

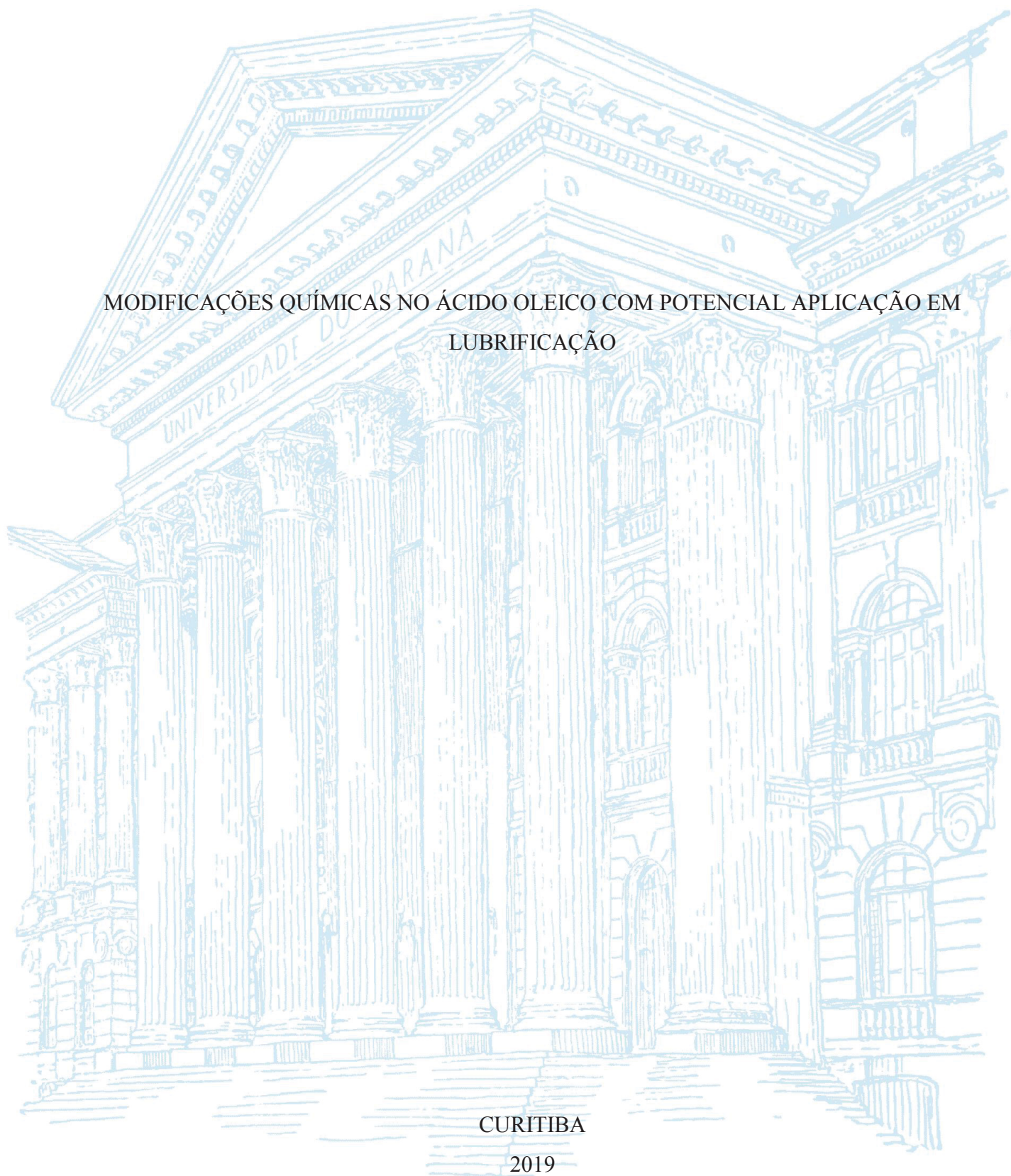
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAIS DOS SANTOS MORAIS

MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÁCIDO OLEICO COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
LUBRIFICAÇÃO

CURITIBA

2019



THAIS DOS SANTOS MORAIS

MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÁCIDO OLEICO COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM
LUBRIFICAÇÃO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M827m

Morais, Thais dos Santos

Modificações químicas no ácido oleico com potencial aplicação em lubrificação [recurso eletrônico] / Thais dos Santos Moraes. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

1. Lubrificação e lubrificantes. 2. Esterificação. 3. Tribologia. 4. Petróleo – Refinação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Título.

CDD: 541.39

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **THAIS DOS SANTOS MORAIS** intitulada: **MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÁCIDO OLEICO COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM LUBRIFICAÇÃO**, sob orientação do Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Novembro de 2019.

CARLOS ITSUO YAMAMOTO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

MARILDA MUNARO

Avaliador Interno

Á minha nova família, Júlia e Kal-El, que estiveram ao meu lado me encorajando em todos os momentos. Aos meus pais, Noeli e José, pelo incentivo aos estudos desde os primeiros anos escolares. Aos meus irmãos, Lucas e Mayara, minha fonte de inspiração, pela amizade, irmandade e credibilidade.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Noeli, meu braço direito, que me acolheu, ajudou e incentivou em todos os momentos deste projeto de mestrado. Ao meu noivo, Kal-El, por todo apoio, incentivo e contribuição na parte experimental e escrita deste trabalho. Graças a vocês este trabalho foi finalizado.

Ao Professor Carlos Itsuo Yamamoto, pela orientação, oportunidade e confiança.

Ao Professor Paulo Oliveira, por tornar possível a conclusão da parte experimental deste projeto, disponibilizando um laboratório com toda estrutura necessária, além de seu tempo, confiança e conhecimento.

Às Professoras Karine Scrocaro e Juliana Oliveira, por permitirem a utilização de seus laboratórios na parte experimental inicial deste projeto.

Aos amigos que fiz durante estes dois anos, em especial à Clara García-Martínez e Daniela Yumi Sugai, pela companhia nas horas de estudos e pelo apoio nos momentos necessários.

Ao Alexandre do Departamento de Farmácia, pelas diversas análises de infravermelho. Ao Lucas da TECLUB, pelas análises de desgaste. À toda equipe do LACAUT, pelas análises físico-químicas e matéria-prima para o projeto.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a execução deste projeto de mestrado.

À Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais e ao CNPq.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda humanidade”.

(Marie Sklodowska Curie).

RESUMO

Grande parte dos lubrificantes utilizados atualmente são provenientes de fontes fósseis, obtidos a partir do refino do petróleo e, por ser uma fonte de energia não renovável, causa preocupação relacionada à segurança energética nos próximos anos. Outro fato é que a maioria dos produtos produzidos a partir de petróleo acabam voltando para o meio ambiente causando sérios danos e poluição ambiental. Reconhecidos como potenciais substitutos dos lubrificantes de base mineral, os biolubrificantes têm recebido um significativo interesse ao que diz respeito aos problemas causados pelos lubrificantes de base mineral. Neste sentido, o objetivo desse trabalho é sintetizar três diferentes moléculas de bases biolubrificantes a partir do ácido oleico e compará-los entre si a fim de obter um produto com boas propriedades de lubrificação, condição que será analisada através de análises estruturais, tribológicas e físico-químicas. Para tal, foi necessário realizar modificações químicas no ácido oleico, devido algumas limitações que estão relacionadas à sua estrutura, como a baixa estabilidade oxidativa. As técnicas aplicadas foram a esterificação do ácido oleico, seguida da epoxidação do oleato de metila e posterior abertura do anel oxirano. A relação estequiométrica da reação de esterificação foi de 1:3 de ácido oleico: metanol e 3% de H_2SO_4 como catalisador em relação à massa de ácido oleico à 65 °C. A conversão foi de 99%. Para a reação de epoxidação a relação foi de 20:2:1 de peróxido de hidrogênio (30%): ácido fórmico: oleato de metila à 80 °C e 10% do catalisador ácido p-toluenossulfônico. A conversão foi de 82%. E para a reação de abertura do anel oxirano a relação estequiométrica foi de 1:3 epóxido: álcool à 80 °C para o etanol e 90 °C para o 1-octanol e o 2-etil-1-metanol. As conversões foram de 100% para o biolubrificante de 1-octanol, 90% para o biolubrificante de 2-etil-1-butanol e 79% para o biolubrificante de etanol. Através dos resultados obtidos foi possível correlacionar os produtos obtidos com produtos comerciais, sendo a base biolubrificante de 1-octanol compatível com o SAE 0W, SAE 5W e SAE 10W, a base biolubrificante de etanol compatível com o SAE 0W e SAE 5W e a base biolubrificante de 2-etil-1-butanol compatível com o ISO VG 15.

Palavras-chave: Ácido oleico. Anel oxirano. Biolubrificantes. Epoxidação. Esterificação. Modificação química. Tribologia.

ABSTRACT

Most of the lubricants used today come from fossil sources, obtained from petroleum refining and, as a non-renewable energy source, cause concerns related to energy security in the coming years. Another fact is that most products made from petroleum return to the environment causing serious damage and environmental pollution. Recognized as potential substitutes for mineral based lubricants, biolubricants have received significant interest about problems caused by mineral based lubricants. Then, the objective of this project is to synthesize three different biolubricants molecules from oleic acid and compare them to obtain a product with good lubrication properties, a condition that will be analyzed through structural, tribological and physicochemicals analyzes. For this, it was necessary some chemical modifications in the oleic acid, because some limitations are related in the chemical structure like oxidative stability. The techniques applied were esterification of oleic acid, then epoxidation of methyl oleate and finally oxirane ring opening. The stoichiometry of the esterification reaction was 1:3 oleic acid: methanol and 3% H₂SO₄ as a catalyst in relation to oleic acid mass at 65 °C. The conversion was 99%. For the epoxidation reaction was 20:2:1 hydrogen peroxide: formic acid: unsaturation at 80 °C and 10% of PTSA as a catalyst. The conversion was 82%. And for the oxirane ring opening reaction the stoichiometry was 1:3 epoxide: alcohol at 80 °C for ethanol and 90 °C for 1-octanol and 2-ethyl-1-methanol. Conversions were 100% for 1-octanol biolubricant, 90% for 2-ethyl-1-butanol biolubricant and 79% for ethanol biolubricant. Tribological analysis showed that the viscosity is directly related to the lubrication efficiency and that the higher the viscosity, the less the wear of the frictional materials. And through the results it was possible to correlate the products obtained with some commercial products, being 1-octanol biolubricant compatible with SAE 0W, SAE 5W and SAE 10W, ethanol biolubricant compatible with SAE 0W and SAE 5W and 2-ethyl-1-butanol biolubricant compatible with ISO VG 15.

Keywords: Biolubricants. Chemical modification. Epoxidation. Esterification. Oleic acid. Oxirane ring. Tribology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - IRREGULARIDADES EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS EM FORMA DE PICOS.	19
FIGURA 2 - IRREGULARIDADES NO SÓLIDO EM SUPERFÍCIES PLANAS.	19
FIGURA 3 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE	21
FIGURA 4 - INSTALAÇÕES DE PRODUÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE ACABADO.	24
FIGURA 5 - VENDAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES POR REGIÃO.	26
FIGURA 6 - OTIMIZAÇÃO E DESIGN TRIBOLÓGICO.	27
FIGURA 7 – EXEMPLO DE UM TIPO DE MOLÉCULA DE TRIGLICERÍDEO.	28
FIGURA 8 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER CATALISADA POR ÁCIDO.	32
FIGURA 9 - MECANISMO GERAL DA ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER.	32
FIGURA 10 - REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE ÉSTER, CATALISADA POR ÁCIDO OU POR BASE.	33
FIGURA 11 - ANEL OXIRANO OU EPÓXIDO.	33
FIGURA 12 - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.	34
FIGURA 13 - UTILIZAÇÃO DE PEROXIACÉTICO NA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.	34
FIGURA 14 - MECANISMO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE UM ALCENO.	34
FIGURA 15 - ABERTURA DO ANEL OXIRANO ENVOLVENDO A CATÁLISE ÁCIDA.	35
FIGURA 16 - REAÇÃO GLOBAL DA PREPARAÇÃO DO ETILENOGLICOL.	36
FIGURA 17 - ETAPA 1 DO MECANISMO.	36
FIGURA 18 - ETAPA 2 DO MECANISMO.	36
FIGURA 19 - ETAPA 3 DO MECANISMO.	37
FIGURA 20 - CATÁLISE ÁCIDA DA ABERTURA DO ANEL OXIRANO.	37
FIGURA 21 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO OLEICO.	37
FIGURA 22 - DENSÍMETRO AUTOMÁTICO DMA – ANTON PAAR.	44
FIGURA 23 – VISCOSÍMETRO.	44
FIGURA 24 - EQUIPAMENTO DE PONTO DE FLUIDEZ OU ENTUPIMENTO.	45
FIGURA 25 - RANCIMAT - EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.	45

FIGURA 26 - ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	46
FIGURA 27 - ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO.....	47
FIGURA 28 - FOUR BALL TESTER MACHINE.....	47
FIGURA 29 - ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DAS ESFERAS DO EQUIPAMENTO FOUR BALL TESTER.....	48
FIGURA 30 - RMN DE 1H DO AO.....	52
FIGURA 31 - RMN DE 1H DO OM.....	53
FIGURA 32 – RMN DE 1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO OM.....	53
FIGURA 33 – RMN DE 1H DO OME.....	54
FIGURA 34 – RMN DE 1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO OME.....	55
FIGURA 35 – RMN DE 1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO AO.....	55
FIGURA 36 – RMN DE 1H DO BBOCT, BBEBUT E BBET.....	57
FIGURA 37 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBOCT.....	59
FIGURA 38 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBEBUT.....	59
FIGURA 39 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBET.....	60
FIGURA 40 – RMN DE 13C DO AO.....	61
FIGURA 41 – RMN DE 13C DO EM.....	61
FIGURA 42 – RMN DE 13C DO OME.....	62
FIGURA 43 - RMN 13C DO BBEBUT.....	63
FIGURA 44 - RMN DE 13C DO BBET.....	64
FIGURA 45 - RMN DE 13C DO BBOCT.....	65
FIGURA 46 - ANÁLISE DE IR DO AO.....	66
FIGURA 47 - ANÁLISE DE IR DO OM.....	67
FIGURA 48 - ANÁLISE DE IR DO OME.....	68
FIGURA 49 - ANÁLISE DE IR DAS BASES BIOLUBRIFICANTES.....	69
FIGURA 50 - DESGASTE DAS ESFERAS NO FOURBALL TESTER À 15 KGF.....	70
FIGURA 51 - DESGASTE DAS ESPERAS NO FOURBALL TESTER À 40 KGF.....	71

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - VENDAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES ACABADOS.	25
GRÁFICO 2 - DESGASTE DAS ESFERAS NO FOURBALL TESTER.	72

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEOS MINERAIS.	21
QUADRO 2 - MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS.....	29
QUADRO 3 - ROTAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE. .	31

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRODUÇÃO MENSAL DE LUBRIFICANTES EM 2019 (M ³).	24
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÁCIDO OLEICO.....	38
TABELA 3 - MÉDIA DOS RESULTADOS DE DESGASTE NO FOURBALL TESTER. .	72
TABELA 4 - ANÁLISES DE IA.	73
TABELA 5 - ANÁLISES DE II.	74
TABELA 6 - ANÁLISES DE OO.....	75
TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BBET.	75
TABELA 8 - CLASSIFICAÇÃO ISO 3448 PARA VISCOSIDADE DE ÓLEOS INDUSTRIAIS.....	78
TABELA 9 - CLASSIFICAÇÃO SAE PARA ÓLEOS DE MOTORES.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

<i>A</i>	Área dos sinais de H dos grupos metila das cadeias terminais do AO
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO	Ácido Oleico
AOCS	American Oil Chemist's Society
APTS	Ácido p-toluenossulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>B</i>	Área dos sinais de H das duplas ligações
BBEBUT	Base Biolubrificante de 2-Etil-1-Butanol
BBET	Base Biolubrificante de Etanol
BBOCT	Base Biolubrificante de 1-Octanol
<i>C</i>	Área dos sinais de H dos grupos metila das cadeias terminais do AOE
cST	Centistokes
<i>D</i>	Insaturação residual após epoxidação
ADTP	Aprimoramento sem Distorção por Transferência de Polarização do inglês DEPT
	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<i>FN</i>	Normalização do espectro
IA	Índice de Acidez
II	Índice de Iodo
IV	Infravermelho
ISO	International Organization for Standardization
<i>IαCH₂</i>	H metilenos adjacentes a carbonila
<i>NEi</i>	Número de grupos epóxidos iniciais
<i>NEr</i>	Resquícios de grupos epóxidos
<i>NDe</i>	Número de insaturações residuais
<i>NDi</i>	Quantidade média de insaturações
OM	Oleato de Metila
OME	Oleato de Metila Epoxidado
OO	Oxigênio Oxirano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTA	Refletância Total Atenuada do inglês ATR Attenuated Total Reflectance

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 LUBRIFICAÇÃO	18
2.2 LUBRIFICANTES	20
2.3 BIOLUBRIFICANTES	27
2.3.1 Obtenção de biolubrificantes	30
2.3.1.1 Reação de Esterificação	31
2.3.1.2 Reação de epoxidação.....	33
2.3.1.3 Abertura do anel oxirano.....	35
2.4 ÁCIDO OLEICO.....	37
3 OBJETIVOS	39
3.1 OBJETIVO GERAL	39
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 MATERIAIS	40
4.1.1 REAGENTES	40
4.1.2 EQUIPAMENTOS	41
4.2 MÉTODOS.....	42
4.2.1 Índice de Acidez	42
4.2.2 Índice de Iodo.....	42
4.2.3 Oxigênio Oxirano	43
4.2.4 Massa Específica	44
4.2.5 Viscosidade Cinemática.....	44
4.2.6 Ponto de Fluidez	45
4.2.7 Estabilidade oxidativa	45
4.2.8 Ressonância Magnética Nuclear - RMN ¹ H e ¹³ C	45
4.2.9 Infravermelho.....	46
4.2.10 Análise Tribológica.....	47
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.3.1 Reação de Esterificação	48
4.3.2 Reação de Epoxidação.....	49
4.3.3 Reação de abertura do anel oxirano.....	50

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 ANÁLISES DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	52
5.1.1 RMN DE ¹ H.....	52
5.1.2 RMN DE ¹³ C.....	60
5.2 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO	65
5.3 ANÁLISE DE DESGASTE.....	70
5.4 ÍNDICE DE ACIDEZ	72
5.5 ÍNDICE DE IODO	74
5.6 OXIGÊNIO OXIRANO	74
5.7 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOLUBRIFICANTES PRODUZIDOS.....	75
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXO 1 – RESULTADOS DAS ANÁLISES	88

1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização, modernização e desenvolvimento da sociedade atual vem acarretando o aumento da demanda por energia, nas suas diversas modalidades. A fim de atender a esta demanda, diversos ramos da engenharia trabalham no desenvolvimento da automação, da programação, da mecânica, da química e de outras diversas áreas do conhecimento humano. Há uma abrangência muito grande de temas de pesquisa nestas áreas citadas e se pode citar os óleos lubrificantes como um importante tema das engenharias em geral.

Os óleos lubrificantes têm ganhado destaque em todo o mundo não só pela necessidade de manutenção dos equipamentos automatizados, mas também devido à sua eficiência e ao tempo extra de vida útil que podem proporcionar aos equipamentos. A maior parte dos óleos lubrificantes consumidos em todo mundo são de base mineral, obtidos através do refinamento do petróleo.

Estima-se que 30 a 40 milhões de toneladas de lubrificante são utilizados anualmente, sendo 20 milhões descartados de maneira inadequada no meio ambiente. Mais de 95% destes lubrificantes que voltam para o meio ambiente são de base mineral (SYAHIR *et al.*, 2017). Porém, o petróleo, principal fonte de base mineral, é um recurso natural que leva milhares de anos para se formar. Além disso, apresenta desvantagens por ser um grande causador de impactos ambientais.

Por outro lado, o lubrificante produzido a partir de fontes alternativas, sejam eles vegetais ou sintéticos, apresentam propriedades de lubrificação mais interessantes em relação ao óleo lubrificante produzido a partir do petróleo. Isto estimula a pesquisa, tanto por parte da academia quanto da indústria, e a otimização do processo de produção de lubrificantes utilizando fontes alternativas.

Como possível solução, a produção de bases biolubrificantes apresenta-se atrativa devido a abundância de matéria-prima disponível em todo o mundo e por serem mais biodegradáveis com relação à base mineral. Este aspecto justifica as pesquisas para avaliar o desempenho destes materiais.

Nesse contexto, é proposto a utilização do ácido oleico como matéria-prima principal para a produção de bases biolubrificantes. Inicialmente será realizada a modificação química deste ácido graxo, pelo fato dele apresentar algumas limitações devido a sua estrutura molecular, como a baixa estabilidade térmica e oxidativa.

A esterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano serão testadas como alternativas para as limitações impostas pela estrutura química do ácido oleico. Análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análises infravermelho serão realizadas a fim de confirmar a eficiência das modificações químicas propostas. Além disso, outras técnicas de análises serão testadas, como a análise de desgaste no *Four Ball Test Machine* e análises físico-químicas para verificar a eficiência da metodologia proposta de ser uma alternativa às bases lubrificantes utilizados atualmente, tendo como principais características a sustentabilidade, renovabilidade, menor toxicidade e boas propriedades lubrificantes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados a fundamentação teórica e a revisão da literatura. A fundamentação teórica tem como objetivo explorar os conhecimentos básicos necessários para compreensão do trabalho, apresentando conceitos já consagrados na literatura. Na revisão da literatura, os trabalhos mais relevantes e o estado da arte serão apresentados, enfatizando a contribuição desta pesquisa na área. O capítulo é dividido nos tópicos de lubrificação, lubrificantes, biolubrificantes e ácido oleico.

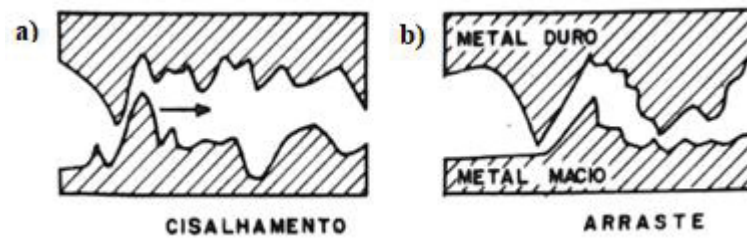
2.1 LUBRIFICAÇÃO

A lubrificação é definida como o fenômeno da redução de atrito entre duas superfícies em movimento por meio da introdução de uma substância (seja ela líquida, sólida ou semissólida) entre tais superfícies. A lubrificação possibilita que o movimento aconteça com o mínimo de desgaste, aquecimento e/ou ruído (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Durante o movimento entre superfícies, ocorrem os fenômenos de cisalhamento e arraste, e o fenômeno de adesão (descritos a seguir) causando desprendimento de calor e desgastando as superfícies. O atrito torna as superfícies reativas, facilitando também a corrosão. Por estes motivos, procura-se impedir o contato direto entre as superfícies, interpondo-se entre elas uma substância denominada lubrificante (ALBUQUERQUE, 1973). As superfícies sólidas, mesmo aparentando uniformidade de polimento, apresentam irregularidades. O modo como essas irregularidades se relacionam são caracterizados pelos mecanismos de atrito: mecanismo de cisalhamento e arraste e mecanismo de adesão (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

- a) Cisalhamento e arraste: quando dois picos das duas superfícies entram em contato lateral entre si, o atrito se desenvolve pela resistência oferecida pelo sólido à ruptura destes picos. Se ambas as superfícies apresentam durezas semelhantes conforme Figura 1 (a), haverá ruptura de ambos os picos em contato, mas se uma das superfícies é menos dura conforme Figura 2 (b), os picos da superfície dura agirão como uma ferramenta de corte.

FIGURA 1 - IRREGULARIDADES EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS EM FORMA DE PICOS.



FONTE: Carreteiro & Moura (1975).

- b) Adesão: Quando as superfícies em contato apresentam áreas relativamente planas em lugar de picos, o atrito se desenvolve pela soldagem a frio destas micro-áreas planas entre si. A adesão é a maior responsável pela resistência ao movimento. A FIGURA 2 ilustra o fenômeno.

FIGURA 2 - IRREGULARIDADES NO SÓLIDO EM SUPERFÍCIES PLANAS.



FONTE: Carreteiro & Moura (1975).

Quando a película fluida é sempre mantida, diz-se que a lubrificação é fluida, denominada lubrificação hidrodinâmica (ROUSSO, 1990). Para a lubrificação hidrodinâmica, deve existir entre as superfícies uma película de espessura maior do que a soma das alturas das rugosidades das duas superfícies. Para os mancais comuns, essa espessura mínima pode ser considerada igual a 10 μm (SHELL, 1987). A lubrificação hidrostática acontece quando duas superfícies estão imóveis e o fluido entre elas está pressurizado, resultando na separação pela ação da pressão (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Nos casos em que a película é rompida em certas regiões, devido a baixas velocidades, pressões elevadas ou movimento intermitente, diz-se que a lubrificação é semifluida, também chamada de lubrificação limítrofe (ROUSSO, 1990). Neste caso, o filme fluido é formado em uma superfície por meio do processo de adsorção ou reação química. A adsorção pode ser química ou física e quanto á reação química, o filme é o resultado de produtos de elevada reatividade química em metais em condições de elevadas cargas e altas temperaturas. Os

compostos mais utilizados são os que contêm enxofre (S), cloro (Cl), fósforo (P) e zinco (Zn), que reagem com a superfície metálica em altas temperaturas, a fim de reduzir o atrito e, conseqüentemente, o desgaste (SILVA, 2015). O material responsável pela lubrificação são os lubrificantes.

2.2 LUBRIFICANTES

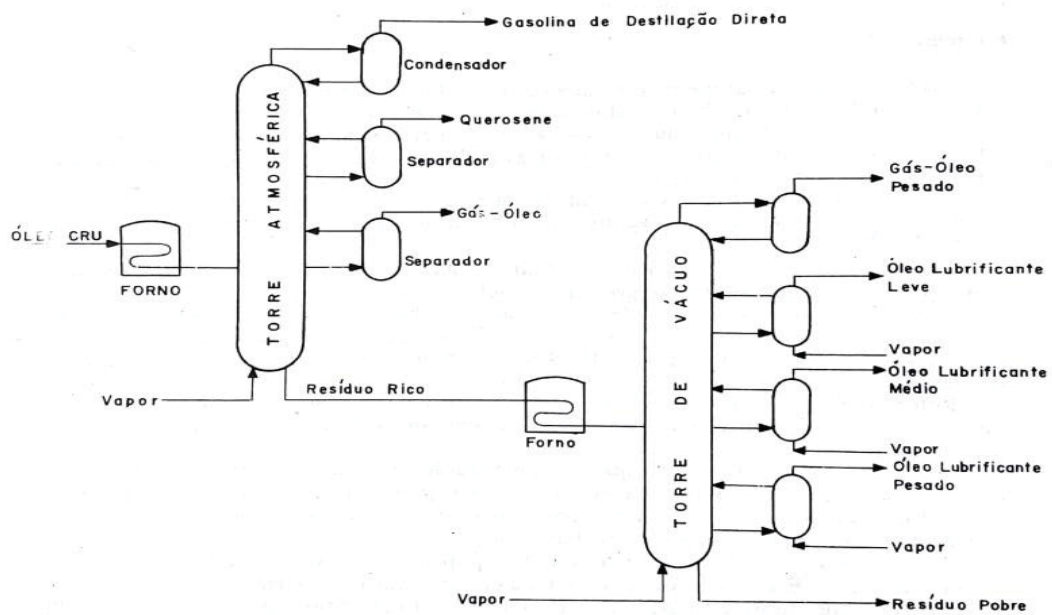
O lubrificante é um material com propriedades de lubrificação que são obtidos no estado líquido, apesar de, por vezes, serem obtidos nos estados sólidos e semissólidos. Eles são empregados para reduzir o atrito entre peças de um certo equipamento ou máquina, diminuindo seu desgaste e, assim, aumentando o seu tempo de vida útil (KARMAKAR *et al.*, 2017). Os lubrificantes são uma combinação de um óleo base com aditivos que variam de acordo com sua aplicação (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Apesar de os lubrificantes não serem necessariamente produtos derivados do petróleo, é praticamente impossível deixar de associar o petróleo ao fenômeno da lubrificação.

A composição do petróleo consiste fundamentalmente de carbono (C) e hidrogênio (H) sob a forma de hidrocarbonetos nos três estados da matéria (SCHIAVI; HOFFMANN, 2015). Sua composição percentual dos elementos químicos constituintes é aproximadamente a seguinte: carbono (80 a 88%), hidrogênio (10 a 14%), oxigênio (0,001 a 1,2%), nitrogênio (0,002 a 1,7%) e enxofre (0,01 a 5%) (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

A destilação do petróleo para obtenção de lubrificante é feita em dois estágios. No primeiro estágio, o petróleo é processado em uma torre de fracionamento que opera à pressão atmosférica, separando os combustíveis destilados e o gasóleo. No segundo estágio, o resíduo é enviado ao aquecedor de uma segunda torre que opera a pressão reduzida (torre à vácuo). Esta torre produz gasóleo e diversas frações de óleos lubrificantes. O esquema para obtenção do óleo lubrificante a partir do petróleo é ilustrado na FIGURA 3 (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

FIGURA 3 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE



FONTE: Carreteiro & Moura (1975).

Dentre as variedades de lubrificantes existentes, destacam-se as mais usuais: óleos minerais, óleos graxos (orgânicos), óleos compostos e óleos sintéticos (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Os óleos minerais são os óleos obtidos do petróleo e suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem. Os óleos base são obtidos de petróleos de composição variada, sendo cada um deles caracterizado por sua própria relação numérica entre átomos de carbono e hidrogênio. Eles pertencem a três diferentes classes: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os óleos lubrificantes são classificados de acordo com sua origem, em naftênicos ou parafínicos. Já os aromáticos não são adequados para fins de lubrificação. A escolha entre as duas classes de óleo lubrificante dependerá da sua aplicação, podendo um ou outro ser mais indicado para determinado fim. O QUADRO 1 mostra as características de óleos parafínicos e naftênicos (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEOS MINERAIS.

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Índice de Viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de Carbono	Grande	Pequeno

FONTE: Carreteiro & Moura (1975).

Os óleos graxos, também chamados de ácidos graxos, são ácidos carboxílicos de cadeia longa obtidos pela hidrólise de gorduras e óleos (CAREY, 2011) e que ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificadas (MORETTO; FETT, 1998). A maior parte destes óleos encontra-se esterificada com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triglicerídeos ou triacilgliceróis (MORETTO; FETT, 1998). Os ácidos graxos saturados contêm ligações simples carbono-carbono, enquanto que os ácidos graxos insaturados contêm pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre dois átomos de carbono (SAURABH *et al.*, 2011). A vantagem destes óleos é sua capacidade de aderência a superfícies metálicas, devido a presença de ácidos graxos livres em pequenas quantidades em sua composição. Os ácidos graxos livres, exercem uma ação superficial que ocasiona uma adsorção molecular na interface metal-óleo (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Os óleos compostos são óleos minerais aos quais se adiciona aproximadamente de 1 a 25% de óleos graxos, podendo as vezes chegar até 30% da mistura. Esta formulação é utilizada para conferir maior oleosidade ao lubrificante ou maior facilidade de emulsão em presença de vapor d'água. Por isto, encontra-se óleos compostos em lubrificação sujeita a grandes cargas e cilindros a vapor (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Já os óleos sintéticos são óleos lubrificantes obtidos por síntese química, desenvolvidos devido a necessidade de se obter lubrificantes que suportem as condições mais adversas possíveis. Eles podem ser classificados em (CARRETEIRO; MOURA, 1975):

- Ésteres de Ácidos Dibásicos: Superiores aos óleos de petróleo na sua relação viscosidade-temperatura e menos voláteis. A estabilidade térmica e resistência à oxidação são comparáveis aos lubrificantes de petróleo. São aplicáveis a motores a jato, óleos hidráulicos especiais e óleos para instrumentos delicados.
- Ésteres Organofosfatos: Poder lubrificante elevado e não são inflamáveis como os óleos de petróleo. Volatilidade baixa e a relação viscosidade-temperatura é ligeiramente melhor que a dos óleos de petróleo. Boa resistência à oxidação, porém a estabilidade térmica só é satisfatória até 150 °C. São usados como fluidos hidráulicos, onde a resistência ao calor é importante e, como lubrificantes de baixa temperatura.
- Ésteres de Silicato: São os melhores entre os sintéticos, ao que diz respeito a baixa volatilidade e relação viscosidade-temperatura. Porém, a estabilidade térmica e hidrolítica deixam a desejar. São utilizados como fluidos de transferência de calor e como constituintes de graxas especiais de baixa volatilidade.

- Compostos de Éteres de Poliglicol: São usados como fluidos hidráulicos especiais e, superam os óleos minerais em relação a baixa volatilidade, estabilidade térmica, resistência à inflamação e poder lubrificante. Porém, não apresentam boa resistência à oxidação.

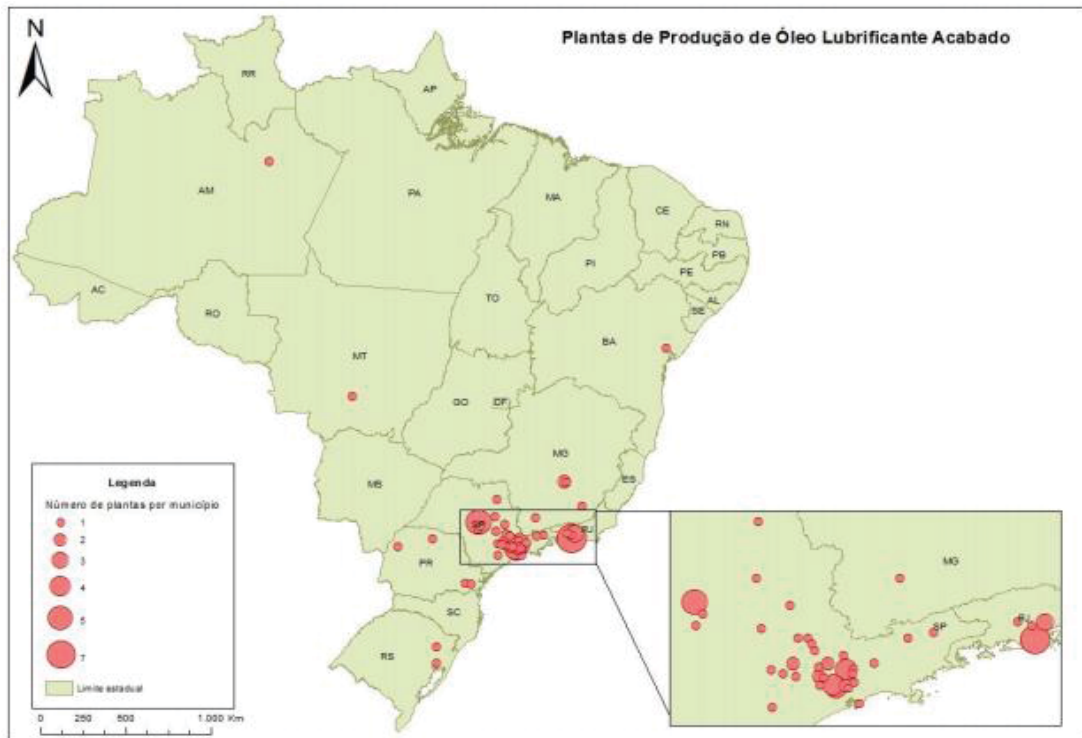
Os lubrificantes sintéticos têm vantagens sobre os lubrificantes minerais, como índice de viscosidade mais elevado e ponto de fluidez mais baixo. No entanto, os lubrificantes sintéticos apresentam algumas desvantagens conforme mencionado abaixo (KARMAKAR *et al.*, 2017):

- São mais caros que os lubrificantes minerais;
- São relativamente mais tóxicos do que os lubrificantes de base vegetal;
- São menos biodegradáveis que os lubrificantes de base vegetal;
- Tem uma menor tolerância ao atrito.

Após a obtenção do lubrificante, deve-se garantir sua qualidade após aplicação e análise de desempenho. O desempenho está relacionado à composição química do lubrificante, do refino, dos aditivos e da formulação. Esta combinação de fatores fornece aos lubrificantes, características físicas e químicas que garantem o controle da uniformidade e do nível de qualidade. Os ensaios de laboratório simulam condições de aplicação do lubrificante, para verificar seu desempenho. Para isso, segue-se determinadas especificações, as quais contêm um conjunto de faixas de tolerâncias e limites de enquadramento de cada fabricação (CARRETEIRO; MOURA, 1975). Em geral, o lubrificante ideal deve ter alto índice de viscosidade (IV), ponto de fulgor elevado, baixo ponto de fluidez, boa resistência à corrosão e alta estabilidade à oxidação (ZAINAL *et al.*, 2018).

Em relação ao mercado brasileiro de lubrificantes, a FIGURA 4 apresenta as instalações de produção de óleo lubrificante acabado autorizada à operação de acordo com as Resoluções ANP nº 18/2009 e nº 42/2011 correspondentes a junho de 2019 (ANP, 2019).

FIGURA 4 - INSTALAÇÕES DE PRODUÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE ACABADO.



FONTE: ANP (2019).

Todas as regiões do Brasil possuem ao menos uma unidade de produção de lubrificante acabado, sendo a região sudeste a de maior destaque por sua grande produção, tendo o estado de São Paulo 51 instalações produtoras, o Rio de Janeiro 12 e, Minas Gerais cinco instalações produtoras (ANP, 2019).

A TABELA 1 mostra detalhadamente a produção mensal do primeiro semestre de 2019 de lubrificantes acabados em m³, por Unidade de Federação, sendo o estado do Rio de Janeiro o maior produtor, seguido de São Paulo e Minas Gerais.

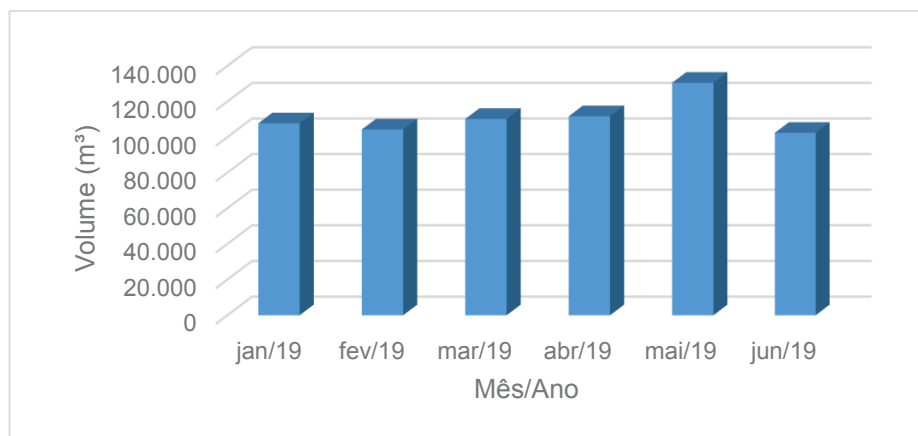
TABELA 1 - PRODUÇÃO MENSAL DE LUBRIFICANTES EM 2019 (M³).

UF	01/2019	02/2019	03/2019	04/2019	05/2019	06/2019	Total
AM	359,94	1.487,29	623,64	520,00	598,76	520,48	4.110,12
BA	1.129,71	1.350,66	1.126,65	1.030,19	1.279,60	909,27	6.826,08
GO						0,06	0,06
MG	11.299,01	8.606,77	9.621,69	25.605,28	13.326,03	21.323,40	89.782,17
MS	85,24	106,96	84,81	106,08	123,16	75,05	581,32
MT	21,00						21,00
PR	5.176,98	4.707,31	4.813,91	5.497,02	2.322,92	1.961,16	24.479,30
RJ	109.275,43	100.303,95	108.346,28	105.860,27	123.505,31	112.227,36	659.518,59
RS	125,15	226,49	121,37	134,56	122,46	93,42	825,44
SP	29.829,89	29.048,28	29.340,30	33.452,75	33.225,74	31.622,15	186.519,09
Total	157.304,36	145.837,71	154.078,65	172.206,15	174.503,97	168.732,34	972.663,17

FONTE: ANP (2019).

O GRÁFICO 1 apresenta as vendas nacionais de óleos lubrificantes acabados, já descontados os recebimentos de devolução e as vendas entre congêneres, declarados pelos produtores e importadores de óleo lubrificante acabado. Os volumes estão em metros cúbicos e os dados são referentes ao período de janeiro/2019 a junho/2019 (ANP, 2019).

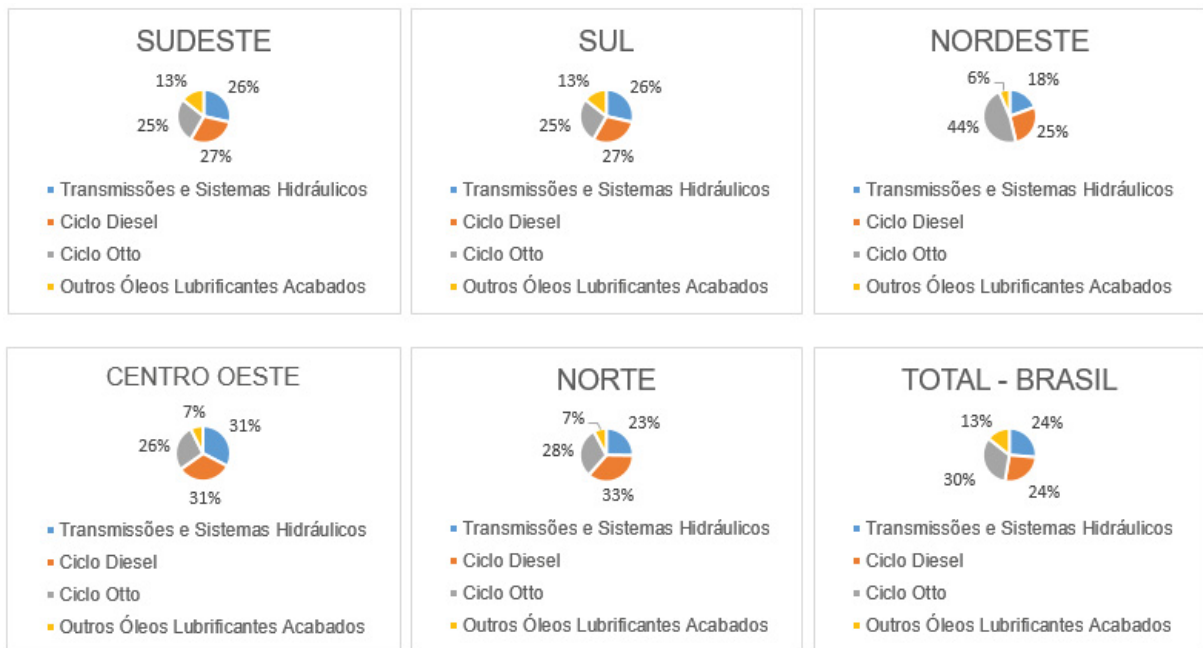
GRÁFICO 1 - VENDAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES ACABADOS.



FONTE: Adaptado de ANP (2019).

Na FIGURA 5 estão apresentadas as vendas de óleos lubrificantes acabados detalhando sua porcentagem de aplicação por região, onde o Ciclo Diesel, que são os motores à diesel, se destaca nas regiões sul, sudeste, centro oeste e norte, enquanto que na região nordeste, têm-se em destaque o Ciclo Otto, os motores à gasolina. Uma explicação para esses números seria o menor desenvolvimento industrial na região nordeste, tendo um maior uso destes óleos em motores de carros de passeio, por exemplo. Outra evidência seria também, a menor porcentagem de vendas de lubrificantes para transmissões e sistemas hidráulicos e outros lubrificantes acabados, em relação às outras regiões (ANP, 2019).

FIGURA 5 - VENDAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES POR REGIÃO.

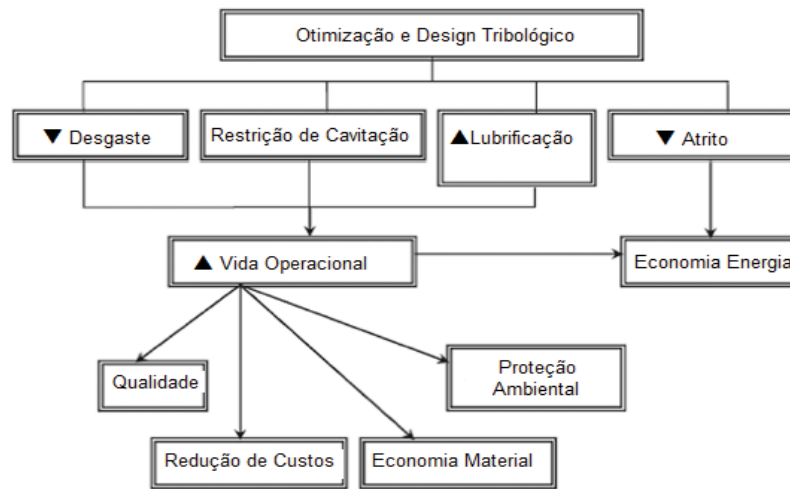


FONTE: Adaptado de ANP (2019).

A tribologia é a ciência e a engenharia das interações entre duas superfícies em movimento e ela inclui o estudo do atrito, lubrificação e desgaste, tornando-se a base para a seleção do lubrificante adequado para uma aplicação particular (ZAINAL *et al.*, 2018).

Segundo Mannekote *et al.* (2018), os objetivos das pesquisas na área de tribologia se expandiram e começaram a ser consideradas vertentes como: conservação de energia e meio ambiente. Esta vertente da pesquisa é chamada de ecotribologia. A partir desta perspectiva, a pesquisa em tribologia vai além do estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação. As atenções estão também voltadas para a economia de energia, a redução de emissões de resíduos, o desenvolvimento de lubrificantes ecológicos e a melhoria da qualidade dos produtos, conforme ilustrado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - OTIMIZAÇÃO E DESIGN TRIBOLÓGICO.



FONTE: Adaptado de Mannekote *et al.* (2018)

Em uma pesquisa realizada por Kannan *et al.* (2018), determinada porcentagem de óleo de jojoba modificado foram adicionados ao óleo mineral SAE20W40 a fim de melhorar seu desempenho. Os testes tribológicos realizados segundo à norma ASTM D4172 apresentaram resultados significativos, concluindo que a adição de 20% de óleo de jojoba ao óleo mineral melhorou as propriedades tribológicas do óleo resultante.

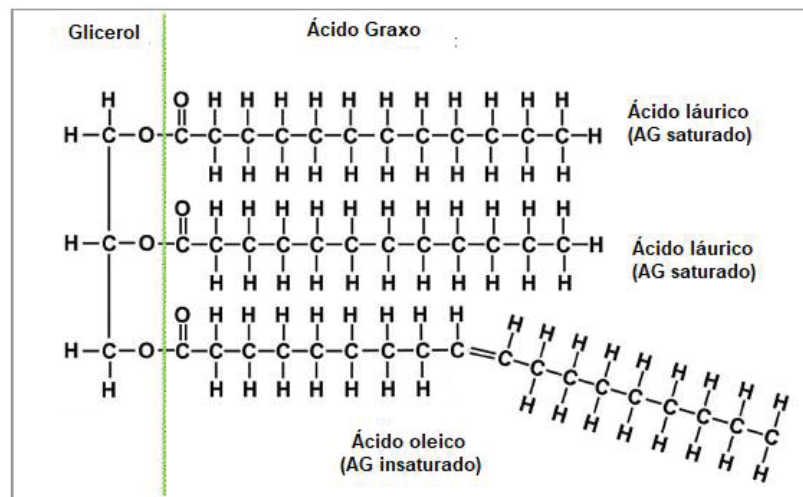
2.3 BIOLUBRIFICANTES

Os biolubrificantes ou lubrificantes de base biológica podem ser derivados de óleos vegetais e animais em sua maioria, e também podem ser ésteres sintéticos, que são parcialmente derivados de fontes naturais, como gorduras sólidas, resíduos e sebo. O termo ‘produto de base biológica’ é definido como ‘um produto industrial (com exceção dos gêneros alimentícios ou dos alimentos para animais) que é composto no todo ou, em parte significativa, de produtos biológicos ou de matérias agrícolas (incluindo plantas e animais) ou materiais florestais’ (ZAINAL *et al.*, 2018).

Os biolubrificantes são classificados como sustentáveis porque são derivados de matérias-primas renováveis. A sustentabilidade de aplicação das matérias-primas pode ser classificada em dois aspectos: a origem dos recursos e a poluição causada por eles. No caso de produtos de base biológica, os produtos químicos orgânicos são desintegrados em dióxido de carbono e água (WILLING, 2001).

Em relação aos óleos vegetais, especificamente, eles apresentam estruturas moleculares bastante similares, formados por moléculas de triglicerídeos. Tipicamente, uma molécula de triglicerídeo é composta por duas partes principais, como ilustrado na FIGURA 7. A molécula de glicerol está ligada às três cadeias de ácidos graxos insaturados e saturada (SYAHIR *et al.*, 2017).

FIGURA 7 – EXEMPLO DE UM TIPO DE MOLÉCULA DE TRIGLICERÍDEO.



FONTE: Adaptado de Syahir *et al.* (2017).

Os biolubrificantes são produtos biodegradáveis e ecologicamente corretos por serem derivados de óleos vegetais e são encontrados em plantas como mamona, palma, girassol e soja. Apesar de apresentarem uma vasta variedade e quantidade disponível de matéria-prima, eles são uma parte muito pequena do mercado global de lubrificantes e são predominantemente usados nos Estados Unidos e Europa e um dos motivos é que este tipo de lubrificante pode apresentar um custo maior que o dobro de seus equivalentes minerais (KULKARNI *et al.*, 2013).

Por outro lado, embora sejam bastante dispendiosos, eles são conhecidos por apresentarem certas características desejáveis para usos em aplicações industriais, como baixa volatilidade, alto ponto de fulgor, alto índice de viscosidade, excelente lubricidade, propriedades anticorrosivas superiores, melhor afinidade com superfícies metálicas, além de serem mais ecológicos, renováveis e menos tóxicos (KULKARNI *et al.*, 2013).

Entretanto, a baixa estabilidade térmica e oxidativa são os fatores que limitam o potencial dos biolubrificantes, especialmente os óleos vegetais. Alguns métodos podem ser implementados para melhorar estas propriedades indesejáveis, como a adição de aditivos

antioxidantes e a modificação química. A dupla ligação presente na cadeia alquila é muito reativa e sensível ao oxigênio atmosférico, sendo este o principal foco da modificação química (SYAHIR *et al.*, 2017).

Um dos caminhos para a modificação química é a transesterificação, seguida da epoxidação, e sucessiva abertura do anel oxirano. O QUADRO 2 mostra algumas vantagens e desvantagens de se utilizar estes métodos (SYAHIR *et al.*, 2017).

QUADRO 2 - MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS.

Método	Vantagens	Desvantagens
Transesterificação/Esterificação	Melhora a estabilidade oxidativa e características de baixa temperatura.	Requer matérias-primas com elevado teor de ácido oleico; temperatura de reação alta.
Epoxidação	Melhora a lubrificidade e estabilidade oxidativa.	Diminuição do índice de viscosidade; temperatura de reação alta.
Abertura do anel	Produz um produto final com propriedades lubrificantes ideais.	Alto custo de produção.

FONTE: Syahir *et al.* (2017).

A melhoria das propriedades de baixa temperatura e de oxidação incluem a transesterificação do triglicerídeo, a hidrogenação de ligações C = C, e a conversão das ligações C = C em oxiranos via epoxidação (ZAINAL *et al.*, 2018). Há uma série de vantagens de modificar quimicamente óleos vegetais, que incluem a estabilidade do lubrificante sobre uma ampla faixa de temperatura, bem como excelentes características de desgaste e atrito (ADHVARYU *et al.*, 2004).

Madankar *et al.* (2013) sintetizaram biolubrificantes a partir do óleo de canola utilizando a técnica de epoxidação e abertura do anel oxirano utilizando três moléculas diferentes de álcoois de cadeia ramificada, sendo eles o n-butanol, álcool amílico e 2-etil-hexanol. As técnicas de caracterização foram a espectroscopia FTIR e análise RMN ¹H e ¹³C. A estabilidade térmica do lubrificante sintetizado foi analisada através de análises termogravimétricas (TGA). O estudo mostrou-se promissor para utilizações em formulação de lubrificantes, pois apresentou baixo ponto de fluidez, alta estabilidade térmica e boa lubrificidade.

Matos *et al.* (2018) avaliaram a capacidade termoquímica dos óleos de semente de macaúba, extraídos da polpa de macaúba e óleo de amêndoas para utilização em lubrificação. Dióis e diésteres foram produzidos a partir de modificações químicas dos óleos em questão e, em seguida, na sua análise térmica, apresentaram resultados bem similares aos lubrificantes de óleos minerais, justificando assim a sua aplicabilidade.

2.3.1 Obtenção de biolubrificantes

Alguns estudos foram realizados com o objetivo de otimizar os rendimentos reacionais de diferentes rotas para se obter biolubrificantes (KLASS *et al.*, 2011; SOMIDI *et al.*, 2016; DINDA *et al.*, 2008; LIAN *et al.*, 2010; MEYER *et al.*, 2008).

Dinda *et al.* (2008) trabalharam na síntese de biolubrificantes iniciando pela epoxidação do óleo de semente de algodão usando peróxido de hidrogênio catalisada por ácidos inorgânicos minerais, como HCl, H₂SO₄, HNO₃ e H₃PO₄. Como resultado, eles chegaram à conclusão de que o H₂SO₄ era o mais eficiente entre os catalisadores. No mesmo ano, Meyer *et al.* (2008), trabalharam na epoxidação do óleo de soja e óleo de jatrofa sem o uso de catalisadores. Eles realizaram a reação de epoxidação a 50 °C e pressão atmosférica durante 10 horas. A conversão foi de 83,3% para o óleo de soja e 87,4% para óleo de jatrofa.

Lian *et al.* (2010) trabalharam com a epoxidação de óleos vegetais e descobriram que a utilização de minerais fortes como catalisadores ácidos, como o H₂SO₄, tem efeitos colaterais, como a abertura do anel oxirano em dióis, ésteres hidroxílicos e outros produtos.

Klass *et al.* (2011) trabalharam com a reação de epoxidação utilizando catalisadores de lipase. Eles estudaram a epoxidação de óleos vegetais como colza, girassol, soja e linhaça utilizando catalisador de lipase imobilizada. A conversão da reação de epoxidação foi superior a 90%.

Somidi *et al.* (2016) sintetizaram biolubrificantes de óleo de canola através de modificação química utilizando a epoxidação como primeira etapa, seguido da abertura do anel utilizando anidrido acético. O objetivo era testar os catalisadores do grupo IV de metais, como o cromo (Cr), tungstênio (W) e o molibdênio (Mo), impregnados em óxido de alumínio em ambas as reações de síntese. Com base no estudo, o melhor catalisador heterogêneo foi o MoO₃/Al₂O₃ apresentando uma conversão de 100% de grupos insaturados em epóxidos.

O QUADRO 3 apresenta as rotas utilizadas para a produção dos biolubrificantes apresentadas neste tópico de forma resumida e ainda, acrescenta a rota utilizada para a produção da base biolubrificante desta dissertação.

QUADRO 3 - ROTAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE.

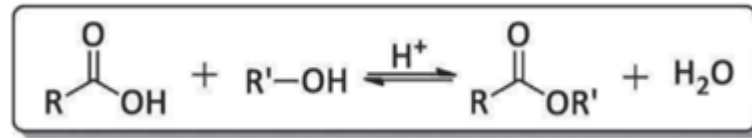
Autores	Rotas utilizadas para a produção do biolubrificante
Dinda <i>et al.</i> (2008)	Óleo da semente de algodão como matéria-prima. Reação de epoxidação utilizando peróxido de hidrogênio e como catalisadores os seguintes produtos: HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e H ₃ PO ₄ .
Meyer <i>et al.</i> (2008)	Óleo de soja e jatrofa como matéria-prima. Reação de epoxidação sem adição de catalisador.
Lian <i>et al.</i> (2010)	Óleos vegetais como matéria-prima. Apenas uma etapa de reação, a epoxidação utilizando H ₂ SO ₄ como catalisador.
Klass <i>et al.</i> (2011)	Óleo de colza, girassol, soja e linhaça como matéria-prima. Epoxidação utilizando catalisadores de lipase imobilizada.
Madankar <i>et al.</i> (2013)	Óleo de canola como matéria-prima. Duas etapas de síntese, epoxidação e abertura do anel oxirano, esta última utilizando n-butanol, álcool amílico e 2-etil-hexanol.
Somidi <i>et al.</i> (2016)	Utilizaram o óleo de canola como matéria-prima. A primeira etapa da síntese foi a epoxidação e então foi utilizado o anidrido acético para a abertura do anel oxirano e como catalisadores, o cromo (Cr), tungstênio (W) e o molibdênio (Mo), impregnados em óxido de alumínio em ambas as reações de síntese.
Matos <i>et al.</i> (2018)	Óleo da semente de macaúba e óleo de amêndoas como matéria-prima. Sintetizaram dióis e diésteres para uso em lubrificação. Para a produção dos dióis foi utilizado peróxido de hidrogênio (30%) e ácido fórmico (85%) e então fez-se a extração do material orgânico da fase aquosa produto da reação anterior, utilizando o acetato de etila. O diéster foi obtido por uma reação do diol com uma quantidade de equimolar de anidrido acético na presença de 4-dimetilaminopiridina e trietilamina.
Morais (2019)	Ácido oleico como matéria-prima. Síntese do biolubrificantes em três etapas. Reação de esterificação como primeira etapa, utilizando ácido oleico e metanol. O ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador. Reação de epoxidação como segunda etapa, utilizando peróxido de hidrogênio (30%) e ácido fórmico sem adição de catalisadores. Última etapa da síntese, a reação de abertura do anel oxirano utilizando três diferentes cadeias alcólicas: etanol, 2-etil-1-butanol e 1-octanol. Como catalisador foi utilizado o ácido p-toluenosulfônico como catalisador

FONTE: Autoria Própria (2019).

2.3.1.1 Reação de Esterificação

Os ésteres são derivados dos ácidos carboxílicos e podem ser preparados através da reação de álcoois com ácidos, cloretos de ácidos ou anidridos na presença de catalisador. A reação de ácidos com álcoois é uma reação de equilíbrio. No sentido direto conduz a formação de ésteres e no sentido inverso leva à hidrólise dos mesmos (CAVALCANTE *et al.*, 2015). Essas reações geram água e são facilitadas através do aumento da temperatura do meio de reação e na presença de um catalisador ácido de Brønsted-Lowry. Sem catalisador, em condições normais de temperatura e pressão, essa reação ocorre lentamente, devido a sua reversibilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A FIGURA 8 apresenta o esquema da reação de esterificação de Fischer catalisada por ácido.

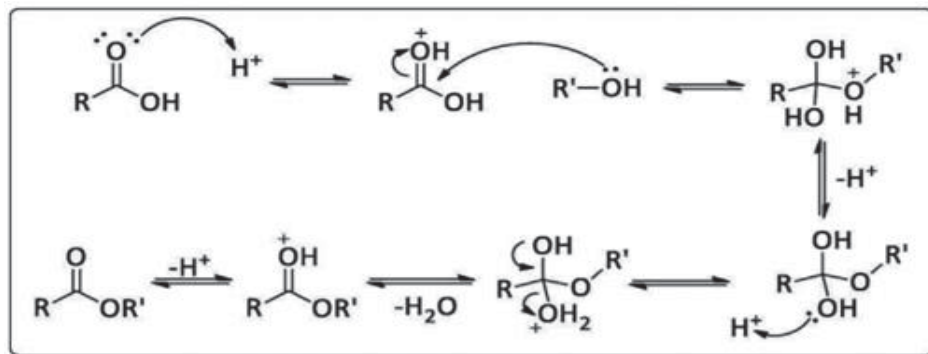
FIGURA 8 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER CATALISADA POR ÁCIDO.



FONTE: Solomons & Fryhle (2009).

A esterificação de Emil Fischer é uma substituição nucleofílica do grupamento acila catalisada por ácido mineral, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool. O ácido mineral protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico muito mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool e dando origem a um intermediário tetraédrico. A partir daí, a transferência de um próton de um oxigênio para outro origina um segundo intermediário tetraédrico e converte o grupo OH em um grupo de saída. Finalmente a perda de um próton regenera o catalisador ácido, originando o éster conforme a FIGURA 9. O mecanismo de reação para formação de ésteres foi demonstrado por Solomons e Fryhle (2009).

FIGURA 9 - MECANISMO GERAL DA ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER.



FONTE: Solomons & Fryhle (2009).

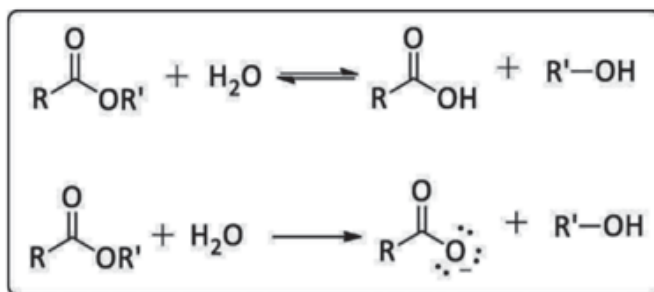
Entre os parâmetros que interferem na reação de esterificação encontra-se o tipo de catalisador utilizado. O processo catalítico convencional consiste na catálise homogênea com ácido sulfúrico, o qual permanece dissolvido no meio da reação. Neste processo, o catalisador deve ser removido ao final da reação por lavagem aquosa alcalina (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Devido à reversibilidade da reação, a utilização de alguns artifícios é necessária para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos, entre os quais a adição de excesso de um dos reagentes, remoção do éster ou da água por destilação, remoção da água com agente desidratante que evita a hidrólise do éster (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

A etapa de purificação do éster é um ponto crítico, pois a reação inversa, a hidrólise do éster, pode ser catalisada tanto por ácido quanto por base, como pode ser visto na FIGURA 10,

necessitando de um controle rigoroso na neutralização do meio reacional e na destilação (CAVALCANTE *et al.*, 2015).

FIGURA 10 - REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE ÉSTER, CATALISADA POR ÁCIDO OU POR BASE.

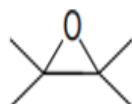


FONTE: Solomons & Fryhle (2009).

2.3.1.2 Reação de epoxidação

As ligações duplas de óleos vegetais ou ácidos graxos livres por serem locais reativos e podem ser funcionalizados por epoxidação. O óleo epoxidado contém grupos epóxido ou anéis oxirano, estrutura que é ilustrada na FIGURA 11 (SAURABH *et al.*, 2011).

FIGURA 11 - ANEL OXIRANO OU EPÓXIDO.

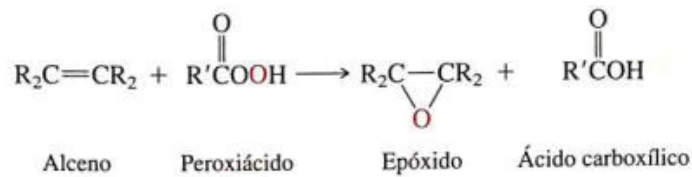


FONTE: Saurabh *et al.* (2011).

Os epóxido são éteres cíclicos nos quais o átomo de oxigênio faz parte de um anel de três membros. A tensão do anel de três membros é responsável pela reatividade única deste grupo de epóxidos (MCMURRY, 2011). Também chamados de oxiranos, são versáteis intermediários em síntese orgânica que são preparados por meio de uma variedade de materiais. Devido à polaridade e à tensão do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, com agentes redutores e alguns agentes oxidantes (VON HOLLEBEN; SCHUCH, 1997).

A preparação dos epóxidos é feita por meio da reação de um alceno com um peroxiácido, como mostra a FIGURA 12. Esta reação apresenta geralmente um alto rendimento (CAREY, 2011).

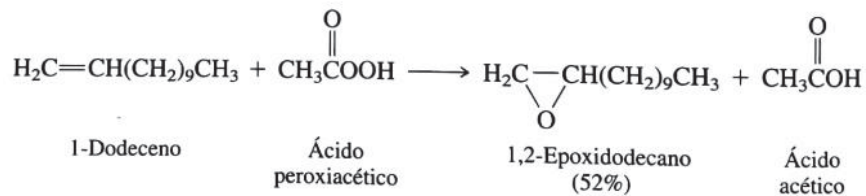
FIGURA 12 - REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.



FONTE: Carey (2011).

Um peroxiácido comumente empregado é o ácido peroxiacético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$), conforme ilustra a FIGURA 13 (CAREY, 2011). Outros peroxiácidos são utilizados para este fim, como o ácido perfórmico, ácido perbenzóico e ácido trifluoracético, sendo este último extremamente reativo (CAMPOS *et al.*, 1980). Os peroxiácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e outros, são preparados em solução, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio (EMMONS, 1954).

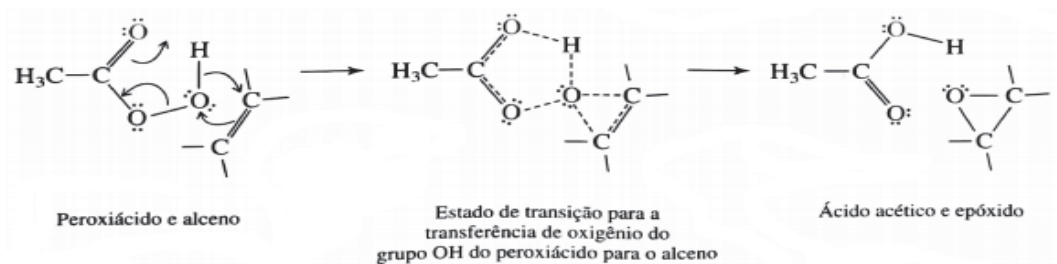
FIGURA 13 - UTILIZAÇÃO DE PEROXIACÉTICO NA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.



FONTE: Carey (2011).

A epoxidação de alcenos ocorre por meio de uma única etapa elementar bimolecular, conforme é ilustrado na FIGURA 14 (CAREY, 2011).

FIGURA 14 - MECANISMO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE UM ALCENO.



FONTE: Carey (2011).

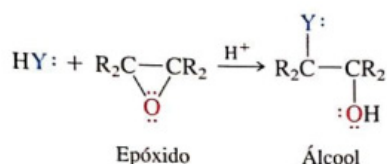
A epoxidação pode ser realizada variando uma série de parâmetros de reação, como a razão molar do reagente, temperatura, natureza do solvente, presença ou ausência de um catalisador, velocidade de agitação, tipo de peroxiácido utilizado, tempo de reação (KARKAMAR *et al.*, 2017). A confirmação da eficiência da reação pode ser confirmada pelo índice de iodo, análise de Infravermelho (IR) e análise de RMN de ^1H e ^{13}C (SAURABH *et al.*, 2011).

A propriedade química mais notável dos epóxidos é sua maior reatividade perante reagentes nucleófilos quando comparada à dos ésteres comuns. Os epóxidos reagem rapidamente com nucleófilos em condições nas quais outros éteres são inertes. Essa reatividade aumentada resulta da tensão angular dos epóxidos, que é amenizada pela abertura do anel (CAREY, 2011).

2.3.1.3 Abertura do anel oxirano

A abertura do anel oxirano pode ser feita de duas maneiras. A primeira envolve nucleófilos aniônicos em solução neutra ou básica e a outra envolve a catálise ácida, como é apresentado na FIGURA 15. Neste caso, o nucleófilo geralmente é uma molécula do solvente (CAREY, 2011).

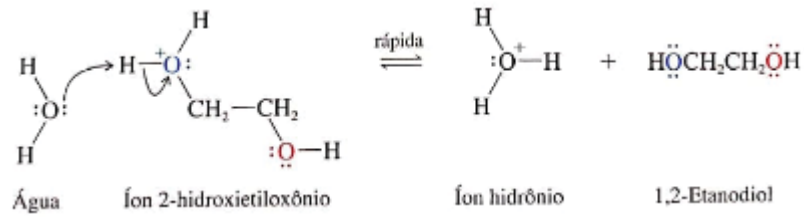
FIGURA 15 - ABERTURA DO ANEL OXIRANO ENVOLVENDO A CATÁLISE ÁCIDA.



FONTE: Carey (2011).

Os epóxidos são quebrados pelo tratamento com ácido da mesma maneira que os outros éteres, mas sob condições muito mais brandas por causa da tensão do anel (MCMURRY, 2011). A espécie atacada pelo nucleófilo não é o próprio epóxido, mas seu ácido conjugado. A ruptura da ligação carbono-oxigênio do anel é mais adiantada que a formação da ligação com o nucleófilo. A reação apresentada na FIGURA 16 mostra a preparação do etilenoglicol pela hidrólise de óxido de etileno em ácido sulfúrico diluído (CAREY, 2011).

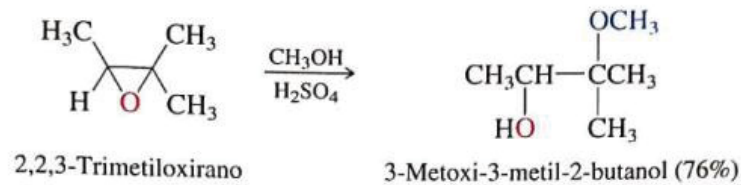
FIGURA 19 - ETAPA 3 DO MECANISMO.



FONTE: Carey (2011).

A catálise ácida promove a substituição na posição que tem o maior número de grupos alquila, conforme FIGURA 20 (CAREY, 2011).

FIGURA 20 - CATÁLISE ÁCIDA DA ABERTURA DO ANEL OXIRANO.

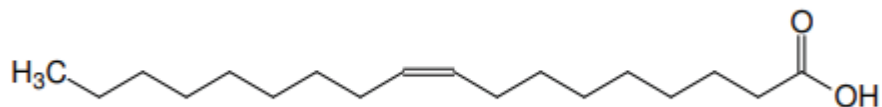


FONTE: Carey (2011).

2.4 ÁCIDO OLEICO

O ácido oleico ou ácido octadecenóico é um ácido graxo de cadeia longa que possui dezoito carbonos e uma insaturação *cis* entre os carbonos 9 e 10 (FIGURA 21) (NICOLAU, 2009).

FIGURA 21 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO OLEICO.



FONTE: Nicolau (2009).

Ele é um dos ácidos graxos mais abundantes em óleos e gorduras e é obtido a partir da hidrólise da gordura animal e de certos vegetais onde, após a separação da glicerina, é submetido a uma destilação sob alto vácuo e separado por cristalização fracionada da estearina, através do abaixamento da temperatura. Para se obter este produto altamente puro a uma

concentração acima de 95%, é preciso que ele seja bidestilado e fracionado (CAMPESTRE, 2019).

Pode ser utilizado na alimentação, na fabricação de sabões e detergentes, na indústria de cosméticos, lubrificantes, desengaxante, plastificante, entre muitas outras coisas. Trata-se de um líquido amarelado e que apresenta as propriedades físico-químicas apresentadas na TABELA 2 (NICOLAU, 2009; CAMPESTRE, 2019).

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÁCIDO OLEICO.

Massa molar (g/mol)	Densidade (g/mL)	Ponto de fusão (° C)	Ponto de ebulição (° C)
286,49	0,895	13-14	360

FONTE: Campestre (2019).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar três diferentes compostos para serem usados como bases biolubrificantes a partir do ácido oleico que apresentem características similares aos lubrificantes comerciais, porém menos nocivos e de fontes renováveis.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

No intuito de alcançar o objeto geral, os seguintes objetivos específicos foram atingidos:

- Realizar modificações estruturais no ácido oleico;
- Promover a reação de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando H_2SO_4 como catalisador;
- Promover a ruptura da dupla ligação presente no ácido oleico por intermédio de reações de epoxidação nos ésteres formados utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio sem o uso de catalisador;
- Promover a abertura do anel oxirano utilizando três diferentes álcoois, o etanol, 1-octanol e 2-etil-1-butanol, utilizando APTS como catalisador;
- Realizar a caracterização físico-química dos produtos obtidos em cada etapa da reação;
- Caracterizar os produtos obtidos das reações de esterificação, epoxidação e alcoxi-hidroxilação através das técnicas de Infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C ;
- Realizar análise tribológica dos produtos obtidos no equipamento *Four Ball Tester Machine*;
- Comparar as três bases biolubrificantes obtidas através da interpretação dos parâmetros físico-químicos, estruturais e tribológicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo de Materiais e Métodos serão apresentados todos os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como os procedimentos experimentais e posterior caracterização e análises das bases biolubrificantes sintetizados com o intuito de atingir o objetivo geral deste trabalho. Abreviações foram adotadas para todas as amostras deste projeto. Sendo: ácido oleico (AO), oleato de metila (OM), oleato de metila epoxidado (OME), base biolubrificante de etanol (BBET), base biolubrificante de 1-octanol (BBOCT) e base biolubrificante de 2-etil-1-butanol (BBEBUT).

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão descritos neste Tópico e foram disponibilizados pelo LACORR – Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis da UTFPR e LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR.

4.1.1 REAGENTES

- Ácido Acético Glacial P.A. - Êxodo Científica;
- Ácido Fórmico P.A – Êxodo Científica;
- Ácido Oleico P.A. – *Synth*;
- Ácido Perclórico – Merck;
- Ácido p-toluenosulfônico – APTS – Sigma-Aldrich;
- Ácido Sulfúrico P.A. – IMPEX;
- Álcool Etílico Absoluto P.A. – Êxodo Científica;
- Álcool 2 – Etil – 1 – Butanol – Aldrich Chemistry;
- Álcool Iso-Propílico P.A. – IMPEX;
- Álcool Metílico P.A. - Êxodo Científica;
- Álcool N-Octílico P.A. - Dinâmica®;
- Amido Solúvel P.A. – *Synth*;
- Anidrido Acético P.A. – *Synth*;
- Bicarbonato de Sódio P.A. – Merck;

- Biftalato de Potássio P.A. – Vetec;
- Bissulfito de Sódio P.A. – *Synth*;
- Brometo de Tetraetilamônio P.A. - Êxodo Científica;
- Carbonato de Sódio Anidro P.A. – Vetec;
- Clorofórmio P.A. – Alphatec;
- Diclorometano P.A. – Alphatec;
- Fenolftaleína;
- Hidróxido de Potássio P.A. – BIOTEC;
- Iodato de Potássio P.A.
- Iodeto de Potássio P.A. – Vetec;
- Iodo Cloro (Seg. Wijs) - Êxodo Científica;
- Peróxido de Hidrogênio
- Sulfato de Sódio Anidro P.A. - Dinâmica®;
- Tiosulfato de Sódio P.A. – *Synth*;
- Tolueno P.A. – Alphatec;
- Violeta de Metila P.A. – *Synth*;

4.1.2 EQUIPAMENTOS

A seguir, os equipamentos que foram utilizados ao longo do projeto de mestrado:

- Balança Analítica Shimadzu BL320H;
- Agitador Magnético com Aquecimento FISATOM – 752A;
- Agitador Mecânico de Alto Torque Microprocessado Quimis® Modelo Q250M2;
- Bomba à vácuo TECNAL-TE 058;
- Estufa de secagem e esterilização FANEM-315SE;
- Evaporador Rotativo FISATOM-802;
- Espectrômetro de RMN BRUKER DPX 200 MHz;
- Espectrômetro de Infravermelho BRUKER ALPHA-P (RTA);
- *Four Ball Tester Machine*;
- Viscosímetro HVU 482 – HERZOG;
- Equipamento de ponto de fluidez MPC 102L – TANAKA;

- Equipamento de estabilidade oxidativa 837 Biodiesel Rancimat – METROHM;
- Densímetro automático DMA – ANTON PAR.

4.2 MÉTODOS

Neste Tópico serão apresentados a metodologia de caracterização dos produtos obtidos nas três etapas de reação.

4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez indica o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar ácidos livres em 1 g de amostra de ácidos livres. Para a análise de ácidos graxos livres foi utilizado o método AOCS Cd3d-63. Em um erlenmeyer de 125 mL foi pesado 1 g do produto a ser titulado, onde foi adicionado uma mistura de 20 mL de uma solução 1:1 tolueno/isopropanol e três gotas de fenolftaleína. Posteriormente, foi feita a titulação com solução de hidróxido de potássio a 0,1 N padronizada com biftalato de potássio.

O índice e acidez foi calculado através de (4.1).

$$\acute{I}A = (A - B) \cdot N \cdot 56,1 / W. \quad (4.1)$$

Onde:

A: Volume da solução de KOH 0,1 N utilizado na titulação da amostra (mL);

B: Volume da solução de KOH 0,1 N utilizado na titulação do branco (mL);

N: Normalidade da solução de KOH;

W: Massa da amostra de óleo (g).

4.2.2 Índice de Iodo

O índice de iodo mede as instaurações de gorduras e óleos e é expresso em termos de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% iodo absorvido). Para a análise de índice de iodo foi utilizado o método AOCS Cd 1-25. Em 0,26 g de amostra, adicionou-se 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução Wijs (iodo cloro). Em seguida, o frasco foi armazenado, durante 30 minutos, em um local escuro a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após esse tempo,

adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10%, 100 mL de água deionizada e titulou-se com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N devidamente padronizada com iodato de potássio. Então, ao verificar a mudança da cor castanha para amarelo adicionou-se solução indicadora de amido e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco. As análises foram feitas em duplicata.

O II foi calculado através de (4.2).

$$II = 12,69 \cdot N \cdot (A - B) / W. \quad (4.2)$$

Onde:

N: Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

A: Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N utilizado na titulação do branco (mL);

B: Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N utilizado na titulação da amostra (mL);

W: Massa da amostra.

4.2.3 Oxigênio Oxirano

Este método determina a quantidade de oxigênio oxirano em óleos epoxidados e compostos epoxidados em geral.

Para a análise de oxigênio oxirano foi utilizado o método ASTM D 1652-97. Pesou-se 0,4 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 15 mL de diclorometano sob agitação. Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução de brometo de tetraetilamônio e 8 gotas do indicador violeta. Por fim, titulou-se com uma solução de ácido perclórico 0,1 N padronizada com biftalato de potássio em ácido acético glacial, até que a solução passasse da cor azulada para esverdeada. As análises foram feitas em duplicata.

O cálculo de OO foi realizado de acordo com (4.3).

$$OO = 4,3 \cdot V \cdot N / W. \quad (4.3)$$

Onde:

V: Volume gasto na titulação (mL);

N: Normalidade da solução de ácido perclórico;

W: Massa da amostra de epóxido purificado (g).

4.2.4 Massa Específica

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada com a estrutura molecular das amostras. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a massa específica, exceto se houver duplas ligações, que dificultam a interação entre as moléculas.

Os resultados da massa específica foram determinados de acordo com a norma ASTM D4252 – 18 utilizando o densímetro DMA da AntonPaar apresentado na FIGURA 22.

FIGURA 22 - DENSÍMETRO AUTOMÁTICO DMA – ANTON PAAR.



4.2.5 Viscosidade Cinemática

Para a análise de viscosidade cinemática foi utilizado a norma ASTM D445 – 17a. Inicialmente as amostras foram equilibradas a uma temperatura de 20 °C, para então serem adicionadas em um sistema que consiste basicamente de um banho de vaselina onde são imersos os viscosímetros que são submetidos à temperatura de 40 °C. O sistema é mostrado na FIGURA 23. Quando o sistema atinge a temperatura do teste, através da sucção, ajusta-se o nível da amostra 7 mm acima da primeira marca do capilar do viscosímetro. Por fim, por efeito da gravidade, deixa-se a amostra escorrer até a segunda marca de tempo, medindo em segundos, o tempo inicial quando a amostra passou pela primeira marca e o tempo final quando a amostra atingiu a segunda marca do capilar.

FIGURA 23 – VISCOSÍMETRO.



4.2.6 Ponto de Fluidez

A temperatura de ponto de fluidez é determinada de acordo com a norma ASTM D 97 – 17b, por meio do resfriamento do óleo em intervalos de 5 em 5 °F, enquanto o óleo ainda seja capaz de fluir (CARRETEIRO; MOURA, 1975). A FIGURA 24 mostra o equipamento utilizado nesta análise.

FIGURA 24 - EQUIPAMENTO DE PONTO DE FLUIDEZ OU ENTUPIMENTO.

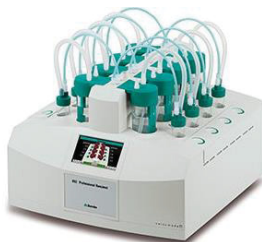


4.2.7 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é determinada pelo método Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação.

Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112, utilizando o equipamento RANCIMAT - METROHM, ilustrado na FIGURA 25.

FIGURA 25 - RANCIMAT - EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.



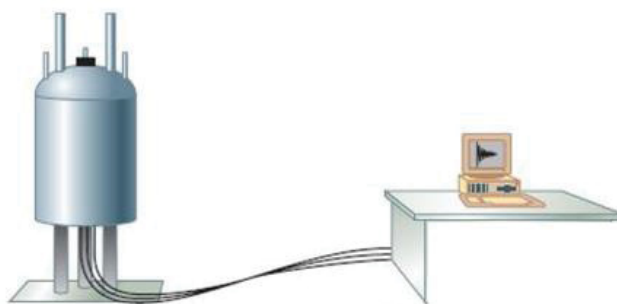
4.2.8 Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^1H e ^{13}C

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear, comumente referida como RMN, tornou-se a técnica mais proeminente para determinar a estrutura de compostos orgânicos. A análise consiste em adicionar a amostra em um tubo de vidro que será orientado entre os polos

de um poderoso ímã que então é girado para calcular a média de qualquer variação do campo magnético, bem como as imperfeições do tubo. A radiação de radiofrequência é transmitida para a amostra e uma bobina receptora absorve a emissão, que é monitorada por dispositivos eletrônicos e um computador que adquire o espectro. Um esquema é ilustrado na FIGURA 26 (MSU CHEMISTRY, 2019).

Para a preparação das análises, 50 mg de cada amostra foram dissolvidas em 0,4 mL de clorofórmio deuterado em um tubo de ressonância de 5 mm de diâmetro, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência. As amostras foram analisadas através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, obtidos no espectrômetro Bruker, Modelo DPX 200 em uma frequência de 200 MHz para o ^1H e 50 MHz para o ^{13}C . Os espectros foram processados utilizando o software TopSpin.

FIGURA 26 - ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM TRANSFORMADA DE FOURIER.



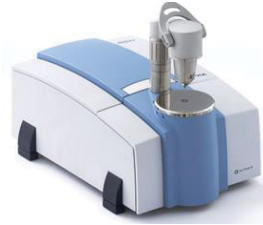
4.2.9 Infravermelho

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético (PAVIA *et al.*, 2015). É um método espectroscópico de análise que fornece informações quanto aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura das substâncias, sendo, portanto, uma ferramenta de análise complementar as análises de RMN de ^1H e ^{13}C .

As análises por infravermelho foram realizadas no analisador BRUKER com o módulo ALPHA-P por Refletância Total Atenuada (RTA), ilustrado na FIGURA 27. Os espectros foram coletados na região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, utilizando 24 scans e resolução 4 cm^{-1} sem nenhuma etapa de pré-tratamento da amostra. Os resultados foram expressos em

transmitância. Primeiramente foi realizado a leitura do background e após a análise de cada amostra, foi feita uma limpeza com uma solução de isopropanol grau espectroscópico.

FIGURA 27 - ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO.



4.2.10 Análise Tribológica

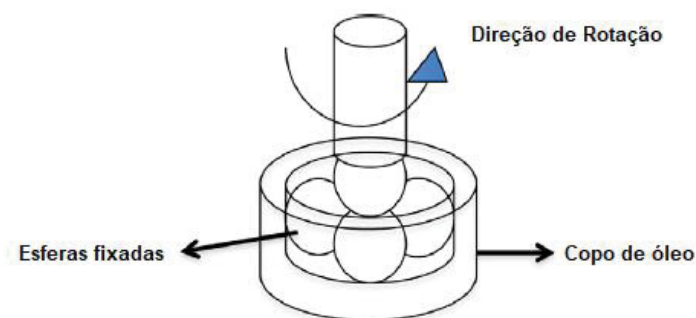
O método para análise tribológica de lubrificantes é prescrito pela norma ASTM D4172, tendo como objetivo avaliar as propriedades de desgaste do fluido utilizando o equipamento *Four Ball Wear Tester Machine*, ilustrado na FIGURA 28 (ASTM D4172, 1999).

FIGURA 28 - FOUR BALL TESTER MACHINE.



O sistema consiste de quatro esferas de aço com 12,7 mm de diâmetro, onde três dessas esferas são fixadas juntas e cobertas com o lubrificante a ser avaliado. A quarta esfera é pressionada com uma força de 147 N ou 392 N (15 kgf ou 40 kgf) na cavidade formada pelas três esferas presas por três pontos de contato, conforme ilustrado na FIGURA 29. A temperatura do lubrificante do teste é regulada em 75 °C e, em seguida, a esfera superior é girada a 1.200 rpm durante 60 minutos. Os lubrificantes são comparados usando o tamanho médio dos diâmetros das cicatrizes que aparecem nas três esferas inferiores fixadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (ASTM D4172, 1999).

FIGURA 29 - ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DAS ESFERAS DO EQUIPAMENTO FOUR BALL TESTER.



FONTE: ASTM D4172 (1999).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizado o ácido oleico como matéria-prima principal das bases biolubrificantes que foram sintetizadas, pois sua estrutura molecular é mais simples, podendo apresentar melhores propriedades físico-químicas, principalmente às limitações relacionadas a estabilidade oxidativa. Para tal, foram realizadas reações de esterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano, detalhados nos tópicos a seguir.

4.3.1 Reação de Esterificação

A reação de esterificação foi realizada em um reator de 6 L com o auxílio do Agitador Mecânico de Alto Torque Microprocessado Quimis® Modelo Q250M2, utilizando o ácido oleico e o metanol como reagentes e o ácido sulfúrico como catalisador. Com o auxílio de uma proveta de 1.000 mL, foram adicionados 2.000 mL de ácido oleico no reator. A relação estequiométrica entre ácido oleico e metanol foi de 1:3 e a quantidade de catalisador foi de 3% em relação a massa do ácido oleico inicialmente pesada. Logo, também com o auxílio de uma proveta de 1.000 mL, foram medidos 1.536 mL de metanol e em seguida transferidos para o reator. Para finalizar, ao meio reacional foram adicionados 60 mL de ácido sulfúrico com uma proveta de 100 mL. O sistema foi mantido em agitação de 700 rpm durante 4 horas a uma temperatura de 65 °C, utilizando um banho de areia.

Após o término da reação, deixou-se esfriando a mistura reacional à temperatura ambiente para então transferi-la para um funil de separação. Esperou-se até que a mistura reacional fosse totalmente separada e retirou-se a fase correspondente à água e outros produtos

que não reagiram durante a reação. Em seguida, iniciou-se o processo de purificação do OM, o qual se baseou em diversas lavagens do produto desta reação, a fim de se obter um éster totalmente puro e livre de umidade. Inicialmente foi adicionado água ao funil de separação a fim de eliminar o restante de metanol presente no produto, bem como H_3O^+ e SO_4^{2-} . Duas fases foram observadas, sendo a fase inferior descartada e a fase superior transferida para um béquer para prosseguir a etapa de purificação. Uma solução de bicarbonato de sódio 0,1 M foi adicionada ao béquer que continha o OM, contendo possivelmente impurezas como o H_3O^+ , SO_4^{2-} , H_2O , metanol e ácido oleico. Após alguns minutos, transferiu-se esta solução para um funil de separação e retirou-se a fase inferior. Para finalizar, sulfato de sódio anidro foi adicionado a um béquer juntamente com o OM a fim de retirar a umidade presente no produto. Agitou-se a solução por alguns minutos e foi então enviada a uma filtração a vácuo, a fim de separar todo sulfato de sódio do produto. A massa final de éster obtida foi de 1.850 mL.

4.3.2 Reação de Epoxidação

A epoxidação do OM foi realizada com ácido perfórmico gerado *in situ*, utilizando tolueno para minimizar a abertura do anel. A razão molar de peróxido de hidrogênio: ácido fórmico: e insaturações (OM) utilizada foi de 20:2:1 e, foi baseado em um estudo de Moraes (2015).

Esta reação foi realizada em duas bateladas, levando em consideração a capacidade do reator utilizado. O sistema utilizado foi o mesmo da reação de esterificação. Para uma batelada, com o auxílio de uma proveta de 1.000 mL, foram adicionados ao reator, 440 g de OM, 96,8 mL de ácido fórmico e 2.200 mL de tolueno. Por fim, foram adicionados 2.200 mL de peróxido de hidrogênio (30%), gota a gota, com o auxílio de um funil de gotejamento. Depois que todos os reagentes foram adicionados, a temperatura foi elevada para 80 °C e mantida por três horas.

Depois do tempo final de reação, a mistura reacional foi tratada com uma solução de bissulfito de sódio a 10% até não haver mais o aparecimento de bolhas, indicando que não há mais espécie reativa de perácido para continuar a reação. A solução foi então transferida para um funil de separação, onde a fase orgânica foi separada da fase aquosa. Água destilada foi utilizada para lavar a fase orgânica e após a separação das fases, a parte correspondente a fase aquosa foi retirada e a parte orgânica separada em um béquer. Foi então adicionado sulfato de sódio anidro para remoção do excesso de umidade e em seguida, a solução foi enviada para filtração a vácuo a fim de remover o sulfato de sódio. Para finalizar, o OME foi enviado ao

rotaevaporar para remover o tolueno presente. Os produtos foram pesados e o OME obteve uma massa de 402,44 g.

4.3.3 Reação de abertura do anel oxirano

A última etapa da síntese é a reação de abertura do anel oxirano, onde o epóxido produzido na etapa anterior reagiu com três diferentes álcoois, gerando três diferentes produtos, os quais apresentam características estruturais diferentes, a fim de se obter informações sobre suas possíveis diferenças de comportamento.

As condições reacionais foram baseadas em um estudo realizado por Rios (2015), onde utilizou-se uma proporção molar de 1:3 epóxido:álcool e 10% do catalisador ácido p-toluenosulfônico, também conhecido por APTS. A temperatura de reação utilizada foi distinta para os álcoois, sendo 80 °C para o etanol e 90 °C para o 1-octanol e 2-etil-1-butanol.

Inicialmente, 200 g de OME foram pesados em um béquer e em seguida transferidos para um balão de fundo redondo de duas bocas com capacidade de 2.000 mL, que posteriormente foi acoplado ao sistema de refluxo, onde utilizou-se atmosfera inerte de argônio, a fim de evitar a formação de reações secundárias do epóxido adicionado. Para o controle da temperatura foi utilizado um banho de areia e um termômetro. Com uma proveta de 100 mL, um volume de 223,2 mL de álcool foi transferido para um béquer que continha 20 g de APTS até total dissolução. Esta solução de álcool e catalisador foi adicionada gota a gota ao meio reacional através de um funil de adição. O tempo de reação foi de 4 horas. Após o fim da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde uma solução de bicarbonato de sódio a 0,1 M foi adicionada para a neutralizar a solução, e então lavada com água destilada. Depois da neutralização, a solução foi transferida para um béquer que continha sulfato de sódio anidro, a fim de remover o excesso de água presente no produto e em seguida enviada para a filtração a vácuo, a fim de remover o sulfato de sódio.

Após todas essas etapas, verificou-se que ainda havia excesso de álcool não reagido e, então para cada produto produzido fez-se a purificação complementar que mais se adequava ao ponto de ebulição do álcool utilizado. O BBET foi mantido durante 1 hora no rotaevaporador à 50 °C. O BBOCT passou por um processo de destilação simples à 115 °C sob um vácuo de 150 mmHg. E finalmente, para o BBEBUT, também se utilizou o processo de destilação simples à 75 °C sob um vácuo de 150 mmHg. As massas obtidas após o tratamento final foram de 130,76 g de BBET, 160,78 g de BBOCT e 207,13 g de BBEBUT.

As bases biolubrificantes sintetizadas foram enviadas para os respectivos laboratórios que realizaram as análises necessárias descritas no Tópico 4.2 de Métodos Analíticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

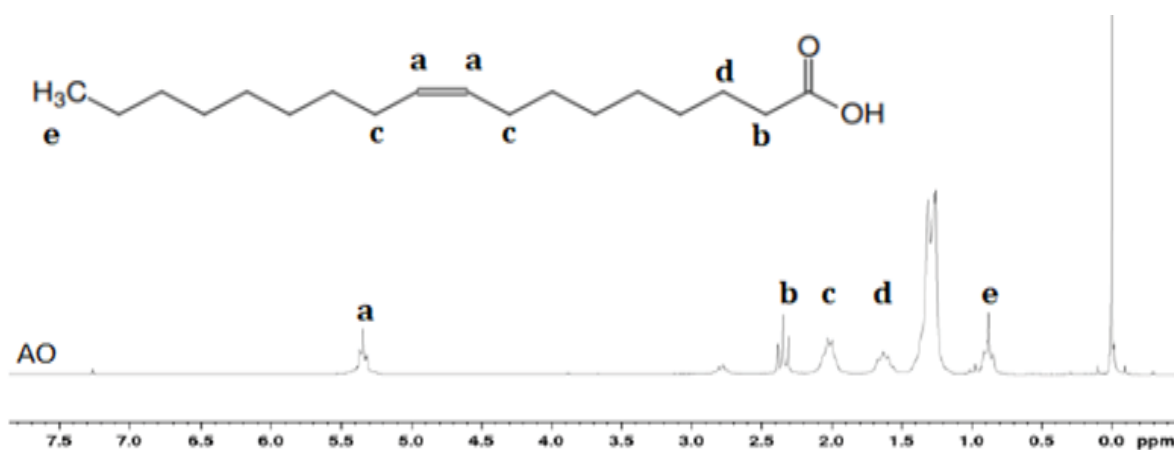
Neste capítulo, os resultados obtidos por meio da aplicação da metodologia apresentada são apresentados. Os tópicos de discussão serão: análises de RMN, análise de infravermelho, análise de desgaste, índice de acidez, índice de iodo, oxigênio oxirano e caracterizações físico-químicas.

5.1 ANÁLISES DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

5.1.1 RMN DE ^1H

No espectro de RMN de ^1H do AO, apresentado na FIGURA 30, os sinais com deslocamento químico próximos de $\delta = 1,6$; $2,0$ e $2,3$ ppm, correspondem aos hidrogênios β a carbonila, hidrogênios α aos carbonos insaturados e hidrogênios α a carbonila, respectivamente. O pico com deslocamento químico em $\delta = 0,9$ ppm corresponde aos hidrogênios do grupo CH_3 do final da cadeia. Já o pico localizado em aproximadamente $\delta = 5,3$ ppm, são referentes aos hidrogênios olefínicos, ligados aos carbonos que correspondem à dupla ligação da molécula.

FIGURA 30 - RMN DE ^1H DO AO.



FONTE: Autoria Própria (2019).

A FIGURA 31 mostra o espectro de RMN ^1H do OM obtido na etapa de reação de esterificação do AO. Comparando os espectros do AO e do OM, percebe-se a permanência dos espectros correspondentes ao AO, mostrando que a reação foi seletiva, não comprometendo a estrutura da matéria-prima inicial. Além disso, o pico localizado em $\delta = 3,7$ ppm, são

característicos de hidrogênios de grupos CH_3 ligados ao oxigênio do éster. Este sinal confirma que houve a reação de esterificação do ácido oleico com o metanol.

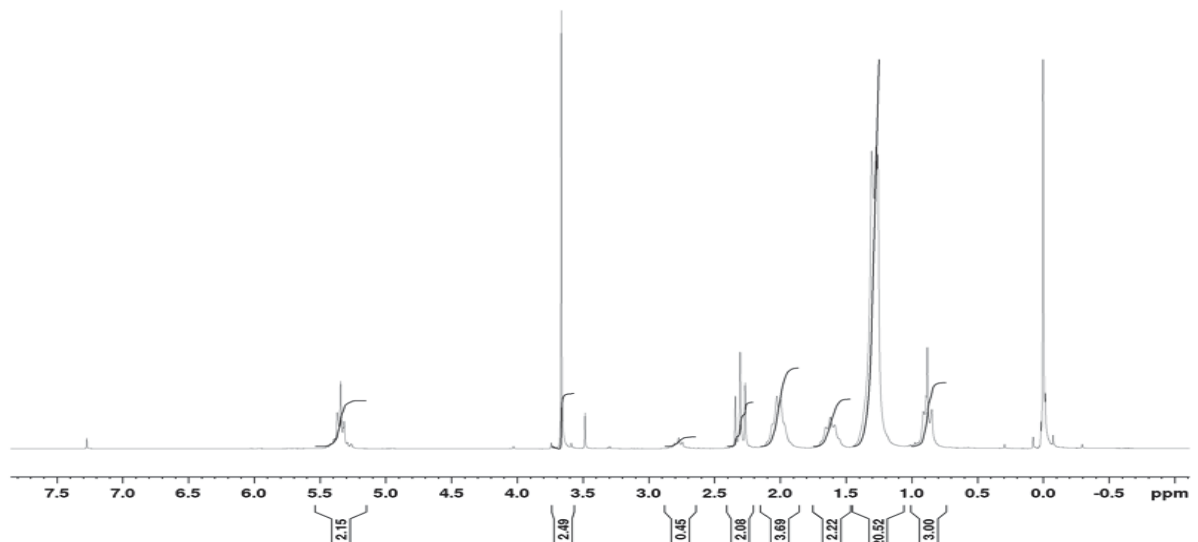
FIGURA 31 - RMN DE ^1H DO OM.



FONTE: Autoria Própria (2019).

A conversão da reação de esterificação pode ser obtida através de cálculos das áreas de integração apresentado na FIGURA 32.

FIGURA 32 – RMN DE ^1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO OM.



FONTE: Autoria Própria (2019).

Os valores de conversão podem ser calculados de acordo com (5.1), baseados em um estudo realizado por Rios (2015).

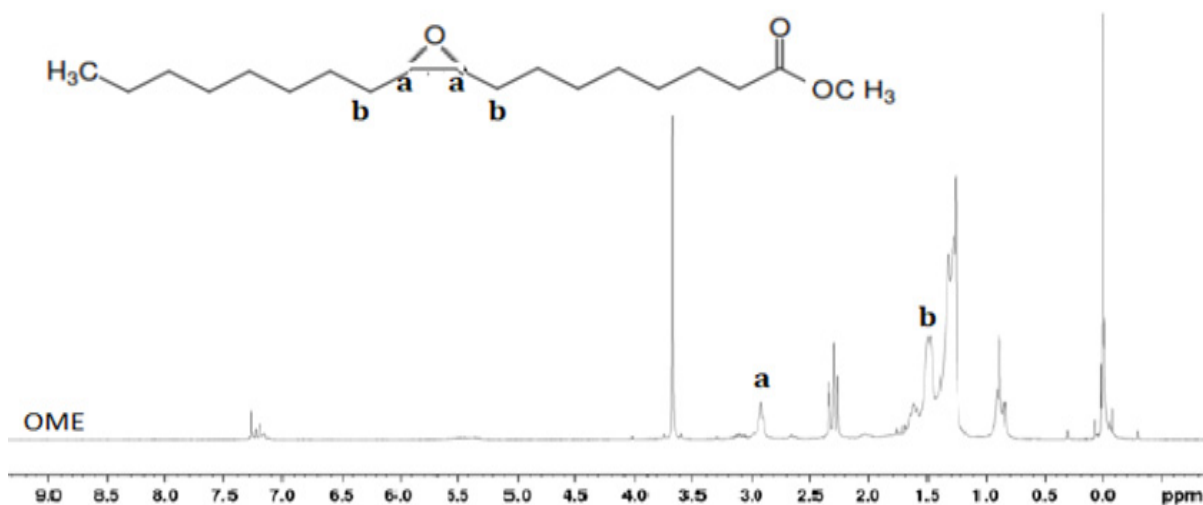
$$Cme = 100 \cdot \frac{Ime \cdot 2}{I\alpha CH_2 \cdot 3} \quad (5.1)$$

em que *Ime* refere-se a área integrada dos picos referentes aos hidrogênios de grupos CH₃ ligados ao oxigênio do éster, sendo este igual a 2,49 e, o *IαCH₂* corresponde a área integrada dos picos referentes aos hidrogênios α a carbonila, sendo este igual a 2,08. Substituindo os valores em (5.1), a conversão da reação de esterificação foi de 80%.

Na etapa seguinte de reação de epoxidação do OM, foram realizadas as análises de RMN de ¹H e o espectro é apresentado na FIGURA 33. Na interpretação deste espectro, observou-se o desaparecimento do sinal em aproximadamente δ = 5,3 ppm, que são referentes aos hidrogênios olefinicos ligados aos carbonos que correspondem à dupla ligação da molécula, indicando assim, a eliminação da dupla ligação. Também foi observado uma redução considerável do sinal que aparece em δ = 2 ppm, que correspondem aos hidrogênios α aos carbonos insaturados.

Além do desaparecimento de alguns sinais no espectro, foram observados também, o surgimento de outros. Sinais que se apresentam em torno de δ = 2,8 e 3,1 ppm, são considerados sinais característicos de hidrogênios ligados aos carbonos do grupo epóxido. Também em δ = 1,6 ppm, é observado o aparecimento de um sinal, que corresponde aos prótons vicinais aos novos grupos oxirânicos (RIOS, 2015).

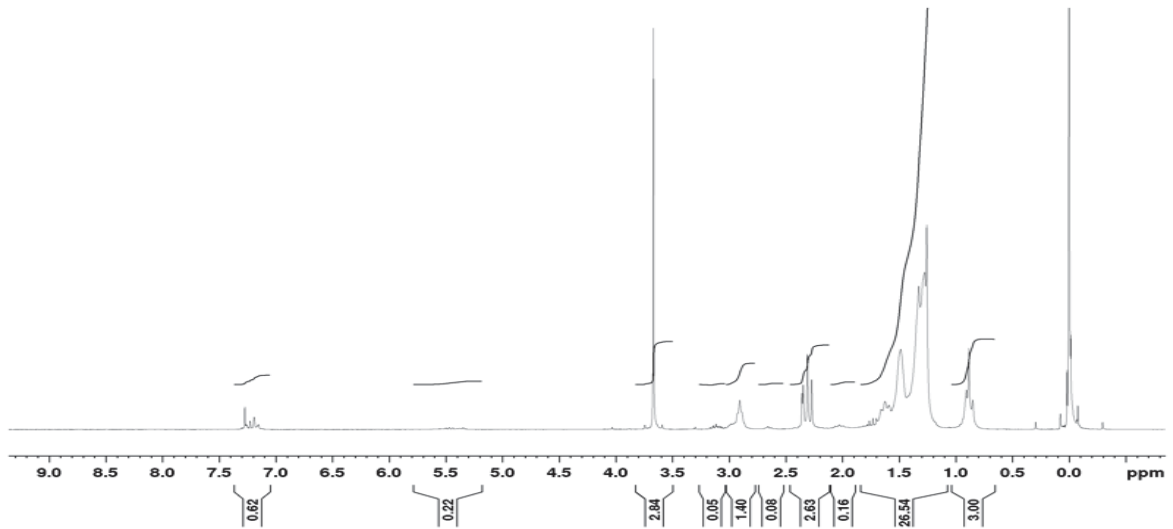
FIGURA 33 – RMN DE ¹H DO OME.



FONTE: Autoria Própria (2019).

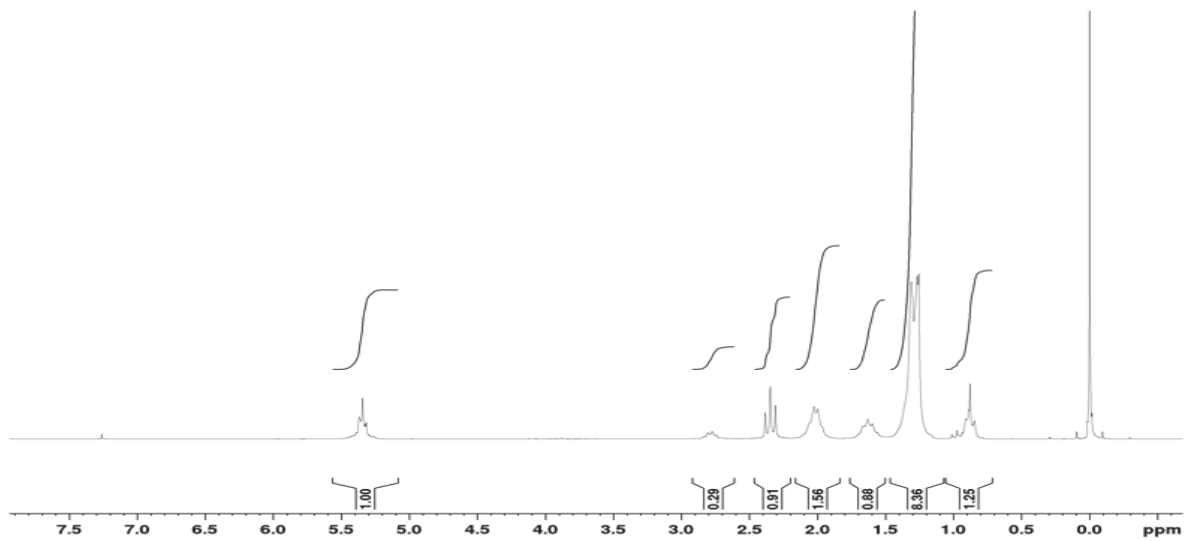
Assim como para a reação de esterificação, também é possível obter a conversão da reação de epoxidação fazendo a interpretação da área integrada dos picos. Para tal, a FIGURA 34 apresenta o espectro de RMN de ^1H do OME com a área de integração e a FIGURA 35 apresenta o espectro de RMN de ^1H do AO.

FIGURA 34 – RMN DE ^1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO OME.



FONTE: Autoria Própria (2019).

FIGURA 35 – RMN DE ^1H COM A ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO AO.



FONTE: Autoria Própria (2019).

Para o cálculo da conversão desta reação, é necessário calcular algumas incógnitas referentes aos espectros do AO e do OME. Essa metodologia também é baseada em um estudo realizado por Rios (2015). Primeiramente, calcula-se a quantidade média de duplas ligações (NDi) do AO, mas para isso deve-se normalizar o espectro do AO utilizando (5.2).

$$FN = \frac{A}{3}, \quad (5.2)$$

onde A é igual a 1,25 e refere-se a área dos picos de hidrogênio dos grupos metila das cadeias terminais, correspondente ao sinal $\delta = 0,9$ ppm. Para calcular o NDi , utilizou-se (5.3).

$$NDi = \frac{B}{2 \cdot FN}, \quad (5.3)$$

onde B é igual a 1 e refere-se a área dos sinais de hidrogênios das ligações duplas, correspondente ao sinal $\delta = 5,3$ ppm.

Substituindo os valores em (5.3), obteve-se o valor de NDi igual a 1,19.

Na sequência, utilizando o espectro do epóxido, faz-se a normalização do espectro com o uso de (5.4).

$$FN = \frac{C}{6}, \quad (5.4)$$

onde C corresponde a área integralizada dos hidrogênios terminais dos grupos metila, localizado em aproximadamente $\delta = 0,9$ ppm. Como o valor de C é igual a 3, substituindo em (5.4), o valor da normalização foi de 0,5.

O próximo cálculo é o de insaturações residuais (NDe) e para isso, utilizou-se (5.5).

$$NDe = \frac{D}{2 \cdot FN}, \quad (5.5)$$

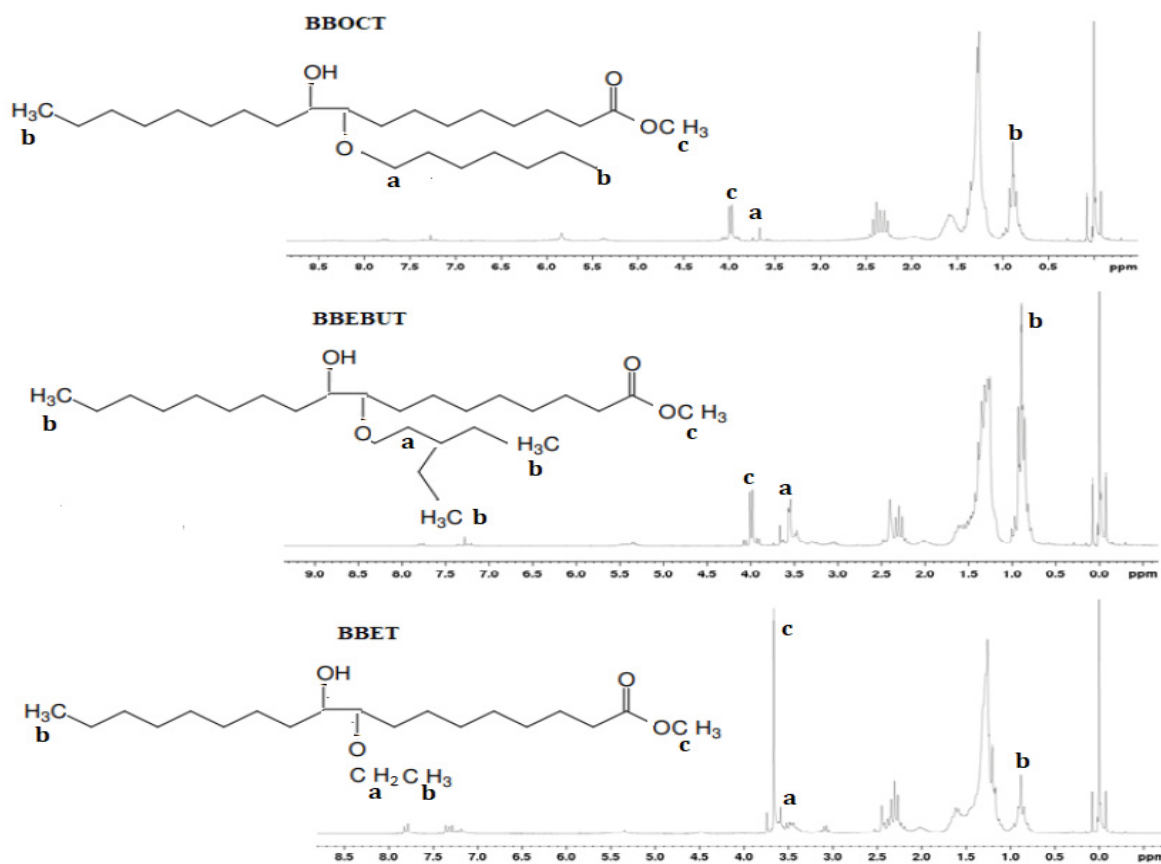
onde D é pico de insaturação residual após a reação de epoxidação do OM, localizado em $\delta = 5,3$ ppm. Substituindo o valor de D por 0,22 e FN por 0,5, encontrou-se um valor de NDe igual a 0,22. Após essas etapas, finalmente é possível encontrar o valor da conversão da reação de epoxidação utilizando (5.6).

$$\text{Convers\~{a}o} = 100 \cdot \frac{N_{Di} - N_{De}}{N_{Di}} \quad (5.6)$$

A convers\~{a}o foi de 82%.

A \u00faltima etapa da rea\u00e7\~{a}o, a de abertura do anel oxirano, tamb\u00e9m foram analisados atrav\u00e9s da an\u00e1lise de RMN ^1H , apresentados na FIGURA 36.

FIGURA 36 – RMN DE ^1H DO BBOCT, BBEBUT E BBET.



FONTE: Autoria Pr\u00f3pria (2019).

Analisando os tr\u00eas espectros acima e comparando-os com os espectros do oleato de metila epoxidado, da FIGURA 33, observa-se algumas modifica\u00e7\u00f5es no espectro, as quais contribuem para o entendimento e quantifica\u00e7\u00e3o da efici\u00eancia da rea\u00e7\u00e3o de abertura do anel oxirano.

Primeiramente, deve-se observar o desaparecimento dos sinais na regi\u00e3o de $\delta = 2,8$ a $3,1$ ppm, caracter\u00edstico dos picos de hidrog\u00eanio do grupo ep\u00f3xido e al\u00e9m disso, o surgimento do sinal em $\delta = 3,6$ ppm, que pode estar relacionado aos hidrog\u00eanios do grupo CH_2 da fun\u00e7\u00e3o \u00e9ter, devido a inser\u00e7\u00e3o dos \u00e1lcoois em um dos carbonos que formava o anel oxirano.

A quantificação em termos de seletividade e conversão nesta etapa da reação ainda não é reportada na literatura, porém é possível estimá-la de forma matemática utilizando (5.7), (5.8) e (5.9) (RIOS, 2015).

$$NEi = \frac{(E + F)}{I\alpha CH_2}, \quad (5.7)$$

em que NEi corresponde ao número de grupos epóxidos iniciais, E e F são as áreas dos sinais dos hidrogênios do grupo epóxido, representado na FIGURA 34 em $\delta = 2,8 - 3,1$ ppm e o $I\alpha CH_2$ corresponde a área integralizada de hidrogênios de metilenos adjacentes a carbonila em $\delta = 2,4$ ppm. Substituindo os valores em (5.7), onde o $E + F$ é igual a 1,53 e o $I\alpha CH_2$ é igual a 2,63, obteve-se o valor de NEi igual a 0,58.

Para o cálculo da conversão desta etapa de reação para a formação dos biolubrificantes, é necessário calcular o resquício de grupos oxiranos, o NEr apresentado em (5.8).

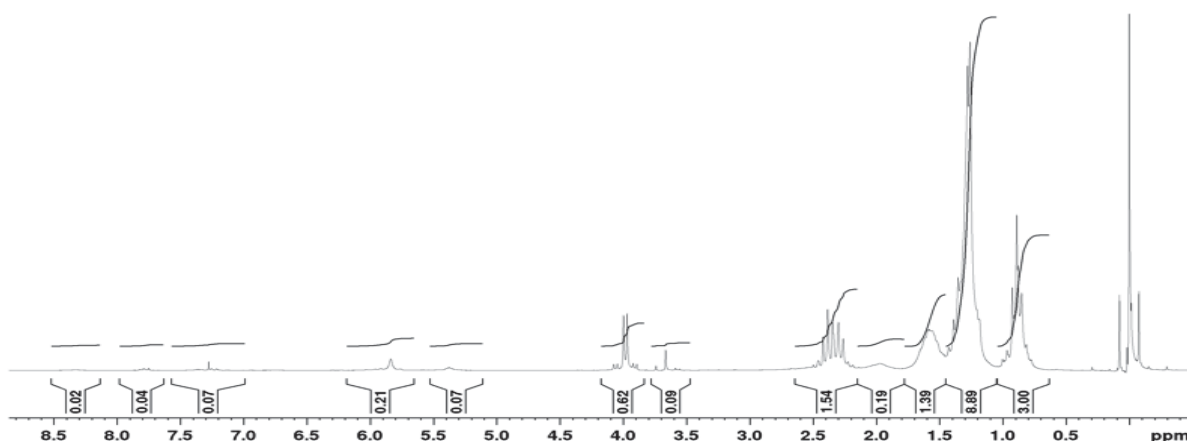
$$NEr = \frac{(E + F)}{I\alpha CH_2}. \quad (5.8)$$

Com os valores de NEr e de NEi , é possível calcular a conversão de abertura dos anéis oxirano através de (5.9).

$$Convers\tilde{a}o = \left[1 - \left(\frac{NEr}{NEi} \right) \right] \cdot 100. \quad (5.9)$$

Analisando o espectro do BBOCT com a área integralizada, apresentado na FIGURA 37, observou-se o aparecimento de um pico em $\delta = 3,6$ ppm, já explicado anteriormente e observou-se também, o total desaparecimento dos picos correspondentes aos hidrogênios do grupo epóxido localizado em $\delta = 2,8 - 3,1$ ppm, que correspondem ao $E + F$ de (5.8), igual a 0. Já o valor de $I\alpha CH_2$, neste caso, é de 1,54. Substituindo estes valores em (5.8), obteve-se um valor de NEr igual a 0.

FIGURA 37 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBOCT.

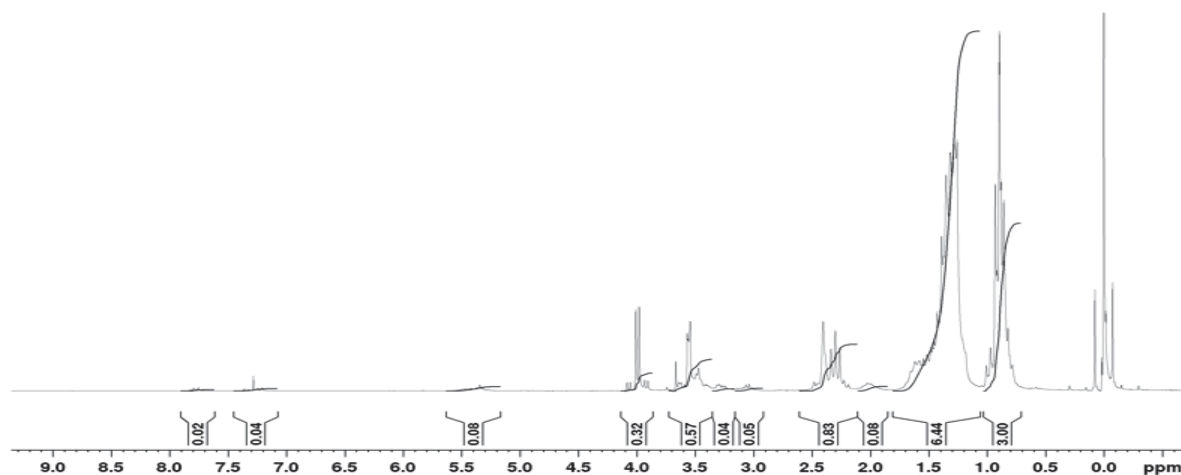


FONTE: Aatoria Própria (2019).

Substituindo os valores de NE_i e NE_r em (5.9), obteve-se um valor de conversão igual a 100% para o BBOCT. De forma análoga à análise do espectro do BBOCT, foi calculado o NE_r para o BBEBUT, utilizando a FIGURA 38.

O valor de $E + F$ é igual a 0,05 e o valor de $I\alpha CH_2$ é igual a 0,83, resultando em um valor de NE_r igual a 0,06. Substituindo em (5.9), obteve-se o valor da conversão igual a 90%. Uma forma de explicar uma conversão menor comparado ao BBOCT, seria o fato da molécula de 2-etil-1butanol ser ramificada, sendo mais volumosa por apresentar um grupo etila na posição 2 do álcool e isso, acarreta em um impedimento estérico maior em torno da molécula, diminuindo a eficiência da reação. Outra explicação também, é a questão da purificação do produto final, onde pode ter ocorrido formação de outros compostos ou ainda perda do próprio produto produzido.

FIGURA 38 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBEBUT.

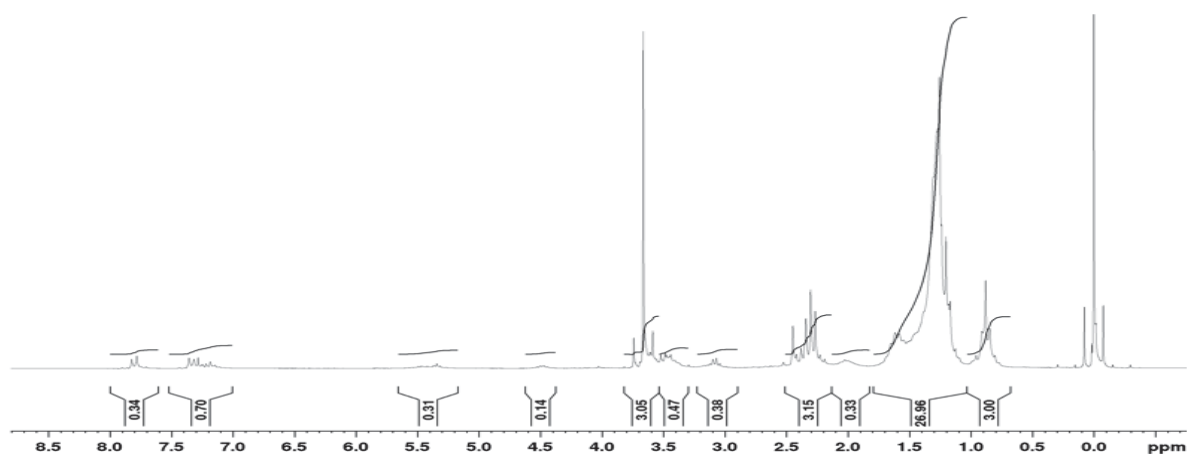


FONTE: Aatoria Própria (2019).

Novamente, o mesmo procedimento foi adotado para o cálculo da conversão do BBET. Utilizando a FIGURA 39, obteve-se o valor do $E + F$ igual a 0,38 e do $I\alpha CH_2$ igual a 3,15 resultando em um valor de NEr igual a 0,12. Finalmente, substituindo em (5.9), obteve-se um valor de conversão igual a 79%. Esta foi a reação que apresentou o menor rendimento e, uma provável explicação seria o fato do etanol apresentar uma temperatura de ebulição baixa ($\cong 78\text{ }^\circ\text{C}$) e, portanto, uma parte ter sido evaporada durante a reação de abertura do anel oxirano e também durante a rotaevaporação do produto final.

Esses dados e resultados são compatíveis com Rios (2015) e Costa (2016).

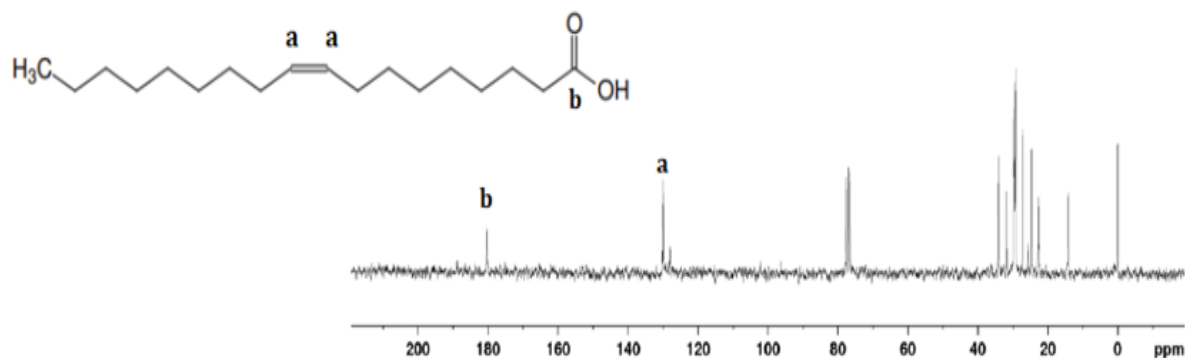
FIGURA 39 - RMN 1H COM ÁREA DE INTEGRAÇÃO DO BBET.



FONTE: Autoria Própria (2019).

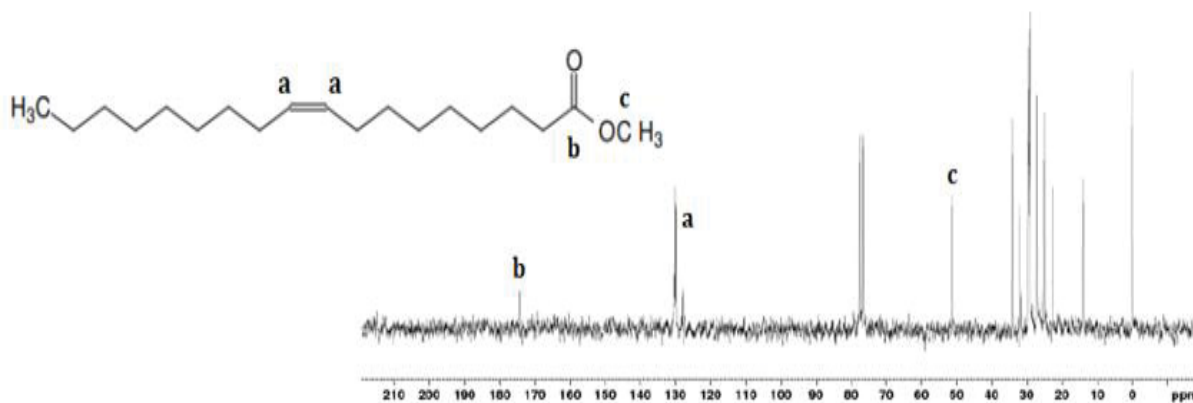
5.1.2 RMN DE ^{13}C

O espectro de RMN de ^{13}C do AO é apresentado na FIGURA 40. Neste espectro é possível perceber um sinal em $\delta = 130\text{ ppm}$, onde é apresentado o pico dos carbonos olefínicos, carbonos que possuem as duplas ligações características do ácido oleico, um ácido graxo monoinsaturado. E em $\delta = 180\text{ ppm}$ aparece o sinal do carbono da carbonila.

FIGURA 40 – RMN DE ^{13}C DO AO.

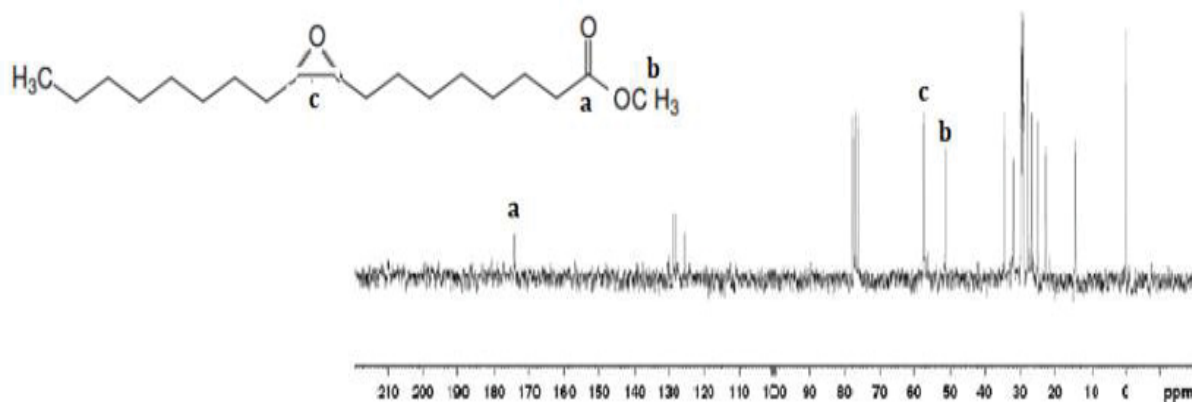
FONTE: Autoria Própria (2019).

O espectro de RMN de ^{13}C do OM é apresentado na FIGURA 41. O sinal correspondente aos carbonos de dupla ligação permanece em $\delta = 130$ ppm. Já o sinal característico da carbonila é deslocado de $\delta = 180$ ppm para $\delta = 173$ ppm e em $\delta = 50$ ppm, aparece um pico referente ao átomo de carbono do grupo metila com origem do metanol utilizado na reação de esterificação. Esses sinais indicam a formação do éster metílico.

FIGURA 41 – RMN DE ^{13}C DO EM.

FONTE: Autoria Própria (2019).

Na FIGURA 42, é apresentado o espectro do OME, onde é possível perceber uma suave redução do pico em $\delta = 130$ ppm, correspondente aos carbonos olefínicos, mostrando que uma quantidade de dupla ligação da molécula foi removida. Além disso, ocorreu o aparecimento de um pico em $\delta = 57$ ppm, correspondentes aos carbonos característicos dos grupos epóxido, mostrando que a reação de epoxidação foi satisfatória.

FIGURA 42 – RMN DE ^{13}C DO OME.

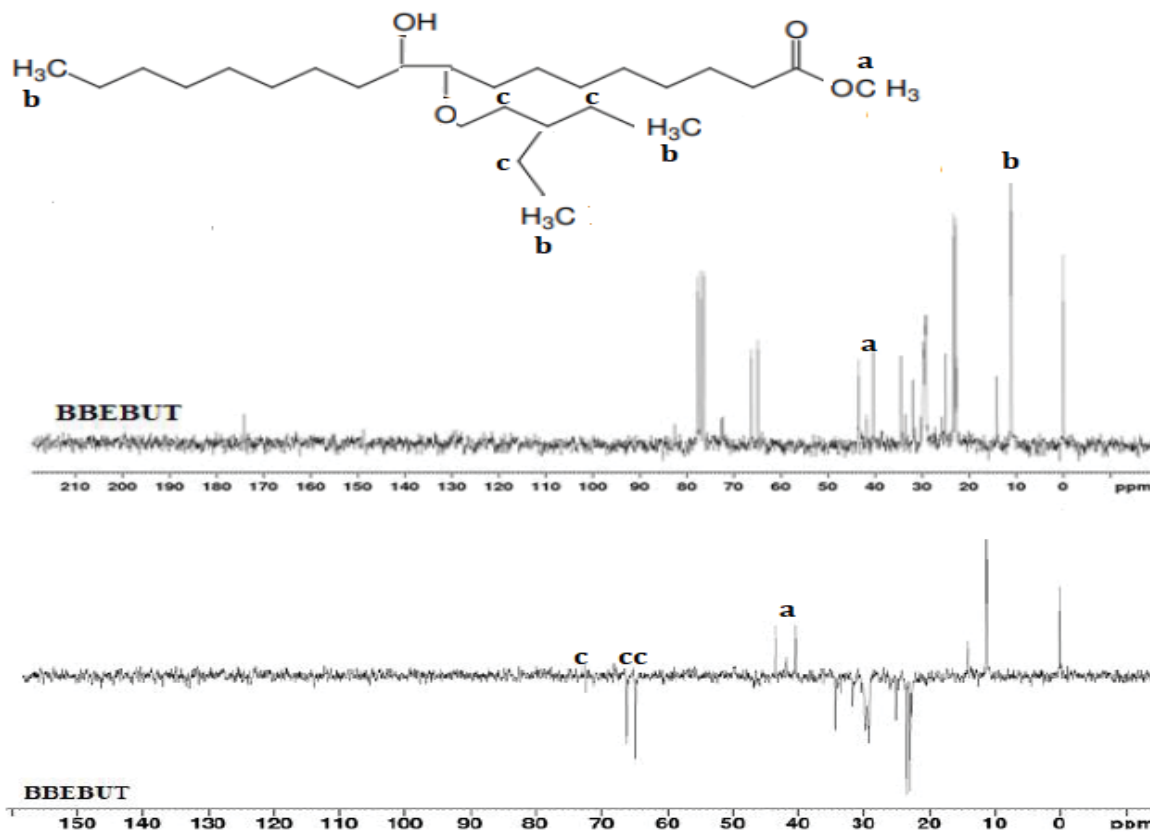
FONTE: Autoria Própria (2019).

Os espectros das bases biolubrificantes produzidas são apresentados na sequência. Para o espectro do BBEBUT apresentado na FIGURA 43, é possível perceber o desaparecimento do sinal em $\delta = 57$ ppm, referente aos carbonos do grupo epóxido. O sinal localizado em aproximadamente $\delta = 12$ ppm, refere-se a outro grupo metila do final da cadeia correspondente ao álcool adicionado na abertura do anel oxirano. O CDCl_3 é observado em aproximadamente $\delta = 77$ ppm.

Em aproximadamente $\delta = 67$ ppm, é possível observar a presença de um pico correspondente a um grupo CH_2 confirmado pelo DEPT. Esse CH_2 está ligado a um dos oxigênios que formava o anel oxirano, que agora é relativo ao grupo éter formado através da reação de abertura do anel com o 2-etil-1-butanol.

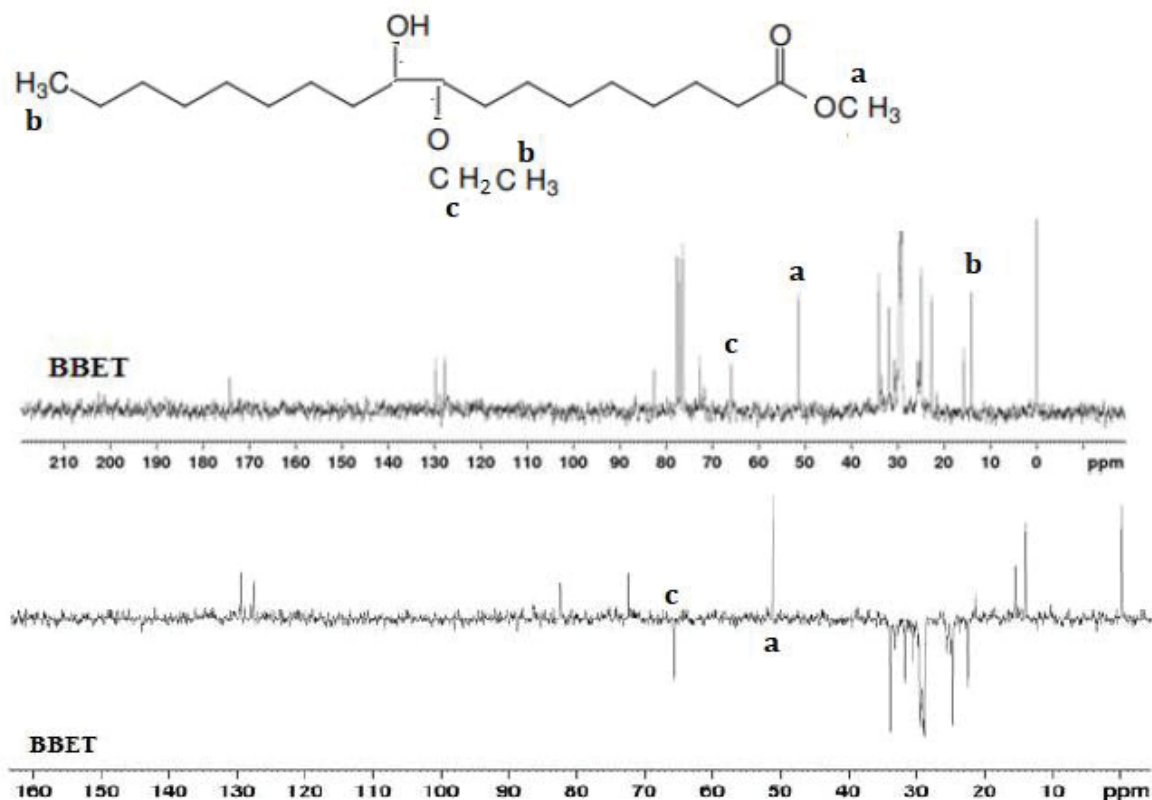
Observa-se também, o desaparecimento do sinal em $\delta = 50$ ppm correspondente ao grupo metóxi, sendo a etapa de purificação a responsável pela degradação desta molécula. O CH_3 do grupo metóxi foi substituído por uma quantidade de 2-etil-1-butanol adicionado ao meio reacional a fim de realizar a abertura do anel oxirano. A comprovação desta hipótese é confirmada devido ao aparecimento do CH_2 em aproximadamente $\delta = 65$ ppm no espectro de DEPT. Esses resultados são compatíveis com Rios (2015), Costa (2016) e Oliveira (2013).

FIGURA 43 - RMN 13C DO BBEBUT.



FONTE: Autoria Própria (2019).

Para o BBET, mostrado na FIGURA 44, é possível observar o desaparecimento do sinal em $\delta = 57$ ppm, referente aos carbonos do grupo epóxido. Em aproximadamente $\delta = 67$ ppm, aparece um pico referente ao CH₂ do etanol adicionado nesta etapa da reação, correspondente ao novo grupo éter, que é comprovado pelo DEPT. O grupo metóxi mantém-se em $\delta = 50$ ppm. Estas informações confirmam que a reação de abertura do anel oxirano foi eficiente e que não houve degradação da molécula, como ocorreu para a BBEBUT. Porém, é possível observar que há resquícios de carbonos olefínicos, correspondentes às duplas ligações, localizado em $\delta = 130$ ppm. Esses resultados são compatíveis com Rios (2015), Costa (2016) e Oliveira (2013).

FIGURA 44 - RMN DE ^{13}C DO BBET.

FONTE: Autoria Própria (2019).

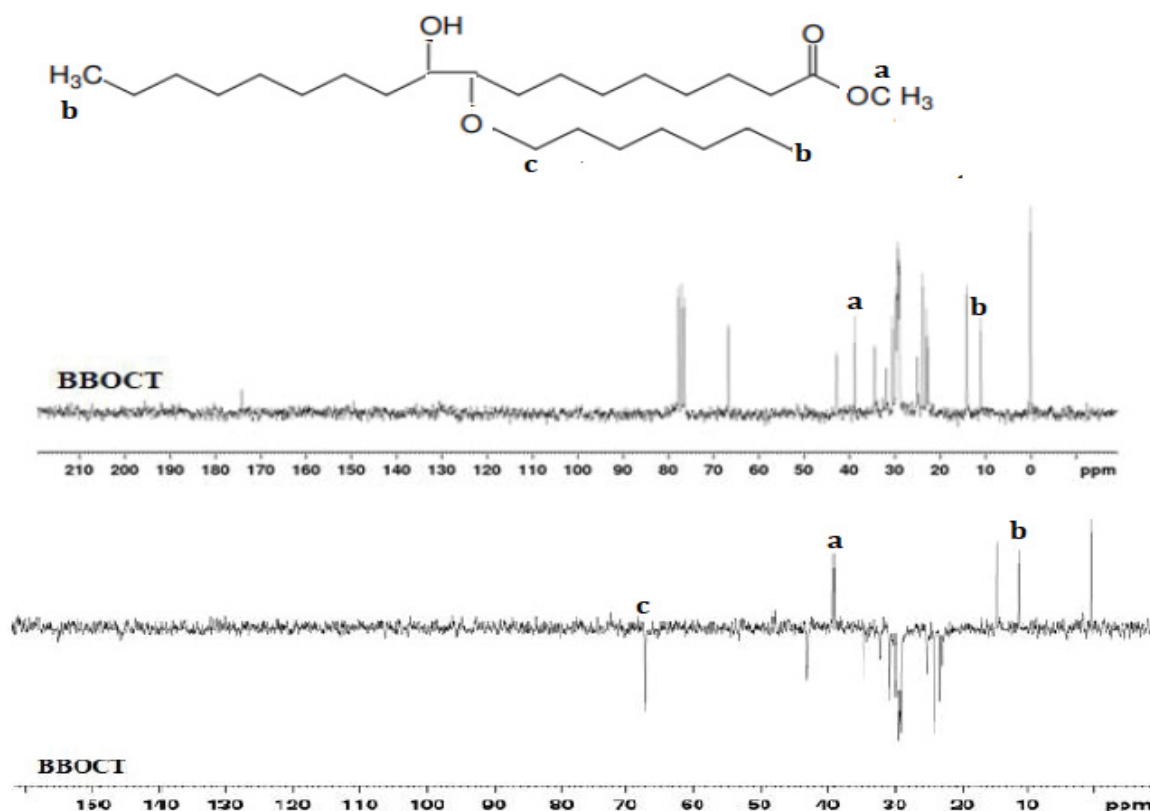
O espectro da BBOCT é apresentado na FIGURA 45. É possível perceber o desaparecimento do sinal em $\delta = 57$ ppm, referente aos carbonos do grupo epóxido. O sinal localizado em aproximadamente $\delta = 12$ ppm, refere-se a outro grupo metila do final da cadeia correspondente ao álcool adicionado na abertura do anel oxirano. O CDCl_3 é observado em aproximadamente $\delta = 77$ ppm.

Em aproximadamente $\delta = 67$ ppm, é possível observar a presença de um pico correspondente a um grupo CH_2 confirmado pelo DEPT. Esse CH_2 está ligado a um dos oxigênios que formava o anel oxirano, que agora é relativo ao grupo éter formado através da reação de abertura do anel com o 1-octanol.

Observa-se também, o desaparecimento do sinal em $\delta = 50$ ppm correspondente ao grupo metóxi, sendo a etapa de purificação a responsável pela degradação desta molécula, devido a alta temperatura utilizada no processo de destilação para remover o excesso de álcool presente no produto final. Finalmente, um sinal localizado em $\delta = 40$ ppm é observado, sendo este provavelmente correspondente ao CH ligado a hidroxila, onde antes havia o anel oxirano.

Esta hipótese é explicada pelo aparecimento deste sinal no espectro de DEPT. Esses resultados são compatíveis com Rios (2015), Costa (2016) e Oliveira (2013).

FIGURA 45 - RMN DE ^{13}C DO BBOCT.



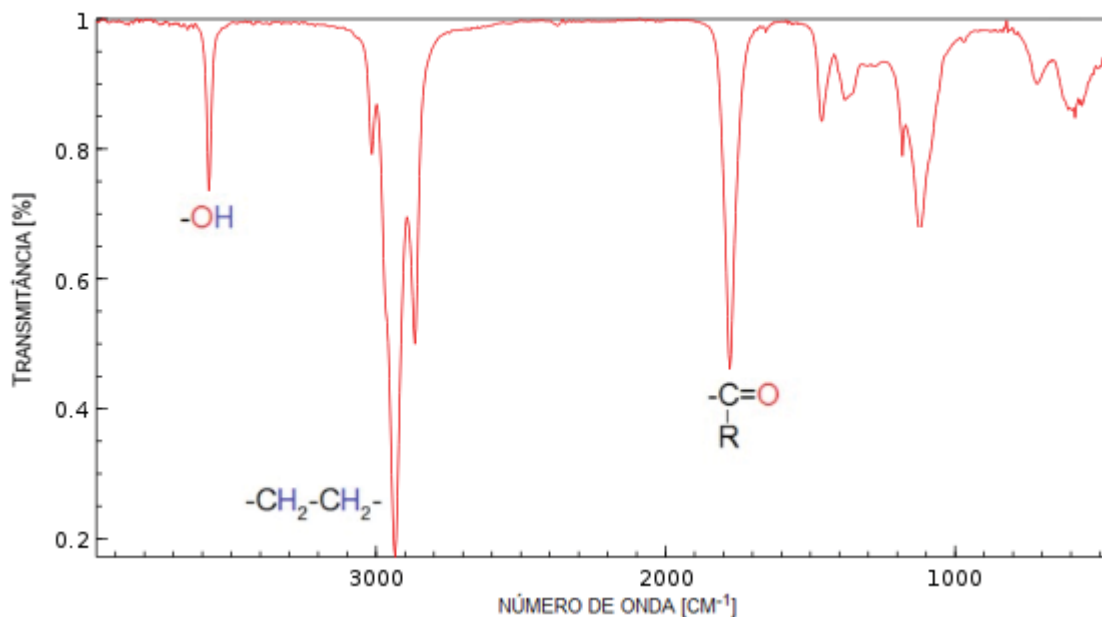
FONTE: Autoria Própria (2019).

5.2 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO

As análises de infravermelho foram realizadas a fim de complementar os resultados obtidos a partir da técnica de RMN. Para tal, foram analisadas as seguintes amostras: AO, OM, OME, BBET, BBOCT e BBEBUT.

No espectro do AO da FIGURA 46, é possível observar a presença de uma banda característica do OH localizada entre 3.200 e 3.650 cm^{-1} (CAREY, 2011). Em aproximadamente 3.000 cm^{-1} observa-se a existência da banda de estiramento $=\text{C}-\text{H}$, correspondente às insaturações da molécula. E em aproximadamente 1706 cm^{-1} o espectro mostra uma banda de estiramento correspondente ao grupo carbonila.

FIGURA 46 - ANÁLISE DE IR DO AO.

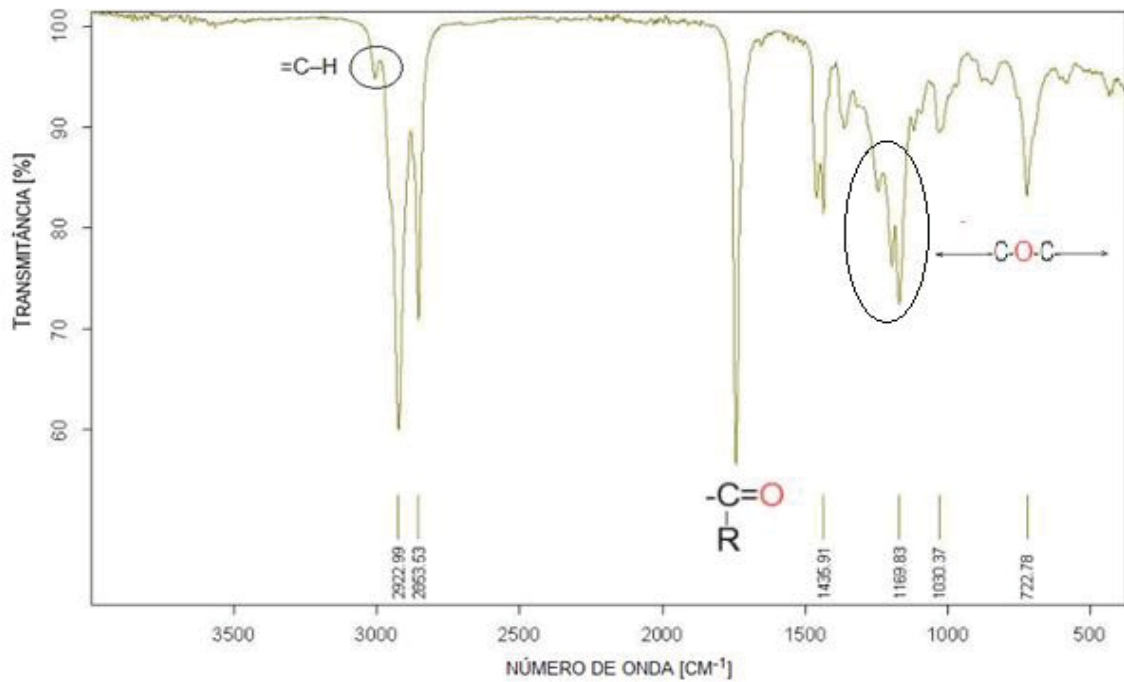


FONTE: Nist (2019).

No espectro do OM, apresentado na FIGURA 47, observa-se a existência da banda de estiramento =C-H em aproximadamente 3.000 cm^{-1} , de baixa intensidade, característico de presença de duplas ligações em triglicerídeos e óleos *in natura* (MADANKAR *et al.*, 2012). Segundo Silverstein *et al.* (2005), a absorção de estiramento da ligação do grupo carbonila, C=O , ocorre em uma ampla faixa de número de ondas e sua localização vai depender da classe e da estrutura do composto em particular. Todo efeito que resulte em aumento da força da ligação C=O terá como consequência incremento na frequência de estiramento desta ligação, enquanto efeitos que diminuem a força da ligação resultarão em decréscimo no número de ondas de absorção. No caso dos ésteres, a constante de força do grupo carbonila é aumentada pela natureza de atração de elétrons do oxigênio adjacente (efeito indutivo). A absorção ocorre na região de $1.750 - 1.735\text{ cm}^{-1}$.

A banda C-O-C de ésteres de álcoois primários ocorre em $1.164 - 1.031\text{ cm}^{-1}$. Além disso, ésteres metílicos de ácidos graxos de longas cadeias apresentam um padrão de três bandas próximas a 1.250 , 1.205 e 1.175 cm^{-1} , demarcados no espectro do OM (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Outra característica importante deste espectro é o desaparecimento do grupamento -OH , anteriormente localizado entre 3.200 e 3.650 cm^{-1} .

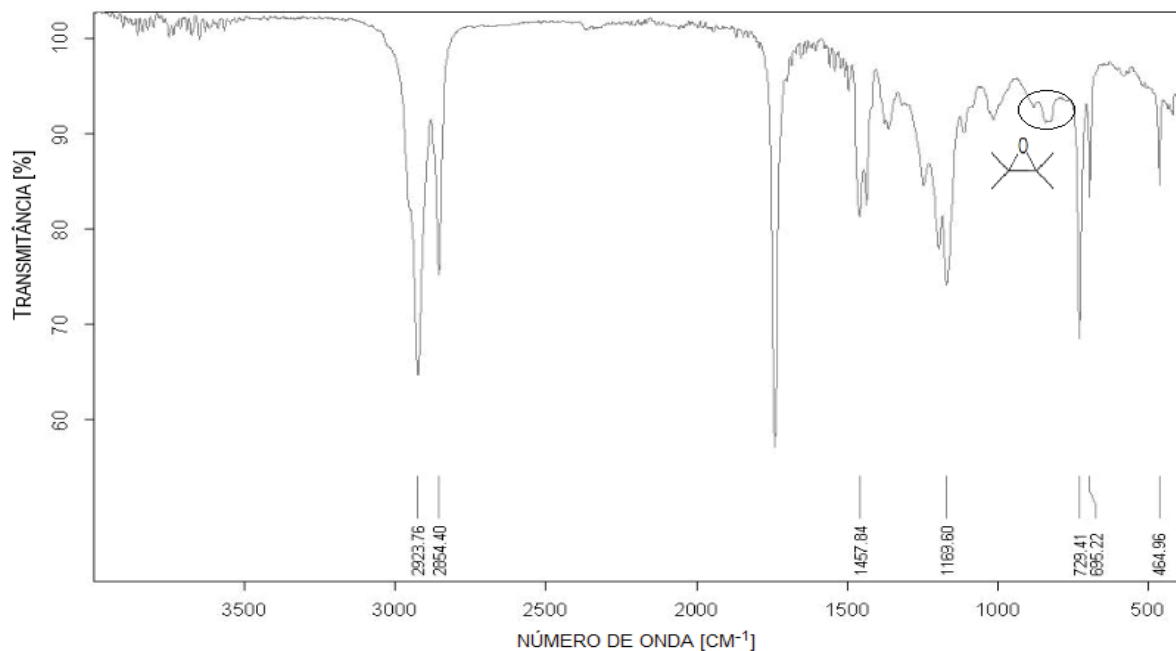
FIGURA 47 - ANÁLISE DE IR DO OM.



FONTE: Autoria Própria (2019).

Os epóxidos geralmente exibem três bandas. Uma em 810-950 cm^{-1} e outra próximo a 1.250 cm^{-1} . A terceira banda aparece no intervalo de 750-840 cm^{-1} (CAREY, 2011). No espectro da reação de epoxidação, apresentado na FIGURA 48, observa-se o desaparecimento da banda de estiramento =C-H em 3.005 cm^{-1} , de baixa intensidade, característico de presença de duplas ligações em triglicerídeos e óleos *in natura*, comprovando assim, que a ligação dupla do ácido oleico antes presente, foi quebrada. Observa-se também, o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em 843 cm^{-1} , confirmando a formação de grupos epóxidos. Esses dados são compatíveis com os dados obtidos por Silva (2015) e Madankar *et al.* (2012).

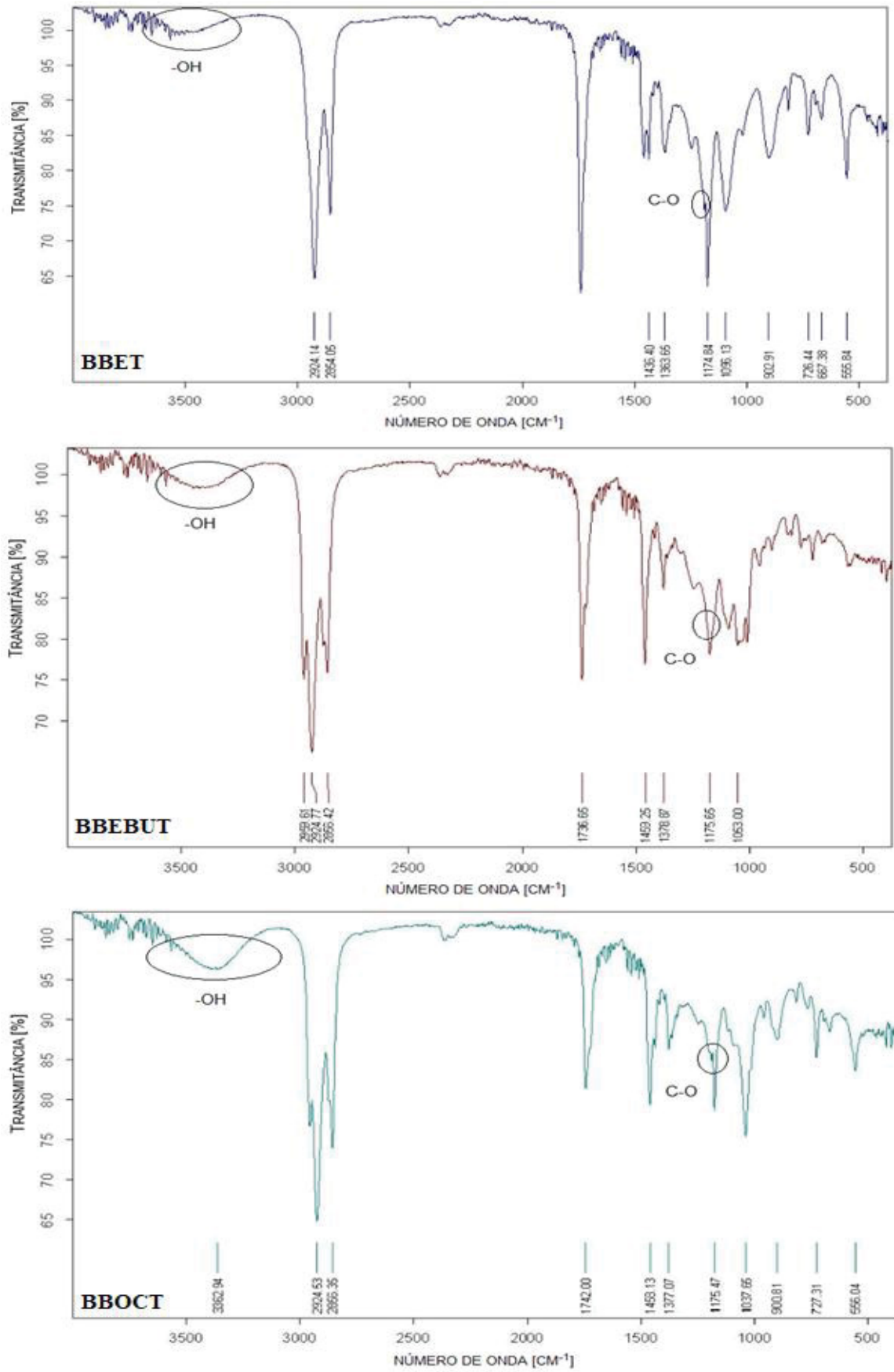
FIGURA 48 - ANÁLISE DE IR DO OME.



FONTE: Aatoria Própria (2019).

Nos espectros das bases biolubrificantes, apresentados na FIGURA 49, observa-se o desaparecimento da banda de baixa intensidade em 843 cm⁻¹, que representa o grupo epóxido, confirmando assim a quebra desta ligação. Em relação à reação do epóxido com álcoois, Carey (2011) relata que a vibração de estiramento de -OH é fácil de ser identificada, aparecendo na região entre 3.200 e 3.650 cm⁻¹, com um pico de absorção larga e de intensidade moderada. O estiramento da ligação C-O dos álcoois faz surgir uma absorção moderada a forte entre 1.025- 1.200 cm⁻¹, mas pode ser deslocada para uma energia ligeiramente mais baixa nos álcoois primários. Para tal, observa-se o aparecimento de um banda em 3.365 cm⁻¹, que comprova a existência de -OH e outra em 1.087 cm⁻¹ relacionada ao estiramento de ligação C-O de álcool primário nesta etapa da reação. Esses dados são compatíveis com os dados obtidos por Madankar *et al.* (2012).

FIGURA 49 - ANÁLISE DE IR DAS BASES BIOLUBRIFICANTES.

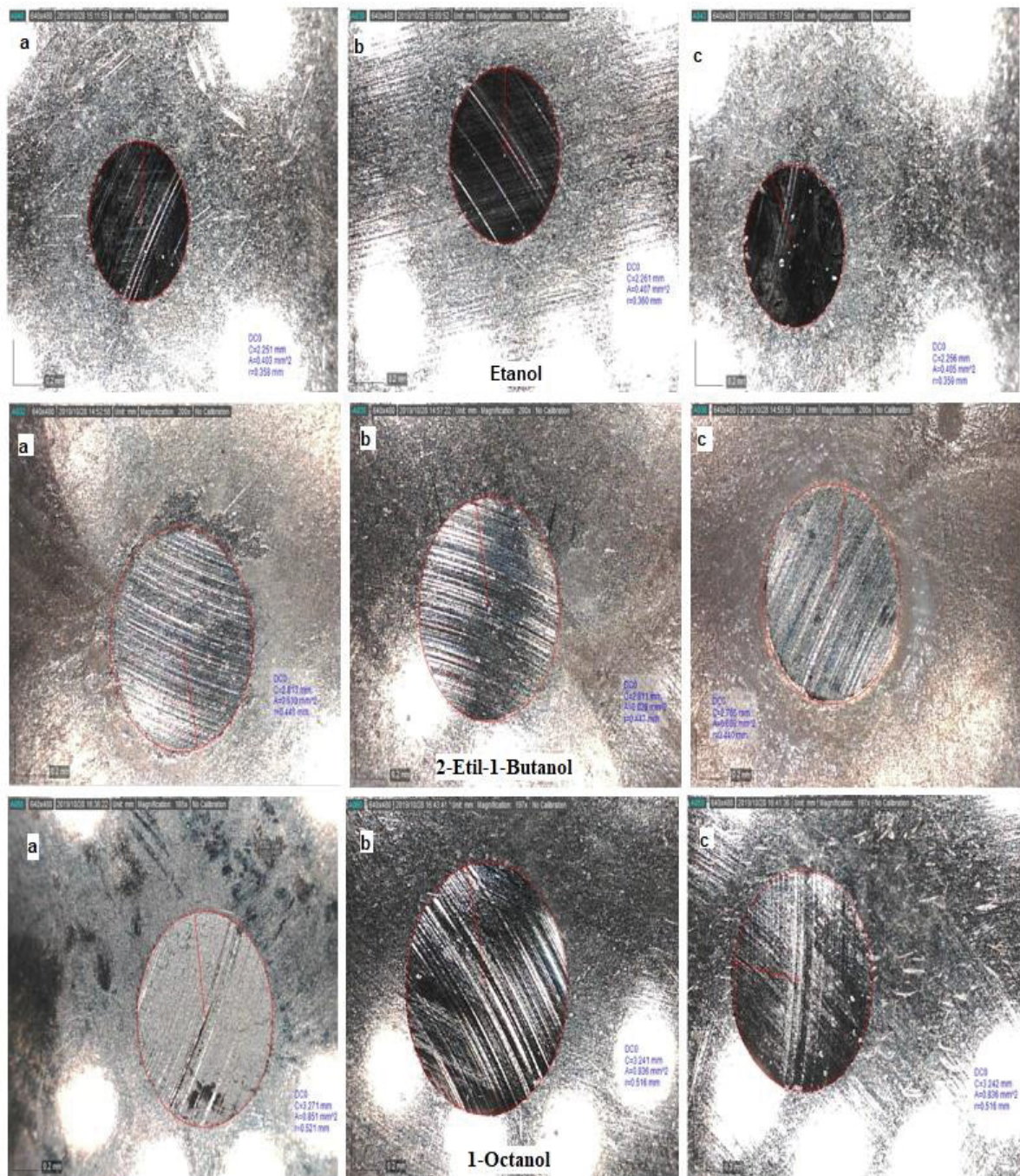


FONTE: Autoria Própria (2019).

5.3 ANÁLISE DE DESGASTE

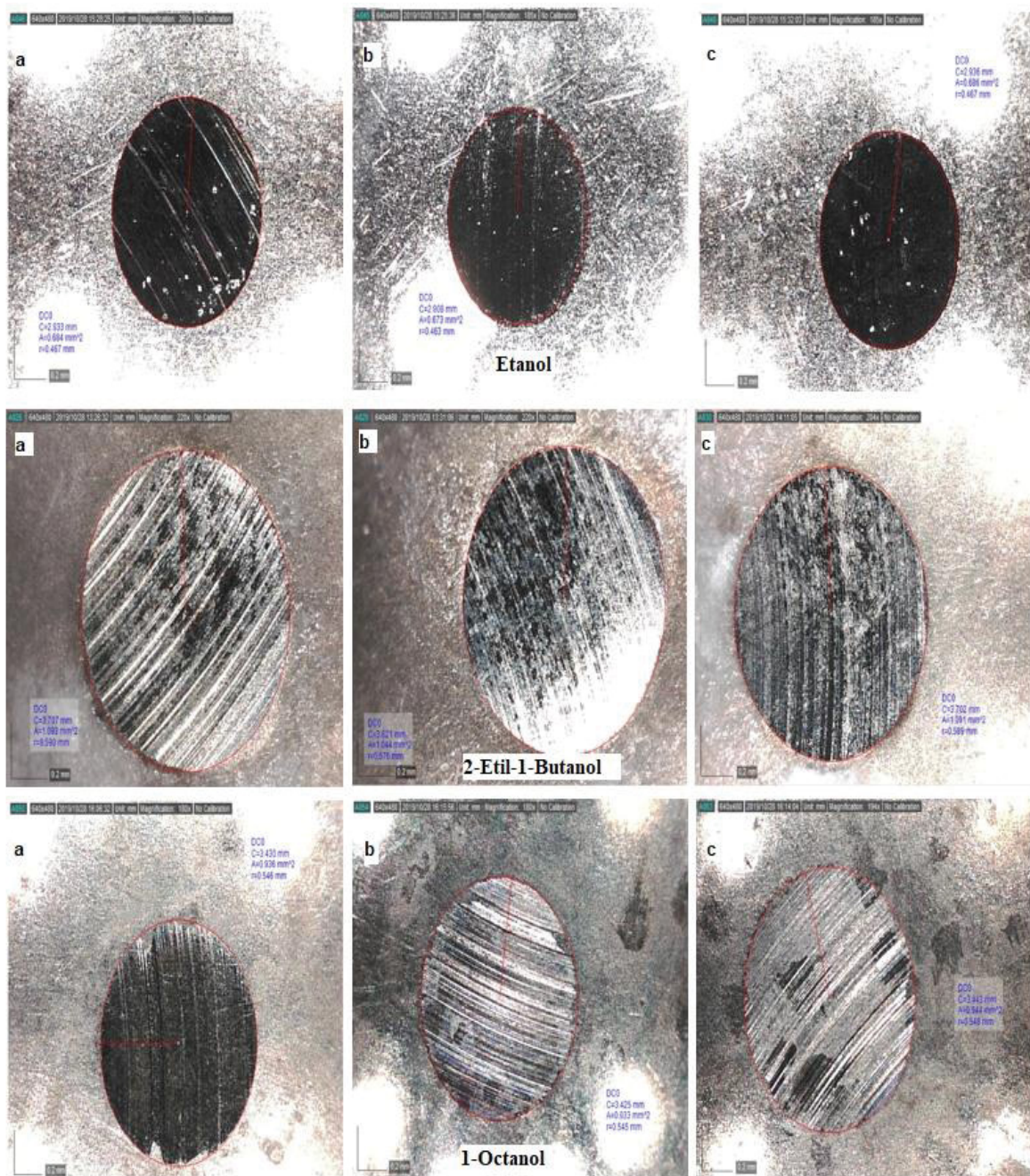
A FIGURA 50 mostra as imagens das análises de desgaste à 15 kgf e a FIGURA 51 à 40 kgf.

FIGURA 50 - DESGASTE DAS ESFERAS NO FOURBALL TESTER À 15 KGF.



FONTE: Autoria Própria (2019).

FIGURA 51 - DESGASTE DAS ESPERAS NO FOURBALL TESTER À 40 KGF.



FONTE: Autoria Própria (2019).

As imagens mostram o desgaste provocado pelo atrito entre as quatro bolas que estão em contínuo movimento entre si durante 60 minutos. É feita a leitura do desgaste das três esferas que são acopladas ao equipamento e então considera-se a média destas três (a, b e c). A TABELA 3 apresenta a média dos desgastes das análises de todos os biolubrificantes.

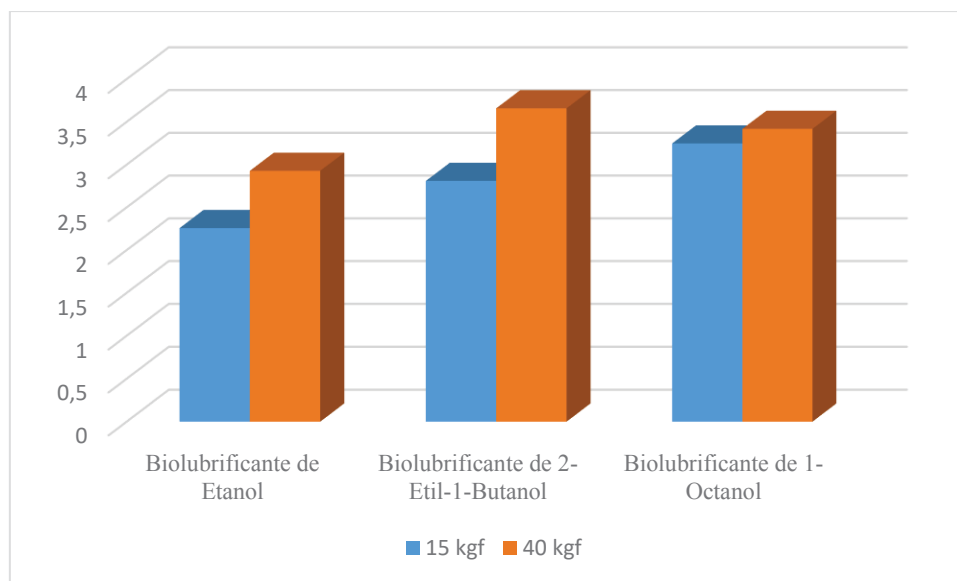
TABELA 3 - MÉDIA DOS RESULTADOS DE DESGASTE NO FOURBALL TESTER.

Amostra	15 kgf	40 kgf
BBET	2,26	2,93
BBEBUT	2,81	3,66
BBOCT	3,25	3,42

FONTE: Aatoria Própria (2019).

O GRÁFICO 2, ilustra os resultados apresentados na TABELA 3, para melhor visualização. Em geral, quanto maior a viscosidade do biolubrificante, menor é o desgaste das esferas. A utilização de um lubrificante de maior viscosidade leva à formação de um filme de lubrificação mais espesso que consequentemente aumenta a resistência ao fluxo. E à medida que a carga aumenta, a espessura do filme diminui, alterando a eficiência da lubrificação. Por esse motivo, o desgaste à 40 kgf é maior do que o desgaste à 15 kgf.

GRÁFICO 2 - DESGASTE DAS ESFERAS NO FOURBALL TESTER.



FONTE: Aatoria Própria (2019).

5.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

Os índices de acidez foram calculados para o AO, também para o OM, éster produzido na primeira etapa da reação e para as três bases biolubrificantes produzidas. Todas as análises foram feitas em duplicata. A TABELA 4 apresenta os resultados das análises de IA.

TABELA 4 - ANÁLISES DE IA.

Amostra	IA (mg KOH/g)
AO	193,93 ± 0,94
OM	2,98 ± 0,00
BBET	2,34 ± 0,10
BBOCT	1,99 ± 0,00
BBEBUT	2,20 ± 0,26

FONTE: Autoria Própria (2019).

Primeiramente fez-se a análise do AO, a fim de obter o valor de acidez inicial da amostra. Por se tratar de um ácido graxo livre, os valores obtidos de índice de acidez são compatíveis com o esperado. De acordo com Rios (2015), os altos valores de índice de acidez estão ligados à conservação do óleo e ao grau de pureza, além de informar que este material não deve ser utilizado como lubrificante, pois teria facilidade em provocar corrosão em metais.

Em relação ao resultado da amostra de OM, o objetivo da reação de esterificação é o de diminuir a acidez total do material. Além disso, estes resultados podem fornecer uma estimativa acerca da conversão de ácidos graxos em ésteres. A conversão da reação foi verificada através dos valores de índice de acidez obtidos para o AO e do OM, utilizando (5.10).

$$\% \text{ conversão} = (A_i - A_f / A_i) \times 100, \quad (5.10)$$

em que, A_i é a acidez do AO e A_f é a acidez do OM. Substituindo os valores em (5.10), constatou-se que a conversão da reação de esterificação foi de 99%. Apesar da possibilidade de divergências do valor real deste resultado, devido a fatores como, manuseio das vidrarias e produtos químicos ou aferimento de medidas de maneira imprecisa, estas análises foram realizadas em duplicata e também seguem uma norma confiável.

Para os resultados de IA das bases biolubrificantes, de acordo com Rios (2015), valores baixos de índice de acidez são aspectos positivos, pois considerando que a matéria-prima inicial se tratava de um ácido graxo livre que apresentava um alto índice de acidez, os produtos finais, por sua vez, por apresentarem valores consideravelmente mais baixos, apresentam-se como satisfatórios e provavelmente não implicam em problemas industriais e ambientais. Outro fato também, é que quanto menor o índice de acidez, maior é a vida útil do equipamento, evitando a corrosão dos materiais, acarretando assim em um menor gasto financeiro em termos de reposição e manutenção de equipamentos.

5.5 ÍNDICE DE IODO

Foram calculados os índices de iodo para o AO, também para o OM, éster produzido na primeira etapa da reação e, para o OME. Todas as análises foram feitas em duplicata. A TABELA 5 apresenta os resultados das análises de II.

TABELA 5 - ANÁLISES DE II.

Amostra	II (g/100g)
AO	107,41 ± 2,56
OM	99,08 ± 2,13
OME	9,02 ± 0,82

FONTE: Autoria Própria (2019).

O índice de iodo verifica a quantidade de insaturações presentes na amostra e quanto maior o seu valor, maior é o número de duplas ligações. No caso da amostra de AO, obteve-se um valor elevado que é muito próximo do valor que consta na FISPQ, onde o índice de iodo varia de 80 – 95 g I₂/100g (CAMPESTRE, 2019).

Para a amostra de OM, obteve-se um valor menor que o obtido para o AO, porém, ainda um valor alto, estando dentro do esperado para esta amostra, já que o objetivo da reação de esterificação não é o de modificar o número de insaturações e sim, a formação de um éster e a redução do índice de acidez.

O objetivo da reação de epoxidação, é a substituição da dupla ligação presente na molécula por um anel oxirano ou epóxido. Logo, como a amostra de OME apresentou um resultado consideravelmente menor do que a amostra de AO, é um indício de que a reação foi eficiente (DINDA *et al.*, 2008; MEYER *et al.*, 2008).

5.6 OXIGÊNIO OXIRANO

Foram calculados os valores de oxigênio oxirano para OME e para as três bases biolubrificantes produzidas correspondentes aos produtos finais. Todas as análises foram feitas em duplicata. A TABELA 6 apresenta os resultados das análises de OO.

TABELA 6 - ANÁLISES DE OO.

Amostra	OO (%)
OME	9,55 ± 0,06
BBET	0,34 ± 0,06
BBOCT	1,01 ± 0,07
BBEBUT	0,26 ± 0,01

FONTE: Aatoria Própria (2019).

O valor médio de oxigênio oxirano foi de 9,5%, indicando que a reação de epoxidação foi bem-sucedida, pois de acordo com Baltacioglu & Balkose (1999), para a reação ser considerada eficaz, o resultado de oxigênio oxirano deve ser baixo, porém, superior a 6,3%.

Como o objetivo desta reação é a quebra da molécula do epóxido para a formação dos biolubrificantes, baixos valores de oxigênio oxirano são esperados. Baltacioglu & Balkose (1999) também consideram que para a reação de abertura do anel oxirano ser considerada eficaz, o valor de OO deve ser inferior a 6,3%. Logo, os resultados apresentados próximos de zero mostram a eficiência da reação.

5.7 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOLUBRIFICANTES PRODUZIDOS

Os resultados das análises físico-químicas das três bases biolubrificantes produzidas são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BBET.

Análise	Unidade	Metodologia	BBET	BBOCT	BBEBUT
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	ASTM D445-17a	18,88	18,87	13,42
Viscosidade Cinemática a 100 °C	mm ² /s	ASTM D445-17a	3,74	4,73	2,93
Índice de Viscosidade	-	ASTM D2270	73,00	184,00	45,00
Massa Específica a 20 °C	g/mL	ASTM D4052-18	0,96	0,91	0,90
Ponto de fluidez	°C	ASTM D97-17b	-6	7,00	-24
Estabilidade Oxidativa	hora	EN 14112	0,10	2,98	7,10

FONTE: Aatoria Própria (2019).

Informações acerca do ponto de fluidez são importantes para por exemplo, avaliar a aplicabilidade do lubrificante em regiões de clima frio. Segundo Lobo *et al.* (2009), quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou caráter saturado das moléculas, mais alto serão os valores do ponto de fluidez. Esta é uma das explicações para os resultados de ponto de fluidez dos biolubrificantes produzidos, pois de acordo com os resultados apresentados, os valores de ponto de fluidez decrescem de acordo como tamanho da cadeia.

Outra possibilidade, de acordo com Rios (2015), também estaria relacionada à estrutura molecular, mas desta vez, em relação às interações intermoleculares. O BBOCT, por exemplo, permite maior interação devido às forças de Van der Waals, por apresentar sua estrutura molecular linear. O ponto de fluidez é mais alto, pois essas fortes interações provocam uma maior organização do sistema. Já o BBEBUT, por apresentar cadeias carbônicas ramificadas, dificulta a interação intermolecular, diminuindo consequentemente as forças de Van der Waals, diminuindo, portanto, a simetria da molécula. Logo, um baixo valor de ponto de fluidez para o BBEBUT é esperado. Um alto grau de insaturação é favorável para propriedades de baixa temperatura do lubrificante, mas é desfavorável para estabilidade à oxidação (Gryglewicz *et al.*, 2003). Considerando que quanto menor for o valor de ponto de fluidez, melhor é o lubrificante, o BBEBUT apresenta o melhor resultado.

A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes, por exemplo (LIMA; GONÇALVES, 1995). O principal fator que afeta a oxidação de óleos vegetais é a presença de ácidos graxos insaturados (MONFERRER; VILLALTA, 1993). As ligações duplas reagem facilmente com o oxigênio para formar radicais livres que então se degradam para formar peróxidos e ácidos, o que leva a polimerização e degradação (ZAINAL *et al.*, 2018).

Ainda assim, apesar dos três biolubrificantes produzidos não apresentarem as insaturações em sua estrutura molecular final, eles apresentaram valores distintos de estabilidade oxidativa. Uma das explicações seria a possibilidade de estarem sofrendo degradação na etapa de reação de abertura do anel oxirano. Outra possibilidade seriam os processos de purificação do produto final, já que para retirar o solvente presente no biolubrificante, foi necessário utilizar um sistema de destilação a uma temperatura elevada com o auxílio de uma bomba de vácuo para abaixar o ponto de ebulição, nos casos do BBOCT e BBEBUT, e um sistema de rotaevaporação para o BBET. Além disso, o fato da temperatura de destilação do 1-octanol (115 °C) ter sido consideravelmente maior do que a temperatura de destilação do 2-etil-1-butanol (50 °C), pode ter sido um fator importante para explicar a diferença nos resultados de estabilidade oxidativa. Os gráficos das análises de estabilidade oxidativa do BBET, BBOCT e BBEBUT estão apresentados no ANEXO 1.

O BBEBUT apresentou a melhor estabilidade à oxidação, seguido do BBOCT e por último, o BBET. No entanto, os ensaios de oxidação de óleos, nunca chegam a traduzir, com exatidão, o comportamento que o óleo terá em serviço (ALBUQUERQUE, 1973).

Em relação à massa específica, pode-se concluir que esta propriedade não foi apresentada alterações significativas em relação à matéria-prima inicial, mesmo considerando as diferentes interações entre as moléculas de biolubrificante produzidas.

O índice de viscosidade (IV) é a medida da mudança da viscosidade de uma substância quando há mudança de temperatura. Um alto IV indica uma pequena variação na viscosidade em relação a uma mudança na temperatura e isto é uma característica muito importante para um lubrificante (ZAINAL *et al.*, 2018). Os resultados para o BBET (IV = 73) e BBEBUT (IV = 45) não foram altos, isso significa que a viscosidade pode sofrer alteração quando utilizados em uma ampla faixa de temperatura. Porém, para o BBOCT (IV = 184), este valor foi bastante alto, mostrando que apresenta boas propriedades de lubricidade e que pode ser utilizado em uma ampla faixa de temperatura.

A viscosidade indica a fricção interna dentro de um líquido, devido à interação molecular, que, por sua vez influencia a capacidade do óleo de formar um filme lubrificante (SYAHIR *et al.*, 2017). Pode-se dizer então que a viscosidade é inversamente proporcional à sua fluidez (CARRETEIRO; MOURA, 1975). Acredita-se que o grau das interações intermoleculares aumenta com o comprimento da cadeia carbônica de ácidos graxos, o que acaba aumentando a viscosidade (ZAINAL *et al.*, 2018). O arranjo espacial e as interações intermoleculares também influenciam a viscosidade. O BBET e BBOCT, por apresentarem um arranjo linear, apresentam um valor de viscosidade maior do que o BBEBUT, que apresenta um arranjo espacial ramificado.

A viscosidade é a propriedade mais importante para a escolha o óleo lubrificante, pois o óleo deve ser viscoso suficiente para promover uma boa lubrificação e garantir a proteção do local onde será utilizado, seja qual for sua aplicação. Para tal, o auxílio de algumas normas de classificação dos óleos lubrificantes pode auxiliar na escolha do melhor lubrificante. A TABELA 8 mostra a classificação da ISO 3448.

TABELA 8 - CLASSIFICAÇÃO ISO 3448 PARA VISCOSIDADE DE ÓLEOS INDUSTRIAIS.

Viscosidade	Limites de Viscosidade Cinemática a 40 °C		
	Mínima	Média	Máximo
ISO VG 2	1,98	2,2	2,42
ISO VG 3	2,88	3,2	3,52
ISO VG 5	4,14	4,6	5,06
ISO VG 7	6,12	6,8	7,48
ISO VG 10	9	10	11
ISO VG 15	13,5	15	16,5
ISO VG 22	19,8	22	24,2
ISO VG 32	28,8	32	35,2
ISO VG 46	41,4	46	50,6
ISO VG 68	61,2	68	74,8
ISO VG 100	90	100	110
ISO VG 150	135	150	165
ISO VG 220	198	220	242
ISO VG 320	288	320	352
ISO VG 460	414	460	506
ISO VG 680	612	680	784
ISO VG 1000	900	1000	1100
ISO VG 1500	1350	1500	1650

FONTE: Biolub (2019).

O BBEBUT se encaixa nas normas apresentadas pelo ISO VG 15, devido às características de viscosidade à 40 °C. Este óleo pode ser utilizado em diversas aplicações como, engrenagens, dobradiças de automóveis, rolamentos, ferramentas, máquinas em geral e qualquer superfície que necessite de lubrificação duradoura.

Além da classificação para óleos industriais, existe a classificação para óleos de motores estabelecida pela Society of Automotive Engineers (SAE), apresentado na TABELA 9.

TABELA 9 - CLASSIFICAÇÃO SAE PARA ÓLEOS DE MOTORES.

Viscosidade	Viscosidade Cinemática (cST) a 100 °C	
	Mínimo	Máximo
0W	3,8	-
5W	3,8	-
10W	4,1	-
15W	5,6	-
20W	5,6	-
25W	9,3	-
20	5,6	<9,3
30	9,3	<12,5
40	12,5	<16,3
50	16,3	<21,9
60	21,9	<26,1

FONTE: Shell (1987).

O BBET se encaixa nas normas estabelecidas pela classificação SAE 0W e SAE 5W, apresentando um valor de viscosidade mínimo de 3,8 cST à 100 °C. Já o BBOCT se encaixa na classificação SAE 0W, SAE 5W e SAE 10W. Por se encaixarem em mais de um grau de viscosidade normatizado pela SAE, estes lubrificantes são considerados óleos multiviscosos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados mostrou a possibilidade de utilizar as três diferentes moléculas modificadas a partir do ácido oleico, como uma provável alternativa para as bases lubrificantes que estão no mercado atualmente, porém menos nocivos ao meio ambiente e renováveis.

A reação de esterificação apresentou uma conversão de 99%, encontrado através da análise de acidez. A reação de epoxidação alcançou um rendimento de 82%, encontrado através da análise de RMN. E a conversão das reações de abertura do anel oxirano foram de 100% para o BBOCT, 90% para o BBEBUT e 79% para o BBET, também encontrados através da análise de RMN.

O índice de acidez médio para as amostras foi de 193,92 mg KOH/g para o ácido oleico, 2,98 mg KOH/g para a reação de esterificação, 1,99 mg KOH/g para BBOCT, 2,20 mg KOH/g para o BBEBUT e 2,34 mg KOH/g para o BBET. Como o objetivo da esterificação é abaixar a acidez, os resultados mostraram que a reação foi eficiente. O índice de iodo médio para as amostras foi de 99,08 g I₂/100g para a reação de esterificação e 9,02 g I₂/100g para a reação de epoxidação. Esses resultados mostram que o número de duplas ligações do epóxido foi consideravelmente menor que o da matéria-prima, indicando que a reação de epoxidação foi eficiente. Os resultados para o oxigênio oxirano foram de 9,54% para a reação de epoxidação, 1,01% para o BBOCT, 0,26% para o BBEBUT e 0,33% para o BBET. Para a constatação de que a reação foi eficiente, os valores de O.O dos produtos finais precisam estar próximos de zero, logo, o objetivo foi alcançado. As outras análises físico-químicas, como viscosidade, ponto de fluidez, massa específica e estabilidade oxidativa apresentaram resultados satisfatórios, mas que podem ser otimizados, principalmente em relação à viscosidade.

As análises estruturais, tanto de RMN quanto de infravermelho foram essenciais para o entendimento e constatação de que as sínteses foram bem sucedidas, apresentando concordância com a literatura. A análise tribológica mostrou que a viscosidade do óleo está diretamente relacionada com a eficiência da lubrificação, evidenciando que quanto maior a viscosidade, menor é o desgaste dos materiais que estão em atrito. A viscosidade cinemática à 40 °C apresentou os resultados na seguinte ordem crescente: 13,42 mm²/s para o BBEBUT, 18,87 mm²/s para o BBOCT e 18,88 mm²/s para o BBET. Já os resultados da viscosidade cinemática à 100 °C seguiram a seguinte ordem crescente: 2,93 mm²/s para o BBEBUT, 3,74 mm²/s para o BBET e 4,73 mm²/s para o BBOCT. Os resultados do desgaste à 15 kgf foram 2,26 mm para o BBET, 2,81 mm para o BBEBUT e 3,25 mm para o BBOCT e para o

desgaste à 40 kgf foram 2,93 mm para o BBET, 3,42 mm para o BBOCT e 3,66 para o BBEBUT.

E através desses dados foi possível correlacionar as bases biolubrificantes com lubrificantes utilizados no mercado, através das normas SAE para óleos motores e ISO 3448 para óleos industriais. Sendo o BBOCT compatível com o SAE 0W, SAE 5W e SAE 10W, o BBET compatível com o SAE 0W e SAE 5W e o BBEBUT compatível com o ISO VG 15.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização das condições reacionais para obter melhores conversões;
- Analisar os parâmetros físico-químicos de cada reação;
- Análises em duplicata ou triplicata dos parâmetros físico-químicos;
- Testes de biodegradabilidade;
- Testes de ecotoxicidade;
- Comparar resultados obtidos com resultados de análises de lubrificantes utilizados no mercado atualmente;
- Adicionar aditivos nos produtos finais obtidos e analisar os novos resultados;

REFERÊNCIAS

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.; PEREZ, J. M. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants. **Wear**, v. 257, p. 67-359, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Boletim de Lubrificantes. Superintendência de Distribuição e Logística – SDL**. Rio de Janeiro - RJ, v. 4, n. 29, jun. 2019.

ALBUQUERQUE, O. A. L. P. **Lubrificação**. São Paulo: Editora McGraw-Hill do Brasil LTDA, 1973.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1652-97: Epoxy Content of Epoxy Resins**. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Estados Unidos, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4052-18: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter**. West Conshohocken, Estados Unidos, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4172-18: Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid – Four-Ball Method**. West Conshohocken, Estados Unidos, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445–17a: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. West Conshohocken, Estados Unidos, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D97–17b: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**. West Conshohocken, Estados Unidos, 2017.

BALTACIOGLU, H.; BALKOSE, D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability on PVC-DOP plastigels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 2488-2498, 1999.

BIOLUB. **Índice de viscosidade**. Disponível em: <<https://biolub.com.br/blog/indice-de-viscosidade/>> Acesso em 29/10/19.

BRITISH STANDARDS - EUROPÄISCHE NORM: **BS EN 14112:2016 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. London, 2016.

CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. **Ácido oleico**. Disponível em: <http://campestre.com.br/literaturas/literatura_acido_oleico.pdf> Acesso em: 29/10/2019.

CAMPOS, M. M.; AMARAL, L. F. P.; SEUD, O. E.; ALVARENGA, M. A.; VICENTINI, G.; YOSHIDA, M.; LOPES, J. C. **Fundamentos da Química Orgânica**. São Paulo: Edgard Blucher: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980.

CAREY, F. A. **Química Orgânica: Volume 1**. 7. ed. - Porto Alegre: AMGH, 2011.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975.

CAVALCANTE, P. M. M.; SILVA, R. L.; FREITAS, J. C. R.; FILHO, J. C. R. F. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, v. 26, p. 319-329, 2015.

COSTA, T. M. **Esterificação do óleo fusel com ácido oleico para a produção de diferentes ésteres com potencial aplicação em biolubrificantes**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Setor de Ciências Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2016. No prelo.

DINDA, S.; PATWARDHAN A, V.; GOUD, V. V.; PRADHAN, N. C. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by inorganic acids. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3737-3744, 2008.

EMMONS, W. D. Peroxytrifluoroacetic acid. The oxidation of nitrosamines to nitramines. **Chemical Society**, v. 76, 3468, 1954.

GRYGLEWICZ, S.; PIECHOCKI, W.; GRYGLEWICZ, G. Preparation of polyol esters based on vegetable and animals fats. **Bioresour Technol**, v. 87, p. 9-35, 2003.

KANNAN, K. T.; RAMESHBABU, S. Tribological properties of modified jojoba oil as probable base stock of engine lubricant. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 4, p. 1739-1747, 2018.

KARKAMAR, G.; GHOSH, P.; SHARMA, B. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants. **Lubricants**, v. 5, n. 4, p. 44, 2017.

KLASS, M.; WARWEL, S.; Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalysed perhydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 9, p. 125-132, 2011.

KULKARNI, R. D.; DESHPANDE, P. S.; MAHAJAN, S. U.; MAHULIKAR, P. P. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 586-592, 2013.

LIAN, K. J.; LI, X. G.; WEN, J. J.; CHENG, Y. K. Synthesis of vegetable oil based polyols with cottonseed oil and sorbitol derived from natural source. **Chinese Chemical Letters**, v. 22, n. 11, p. 1289-1292, 2011.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processo de fritura. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.

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

MADANKAR, C.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 139-144, 2013.

MANNEKOTE, J. K.; KAILAS, S. V.; VENKATESH, K.; KATHYAYINI, N. Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources – A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1787-1801, 2018.

MATOS, P. R. R.; ANDRADE, C. K. Z.; RODRIGUES, J. D. O.; SALES, M. J. A.; ALMEIDA, A. S.; POLITI, J. R. S. Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 293-303, 2018.

MCMURRY, John. **Química Orgânica. V. 2** / John McMurry; tradução All Tasks; revisão

técnica Robson Mendes Matos. 7. Ed. Norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

MEYER, P. P.; TECHPHATTANA, N.; MANUNDAWEE, S.; SANGKEAW, S.; JUNLAKAN, W.; TONGURAI, C. Epoxidation of soybean oil and jatropha oil. **Thammasat Int. J. Sc. Tech.**, v. 13, p. 1-5, 2008.

MONFERRER, A. VILLALTA, J. La fritura desde un punto de vista práctico (I). **Alimentación, Equipos y Tecnología**, [S.l.], v. 21, n. 3, p. 85-90, 1993.

MORAES, D. C. **Síntese de polímeros oriundos do ácido oleico e derivados do biodiesel de soja e canola para revestimentos de nanopartículas de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄**. 2015. 102 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/142123>. Acesso em: 20 out. 2019.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria LTDA, 1998.

MSU CHEMISTRY. **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**. Disponível em: < <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm> > Acesso em: 29/10/19.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. **Oleic acid infrared spectrum**. Disponível em: < <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112801&Type=IR-SPEC&Index=0> > Acesso em: 21/11/19.

NICOLAU, A. **Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução**. 2009. 113 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/25499>. Acesso em: 05 set. 2019.

OLIVEIRA, C. A.; SOUZA, A. C. J.; SANTOS, A. P. B.; SILVA, B. V.; LACHTER, E. R.; PINTO, A. C. Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde. **Revista Virtual de Química - RVT**, v. 6, n. 1, p. 152-167, 2014.

OLIVEIRA, A. F. **Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de**

modificações químicas no óleo de soja refinado. 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2013. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1936>. Acesso em: 20 fev. 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia.** Revisão Técnica Paulo Sergio Santos; Tradução Pedro Barros e Roberto Torrejon. 2º Edição. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

RIOS, I. C.; **Estudo da influência estrutural nas propriedades físico-químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo de mamona (*Ricinus communis*).** 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (CE), 2015. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/24541>. Acesso em: 20 jun. 2019.

ROUSSO, J. **Lubrificação industrial.** 4. ed. Rio de Janeiro: Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria, Confederação Nacional da Indústria, 1990.

SAURABH, T.; PATNAIK, M.; BHAGT, S. L.; RENGE, V. C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. 2, n. 4, p. 491- 501, 2011.

SCHIAVI, M. T.; HOFFMANN, W. A. M. **Cenário petrolífero: Sua evolução, principais produtores e tecnologias.** Revista Digital de Biblioteconomia e Ciência da Informação, v. 13, p. 259-278, 2015.

SHELL BRASIL (Firma). **Lubrificação Industrial.** [S.I]: Shell Brasil, 1987.

SILVA, M. S. **Desenvolvimento de novos biolubrificantes hidráulicos derivados dos óleos de maracujá e moringa *in natura* e epoxidados.** 2015. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/19767>. Acesso em: 05 ago. 2019.

SILVA, M. S.; GUIMARÃES, K. D. S.; DANTAS, T. N.; NETO, A. A. D. Utilização de planejamento experimental para desenvolvimento de novas formulações para lubrificantes de óleo de moringa oleífera epoxidado. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, v. 20, p. 1-8, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Ed. 7, New Jersey: John Wiley and Sons Inc, 2005.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica - Volume 2** (9. ed. pp. 518). Rio de Janeiro: LTC, 2009.

SOMIDI, A. K. R.; DAS, U.; DALAI, A. K. One-pot synthesis of canola oil based lubricants catalyzed by MoO₃/Al₂O₃ and process optimization study. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 259-272, 2016.

SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L. S.; HARITH, M. H. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 997-1016, 2017.

VON HOLLEBEN, M. L. A.; SCHUCH, C. M. **Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas**. Química Nova, v. 20, p. 58-71, 1997.

WILLING. A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. **Chemosphere**, v. 43, p. 89–98, 2001.

ZAINAL, N. A; ZULKIFLI, N. W. M.; GULZAR, M.; MASJUKI, H. H. A review on the chemistry, production, and technological potential of biobased lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 2, p. 80-102, 2018.

ANEXO 1 – RESULTADOS DAS ANÁLISES

LACAUT LT	LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	REGISTRO DE ENSAIO		DOCUMENTO N°
		REVISÃO 13	DATA DA ÚLTIMA REVISÃO 20/12/2018	RSQ - 107
Amostra: Lubrificante de Octanol		N° da amostra: 1875/19		
Data de entrada da amostra: 08/10/19		Data de entrega do resultado: 08/11/19		

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 40 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
N° Termômetro: 2758/13	N° Tubo: NSR4790	Posição: L > K usg	Constante: 0,29078	mm ² /s ²	
T _{banho} : 40 °C	Tempo 1: 649,77 s	Tempo 2: 648,25 s	Tempo 3: - s		
18,871	mm ² /s	LEQ N°: 34	Data: 14 / 10 / 2019	Técnico: Yafonso	N° Técnico: 13

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 100 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
N° Termômetro: -	N° Tubo: NSR4790	Posição: L > K usg	Constante: 0,29078	mm ² /s ²	
T _{banho} : 100 °C	Tempo 1: 162,77 s	Tempo 2: 162,83 s	Tempo 3: - s		
4,734	mm ² /s	LEQ N°: 34	Data: 15 / 10 / 2019	Técnico: MATTEUS	N° Técnico: 17

ÍNDICE DE VISCOSIDADE		Método: ASTM D2270		Limite: -	
LEQ N°: (34) us	Data: 15/10/19	Técnico: MATTEUS	N° Técnico: 17		
184					

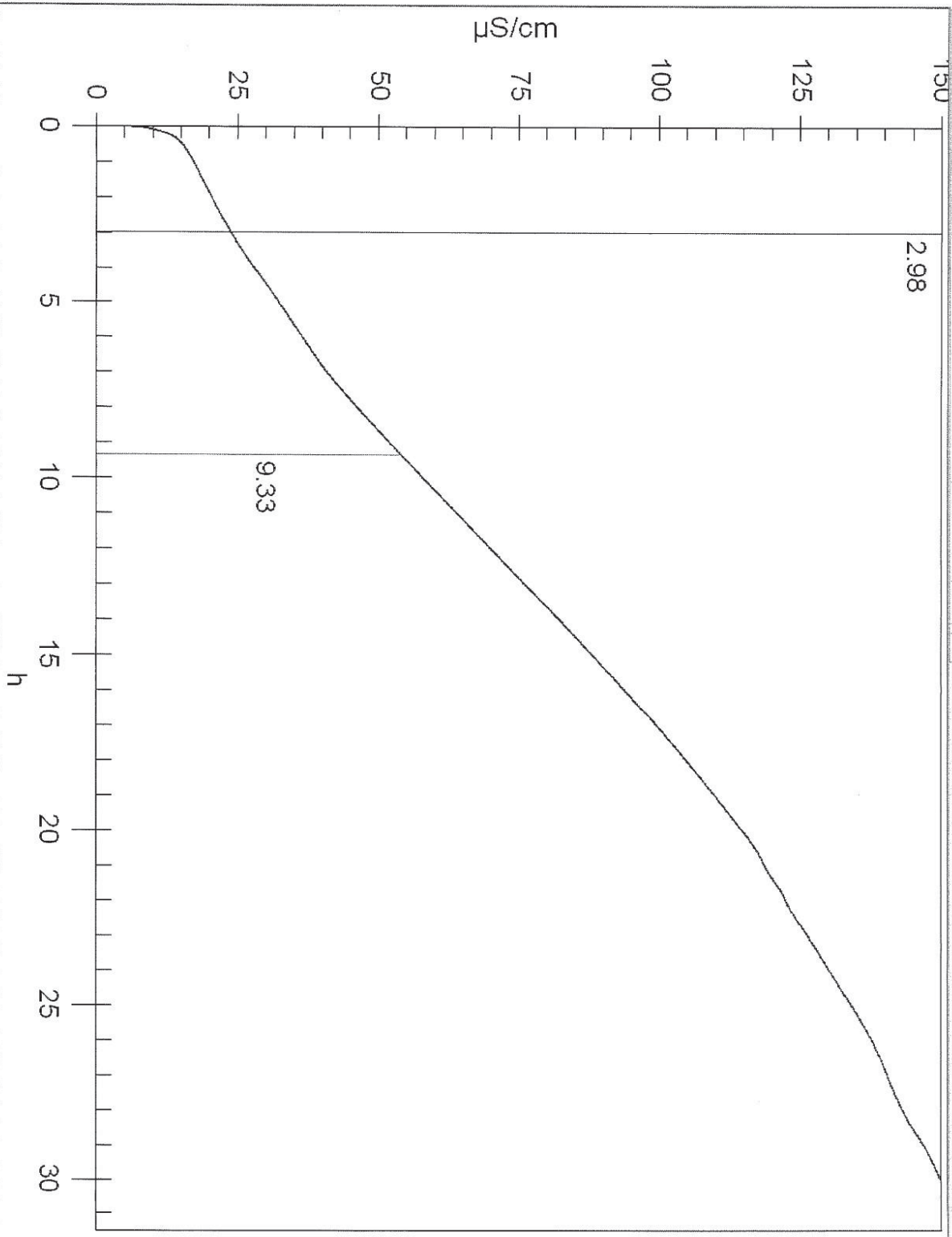
MASSA ESPECÍFICA a 20 °C		Método: ASTM D4052		Limite: -	
N° termohigrômetro: 721	T _{ambiente} : 18,4 °C	LEQ: 294			
M.E. lida: 0,90647 g/mL	T _{am. final} : 20,00 °C	Data: 09/10/2019			
M.E.: 906,49 ^s 906,5 kg/m ³	Técnico: Stephanie	N° Técnico: 13			

PONTO DE FLUIDEZ		Método: PEA-13		Limite: -	
7°C st 70°C st	LEQ N°: 26	N° PT100: N30P302948	Data: 10/10/19	Técnico: Stephanie	
7°C st 70°C st					

ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO a 110 °C		Método: BS EN 14112		Limite: -	
Faixa de trabalho: 0,1 a 48 h					
Tempo: 2,98 h	LEQ: 178	Data de início: 10/10/19	Técnico: Michele	N° Técnico: 13	
→ 3,0		Data de término: 11/11/19			

* Gráficos em anexo.

Laboratórios: <input checked="" type="checkbox"/> LQC <input type="checkbox"/> LQC-B <input type="checkbox"/> P&D					
Observação: xxxx					
Limite para os parâmetros: xxxx	Conclusão: <input type="checkbox"/> Sim <input checked="" type="checkbox"/> Não				
Nota:					
Conferência da emissão do RSQ-107: 350	Conferência da emissão do certificado:				
Descarte da amostra: <input type="checkbox"/> Reuso <input type="checkbox"/> Descarte Classe 1 <input checked="" type="checkbox"/> Devolvido ao cliente					
Data: 15/10/2019	Assinatura do técnico responsável: J. Lau				
Responsável pela emissão/revisão: Cristiana	Responsável pela atualização: N/A	Data da atualização: N/A			



LACAUT LT	LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	REGISTRO DE ENSAIO		DOCUMENTO N°
		REVISÃO 13	DATA DA ÚLTIMA REVISÃO 20/12/2018	RSQ - 107
Amostra: Lubrificante de 2 etil 1 butanol		N° da amostra: 1876/19		
Data de entrada da amostra: 08/10/19		Data de entrega do resultado: 08/11/19		

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 40 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
N° Termômetro: <u>2758/13</u>	N° Tubo: <u>NIR-2790</u>	Posição: <u>L > K_{esq}</u>	Constante: <u>0,029078</u> mm ² /s ²		
T _{banho} : <u>40</u> °C	Tempo 1: <u>461,38</u> s	Tempo 2: <u>461,43</u> s	Tempo 3: _____ s		
<u>13,416</u> mm ² /s	LEQ N°: <u>34</u>	Data: <u>14/10/19</u>	Técnico: <u>MATEUS</u> <u>Michele</u>	N° Técnico: <u>12</u>	

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 100 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
N° Termômetro: <u>-</u>	N° Tubo: <u>NIR4-2790</u>	Posição: <u>L > K_{esq}</u>	Constante: <u>0,029078</u> mm ² /s ²		
T _{banho} : <u>100</u> °C	Tempo 1: <u>100,63</u> s	Tempo 2: <u>100,66</u> s	Tempo 3: _____ s		
<u>2,9264/2,926</u> mm ² /s	LEQ N°: <u>34</u>	Data: <u>15/10/19</u>	Técnico: <u>MATEUS</u>	N° Técnico: <u>fu-13</u>	

ÍNDICE DE VISCOSIDADE		Método: ASTM D2270		Limite: -	
LEQ N°: <u>-</u>	Data: <u>15/10/19</u>	Técnico: <u>Stephanie</u>	N° Técnico: <u>fu-13</u>		
<u>45</u>					

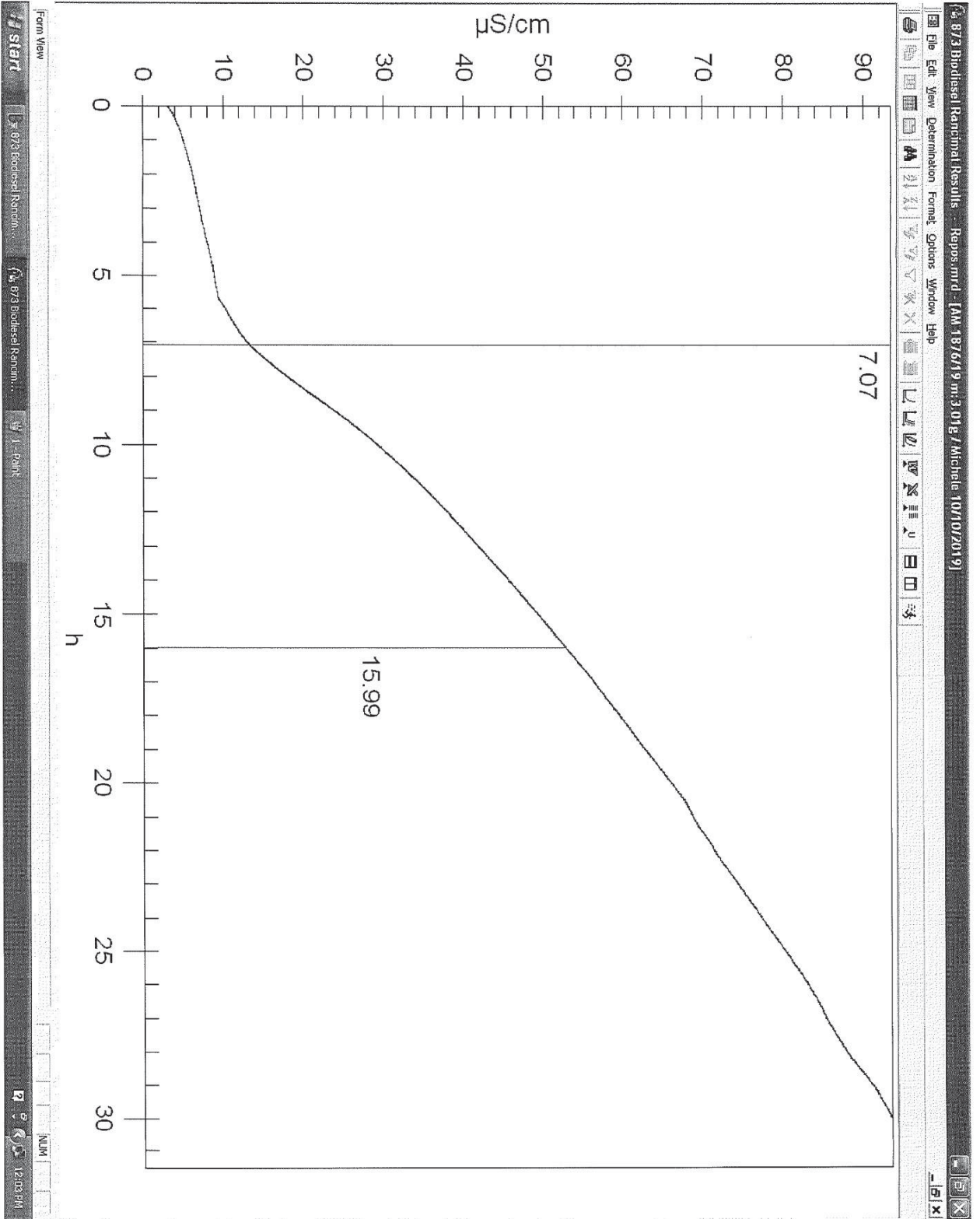
MASSA ESPECÍFICA a 20 °C		Método: ASTM D4052		Limite: -	
N° termohigrômetro: <u>721</u>	T _{ambiente} : <u>18,4</u> °C	LEQ: <u>294</u>			
M.E. lida: <u>0,89751</u> g/mL	T _{am. final} : <u>20,00</u> °C	Data: <u>09/10/2019</u>			
M.E.: <u>897,5</u> kg/m ³	Técnico: <u>Stephanie</u>	N° Técnico: <u>fu-13</u>			

PONTO DE FLUIDEZ		Método: PEA-13		Limite: -	
<u>-24°C</u> ^{sk} °C	LEQ N°: <u>26</u>	N° PT100: <u>N30P302948</u>	Data: <u>10/10/19</u>	Técnico: <u>Stephanie</u>	
<u>-24°C</u> ^{sk}					

ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO a 110 °C		Método: BS EN 14112		Limite: -	
Faixa de trabalho: 0,1 a 48 h					
Tempo: <u>7,07</u> → <u>7,1</u> h	LEQ: <u>178</u>	Data de início: <u>10/10/19</u>	Técnico: <u>Michele</u>	N° Técnico: <u>fu-13</u>	
		Data de término: <u>11/10/19</u>			

* Gráfico em anexo.

Laboratórios: (x) LQC () LQC-B () P&D					
Observação: xxxx					
Limite para os parâmetros: xxxx				Conclusão: () Sim (x) Não	
Nota:					
Conferência da emissão do RSQ-107: <u>Seço</u>			Conferência da emissão do certificado:		
Descarte da amostra: () Reuso () Descarte Classe 1 (x) Devolvido ao cliente					
Data: <u>15/10/2019</u>			Assinatura do técnico responsável: <u>Adri</u>		
Responsável pela emissão/revisão: Cristiana		Responsável pela atualização: N/A		Data da atualização: N/A	



LACAUT LT	LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	REGISTRO DE ENSAIO		DOCUMENTO Nº
		REVISÃO 13	DATA DA ÚLTIMA REVISÃO 20/12/2018	RSQ - 107
Amostra: Lubrificante de etanol		Nº. da amostra: 1877/19		
Data de entrada da amostra: 08/10/19		Data de entrega do resultado: 08/11/19		

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 40 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
Nº Termômetro: 2758/13	Nº Tubo: NIR42790	Posição: L > K usq	Constante: 0,029078	mm ² /s ²	
T _{banho} : 40 °C	Tempo 1: 649,31 s	Tempo 2: 649,48 s	Tempo 3: - s		
18002	mm ² /s	LEQ Nº: 34	Data: 10/10/19	Técnico: Marcos	Nº Técnico: 17

VISCOSIDADE CINEMÁTICA a 100 °C		Método: ASTM D445		Limite: -	
Nº Termômetro: —	Nº Tubo: NIR4-2790	Posição: L > K esq	Constante: 0,029078	mm ² /s ²	
T _{banho} : 100 °C	Tempo 1: 126,62 s	Tempo 2: 127,58 s	Tempo 3: 128,80 s		
3,7455	mm ² /s	LEQ Nº: 34	Data: 14/10/19	Técnico: MATTEUS	Nº Técnico: 17
T ₄ : 129,96	T ₅ : 131,11				

ÍNDICE DE VISCOSIDADE		Método: ASTM D2270		Limite: -	
LEQ Nº: —	Data: 15/10/19	Técnico: Stephanie	Nº Técnico: pu-13		
73					

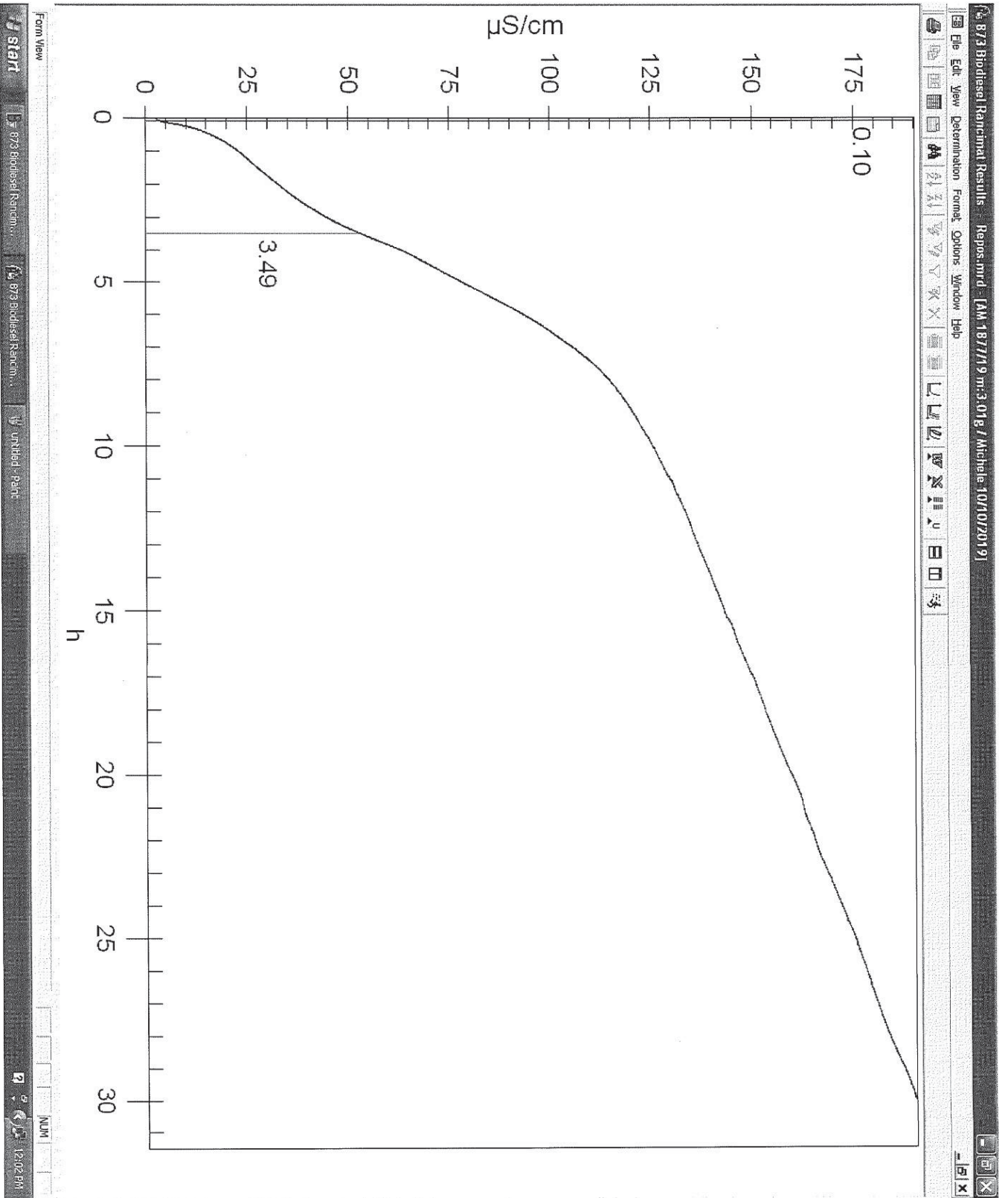
MASSA ESPECÍFICA a 20 °C		Método: ASTM D4052		Limite: -	
Nº termohigrômetro: 721	T _{ambiente} : 18,4 °C	LEQ: 294			
M.E. lida: 0,95814 g/mL	T _{am. final} : 20,01 °C	Data: 09/10/2019			
M.E.: 958,1 kg/m ³	Técnico: Stephanie	Nº Técnico: pu-13			

PONTO DE FLUIDEZ		Método: PEA-13		Limite: -	
-6 °C	LEQ Nº: 26	Nº PT100: N30P302948	Data: 10/10/19	Técnico: Stephanie	
-6 °C					

ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO a 110 °C		Método: BS EN 14112		Limite: -	
Faixa de trabalho: 0,1 a 48 h					
Tempo: 0,10 h	LEQ: 178	Data de início: 10/10/19	Técnico: Marcos	Nº Técnico: pu-13	
0,1		Data de término: 11/10/19			

* **Gráfico em anexo.**

Laboratórios: <input checked="" type="checkbox"/> LQC <input type="checkbox"/> LQC-B <input type="checkbox"/> P&D					
Observação: xxxx					
Limite para os parâmetros: xxxx	Conclusão: <input type="checkbox"/> Sim <input checked="" type="checkbox"/> Não				
Nota:					
Conferência da emissão do RSQ-107: Sp	Conferência da emissão do certificado:				
Descarte da amostra: <input type="checkbox"/> Reuso <input type="checkbox"/> Descarte Classe 1 <input checked="" type="checkbox"/> Devolvido ao cliente					
Data: 15/10/2019	Assinatura do técnico responsável: Adri				
Responsável pela emissão/revisão: Cristiana	Responsável pela atualização: N/A	Data da atualização: N/A			



Informações do**TECLUB INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES**

Certificado de Ensaio nº 0034/2019

Cliente: Thais Morais**Informações da Amostra:** Comparação de características preventivas das amostras.**Resultados dos ensaios :****Amostras:** Lubrificante Octanol, Lubrificante Etanol, Lubrificante 1-etil 2-Butanol.**Lote N°:** Amostras 1876/19, 1877/19, 1875/19.**Elaboração do Laudo:** 28/10/2018

- Comparação de características preventivas das amostras.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios Four Ball ASTM D 4172.

Amostra	Diâmetro De cicatriz, mm	
Descrição	15Kg	40Kg
Lubrificante Octanol	3,247	3,418
Lubrificante Etanol	2,257	2,927
Lubrificante 1-etil 2-Butanol	2,809	3,658

Resultados dos ensaios Four Ball ASTM D 4172.

Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente sob autorização da Teclub.