100 °C

Viscosidade cinemática à 100 °C (mm ² /s)	L		Viscosidade cinemática à 100 °C (mm ² /s)	L		Viscosidade cinemática à 100 °C (mm ² /s)	L	
	L	H		L	H		L	H
2,00	7,994	6,394	5,00	40,23	28,49	8,000	100,0	59,60
2,10	8,640	6,894	5,10	41,99	29,40	8,100	102,3	60,74
2,20	9,309	4,410	5,20	43,76	30,43	8,200	104,6	61,89
2,30	10,00	7,944	5,30	45,53	31,40	8,300	106,9	63,05
2,40	10,71	8,496	5,40	47,31	32,37	8,400	109,2	64,18
2,50	11,45	9,063	5,50	49,09	33,34	8,500	111,5	65,32
2,60	12,21	9,647	5,60	50,87	34,32	8,600	113,9	66,48
2,70	13,00	10,25	5,70	54,64	35,29	8,700	116,2	67,64
2,80	13,80	10,87	5,80	54,42	36,26	8,800	118,5	68,79
2,90	14,63	11,50	5,90	56,20	37,23	8,900	120,9	69,94
3,00	15,49	12,15	6,00	57,97	38,19	9,000	123,3	71,10
3,10	16,36	12,82	6,10	59,74	39,17	9,100	125,7	72,27
3,20	17,26	13,51	6,20	61,52	40,15	9,200	128,0	73,42
3,30	18,18	14,21	6,30	63,32	41,13	9,300	130,4	74,57
3,40	19,12	14,93	6,40	65,18	42,14	9,400	132,8	75,73
3,50	20,09	15,66	6,50	67,12	43,18	9,500	135,3	76,91
3,60	21,08	16,42	6,60	69,16	44,24	9,600	137,7	78,08
3,70	22,09	17,19	6,70	71,29	45,33	9,700	140,1	79,27
3,80	23,13	17,97	6,80	73,48	46,44	9,800	142,7	80,46
3,90	24,19	18,77	6,90	75,72	47,51	9,900	145,2	81,67
4,00	25,32	19,56	7,00	78,00	48,57	10,0	147,7	82,87
4,10	26,50	20,37	7,10	80,25	49,61			
4,20	27,75	21,21	7,20	82,39	50,69			
4,30	29,07	22,05	7,30	84,53	51,78			
4,40	30,48	22,92	7,40	86,66	52,88			
4,50	31,96	23,81	7,50	88,85	53,98			
4,60	33,52	24,71	7,60	91,04	55,09			
4,70	35,13	25,63	7,70	93,20	56,20			
4,80	36,79	26,57	7,80	95,43	57,31			
4,90	38,50	27,53	7,90	97,72	58,45			

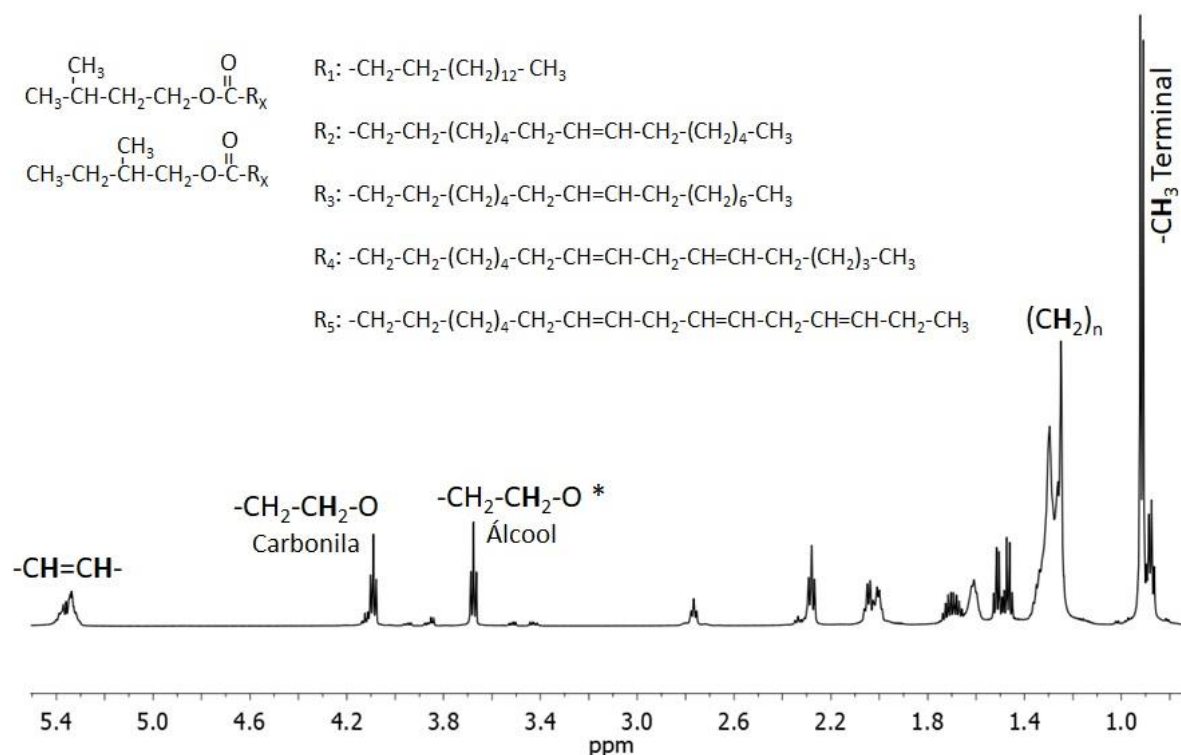
Fonte: ASTM D2270

APENDICE A – Espectros de RMN H¹ obtidos para as amostras de óleo fúsel e biobase rotaevaporados.

RMN H¹ Óleo Fúsel



RMN H¹ Biobase rotaevaporada



Fonte: Elaborado pelo autor.