

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 15/03/2021.

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**

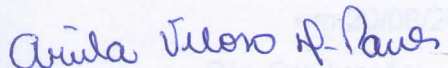
**ORIENTADOR: DANILO LUIZ FLUMIGNAN**

**COORIENTADOR: JOSE EDUARDO DE OLIVEIRA**

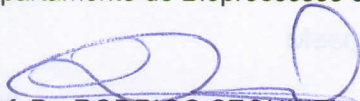
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



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



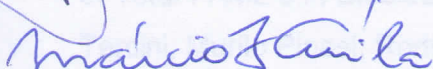
Profª. Drª. ARIELA VELOSO DE PAULA  
Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara



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, Weslei, 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  $mm^2/s$ , respectivamente, índice de viscosidade de 182, massa específica de 0,8533  $g/cm^3$ , ponto de fluidez de -10°C, leve corrosividade ao cobre (1a do padrão ASTM D130), cicatriz de desgaste de 203  $\mu m$  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) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 mm<sup>2</sup>/s, viscosity index of 182, mass mean of 0.8533 g/cm<sup>3</sup>, 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) $\alpha$ -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 <sub>2</sub> e Ar Sintético.	105
Figura 59 - Espectros no infravermelho médio para as diferentes amostras.	106
Figura 60 - Espectro de RMN de H <sup>1</sup> do OGR.	108
Figura 61 - Espectro de RMN H <sup>1</sup> do AG.	109
Figura 62 - Espectro de RMN C <sup>13</sup> do OGR.	111
Figura 63 - Espectro de RMN C <sup>13</sup> do AG de OGR.	111
Figura 64 - Espectro de RMN C <sup>13</sup> do óleo fúsel rotaevaporado ( $\delta_1=61,48$ ; $\delta_2=41,84$ ; $\delta_3=24,81$ ; $\delta_4$ e $\delta_5=22,74$ ppm).	112
Figura 65 - Espectro de RMN C <sup>13</sup> 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 <sub>2</sub> .	102
Tabela 26 -	Dados de integração do espectro de RMN de H <sup>1</sup> do OGR.	108

Tabela 27 -	Dados de integração do espectro de RMN deH <sup>1</sup> do AG de OGR.	110
Tabela 28 -	Sinais de baixa intensidade do RMN C <sup>13</sup> 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 reciprocação 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).

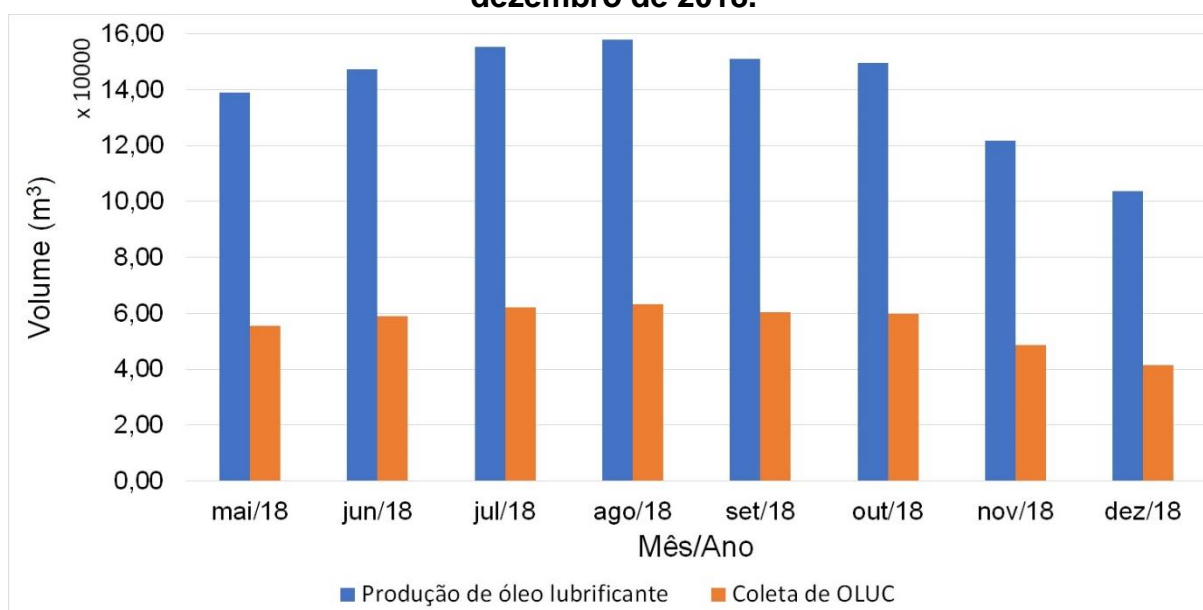
A lubrificação vem sendo utilizada pela humanidade desde os tempos mais remotos. No Egito foi encontrada, no túmulo de Rá-em-Ka (2600-1700 a.C.), a mais antiga manifestação de lubrificação da qual se há notícia: trata-se de um tipo de trenó transportando um monumento de pedra e um homem que despeja um 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

## 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.

## 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](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](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 CO<sub>2</sub>. 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](http://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.