

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Maria Flávia Rodrigues Starling

**DESENVOLVIMENTO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DOS  
ÓLEOS DE PINHÃO-MANSO, MACAÚBA E MAMONA**

Belo Horizonte

2016

UFMG / ICEx / DQ. 1137<sup>a</sup>

D. 627<sup>a</sup>

**MARIA FLÁVIA RODRIGUES STARLING**

**DESENVOLVIMENTO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DOS  
ÓLEOS DE PINHÃO-MANSO, MACAÚBA E MAMONA**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto de  
Ciências Exatas da Universidade Federal  
de Minas Gerais como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em  
Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE

2016

S795d Starling, Maria Flávia Rodrigues  
2016 Desenvolvimento de biolubrificantes a partir dos  
D óleos de pinhão-manso, macaúba e mamona [manuscrito] /  
Maria Flávia Rodrigues Starling. 2016.  
[xv], 130 f. : il.

Orientadora: Camila Nunes Costa Corgozinho.  
Coorientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Óleos lubrificantes -  
Teses 3. Pinhão-manso - Teses 4. Planejamento  
experimental - Teses 5. Compostos de zinco - Teses 6.  
Biodiesel - Teses I. Corgozinho, Camila Nunes Costa,  
Orientadora II. Pasa, Vânia Márcia Duarte,  
Coorientadora III. Título.

CDU 043



**"Desenvolvimento de Biolubrificantes a partir dos Óleos de Pinhão-mansô,  
Macaúba e Mamona"**

**Maria Flávia Rodrigues Starling**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho - Orientadora  
UFMG

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Coorientadora  
UFMG

Profa. Leticia Malta Costa  
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 2016.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha mãe Wilma Rodrigues Starling, ao meu pai Paulo Starling Cavalcanti, ao meu irmão Rafael Alexandre Rodrigues Starling e à minha avó Maria José de Souza, principais incentivadores para o meu crescimento pessoal e profissional.

E também ao meu futuro marido, Jhemison Patrick Araujo Pereira, pela dedicação e apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

A meu bom Deus, que em sua infinita graça me possibilitou a realização deste trabalho.

A Prof. Dr<sup>a</sup>. Camila Nunes Costa Corgozinho, pela orientação, paciência, educação e ensinamentos que levarei por toda a minha vida.

A Prof. Dr<sup>a</sup>. Vânia Márcia Duarte Pasa, por ter sido uma co-orientadora sempre atenta e disposta a ajudar.

Aos membros da banca avaliadora pela disponibilidade de participação e avaliação, além das contribuições pessoais acerca deste trabalho.

Aos meus primeiros amigos de laboratório, que muito me ajudaram nas análises desta pesquisa, Jhon Jairo Melchor Moncada e Nilva Pereira Lopes.

Aos todos os funcionários e colegas do LEC/UFMG pelo companheirismo, paciência e cooperação nas análises. Vocês foram fundamentais para que esse trabalho acontecesse.

À equipe do PRH-46, pela oportunidade de aprendizagem e aperfeiçoamento através das palestras e cursos fornecidos, buscando o crescimento pessoal e profissional de seus alunos.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP -, da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - e do Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT - por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e a todos os professores das disciplinas do departamento, que contribuíram para o enriquecimento desta jornada científica.

E a todos os familiares, colegas e amigos que me incentivaram para que eu permanecesse forte e confiante nesta caminhada.

Em tudo dai graças, porque esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco.

(1 Tessalonicenses 5)

## RESUMO

Com o desenvolvimento industrial acelerado do Brasil nos últimos anos, houve um crescimento pela demanda de óleos lubrificantes. Paralelamente, questões ambientais estão se tornando cada vez mais importantes como questão pública. No que se refere aos lubrificantes fósseis, os principais danos são provenientes dos resíduos lançados no meio ambiente, principalmente na água e no solo. Por outro lado, o aumento da consciência ambiental é a força motriz para o desenvolvimento de novas tecnologias. Sendo assim, a utilização de biolubrificantes tem se tornado uma alternativa ambientalmente correta. Um biolubrificante é um lubrificante biodegradável que tem a capacidade comprovada de ser decomposto em um intervalo de até 1 ano, por meio de processos biológicos naturais em terra carbonácea, água ou dióxido de carbono. Biolubrificantes à base de óleos vegetais apresentam propriedades físico-químicas importantes, oferecendo vantagens técnicas em relação aos lubrificantes à base de petróleo. Neste trabalho, investigou-se o potencial do óleo de pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) e de suas misturas com o óleo de mamona e de macaúba (amêndoa e polpa) através do planejamento de mistura do tipo centroid-simplex para misturas de quatro componentes. Foram estudados os produtos de transesterificação com metanol e etanol, bem como a influência da adição de nanoestruturas de óxido de zinco com grafite e nanofitas de zinco em rota de biocarbono de piche vegetal, como base para produção de biolubrificantes. Como resultados, o planejamento de misturas mostrou que os efeitos de interação das misturas ternárias podem ser sinérgicos ou antagônicos para as ranhuras e o índice de viscosidade, possibilitando otimizar a formulação do produto com características mais favoráveis. A combinação dos óleos de mamona e polpa de macaúba mostrou-se bastante favorável em termos de lubricidade. Com relação ao índice de viscosidade, o óleo de pinhão-mansão puro apresentou o melhor resultado, sendo que este foi ainda melhor após as modificações químicas resultantes da reação de transesterificação. De forma geral os dados foram bastante satisfatórios, indicando que o óleo de pinhão-mansão e suas misturas com os óleos de mamona e de macaúba são promissores para utilização como base lubrificante biodegradável.

**Palavras-chave:** óleos lubrificantes, pinhão-mansão, planejamento experimental, compostos de zinco, biodiesel.



## ABSTRACT

### Development of biolubricants from Jatropha, Castor and Macaúba oils

With the crescent industrial development of Brazil in last years, there has been a growing demand for lubricant oils. At the same time, environmental issues are becoming increasingly important as a public issue. With regard to fossil lubricants, the main damage is released from the wastes into the environment. Water and soil are contaminated directly by lost lubrication system and the atmospheric air is affected by volatile lubricants. On the other hand, increased environmental awareness is the driving force for the development of new technologies. Thus, the use of biolubricants has become an environmentally friendly alternative. A biolubricant is a biodegradable lubricant which has the demonstrated ability to be decomposed in a range of up to 1 year, by natural biological processes carbonaceous earth, water or carbon dioxide. Vegetable oil-based biolubricants have important physico-chemical properties, offering technical advantages in relation to typical oil-based oil. In this work, we investigated the jatropha oil potential (*Jatropha curcas*) and its mixtures with castor oil and macaúba (almond and pulp) through the centroid-simplex type mixture of planning for four-component mixture. Also they were studied transesterification product with methanol and ethanol, as well as the influence of the addition of nanostructures zinc oxide and graphite with nanoribbons zinc biocarbon pitch as a basis for the production of biolubricants. As a result, the mixture design showed that the interaction effects of ternary mixtures can be synergistic or antagonistic to the grooves and the viscosity index, allowing to optimize the formulation of the product with more favorable characteristics. The combination of castor oil and macaúba pulp proved to be very favorable in terms of lubricity. Regarding the viscosity index oil pure jatropha showed the best result, and this was even better after the chemical change resulting from the transesterification reaction. For additions of nanostructures, oils exhibited random behavior with regard to lubricity and further studies are needed. Overall the data were satisfactory, indicating that the *Jatropha* oil and its mixtures with oils of castor and macaúba represent a promising possibility to use as a biodegradable lubricant base.

**Key-words:** lubricants oils, *Jatropha curcas*, experimental design, zinc compounds, biodiesel

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura de um triacilglicerídeo (Fonte: ref. 13).....	7
Figura 2-Planta e sementes do fruto pinhão-manso ( <i>Jatropha curcas</i> ). ....	10
Figura 3- Frutos da macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ).....	11
Figura 4- Planta e sementes da mamona ( <i>Ricinus communis L.</i> ) e molécula do triacilglicerídeo do ácido ricinoleico. ....	12
Figura 5- Espaço experimental para misturas de quatro componentes a) planejamento em rede simplex e b) planejamento centroid-simplex [38]......	16
Figura 6- Etapas realizadas para o desenvolvimento dos biolubrificantes.....	20
Figura 7- Titulador potenciométrico automático utilizado para determinação do índice de acidez dos óleos vegetais.....	23
Figura 8- Equipamento utilizado para determinação do teor de água pelo método Karl Fischer, segundo ASTM D 6304. ....	27
Figura 9- a) Equipamento utilizado na determinação da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat e b) Esquema simplificado do funcionamento do Rancimat (50). ....	28
Figura 10- Banho de aquecimento e viscosímetro Cannon Fenske utilizados para a determinação da viscosidade cinemática. ....	29
Figura 11- Detalhe dos meniscos inicial e final do viscosímetro Cannon Fenske.....	29
Figura 12- Densímetro automático utilizado para determinação da massa específica segundo a norma ASTM D4052 [45]. ....	30
Figura 13- a) Equipamento para lubricidade HFRR da PCS Instruments e b) Microscópio Meiji para leitura dos resultados segundo ASTM D6079. ....	31
Figura 14- Ensaio HFRR a) diagrama esquemático e b)representação do desgaste do corpo de prova e orientação para efetuar as leituras no microscópio [47]......	32
Figura 15- Esferas utilizadas no ensaio de lubricidade. a) Lisa ampliada 200 vezes, b) lisa ampliada 100 vezes, c) após ensaio de lubricidade ampliada 200 vezes, d) após ensaio ampliada 100 vezes. ....	33
Figura 16- Espectrofotômetro de infravermelho com acessório de reflectância total atenuada.....	34
Figura 17- Etapas da produção de biodiesel via catálise básica homogênea [45]......	36
Figura 18- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). ....	37
Figura 19- Cromatógrafo a gás da Shimadzu utilizado para determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos [45]. ....	38
Figura 20- Calorímetro Exploratório Diferencial modelo Q20. ....	43

Figura 21- Índices de acidez dos óleos vegetais e seus respectivos desvios padrões. ....	47
Figura 22- Índices de saponificação dos óleos vegetais e seus respectivos desvios padrões. ....	49
Figura 23- Mecanismo geral da reação de hidrólise de lipídeos em catálise ácida [52]. ....	50
Figura 24- Mecanismo de reação de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) via catálise ácida [58]. ....	51
Figura 25- Teor de água dos óleos OPIM, OMA, OAM14 E OPM12. ....	55
Figura 26- Massas específicas dos óleos vegetais puros. ....	59
Figura 27- Curvas termogravimétricas (TG) para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM. ....	60
Figura 28- Curvas DTG para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM. ....	60
Figura 29- Curvas DTA- termogravimétricas diferenciais- para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM. ....	61
Figura 30- Espectros na região do Infravermelho médio dos óleos vegetais OAM14, OMA, OPIM e OPM12. ....	63
Figura 31- Placas de cromatografia em camada delgada (CCD) após o termino das reações de transesterificação em a) rota metílica e b) rota etílica. ....	65
Figura 32- Separação das fases de biodiesel do óleo de pinhão-manso e de glicerina em a) rota metílica e b) rota etílica. ....	66
Figura 33- Análise por HPLC-DAD do óleo vegetal puro e seus respectivos produtos de transesterificação. a) óleo de pinhão-manso puro, b) biodiesel metílico e c) biodiesel etílico. ....	67
Figura 34- Representação esquemática da obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação do Zn estruturado [39]. ....	69
Figura 35- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as nanofios de zinco em rota de co-pirólise de biocarbono de piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C.min <sup>-1</sup> e (c-d) 10 °C.min <sup>-1</sup> [39]. ....	70
Figura 36- Difratoograma das amostras de zinco puro, óxido de zinco puro, nanofita de Zn com biocarbono de piche e nanofita de ZnO com grafite. ....	72
Figura 37- Misturas de óleos vegetais de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12) com composição 5 a 15. ....	73
Figura 38- Superfície de resposta para a variável dependente ranhura (µm) para as misturas dos óleos OPIM, OMA e OAM14. ....	77
Figura 39- Superfície de resposta para a variável dependente ranhura (µm) para as misturas dos óleos, b) OPIM, OPM12 E OMA. ....	78
Figura 40- Superfície de resposta para a variável dependente ranhura (µm) para as misturas dos óleos OPIM, OAM14 E OPM12. ....	78
Figura 41- Superfície de resposta para a variável dependente ranhura (µm) para as misturas dos óleos OMA, OAM14 e OPM12. ....	79

Figura 42- Superfície de resposta para a variável dependente Índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OMA e OAM14.....	79
Figura 43- Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OPM12 E OMA. ....	80
Figura 44- Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OAM14 E OPM12. ....	80
Figura 45- Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OMA, OAM14 e OPM12.....	81
Figura 46- Diagrama de Pareto para a) ranhura e b) índice de viscosidade.....	82
Figura 47- Representação da previsão da variável de resposta para a) ranhura e b) índice de viscosidade. ....	83
Figura 48- Valores observados x previstos para a) ranhura e b) índice de viscosidade. ....	84
Figura 49- Valores observados x residuais para a) ranhura e b) índice de viscosidade. ....	85
Figura 50- Diagrama de Pareto da função desejabilidade para otimização simultânea das variáveis de resposta ranhura ( $\mu\text{m}$ ) e índice de viscosidade. ....	88
Figura 51- Superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de pinhão-manso (OPIM), óleo de mamona (OMA) e óleo de amêndoa de macaúba (OAM14). ....	89
Figura 52- Superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de pinhão-manso (OPIM), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12). ....	89
Figura 53- Modelo de superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de polpa de macaúba (OPM12), mamona (OMA) e amêndoa de macaúba (OAM14).....	90
Figura 54- Modelo de superfície de resposta para a mistura ternária dos óleos de pinhão-manso (OPIM), polpa de macaúba (OPM12) e mamona (OMA). ....	90
Figura 55- Valores preditos versus valores observados para a desejabilidade global.....	91
Figura 56- Resíduos brutos versus valores observados para a desejabilidade global.....	92
Figura 57- Curvas de DSC para os óleos brutos de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12). ....	104
Figura 58- Índices de acidez para os demais óleos citados do item 4.2.1. ....	123
Figura 59- Índice de saponificação para os demais óleos vegetais citados no item 4.2.3.....	123
Figura 60- Massa específica dos óleos vegetais citados no item 4.2.7. ....	124
Figura 61- Gráficos gerados a partir da análise das nanoestruturas de ZnO com grafite, nanofitas de Zn com biocarbono de piche, ZnO puro e Zn puro pelo programa Match!. ....	129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Benefícios do uso de óleos vegetais como base para lubrificantes .....	7
Tabela 2- Número de experimentos a serem realizados de acordo com os modelos propostos .....	17
Tabela 3- Programação da eluição por gradiente utilizada para a análise dos produtos das reações de transesterificação do óleo de pinhão manso.....	37
Tabela 4- Composições das misturas dos óleos vegetais para o delineamento experimental do tipo centroid-simplex .....	41
Tabela 5- Comparação dos índices de saponificação dos óleos vegetais com os resultados da literatura e resultado do cálculo da massa molar pelo índice de saponificação e perfil graxo .....	50
Tabela 6- Perfil em ácidos graxos das amostras puras dos óleos vegetais.....	52
Tabela 7- Viscosidade cinemática e índices de viscosidade dos óleos vegetais e biodieseis metílicos e etílicos de pinhão-manso.....	56
Tabela 8- Período de indução, em horas, dos óleos vegetais puros .....	58
Tabela 9- Composição das amostras de nanofitas de zinco e de materiais de referência obtidas por difração de raios X .....	72
Tabela 10- Tabela da Análise de Variância (Anova) dos dados de ranhura e lubricidade .....	74
Tabela 11- Resultados para os coeficientes dos óleos puros e seus efeitos de interação, erros padrões e limite de confiança correspondentes ao planejamento de misturas para a variável de resposta ranhura .....	75
Tabela 12- Resultados para os coeficientes dos óleos puros e seus efeitos de interação, erros padrões e limite de confiança correspondentes ao planejamento de misturas para a variável de resposta índice de viscosidade .....	76
Tabela 13- Resultados da função desejabilidade global para o planejamento de mistura dos óleos de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OAM14).....	87
Tabela 14- Lubricidades dos óleos vegetais de pinhão-manso e de mamona puros e de seus respectivos biolubrificantes propostos .....	94
Tabela 15- Lubricidades dos óleos vegetais de amêndoa e polpa de macaúba puros e de seus respectivos biolubrificantes propostos .....	95
Tabela 16- Coeficientes de fricção dos óleos vegetais, biodieseis e suas respectivas adições .....	98
Tabela 17- Coeficientes de fricção dos óleos vegetais da amêndoa e polpa da macaúba esuas respectivas adições.....	99
Tabela 18- Porcentagem de filme lubrificante formado pelas amostras de óleos vegetais de pinhão manso e de mamona, biodieseis e suas respectivas adições de nanoestruturas .....	100

Tabela 19- Porcentagem de filme lubrificante formado pelas amostras de óleos vegetais da macaúba e suas respectivas adições de nanoestruturas .....	101
Tabela 20- Índices de viscosidade para os biodieseis metílicos e etílicos do óleo de pinhão-manso .....	103
Tabela 21- Teor de metais (mg/Kg) para as amostras dos óleos vegetais .....	106
Tabela 22- Caracterizações das amostras de óleos vegetais .....	107
Tabela 23- Códigos das amostras utilizadas neste trabalho .....	121
Tabela 24- Resultados para a viscosidade e índice de viscosidades para os óleos vegetais citados no item 4.2.6 .....	122
Tabela 25- Perfil graxo dos óleos vegetais citados no item 4.2.2 .....	124
Tabela 26- Valores da lubricidade, coeficiente de fricção e porcentagem de filme para os óleos citados em 4.2.8.....	125
Tabela 27- Valores para a estabilidade oxidativa das amostras citadas no item 4.2.5 .....	126
Tabela 28- Índice de viscosidade para as misturas 5 a 15 .....	126
Tabela 29- Resultados do DSC para as misturas quaternárias.....	130

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo

AGL – ácidos graxos livres

ASTM - American Society for Testing and Materials

CCD – cromatografia em camada delgada

CG-FID – cromatografia gasosa com detector de ionização em chama

CG-MS – cromatografia gasosa com espectrômetro de massas

cSt - centistoke

DAD - detector de arranjo de diodo

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTA – análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

FT-IV - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HFRR – High Frequency Reciprotating Rig

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência

IA - Índice de acidez

IS - Índice de saponificação

IV – Índice de viscosidade

MM<sub>média</sub> – massa molar média

PAO's- polialfaolefinas

ppm – partes por milhão

RPM - rotações por minuto

SCD – simplex centroid design

SLD- simplex lattice design

SR – superfície de resposta

TG – termogravimetria

TGA - análise termogravimétrica

UV/visível – ultravioleta no espectro visível

WSD - wear scar diameter



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1	UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO BASE PARA BIOLUBRIFICANTES.....	6
2.2	PINHÃO-MANSO .....	9
2.3	MACAÚBA .....	10
2.4	MAMONA.....	11
2.5	NANOESTRUTURAS EM LUBRIFICANTES .....	12
2.6	PLANEJAMENTO DE MISTURAS.....	14
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	19
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>20</b>
4.1	AMOSTRAS E REAGENTES.....	21
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS .....	22
4.2.1	Índice de acidez .....	23
4.2.2	Perfil de ácidos graxos .....	24
4.2.3	Índice de Saponificação .....	26
4.2.4	Teor de água.....	27
4.2.5	Estabilidade à oxidação .....	27
4.2.6	Viscosidade cinemática e índice de viscosidade.....	28
4.2.7	Massa específica .....	30
4.2.8	Lubricidade.....	31
4.2.9	Análises Térmicas.....	33
4.2.10	Espectroscopia no Infravermelho Médio .....	33
4.3	BIOLUBRIFICANTES DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS .....	34
4.3.1	Reação de transesterificação do óleo de pinhão-manso .....	35

4.3.2	Técnicas para caracterização dos produtos da reação de transesterificação .....	36
4.4	BIOLUBRIFICANTES COM ADITIVOS NANOESTRUTURADOS .....	39
4.4.1	Caracterização das nanofitas de zinco por Difração de Raios X.....	39
4.4.2	Preparo das misturas .....	40
4.5	MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOLUBRIFICANTES .....	40
4.5.1	Delineamento experimental de misturas quaternárias .....	41
4.6	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS BIOLUBRIFICANTES .....	42
4.6.1	Lubricidade.....	42
4.6.2	Índice de viscosidade .....	42
4.6.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	42
4.6.4	Outros ensaios de caracterização de biolubrificantes .....	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
5.1	AMOSTRAS .....	46
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS .....	46
5.2.1	Índice de acidez .....	46
5.2.2	Índice de saponificação.....	48
5.2.3	Perfil Graxo .....	50
5.2.4	Teor de água.....	54
5.2.5	Viscosidade cinemática e Índice de viscosidade.....	55
5.2.6	Estabilidade oxidativa .....	57
5.2.7	Massa específica .....	58
5.2.8	Análise termogravimétrica.....	59
5.2.9	Espectroscopia no Infravermelho Médio .....	63
5.3	BIOLUBRIFICANTES DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS .....	64
5.4	BIOLUBRIFICANTES COM ADITIVOS NANOESTRUTURADOS .....	68
5.5	MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOLUBRIFICANTES .....	73
5.5.1	Desejabilidade.....	86
5.6	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS BIOLUBRIFICANTES .....	93
5.6.1	Lubricidade.....	93
5.6.2	Índice de viscosidade .....	102
5.6.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	104

5.6.4	Outros ensaios de caracterização de biolubrificantes .....	105
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>112</b>
	<b>ANEXO A – ANEXOS E APÊNDICES 1</b> .....	<b>121</b>
	<b>ANEXO B – ANEXOS E APÊNDICES 2</b> .....	<b>128</b>
	<b>ANEXO C – ANEXOS E APÊNDICES 3</b> .....	<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento industrial acelerado do Brasil nos últimos anos, houve um crescimento de demanda por óleos lubrificantes. A produção de óleos básicos para lubrificantes a partir de derivados de petróleo não tem acompanhado a demanda, devido, principalmente, à falta de investimentos do setor, justificando o aumento de importações [1]. Para alguns tipos de aplicação, os óleos minerais não são capazes de resistir às exigências de *performance*, como por exemplo, os óleos de motores automotivos atuais, que têm exigências de longos períodos para a troca e de grande estabilidade oxidativa, sendo o uso de bases sintéticas para os novos motores requerida por todas as montadoras de veículos [2].

Em 2012, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhão de barris, após um aumento de 0,9% em 2011. As reservas da América Central e do Sul registraram uma alta de 0,5%, somando 328,4 bilhões de barris (19,7% do total mundial), impulsionadas por Brasil, Colômbia e Equador, cujas reservas cresceram 1,8%, 10,7% e 14,3 %, nesta ordem [3]. Destaca-se, porém, que embora haja aumento das reservas de petróleo no mundo, o consumo também é crescente, levando a uma possível exaustão do petróleo, se este não for parcialmente substituído por fontes renováveis. Além disto, há de se considerar os problemas ambientais gerados pelo uso massivo do petróleo, especialmente no que tange às mudanças climáticas, que podem ser mitigadas com o uso de fontes renováveis de insumos e de energia. O aumento da consciência ambiental é a força motriz para o desenvolvimento de novas tecnologias. Nos últimos anos, aspectos sobre a poluição e o meio ambiente tornaram-se cada vez mais importantes como uma questão pública. Com relação aos lubrificantes fósseis, as questões ambientais referem-se às emissões que contribuem para o aquecimento global, além da larga proporção de lubrificantes lançados no meio ambiente. A água e o solo são contaminados diretamente pelo sistema de lubrificação perdido e o ar atmosférico é afetado pelos compostos voláteis liberados dos lubrificantes [4].

Considerando-se este cenário, investimentos na intensificação da utilização de bases vegetais para produção dos óleos lubrificantes podem trazer muitos benefícios ao país, estimulando o agronegócio e a agricultura familiar. Isto é especialmente importante em relação ao desenvolvimento de tecnologias próprias e agregação de valor aos produtos típicos nacionais. No caso da cadeia de biodiesel, por exemplo, cujos custos precisam ser reduzidos, a matéria-prima tem um impacto significativo representando 80% do custo do produto acabado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A lubrificação é uma operação que consiste em introduzir uma substância apropriada entre superfícies sólidas que estejam em contato entre si e que executam movimento relativomútuo. Essa substância apropriada normalmente é um óleo ou uma graxa. Quando recobertos por um lubrificante, os pontos de atrito das superfícies sólidas fazem com que o atrito sólido seja substituído pelo atrito fluido. Com isso, reduz-se o desgaste e a fricção das peças [5], podendo inclusive, haver uma economia de 1 a 2% no consumo de combustível com o uso de um lubrificante adequado. Além disso, outros objetivos são alcançados com a lubrificação como: resistência à oxidação, minimização da formação de depósitos, impedimento da corrosão e do desgaste [4]. Normalmente, um óleo lubrificante típico é composto por 95% de um fluido de base e 5% de aditivos [2]. Nas últimas décadas, com a grande evolução de motores e máquinas industriais elevaram-se as exigências de desempenho do óleo lubrificante e critérios ambientais, de saúde e de segurança estão sendo levados em conta na formulação do óleo. Com isso, é cada vez maior o uso de produtos sintéticos, tais como polialfaolefinas e ésteres. Em função desses novos critérios para avaliação dos novos lubrificantes, tem crescido o interesse na utilização de óleos vegetais em lubrificação devido à sua biodegradabilidade e às vantagens ambientais em curto, médio e longo prazo [2].

Os lubrificantes têm uma série de aplicações, como em motores de combustão interna, engrenagens, compressores, turbinas, mancais, sistemas hidráulicos, entre outros. Atualmente eles são divididos em dois grandes grupos: lubrificantes automotivos e lubrificantes industriais. Dentre os industriais existem aqueles considerados especiais, tais como: graxas, lubrificantes sólidos, óleos de corte, óleos de processo, dentre outros [2].

A maioria dos lubrificantes é líquido e, para estes, existem três principais fluidos de base, sendo os óleos minerais que derivam do petróleo, os óleos vegetais e os lubrificantes sintéticos. Os primeiros lubrificantes a serem usados foram os óleos vegetais, entretanto, no início dos anos 1940, durante a Segunda Guerra

Mundial, o Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos buscava desenvolver um lubrificante que variasse menos a temperatura em seu uso nas máquinas militares e aéreas, produzindo os lubrificantes sintéticos [6]. Atualmente, estes produtos representam grande parte do mercado de óleos lubrificantes.

Dados históricos confirmam que há mais de mil anos a.C., o homem já utilizava processos de diminuição de atrito, entretanto não conheciam estes princípios como hoje o são, ou seja, pelo termo lubrificação. A mais antiga manifestação de lubrificação do qual se tem notícia foi achada no Egito, no túmulo de Ra-Em-Ka, 2600-1770 a.C.. Neste local é mostrado um tipo de trenó transportando um monumento de pedra e um homem que despeja um líquido para lubrificar os deslizadores do trenó. A graxa foi realmente encontrada no eixo de uma carruagem enterrada no túmulo de Yuua e Thuiu, datando de cerca de 1400 a.C.[7].

É difícil deixar de relacionar a ideia de lubrificação ao petróleo, isto porque substâncias derivadas do mesmo são mais frequentemente empregadas na formulação de óleos lubrificantes [8].

Lubrificantes são amplamente utilizados nos setores industriais e automobilísticos. Dentre estes, os lubrificantes derivados de óleo mineral (petróleo) são os mais comumente utilizados, embora não sejam biodegradáveis e sejam danosos à natureza [9]. Cerca de 50% dos lubrificantes vendidos no mundo são lançados ao meio ambiente por aplicações de perda total, volatilidade, derramamento ou acidentes graves [10]. Assim, o uso intensivo de lubrificantes à base de petróleo pode causar problemas ambientais como: contaminação de águas subterrâneas, poluição do ar, contaminação dos solos e contaminação dos alimentos. Os lubrificantes à base de óleo vegetal tornam-se, então, uma alternativa para substituição dos lubrificantes à base de petróleo, pois são biodegradáveis, não tóxicos e advindos de fontes renováveis.

Santos (2011) [11] realizou a transesterificação do óleo de soja refinado via rota metálica com uma razão molar óleo:metanol 1:6 e 0,7 %m/m de catalisador, seguido pela epoxidação com ácido peracético comercial 15 %m/v e soluções de

ácido peracético produzidos em laboratório. A caracterização foi feita por meio de análises físico-químicas e por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ . Após a transesterificação, verificou-se uma redução da viscosidade cinemática à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (de  $30,5 \pm 0,01\text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  para  $4,4 \pm 0,0\text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  o óleo vegetal refinado) e redução do índice de acidez (de  $0,7 \pm 0,1\text{ mgKOH.g}^{-1}$  para  $0,12\text{ mgKOH.g}^{-1}$ ), e, após a epoxidação, o resultado para a acidez foi de  $8,9\text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ . No trabalho de Salimon, Salih e Yousif (2012) [10], foram apresentadas estruturas de derivados de ácido oléico para serem utilizadas como base de biolubrificantes sintéticos, onde avaliaram o ponto de fluidez, a estabilidade oxidativa e a lubricidade por HFRR. Este trabalho realizou modificação química de derivados de ácido oleico em quatro passos: i) epoxidação do ácido oleico, ii) reação de abertura do anel, iii) oxidação da hidroxila do ácido carboxílico e, iv) acetilação da hidroxila nos produtos resultantes da abertura do anel. No geral, concluiu-se que ésteres sintéticos de óleos têm potencial na formulação de fluidos industriais para aplicações em diferentes temperaturas, pois as modificações químicas propostas melhoraram a estabilidade oxidativa e as propriedades a baixa temperatura, devido ao aumento da molécula na região intermediária do éster e também o aumento das ligações de hidrogênio, que influenciam também no aumento do ponto de fluidez.

O uso de óleos vegetais de amêndoa e polpa de macaúba e mamona como bases lubrificantes também foi estudado por Matos (2011) [2] onde foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas dos óleos: ponto de fluidez, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, índice de viscosidade, espuma, demulsibilidade, índice de acidez total, densidade, cor ASTM e absorbância no UV-vis. Por meio do método estatístico de análise por componentes principais (PCA), os resultados do óleo vegetal foram comparados com óleos minerais e sintéticos. Em seguida, foram realizadas análises de estabilidade oxidativa, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para os óleos com maior proximidade nos resultados estatísticos. Os óleos analisados foram de mamona, polpa e amêndoa de macaúba, babaçu bruto, palma, maracujá, indaiá e macadâmia. Encontrou-se uma ampla faixa de resultados, onde



evidencia-se a aplicação dos óleos vegetais em várias áreas de lubrificação, bem como a realização de possíveis misturas.

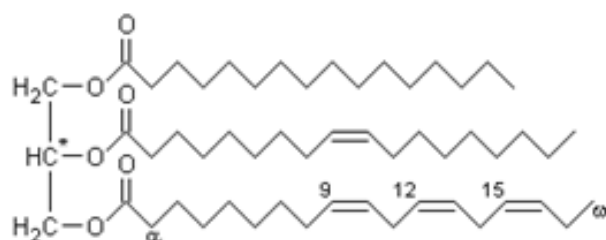
## **2.1 Utilização de óleos vegetais como base para biolubrificantes**

Um biolubrificante é um lubrificante biodegradável, sendo que uma substância biodegradável tem a capacidade comprovada de ser decomposta, em um intervalo de até um ano, por meio de processos biológicos naturais em terra carbonácea, água ou dióxido de carbono. Os biolubrificantes podem construtivamente substituir os óleos minerais nas mais diversas aplicações [12].

Biolubrificantes à base de óleos vegetais têm propriedades físico-químicas importantes, oferecendo vantagens técnicas em relação aos lubrificantes à base de petróleo típicos. Algumas destas vantagens são a alta lubricidade, o alto índice de viscosidade, o alto ponto de fulgor e a baixa perda por evaporação. Longas cadeias lineares, com predominância de ácidos graxos mono e poli-insaturados, apresentam bom desempenho lubrificante em baixas temperaturas. Por outro lado têm como desvantagem a baixa estabilidade oxidativa, que pode causar a polimerização do óleo, tornando-o mais viscoso [13]. A oxidação mais rápida dos óleos vegetais pode ser atribuída à presença de ácidos graxos insaturados. Hidrogênios bis-alílicos nos ácidos linoleico e linolênico são susceptíveis a ataques de radicais livres, formação de peróxido e produção de produtos de oxidação polares [14].

Óleos vegetais são formados principalmente por triglicerídeos (90 a 98%) e contêm em menor quantidade mono e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis, água e algumas impurezas. Os triglicerídeos são ésteres formados a partir de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol, como mostrado na Figura 1.

Os ácidos graxos formadores do triglicerídeo normalmente contêm número par de átomos de carbono, dispostos linearmente e podem apresentar ou não insaturações. As insaturações, quando presentes, estão localizadas de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico) na cadeia, a partir do carbono de número 9, separadas por um grupo  $-\text{CH}_2-$ . É importante observar que as três moléculas de ácidos graxos formadoras do triglicerídeo podem ser diferentes [15].



**Figura 1-** Representação da estrutura de um triacilglicerídeo (Fonte: ref. 13).

A estrutura dos triglicerídeos que compõem os óleos vegetais promovem qualidades desejáveis para a lubrificação [6], conforme apresentado na Tabela 1. Longas cadeias de ácidos graxos polares conferem filmes lubrificantes altamente resistentes que interagem fortemente com as superfícies metálicas, reduzindo o atrito e o desgaste [16].

**Tabela 1-** Benefícios do uso de óleos vegetais como base para lubrificantes

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Benefícios/efeitos</b>
Alta lubricidade	Redução de desgaste e atrito, economia de combustível
Baixa volatilidade	Diminuição das emissões de gases de escape
Alto índice de viscosidade	Usado para ampla faixa de temperatura
Ponto de ebulição elevado	Menor emissão de gases
Alta detergência	Eliminação do uso de aditivos detergentes

Continuação Tabela 1

Alto ponto de fulgor	Maior segurança quanto à liberação de vapor
Biodegradação	Redução toxicológica e perigos ambientais
Redução do ponto de névoa	Redução do entupimento de peças
Melhor compatibilidade com a pele	Menos problemas dermatológicos para quem manuseia o lubrificante

Fonte: Ref. [16]

Uma propriedade importante para os lubrificantes é a sua capacidade para manter uma película de lubrificação estável na zona de contato com o metal. Triacilgliceróis de óleos vegetais são conhecidos por oferecer excelente lubricidade devido à sua funcionalidade éster oferecer sítios ativos de oxigênio. Isto ocorre porque a cabeça polar da molécula de triacilglicerol permite a formação de uma película de monocamada com a extremidade não-polar de cadeias de ácidos graxos. Isto evita o contato direto metal-metal, proporcionando uma superfície de deslizamento. Sem uma boa superfície de deslizamento, os metais das zonas de contato de partes móveis mantêm contato direto uns com os outros, resultando em aumento de temperatura, aderência, ranhuras ou mesmo a soldagem das peças [14].

O uso do óleo vegetal como biolubrificante torna-se mais interessante para aplicações comerciais se estes óleos forem obtidos de oleaginosas que não sejam competitivas com o mercado alimentício, além de poderem ser cultivadas em solos marginais.

O Brasil destaca-se por sua grande capacidade de produção de óleos naturais, devido ao seu clima e extensão territorial. O cultivo de plantas oleaginosas tem sido intensificado nos últimos anos, em virtude da necessidade de mudança na matriz energética, principalmente no que concerne à substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis [17]. Neste sentido, o Brasil é um país promissor por ter reconhecidamente uma longa experiência no uso de biomassa

para fins energéticos, a exemplo da madeira, do etanol de cana de açúcar e do biodiesel. Destacam-se as oleaginosas não comestíveis para fins energéticos, que possuam baixo consumo hídrico, robustez, boa adaptabilidade e elevada produtividade, pois assim pode-se garantir sustentabilidade ao produto final, condição imprescindível para o seu êxito [13].

Algumas destas oleaginosas já foram estudadas em trabalhos sobre o potencial uso de óleos vegetais como biolubrificantes. Cardoso [16] avaliou a aplicabilidade do óleo de pinhão-manso como base para fluidos de corte, testando sua capacidade lubrificante, estabilidade oxidativa e desempenho em uma formulação biodegradável e bioestável de fluido de corte emulsionável, concluindo que o óleo apresentou boa capacidade lubrificante. Em outro trabalho, Silva [18] realizou a síntese de um biolubrificante a partir de óleo de mamona através da transesterificação com álcool isoamílico em presença de hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador. Este óleo apresentou potencial para uso como biolubrificante.

Neste trabalho, o destaque será dado aos óleos de pinhão manso, mamona, amêndoa e polpa de macaúba, que serão apresentados a seguir, em formulações pouco estudadas como misturas de triacilglicerídeos e adições de nanoestruturas, para uma possível melhoria das propriedades lubrificantes dos óleos vegetais.

## **2.2 Pinhão-manso**

O pinhão-manso (*Jatropha curcas*), Figura 2, da família *Euphorbiaceae*, é uma espécie nativa do México, exigente em insolação e com forte resistência à seca. Esta família é composta por cerca de 8000 espécies, pertencentes a 321 gêneros.



**Figura 2-**Planta e sementes do fruto pinhão-manso (*Jatropha curcas*).

A cultura do pinhão-manso é viável em pequenas propriedades rurais para produção de óleo com fins energéticos, e seu cultivo é amplamente incentivado pelos governos federal e estadual em seus programas de produção de biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda [19].

O óleo de pinhão-manso é promissor em seu uso como biocombustível de segunda geração, pois tem baixo preço, é facilmente disponível e pode ser produzido de uma forma sustentável e renovável [20]. Apresenta compostos tóxicos que são os ésteres de forbol e a proteína curcina, impedindo seu uso direto na alimentação humana. Ainda está em fase de domesticação, que consiste na seleção e adaptação das plantas cultivadas, além do controle de pragas, não existindo plantios em escala industrial.

### **2.3 Macaúba**

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), Figura 3, é uma palmeira nativas das florestas tropicais da América do Sul. É uma palmácea perene, sua árvore pode alcançar até 25 metros de altura.

Também é conhecida por outros nomes, como bocaiúva, macaíba, cocobaboso e coco-de-espinho. Uma importante quantidade de óleo é obtido a partir dos cocos desta palmeira, obtendo rendimentos de produtividade entre 1500 e 5000 kg

de óleo por hectare por ano. Esta produtividade é similar à do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), sendo que a macaúba apresenta a vantagem de ser menos exigente em relação ao clima e solo e portanto, adaptável em praticamente todo o Brasil [21].

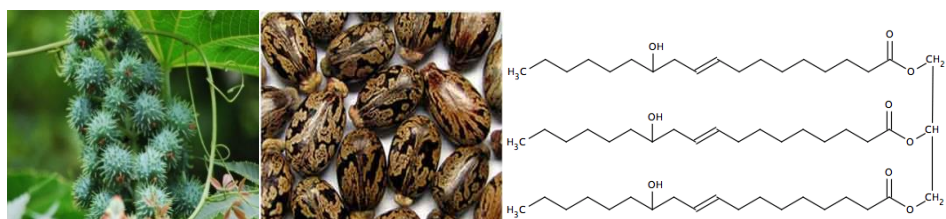


**Figura 3-** Frutos da macaúba (*Acrocomia aculeata*).

O óleo da polpa de macaúba geralmente apresenta altos valores de ácidos graxos livres, o que o torna impróprio como matéria-prima em processos de transesterificação convencionais, pois normalmente os catalisadores são básicos levando preferencialmente à formação de sabões, ao invés de ésteres. Ainda é produzido de forma extrativista, mas já se iniciaram seus primeiros plantios em escala industrial no estado de Minas Gerais. Também encontra-se em fase de domesticação e não possui toxinas, o que é importante para seu aproveitamento integral, ou seja, sua torta poderá ser destinada à produção de ração animal após a retirada do óleo.

## 2.4 Mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.), Figura 4, é uma oleaginosa de destacada importância no Brasil e no mundo. Seu óleo é uma matéria prima de aplicações únicas na indústria química devido a características peculiares proporcionadas pela predominância do ácido ricinoléico, o qual lhe confere as propriedades químicas atípicas [22], devido à presença de grupamentos hidroxila.



**Figura 4-** Planta e sementes da mamona (*Ricinus communis L.*) e molécula do triacilglicerídeo do ácido ricinoleico.

A mamoneira ou rícino é um arbusto de cujo fruto (a mamona) se extrai um óleo de excelentes propriedades, de largo uso industrial. Conhecido desde a antiguidade por suas propriedades medicinais e como azeite para iluminação, deixou no século XX de ter na farmacopéia sua grande utilidade. Nos nossos dias, os grandes consumidores são as indústrias químicas e de lubrificantes [23].

O óleo de mamona apresenta ainda uma alta viscosidade e um baixo ponto de fluidez, entretanto o seu índice de viscosidade (IV) é inferior ao de outros óleos vegetais [21].

## 2.5 Nanoestruturas em lubrificantes

Os nanomateriais são cada vez mais atraentes devido as suas propriedades especiais e potenciais aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. Vários estudos já foram realizados sobre os efeitos das nanopartículas como aditivos para lubrificantes [24], onde estes nanomateriais se depositam sobre a superfície de atrito e melhoram as propriedades tribológicas do óleo base, exibindo uma redução do atrito e desgaste [25]. Observou-se que o lubrificante se apega às nanoestruturas e forma uma película de líquido extremamente fina sobre a superfície, película esta que é perfeitamente lisa, muito mais do que qualquer superfície sólida poderia ser. Com isso, o atrito e o desgaste dos materiais podem ser reduzidos e a capacidade de transporte de carga dos lubrificantes é melhorada.

Compostos contendo o elemento zinco geralmente são utilizados como aditivos antidesgaste e como aditivos de extrema pressão, ou seja, aditivos para suportar elevadas cargas e velocidades de deslizamento (com altas temperaturas de atrito) envolvidos [7]. Estes aditivos têm a função de reduzir o desgaste e proteger as partes lubrificadas contra as altas pressões devido às condições de trabalho. Ou seja, tanto os aditivos de extrema pressão como os antidesgaste, lubrificam quando a película é mínima e esses óleos são indicados para uso em transmissões automotivas, mancais ou engrenagens industriais, que trabalham com excesso de carga e óleos de corte [26]. O zinco reage em altas temperaturas com a superfície metálica, evitando a soldagem dos pontos elevados das superfícies [27].

Para que as nanopartículas funcionem como um excelente aditivo em lubrificantes é necessário que estas tenham tamanho de partícula adequado, geralmente entre 2 e 120 nm, pois quanto maior a partícula, maior será o atrito e o desgaste, devido à possibilidade de agregação destas partículas.

A baixa concentração das nanopartículas, entre 0,05 e 2,97 %m/m é suficiente para melhorar suas propriedades tribológicas (ciência que estuda os fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação em vários tipos de materiais). Altas concentrações podem piorar as propriedades antidesgaste dessas suspensões, aumentando também o desgaste por abrasão [28].

Com relação à geometria das nanopartículas, quando estas são pequenas e esféricas são mais propensas à ocorrência de um rolamento molecular entre as superfícies, levando à diminuição do atrito [29].

Um outro mecanismo de atuação de nanopartículas é a deposição das mesmas sobre a superfície, formando um filme fisicamente que compensa a perda de massa. Este efeito, chamado de junção, explica sua boa propriedade de redução de atrito e desgaste [30].

O uso de aditivos nanoestruturados pode intensificar ou conferir novas propriedades físico-químicas aos biolubrificantes. E, sendo assim, a redução do



atrito em peças de máquinas faz diminuir a perda de energia e melhorar a eficiência de todo o sistema industrial.

Neste trabalho, foram utilizadas nanoestruturas de óxido de zinco com grafite e de zinco em rota de biocarbono de piche vegetal.

## **2.6 Planejamento de misturas**

Delineamentos de experimentos são fundamentados em estatística e utilizados para planejamentos eficientes e efetivos de experimentos e para fazer inferências significativas sobre os dados experimentais. Atualmente, o delineamento de experimentos é visto como uma tecnologia de qualidade para se atingir a excelência de um produto, sendo um instrumento de otimização de sistemas e processos, para acelerar o ciclo de desenvolvimento, reduzir os custos e solucionar problemas de fabricação [31].

As técnicas de planejamento são utilizadas para elucidar as seguintes questões: a) como uma resposta é afetada sobre uma região de interesse por um dado conjunto de variáveis de entrada (fatores); b) quais variáveis de entrada resultarão num produto dentro das especificações desejadas; c) quais valores das variáveis de entrada levarão à melhor resposta específica e como é a superfície de resposta próxima a este ponto [32].

Um experimento com misturas é aquele no qual dois ou mais ingredientes são misturados para formar um produto final, e a resposta a ser medida constitui-se numa propriedade intensiva da mistura, sendo função apenas das proporções dos componentes presentes (seja em massa, volume ou nº de mols), e não da quantidade total da mistura [33].

O objetivo geral é a modelagem e análise da superfície de resposta, a partir de um número limitado de observações, as quais são realizadas em

combinações pré-selecionadas dos componentes, resultando em misturas de diferentes composições. Através da modelagem da superfície de resposta, será possível obter [34]:

1. predições da resposta para qualquer composição da mistura dentro da região abrangida pelo experimento;
2. medidas da influência de cada componente, em separado ou em combinação com outros, na resposta;
3. uma estimativa do ponto ou região do espaço experimental que gera os melhores resultados para a resposta (ajuste ótimo).

A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Para uma mistura qualquer de  $q$  componentes, pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad \text{Equação 1}$$

onde  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente. Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição da mistura, só é necessário fixar as proporções de  $q - 1$  componentes. A proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100%. Se quisermos modificar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo à Equação 1 [33].

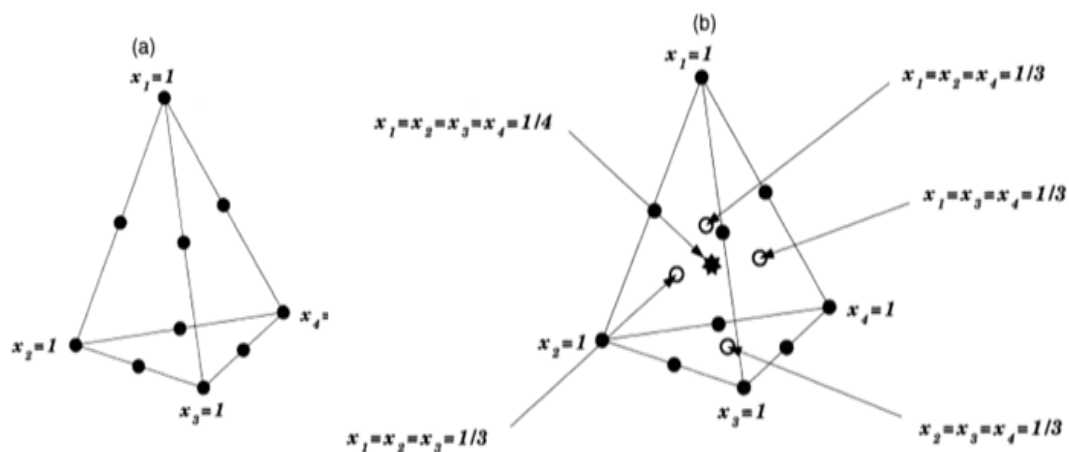
De forma simplificada, *simplex* é o espaço experimental dimensional delimitado pelo número de componentes e sua proporção máxima e mínima pré-estabelecidas. São conhecidos vários modelos e os mais utilizados são o SLD (Simplex Lattice Design) e o SCD (Simplex Centroid Design). Dentro do espaço *simplex* são montados planejamentos de experimentos que permitem a estimativa de modelos matemáticos que irão representar o comportamento do sistema de misturas, percorrendo todo o espaço experimental, ou seja, os resultados obtidos no planejamento de mistura devem tomar possível, através dos resultados obtidos, o ajuste da equação de regressão para Superfície de Resposta (SR).

O modelo do tipo centroid-simplex consiste em todos os subconjuntos, porém só nas concentrações onde os componentes aparecem em igual proporção (0, 1/2, 1/3, ..., 1/q). Permite o ajuste até o modelo cúbico especial, sem que se tenha que adicionar mais experimentos de composições variadas [35]. O número de experimentos é determinado pela equação 2 [36].

$$n = 2^q - 1 \quad \text{Equação 2}$$

onde n é o número de experimentos e q é o número de componentes do planejamento. O planejamento é composto por p permutações (1,0,0, ...,0), p/2 permutações (1/2, 1/2, 0, ...,0), p/3 permutações (1/3, 1/3, 1/3, 0, ...,0) e o centroide (1/p, 1/p, ..., 1/p) [37].

Assim, em um experimento com quatro componentes (q=4), teremos que a representação espacial limita-se aos pontos pertencentes ao tetraedro. Com vértices correspondendo aos óleos puros, os pontos médios das arestas às misturas binárias de proporção equivalente, às misturas ternárias na face e o ponto central à mistura quaternária, conforme mostrado na Figura 5.



**Figura 5-** Espaço experimental para misturas de quatro componentes a) planejamento em rede simplex e b) planejamento centroid-simplex [38].

A investigação das propriedades de uma mistura segue os mesmos procedimentos dos sistemas com variáveis independentes:

1º) Postula-se um modelo para descrever como as propriedades de interesse variam em função da composição da mistura;

2º) Um planejamento experimental é elaborado, especificando-se as composições das misturas;

3º) O modelo é ajustado aos dados experimentais e comparado com modelos alternativos [37].

O modelo matemático escolhido define qual é o planejamento mais adequado. Os modelos utilizados podem ser do tipo linear, quadrático, cúbico completo e/ou cúbico especial. O número de experimentos a serem realizados varia em função do modelo e do tipo de misturas definidos, conforme mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2-** Número de experimentos a serem realizados de acordo com os modelos propostos

Modelo	Misturas		
	Binárias	Ternárias	Quaternárias
Linear	2	3	4
Quadrático	3	6	10
Cúbico Completo	-	10	20
Cúbico Especial	-	7	15

Fonte: ref. [37]

O modelo cúbico especial em rede centroid simplex é uma alternativa ao planejamento de rede.

Quando as interações das misturas apresentam coeficientes positivos, dizemos que os componentes apresentam um efeito sinérgico. Caso contrário, dizemos que a interação entre os dois fatores é antagônica. A resposta obtida com os dois componentes misturados é sempre maior do que a simples soma de suas respostas individuais, ponderadas pelas respectivas proporções.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Determinar o potencial do óleo de pinhão-manso, de suas misturas com o óleo de mamona e de macaúba puros, além dos ésteres metílicos e etílicos como base para produção de biolubrificantes de alta lubricidade.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Caracterizar os óleos de pinhão-manso, mamona e macaúba (amêndoa e polpa) visando a sua utilização como lubrificante.

Estudar o potencial dos ésteres etílico e metílico, provenientes do óleo de pinhão-manso, como base para biolubrificantes.

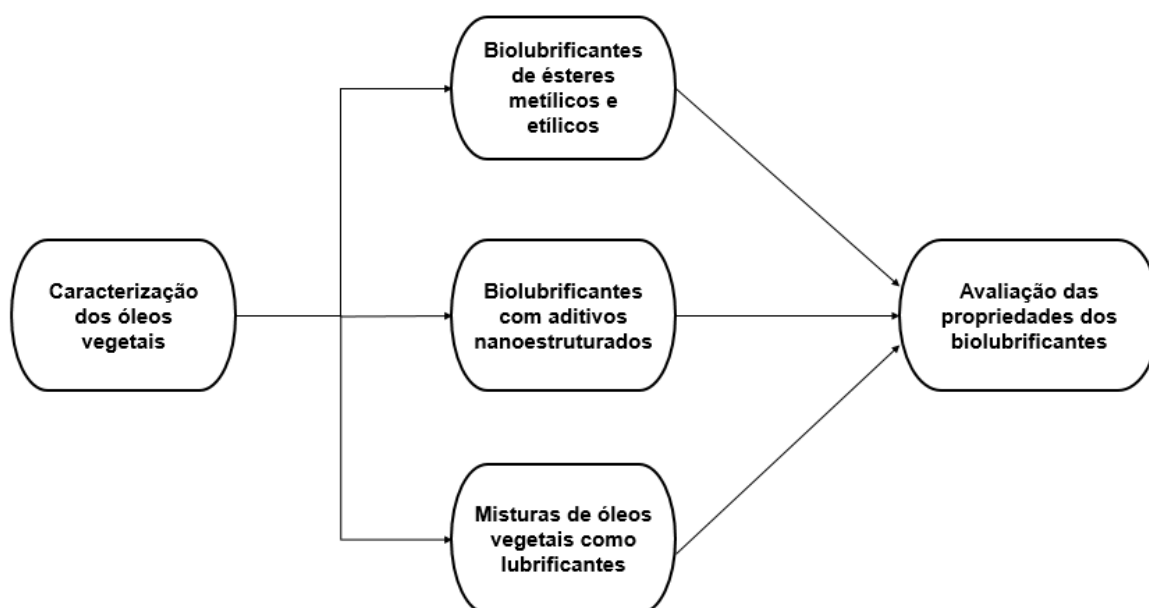
Avaliar as propriedades lubrificantes e parâmetros físico-químicos de amostras de óleo vegetal contendo nanofios de zinco em rota de biocarbono de piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* (piche vegetal) e nanoestrutura de óxido de zinco com grafite.

Aplicar o delineamento experimental de misturas quaternárias do tipo centroid-simplex para a otimização dos parâmetros de lubricidade e índice de viscosidade

Realizar ensaios para avaliação das propriedades dos biolubrificantes.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em três etapas principais. Na primeira delas foi realizada a caracterização dos óleos vegetais e a seleção das amostras a serem utilizadas. Na segunda etapa, realizaram-se modificações físicas e químicas nas amostras, com o intuito de avaliar se estas alterações resultariam em mudanças nos principais parâmetros de qualidade, considerados importantes para um lubrificante. Esta etapa consistiu em três frentes de trabalho, ou seja, modificações dos óleos via reações de transesterificação, adição de material nanoestruturado e misturas destes óleos. Na terceira etapa foram realizados ensaios para a análise das propriedades de interesse dos biolubrificantes produzidos. A sequência de atividades realizadas neste trabalho é mostrada na Figura 6.



**Figura 6-** Etapas realizadas para o desenvolvimento dos biolubrificantes.

## 4.1 AMOSTRAS E REAGENTES

Com o intuito de escolher alguns óleos com características mais adequadas para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente foram realizados ensaios físico-químicos de 12 amostras de óleo vegetal e uma de sebo bovino. Após a análise dos resultados dessas amostras a partir dos resultados de lubricidade e estabilidade oxidativa, quatro óleos vegetais foram selecionados para o prosseguimento do trabalho, sendo um óleo de pinhão-manso (OPIM), um de mamona (OMA) e dois óleos de macaúba, um da amêndoa (OAM14) e outro da polpa (OPM12). No Anexo I encontram-se as respostas obtidas para os óleos não selecionados.

A amostra de sebo bovino foi cedido pela indústria de nutrição animal Patense - MG, o óleo vegetal de pinhão-manso pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa e os de macaúba pela Universidade Federal de Viçosa e pela CoopRiachão, uma cooperativa de extrativismo vegetal de Montes Claros – MG. O óleo de mamona foi adquirido junto à Sulfal Química Ltda.

Para as análises por cromatografia líquida de alta eficiência foram utilizados os seguintes reagentes: metanol e isopropanol da marca J.T.Baker; hexano da Panreac e soluções 13 a 15% de  $\text{BF}_3$  em metanol, da marca Sigma-Aldrich®.

Os demais materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A.) ou absoluto: metanol (99,5%), etanol (99,5%), isopropanol, isobutanol, ácido sulfúrico; iodo, amido solúvel, heptano, hexano, clorofórmio, sulfato de sódio anidro e hidróxido de potássio, da marca Synth. Acetona da marca Dinâmica; dodecil sulfato de sódio da Sigma Aldrich®.

Os materiais nanoestruturados de óxido de zinco com grafite e nanofios de zinco em rota de biocarbono de piche vegetal utilizados foram sintetizados dentro do nosso grupo de pesquisa por Adriana Veloso Maciel e orientadora Vânia Márcia



Duarte Pasa [39], onde a sua preparação foi descrita no item 5.4, em seu trabalho de tese de doutorado.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Para a caracterização dos óleos vegetais foram realizados ensaios físico-químicos utilizando-se métodos normatizados, sempre que possível, visando seguir as especificações técnicas dos lubrificantes.

Foram realizados os seguintes ensaios, que serão detalhados a seguir, e comparados com as especificações de óleos lubrificantes básicos obtidos de refino de petróleo, exceto para o teor de água, que foi comparado com óleo lubrificante à base de hidrocarbonetos.

- Índice de acidez (ASTM D664) – Valor máximo NH20: 0,05 mgKOH/g
- Índice de saponificação
- Teor de água (ASTM D6304) – Valor máximo para lubrificantes feitos à base de hidrocarbonetos: 1000 mg/Kg
- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C (ASTM D445)– NH20: (40 °C) 17 – 23 cSt
- Índice de Viscosidade (ASTM D2270)
- Estabilidade à Oxidação (EN 14112)
- Massa Específica (ASTM D4052)
- Lubricidade (ASTM D6079)
- Perfil de Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa

- Análises Térmicas

- Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

#### 4.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo a norma ASTM D664, utilizando um titulador potenciométrico automático da Metrohm, modelo 804 Titrand (Figura 7). As análises foram realizadas em triplicata para todas as amostras.



**Figura 7-** Titulador potenciométrico automático utilizado para determinação do índice de acidez dos óleos vegetais.

Os valores de índice de acidez (IA) foram calculados segundo a Equação 3 e reportados em mg de KOH/g de amostra.

$$IA = 56,1 \times (Vm - Vb) \times \frac{KOH_{pad}}{m} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $V_m$  é o volume em mL da solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  gasto na titulação da amostra,

$V_b$  é o volume em mL da solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  gasto na titulação do branco,

$KOH_{pad}$  é a concentração média de hidróxido de potássio  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e

$m$  é a massa em g da amostra.

#### 4.2.2 Perfil de ácidos graxos

Os óleos vegetais são formados principalmente por mono, di e triglicerídeos que podem conter cadeias provenientes de diferentes ácidos graxos. Neste ensaio, as cadeias de mono, di e triglicerídeos das amostras de óleos vegetais são “quebradas” através de uma reação de hidrólise, formando ácidos graxos. Em seguida, os ácidos graxos são metilados com o intuito de formar compostos mais voláteis (menor massa molar, normalmente ésteres metílicos [40]), que então analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID).

A identificação dos constituintes da amostra foi feita a partir da comparação dos tempos de retenção de uma mistura contendo 37 padrões de ésteres metílicos disponibilizado comercialmente pela empresa Sigma Aldrich com o nome de Supelco 37®.

Neste trabalho, foi realizada a derivação ácido-catalisada das amostras envolvendo uma etapa de hidrólise e uma de metilação, para então analisar o produto por CG-FID.

##### 4.2.2.1 Hidrólise de Lipídeos

Em frascos de 1,5 mL dissolveram-se cerca de 10 mg de amostra em 100  $\mu\text{L}$  de uma solução alcoólica de KOH 1 mol/L. Agitou-se a mistura em vórtex por 10 segundos e hidrolisou-se o óleo em banho termostático à temperatura entre 65 e 70  $^{\circ}\text{C}$  por 20 min.

Após resfriamento, adicionaram-se 400  $\mu\text{L}$  de HCl a 20%, aproximadamente 20 mg de NaCl e 600  $\mu\text{L}$  de acetato de etila. Submeteu-se

novamente à agitação em vórtex por dez segundos e manteve-se repouso por cinco minutos. Uma alíquota de 300 µL da camada orgânica foi então retirada, colocada em outro frasco de 1,5 mL e evaporada para retirada do solvente sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se assim os ácidos graxos livres [adaptado da referência [41]].

#### 4.2.2.2 Metilação dos Ácidos Graxos

Os ácidos graxos livres foram metilados com 100 µL de 14% de BF<sub>3</sub> em metanol e aquecidos durante 10 minutos em banho de água entre 65 a 70 °C. Após resfriamento, foram adicionados 500 µL de metanol e 100 mg de sulfato de sódio anidro e agitou-se em vórtex por 10 s. Em seguida a solução foi transferida para uma seringa com filtro de PTFE com poros de 0,2 µm e filtrada diretamente para outro frasco de 1,5 mL para ser analisada por CG-FID.

Após derivação, as análises foram realizadas em cromatógrafo a gás GC 2010 Shimadzu equipado com detector FID. As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna cromatográfica de fase estacionária de poli(biscianopropilsiloxano) (SP-2340- Supelco) 60 m x 0,25 mm, 0,20 µm; *programação do forno de 70 °C com taxa de aquecimento de 4 °C/min até 230 °C e mantido por 10 minutos a 230 °C; temperatura do injetor 250 °C e do detector de 260 °C; volume de injeção de 1 µL; gás de arraste hélio com velocidade linear de 28,1 cm/s; divisão de fluxo de 50 e tempo de análise de 55 min.*

A partir dos resultados do perfil de ácidos graxos obtidos por CG-FID calculou-se a massa molar média (MM<sub>média</sub>) dos óleos. Para tanto, utilizou-se a Equação 4.

$$MM_{m\acute{e}dia} = 3 \times \sum \left( \frac{MM_{AGi} \times \%AG_i - 1}{\%totalAG} \right) + 41 \quad \text{Equação 4}$$

onde MM<sub>AGi</sub> é a massa molar de cada ácido graxo i,

o valor 1 subtraído corresponde à massa molar de um hidrogênio (do grupo hidroxila), o qual é removido do ácido graxo para que ele forme um triacilglicerol,

% AG<sub>i</sub> é a contribuição percentual do ácido graxo i na composição do óleo, obtida por CG-FID,

% total AG é a porcentagem total de ácidos graxos identificados,

o valor 3 está associado à combinação de 3 ácidos graxos para formação de um triacilglicerol e

41 é a massa molar da cadeia -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>- que liga os três ácidos graxos para formar o triacilglicerol.

### 4.2.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação (IS) de uma amostra é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama de amostra.

Os índices de saponificação das amostras de óleos foram medidos em triplicata por titulação da amostra previamente hidrolisada, conforme a Norma do Instituto Adolfo Lutz [42].

O resultado foi calculado em mg KOH/g de óleo de acordo com a Equação 5.

$$IS = 28,05 \times f \times \frac{(V_{bco} - V_{am})}{m} \quad \text{Equação 5}$$

onde: V<sub>bco</sub> é o volume em mL gasto na titulação do branco,

V<sub>am</sub> é o volume em mL gasto na titulação da amostra,

f é o fator de conversão do HCl 0,5 N padronizado com carbonato de sódio, utilizado para corrigir a concentração da solução utilizada e

m é a massa em g da amostra.

#### 4.2.4 Teor de água

O método de Karl Fischer foi utilizado para a determinação do teor de água dos óleos vegetais, em aparelho Coulômetro 831 KF da Metrohm (Figura 8), segundo a norma ASTM D 6304.

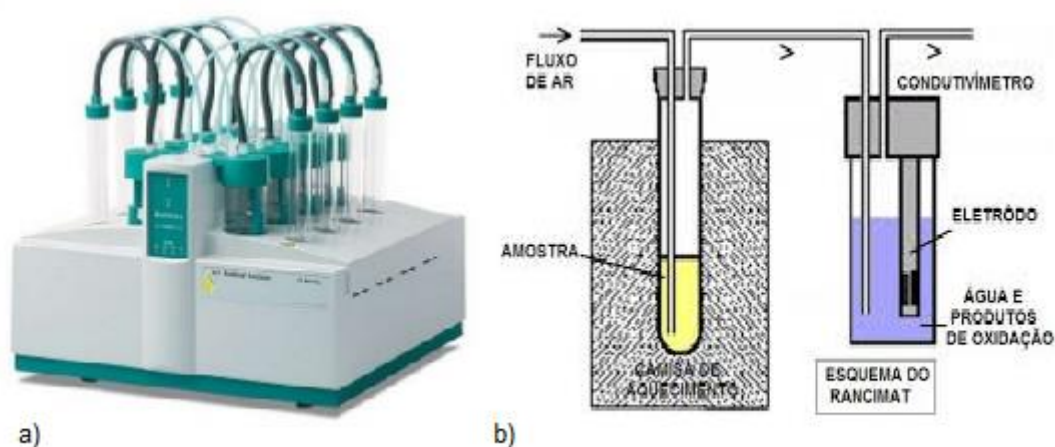


**Figura 8-** Equipamento utilizado para determinação do teor de água pelo método Karl Fischer, segundo ASTM D 6304.

#### 4.2.5 Estabilidade à oxidação

A determinação da estabilidade oxidativa foi realizada pelo método Rancimat, segundo a norma EN14112, utilizando o equipamento modelo Biodiesel Rancimat da Metrohm (Figura 9). As análises foram realizadas em duplicata para todas as 12 amostras.

O método Rancimat acelera o processo de envelhecimento da amostra por exposição ao calor e passagem de corrente de ar contínuo sobre a mesma, medindo o tempo que decorre até que a oxidação ocorra – tempo de indução. O fluxo de ar transporta produtos voláteis da oxidação do vaso de reação para o vaso de medida contendo água destilada e a condutividade desta água é medida continuamente. A condutividade aumenta à medida em que os produtos de oxidação chegam. Um aumento súbito na condutividade – revelado pela inflexão na curva – marca o tempo de indução [43].



**Figura 9-** a) Equipamento utilizado na determinação da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat e b) Esquema simplificado do funcionamento do Rancimat (50).

#### 4.2.6 Viscosidade cinemática e índice de viscosidade

A viscosidade cinemática foi realizada segundo a norma ASTM D445 em banho termostático THERMO HAAKE-PHOENIX usando um viscosímetro Cannon Fenske (Figura 10).

O diâmetro interno do tubo é determinado para cada gama de viscosidade e relaciona-se ao tempo T de escoamento do líquido entre duas referências por uma constante K.

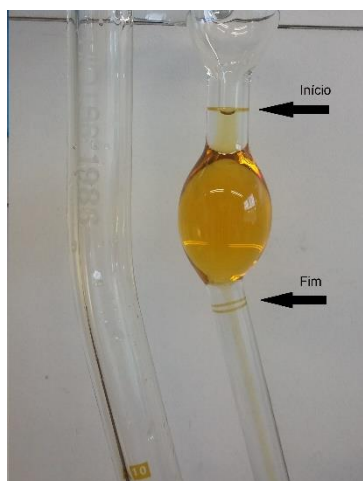
A viscosidade cinemática é dada em cSt (centiStoke) que é equivalente a  $\text{mm}^2/\text{s}$ , dada pelo produto de K e T (Equação 6). A taxa de cisalhamento é normalmente menor do que  $10 \text{ s}^{-1}$ [7]. As análises foram realizadas em triplicata.

$$\nu = K.T \quad \text{Equação 6}$$

onde k é a constante de calibração do capilar dada em  $\text{mm}^2.\text{s}^{-2}$  e T é o tempo em segundos que a amostra gasta para percorrer a distância entre o menisco inicial e o final, a uma dada temperatura, como mostrado na Figura 11.



**Figura 10-** Banho de aquecimento e viscosímetro Cannon Fenske utilizados para a determinação da viscosidade cinemática.



**Figura 11-** Detalhe dos meniscos inicial e final do viscosímetro Cannon Fenske.

Esta análise foi realizada em triplicata para cada amostra.



O índice de viscosidade é um número adimensional que indica a forma como a viscosidade varia quando há variação de temperatura, tendo seu cálculo baseado nas medidas da viscosidade cinemática às temperaturas de 40°C e 100°C. Quanto maior o índice, menor o efeito da temperatura sobre a viscosidade do fluido [44].

O cálculo para o índice de viscosidade foi feito de acordo com a equação 7, através dos resultados da viscosidade cinemática.

$$IV = \frac{(L-U)}{(L-H)} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde U é a viscosidade cinemática à 40 °C do óleo medido e L e H são valores de referência de viscosidade a 100 °C, de acordo com a norma ASTM D2270.

#### 4.2.7 Massa específica

As análises de massa específica foram realizadas segundo a norma ASTM D4052 usando um Densímetro Automático da marca Anton Paar, modelo DMA 4500-Density Meter (Figura 12).

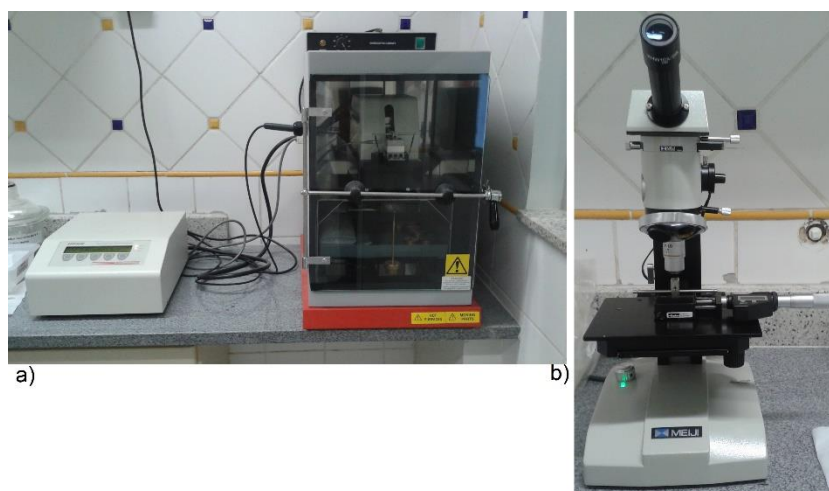


**Figura 12-** Densímetro automático utilizado para determinação da massa específica segundo a norma ASTM D4052 [45].

A massa específica é a razão entre a massa de um líquido, à uma determinada temperatura, e o volume ocupado por ele. Esta análise foi feita para as 12 amostras.

#### 4.2.8 Lubricidade

A lubricidade das amostras foi determinada de acordo com o método ASTM D6079 usando o Lubricímetro da PCS Instruments, modelo High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) para teste de lubricidade e microscópio Meiji ML7000 Techno com capacidade de ampliação de 100 x, conforme mostrado na Figura 13.

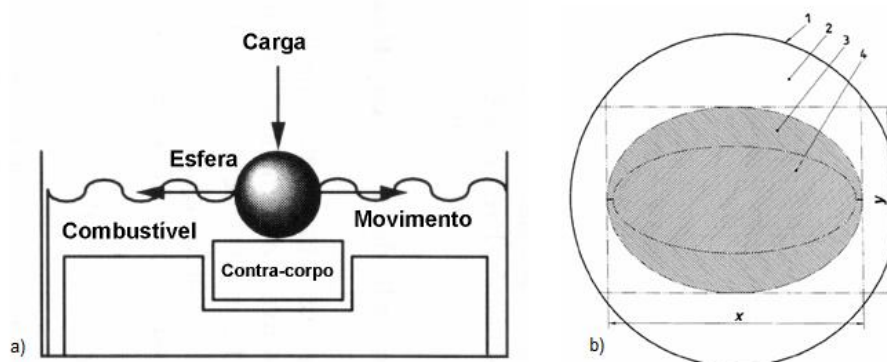


**Figura 13-** a) Equipamento para lubricidade HFRR da PCS Instruments e b) Microscópio Meiji para leitura dos resultados segundo ASTM D6079.

O ensaio determina os efeitos da lubricidade por oscilação com golpes de 1mm, amplitude de 1000  $\mu\text{m}$  e frequência de 50 Hz de um corpo de prova esférico sobre um disco de base plana, o contra-corpo, imerso em 2 mL de amostra. A esfera é pressionada através da aplicação de uma carga de  $(200 \pm 1)\text{g}$ . A duração do ensaio foi de 75 minutos. As ranhuras sobre a superfície da esfera serão maiores ou menores em função do poder lubrificante da amostra presente na superfície de contato entre os corpos. Como o movimento da esfera sobre o contra-corpo é

alternado em uma única região, o contorno da superfície resultante é uma elipse [46]. Na Figura 14 pode-se observar uma representação do processo.

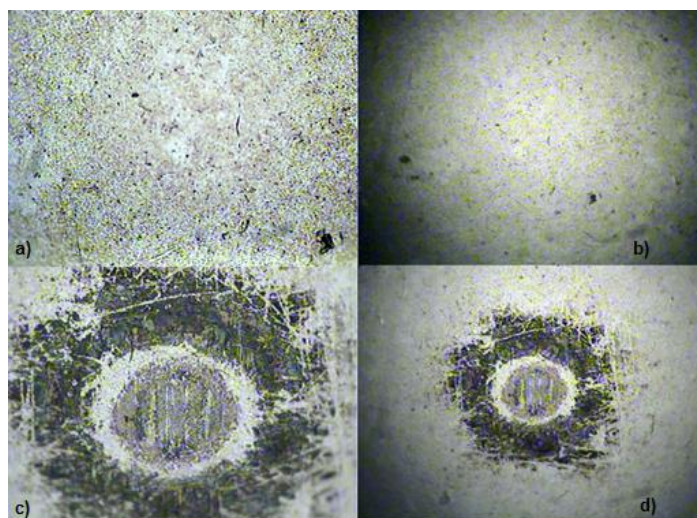
Analisando a Figura 14, a região 1 representa o corpo de prova (com diâmetro reduzido em relação à área desgastada para fins ilustrativos); a região 2 indica a área que não sofreu desgaste; a região 3 mostra uma área desgastada pouco distinta ao microscópio que é comum de ocorrer quando do teste de fluidos com alta lubricidade; e a região 4 compreende a área desgastada [46].



**Figura 14-** Ensaio HFRR a) diagrama esquemático e b) representação do desgaste do corpo de prova e orientação para efetuar as leituras no microscópio [47].

O diâmetro maior é chamado de  $X$  e o menor de  $Y$ . A média aritmética dos dois diâmetros é a medida de desgaste com o resultado da capacidade lubrificante da amostra. Este é o valor conhecido como WSD (wear scar diameter), que é a expressão do resultado do ensaio HFRR. Quanto maior o valor de WSD, maior o desgaste ocasionado pelo combustível e pior sua capacidade lubrificante.

Na Figura 15 pode-se observar imagens do corpo de prova antes (esfera lisa) e após o ensaio de lubricidade (esfera apresentando ranhuras). De um modo geral, o padrão de ranhura apresentado é sempre em forma elíptica.



**Figura 15-** Esferas utilizadas no ensaio de lubrificidade. a) Lisa ampliada 200 vezes, b) lisa ampliada 100 vezes, c) após ensaio de lubrificidade ampliada 200 vezes, d) após ensaio ampliado 100 vezes.

#### 4.2.9 Análises Térmicas

As análises térmicas de TG/DTG e DTA foram realizadas pelo Laboratório de Análises Térmicas da UFMG-DQ, em instrumento DTG60 da Shimadzu na faixa de temperatura de 30 a 600 °C, razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar. Esta análise foi feita apenas para os quatro óleos selecionados.

#### 4.2.10 Espectroscopia no Infravermelho Médio

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier foram feitas para identificação dos grupos orgânicos das amostras de óleos vegetais puros. Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho Bomem MB 155S FT-IR com acessório ATR (reflectância total atenuada) de diamante para amostras líquidas (Figura 16).



**Figura 16-** Espectrofotômetro de infravermelho com acessório de reflectância total atenuada.

A análise foi realizada à temperatura ambiente. A quantidade de amostra utilizada foi de duas gotas, em todos os casos, a análise foi feita com 32 leituras, com a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e os espectros foram obtidos na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Esta análise foi feita apenas para os quatro óleos selecionados.

### **4.3 BIOLUBRIFICANTES DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS**

Nesta etapa do trabalho o óleo de pinhão-manso foi transesterificado com o intuito de se analisar as propriedades dos seus ésteres metílicos e etílicos para o índice de viscosidade e lubricidade. Após a reação de transesterificação, os produtos foram caracterizados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa.

### 4.3.1 Reação de transesterificação do óleo de pinhão-mansó

A reação de transesterificação foi realizada em um reator com agitação mecânica de  $600 \pm 10$  rpm via catálise básica homogênea tendo como álcoois o etanol e o metanol, ambos com 99,5% de pureza. O catalisador foi o metóxido de sódio em concentração igual a 1,2 %m/m em relação ao óleo, descontando o número de mols de AGL presentes na matéria-prima, conforme Equação 8. Utilizou-se a temperatura de refluxo, de acordo com o álcool, agitação constante de 600 rpm por 30 min para o biodiesel metílico e 40 min para o biodiesel etílico e razão molar álcool:óleo 6:1 para o metanol e 9:1 para o etanol. O volume de álcool adicionado foi calculado com base na massa molar média do óleo [45].

$$mCH_3ONa = \left\{ (P \times m_{\text{óleo}}) + \left[ \frac{(m_{\text{óleo}} \times \%AGL)}{282,46} \right] \times 54,02 \right\} \times 100/30 \quad \text{Equação 8}$$

onde  $mCH_3ONa$  é a massa de catalisador a ser adicionada,

P corresponde ao percentual em massa de catalisador almejado para a reação, no caso ,1,2%, assim,  $P=0,012$

$m_{\text{óleo}}$  é a massa em gramas do óleo de partida,

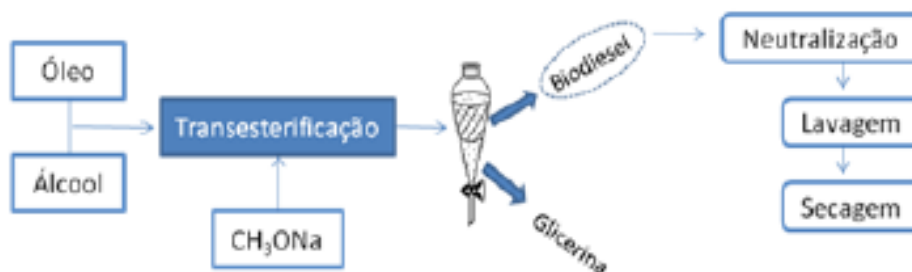
% AGL é percentual de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima,

282,46 é a massa molar do ácido oléico, já que para fins de cálculos considera-se todo o AGL da amostra como ácido oléico,

54,02 é a massa molar do catalisador metóxido de sódio e 100/30 é o fator de conversão para medida da massa partindo de uma solução 30% de metóxido de sódio.

Os produtos da conversão em ésteres metílicos e etílicos foram separados em um funil de decantação e a glicerina foi recolhida. A fração orgânica foi neutralizada com  $HCl_{(aq)}$  e lavada por 3 vezes com água destilada. A fase

contendo o biodiesel foi submetida à secagem com sulfato de sódio anidro. O esquema da conversão é mostrado na Figura 17.



**Figura 17-** Etapas da produção de biodiesel via catálise básica homogênea [45].

As conversões foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD), com eluente éter de petróleo:éter sulfúrico9:1 e iodo como revelador.

#### **4.3.2 Técnicas para caracterização dos produtos da reação de transesterificação**

##### **4.3.2.1 Cromatografia líquida de alta eficiência**

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram realizadas para avaliar o perfil amostral quanto à presença de ácidos graxos livres (AGL), monoacilglicerídeos (MG), diacilglicerídeos (DG), triacilglicerídeos (TG) e ésteres alquílicos de ácidos graxos. Para tanto, utilizou-se cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca Shimadzu, equipado com degaseificador DGU-20A<sub>5</sub>, bomba LC-20AT, amostrador automático SIL-20AHT, forno da coluna CTO-20A, detectores UV-Vis SPD-M20A(DAD) (Figura 18).



**Figura 18-** Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).

As condições cromatográficas utilizadas (30) foram:

- Coluna cromatográfica: shim-pack CLC ODS (250 x 4,6 mm d.i.) 5 $\mu$ m e pré-coluna shim-pack GVP-ODS (10 x 4,6 mm d.i.) 5  $\mu$ m
- Detector UV-Vis (DAD):  $\lambda$  de 205 nm
- Temperatura do forno: 40 °C
- Volume de injeção: 6  $\mu$ L
- Fluxo da fase móvel: 1,0 mL min<sup>-1</sup>
- Eluição por gradiente: metanol (fase móvel A) e isopropanol:hexano 5:4 (v/v) (fase móvel B), conforme Tabela 3.
- Tempo da análise: 36 min.

**Tabela 3-** Programação da eluição por gradiente utilizada para a análise dos produtos das reações de transesterificação do óleo de pinhão manso

Tempo (min)	Fase móvel A (%)	Fase móvel B (%)
0,01	100	0
15,0	50	50
20,0	0	100
23,0	0	100
26,0	100	0
36,0	100	0



#### 4.3.2.2 Cromatografia gasosa

O teor de ésteres metílicos e etílicos foi determinado segundo a norma EN14103:2011 com a utilização de heptadecanoato de metila como padrão interno. Esta norma está associada à determinação de ésteres metílicos de 6 a 24 átomos de carbono. A equação 9 mostra a fórmula utilizada na quantificação [45].

$$\% \text{ ésteres totais} = \frac{[(\Sigma A - A_{pi}) \times m_{pi} \times 100]}{A_{pi}} \times m \quad \text{Equação 9}$$

onde  $\Sigma A$  é o somatório das áreas de todos os picos;

$A_{pi}$  é a área do pico do padrão interno,

$m_{pi}$  é massa em mg do padrão interno,

$m$  é a massa em mg da amostra.

Foi utilizado um cromatógrafo da Shimadzu GC – 2010 com autoinjeter AOC-5000 como mostrado na Figura 19.



**Figura 19-** Cromatógrafo a gás da Shimadzu utilizado para determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos [45].

As condições de análise foram:

- Coluna cromatográfica: DB-Wax 30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m
- Detector: de ionização de chamas (FID)

- Gás de arraste: Hidrogênio
- Fluxo do gás de arraste: 1,5 mL.min<sup>-1</sup>
- Temperatura da coluna: 60 °C por 2 min, com faixa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C aumentado a uma taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 250 °C e mantido por 15 min
- Temperatura do injetor: 255 °C
- Temperatura do detector: 260 °C
- Volume de amostra injetado: 1,0 µL
- Razão de divisão (Split): 100:1
- Tempo de análise: 41 min

#### **4.4 BIOLUBRIFICANTES COM ADITIVOS NANOESTRUTURADOS**

Foram preparadas misturas dos óleos vegetais selecionados (OPIM, OMA, OAM14 e OPM12) com materias nanoestruturados formados por zinco em rota de biocarbono de piche vegetal e óxido de zinco com grafite.

##### **4.4.1 Caracterização das nanofitas de zinco por Difração de Raios X**

As análises de difração de raios X das nanoestruturas de óxido de zinco com grafite (N1), nanofitas de zinco com biocarbono de piche (N2), óxido de zinco puro (ZnO) e zinco puro (Zn) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal de Minas Gerais, equipado com aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray Diffractometer com tubo de cobre.

Para a identificação e quantificação dos elementos foi utilizado o programa Match!.

#### **4.4.2 Preparo das misturas**

A adição das nanofitas foi realizada nos quatro óleos vegetais selecionados, OPIM, OMA, OAM14 e OPM12 nas concentrações de 0,1% m/v e 0,5% m/v tanto para N1 (nanoestrutura de óxido de zinco com grafite) quanto para N2 (nanofita de zinco com biocarbono de piche). Para facilitar a dispersão das nanofitas, adicionou-se dodecil sulfato de sódio nas concentrações de 0,1 e 0,5 %m/v, de acordo com a quantidade dos nanomateriais. Para indicar os teores destes surfactantes foram utilizadas as siglas 0,1S e 0,5S, respectivamente.

Com a finalidade de comparar se houve melhoria da propriedade lubrificante com o surfactante, foram preparadas amostras com a adição isolada do surfactante nas concentrações de 0,1 e 0,5 %m/v, além do preparo de amostras com adições de óxido de zinco puro (ZnO) e zinco puro (Zn), também nas mesmas concentrações.

As amostras foram dispersadas em uma sonda ultrassônica do Laboratório de Nanomateriais da UFMG, da marca Sonics Vibra-Cell, com amplitude de 20% por um período de 5 minutos, para alcançar uma dispersão das partículas do fluido vegetal. O surfactante foi adicionado para estabilização da amostra.

#### **4.5 MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOLUBRIFICANTES**

Para o preparo das misturas dos óleos vegetais foi realizado um delineamento experimental de misturas quaternárias do tipo centroid-simplex, como será explicado a seguir.

#### 4.5.1 Delineamento experimental de misturas quaternárias

O delineamento experimental de misturas quaternárias do tipo centroid-simplex para os óleos OPIM, OMA, OAM14 e OPM12, constituiu-se de um total de 15 experimentos sendo um deles o ponto central, conforme mostra a Tabela 4. As variáveis de resposta utilizadas foram a lubricidade e o índice de viscosidade.

**Tabela 4-** Composições das misturas dos óleos vegetais para o delineamento experimental do tipo centroid-simplex

Misturas	OPIM (%)	OMA (%)	OAM14 (%)	OPM12 (%)
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	0	0	100	0
4	0	0	0	100
5	50	50	0	0
6	50	0	50	0
7	50	0	0	50
8	0	50	50	0
9	0	50	0	50
10	0	0	50	50
11	1/3	1/3	1/3	0
12	1/3	1/3	0	1/3
13	1/3	0	1/3	1/3
14	0	1/3	1/3	1/3
15	25	25	25	25

OPIM (óleo pinhão manso), OMA (óleo mamona), OAM14 (óleo de amêndoa de macaúba) e OPM12 (óleo de polpa de macaúba).

Os dados foram analisados através do software Statistica 10.0, a fim de determinar o ajuste da proporção dos componentes que otimiza a resposta do sistema.

## **4.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS BIOLUBRIFICANTES**

### **4.6.1 Lubricidade**

A lubricidade dos biolubrificantes (biodieseis de pinhão manso, óleos com nanoestruturas e misturas de óleos vegetais) foi determinada de acordo com o método da ASTM D6079, conforme item 4.2.8.

Aleatoriamente, foi preparada uma amostra do óleo de pinhão-manso com adição de 10 %m/v de glicerina, cuja sigla foi OPIM-G, para avaliar o efeito da glicerina sobre a lubricidade do óleo vegetal a fim de comparar os resultados para a lubricidade dos biodieseis.

### **4.6.2 Índice de viscosidade**

Os índices de viscosidade das amostras de biolubrificantes foram calculados como descrito no item 4.2.6.

### **4.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A técnica de DSC mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência inerte termicamente, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. Em

geral, cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [48].

Na análise dos óleos vegetais puros de pinhão-mansão, mamona, amêndoa e polpa de macaúba, além das misturas destes óleos em planejamento do tipo centroid simplex, as amostras foram resfriadas de 25 °C até -70 °C, a uma taxa constante de resfriamento de 10 °C/min, no equipamento TA Instruments modelo DSC Q20 (Figura 20). O cadinho utilizado foi o de alumínio e o gás de arraste nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min. A massa das amostras variaram de 3 a 8 mg e o software utilizado foi o Universal Analysis 2000.



**Figura 20-** Calorímetro Exploratório Diferencial modelo Q20.

Esta análise térmica mostra a variação de uma propriedade física da amostra em função da temperatura. Utilizado em tal estudo para transição de fase e mudança de estado, já que a cristalização de óleos vegetais é uma característica indesejável para um bom biolubrificante, devido a formação de sólidos. O DSC mede as entalpias associadas às transições e reações químicas e determina a temperatura na qual esses processos ocorrem. O método é usado para a identificação e a caracterização de materiais. Esta análise foi feita apenas para os quatro óleos selecionados.

#### **4.6.4 Outros ensaios de caracterização de biolubrificantes**

Visando avaliar os principais parâmetros das misturas, na ótica de um lubrificante, foram feitas cinco análises na empresa Petronas Lubricants International (PLI). São elas:

-teor de metais pela ASTM D5185-13

Este método é utilizado para determinação de metais em óleos lubrificantes básicos e óleos usados através da técnica por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Esta técnica consiste em diluir o óleo lubrificante em uma mistura de xilenos ou outro solvente, abrangendo a determinação de 22 elementos, reportando os resultados na faixa de mg/Kg de amostra [49].

-espuma pela ASTM D 892

Este ensaio determina a formação de espuma à 24 °C e à 93,5 °C em óleos lubrificantes atuando em três sequências. Na primeira sequência, ar é soprado na amostra por cinco minutos. Na segunda, a corrente de ar é cessada deixando a amostra descansar por dez minutos, procedimento que é realizado para as duas temperaturas. Por último, na terceira sequência, a amostra é resfriada a uma temperatura menor que 43,5 °C, seguindo os passos anteriores para passagem de ar e descanso. Os resultados são mostrados para o volume de espuma formada ao final do tempo de cinco minutos e o volume de espuma observado após o descanso de dez minutos [50].

-ponto de fluidez pela ASTM D 97

A determinação do ponto de fluidez é feita através do arrefecimento de uma amostra a uma taxa específica e examinada em intervalos de 3 °C. A temperatura mais baixa no qual o movimento da amostra é observado é então registrada como o ponto de fluidez [51].

-resíduo de micro carbono ASTM D4530

Este ensaio determina o teor de resíduo de carbono formado após a evaporação e/ou pirólise de materiais de petróleo em determinadas condições para fornecer um indício à formação de coque. A amostra é aquecida à 500 °C em uma atmosfera inerte de nitrogênio, evaporada e submetida a uma pirólise. Se os resultados enunciados para o resíduo de carbono de uma amostra for inferior a 0,1 %m/m, deve-se repetir o ensaio realizando primeiramente uma destilação e coletar os 10 %v/v dos resíduos gerados a fim de aumentar a massa do resíduo [52].

-ponto de fulgor em vaso fechado pela ASTM D3828-12a

Este método utiliza uma mistura de ar-vapor passando numa amostra de combustíveis de petróleo ou de biodiesel que são colocados em equilíbrio térmico, numa faixa de temperatura de -30 °C à 300 °C. Após um tempo específico é aplicada uma fonte de ignição, detectando se há ou não a inflamação da amostra, indicando a presença de compostos voláteis e materiais inflamáveis [53].

Para estas análises foram selecionadas 6 amostras dentre os biolubrificantes preparados. As amostras foram: mistura 6 (OPIM:OAM14, 1:1), mistura 11 (OPIM:OMA:OAM14, 1:1:1), mistura 15 (OPIM:OMA:OAM14:OPM12, 1:1:1:1), biodiesel metílico de pinhão-manso, óleo de pinhão-manso (OPIM), óleo de polpa de macaúba (OPM12).



## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 AMOSTRAS**

Do total de amostras de óleos inicialmente caracterizadas, quatro óleos vegetais foram selecionados para a continuidade do trabalho, sendo elas: o óleo de pinhão-manso, o óleo de mamona, o óleo de amêndoa de macaúba e o óleo de polpa de macaúba. O óleo de polpa de macaúba, apesar de ter apresentado elevada acidez, foi intencionalmente inserido neste trabalho pois estudos preliminares em nosso grupo indicaram boa lubricidade desta amostra. Óleos de elevada acidez em geral são desvalorizados comercialmente, pois não são interessantes para algumas aplicações como, por exemplo, para a síntese de biodiesel.

### **5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS**

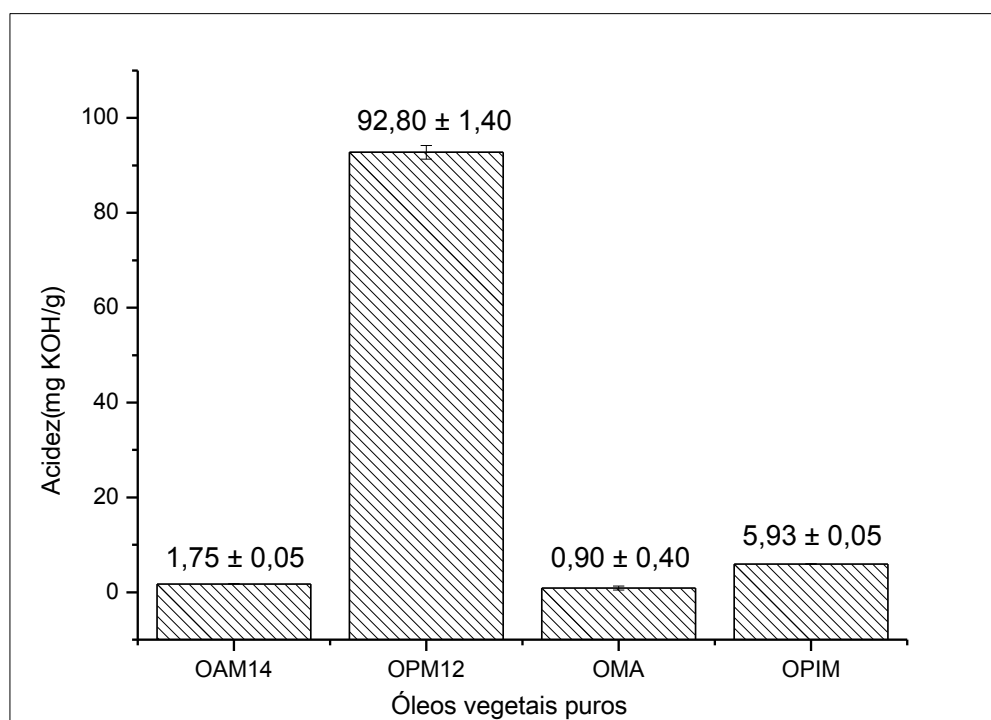
#### **5.2.1 Índice de acidez**

O índice de acidez é a característica que permite verificar o estado de conservação do óleo, estando relacionado a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação. A luminosidade do ambiente e o aquecimento aceleram a decomposição dos triglicerídeos, provocando rancidez e formação de ácidos graxos livres [54].

Uma acidez elevada do óleo pode causar corrosão de certos componentes de máquinas, tais como selos e rolamentos. Dentre os óleos vegetais apresentados na Figura 21, o óleo de polpa de macaúba (OPM 12) foi o que apresentou maior índice de acidez. Consequentemente espera-se que este óleo também apresente maior teor em água e menor estabilidade oxidativa, o que

favorece a hidrólise dos triglicerídeos liberando ácidos graxos, e uma baixa estabilidade oxidativa [55].

A alta acidez justifica-se pelo fato da amostra OPM12 ser proveniente da polpa de macaúba, apresentando um alto teor em ácidos graxos livres. Este óleo também fica mais exposto às enzimas do tipo lipases presentes em microrganismos dos solos, pois a polpa é mais desprotegida que a amêndoa quando o fruto cai no chão.



**Figura 21-** Índices de acidez dos óleos vegetais e seus respectivos desvios padrões.

A resolução da ANP nº 129/99, aplica-se aos óleos lubrificantes básicos obtidos do refino de determinados tipos de petróleo e comercializados em todo o território nacional de origem nacional ou importado, prevê para o óleo naftênico hidrogenado 20 um índice de acidez máximo equivalente a 0,05 mgKOH/g de amostra e, todos os óleos analisados estão acima deste limite. Este lubrificante foi utilizado para comparação devido à sua viscosidade cinemática típica à 40 °C, porém, deve-se levar em consideração que os óleos analisados são vegetais. Uma

neutralização prévia dos óleos pode ser uma alternativa para ajuste desta propriedade.

Apesar do óleo de polpa de macaúba foi escolhido para dar continuidade às análises de biolubrificantes pois há a intenção em se trabalhar com um óleo mais degradado e possivelmente agregar valor a um óleo de elevada acidez.

### 5.2.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação é obtido pela reação do óleo com um álcali, sob aquecimento, gerando glicerol e ácido graxo na forma de sabões. Este índice pode ser usado para definir adulteração através da comparação dos valores diferentes encontrados para o mesmo óleo [56] e também para o cálculo da massa molar dos óleos, sendo que o índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molar do triglicerídeo, conforme equação 10.

$$MM = \frac{3 \times 56,11 \times 1000}{\text{Índice de saponificação}} \quad \text{Equação 10}$$

onde 56,11 é a massa molar do KOH,

o valor 3 representa a reação de 3 mols de KOH com 1 mol de triacilglicerídeo,

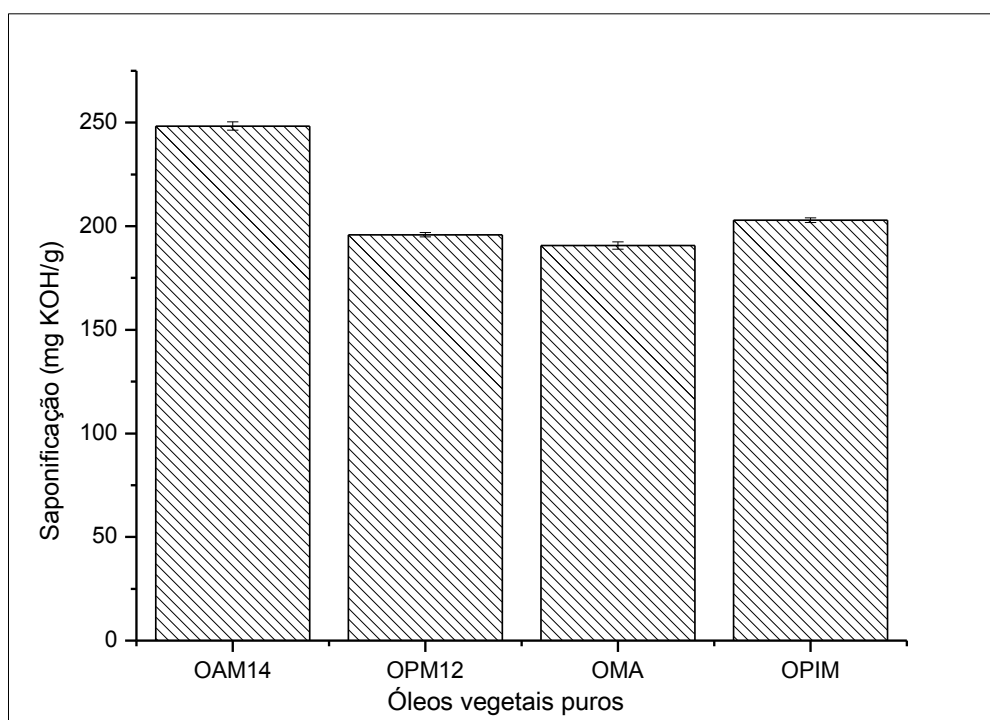
1000 é o valor para conversão de mg em g,

e MM é a resultado da massa molar do triglicerídeo.

Como mostrado na Figura 24, os óleos OPM12, OMA e OPIM apresentaram índices de saponificação próximos e com seus respectivos valores entre 190,7 e 202,9 mg KOH/g de amostra, mostrando um alto teor de material saponificável, o que torna interessante para uso como graxa lubrificante, dando um aspecto semi-sólido à amostra. Porém, a presença de sabão pode comprometer a

aplicação de um líquido lubrificante por jato em altas pressões. A amostra de óleo proveniente da amêndoa de macaúba OAM14, apresentou o maior valor para o índice de saponificação, destacando-se dos demais, porque possui maior quantidade de cadeias menores de baixa massa molar, tendo um maior teor de grupamentos ácidos após hidrólise por unidade de massa, sendo convertidos em sal na forma de sabão.

A Tabela 5 apresenta uma comparação dos resultados apresentados no experimento com os resultados da literatura, e as respectivas massas molares calculadas pelo índice de saponificação e pelo perfil em ácidos graxos. Estes resultados demonstraram alto teor de material saponificável, porém todos os valores estão próximos aos da literatura, exceto para o OAM14.



**Figura 22-** Índices de saponificação dos óleos vegetais e seus respectivos desvios padrões.

Como pode ser visto na Tabela 5, os resultados das massas molares calculadas diferem-se consideravelmente apenas para o óleo de amêndoa de macaúba, OAM14, devido à diferença das metodologias aplicadas.

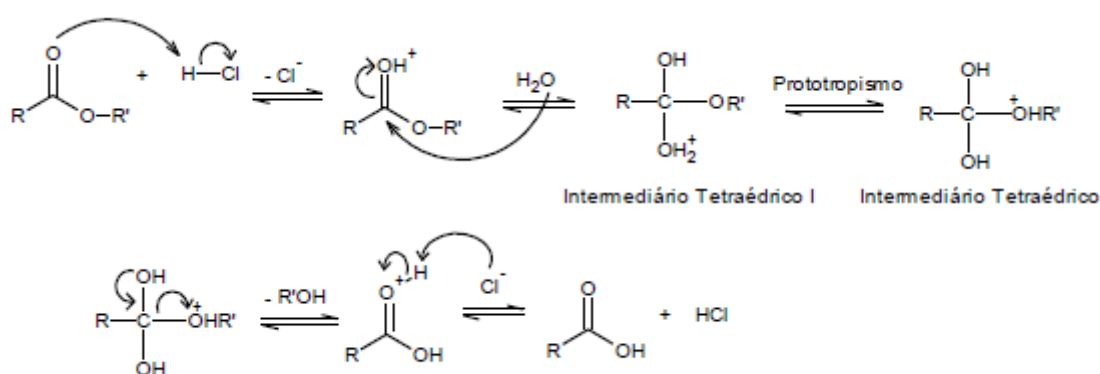
**Tabela 5-** Comparação dos índices de saponificação dos óleos vegetais com os resultados da literatura e resultado do cálculo da massa molar pelo índice de saponificação e perfil graxo

Amostras	Índice de saponificação (mgKOH/g de amostra)	IS relatado na literatura (mgKOH/g de amostra)	MM calculada (g.mol <sup>-1</sup> ) - IS	MM calculada pelo perfil graxo (g.mol <sup>-1</sup> )
OPIM	202,9 ± 1,1	102,9-209,0[56]	829,6	873,50
OMA	190,7 ± 1,8	180,0 [57]	882,7	935,80
OAM14	248,3 ± 2,0	199,6 [45]	677,8	744,00
OPM12	195,9 ± 1,1	163,6[45]	859,2	86,00

IS = Índice de Saponificação; Referências bibliográficas citadas entre colchetes.

### 5.2.3 Perfil Graxo

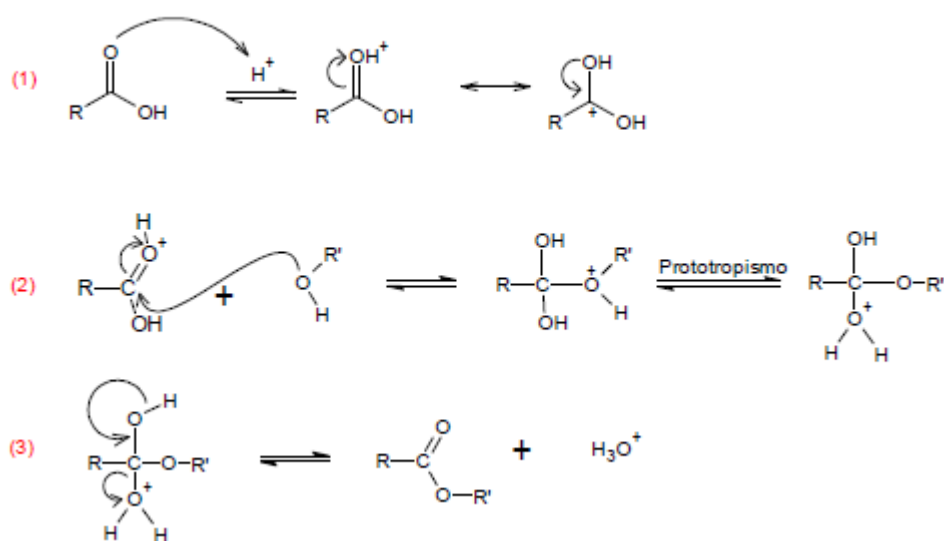
Para a determinação do Perfil Graxo, inicialmente foi realizada uma reação de hidrólise. O mecanismo da reação geral da hidrólise ácido-catalisada dos lipídeos é mostrado na Figura 23.



**Figura 23-** Mecanismo geral da reação de hidrólise de lipídeos em catálise ácida [52].

Com a reação de hidrólise, ácidos graxos livres foram formados. Após esta etapa, realizou-se, então, a metilação, com o intuito de obter compostos mais voláteis, para análise por cromatografia gasosa.

O mecanismo da reação de metilação dos ácidos graxos livres é mostrado na Figura 24, com um álcool genérico.



**Figura 24-** Mecanismo de reação de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) via catálise ácida [58].

A composição das amostras de óleos vegetais em termos de perfil graxo foi determinada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Os resultados são mostrados na Tabela 6.

A análise dos resultados mostra que no óleo de pinhão-manso predominam os ácidos C18:2n6c (ácido linoleico) e C18:1n9c (ácido oleico), no óleo de mamona predominam os C18:1n9c (ácido oleico) e C18:2n6t (ácido linolelaídico), no óleo de amêndoa de macaúba predominam C12:0 (ácido láurico) e C18:1n9c (ácido oleico) e, por fim, no óleo de polpa de macaúba predominam os ácidos C18:1n9c (ácido oleico) e C16:0 (ácido palmítico).

**Tabela 6-** Perfil em ácidos graxos das amostras puras dos óleos vegetais

Ácidos graxos	% OPIM	% OMA	% OAM14	% OPM12	Referência a [59] para OPIM	Referência a b [60] para OMA	Referência a c [45] para OAM12	Referência a d [45] para OPM12
<b>C8:0</b>	-	-	03,81	00,17	-	-	05,47	-
<b>C10:0</b>	-	-	03,34	00,14	-	-	04,16	-
<b>C12:0</b>	00,20	-	38,27	01,34	-	-	37,43	00,24
<b>C14:0</b>	00,14	-	09,66	00,53	-	-	09,66	00,12
<b>C16:0</b>	14,24	01,96	08,14	18,33	19,60	09,90	08,04	15,04
<b>C18:0</b>	04,86	01,49	03,31	02,77	09,60	08,30	03,20	02,78
<b>C21:0</b>	00,31	14,99	-	0,03	-	-	-	-
<b>C16:1</b>	00,73	-	0,06	02,75	02,40	00,20	00,18	02,68
<b>C18:1n9c</b>	32,63	15,54	29,43	50,31	25,70	27,20	28,40	68,40
<b>C18:2n6c</b>	39,02	10,37	03,20	-	40,00	38,40	03,46	10,10
<b>C18:2n6t</b>	01,62	28,71	-	-	-	-	-	-
<b>C18:3n3</b>	00,19	08,37	-	00,89	-	06,40	-	00,64
<b>C20:1</b>	00,03	00,44	00,14	14,56	-	03,30	-	-
<b>C22:0</b>		13,11						
<b>C24:1</b>		03,74						
<b>Teor de detectáveis</b>	93,97	98,72	99,36	91,82				
<b>Teor de saturados</b>	19,44	31,55	66,53	23,31				
<b>Teor de insaturados</b>	72,60	67,17	32,83	68,51				
<b>Massa molar média calculada</b>	873,50	935,80	744,00	866,00				

As demais diferenças entre os valores encontrados com as referências da literatura devem-se a fatores edafoclimáticas (relacionados às diferenças climáticas e do solo agrícola) [61], modo de plantio e método de extração do óleo, além das condições de armazenamento e os anos de extração dos óleos, sendo que óleo mais velhos podem apresentar deterioração por oxidação e temperatura.

Com exceção do óleo de mamona, todos os resultados obtidos coincidiram com os dados da literatura. No caso deste óleo pode ter ocorrido algum erro de leitura e, uma repetição do ensaio se faz necessário.

A utilização de matéria-prima, principalmente composta de ácidos graxos de cadeias médias, tais como o ácido láurico (C12:0) ou insaturados, tais como ácido oleico (C18:1) ou ácido linoleico, é adequada para melhorar as propriedades a frio do óleo [62], reduzindo a temperatura de cristalização [10]. Teores de ácido láurico, preferencialmente abaixo de 30%, e, conseqüentemente ésteres de ácido láurico, aumentam o ponto de congelamento da amostra.

Porém, lubrificantes com alto teor em ácidos graxos saturados (ácido láurico e palmítico do OAM14 e OPM12, respectivamente) lineares não apresentam vantagens como lubrificantes que necessitem ser utilizados em aplicações que apresentam uma ampla faixa de temperatura, pois podem solidificar-se em baixas temperaturas [18].

Sendo assim, os óleos que contêm maior teor em ácido oléico, são potenciais candidatos como substitutos para os óleos lubrificantes minerais e ésteres sintéticos [63].

A massa molar média calculada a partir do perfil graxo apresenta valores discretamente diferentes em relação à massa molar calculada através do índice de saponificação, no item 5.2.3, por causa da diferença da metodologia aplicada. As diferenças percentuais entre estes valores foram iguais a 0,71% para o óleo de pinhão manso OPIM, 5,67% para o óleo de mamona OMA, 0,78% para o óleo da polpa da macaúba OPM12 e 12,43% para o óleo da amêndoa da macaúba OAM14.



Este último óleo apresentou índice de saponificação bem diferente do relatado na literatura, o que justifica a maior diferença entre as massas molares calculadas. Mas, de forma geral, pode-se concluir que o método do índice de saponificação apresenta uma boa estimativa da massa molar dos triacilglicerídeos.

#### **5.2.4 Teor de água**

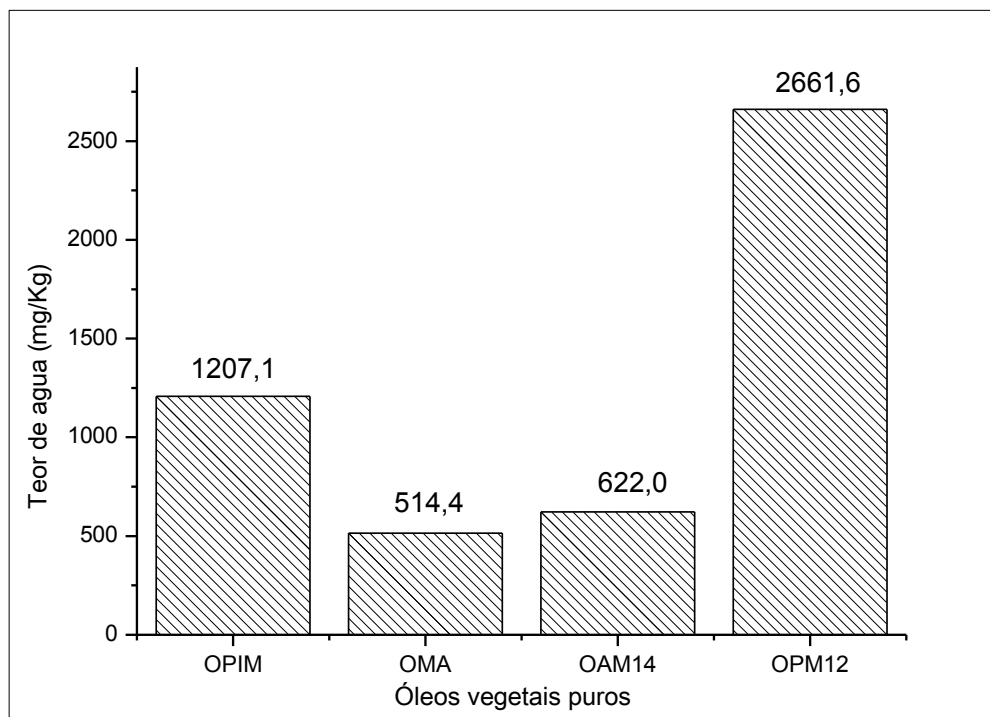
A determinação do teor de umidade em amostras de lubrificantes é de suma importância pois elevado teor de água pode ser prejudicial ao bom desempenho do mesmo.

Analisando a Figura 25, observa-se que o OPM12 foi o que apresentou maior teor de água (2662,6 mg/Kg) o que já era esperado para um óleo de alta acidez. Para fins comparativos, admite-se como valor máximo 1000 mg/Kg para o teor de água em óleos lubrificantes industriais feitos de hidrocarbonetos [64] e, sendo assim, OMA e OAM14 apresentaram resultados satisfatórios para este parâmetro de qualidade.

Um elevado teor de água acelera o processo de corrosão das peças, devendo-se utilizar aditivos anticorrosivos para evitar tal problema. A água também acelera a oxidação do óleo, e podem formar uma emulsão de óleo-água [13]. A presença de água promove a hidrólise dos triacilglicerídeos, liberando mais ácidos graxos livres, podendo tornar-se corrosivo a certos componentes das máquinas, tais como selos e rolamentos em operações de usinagem [13].

Além disso, a presença de elevado teor de água no óleo aumenta a susceptibilidade à infecção bacteriana, o que causa perda da propriedade lubrificante, devendo-se aumentar a manutenção e troca do líquido, além do uso de um bactericida. Isso pode provocar o desgaste, tornando o fluido de corte instável, diminuindo seu período de uso no processo industrial, podendo trazer riscos à saúde dos operários, ocasionando principalmente, infecções dermatológicas e respiratórias

[65]. A biodeterioração dos fluidos de corte devido a contaminação microbiana pode também alterar a viscosidade do fluido.



**Figura 25-** Teor de água dos óleos OPIM, OMA, OAM14 E OPM12.

A determinação deste teor também é importante com relação às reações de transesterificação, uma vez que a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência da reação de transesterificação [66].

### 5.2.5 Viscosidade cinemática e Índice de viscosidade

Um das principais características de um lubrificante é a viscosidade cinemática, que tem importância fundamental na lubrificação hidrodinâmica. A viscosidade de um fluido depende da interação entre as moléculas deste material. Ela é responsável por evitar a fricção entre os componentes dos dispositivos

mecânicos, sendo que, uma baixa fricção pode aumentar a eficiência de funcionamento num processo de usinagem industrial [67].

O índice de viscosidade está relacionado ao comportamento da viscosidade do óleo com a variação de sua temperatura. Quanto maior é o índice, mais estável é sua viscosidade com a variação da temperatura.

A Tabela 7 apresenta os resultados de viscosidade cinemática medidos e de índice de viscosidade calculados para os diferentes óleos vegetais puros nas temperaturas de 40 °C e 100 °C.

**Tabela 7-** Viscosidade cinemática e índices de viscosidade dos óleos vegetais e biodieseis metílicos e etílicos de pinhão-manso

Amostras	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		Índice de viscosidade
	40°C	100°C	
<b>OPIM</b>	34,14 ± 0,19	8,32 ± 0,05	165,93±0,32
<b>OMA</b>	250,92 ± 1,77	21,11 ± 1,54	98,69±0,61
<b>OAM14</b>	28,81 ± 0,02	5,94 ± 0,01	144,37±0,13
<b>OPM12</b>	32,77 ± 0,02	6,64 ± 0,01	146,01±0,14
<b>Referência [68]</b>	5	-	-

O elevado valor da viscosidade cinemática do óleo de mamona OMA nas temperaturas do experimento, em relação aos demais óleos vegetais puros, deve-se à presença do ácido ricinoléico que possui o grupamento hidroxila em sua composição, formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [69] aumentando a interação entre as moléculas, tornando-as assim mais agrupadas, e mais resistentes ao escoamento [7]. Observou-se que a diferença na viscosidade do óleo de mamona em relação aos outros óleos foi maior a 40 °C, mas diminuiu quando o ensaio é realizado a 100 °C, assim como o índice de viscosidade também

apresentou um valor diferente dos demais óleos, mostrando menor resultado. Isto ocorreu por causada maior agitação das moléculas a 100 °C, o que dificulta a formação das ligações de hidrogênio anteriormente citadas, mantendo as moléculas mais afastadas e com maior escoamento. Este resultado mostra que, para o óleo de mamona, a viscosidade varia consideravelmente em função do aumento de temperatura, sendo menos estável que os demais óleos. Para um bom lubrificante, o ideal é apresentar um alto valor para este índice.

Óleos vegetais que possuem alta viscosidade à 40 °C e 100 °C possuem maior poder de lubrificação e são aplicáveis onde o calor gerado por atrito for muito grande, principalmente em desgaste pesado [70]. Entretanto o mais importante a se avaliar é o índice de viscosidade, ou seja, o quanto o óleo altera sua viscosidade em função da temperatura.

#### **5.2.6 Estabilidade oxidativa**

Os resultados para a estabilidade oxidativa foram reportados como o período de indução dos óleos vegetais puros, em horas, como mostrado na Tabela 8.

Dentre as amostras analisadas, o óleo de mamona (OMA) foi o que apresentou maior estabilidade oxidativa e o óleo de polpa de macaúba foi o que apresentou menor estabilidade quanto à oxidação. Esta baixa estabilidade oxidativa da amostra OPM12 já era esperada, pois a mesma apresentou alto índice de acidez e elevado teor de água. Além disso, como discutido anteriormente, esta amostra foi obtida dois anos antes das demais.

Considerando-se a influência da composição química na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, espera-se que os óleos mais insaturados sejam menos estáveis. Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, pois os óleos menos estáveis foram os da polpa de macaúba (OPM12) e o de pinhão-manso

(OPIM), cujos teores de ácidos graxos insaturados são iguais a 68,5% e 72,6%, respectivamente (ver no item 5.2.2).

**Tabela 8-** Período de indução, em horas, dos óleos vegetais puros

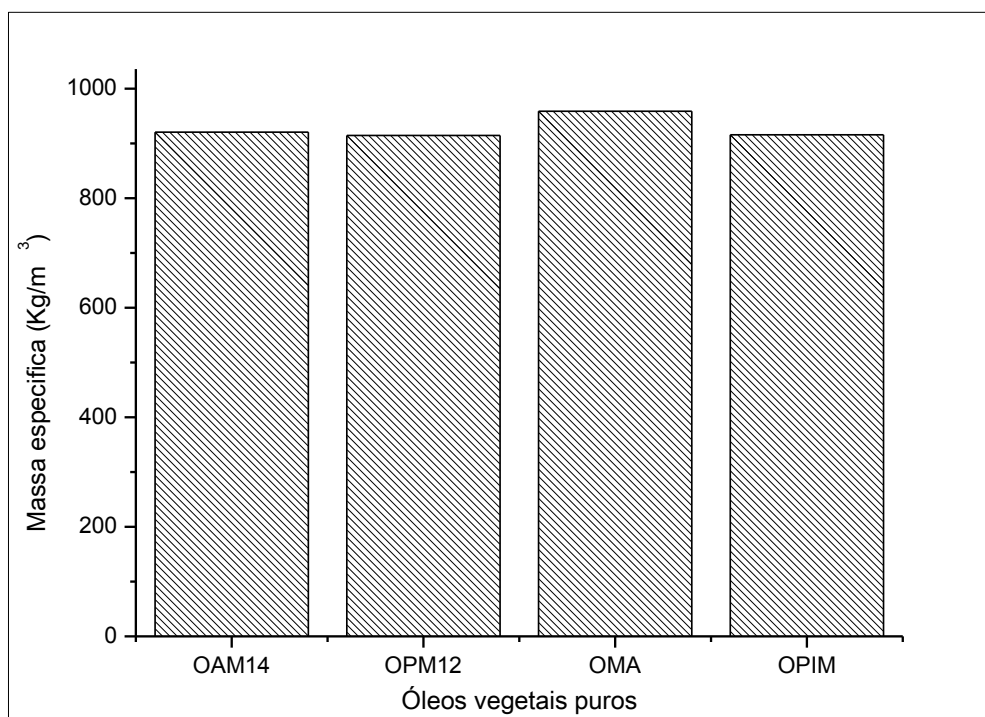
<b>Amostras</b>	<b>Estabilidade oxidativa/h</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>OAM14</b>	19,9	0,2
<b>OPM12</b>	1,9	-
<b>OMA</b>	82,7	0,1
<b>OPIM</b>	7,3	0,1

A oxidação está diretamente relacionada à acidez e à viscosidade dos óleos lubrificantes [13]. O processo oxidativo libera mais ácidos graxos, aumentando a acidez e comprometendo a utilização do óleo devido ao risco de oxidação das superfícies metálicas. Quanto à viscosidade, a oxidação pode resultar na produção gomas e compostos poliméricos indesejáveis.

Um óleo altamente oxidado precisa ser substituído, uma vez que suas propriedades físicas ficam alteradas e pode haver formação de material polimérico (gomas) [71]. Estes materiais podem entupir filtros, bicos injetores e prejudicar peças, ferramentas e máquinas além de aumentar a viscosidade cinemática dos óleos lubrificantes.

### **5.2.7 Massa específica**

Como pode ser visto na Figura 26, os resultados da massa específica dos quatro óleos foram muito parecidos. Este ensaio não foi realizado em triplicata e, portanto, o desvio padrão não foi calculado. Entretanto, cabe ressaltar que utilizou-se equipamento de leitura digital, automático e devidamente calibrado.

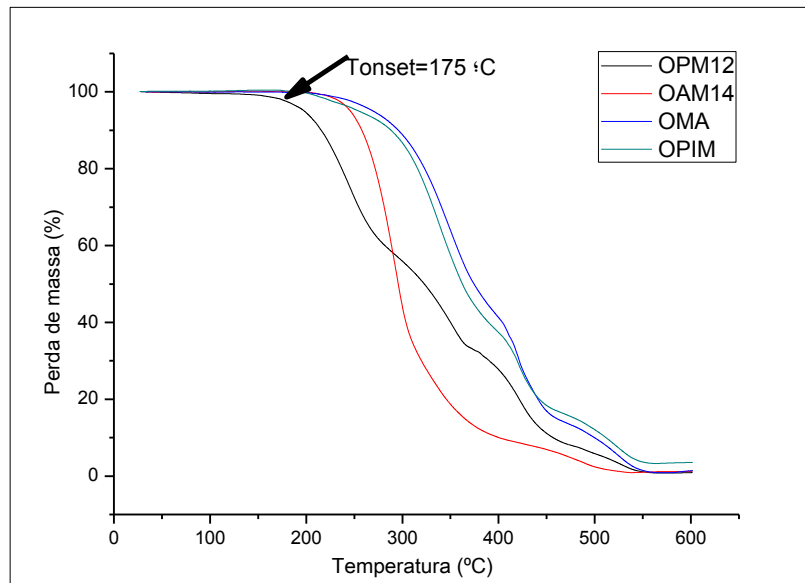


**Figura 26-** Massas específicas dos óleos vegetais puros.

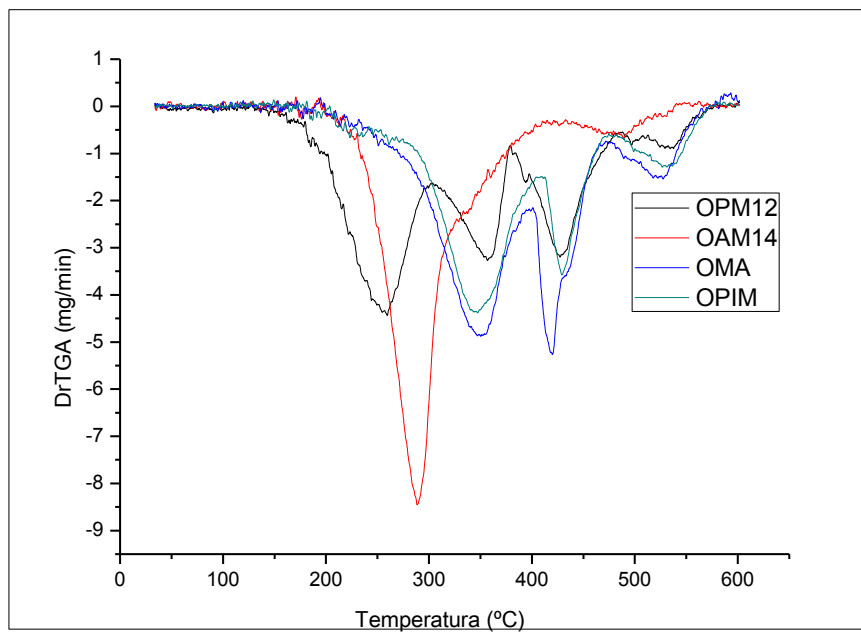
A massa específica é uma propriedade que depende da massa das moléculas, o que justifica o maior valor mostrado para o óleo de mamona, que tem a maior massa molar entre os óleos estudados (ver item 5.2.3). Todos os resultados podem ser considerados satisfatórios, pois para lubrificantes a base de hidrocarbonetos a densidade varia de 860 a 980 kg.m<sup>-3</sup>.

### 5.2.8 Análise termogravimétrica

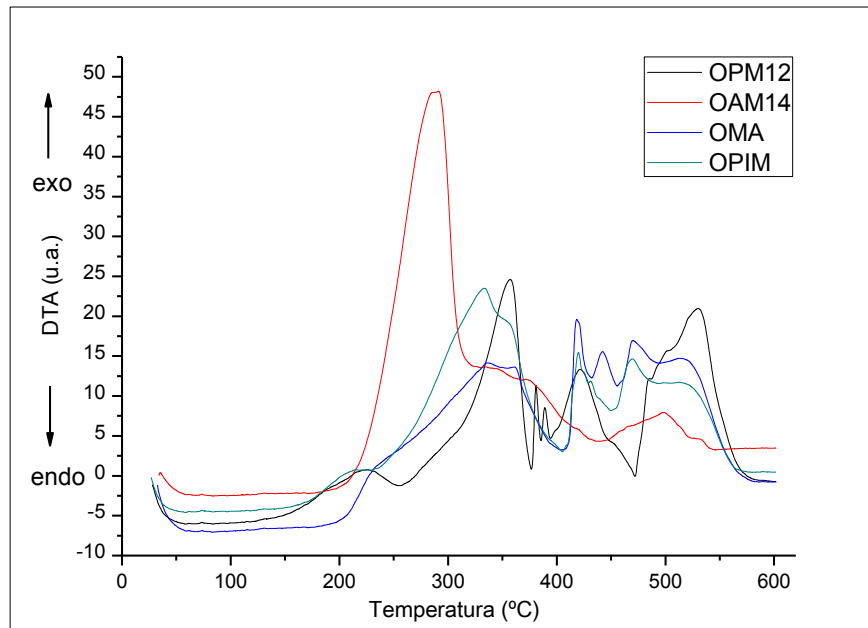
As curvas TG/DTG e DTA dos óleos de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa e polpa de macaúba (OAM14 e OPM12), apresentando o comportamento térmico das amostras, são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29.



**Figura 27-** Curvas termogravimétricas (TG) para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM.



**Figura 28-** Curvas DTG para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM.



**Figura 29-** Curvas DTA- termogravimétricas diferenciais- para os óleos vegetais OPM12, OAM14, OMA e OPIM.

A análise termogravimétrica (TG) é uma análise que acompanha a variação de massa da amostra em função da programação de temperatura [77]. Esta variação pode ser devido à evaporação e/ou degradação térmica, no caso dos óleos vegetais.

De acordo com a Figura 27, o OPIM inicia o seu processo de decomposição térmica a 200 °C, com presença de três eventos centrados em aproximadamente 350°C, 420°C e 530 °C, o que pode ser comprovado pelas curvas DTG, Figura 28. Até 550°C, houve perda de 96,5% da amostra.

Para o OMA, a temperatura inicial de decomposição térmica ocorreu em 205 °C e os demais eventos foram similares aos observados para o óleo de pinhão manso.

A temperatura inicial de decomposição do óleo de amêndoa da macaúba, OAM14, foi em 212 °C e a temperatura máxima de degradação foi em 290 °C, com a presença de um evento de maior proporção nesta faixa de temperatura. Observa-se que esta amostra teve um comportamento diferenciado das demais, por apresentar



menor massa molar, sendo constituída principalmente por ácidos láurico (C12), seguido da ácido palmítico (C16), diferentemente das demais, que são ricas em ácido oléico (C18). Estes dados indicam que a composição dos óleos afeta fortemente a estabilidade térmica e a volatilidade dos mesmos.

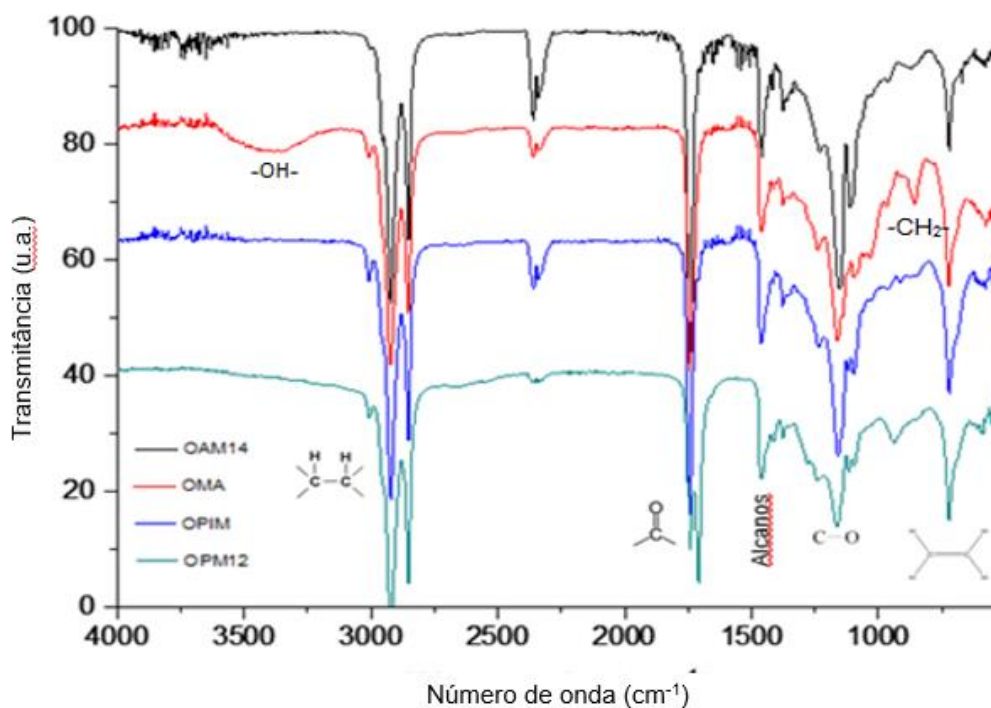
E, por fim, para o OPM12, a temperatura inicial de decomposição foi de 175 °C, mas pode-se observar um evento significativo em baixa temperatura (250 °C), embora este óleo seja constituído prioritariamente por ácido oléico. Neste caso, este evento refere-se à volatilização dos ácidos graxos livres presentes no óleo de polpa da macaúba. Estes são mais voláteis que os materiais graxos. Pode-se concluir, portanto, que a análise térmica pode ser uma ferramenta interessante para estimar a acidez dos óleos pois houve perda de aproximadamente 43%, o que é similar à acidez da amostra, que é de 46,6%.

As curvas DTA (Figura 29) apresentaram diferenças de comportamento nas mesmas condições experimentais. Para o OPIM, a curva de DTA apresenta três picos exotérmicos representados por picos ascendentes, referentes à degradação do óleo, que ocorre em vários estágios. O primeiro pico possui temperatura de 333,5 °C, o segundo com 419,97 °C e o terceiro em 469,48 °C. Este último aproxima-se da temperatura final de decomposição do óleo. O OMA apresenta vários picos exotérmicos entre 337,65 e 512,92 °C, sendo este último relativamente próximo ao ponto final da análise por TG. Já o OAM14, apresenta dois picos exotérmicos de 291,24 e 497,94 °C. Por fim, para o OPM12, podem ser observados vários picos entre 225,24 e 529,93 °C, sendo este último pico próximo ao ponto final de degradação por TG. O primeiro pico desta amostra, responsável pela perda de massa 42,4%, pode estar associado à volatilização dos ácidos graxos livres, conforme já mencionado na análise da curva TG desta amostra.

Os óleos apresentaram boa estabilidade térmica por termogravimetria (TGA), uma vez que iniciaram a sua decomposição próximo à 200 °C, exceto o OPM12 à 175 °C.

### 5.2.9 Espectroscopia no Infravermelho Médio

Os espectros obtidos na região do infravermelho médio são mostrados na Figura 30, onde também estão expostas as identificações dos grupos encontrados.



**Figura 30-** Espectros na região do Infravermelho médio dos óleos vegetais OAM14, OMA, OPIM e OPM12.

As bandas de absorção entre 900 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às deformações axiais de ligação C-O dos ésteres e C=C de grupos metileno. De 1300 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , podem estar relacionados à deformação angular C-H de grupos metila e metileno. A banda com intensidade em 1750  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada à deformação axial do grupo C=O presente nos ésteres alifáticos e ácidos carboxílicos. E, as bandas entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser de deformação axial da ligação C-H dos grupos metila e metileno [72].

Analisando os espectros obtidos, pode-se perceber que, qualitativamente, não houve diferença significativa entre os espectros dos óleos apresentados. Todos

têm as mesmas bandas de absorção referentes aos grupos mostrados. A única exceção é o óleo de mamona que apresentou uma banda característica do grupo OH, presente na cadeia do ácido ricinoléico. Esta banda tem aspecto largo e aparece em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , sendo correspondente ao estiramento da ligação OH da hidroxila. Outra banda que apareceu de forma mais pronunciada para o óleo de mamona foi em torno de  $754\text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação fora do plano de  $\text{CH}_2$ [73].

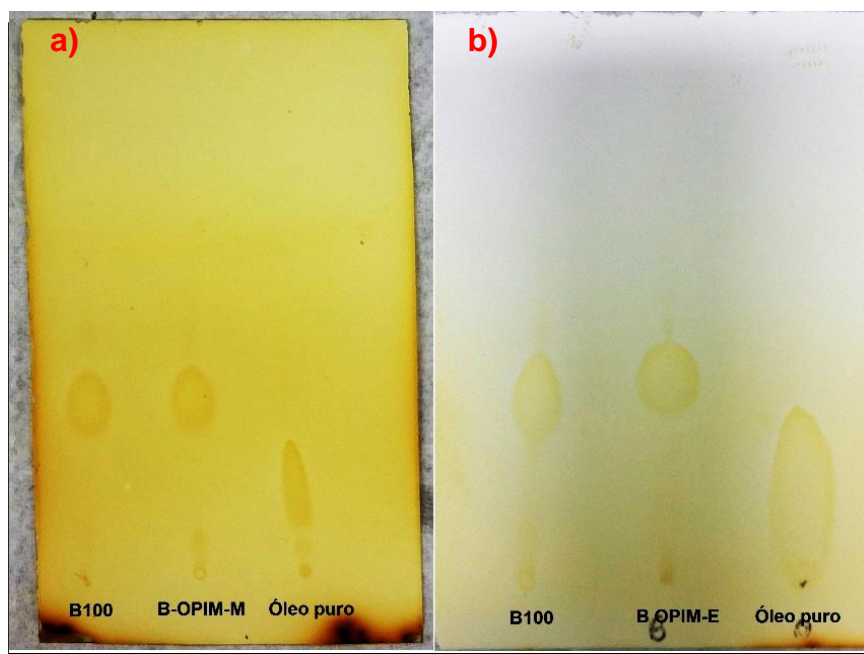
### 5.3 BIOLUBRIFICANTES DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido forte ou base, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que monoglicerídeos são formados como intermediários. A reação estequiométrica exige um mol de um triglicerídeo e três mols de álcool. No entanto, um excesso de álcool é utilizado para aumentar os rendimentos dos ésteres de alquila e para permitir sua separação de fases a partir do glicerol formado [74].

A transesterificação de óleos vegetais não altera a composição em ácidos graxos das matérias-primas e esta composição desempenha um papel importante em alguns parâmetros críticos do biodiesel, como a viscosidade e as propriedades a frio [75]. Sendo assim, o uso do biodiesel apresenta vantagens em uso como biolubrificante pois são uma fonte limpa e renovável de energia, tendo potencial uso como substituinte do óleo mineral para o processo de lubrificação industrial.

A síntese com etanol foi realizada nas proporções álcool:óleo 6:1 e 9:1, porém na primeira proporção ocorreu geleificação da reação após seu término, não sendo possível a separação da glicerina da fase orgânica. Logo, apenas na segunda proporção foi possível a obtenção do biodiesel.

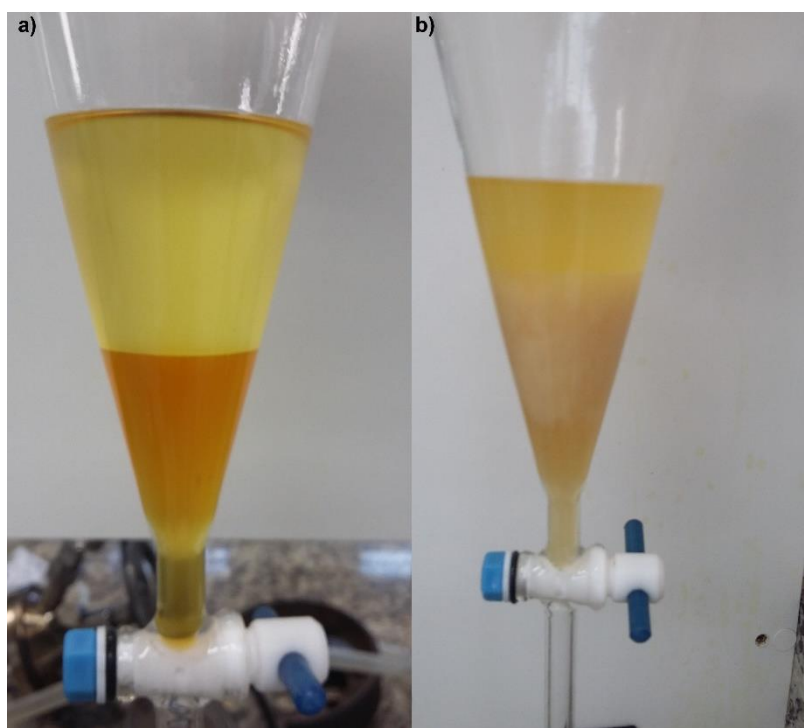
O processo de transesterificação apenas para o óleo OPIM foi acompanhado por cromatografia em camada delgada, como apresentado na Figura 31.



**Figura 31-** Placas de cromatografia em camada delgada (CCD) após o término das reações de transesterificação em a) rota metílica e b) rota etílica.

A técnica de acompanhamento da conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos por CCD nas condições deste experimento mostrou-se eficiente, indicando o estágio final da reação sem que houvesse interrupção do experimento. Pode-se observar que o éster apresentou um sinal cromatográfico semelhante ao sinal obtido pelo B100, biodiesel puro, sendo um indicativo do fim da reação. O sinal do óleo de pinhão-manso puro é menor que os demais, pois o mesmo indica a presença de triglicerídeos.

A separação de fases das amostras após a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos e etílicos, respectivamente, é mostrada na Figura 32.

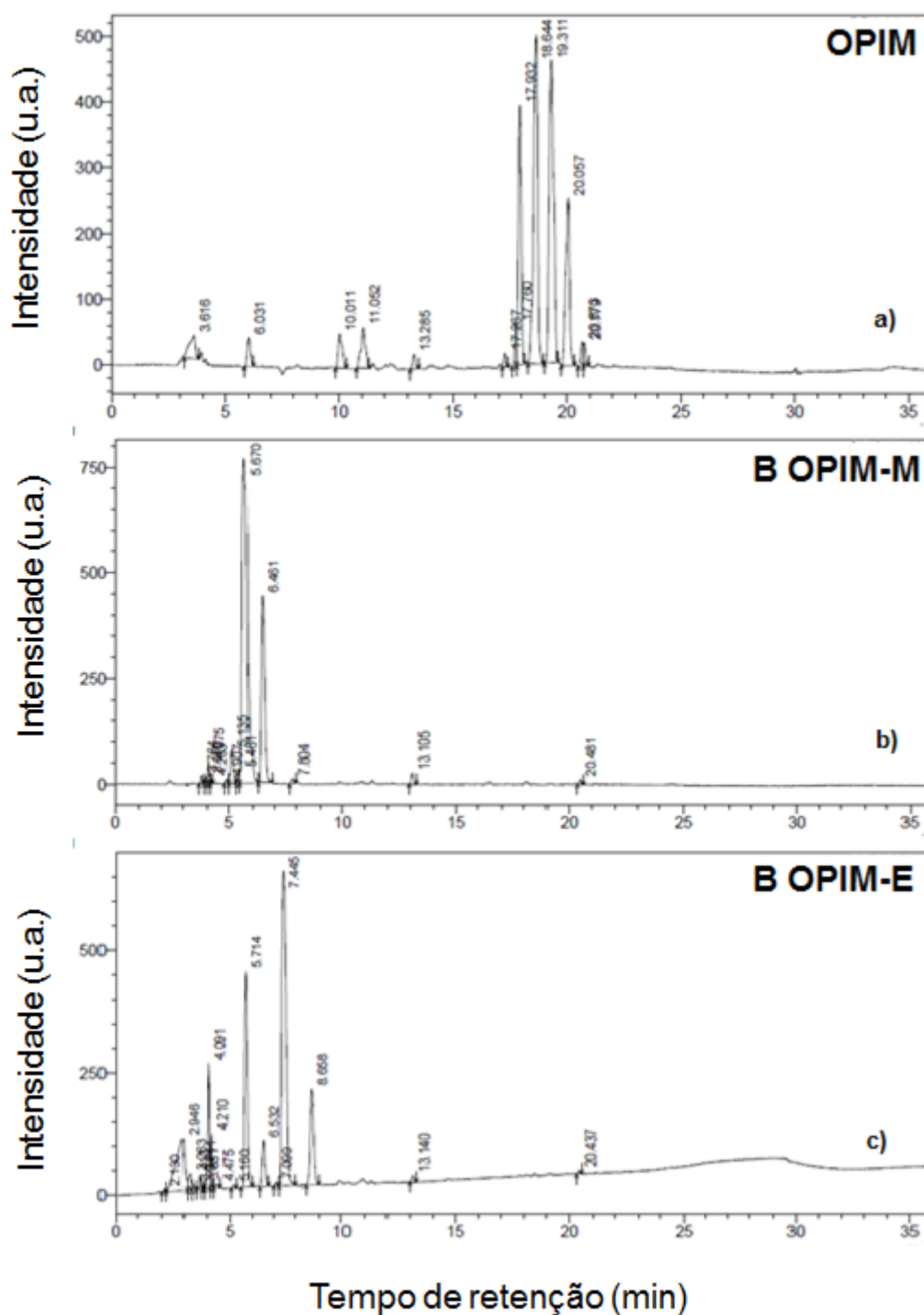


**Figura 32-** Separação das fases de biodiesel do óleo de pinhão-mansão e de glicerina em a) rota metílica e b) rota etílica.

A separação das fases orgânica e glicerina dos biodieseis metílico e etílico obtidos via catálise básica homogênea do pinhão-mansão ocorreu espontaneamente após deixar as amostras em repouso por uma hora em um funil de decantação.

Para o biodiesel etílico houve dificuldade maior na separação da glicerina, tendo que adicionar água destilada morna (50 °C), por solubilização do álcool e catalisador (extração líquido-líquido), para facilitar a separação da fase orgânica, pois o etanol promove a dispersão da glicerina na amostra transesterificada.

Após a separação das fases, o biodiesel foi neutralizado, lavado e seco. Os produtos foram, então, analisados por cromatografia líquida. Os cromatogramas do óleo de partida e dos ésteres metílico e etílico são apresentados na Figura 33.



**Figura 33-** Análise por HPLC-DAD do óleo vegetal puro e seus respectivos produtos de transesterificação. a) óleo de pinhão-manso puro, b) biodiesel metílico e c) biodiesel etílico.

Os cromatogramas mostram a presença de ácidos graxos livres e monoacilglicerídeos (3 a 4,9 min), diacilglicerídeos (8,1 a 15,9 min) e

triacilglicerídeos (16 a 22,5 min). Os tempos de retenção dos ésteres alquílicos compreendem o intervalo de 5 a 8 min e, sendo assim, é possível que as amostras do biodiesel contenham ainda uma pequena fração de monoacilglicerídeos. Observou-se uma boa resolução dos picos nos cromatogramas, portanto o método HPLC-DAD pode ser usado satisfatoriamente para verificar a conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos, além do uso da CCD.

As amostras foram enviadas para determinação do teor de metanol e etanol com o intuito de se avaliar se resíduos destes álcoois permaneceram junto ao biodiesel após as etapas de lavagem e secagem. Entretanto, devido a problemas técnicos com o equipamento os resultados não ficaram prontos em tempo hábil e ficam como proposta para etapas futuras.

Através da análise das amostras do biodiesel por CG-FID obteve-se conversão em ésteres metílicos de 95,6%. Para a reação com etanol foi obtida uma conversão em ésteres etílicos equivalente a 94%.

#### **5.4 BIOLUBRIFICANTES COM ADITIVOS NANOESTRUTURADOS**

Com o intuito de melhorar a lubricidade dos óleos vegetais, nanofitas de zinco foram adicionadas às amostras em estudo.

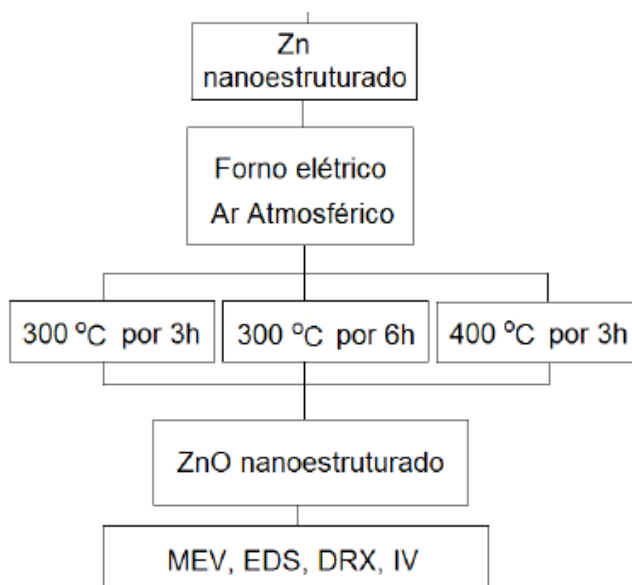
As nanofitas de zinco com biocarbono de piche e nanoestruturas de ZnO em grafite utilizadas foram sintetizadas anteriormente em nosso grupo de pesquisa [39].

Nanoestruturas de zinco foram obtidas por Maciel [39] através de rota carbotérmica com fontes redutoras não convencionais. Este método consiste em promover a evaporação térmica de uma mistura de pós de ZnO e uma fonte de carbono no interior de um tubo de quartzo inserido em um forno elétrico com

temperatura de aproximadamente 900 °C (taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup>) e atmosfera inerte do gás N<sub>2</sub>.

Após isto são gerados vapores e um resíduo carbonáceo, sendo este formado a partir do processo de carbonização do precursor do carbono, ou seja, o piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* (piche vegetal) como fonte não convencional e uma fonte redutora convencional de grafite em pó. A temperatura de 900 °C foi mantida por uma hora, na qual promoveu-se a gaseificação do resíduo carbonáceo, originando mais gases redutores. Em seguida, o tubo é resfriado até a temperatura ambiente. Durante este resfriamento, ocorre condensação do material ao longo do tubo de reação, permitindo assim a formação de nanomateriais.

O zinco obtido pela redução carbotérmica foi utilizado para sintetizar ZnO nanoestruturado a partir de sua oxidação, assim como mostrado no esquema da Figura 34.

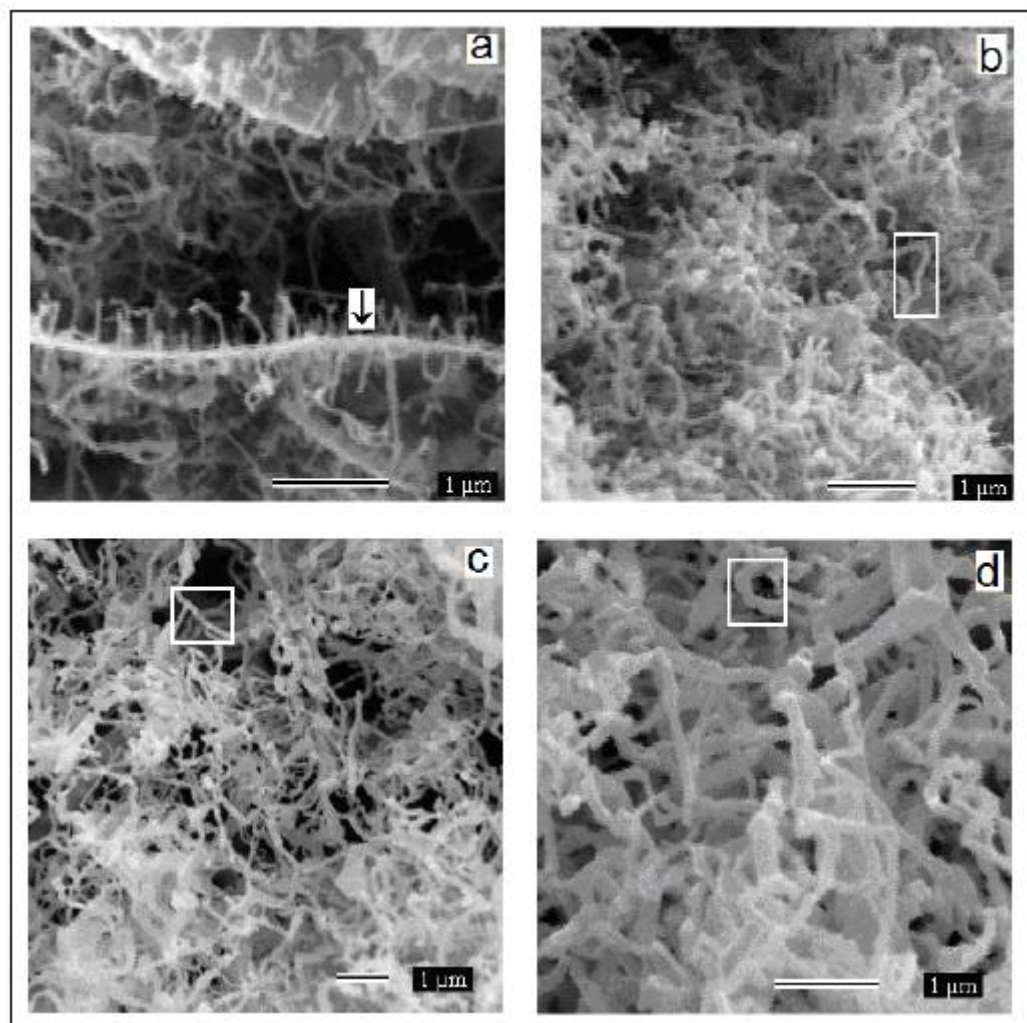


**Figura 34-** Representação esquemática da obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação do Zn estruturado [39].



A morfologia da amostra de nanofios de zinco obtida pela redução de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme mostrada na Figura 35.

Estes nanofios apresentaram diâmetros em torno de 70 nm (Figura 35 a-b), 91 nm (Figura 35 c) e 160 nm (Figura 35 d).



**Figura 35-** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as nanofios de zinco em rota de co-pirólise de biocarbono de piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b)  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (c-d)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [39].

A mistura de pós de ZnO com fonte convencional de carbono, o grafite, foi utilizada no processo de redução carbotérmica a fim de se obter zinco metálico nanoestruturado.

Porém, após o tratamento térmico, não ocorreu a formação de materiais sólidos. E, neste caso, o processo de redução carbotérmica da mistura 1:1 ZnO-grafite não ocorreu nas condições propostas deste trabalho, mostrando que esta mistura é termicamente estável.

Este pó de ZnO e grafite foram utilizados desta forma como aditivos nos óleos vegetais utilizados neste trabalho.

Para confirmar a composição do material a ser utilizado, estes foram encaminhados para análise por difração de raios X e comparados com zinco puro e óxido de zinco.

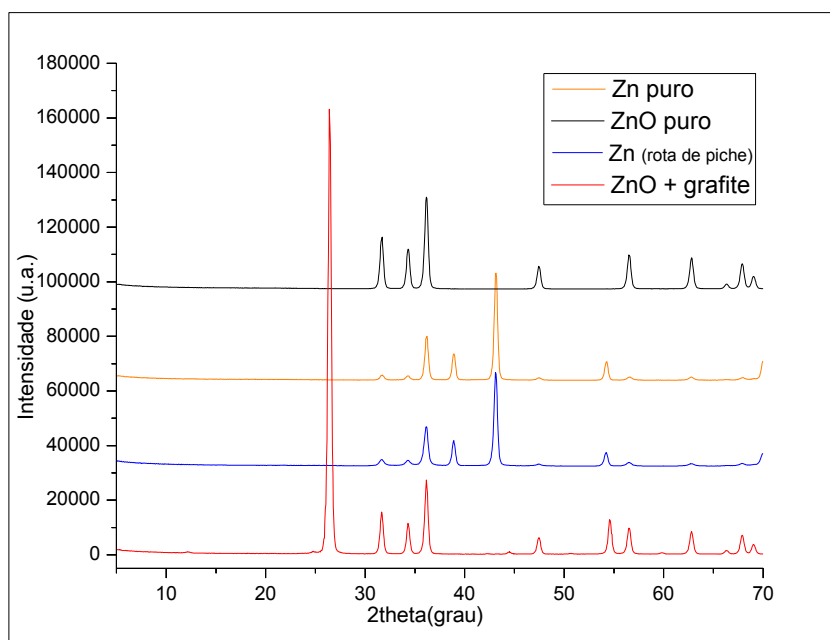
A Figura 36 mostra os resultados para a difração de raios X do zinco puro, óxido de zinco puro, nanofitas de ZnO com grafite e nanofitas de Zn com biocarbono de piche.

As análises qualitativa e semi-quantitativa foram realizadas utilizando-se o programa Match! para identificação das fases das amostras. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

De acordo com os resultados, observa-se que as amostras de Zn+ biocarbono de piche são formadas principalmente por zinco e que a amostra de ZnO+ grafite apresentou intenso sinal do grafite e do óxido de zinco. Ambas as amostras de zinco, o padrão e as nanofitas, contêm ainda óxido de zinco como componente secundário, devido à oxidação superficial.

Ao adicionar as nanoestruturas aos óleos, percebeu-se que as mesmas não ficaram dispersas homoganeamente. Buscou-se, então, realizar a dispersão das mesmas utilizando um equipamento de ultrassom por 5 minutos e adicionou-se um surfactante para manter as nanoestruturas em suspensão. Entretanto, mesmo após

estas operações ainda foi possível observar partículas em suspensão. Concluiu-se que os procedimentos não foram adotados adequadamente e foram insuficientes para desagregar as nanoestruturas. Novos estudos precisam ser feitos em trabalhos futuros, uma vez que não houve tempo suficiente para tal.



**Figura 36-** Difratoograma das amostras de zinco puro, óxido de zinco puro, nanofita de Zn com biocarbono de piche e nanofita de ZnO com grafite.

**Tabela 9-** Composição das amostras de nanofitas de zinco e de materiais de referência obtidas por difração de raios X

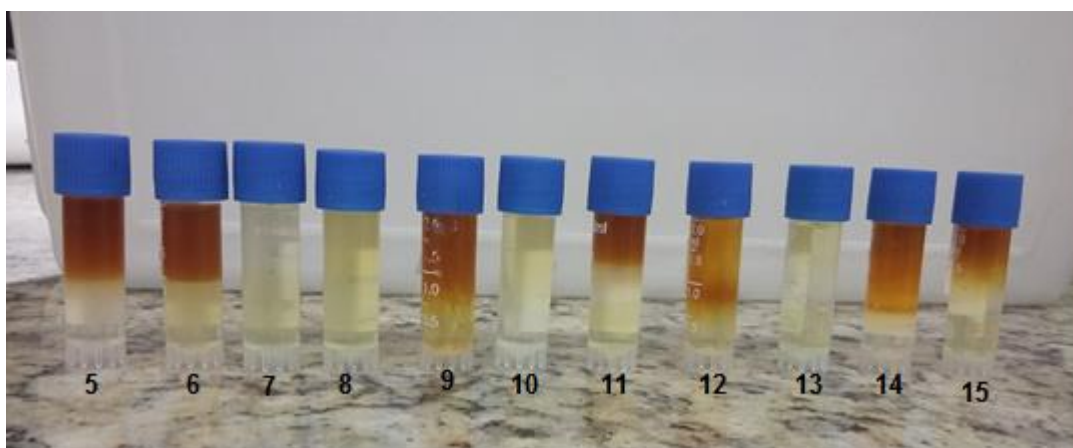
	Zn puro	ZnO puro	Zn+ biocarbono de piche	ZnO+ grafite
<b>Composição</b>	82,8% Zinco 17,2% ZnO	100% ZnO	86% Zinco 14% ZnO	69,7% grafite 30,3%ZnO
<b>Sistema cristalino</b>	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Ortorrômico (grafite), hexagonal (ZnO)

Pode-se concluir que a amostra de zinco em rota de biocarbono de piche apresenta composição idêntica à amostra de zinco puro. Já para a nanoestrutura de óxido de zinco, vê-se claramente o pico característico da presença de grafite.

## 5.5 MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMO BIOLUBRIFICANTES

De acordo com o planejamento do tipo centroid-simplex para o delineamento experimental para misturas quaternárias, foi necessário o preparo de 15 misturas. A composição destas misturas foi apresentada na Tabela 4 no item 4.5.1. Esta ferramenta é útil para delimitar uma faixa de composições que favorece a melhoria das propriedades lubrificantes e variação dos índices de viscosidade.

A Figura 37 apresenta as misturas de 5 a 15 que foram homogeneizadas em vórtex e banho ultrassônico. As amostras de 1 a 4 foram dos óleos vegetais puros. Não foram adicionadas nanoestruturas nas misturas.



**Figura 37-** Misturas de óleos vegetais de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12) com composição 5 a 15.

As variáveis escolhidas para serem utilizadas neste planejamento foram o índice de viscosidade e a lubricidade, aqui representada pela ranhura dos corpos de

prova. Quanto maior a ranhura nos corpos de prova, menor a capacidade lubrificante da amostra.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros estatísticos principais para as variáveis dependentes ranhura e índice de viscosidade. Construiu-se a tabela Anova para analisar e modelar a relação existente entre as variáveis do processo.

**Tabela 10-** Tabela da Análise de Variância (Anova) dos dados de ranhura e lubricidade

<b>Modelo</b>	<b>EfeitoSS</b>	<b>Coefficiente de determinação</b>	<b>Coefficiente de determinação ajustado</b>
<b>Linear</b>	4096,4	0,7937	0,7374
<b>Quadrático</b>	669,4	0,9234	0,7855
<b>Cúbico especial</b>	298,1	0,9812	0,7362
<b>Total ajustado</b>	5161,2		

Através da análise da Tabela 10, o modelo que melhor explica o planejamento proposto foi o cúbico especial, pois o coeficiente de correlação possui um valor próximo de 1 ( $R^2=0,9812$ ). Como não houve replicatas, não se pode analisar o ajuste do modelo e o teste F.

Logo, por não apresentar falta de ajuste e pelo alto coeficiente de correlação, o modelo cúbico especial foi utilizado para gerar os demais dados desta análise estatística. O modelo é considerado adequado para o ajuste de dados, sem necessidade de testar outros modelos.

As Tabelas 11 e 12 apresentamos resultados dos efeitos estimados e pseudo-componentes para o modelo de regressão, onde mostram os efeitos significativos e erros padrões em função da lubricidade e índice de viscosidade dos óleos em termos de seu uso puro e de suas misturas.

**Tabela 11-** Resultados para os coeficientes dos óleos puros e seus efeitos de interação, erros padrões e limite de confiança correspondentes ao planejamento de misturas para a variável de resposta ranhura

<b>Ranhura</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>-95,% Limite de confiança</b>	<b>+95,% Limite de confiança</b>
<b>(A)OPIM</b>	145,6	8,4	38,7	252,5
<b>(B)OMA</b>	112,6	8,4	5,7	219,5
<b>(C)OAM14</b>	164,1	8,4	57,2	271,0
<b>(D)OPM12</b>	86,6	8,4	-20,3	193,5
<b>(AB)</b>	22,5	41,0	-499,1	544,1
<b>(AC)</b>	-62,5	41,0	--584,1	459,1
<b>(AD)</b>	118,5	41,0	-403,1	640,1
<b>(BC)</b>	9,5	41,0	-512,1	531,1
<b>(BD)</b>	-135,5	41,0	-657,1	386,1
<b>(CD)</b>	-34,5	41,0	-556,1	487,1
<b>(ABC)</b>	-573,2	272,0	-4029,0	2882,6
<b>(ABD)</b>	-496,7	272,0	-3952,5	2959,1
<b>(ACD)</b>	-805,7	272,0	-4261,5	2650,1
<b>(BCD)</b>	-610,7	272,0	-4066,5	2845,1

**Tabela 12-** Resultados para os coeficientes dos óleos puros e seus efeitos de interação, erros padrões e limite de confiança correspondentes ao planejamento de misturas para a variável de resposta índice de viscosidade

Índice de viscosidade	Coeficiente	Erro padrão	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
<b>(A)OPIM</b>	166,0	9,9	40,7	291,3
<b>(B)OMA</b>	98,8	9,9	-26,5	224,1
<b>(C)OAM14</b>	144,5	9,9	19,2	269,8
<b>(D)OPM12</b>	146,1	9,9	20,8	271,4
<b>(AB)</b>	16,2	48,1	-595,4	627,9
<b>(AC)</b>	-31,7	48,1	-643,3	579,9
<b>(AD)</b>	-31,7	48,1	-643,3	579,9
<b>(BC)</b>	-31,7	48,1	-643,3	579,9
<b>(BD)</b>	-90,3	48,1	-701,9	521,3
<b>(CD)</b>	-16,7	48,1	-628,3	594,9
<b>(ABC)</b>	-134,4	318,9	-4186,5	3917,6
<b>(ABD)</b>	188,7	318,9	-3863,3	4240,7
<b>(ACD)</b>	380,6	318,9	-3671,4	4432,6
<b>(BCD)</b>	-328,0	318,9	-4380,0	3724,0

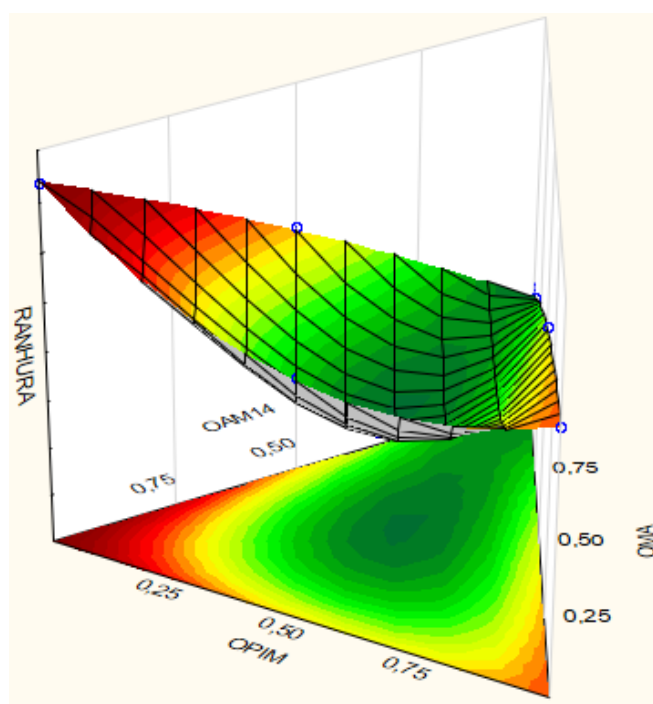
Com relação à significância, pode-se observar que os coeficientes dos óleos OPIM, OMA, OAM14 apresentaram valores significativos ao nível de 95 % de confiança (os termos destacados em vermelho) na Tabela11 em termos de ranhura, ou seja, quanto maior a ranhura, menor a lubricidade. Os coeficientes que mostraram resultados positivos para os efeitos de interação mostram que estas

combinações afetam as ranhuras, aumentando-as, ou seja, possuem um efeito sinérgico. Já as interações de coeficiente negativo, mostram que as combinações apresentam efeito antagônico, ou seja, afetam as ranhuras, diminuindo-as. Este último efeito é o desejável, pois significa uma melhor lubricidade.

Assim, especialmente as misturas binárias e ternárias são as mais favoráveis para produzir biolubrificantes com alta lubricidade.

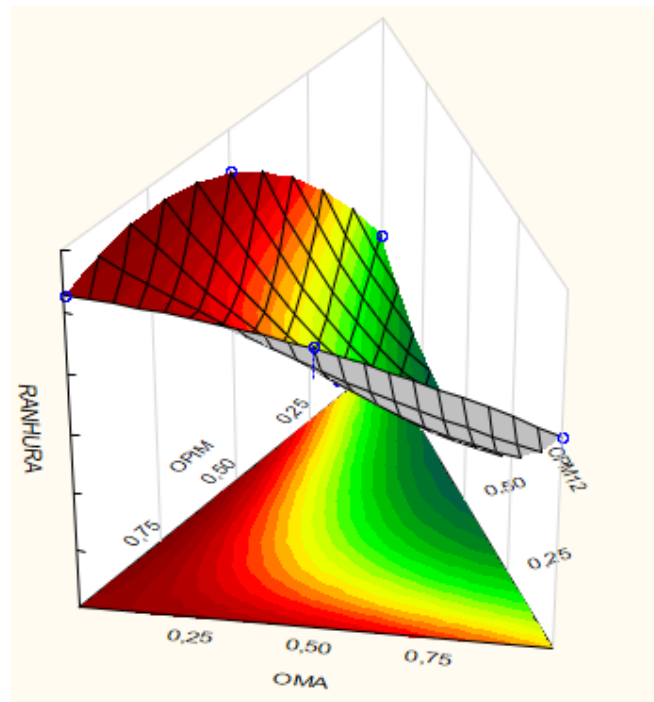
Já para o índice de viscosidade (Tabela 12), os melhores resultados foram obtidos para os óleos OPIM, OAM14 e OPM12 e para as misturas contendo estes três óleos, pois estas apresentaram efeitos de interação significativos, podendo afirmar que estes afetam o índice de viscosidade, aumentando-o.

As superfícies de resposta são mostradas nas Figuras 38 a 45.

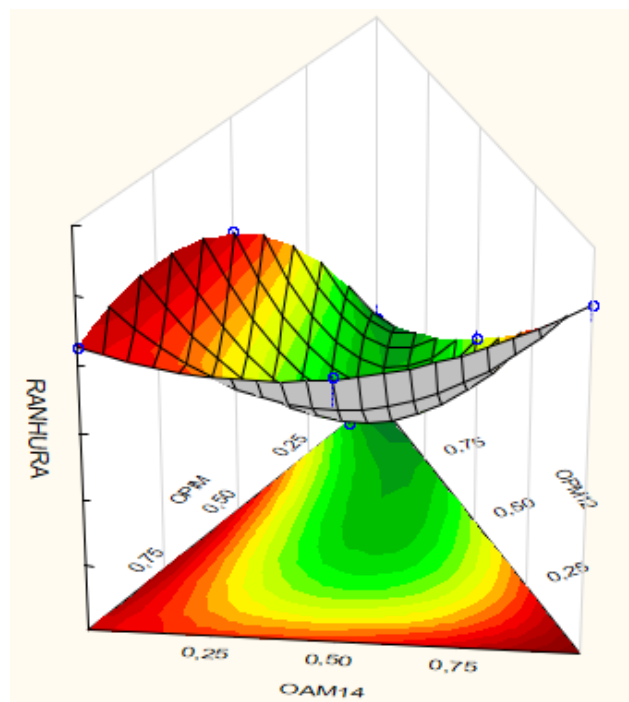


**Figura 38-** Superfície de resposta para a variável dependente ranhura ( $\mu\text{m}$ ) para as misturas dos óleos OPIM, OMA e OAM14.

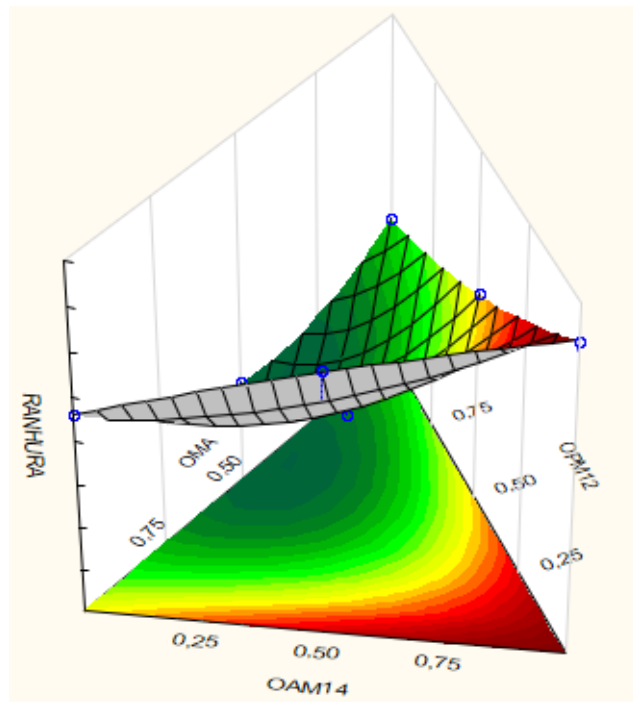




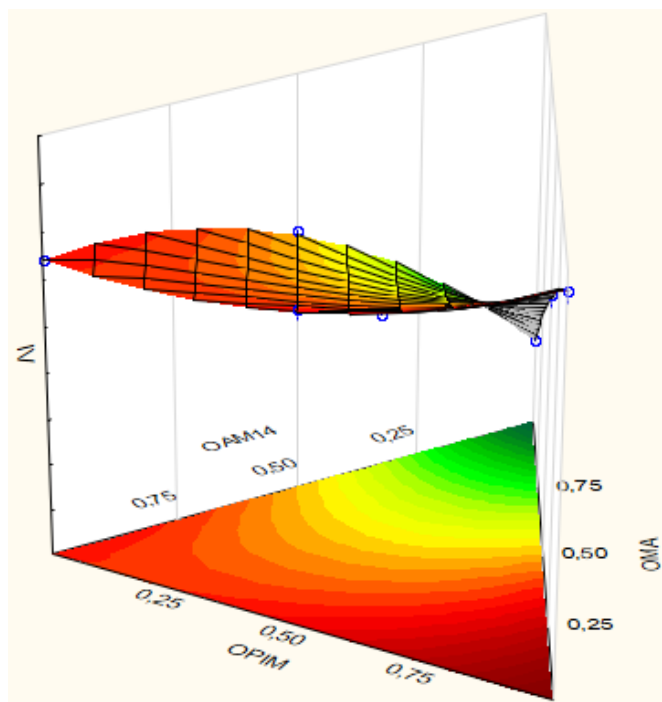
**Figura 39-** Superfície de resposta para a variável dependente ranhura ( $\mu\text{m}$ ) para as misturas dos óleos, b) OPIM, OPM12 E OMA.



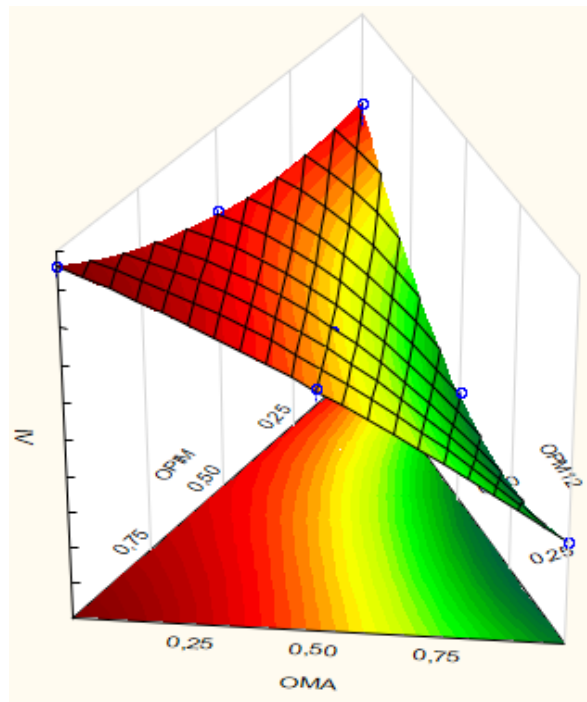
**Figura 40-** Superfície de resposta para a variável dependente ranhura ( $\mu\text{m}$ ) para as misturas dos óleos OPIM, OAM14 E OPM12.



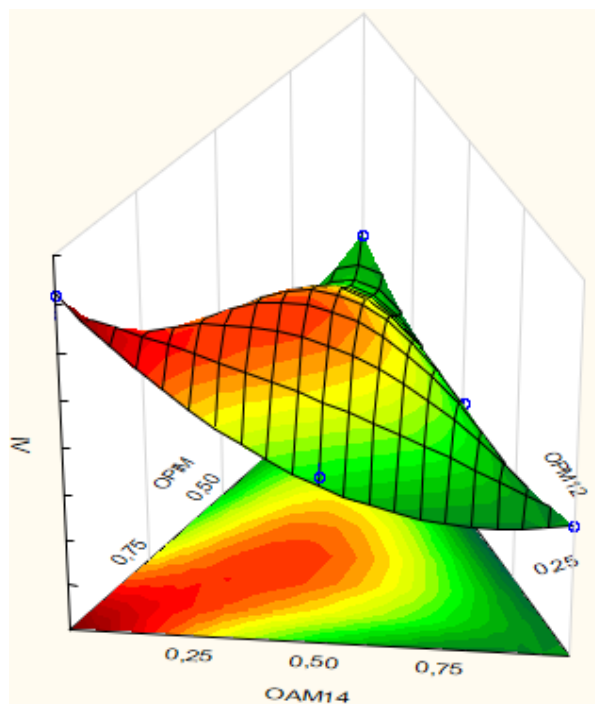
**Figura 41-** Superfície de resposta para a variável dependente ranhura ( $\mu\text{m}$ ) para as misturas dos óleos OMA, OAM14 e OPM12.



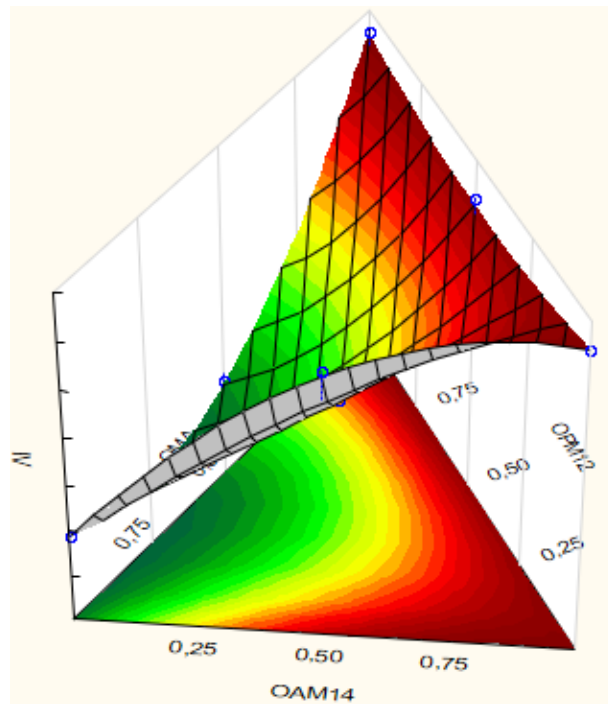
**Figura 42-** Superfície de resposta para a variável dependente Índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OMA e OAM14.



**Figura 43-** Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OPM12 E OMA.



**Figura 44-** Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OPIM, OAM14 E OPM12.



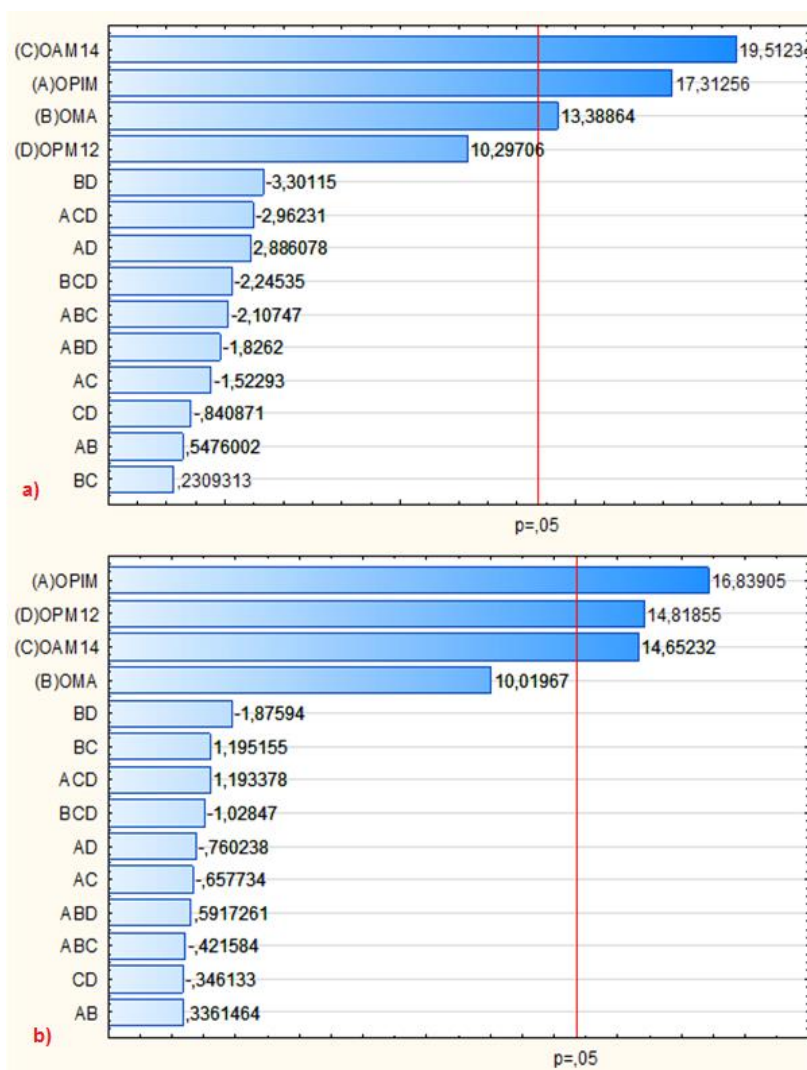
**Figura 45-** Superfície de resposta para a variável dependente índice de viscosidade para as misturas dos óleos OMA, OAM14 e OPM12.

Analisando as superfícies de resposta obtidas para misturas ternárias, pode-se concluir que a definição das melhores proporções de óleos, a fim de se obter maior índice de viscosidade e menor ranhura dependerá do tipo de óleo que se quer trabalhar e dos custos de obtenção desses óleos, podendo-se utilizar altas proporções de um óleo e menor de outros. Por exemplo, na Figura 38, mistura dos óleos OPIM (em menor proporção), OMA (em maior proporção) e OAM14 (baixa proporção) possivelmente gerará uma ranhura maior, ou seja, será um ruim lubrificante. Deve-se ressaltar que estas superfícies de resposta dão um resultado otimizado para o tamanho da ranhura, associado à menor lubricidade. Assim, neste caso, deve-se escolher misturas que produzam menores ranhuras.

Analisando as superfícies de resposta para o índice de viscosidade, como na Figura 42, ter-se-á um melhor índice de viscosidade para uma mistura com maior proporção de OAM14 e menor quantidade do OPM12 e OMA. Este resultado é interessante, pois com isso, esta mistura ternária poderá ser utilizada em diferentes faixas de temperatura em um processo de usinagem industrial.

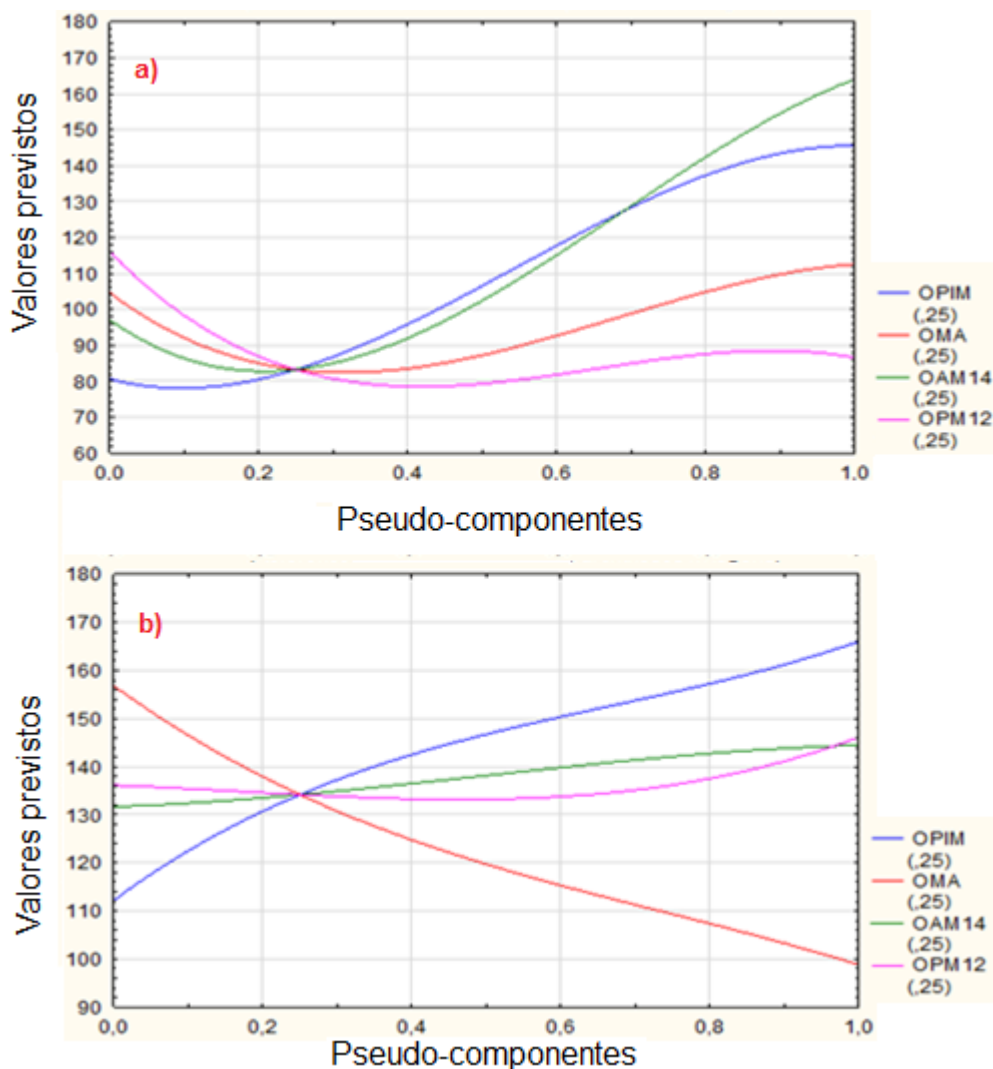
A análise de superfície de resposta mostrou para a ranhura que os óleos puros OAM14, OPIM e OMA apresentaram significância para o aumento de ranhura ao nível de 95%, reduzindo assim o seu poder lubrificante. Já para o índice de viscosidade, os óleos OPIM, OPM12 e OAM14 apresentaram significância para o aumento do índice de viscosidade.

A Figura 46 apresenta os diagramas de Pareto, tanto para as ranhuras, que refletem a lubricidade das amostras, quanto para os índices de viscosidade, mostrando que apenas os óleos vegetais são significativos ao nível de 95% de significância.



**Figura 46-** Diagrama de Pareto para a) ranhura e b) índice de viscosidade.

A previsão da variável de resposta com a mistura de referência no ponto central é mostrada na Figura 47.



**Figura 47-** Representação da previsão da variável de resposta para a) ranhura e b) índice de viscosidade.

Analisando a Figura 47a, pode-se inferir que aumentando a proporção dos óleos OMA e OPM12, tem-se uma diminuição das ranhuras, mostrando assim serem bons biolubrificantes. Já para o índice de viscosidade IV, de acordo com a Figura 47b, o OPIM e OAM14 são bons óleos para serem utilizados a fim de que aumentem este índice.

A Figura 48 apresenta a curva dos valores observados versus os valores previstos, mostrando que o gráfico apresenta uma boa concordância entre os valores esperados e observados, já que os pontos estão próximos à reta. Quanto mais os dados se ajustam à reta, melhor é a qualidade do ajuste. E, na Figura 49 observa-se a aleatoriedade dos valores.

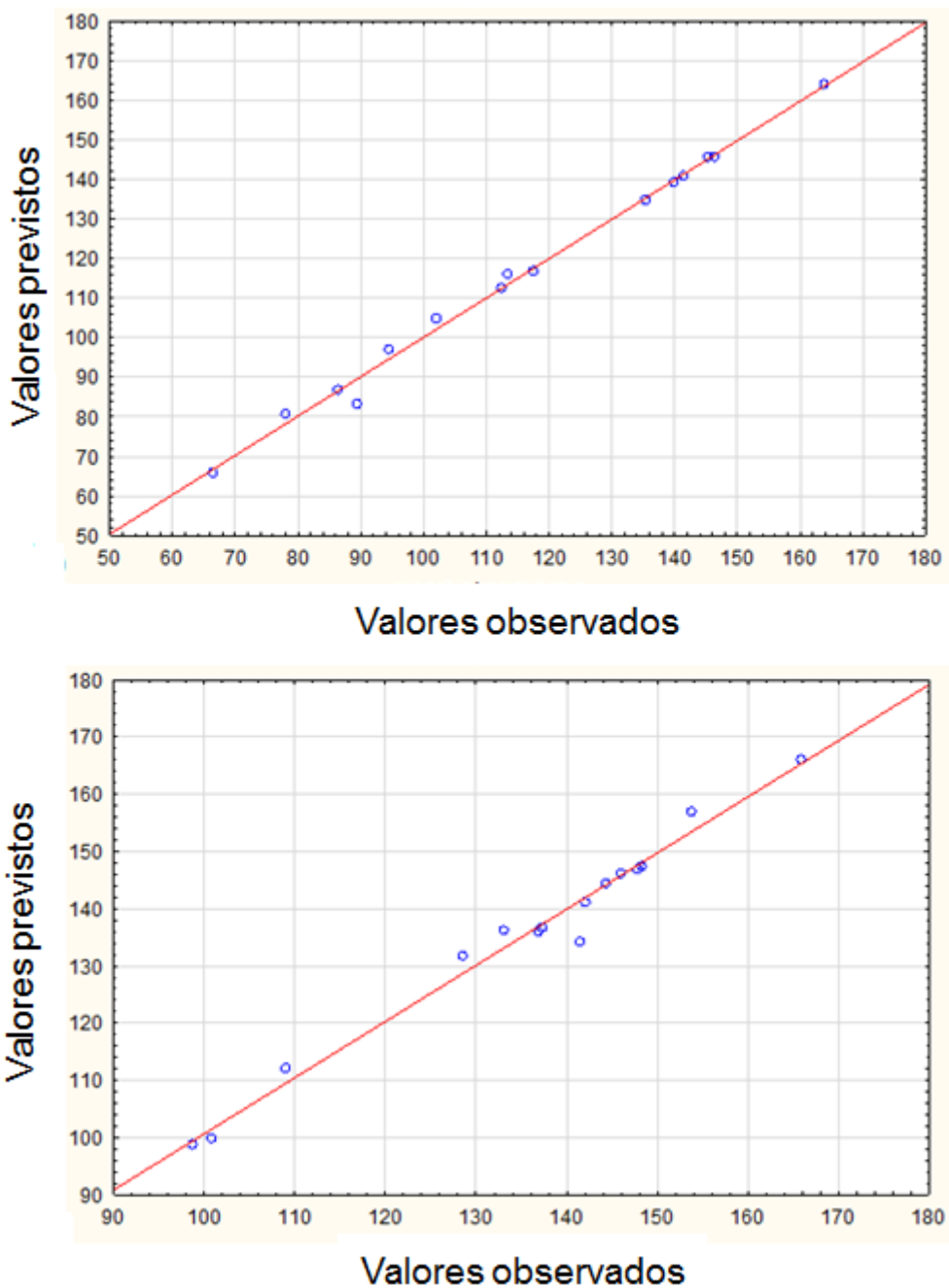
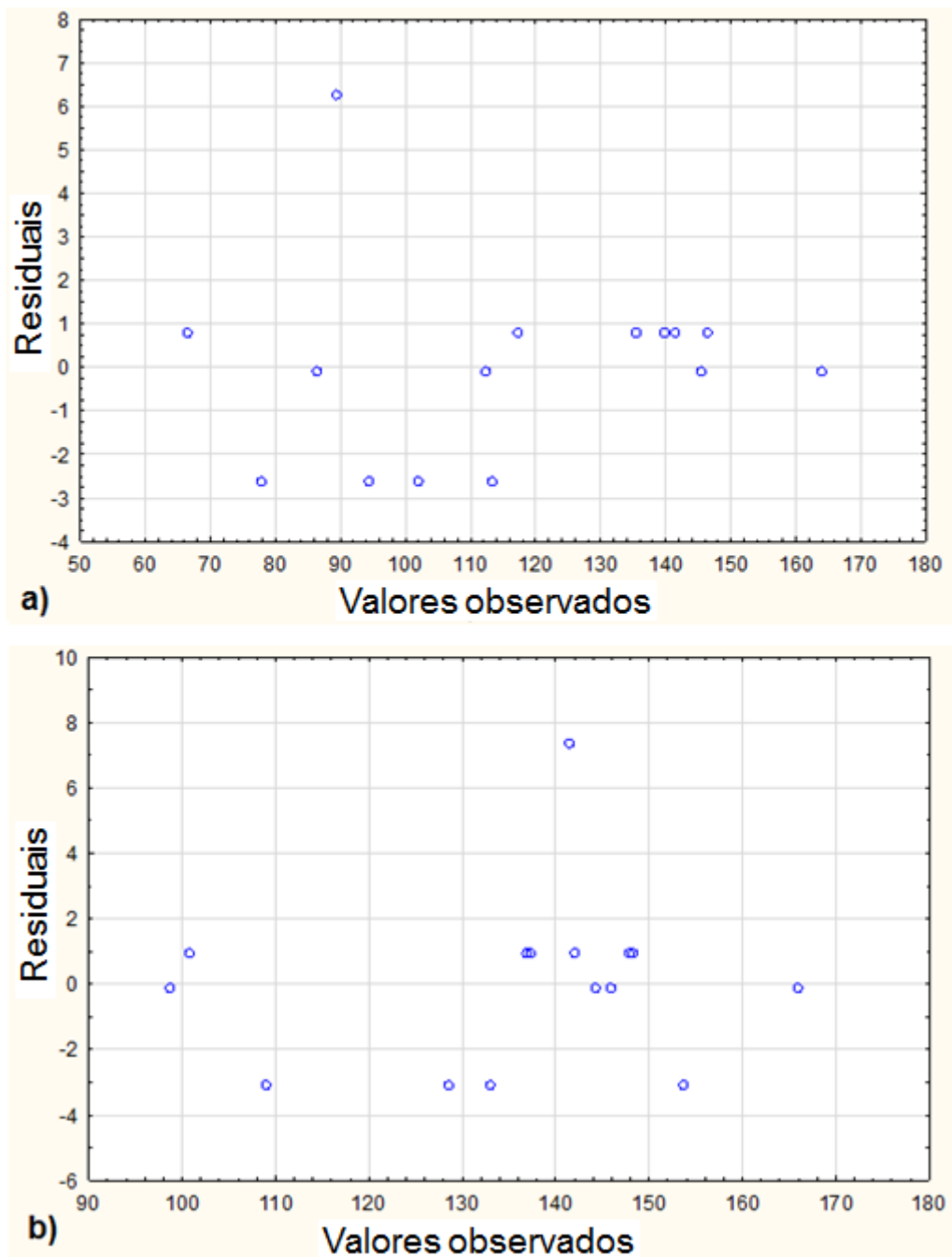


Figura 48- Valores observados x previstos para a) ranhura e b) índice de viscosidade.



**Figura 49-** Valores observados x residuais para a) ranhura e b) índice de viscosidade.

Concluindo-se, as misturas dos óleos vegetais são uma forma viável de se alterar suas propriedades lubrificantes.



### 5.5.1 Desejabilidade

A desejabilidade é um método estatístico criado por Derringer e Suich (1980) a fim de encontrar, maximizar ou minimizar uma dada resposta pela otimização simultânea para descobrir os níveis dos fatores que produzirão respostas mais satisfatórias em um modelo proposto [33].

Neste trabalho, a função desejabilidade foi utilizada para descobrir qual proporção das misturas realizadas geraria, simultaneamente, menor valor da ranhura (melhor lubrificidade) e maior valor para o índice de viscosidade (melhor estabilidade do óleo em relação à variação de viscosidade frente a variações de temperatura).

Para o modelo deste experimento, fez-se uma normalização das variáveis de resposta utilizados, sendo o valor zero desejável para a ranhura (quanto menor o valor, melhor a lubrificidade), e um o valor desejável para o índice de viscosidade (quanto maior o valor, melhor). Estes valores estão restritos em um intervalo de 0 a 1.

A desejabilidade global foi feita pela combinação das desejabilidades individuais normalizadas, sendo encontrado por uma média geométrica, dada pela equação 10 [33]:

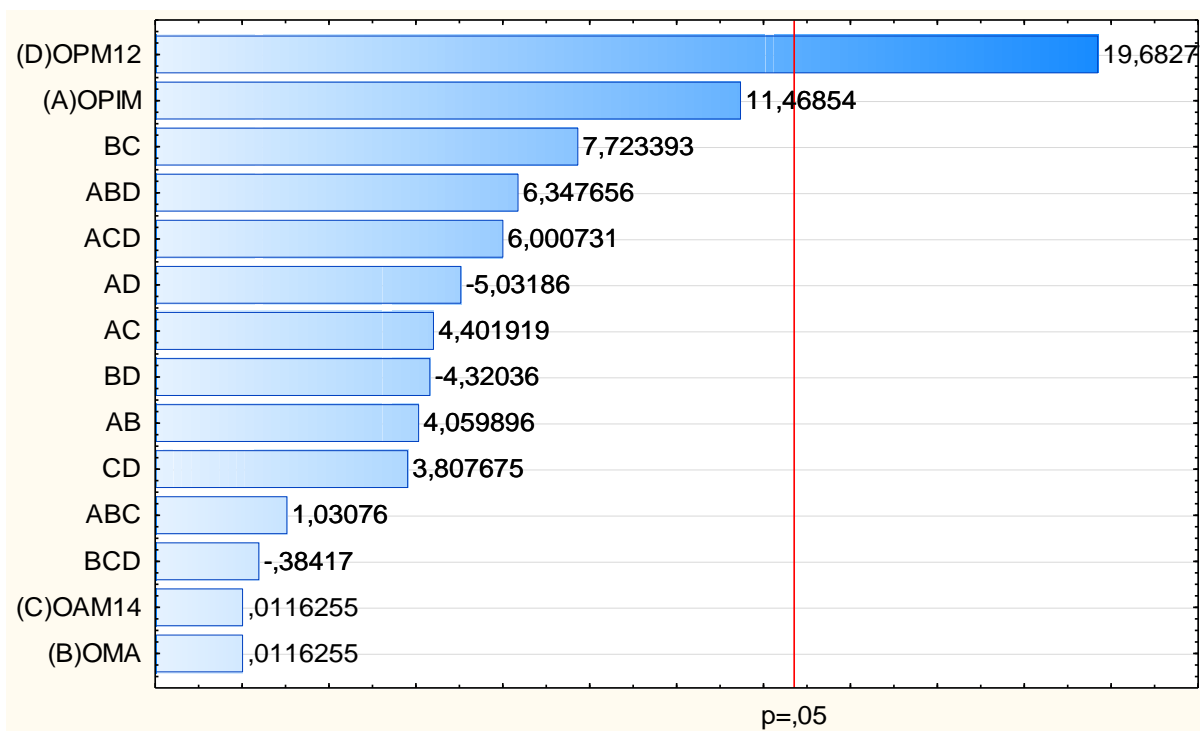
$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad \text{Equação 10}$$

Com isso, a otimização simultânea das duas variáveis de resposta gerou um resultado que maximizou uma única proporção para melhor lubrificante. A Tabela 13 apresenta este resultado após análise estatística.

Analisando a Tabela 13, pode-se perceber que, a partir da desejabilidade global para otimização simultânea do menor valor para a ranhura e maior valor para o índice de viscosidade, o uso do óleo de polpa de macaúba, isoladamente, mostrou melhor resultado para uso como um biolubrificante. Este fato é corroborado pelos dados do diagrama de Pareto (Figura 50).

**Tabela 13-** Resultados da função desejabilidade global para o planejamento de mistura dos óleos de pinhão-manso (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12)

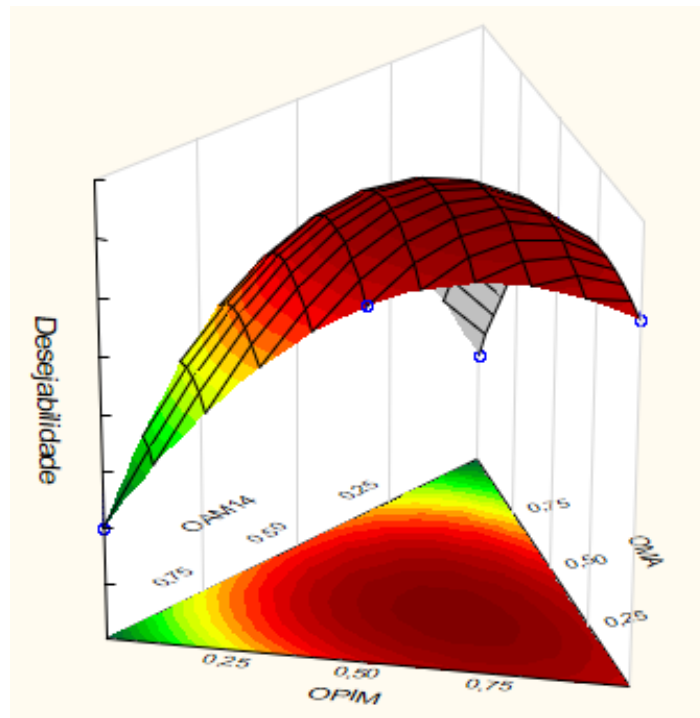
OPIM (%)	OMA (%)	OAM14 (%)	OPM12 (%)	Desejabilidade
100	0	0	0	0,44
0	100	0	0	0
0	0	100	0	0
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>0,75</b>
50	50	0	0	0,41
50	0	50	0	0,43
50	0	0	50	0,36
0	50	50	0	0,36
0	50	0	50	0,18
0	0	50	50	0,55
1/3	1/3	1/3	0	0,51
1/3	1/3	0	1/3	0,56
1/3	0	1/3	1/3	0,72
0	1/3	1/3	1/3	0,37
25	25	25	25	0,70



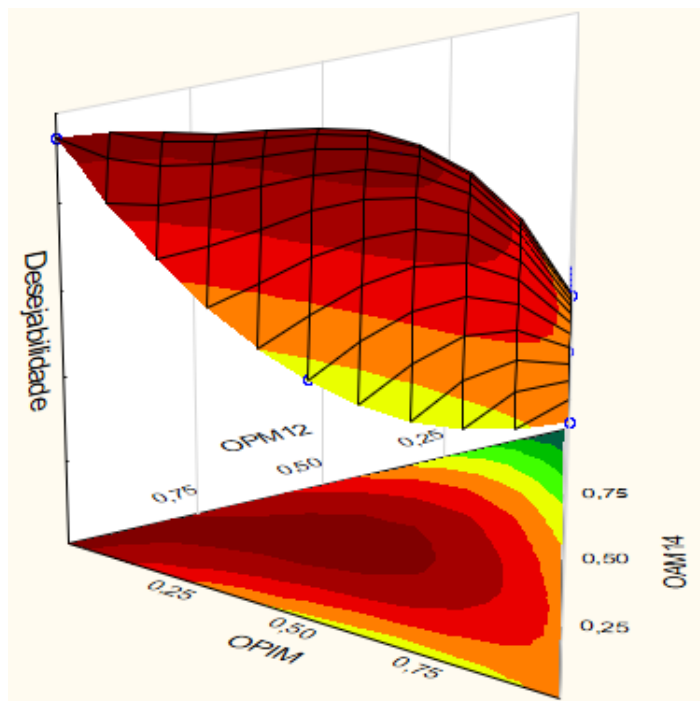
**Figura 50-** Diagrama de Pareto da função desejabilidade para otimização simultânea das variáveis de resposta ranhura ( $\mu\text{m}$ ) e índice de viscosidade.

De acordo com o diagrama de Pareto, pode-se observar que ao nível de 95% de confiança, o OPM12 foi o único óleo que apresentou efeito significativo, mostrando, mais uma vez, que a aplicação deste óleo isoladamente mostra-se interessante para gerar uma menor ranhura e maior índice de viscosidade, simultaneamente, podendo apresentar um bom uso como biolubrificante. Vale ressaltar que o modelo cúbico especial também foi utilizado para gerar os resultados para a desejabilidade, já que o valor de  $R^2=0,9981$ , apresentando um modelo sem falta de ajuste.

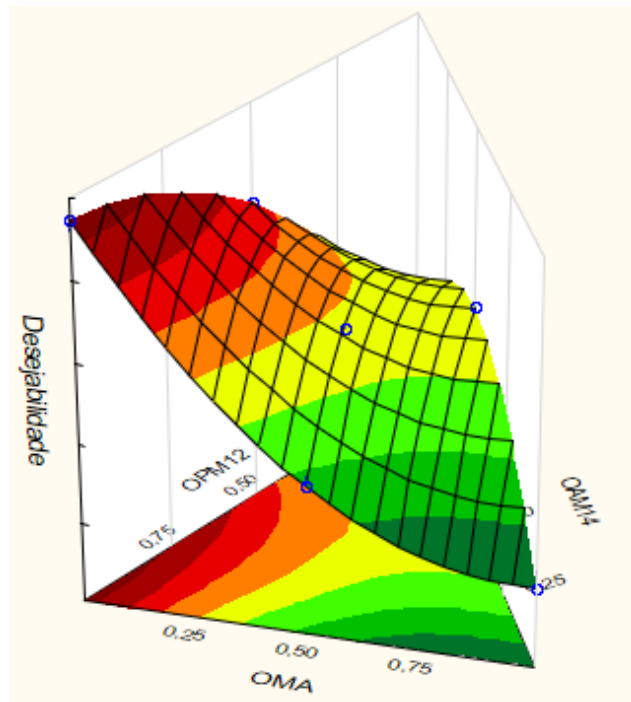
As superfícies de resposta para as misturas ternárias são mostradas nas Figuras 51, 52, 53 e 54.



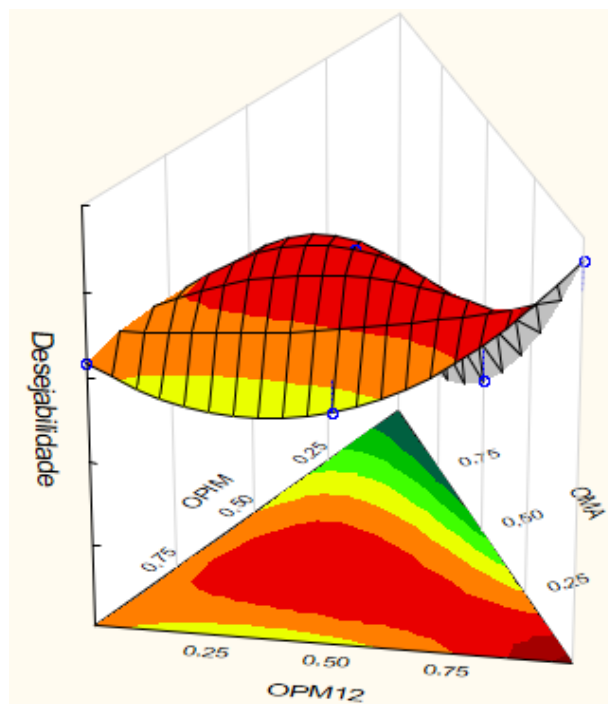
**Figura 51-** Superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de pinhão-manso (OPIM), óleo de mamona (OMA) e óleo de amêndoa de macaúba (OAM14).



**Figura 52-** Superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de pinhão-manso (OPIM), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12).



**Figura 53-** Modelo de superfície de resposta para a mistura ternária do óleo de polpa de macaúba (OPM12), mamona (OMA) e amêndoa de macaúba (OAM14).

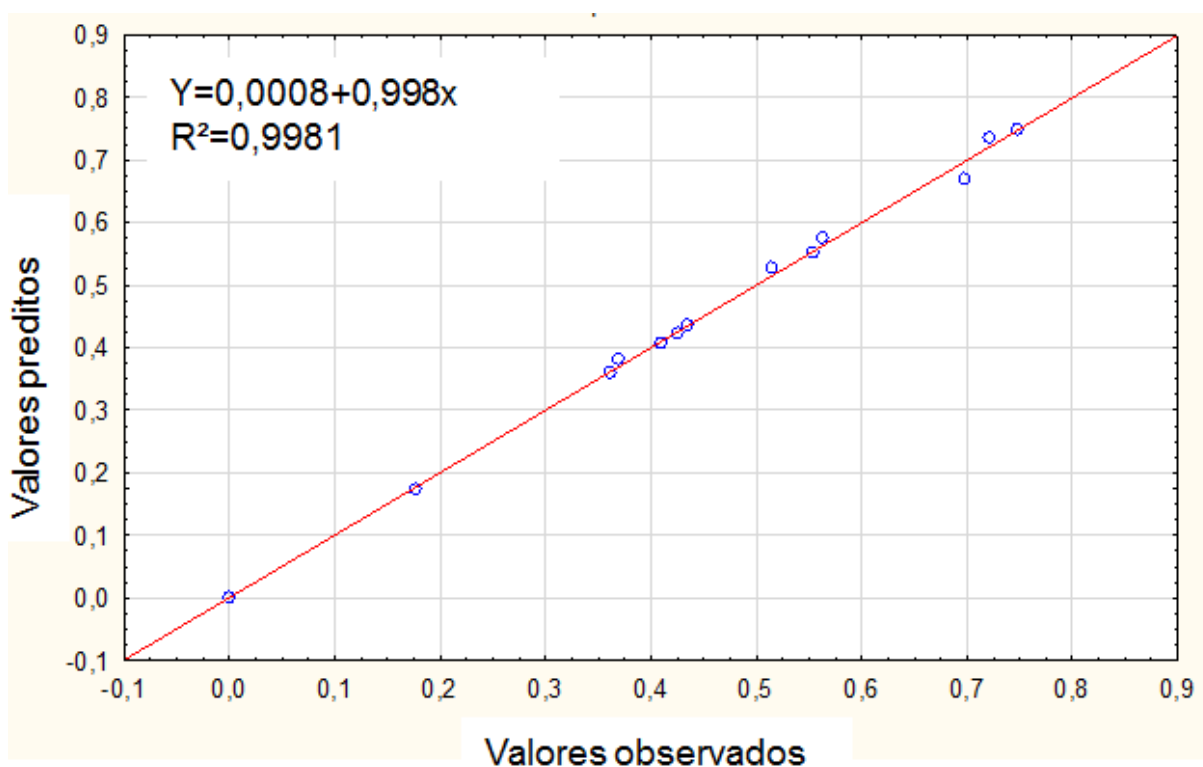


**Figura 54-** Modelo de superfície de resposta para a mistura ternária dos óleos de pinhão-mansó (OPIM), polpa de macaúba (OPM12) e mamona (OMA).

A mistura ternária da Figura 51 mostrou que na ausência do óleo de polpa de macaúba (OPM12), uma mistura de 50% do óleo de pinhão-manso, com 25% do óleo de mamona e amêndoa de macaúba também mostrou-se interessante por sua diminuição de ranhura (aumento de lubricidade) e aumento do índice de viscosidade.

Porém, pode ser confirmado que nas superfícies de resposta das Figuras 52, 53 e 54, onde há a presença do óleo de polpa de macaúba combinado a outros óleos vegetais, a região ótima do modelo é para o uso deste óleo isoladamente.

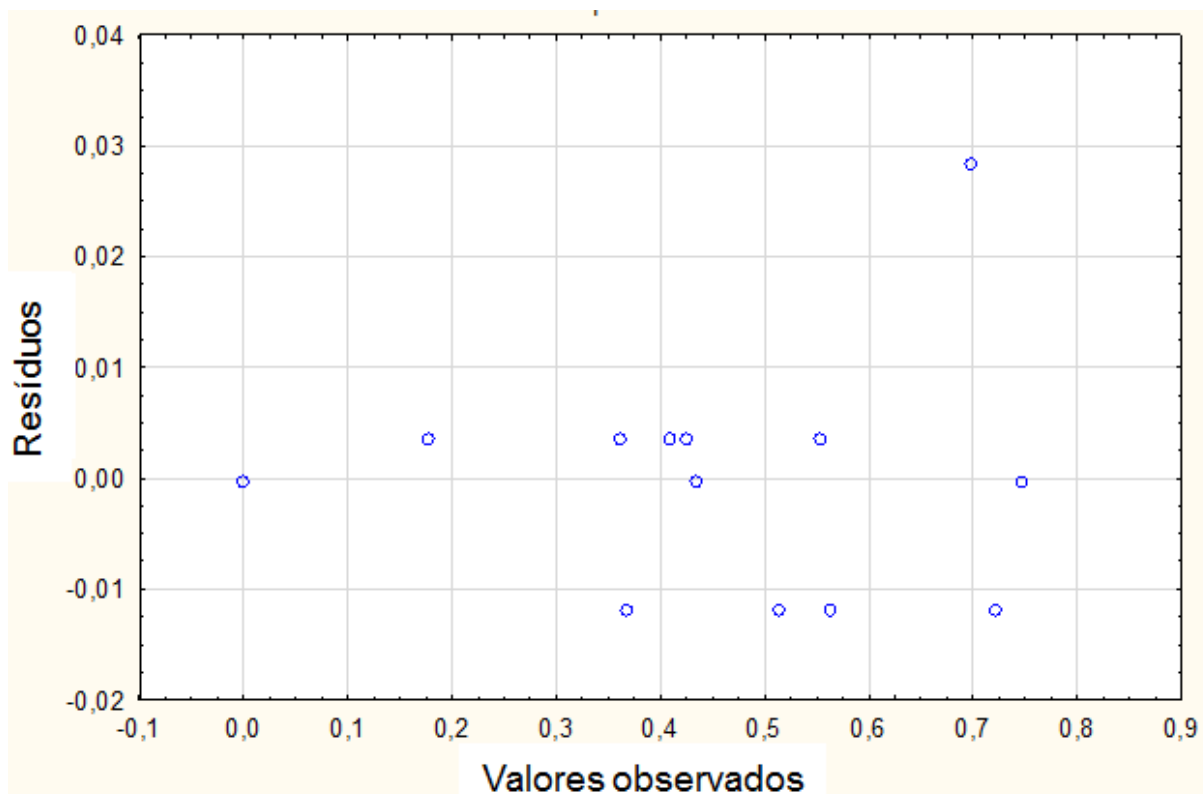
A Figura 55 apresenta pontos próximos à reta, mostrando uma boa concordância entre os valores observados e esperados. O coeficiente de determinação  $R^2$  próxima a um significa um bom ajuste do modelo.



**Figura 55-** Valores preditos versus valores observados para a deseabilidade global.

A Figura 56 apresenta um gráfico dos resíduos versus valores observados. Neste, pode-se observar uma distribuição aleatória em torno do valor zero em

função dos valores observados no experimento, indicando a independência destes resíduos mostrando um modelo ajustado às respostas e sem erros grosseiros.



**Figura 56-** Resíduos brutos versus valores observados para a desejabilidade global.

Logo, o planejamento de experimentos para misturas quaternárias do tipo centroid-simplex foi interessante para mostrar os efeitos de interação que interferem nas ranhuras (lubricidade) e índice de viscosidade. A função desejabilidade global foi calculada a fim de encontrar a melhor proporção de mistura que maximizasse simultaneamente as suas variáveis de resposta, mostrando que tanto o uso de óleo de polpa de macaúba (OPM12) isoladamente quanto uma mistura de 50% do óleo de pinhão-manso (OPIM) com 25% do óleo de mamona (OMA) e amêndoa de macaúba (OAM14) apresentaram bons resultados para uso como biolubrificante.

## 5.6 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS BIOLUBRIFICANTES

### 5.6.1 Lubricidade

A lubricidade é a capacidade de um fluido em evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento sob carga.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados da lubricidade dos óleos vegetais puros, com adições de nanoestruturas de ZnO com grafite (código N1), nanofitas de Zn com biocarbono de piche (código N2), apenas com ZnO puro e Zn puro separadamente, além do biodiesel metílico e etílico do óleo de pinhão-manso. Para as adições das nanoestruturas, foi usado o surfactante dodecil sulfato de sódio e, com isto, fez-se a lubricidade também dos óleos vegetais apenas com este composto.

Os códigos referentes à adição de 0,1 %m/m e 0,5 %m/m foram colocados nos óleos como 0,1S e 0,5S. O último óleo de pinhão-manso com a adição de 10 %m/m de glicerina foi seguido pelo código G. Para o biodiesel metílico do óleo de pinhão-manso, o código foi seguido pela letra M ao final e, para o biodiesel etílico, pela letra E.

Para o óleo de pinhão-manso (OPIM), a melhor lubricidade foi mostrada na presença da nanofita de ZnO com grafite e 0,1 %m/m do surfactante dodecil sulfato de sódio (90  $\mu\text{m}$ ). Para o óleo de mamona (OMA), o melhor resultado foi com a adição apenas de 0,5 %m/m deste surfactante (92  $\mu\text{m}$ ). Já para o óleo de amêndoa de macaúba (OAM14), a melhor lubricidade foi com ZnO puro e 0,5 %m/m de surfactante (75  $\mu\text{m}$ ) e, por fim, para o óleo de polpa de macaúba (OPM12), o melhor resultado foi com o uso dele sem adição de nanoestruturas e surfactante (86,5  $\mu\text{m}$ ). Os biodieseis metílicos e etílicos de pinhão-manso não alteraram significativamente a lubricidade do óleo, indicando que a conversão do óleo em seus respectivos biodieseis não trouxe benefícios em relação a este parâmetro. Nenhuma



adição de nanomateriais foi favorável para a redução do desgaste médio no óleo de polpa de macaúba, sendo o melhor resultado obtido com o óleo puro.

**Tabela 14-** Lubricidades dos óleos vegetais de pinhão-manso e de mamona puros e de seus respectivos biolubrificantes propostos

<b>Óleos vegetais</b>	<b>Lubricidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Óleos vegetais</b>	<b>Lubricidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
OPIM	145,5	OMA	112,5
OPIM-N1+0,1S	90	OMA-N1+0,1S	133
OPIM-N1+0,5S	147	OMA-N1+0,5S	129
OPIM-N2+0,1S	165	OMA-N2+0,1S	124,5
OPIM-N2+0,5S	162	OMA-N2+0,5S	171,5
OPIM-Zn+0,1S	172	OMA-Zn+0,1S	145,5
OPIM-Zn+0,5S	158,5	OMA-Zn+0,5S	99,5
OPIM-ZnO+0,1S	161,5	OMA-ZnO+0,1S	102
OPIM-ZnO+0,5S	133,5	OMA-ZnO+0,5S	110,5
OPIM-0,1S	151	OMA-0,1S	109
OPIM-0,5S	161	OMA-0,5S	92
B OPIM-M	147	-	-
B OPIM-E	155,5	-	-
OPIM-G	158	-	-

Lubricidade dada em termos de ranhura, quanto menor, melhor a lubricidade.

Pôde-se observar que as adições não apresentaram ganhos sistemáticos para a melhoria lubrificidade dos óleos vegetais, pois apresentaram heterogeneidade no comportamento para todos os óleos, devido à dificuldade de dispersão destes nanomateriais na matéria vegetal, mesmo após o uso da sonda ultrassônica.

O óleo de pinhão-manso teve uma melhor lubrificidade com o óxido de zinco com grafite possivelmente devido à associação com a estrutura esférica hexagonal do zinco e ortorrômbico do grafite, sendo mais propensa a alterar o atrito de deslizamento, gerando assim menor fricção entre as peças [26]. Esta mesma justificativa vale para o óleo de amêndoa que utilizou o óxido de zinco puro.

**Tabela 15-** Lubricidades dos óleos vegetais de amêndoa e polpa de macaúba puros e de seus respectivos biolubrificantes propostos

<b>Óleos vegetais</b>	<b>Lubricidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Óleos vegetais</b>	<b>Lubricidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
OAM14	164	OPM12	86,5
OAM14-N1+0,1S	156	OPM12-N1+0,1S	115
OAM14-N1+0,5S	166,5	OPM12-N1+0,5S	159,5
OAM-14-N2+0,1S	139	OPM12-N2+0,1S	100,5
OAM14-N2+0,5S	172,5	OPM12-N2+0,5S	124,5
OAM14-Zn+0,1S	166	OPM12-Zn+0,1S	102,5
OAM14-Zn+0,5S	182	OPM12-Zn+0,5S	103,5
OAM14-ZnO+0,1S	161	OPM12-ZnO+01S	104
OAM14-ZnO+0,5S	75	OPM12-ZnO+0,5S	182,5
OAM14-0,1S	154	OPM12-0,1S	108
OAM14-0,5S	159	OPM12+0,5S	123

Lubricidade dada em termos de ranhura.

Apesar do óleo de mamona ter maior viscosidade cinemática à 40 °C e 100 °C, o OPM12 foi o óleo que apresentou padrões de desgastes mais baixos após adições de nanoestruturas, em comparação com os demais óleos com adições e biodieseis.

Quanto menor a ranhura, maior o filme lubrificante formado para evitar o contato entre as superfícies. As nanopartículas, quando possuem compatibilidade com o meio e não se agregam, podem ser capazes de formar películas de proteção quando depositadas sobre a superfície do óleo, formando um filme que pode melhorar ou piorar a lubricidade dos óleos vegetais, dependendo do tipo de óleo usado como biolubrificante. E, quanto maior a partícula, maior o desgaste por abrasão e o atrito nas superfícies de contato [76].

O efeito da viscosidade está relacionado à lubricidade, quando avalia-se em termos lubrificação hidrodinâmica, ou seja, [77] quando o filme do fluido se desenvolve entre superfícies, em virtude do próprio movimento relativo entre as superfícies, e, com isso, não há, teoricamente, desgaste, uma vez que as superfícies lubrificadas nunca entram em contato. Entretanto, na prática, nunca temos lubrificação totalmente hidrodinâmica [7].

A lubricidade está relacionada com a presença de compostos orgânicos polares, onde a presença de grupos carboxílicos (-COOH), hidroxilas (-OH) e a funcionalidade éster aumentam a lubricidade da amostra, pois cadeias polares interagem fortemente com as cargas positivas das superfícies metálicas e, com isso, formam-se filmes resistente entre superfícies. As moléculas alinham-se criando uma película, a qual requer energia adicional (carga) para ser penetrada, tendo como resultado uma película mais forte, numa maior capacidade de lubrificação e menor consumo de energia nas aplicações lubrificantes [32]. Como o óleo de polpa de macaúba (OPM12) apresentou elevada acidez, a presença dos ácidos graxos livres possivelmente justifica a maior lubricidade apresentada por este óleo puro, em comparação com os demais.

Apesar da presença de moléculas polares melhorarem a lubricidade do fluido, a adição de 10 %m/m de glicerina (OPIM-G) reduziu a capacidade lubrificante do óleo de pinhão manso. Provavelmente não houve melhoria na adsorção da superfície.

Sugere-se que o OPIM e OAM14 oferecem melhores condições para a aplicação como biolubrificantes, e, conseqüentemente, podem vir a gerar menor desgaste entre as peças envolvidas em processo de usinagem.

#### **5.6.1.1 Coeficiente de fricção**

Os resultados para os coeficientes de fricção são apresentados nas Tabelas 16 e 17. De modo geral, um valor baixo para o coeficiente de fricção mostra um menor desgaste, indicando que as superfícies estão afastadas, devido à presença de um fluido com maior capacidade de lubrificação.

Dentre os óleos, o OPM12 foi o que apresentou menor dispersão dos valores para os coeficientes de atrito. Os demais óleos apresentaram certa dispersão dos dados encontrados.

Para o OPIM, os coeficientes apresentaram valores entre 0,087 e 0,121. Para o OMA, os valores compreendem entre 0,05 e 0,102. Já para o OAM14, os valores estão entre 0,05 e 0,102. E, por fim, para o OPM12, os dados estão entre 0,056 e 0,072.

Para o OPM12 o menor desgaste, menor coeficiente de fricção, pode estar relacionado à sua alta acidez, maior teor em ácidos graxos livres proporcionando aumento do filme lubrificante, e alto teor de compostos insaturados, onde estes melhoram o comportamento do atrito [78].

Os códigos referentes à adição da nanoestrutura de ZnO com grafite está representada por N1 e, a sigla N2, para a adição de Zn com biocarbono de piche. Para os surfactantes, as siglas para a adição de 0,1 %m/m e 0,5 %m/m foram colocados nos óleos como 0,1S e 0,5S, respectivamente. Para o biodiesel metílico

do óleo de pinhão-manso, o código foi seguido pela letra M ao final e, para o biodiesel etílico, pela letra E. O último óleo de pinhão-manso com a adição de 10 %m/m de glicerina foi seguido pelo código G.

**Tabela 16-** Coeficientes de fricção dos óleos vegetais, biodieseis e suas respectivas adições

<b>Óleos vegetais</b>	<b>Coeficiente de fricção</b>	<b>Óleos vegetais</b>	<b>Coeficiente de fricção</b>
OPIM	0,088	OMA	0,054
OPIM-N1+0,1S	0,089	OMA-N1+0,1S	0,086
OPIM-N1+0,5S	0,093	OMA-N1+0,5S	0,050
OPIM-N2+0,1S	0,094	OMA-N2+0,1S	0,084
OPIM-N2+0,5S	0,092	OMA-N2+0,5S	0,102
OPIM-Zn+0,1S	0,087	OMA-Zn+0,1S	0,082
OPIM-Zn+0,5S	0,093	OMA-Zn+0,5S	0,059
OPIM-ZnO+0,1S	0,092	OMA-ZnO+0,1S	0,060
OPIM-ZnO+0,5S	0,088	OMA-ZnO+0,5S	0,065
OPIM-0,1S	0,089	OMA-0,1S	0,060
OPIM-0,5S	0,088	OMA-0,5S	0,074
B OPIM-M	0,119	-	-
B OPIM-E	0,121	-	-
OPIM-G	0,076	-	-

**Tabela 17-** Coeficientes de fricção dos óleos vegetais da amêndoa e polpa da macaúba esuas respectivas adições

Óleos vegetais	Coeficiente de fricção	Óleos vegetais	Coeficiente de fricção
OAM14	0,080	OPM12	0,056
OAM14-N1+0,1S	0,095	OPM12-N1+0,1S	0,066
OAM14-N1+0,5S	0,098	OPM12-N1+0,5S	0,068
OAM-14-N2+0,1S	0,102	OPM12-N2+0,1S	0,062
OAM14-N2+0,5S	0,101	OPM12-N2+0,5S	0,061
OAM14-Zn+0,1S	0,096	OPM12-Zn+0,1S	0,061
OAM14-Zn+0,5S	0,099	OPM12-Zn+0,5S	0,059
OAM14-ZnO+0,1S	0,095	OPM12-ZnO+01S	0,061
OAM14-ZnO+0,5S	0,050	OPM12-ZnO+0,5S	0,072
OAM14-0,1S	0,096	OPM12-0,1S	0,064
OAM14-0,5S	0,093	OPM12+0,5S	0,060

### 5.6.1.2 Porcentagem de filme

Os filmes lubrificantes estão relacionados à separação das superfícies sob movimento relativo, onde a porcentagem de filme lubrificante varia de 0 (havendo contato entre as superfícies metálicas) a 100% (superfícies metálicas totalmente separadas) [79]. Os filmes formados pelos óleos com adições de nanoestruturas e biodieseis estão apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Os códigos referentes à adição da nanoestrutura de ZnO com grafite está representada por N1 e, a sigla N2, para a adição de Zn com biocarbono de piche. Para os surfactantes, as siglas para a adição de 0,1 %m/m e 0,5 %m/m foram

colocados nos óleos como 0,1S e 0,5S, respectivamente. Para o biodiesel metílico do óleo de pinhão-manso, o código foi seguido pela letra M ao final e, para o biodiesel etílico, pela letra E. O último óleo de pinhão-manso com a adição de 10 %m/m de glicerina foi seguido pelo código G.

**Tabela 18-** Porcentagem de filme lubrificante formado pelas amostras de óleos vegetais de pinhão manso e de mamona, biodieseis e suas respectivas adições de nanoestruturas

Óleos vegetais	Filme (%)	Óleos vegetais	Filme (%)
OPIM	96,8	OMA	99,4
OPIM-N1+0,1S	88,7	OMA-N1+0,1S	91,7
OPIM-N1+0,5S	90,3	OMA-N1+0,5S	99,7
OPIM-N2+0,1S	89,2	OMA-N2+0,1S	94,0
OPIM-N2+0,5S	89,7	OMA-N2+0,5S	96,8
OPIM-Zn+0,1S	93,6	OMA-Zn+0,1S	94,7
OPIM-Zn+0,5S	81,1	OMA-Zn+0,5S	99,5
OPIM-ZnO+0,1S	87,5	OMA-ZnO+0,1S	99,8
OPIM-ZnO+0,5S	91,2	OMA-ZnO+0,5S	99,7
OPIM-0,1S	94,8	OMA-0,1S	99,8
OPIM-0,5S	91,0	OMA-0,5S	97,8
B OPIM-M	92,2	-	-
B OPIM-E	90,9	-	-
OPIM-G	52,8	-	-

**Tabela 19-** Porcentagem de filme lubrificante formado pelas amostras de óleos vegetais da macaúba e suas respectivas adições de nanoestruturas

Óleos vegetais	Filme (%)	Óleos vegetais	Filme (%)
OAM14	96,3	OPM12	72,0
OAM14-N1+0,1S	95,9	OPM12-N1+0,1S	73,7
OAM14-N1+0,5S	96,3	OPM12-N1+0,5S	58,1
OAM-14-N2+0,1S	95,2	OPM12-N2+0,1S	77,7
OAM14-N2+0,5S	93,5	OPM12-N2+0,5S	69,8
OAM14-Zn+0,1S	95,5	OPM12-Zn+0,1S	80,0
OAM14-Zn+0,5S	95,4	OPM12-Zn+0,5S	79,2
OAM14-ZnO+0,1S	96,5	OPM12-ZnO+01S	72,7
OAM14-ZnO+0,5S	99,6	OPM12-ZnO+0,5S	54,2
OAM14-0,1S	96,8	OPM12-0,1S	76,4
OAM14-0,5S	96,7	OPM12+0,5S	68,3

De acordo com os resultados apresentados, os óleos OMA e OAM14 apresentaram resultados para a porcentagem de filme formado sem considerável dispersão dos valores, mesmo com adições de nanoestruturas. Já o OPIM e OPM14 apresentaram dispersão dos valores encontrados, mostrando diferentes porcentagens de filme lubrificante. No óleo de pinhão-manso, o menor percentual apresentado foi o com adição de 10 %m/m de glicerina, cujo valor foi de 52,8%, representando a porcentagem de separação das superfícies e, com esta baixa porcentagem, o coeficiente de atrito é alto.

Quando o contato entre as superfícies metálicas (esfera-plano no HFRR) apresenta um percentual de filme baixo, como no caso do OPIM-G (52,8%) e



OPM12-ZnO+0,5S (54,2%), significa que há uma queda de potencial no contato e, portanto, as superfícies estão significativamente mais próximas. Uma vez que as superfícies estão mais afastadas, como em OMA-ZnO+0,1S (99,8%) e OAM14-ZnO+0,5S (99,6%), a porcentagem do filme será maior.

A adsorção de um filme molecular na superfície de um metal ocorre devido à polaridade dos grupos carboxílicos contidos na extremidade da cadeia carbônica. Na longa cadeia dos ácidos graxos, as moléculas se alinham perpendicularmente à superfície do metal, onde as forças de repulsão entre elas, resultarão num filme de lubrificante, diminuindo as forças de atrito [46]. Com isso pode-se diferenciar um bom lubrificante pela sua capacidade de aderir à superfície do metal. As cadeias saturadas empacotam-se mais firmemente do que cadeias insaturadas e, sendo assim, as cadeias insaturadas mantem-se mais afastadas, aumentando o filme lubrificante.

### **5.6.2 Índice de viscosidade**

Os resultados do índice de viscosidade dos biodieseis metílicos e etílicos são mostrados na Tabela 20, onde são comparados com os resultados dos óleos puros, anteriormente mostrados no item 5.2.5.

Comparando-se os biodieseis metílicos e etílicos observa-se que eles não apresentaram diferenças significativas em suas viscosidades à 40 °C e à 100 °C, apesar do B OPIM-E ter uma cadeia carbônica pouco maior que o B OPIM-M, devido ao etanol ter um carbono a mais. O índice de viscosidade do biodiesel etílico é ligeiramente maior, apresentando assim boa estabilidade nesta faixa de temperatura. Tanto os biodieseis metílico quanto etílico apresentam um bom comportamento para uso como biolubrificante.

As viscosidades de óleos puros são relativamente altas, devido à estrutura dos triacilglicerídeos e sua alta massa molecular. A transesterificação

converte os triacilglicerídeos em ésteres, reduzindo em um terço a sua massa molar, o que causa diminuição da viscosidade nas mesmas temperaturas. Além disso, a conversão dos óleos em ésteres aumenta consideravelmente o valor do índice de viscosidade. Isto indica que a viscosidade dos ésteres é menos influenciada por alterações de temperatura, o que é uma característica bastante interessante para os lubrificantes.

**Tabela 20-** Índices de viscosidade para os biodieseis metílicos e etílicos do óleo de pinhão-mansão

Amostras	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		Índice de viscosidade
	40°C	100°C	
<b>OPIM</b>	34,14 ± 0,19	8,32 ± 0,05	165,93 ± 0,32
<b>B OPIM-M</b>	4,40 ± 0,02	1,65 ± 0,01	222,36 ± 1,35
<b>B OPIM-E</b>	4,35 ± 0,00	1,64 ± 0,01	227,70 ± 0,10
<b>OMA</b>	250,92 ± 1,77	21,11 ± 1,54	98,69 ± 0,61
<b>OAM14</b>	28,81 ± 0,02	5,94 ± 0,01	144,37 ± 0,13
<b>OPM12</b>	32,77 ± 0,02	6,64 ± 0,01	146,01 ± 0,14
<b>Referência [68]</b>	5,00	-	-

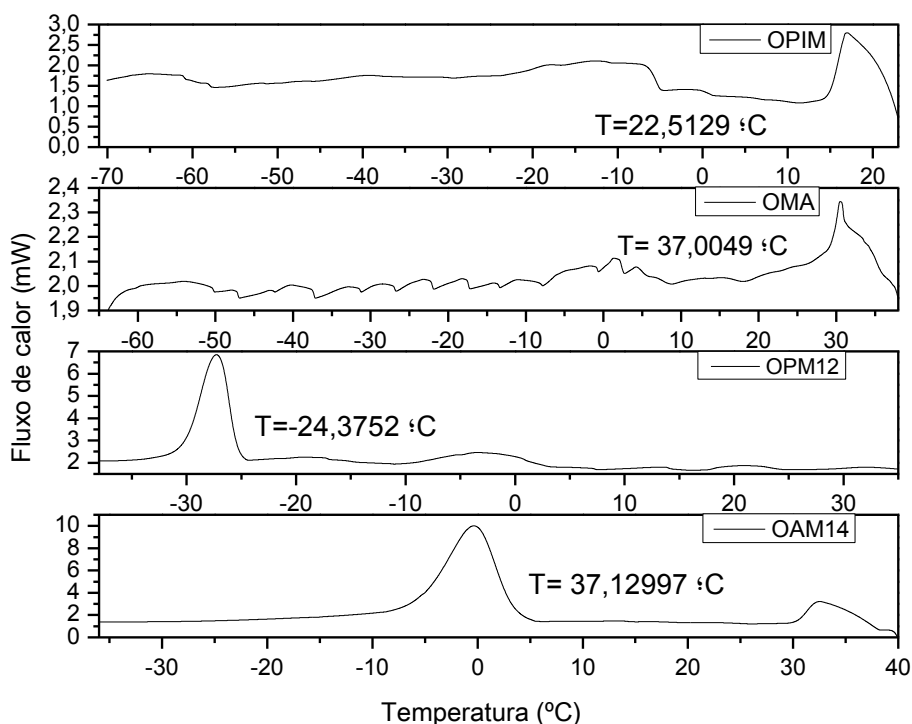
A viscosidade de um biolubrificante deve ser alta o suficiente para criar um bom filme de óleo entre o movimento das peças metálicas [10]. Costumeiramente, índices de viscosidade apresentando valores maiores que 90 mostram que o biolubrificante tem boas propriedades de lubricidade e permitem serem usados em amplas faixas de temperatura sem alterar suas propriedades físicas e químicas [80].

Um lubrificante viscoso demais requer uma grande quantidade de energia para se mover, e um lubrificante muito fino poderá facilmente causar aumento da fricção. Logo, para se ter uma lubrificação ideal é necessário usar o lubrificante

adequado dependendo do tipo de usinagem industrial e dadas faixas de temperaturas.

### 5.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC para o OPIM, OMA, OAM14 e OPM12 são mostradas na Figura 57. Em uma curva de DSC, picos exotérmicos e endotérmicos caracterizam transições ou reações que tenham ocorrido durante a análise, como transição vítrea, gelatinização, fusão, oxidação, decomposição, etc [81].



**Figura 57-** Curvas de DSC para os óleos brutos de pinhão-mansó (OPIM), mamona (OMA), amêndoa de macaúba (OAM14) e polpa de macaúba (OPM12).

A área dos picos está relacionada à energia envolvida no processo de cristalização [82]. As curvas mostram o ponto de congelamento dos óleos puros quando inicia-se o pico exotérmico, ou seja, quando uma amostra passa do estado líquido para o sólido, esta libera energia. Estas curvas mostram que o óleo de

pinhão-manso inicia seu processo de cristalização à 22,51 °C. Já os óleos de mamona e amêndoa de macaúba, começam a solidificar à 37,00 °C e 37,13 °C. E, por fim, a polpa de macaúba apresentou um valor relativamente baixo em comparação aos demais óleos, com o início de cristalização próximo à -24 °C, provavelmente devido a maior presença de insaturações e de ácidos graxos livres.

A propriedade de fluxo a frio de óleos vegetais geralmente é extremamente pobre e limita o seu uso em operações a baixas temperaturas, como o uso automotivo em regiões frias ou em aviação. Óleos vegetais possuem uma tendência a formar estruturas macrocristalinas através do empilhamento uniforme dos triacilglicerídeos. Tais estruturas restringem o fluxo do sistema devido à perda de energia cinética das moléculas individuais durante o auto-empilhamento, comprometendo a sua propriedade lubrificante e restringindo o seu uso [83].

#### **5.6.4 Outros ensaios de caracterização de biolubrificantes**

Algumas amostras foram selecionadas e enviadas para análise semi-quantitativa na Petronas Lubricants International (PLI), onde foram realizados ensaios considerados relevantes para a caracterização de lubrificantes.

A determinação do teor de metais foi realizada de acordo com a norma ASTM D5185-13 para os óleos vegetais, sem replicatas, onde a composição das misturas está citada no item 4.5.1. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

Para o cálcio, os maiores teores são encontrados na mistura 6 e no OPM12. O teor de zinco foi encontrado em alta concentração no óleo OPM12. Com relação ao sódio obteve-se valores relativamente baixos, exceto para o biodiesel, apresentando um valor de 37 mg/Kg. A presença do sódio se justifica pelo catalisador utilizado na reação de transesterificação, indicando que o processo de lavagem do biodiesel não foi suficientemente adequado. Para todos os demais metais os resultados foram relativamente próximos.

O monitoramento do teor de metais é interessante em razão da toxicidade dos metais presentes na amostra. Aditivos utilizados nos lubrificantes contêm metais tais como, bário, cálcio, zinco, chumbo, cromo, magnésio, antimônio, níquel, cádmio, mercúrio e molibdênio, que são adicionados ao óleo novo como composto organometálico, para melhorar o desempenho do óleo sob condições severas [84].

**Tabela 21-** Teor de metais (mg/Kg) para as amostras dos óleos vegetais

	<b>Mistura 6</b>	<b>Mistura 15</b>	<b>OPM12</b>	<b>OPIM</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Mistura 11</b>
<b>Cálcio</b>	34	14	42	12	5	10
<b>Magnésio</b>	4	3	8	7	2	2
<b>Fósforo</b>	4	9	6	15	5	8
<b>Zinco</b>	5	1	11	2	0	1
<b>Prata</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Alumínio</b>	2	3	2	1	3	6
<b>Bário</b>	1	0	1	0	0	0
<b>Cádmio</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Cromo</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Cobre</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Ferro</b>	1	1	2	0	0	1
<b>Manganês</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Molibdênio</b>	0	0	1	0	0	0
<b>Sódio</b>	5	2	2	0	37	1
<b>Níquel</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Chumbo</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Silício</b>	1	1	1	1	2	1
<b>Estanho</b>	2	2	0	2	0	1
<b>Titânio</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Vanádio</b>	0	0	1	0	0	0

Mistura 6 = 50%OPIM+50%OAM14; Mistura 11 = 33,33%OPIM+33,33%OAM+33,33%OAM14; Mistura 15 = 25%OPIM+ 25%OMA+25%OAM14+25%OPM12.

Os resultados para os ensaios de ponto de fluidez, espuma, resíduo de micro carbono e ponto de fulgor são apresentados na Tabela 22.

O ponto de fluidez ou ponto de mínima fluidez é a menor temperatura no qual a amostra ainda flui sob a ação de resfriamento [85]. Geralmente, estes valores estão compreendidos entre 0 e -50 °C [86]. Nestas condições, a viscosidade excessivamente elevada pela baixa temperatura impede a circulação do lubrificante, criando uma situação parecida com o congelamento [86].

**Tabela 22-** Caracterizações das amostras de óleos vegetais

<b>Amostras</b>	<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	<b>Espuma (ml/ml)</b>	<b>Resíduo de micro carbono (%)</b>	<b>Ponto de fulgor (°C)</b>
<b>Mistura 6</b>	-18	330/20	1,44	>200
<b>Mistura 15</b>	0	470/180	0,89	220,7
<b>OPM12</b>	-9	210/0	2,30	>200
<b>OPIM</b>	-6	0/0	0,33	240,6
<b>Biodiesel</b>	-3	0/0	0,20	<180
<b>Mistura 11</b>	0	20/0	0,87	>200

Analisando a Tabela 22, observa-se que a mistura 6 (OPIM:OAM14 1:1) apresentou melhor resultado para a fluidez (-18 °C). A combinação de um óleo muito insaturado com um óleo contendo cadeias médias foi bastante favorável para o abaixamento do ponto de fluidez, conforme discutido no item 5.2.2. O óleo de pinhão manso é formado por 72% de compostos insaturados e o óleo da amêndoa de macaúba contém elevado teor de ácido láurico (C12:0), o que pode ter contribuído para este resultado. Para comparação, o óleo lubrificante naftênico hidrogenado 20 possui um ponto de fluidez máximo de -33 °C [87].

A presença de espuma em um óleo lubrificante pode influir de forma negativa sobre a propriedade de refrigeração, por meio da formação de bolhas de ar

na superfície do óleo devido à operação de corte e diminuindo a transferência de calor [88]. A espuma é um aglomerado de bolhas, constituídas de ar ou gás disperso em um líquido, no qual o volume do líquido é o maior componente [89]. O resultado do ensaio de formação de espuma é reportado como o volume de espuma formado à 5°C e o volume formado no tempo de descanso de 10 min.

Sendo assim, os melhores resultados são para as amostras de óleo de pinhão-manso (OPIM) e de biodiesel metílico do óleo de pinhão-manso, pois não apresentaram formação de espuma. A mistura 15 foi a que apresentou maior resultado. A formação de espuma resulta em uma lubrificação inadequada, podendo comprometer o uso de um fluido de corte pelo método de pulverização, não formando o jato por bombeamento de alta pressão. E em casos de lubrificação inadequada pode ocorrer cavitação e perda de lubrificante, acarretando falha mecânica. Outro ponto negativo é que a espuma não é uma boa condutora de calor, portanto se for excessiva, o arrefecimento é prejudicado, pois não ocorrerá eficiente dissipação de calor [8].

O resíduo de carbono é uma análise que indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetido a altas temperaturas [90].

Analisando a Tabela 22, os óleos que apresentaram menor porcentagem de micro-resíduo de carbono foram o biodiesel metílico do óleo de pinhão-manso e propriamente o óleo de pinhão-manso, onde foram encontrados os valores de 0,20 e 0,33% em resíduo de carbono, respectivamente. O maior valor é observado para o óleo da polpa da macaúba que está bastante degradado, com formação de gomas poliméricas. Este óleo também possui coloração alaranjada, com presença de carotenoides. Estes depósitos de carbono formados podem prejudicar a eficiência de um óleo.

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura, sob determinadas condições do teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma [87].

Todos os óleos apresentaram uma alta temperatura de fulgor, o que é satisfatório para o armazenamento dos mesmos, representando mais segurança. Além disso, altas temperaturas de ponto de fulgor são desejáveis, pois indicam que o lubrificante não se inflamará abaixo desta temperatura. Como fricção gera aumento de temperatura do sistema, quanto maior o ponto de fulgor, melhor.

O biodiesel metílico do óleo de pinhão-mansão apresentou um valor menor que 180 °C, o que já era esperado considerando-se que os biodieseis são formados por ésteres, que são compostos mais voláteis que os triglicerídeos dos óleos puros.

A título de comparação, o ponto de fulgor mínimo especificado para o óleo naftênico hidrogenado (NH 20) é 158 °C. Assim, todos os óleos vegetais analisados superam este valor. Este lubrificante foi utilizado para comparação devido à sua viscosidade cinemática típica à 40 °C, devendo-se levar em consideração que os óleos analisados são vegetais.



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram o potencial uso dos óleos de pinhão-manso, mamona e macaúba para uso como biolubrificantes, como substituição ao uso de lubrificantes de base mineral e de lubrificantes sintéticos, que são prejudiciais ao meio ambiente se descartados de forma irregular.

O óleo da amêndoa da macaúba contendo nanomateriais (OAM14-ZnO+0,5S) destacou-se em apresentar baixos desgastes via ranhuras. Entretanto, de um modo geral, não se observou ganhos significativos como uso das nanopartículas de zinco e óxido de zinco, sendo necessário um estudo para a otimização da dispersão destes materiais.

Os ésteres metílicos e etílicos de pinhão-manso apresentaram excelentes valores para o índice de viscosidade, apresentando elevada estabilidade de viscosidade com a variação da temperatura. Mas, por outro lado, mostraram altos valores de ranhura, indicando baixo poder de lubrificação. Portanto o ganho em se fazer a reação de transesterificação se deu apenas em relação ao índice de viscosidade e deve ser avaliado de acordo com a aplicação, pois acarreta maior custo.

O planejamento de misturas do tipo centroid-simplex foi interessante para mostrar os efeitos de interação, sinérgicos e antagônicos, que interferem na formação das ranhuras utilizados para a avaliação da lubricidade dos biolubrificantes. Foi possível, ainda, determinar as proporções das misturas que geram um alto índice de viscosidade, importante propriedade que permite que os biolubrificantes sejam usados em amplas faixas de temperatura sem alterar sua viscosidade. Logo, as misturas que apresentaram melhores resultados para a lubricidade foram a mistura 9 e 14 e, para o índice de viscosidade foi a mistura 13.

Dentre os resultados dos testes complementares, a mistura dos óleos de pinhão manso (OPIM) e de amêndoa da macaúba (OAM14) em proporções iguais

apresentou menor temperatura de fluidez, o que indica poder ser usado em baixas temperaturas. Para o teor de espuma, os melhores resultados foram para o óleo de pinhão manso puro e seu respectivo biodiesel metílico.

Com base em todos os resultados encontrados para o uso de óleos vegetais como lubrificantes pode-se concluir que o óleo da polpa de macaúba, OPM12, apesar de apresentar o maior resultado de resíduo de carbono, destacou-se por fornecer boa lubricidade, alto índice de viscosidade e pelas propriedades a frio, indicadas pelas baixas temperaturas de fluidez e de cristalização. Estes resultados são bastante satisfatórios, pois representam a possibilidade de se agregar valor a um óleo de elevada acidez, que tem baixo valor comercial.

## REFERÊNCIAS

1. Carreteiro RP. No Title. Rev Lubes em Foco. 2010;9(IV):jun – jul.
2. Matos PRR de. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. Universidade de Brasília - UNB; 2011.
3. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GNEB. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. 2013;
4. Nagendramma P, Kaul S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. Renew Sustain Energy Rev [Internet]. Elsevier Ltd; 2012;16(1):764–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.002>
5. Hernandez GM. Lubrificantes Industriais [Internet]. Universidade Estadual Paulista - UNESP. p. 10. Available from: [http://www.feb.unesp.br/jcandido/manutencao/Grupo\\_16.pdf](http://www.feb.unesp.br/jcandido/manutencao/Grupo_16.pdf)
6. Mobarak HM, Niza Mohamad E, Masjuki HH, Kalam MA, Al Mahmud KAH, Habibullah M, et al. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. Renew Sustain Energy Rev [Internet]. 2014;33:34–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.062>
7. Carreteiro RP, Belmiro PNA. Lubrificantes e lubrificação Industrial. Interciência: IBP, editor. Rio de Janeiro; 2006. 504 p.
8. Ipiranga. Lubrificação automotiva. Available from: [http://www.lacarolamentos.com.br/catalogos/\\_SAIBA\\_MAIS/lubrificantes/lubri\\_auto.pdf](http://www.lacarolamentos.com.br/catalogos/_SAIBA_MAIS/lubrificantes/lubri_auto.pdf)
9. Adhvaryu A, Liu Z, Erhan SZ. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. Ind Crops Prod [Internet]. 2005 Jan;21(1):113–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669004000305>
10. Salimon J, Salih N, Yousif E. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. Arab J Chem [Internet]. King Saud University; 2012;5(2):193–200. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.001>

11. Santos EH dos. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado [Internet]. Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 2011. Available from: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/224>
12. Whitby RD. Understanding the global lubricants business - Regional Markets. Economic Issues and Profitability. England; 2005.
13. Stepina V, Vesely V. Lubricants and Special Fluids [Internet]. Elsevier; 1992 [cited 2015 Mar 28]. 703 p. Available from: <https://books.google.com/books?id=X2Cb4-ROEoUC&pgis=1>
14. Salih N, Salimon J, Yousif E, Abdullah BM. Biolubricant basestocks from chemically modified plant oils: ricinoleic acid based-tetraesters. Chem Cent J [Internet]. King Saud University; 2013 Jan;7(1):128. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2010.08.008>
15. Vianni R, Filho RB. Ácidos graxos naturais: Importância e ocorrência em alimentos. Quim Nova. 1996;19(4):400–7.
16. Cardoso KP. Óleo de pinhão-mansão e fluido de corte emulsionável: estabilidade oxidativa e propriedades lubrificantes. Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2012.
17. Sujatha M, Reddy TP, Mahasi MJ. Role of biotechnological interventions in the improvement of castor (*Ricinus communis* L.) and *Jatropha curcas* L. Biotechnol Adv. 2008;26(5):424–35.
18. Silva JAC da. Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2012.
19. Heller J. Physic nut. *Jatropha curcas* L [Internet]. Physic nut. *Jatropha curcas* L. 1996. 66 p. Available from: <Go to ISI>://CABI:19960311334
20. Sánchez M, Bergamin F, Peña E, Martínez M, Aracil J. A comparative study of the production of esters from *Jatropha* oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. Fuel [Internet]. 2015 Mar;143:183–8. Available

from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114011685>

21. Navarro-Díaz HJ, Gonzalez SL, Irigaray B, Vieitez I, Jachmanián I, Hense H, et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *J Supercrit Fluids* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Sep;93:130–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.008>
22. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mamona [Internet]. [cited 2016 Jan 6]. Available from: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/>
23. Azevedo DMP., Lima EF. O agronegócio da mamona no Brasil. 21st ed. Embrapa, editor. Brasília; 2001.
24. Pourmortazavi SM, Marashianpour Z, Karimi MS, Mohammad-Zadeh M. Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles. *J Mol Struct* [Internet]. Elsevier B.V; 2015 Nov;1099:232–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.044>
25. Hernández Battez A, González R, Viesca JL, Fernández JE, Dáaz Fernández JM, Machado A, et al. CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear*. 2008;265(3-4):422–8.
26. Trajano MF. Estudo tribológico de biolubrificantes com adição de nanopartículas de óxidos (zinco e cobre). Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2013.
27. Barreto LR. Desenvolvimento de aditivos com propriedades lubrificantes para aplicação em fluidos de perfuração de base aquosa. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2006.
28. Xue Q, Liu W, Zhang Z. Friction and wear properties of a surface-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticle as an additive in liquid paraffin. *Wear* [Internet]. 1997 Dec;213(1-2):29–32. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164897002007>
29. Bullis K. Material super liso impede a formação de gelo [Internet]. MIT Technology Review. 2014 [cited 2016 Jan 6]. Available from: [http://www.technologyreview.com.br/read\\_article.aspx?id=45651](http://www.technologyreview.com.br/read_article.aspx?id=45651)
30. Peng DX, Kang Y, Hwang RM, Shyr SS, Chang YP. Tribological properties of

- diamond and SiO<sub>2</sub> nanoparticles added in paraffin. *Tribol Int* [Internet]. 2009 Jun;42(6):911–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X09000061>
31. Cini JR de M, Borsato D, Guedes CLB, Silva HC da, Coppo RL. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. *Quim Nova* [Internet]. SBQ; 2013 [cited 2015 Dec 21];36(1):79–84. Available from: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000100015&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000100015&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)
  32. Perez HIQ. Produção de biolubrificante para usos especiais. Universidade Estadual de Campinas; 2009.
  33. Neto B de B, Scarminio IS, Bruns RE. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2nd ed. Unicamp, editor. Campinas, SP; 2001. 412 p.
  34. Cornell JA. Mixture experiments. In: Coletânea de livros. Marcel Dekker, New York; 1990.
  35. Reis C, Andrade JC de. Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. *Quim Nova*. 1996;19:313–9.
  36. Coelho MS. Otimização de múltiplas respostas na extração de metabólitos especiais de folhas secas de *Eucalyptus badjensis*. Universidade Federal do Paraná; 2014.
  37. MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. Planejamento de misturas [Internet]. Brasil; Available from: [http://paginapessoal.utfpr.edu.br/ebona/pos-graduacao/stricto-sensu/programa-de-pos-graduacao-em-tecnologia-de-alimentos/arquivos/Aula\\_2.pdf/view](http://paginapessoal.utfpr.edu.br/ebona/pos-graduacao/stricto-sensu/programa-de-pos-graduacao-em-tecnologia-de-alimentos/arquivos/Aula_2.pdf/view)
  38. Montgomery DC. Design and analysis of experiments. *Technometrics* [Internet]. 2006 Feb;48(1):158–158. Available from: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.9.1343>
  39. Maciel AV. Estudo dos processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e

- Sn assistidos pela co-pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados. Universidade Federal de Minas Gerais; 2010.
40. Lôbo IP, Ferreira SLC, Cruz RS Da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim Nova* [Internet]. 2009;32(6):1596–608. Available from: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)
  41. Christie WW. *Gas chromatography and lipids*. Pergamon Press. 1989;
  42. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Óleos e gorduras. Métodos físico-químicos para análise Aliment. 2008;593–629.
  43. Medidas de estabilidade oxidativa em óleos e gorduras naturais | Metrohm [Internet]. [cited 2015 Dec 21]. Available from: <http://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/estabilidade-oxidativa/rancimat/>
  44. Soares RM. Avaliação técnica, mercadológica e de tendências da utilização de óleos lubrificantes de base vegetal. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2013.
  45. Silva LN. Síntese e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação. Universidade Federal de Minas Gerais; 2013.
  46. Joaquim CR de O. Verificação do comportamento da lubricidade do óleo diesel com adição de etanol. Universidade de São Paulo; 2007.
  47. Owen K, Coley T. *Automotive fuels reference book*. 2nd ed. Other Information: PBD. 1995. 980 p.
  48. Santos JR de J. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias. Universidade Federal da Paraíba; 2008.
  49. ASTM 5185-13. Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ( ICP-AES ) 1. 2014;1–9.
  50. ASTM D892–13. Standard Test Method for Foaming Characteristics of Lubricating

- Oils. 2013;1–11.
51. ASTM D97-15. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products 1. 1984;05:2–9.
  52. ASTM D4530–15. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). 1984;2:1–7.
  53. ASTM D3828-12a. Standard Test Methods for Flash Point by Small Scale Closed Cup Tester. 2016;1–10.
  54. Santos EH dos. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. Curitiba; 2012;
  55. Rettore RP, Martins H. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais. Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais -CETEC. 1983;
  56. Costa TL. Características físicas e físico- químicas do óleo de duas cultivares de mamona. 2006;113.
  57. Chierice GO, Claro Neto S. Aplicação industrial do óleo. Embrapa, editor. O agronegócio da mamona no Brasil. Brasília; 2001. 89-120 p.
  58. Milinsk MC. Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal. Universidade Estadual de Maringá; 2007.
  59. Lemões JS, Potes M da Luz;, de Oliveira RJP, Lemões LS, Silva SD dos A e; Determinação do teor de óleo e perfil graxo de acessos de pinhão - manso da Embrapa Clima Temperado. II Congresso Brasileiro de Pesquisas de Pinhão-Manso. 2011.
  60. de Sousa CL, Rocha ED, Cunha RP, Rocha CP. CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DO ÓLEO DE MAMONA VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL-1. Poços de Caldas: XI CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS; 2014.
  61. Agrofficio Geoprocessamento e Tecnologia da Informação. Zoneamento de Terras Agrícolas [Internet]. [cited 2016 Jan 21]. Available from:



- <http://www.agrofficio.com.br/solucoes/zoneamento-agricola/#.VqFwZVJtjWM>
62. Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2012 Jan;16(1):143–69. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211100390X>
  63. Erhan SZ, Sharma BK, Perez JM. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Ind Crops Prod* [Internet]. 2006 Nov;24(3):292–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669006000884>
  64. Banas Qualidade. A determinação de água por crepitação em óleos lubrificantes. 2015.
  65. Monici RD. Relatório de estágio Supervisionado. 1999.
  66. Jardine TDBJG. Transesterificação. [cited 2016 Jan 5]; Available from: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>
  67. Ting C-C, Chen C-C. Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants. *Measurement* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011 Oct;44(8):1337–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2011.04.005>
  68. MACHÃO TOTAL - Fluido de Corte para todos os Metais [Internet]. [cited 2015 Oct 28]. Available from: [http://biolub.com.br/machao-total?gclid=Cj0KEQjw5MGxBRDiuZm2icXX2-sBEiQA619bq27x\\_ignVJSGWh8SyNFp6MfIEi8izZ-8tGqfGxEIHRUaAieh8P8HAQ](http://biolub.com.br/machao-total?gclid=Cj0KEQjw5MGxBRDiuZm2icXX2-sBEiQA619bq27x_ignVJSGWh8SyNFp6MfIEi8izZ-8tGqfGxEIHRUaAieh8P8HAQ)
  69. Medeiros EP de. Óleo e co-produtos. [cited 2015 Oct 28]; Available from: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mamona/arvore/CONT000gzv4dnas02wx7ha07d33641bgedc3.html>
  70. Prado W do. Aula 8 - Fluidos de Corte [Internet]. [cited 2015 Dec 22]. Available from: [http://www.mundomecanico.com.br/wp-content/uploads/2012/08/Aula\\_8\\_-\\_Fluidos\\_de\\_Corte.pdf](http://www.mundomecanico.com.br/wp-content/uploads/2012/08/Aula_8_-_Fluidos_de_Corte.pdf)
  71. Omrani H, Dudelzak AE, Hollebhone BP, Loock H-P. Assessment of the oxidative stability of lubricant oil using fiber-coupled fluorescence excitation–emission matrix

- spectroscopy. *Anal Chim Acta* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Feb;811:1–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.10.019>
72. Correa C. Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da mistura biodiesel/diesel usando cartas de controle multivariadas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012.
  73. Galvão LPF de C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2007.
  74. Valle L, Torricelli M, Contadini MA. Óleos hidráulicos automotivos e industriais: tipos, classificação e desempenho. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho.”
  75. Ramos MJ, Fernández CM, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour Technol.* 2009;100(1):261–8.
  76. Rapoport L, Nepomnyashchy O, Lapsker I, Verdyan A, Moshkovich A, Feldman Y, et al. Behavior of fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles under severe contact conditions. *Wear* [Internet]. 2005 Jul;259(1-6):703–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164805000153>
  77. BARBOUR RH, RICKEARD DJ, ELLIOTT NG. Understanding diesel lubricity. *SAE Trans. Society of Automotive Engineers*; 2000;109(4):1556–66.
  78. Maru MM, Trommer RM, Almeida F a., Silva RF, Achete C a. Assessment of the lubricant behaviour of biodiesel fuels using Stribeck curves. *Fuel Process Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013 Dec;116:130–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.010>
  79. Mattos CVL de. Estudo da correlação das propriedades do diesel, biodiesel e suas blendas com a lubrificação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012.
  80. Mecatreino. Viscosidade e Índice de Viscosidade (IV). 2015.
  81. Schlemmer D, Sales MJA, Resck IS. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros Ciência*

- e Tecnol. 2010;20(1):6–13.
82. Bernal C, Couto AB, Breviglieri ST, Cavalheiro ÉTG. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. *Quim Nova*. 2002;25(5):849–55.
  83. Kleinová A, Fodran P, Brnčalová L, Cvengroš J. Substituted esters of stearic acid as potential lubricants. *Biomass and Bioenergy*. 2008;32(4):366–71.
  84. Silveira, Eva Lúcia Cardoso; Caland, Lília Basílio de; Moura, Carla Verônica Rodarte de; Moura EM. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. *Quim Nova*. 2006;29(6):193–1197.
  85. Camara, Michael Araujo; Peres, Breno Roberto; Christianini RZ. Óleos lubrificantes automotivos [Internet]. Universidade Estadual Paulista. 2010 [cited 2016 Jan 23]. Available from: [http://wwwp.feb.unesp.br/jcandido/manutencao/Grupo\\_15.pdf](http://wwwp.feb.unesp.br/jcandido/manutencao/Grupo_15.pdf)
  86. Prime Lub. O ponto de mínima fluidez [Internet]. 2016 [cited 2016 Jan 22]. Available from: <http://www.primelub.com/blog/o-ponto-de-minima-fluidez/>
  87. Agência Nacional do Petróleo G natural e B. Portaria ANP nº 129, de 30.7.1999 -DOU 2.8.1999. 1999.
  88. Muniz CA de S. Novas formulações de fluidos de corte: otimização, propriedades e recuperação do óleo usado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2008.
  89. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR14235: Óleo lubrificante - Determinação das características espumantes [Internet]. [cited 2016 Jan 23]. Available from: <https://www.target.com.br/previewer-v1/Viewer.asp?nbr=38325&token=0c2f3699-aaf7-42a5-8fd7-f0a976bb79ec&sid=onvse1gplnqcl2ojd0qjraque&email=>
  90. Agência Nacional do Petróleo G natural e B. Portaria ANP nº 130, de 30.7.1999 - DOU 2.8.1999. 1999.

## ANEXO A – ANEXOS E APÊNDICES 1

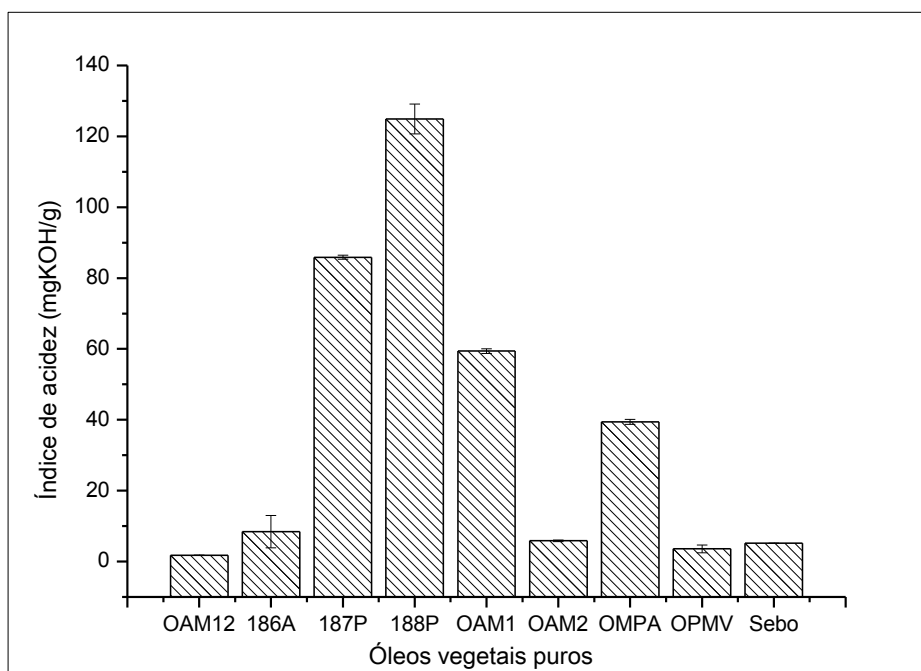
**Tabela 23-** Códigos das amostras utilizadas neste trabalho

<b>Código</b>	<b>Nome</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Amostras selecionadas para o trabalho</b>
<b>OPIM</b>	Óleo de pinhão-manso	Embrapa	x
<b>OMA</b>	Óleo de mamona	Sulfal	x
<b>OAM14</b>	Óleo de amêndoa de macaúba ano 2014	UFV	x
<b>OPM12</b>	Óleo de polpa de macaúba ano 2012	UFV	x
<b>OAM12</b>	Óleo de amêndoa de macaúba ano 2012	UFV	
<b>OAM1</b>	Óleo de amêndoa de macaúba 1	CoopRiachão	
<b>OAM2</b>	Óleo de amêndoa de macaúba 2	CoopRiachão	
<b>OMPA</b>	Mistura de polpa e amêndoa de macaúba	CoopRiachão	
<b>OAMV</b>	Óleo de amêndoa de macaúba	CoopRiachão	
<b>OPMV</b>	Óleo de polpa de macaúba da	CoopRiachão	
<b>186A</b>	Óleo de amêndoa de macaúba	desconhecido	
<b>187P</b>	Óleo de polpa de macaúba	desconhecido	
<b>188P</b>	Óleo de polpa de macaúba	desconhecido	
<b>Sebo</b>	Sebo bovino	Patense	

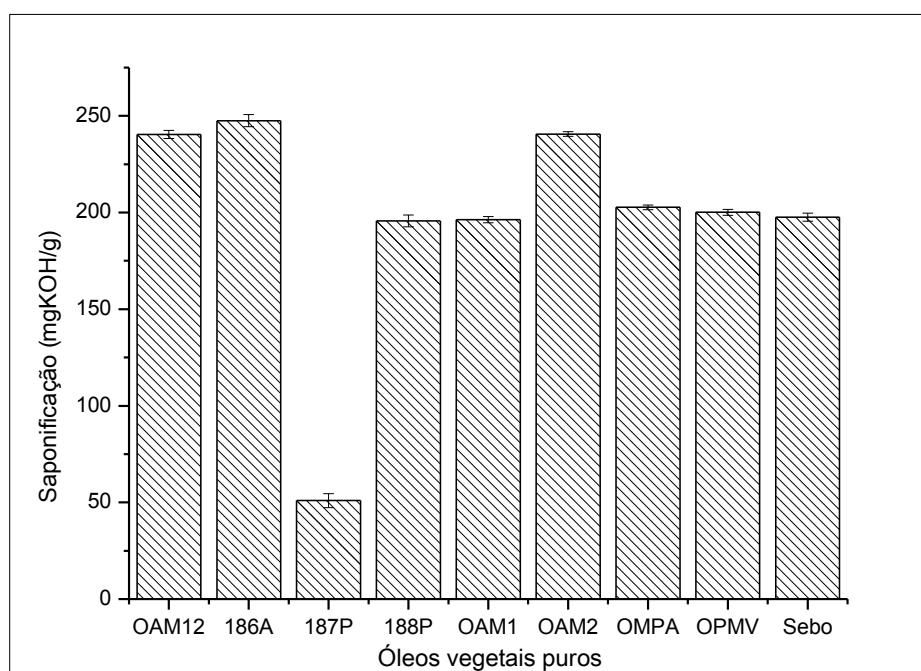
**Tabela 24-** Resultados para a viscosidade e índice de viscosidades para os óleos vegetais citados no item 4.2.6

Amostras	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		Índice de viscosidade
	40°C	100°C	
<b>OAM12</b>	29,01 ± 0,08	6,52 ±0,01	159,2 ±0,3
<b>186A</b>	28,53 ±0,01	6,444 ±0,003	159,08±0,05
<b>187P</b>	58,91±0,03	9,8 ±0,3	134,63 ±0,07
<b>188P</b>	57,6 ±0,2	9,34 ±0,02	130,4 ±0,3
<b>OAMV</b>	37,52 ±0,06	7,93 ±0,02	153,3 ±0,1
<b>OMPA</b>	43,9 ±1,1	8,67 ±0,02	148,9 ±2,3
<b>OAM1</b>	33,6 ±0,1	6,850 ±0,005	147,7 ±0,5
<b>OAM2</b>	29,35 ± 0,07	6,20 ± 0,05	150,5 ± 0,3
<b>OAMV</b>	37,52 ±0,06	7,93 ±0,02	153,3±0,14

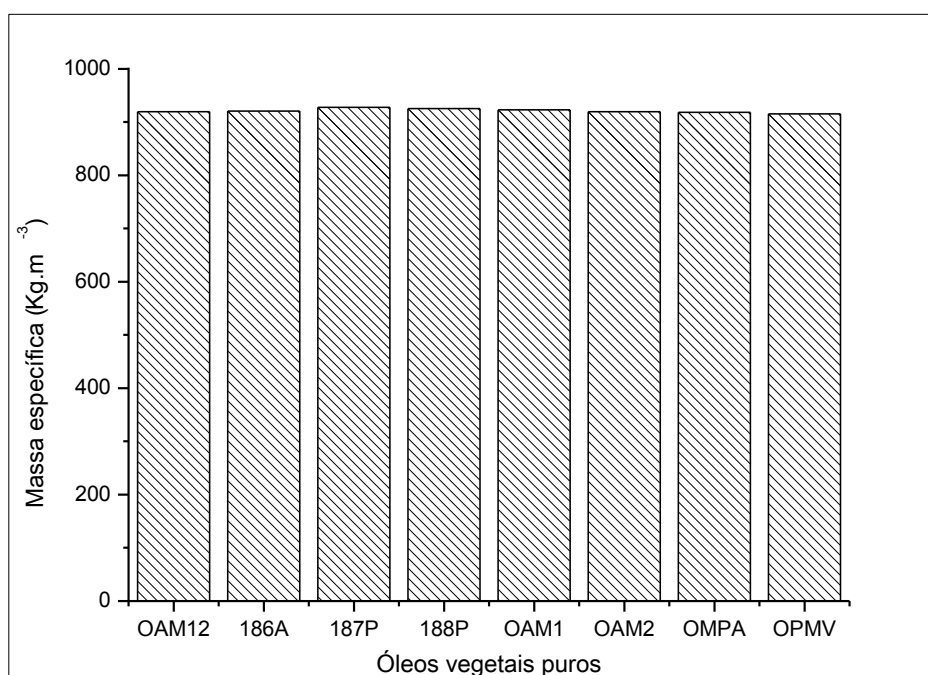
Obs.: não foi possível fazer a viscosidade do sebo bovino na temperatura de 40 °C, pois o mesmo permaneceu sólido, causando entupimento do viscosímetro. Sendo assim, não seria possível o cálculo do índice de viscosidade.



**Figura 58-** Índices de acidez para os demais óleos citados do item 4.2.1.



**Figura 59-** Índice de saponificação para os demais óleos vegetais citados no item 4.2.3.



**Figura 60-** Massa específica dos óleos vegetais citados no item 4.2.7

**Tabela 25-** Perfil graxo dos óleos vegetais citados no item 4.2.2

Ácidos graxos	% em OAM12	% em 186A	% em 187P	% em 188P	% em OMPA	% em OMA1	% em OAM2	% em sebo	% em OAMV
<b>C8:0</b>	2,52	3,77	0,21	0,10	0,04	0,03	2,51	-	0,04
<b>C10:0</b>	3,30	3,14	0,18	0,05	0,02		2,84	0,0428	0,03
<b>C12:0</b>	40,66	37,92	1,81	0,43	0,19	0,13	35,97	0,08	0,19
<b>C14:0</b>	10,07	9,67	0,61	0,21	0,11	0,18	10,05	2,18	0,11
<b>C16:0</b>	8,77	8,15	17,18	12,47	21,27	10,64	9,06	24,12	21,27
<b>C18:0</b>	3,76	3,39	1,62	2,14	2,38	2,87	3,42	18,91	2,38
<b>C16:1</b>	-	0,078	3,00	1,47	3,31	2,60	0,09	2,56	3,31
<b>C18:1n9c</b>	16,02	29,84	61,73	73,02	59,42	22,60	32,00	37,42	59,42

Continuação – Tabela 25

<b>C18:2n6c</b>	1,07	3,08	9,14	5,43	10,51	58,58	3,45	4,80	10,51
<b>C18:3n3</b>	-	-	0,64	0,28	0,50	0,27		0,65	0,50
<b>C20:1</b>	-	0,10	-	0,10	0,06	-	0,07	-	0,06
<b>Teor de detectáveis</b>	86,17	99,14	96,12	95,7	97,81	97,9	99,46	90,77	97,82
<b>Teor de saturados</b>	69,08	66,04	21,61	15,4	24,01	13,85	63,85	45,33	24,02
<b>Teor de insaturados</b>	17,09	33,10	74,51	80,3	73,8	84,05	35,61	45,43	73,8

**Tabela 26-** Valores da lubricidade, coeficiente de fricção e percentagem de filme para os óleos citados em 4.2.8.

<b>Óleos vegetais puros</b>	<b>Lubricidade (µm)</b>	<b>Coeficiente de fricção</b>	<b>Filme (%)</b>
OAM12	159,5	0,081	96,5
186A	140,5	0,082	97,1
187P	156,5	0,055	73,8
188P	148,5	0,059	69,7
OAM1	138	0,073	68,4
OAM2	142,5	0,071	59,7
OMPA	208	0,081	48,3
OPMV	199	0,085	89,3
Sebo	140,5	0,068	95,5



**Tabela 27-** Valores para a estabilidade oxidativa das amostras citadas no item 4.2.5

<b>Amostras</b>	<b>Estabilidade oxidativa/h</b>	<b>Desvio Padrão</b>
OAM12	0,075	0,007071
186A	29,6	0,452548
187P	0,215	0,035355
188P	0,235	0,007071
OMPA	0,115	0,007071
OAM1	0,25	0,113137
OAM2	10,945	0,148492
OAMV	0,975	0,982878
Sebo	>170	-

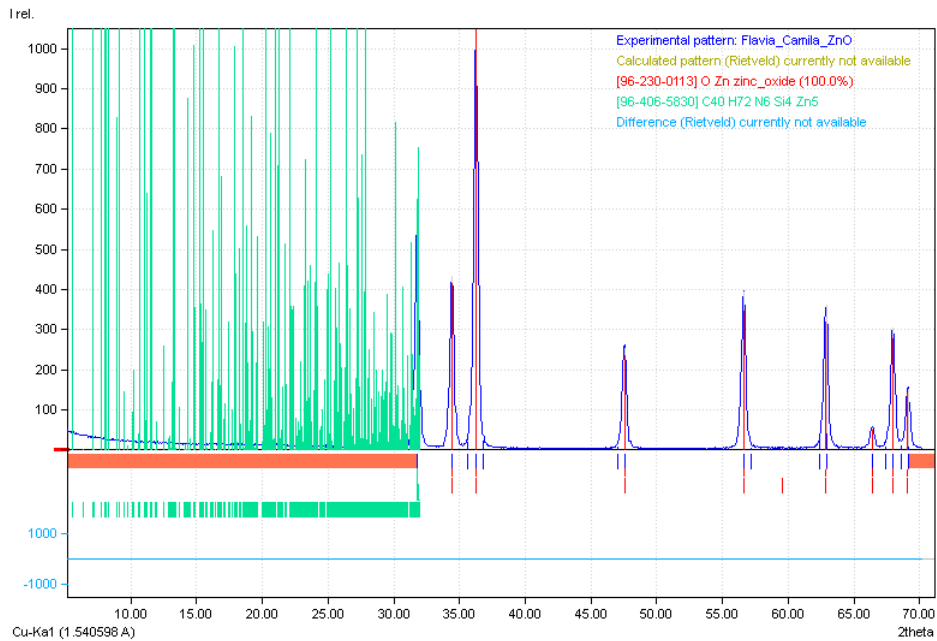
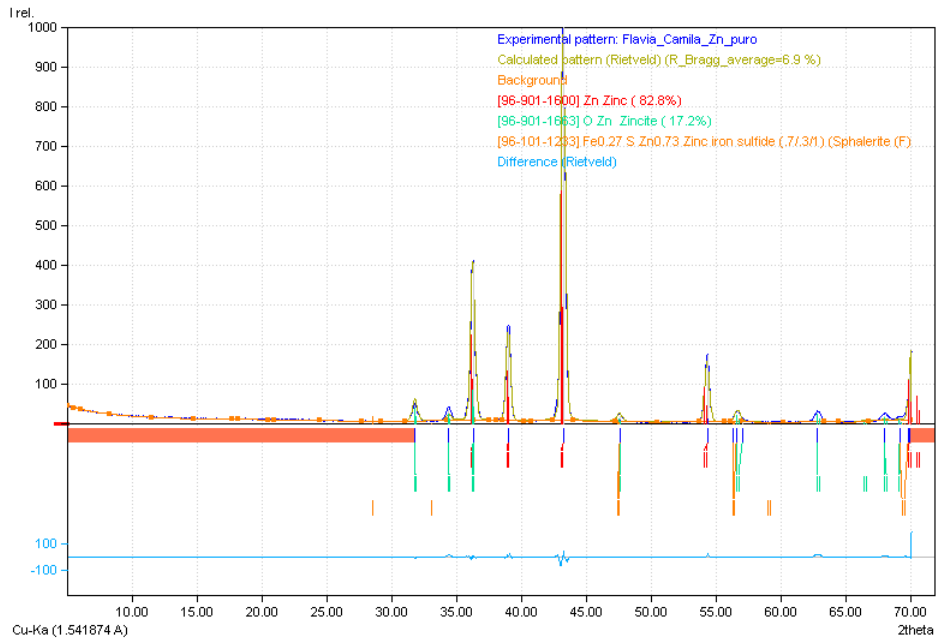
**Tabela 28-** Índice de viscosidade para as misturas 5 a 15

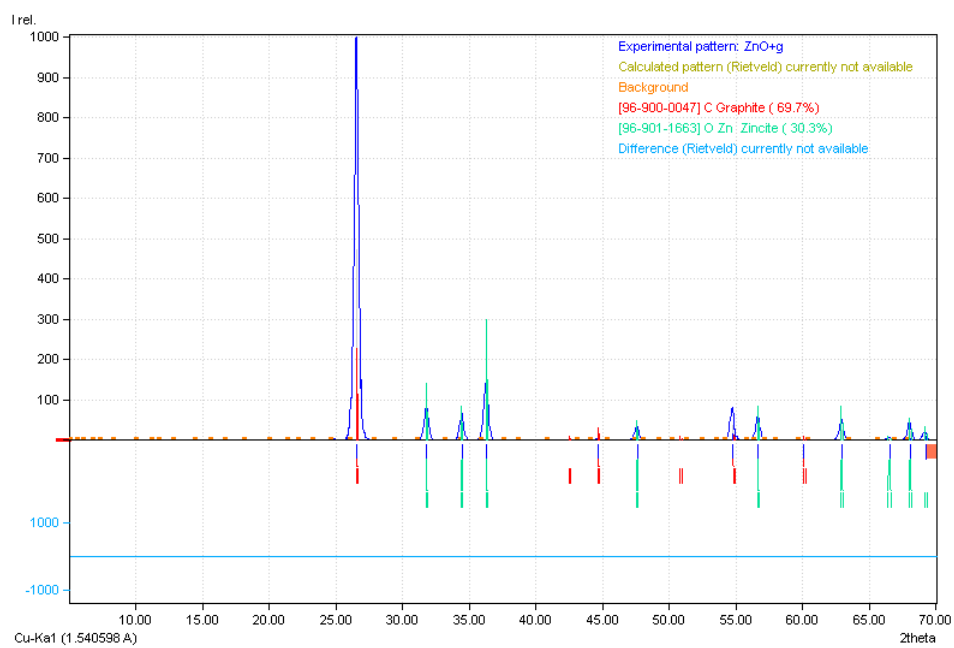
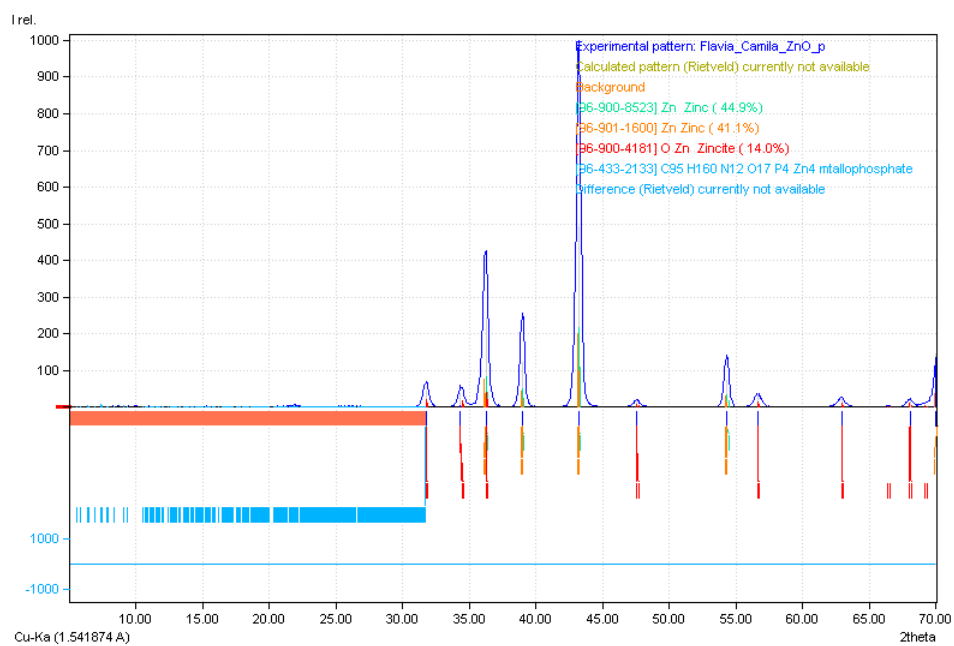
<b>Misturas</b>	<b>Índice de viscosidade</b>
Mix 5	137,39
Mix 6	148,27
Mix 7	147,85
Mix 8	136,94
Mix 9	100,80
Mix 10	142,06
Mix 11	133,04
Mix 12	128,58

Continuação – Tabela 28

Mix 13	153,78
Mix 14	109,07
Mix 15	141,53

## ANEXO B – ANEXOS E APÊNDICES 2





**Figura 61-** Gráficos gerados a partir da análise das nanoestruturas de ZnO com grafite, nanofitas de Zn com biocarbono de piche, ZnO puro e Zn puro pelo programa Match!.

## ANEXO C – ANEXOS E APÊNDICES 3

**Tabela 29-** Resultados do DSC para as misturas quaternárias

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de cristalização por DSC</b>
Mix 6	11,98 °C
Mix 7	-1,915 °C, -8,215 °C
Mix 8	-7,899 °C
Mix 9	2,812 °C, -8,308 °C, -38,150 °C
Mix 10	-2,939 °C, -13,1429 °C
Mix 11	-3,4361 °C
Mix 12	-8,1343 °C
Mix 13	-0,6500 °C, -17,9699 °C
Mix 14	-2,5546 °C, -20,7246 °C
Mix 15	-7,4757 °C, 21,0513 °C