



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAMILA PEIXOTO DO VALLE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTRES LUBRIFICANTES A PARTIR DA
MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus communis*) E ÓLEO DAS
VÍSCERAS DA TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)**

FORTALEZA

2015

CAMILA PEIXOTO DO VALLE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTRES LUBRIFICANTES A PARTIR DA
MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus communis*) E ÓLEO DAS VÍSCERAS
DA TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V273s Valle, Camila Peixoto do.
Síntese e Caracterização de Ésteres Lubrificantes a partir da Modificação do Óleo da Mamona (*Ricinus communis*) e Óleo das Visceras da Tilápia (*Oreochromis niloticus*) / Camila Peixoto do Valle. – 2017.
114 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Biolubrificantes. 2. Epoxidação. 3. Estabilidade Termo-oxidativa. 4. Óleo da Mamona. 5. Óleo da Tilápia do Nilo. I. Título.

CDD 540

CAMILA PEIXOTO DO VALLE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTRES LUBRIFICANTES A PARTIR DA
MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus communis*) E ÓLEO DAS VÍSCERAS
DA TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nágila Maria Pontes
Silva Ricardo

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Nágila Maria Silva Pontes Ricardo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Antônia Fádria Valentin de Amorim
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Prof. Dr. Diego Lomônaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Á Deus.

Aos meus amados pais, Vania Peixoto do Valle
in memorium e Francisco Assis do Valle Neto,
e aos meus queridos irmãos Lorena Peixoto do
Valle e Filipe Peixoto do Valle.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado disposição e coragem para lutar e alcançar os objetivos pretendidos na vida. Pelas oportunidades colocadas em meu caminho, por ter me dado forças para seguir em frente e por ter me guiado nos momentos em que mais precisei de orientação nas decisões a serem tomadas.

Ao longo de todo o processo que levou à realização deste trabalho tive a sorte e o privilégio de ter conhecido pessoas iluminadas, sem as quais não teria sido possível chegar até aqui, e das quais nunca me vou esquecer. Tive também a sorte de contar com o apoio daqueles que mais uma vez, e em mais uma importante etapa da minha vida estiveram realmente comigo. Assim, com todas as palavras que aqui dedico sei que não conseguirei de todo descrever o quão privilegiada me sinto.

A toda minha querida família, meu grande apoio. Ao meu pai, Assis Neto, pelo incentivo na busca dos meus objetivos. A minha querida e amada mãe, Vania Peixoto, meu exemplo de perseverança e alegria de viver, a primeira pessoa a quem partilhei minha aprovação no mestrado e a qual não teve a oportunidade de presenciar a concretização de mais este sonho, vindo a falecer em 2013. Obrigada mãe, pelo amor incondicional, pelas palavras de incentivo e pelas lembranças que me alegram a vida. Sem vocês nunca teria sido possível sonhar.

Aos meus irmãos queridos, Filipe Peixoto e Lorena Peixoto, pela partilha do amor, paciência e carinho.

À minha orientadora, Profa. Nágila Ricardo, por sempre me receber com um sorriso contagiante, pela motivação, partilha da amizade e ensinamentos.

Ao órgão financiador deste projeto - CAPES.

Ao coordenador do LARBIO, Jackson de Queiroz Malveira, pelo seu apoio, amizade e atenção concedidos ao longo da minha graduação e que foram perpetuados também neste mestrado.

Aos colegas do mestrado e amigos do laboratório: LARBIO, LABPIM e NPL, pelo convívio, risadas, conselhos, reflexões e críticas.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química pelo apoio e colaboração, em especial aos professores Diego Lomônaco e Murilo Tavares pelas contribuições e sugestões valiosas.

Aos amigos e pesquisadores Arcelina Pacheco, Jailson Silva e Igor Cavalcante pelo companheirismo e grande auxílio na discussão e obtenção dos dados experimentais desta pesquisa.

Aos amigos de sempre Naele Coelho, Priscilla Guerra, Flavio Ponte, Fernando Pedro, Yguatyara Luna, pelo apoio, incentivo e conselhos.

Ao professor Célio Loureiro por conceder o uso do laboratório Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes – NPL, importante para a realização dos ensaios e desenvolvimento deste trabalho.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), por permitir e conceder seus laboratórios para realização dos ensaios e análises, principalmente o Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO).

“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
Abraçar a vida com paixão,
Perder com classe e vencer com ousadia,
Porque o mundo pertence a quem se atreve
E a vida é “muito” para ser insignificante”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

A amplitude dos problemas ambientais desperta a atenção mundial para a necessidade do desenvolvimento de tecnologias verdes. Neste sentido, o mercado de materiais oriundos da biomassa, tais como biolubrificantes, mostra-se a cada dia mais viável e atrativo em termos de volume, retorno e rentabilidade econômica. Nessa perspectiva, tendo em vista a riqueza de matérias-primas e o elevado potencial nacional na liderança deste segmento, o presente trabalho visa a produção e caracterização de biolubrificantes oriundos da modificação química do óleo da mamona (*Ricinus Communis*) e do óleo extraído das vísceras da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). A síntese dos biolubrificantes foi realizada a partir de três etapas reacionais consecutivas: transesterificação, epoxidação e abertura de anel epóxido. A reação de transesterificação foi realizada com metanol (1:6), na presença de 0,7% do catalisador (KOH), para obtenção de ésteres metílicos com rendimentos superiores a 95,0%. A reação de epoxidação foi desenvolvida à temperatura ambiente, com perácido (*in situ*) nas condições de 1:1:4 (insaturação/ácido fórmico/ H₂O₂), as conversões foram superiores a 80% com seletividade de até 96% em epóxido. A reação de abertura dos anéis oxiranos foi realizada utilizando o catalisador ácido PTSA (5,0% m/m) e diferentes alcoóis (isoamílico, hexanol e 2-etilhexano) na proporção de 1:3. Os diferentes biolubrificantes obtidos foram caracterizados por análise de RMN de ¹H e ¹³C, FTIR, TGA, além de ensaios físico-químicos. Os resultados revelaram valores superiores de estabilidade térmica, índice de viscosidade e fluidez a temperaturas negativas dos biolubrificantes obtidos comparados ao lubrificante derivado do petróleo. Tanto os biolubrificantes derivados da mamona, bem como os biolubrificantes derivados da Tilápia, apresentaram diferentes graus de viscosidade e aplicabilidade como óleo base para formulações variadas.

Palavras-Chave: Biolubrificantes. Epoxidação. Estabilidade Termo-oxidativa. Óleo da Mamona. Óleo da Tilápia do Nilo.

ABSTRACT

The magnitude of environmental problems attract worldwide attention for the need of the development of green technologies. In this sense, the market for materials from biomass, such as biolubricants, is increasingly viable and attractive in terms of volume, return and economic profitability. In this perspective, considering the richness of raw materials and the high national potential in the leadership of this segment, the present work aimed the production and characterization of biolubricants from the chemical modification of castor oil (*Ricinus communis*) and oil extracted from the viscera of Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*). The synthesis of biolubricants was carried out from three consecutive reaction steps: transesterification, epoxidation and ring opening reaction with different alcohols. The transesterification reaction was performed with methanol (1: 6), in the presence of 0.7% of the catalyst (KOH) for to obtain methyl esters with yields above 95.0%. The epoxidation reaction was developed at room temperature with peracid (*in situ*) under conditions of 1: 1: 4 (unsaturation/ formic acid/ H₂O₂), the conversions were greater than 80% with selectivity of up to 96% of epoxide. The ring opening reaction was performed using the acid catalyst PTSA (5.0% w/w) with different alcohols (isoamyl, hexanol and 2-ethylhexane) in a ratio of 1: 3. The different biolubricants obtained were characterized by ¹H and ¹³C NMR, FTIR, TGA, as well as physicochemical tests. The results showed higher values of thermal stability, viscosity index and fluidity at negative temperatures of the biolubricants obtained compared to petroleum derived lubricant. Both the biolubricants derived from castor bean, as well as the biolubricants derived from Tilapia, presented different degrees of viscosity and applicability as base oil for varied formulations.

Key-words: Biolubricants. Epoxidation. Thermal stability. Castor Oil. Nile Tilapia oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Triricinoleína, componente graxo majoritário no óleo da Mamona (<i>Ricinus comunis</i>).....	26
Figura 2 – Óleo da Mamona e seus constituintes graxos.....	26
Figura 3 – Óleo da Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>).....	30
Figura 4 – Ranking dos 20 maiores países em demanda de lubrificantes no ano de 2001.....	35
Figura 5 – Molécula de triglicerídeo resultante da combinação de ácidos graxos diferentes.....	40
Figura 6 – Esquema geral da reação de transesterificação do triglicerídeo em meio básico.....	42
Figura 7 – Esquema geral da reação de transesterificação do triglicerídeo em meio ácido.....	43
Figura 8 – Mecanismo de formação de perácido utilizando o ácido fórmico.....	44
Figura 9 – Mecanismo de formação de epóxido via reação de Prileschajew.....	45
Figura 10 – Reação de epoxidação do metil oleato com obtenção do produto majoritário epóxido (I) e produtos secundários indesejáveis (II e III).....	46
Figura 11 – Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de peróxido fórmico na fase aquosa.....	47
Figura 12 – Mecanismo do rearranjo de epóxido para formação de cetona.....	48
Figura 13 – Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido de um epóxido assimétrico.....	48
Figura 14 – mecanismo de abertura do anel oxirano em meio básico de um epóxido assimétrico.....	48
Figura 15 – Mecanismo de oxidação de óleos vegetais.....	50
Figura 16 – Reação envolvida na titulação de ácidos graxos com solução alcalina de hidróxido de sódio.	52
Figura 17 – Reação paralela de saponificação de uma molécula de triglicerídeo.....	52
Figura 18 – Fluxograma da extração e purificação do óleo de peixe.....	58
Figura 19 – Refratrômetro Abbe 98.490 da Kruss.....	61

Figura 20	– Biodiesel rancimat da metrohm®.....	62
Figura 21	– Visco-densímetro da marca anton paar, modelo da3000.....	62
Figura 22	– Densímetro digital marca Anton Paar® modelo DMA 4500.....	63
Figura 23	– KF Coulometer Modelo 831 da Metrohm®.....	64
Figura 24	– Aparelho CPP5GS – Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa da ISL.....	64
Figura 25	– Separação dos ácidos graxos do Óleo da Tilápia – (a) Aspecto a temperatura ambiente de 20°C; (b) Fase superior insaturada; (c) Fase inferior saturada.....	71
Figura 26	– Comparação dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos do óleo de mamona (EMM), ésteres metílicos epoxidado (EMME), produto da reação de abertura com álcool isoamílico (BMISO), hexanol (BMHEX) e 2-etilhexanol (BM2EH).....	80
Figura 27	– Comparação dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos do óleo de peixe (EMP), ésteres metílicos do óleo de peixe epoxidados (emep), produto da reação de abertura do emep com álcool isoamílico (BPISO), hexanol (BPHEX) e 2-etilhexanol (BP2EH).....	81
Figura 28	– Espectro de RMN de ^1H do Óleo de Mamona em CDCl_3	
Figura 29	– Espectro de RMN de ^1H do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3	
Figura 30	– Espectro de RMN de ^{13}C do Óleo de Mamona em CDCl_3	
Figura 31	– Espectro de RMN de ^{13}C do Óleo das Vísceras de Peixe CDCl_3	
Figura 32	– Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos do Óleo da Mamona em CDCl_3	
Figura 33	– Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3	87
Figura 34	– Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos do Óleo da Mamona em CDCl_3	88
Figura 35	– Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3	88
Figura 36	– Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo da Mamona em CDCl_3	90

Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3	90
Figura 38 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo da Mamona em CDCl_3	91
Figura 39 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3	91
Figura 40 – Alguns dos principais produtos formados na reação de abertura do anel oxirano do óleo de mamona em meio ácido, com diferentes álcoois.....	93
Figura 41 – Alguns dos principais produtos formados na reação de abertura do anel oxirano das vísceras de peixe em meio ácido, com diferentes álcoois.....	93
Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com álcool isoamílico (BMISO) em CDCl_3	94
Figura 43 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras de peixe (EMEP) e biolubrificante óleo das vísceras com álcool isoamílico (BPISO) em CDCl_3	94
Figura 44 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com hexanol (BMHEX) em CDCl_3	95
Figura 45 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras de peixe (EMEP) e biolubrificante do óleo das vísceras com hexanol (BPHEX) em CDCl_3	95
Figura 46 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com 2-etilhexanol (BM2EH) em CDCl_3	96
Figura 47 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras de peixe (EMEP) e biolubrificante do óleo das vísceras com 2-etilhexanol (BP2EH) em CDCl_3	96
Figura 48 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool isoamílico (BMISO) em CDCl_3	98

Figura 49 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante das vísceras de peixe com álcool isoamílico (BPISO) em CDCl_3	99
Figura 50 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool hexanol (BMHEX) em CDCl_3	99
Figura 51 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante das vísceras de peixe com álcool hexanol (BPHEX) em CDCl_3	100
Figura 52 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool 2-etilhexanol (BM2EH) em CDCl_3	100
Figura 53 – Espectro de rmn de ^{13}C do biolubrificante do óleo das vísceras de peixe com álcool 2-etilhexanol (BP2EH) em CDCl_3	101
Figura 54 – TGA das amostras dos biolubrificante do óleo da mamona em atmosfera de N_2 : BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).....	102
Figura 55 – DTG dos biolubrificantes do óleo da mamona em atmosfera de N_2 : BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).....	102
Figura 56 – DTG dos biolubrificantes do óleo da mamona em atmosfera de N_2 : BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Reações e modificações que óleo da mamona pode sofrer.....	27
Tabela 2	–	Característica do óleo da mamona extraído por diferentes processos.....	28
Tabela 3	–	Especificações internacionais do óleo de mamona.....	29
Tabela 4	–	Composição de ácidos graxos de óleo bruto da Tilápia, obtidos por centrifugação da silagem e por prensagem da farinha de resíduos.....	31
Tabela 5	–	Produção de Tilápia por Estado Brasileiro no ano de 2007.....	32
Tabela 6	–	Classificação de viscosidade ISO 3348 para óleos de máquinas industriais.....	38
Tabela 7	–	Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de motor.....	38
Tabela 8	–	Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de transmissão.....	39
Tabela 9	–	Índice de Viscosidade para algumas bases lubrificantes.....	40
Tabela 10	–	Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação dos Principais Ácidos Graxos Presente nos Óleos Vegetais.....	42
Tabela 11	–	Ensaio físico-químico realizados.....	62
Tabela 12	–	Caracterização físico-química do óleo extraído da mamona e das vísceras de peixe.....	71
Tabela 13	–	Composição dos ésteres metílicos do óleo de mamona e óleo das vísceras de peixe por CG/MS.....	73
Tabela 14	–	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo da mamona (EMM) e ésteres metílicos do óleo das vísceras de peixe (EMP).....	75
Tabela 15	–	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos epoxidados da mamona (EMME) e ésteres metílicos epoxidado das vísceras de peixe (EMEP).....	76
Tabela 16	–	Caracterização físico-química dos biolubrificante de mamona: BMISO (álcool Isoamílico), BMHEX (álcool hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).....	78
Tabela 17	–	Caracterização físico-química dos biolubrificante de peixe: BPISO (álcool Isoamílico), BPHEX (álcool hexanol) e BP2EH (álcool 2-etilhexanol).....	78

Tabela 18 – Especificações de alguns óleos minerais da LUBRAX.....	81
Tabela 19 – Bandas na região do infravermelho observadas para ésteres metílicos, ésteres metílicos epoxidados e biolubrificantes produzidos.....	84
Tabela 20 – Valores de número de epóxidos residuais NER, número de epóxidos iniciais (NEi) e conversão da reação de abertura (C%) para obtenção dos biolubrificantes.....	98
Tabela 21 – Dados termogravimétricos dos biolubrificantes derivados do óleo da mamona, biolubrificantes derivado do óleo das vísceras de peixe e lubrificante mineral, sobre taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e atmosfera de N ₂	105
Tabela 22 – Tempo em horas obtidos a partir do ensaio de Rancimat das amostras de biolubrificantes derivados do óleo da mamona e amostras derivadas do óleo de peixe.....	107

SIGLAS

ADECE	–	Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará;
BHT	–	Di-Terc-Butil metil fenol;
BMISO	–	Biolubrificante de mamona com álcool isoamílico;
BMHEX	–	Biolubrificante de mamona com hexanol;
BM2EH	–	Biolubrificante de mamona com 2-etilhexanol;
BNDES	–	Banco Nacional de Desenvolvimento Economico e Social;
BPISO	–	Biolubrificante do óleo das vísceras de peixe com álcool isoamílico;
BPHEX	–	Biolubrificante do óleo das vísceras de peixe com hexanol;
BP2EH	–	Biolubrificante do óleo das vísceras de peixe com 2-etilhexanol;
CENPES	–	Centro de Pesquisa da Petrobrás;
CONAB	–	Companhia Nacional de Abastecimento;
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente;
EMM	–	Éster Metílico do Óleo da Mamona;
EMP	–	Éster Metílico do Óleo de Víscera da Tilápia;
EMEP	–	Éster Metílico Epoxidado do Óleo de Víscera da Tilápia;
EMME	–	Éster Metílico Epoxidado do Óleo da Mamona;
FAO	–	Food and Agriculture Organization of United States
IV	–	Índice de Viscosidade;
LPT	–	Laboratório de Produto e Tecnologia em Processos;
TBN	–	Número de Basicidade Total;
TGA	–	Análise Termogravimétrica;
SPA	–	Secretaria de Pesca e Aquicultura;
UFC	–	Universidade Federal do Ceará;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos.....	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1	Estado da Arte.....	24
3.2	O Óleo da Mamona.....	25
3.3	O Óleo da Vísceras de Tilápia.....	29
3.4	Tecnologia da extração e refino do Óleo de Peixe.....	32
3.4.1	<i>Extração do Óleo de Peixe.....</i>	<i>32</i>
3.4.2	<i>Refino no Óleo de Peixe.....</i>	<i>33</i>
3.5	Lubrificantes.....	34
3.6	Biolubrificantes.....	39
3.7	Química da Obtenção dos Biolubrificantes.....	42
3.7.1	<i>Reação de Transesterificação.....</i>	<i>42</i>
3.7.2	<i>Reação de Epoxidação.....</i>	<i>44</i>
3.7.3	<i>Reações de Abertura do Anel Epóxido.....</i>	<i>47</i>
3.8	Estabilidade Térmica e Oxidativa.....	49
3.9	Ensaio Físico-Químicos.....	51
3.9.1	<i>Índice e Acidez.....</i>	<i>51</i>
3.9.2	<i>Índice de Saponificação.....</i>	<i>52</i>
3.9.3	<i>Índice de Iodo pelo Método de Wijs.....</i>	<i>53</i>
3.9.4	<i>Índice de Refração.....</i>	<i>53</i>
3.9.5	<i>Índice Peróxido.....</i>	<i>53</i>
3.9.6	<i>Estabilidade Oxidativa.....</i>	<i>53</i>
3.9.7	<i>Viscosidade Cinemática.....</i>	<i>54</i>
3.9.8	<i>Massa Específica.....</i>	<i>55</i>
3.9.9	<i>Teor de Umidade.....</i>	<i>55</i>
3.9.10	<i>Determinação de cor (ASTM).....</i>	<i>56</i>
3.9.11	<i>Ponto de Fluidez.....</i>	<i>56</i>

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.1	Regentes.....	57
4.2	Matérias-Primas.....	57
4.3	Extração e purificação do óleo das vísceras de peixe.....	6
4.4	Síntese dos Biolubrificantes.....	58
4.4.1	<i>Reação de Transesterificação dos Óleos de Mamona e das Vísceras de Peixe.....</i>	59
4.4.2	<i>Reação de Epoxidação dos Ésteres Metílicos.....</i>	59
4.4.3	<i>Reação de abertura de anel epóxido e obtenção dos Biolubrificantes.....</i>	60
4.5	Ensaio Físico-Químicos.....	60
4.5.1	<i>Índice de Refração.....</i>	61
4.5.2	<i>Estabilidade Oxidativa.....</i>	62
4.5.3	<i>Viscosidade Cinemática a 40 °C e a 100 °C.....</i>	62
4.5.4	<i>Índice de viscosidade.....</i>	63
4.5.5	<i>Massa Específica.....</i>	63
4.5.6	<i>Conteúdo de água por Karl Fischer.....</i>	64
4.5.7	<i>Ponto de Fluidez.....</i>	64
4.6	Análises Instrumentais.....	65
4.6.1	<i>Caracterização dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM).....</i>	65
4.6.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....</i>	65
4.6.3	<i>Termogravimetria – TGA.....</i>	65
4.6.4	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....</i>	65
4.6.4.1	<i>Cálculo da conversão em ésteres metílicos do óleo da mamona e óleo das vísceras de peixe.....</i>	66
4.6.4.2	<i>Cálculo do número de insaturações presentes nos ésteres metílicos do óleo da mamona e óleo de peixe.....</i>	66
4.6.4.3	<i>Cálculo do número residual de insaturações presentes dos ésteres metílicos epoxidados.....</i>	67
4.6.4.4	<i>Cálculo da conversão em Epóxido e Seletividade da reação de Epoxidação.....</i>	67

4.6.4.5	<i>Cálculo do número de epóxidos residuais após reação de abertura dos anéis oxiranos.....</i>	68
4.6.4.6	<i>Cálculo da percentagem da conversão da abertura do anel oxirano.....</i>	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1	Caracterização físico-química dos óleos de mamona e víscera de peixe.....	69
5.2	Caracterização físico-química dos óleos de mamona e víscera de peixe.....	70
5.3	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos da mamona e das vísceras de peixe.....	73
5.4	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona e ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras de peixe.....	74
5.5	Caracterização físico-química dos biolubrificantes do óleo da mamona e biolubrificantes do óleo das vísceras de peixe.....	75
5.6	Infravermelho (FTIR).....	80
5.7	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	83
5.7.1	<i>Caracterização estrutural do óleo de mamona e óleo das vísceras da Tilápia.....</i>	83
5.7.2	<i>Caracterização estrutural dos ésteres metílicos do óleo da mamona e ésteres metílicos do óleo das vísceras da Tilápia.....</i>	85
5.7.3	<i>Caracterização estrutural dos ésteres metílicos epoxidados do óleo da mamona e ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras da Tilápia.....</i>	88
5.7.4	<i>Caracterização estrutural dos biolubrificantes do óleo de mamona e biolubrificantes do óleo das vísceras da Tilápia.....</i>	91
5.8	Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biolubrificantes.....	100
5.8.1	<i>Estabilidade Oxidativa por Método Rancimat.....</i>	104
6.0	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
7.0	PERSPECTIVAS.....	107
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

A dimensão dos problemas ambientais tem despertado o interesse sócio-governamental para o desenvolvimento de pesquisas com derivados da biomassa (KLEINAITĖ *et al.*, 2014). Uma atenção especial está sendo destinada a proteção do meio ambiente contra a poluição causada por lubrificantes de origem mineral, especialmente em áreas cujos mesmos possam entrar em contato com água, alimentos ou pessoas.

Óleos Lubrificantes, em geral, são compostos por uma quantidade majoritária de um óleo base, acrescido de uma variedade de aditivos para conferir características desejáveis. O elevado consumo global dos lubrificantes derivados do petróleo e sua necessidade de substituição faz crescer o uso de óleos vegetais e gordura animal na produção de biolubrificantes (BART *et al.*, 2013), atrativos substitutos aos lubrificantes de base petroquímica por serem renováveis, não-tóxicos e biodegradáveis.

A busca de novas aplicações para óleos vegetais ou animais de caráter regional encontra-se em estágio ainda pouco avançado de desenvolvimento, e constitui o grande desafio apresentado a oleoquímica dos bioprodutos. Dentre as oleaginosas que possuem potencialidades para aplicações na área de lubrificantes renováveis, destaca-se a mamona. O óleo extraído da semente de mamona (*Ricinus communis*) desperta interesse devido a oportunidade de desenvolvimento agrícola para as regiões mais áridas. A mamona é facilmente cultivada e bastante resistente à escassez de água, podendo ser uma alternativa no desenvolvimento socioeconômico das comunidades agricultoras da região Nordeste.

Outra matéria-prima de origem animal, com potencial aplicação na área de biolubrificantes é o óleo extraído das vísceras da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). O Óleo desperta interesse visto seu elevado rendimento, em média 50% (m/m) (SANTOS *et al.*, 2010), e a oportunidade de agregar renda e lucro as comunidades produtoras do pescado, com sua venda. A Tilápia é a espécie de peixe que apresenta maiores índices de produção na aquicultura nacional (FAO, 2014), sendo o estado do Ceará o maior produtor brasileiro (ADECE, 2013). Somente o açúde Castanhão, maior reservatório hídrico do estado (6,3 bilhões de m³), gera cerca de 1.800 toneladas/ano, sendo 10% desta produção somente de vísceras que muitas vezes são lançadas inadequadamente em mananciais ou solos circunvizinhos, causando sua impermeabilização, redução das trocas gasosas e eutrofização. Desta quantidade 80%

(aproximadamente 144 toneladas) através do simples aquecimento (cocção), podem ser convertidas em óleo aproveitável para as indústrias de ração, biodiesel (LIN; LI, 2009) e, como sugerido neste trabalho, indústria de biolubrificantes.

Conforme exposto acima, este trabalho tem como motivação principal a agregação de valor ao óleo da mamona (*Ricinus comunis*) - oleaginosa de conhecido cultivo regional, e óleo das vísceras da Tilápia (*Oreochromis niloticus*) - subproduto de abundante quantidade no estado no Ceará, com a utilização de seus derivados (ésteres) na obtenção de biolubrificantes com propriedades físico-químicas adequadas para sua utilização como óleo base na formulação de novos biolubrificantes.

A síntese dos biolubrificantes foi realizada a partir de três processos reacionais consecutivos. No processo inicial os óleos foram transesterificados com metanol em meio básico, obtendo-se dois produtos: ésteres metílicos e glicerina. A glicerina foi removida e, em uma segunda etapa, os ésteres metílicos foram epoxidados na presença de perácido orgânico. Os ésteres metílicos epoxidados foram então submetidos a reação de abertura de anel epóxido em meio ácido, em uma terceira etapa, com os álcoois: isoamílico, hexanol e 2-etilhexanol para produção dos biolubrificantes do óleo de mamona e biolubrificantes do óleo das vísceras de peixe. Em todas as etapas foram realizados ensaios físico-químicos e estruturais, permitindo avaliar as principais mudanças ocorridas nos processos e também identificar as aplicações dos biolubrificantes desenvolvidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e investigar o potencial de aplicação dos ésteres lubrificantes obtidos a partir da modificação química do óleo da Mamona (*Ricinus comunis*) e óleo das vísceras da Tilápia (*Oreochromis niloticus*).

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Extrair, purificar, caracterizar e identificar o perfil de ácidos graxos oriundos do óleo da Tilápia e óleo da Mamona;
- ✓ Obter ésteres metílicos a partir da reação de transesterificação dos óleos, bem como realizar caracterização físico-química dos ésteres metílicos;
- ✓ Epoxidar via perácido orgânico os ésteres metílicos do óleo da mamona e óleo da tilápia;
- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas e estruturais dos ésteres metílicos epoxidados;
- ✓ Realizar reação de abertura de anel epóxido com diferentes álcoois de cadeia elevada;
- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas e estruturais dos biolubrificantes obtidos;
- ✓ Determinar a estabilidade termo-oxidativa dos biolubrificantes com ou sem aditivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estado da Arte

A história dos lubrificantes sintéticos começou antes de existir o motor de combustão interna. Antes de serem criados os produtos sintéticos, vários óleos vegetais obtidos principalmente a partir de grãos de mamona e canola foram vastamente utilizados. Entretanto, o avançar dos processos tecnológicos fez surgir a necessidade de lubrificantes cada vez mais elaborados, com melhores propriedades e capacidades de resposta em função do fim.

Estudos relatam que os primeiros hidrocarbonetos sintéticos foram criados por Friedel e Crafts, utilizando tricloreto de alumínio como catalisador. Quase 50 anos após o estudo, o primeiro produto sintético fabricado a partir da polimerização de olefinas é apresentado no Congresso de Aviação de Zurich em 1937, despertando o interesse alemão no desenvolvimento de milhares de novos lubrificantes a partir da síntese química de moléculas de hidrocarbonetos selecionados, oriundos do petróleo “cru”. (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012). Devido o elevado custo de produção e o desenrolar da segunda guerra mundial, os primeiros lubrificantes sintéticos tiveram seu uso restrito em aplicações militares e industriais. Anos mais tarde, gigantes do petróleo como a Mobil, AMSOIL, Quaker State, Castrol, Valvoline, Pennzoil, dentre outras grandes empresas, passam a comercializá-los para aplicações como motores automotivos e motores de aviação.

A partir do final da década de 1990, fortes preocupações ambientais e crescente regulamentação sobre poluição e contaminação do meio ambiente, levaram inúmeras indústrias e governos a buscarem lubrificantes biodegradáveis e renováveis. A importância dos biolubrificantes é evidente, sobretudo nas indústria de processamento de alimentos, áreas de lubrificação com perda total, aplicações militares, e em atividades ao ar livre, como áreas florestais, mineração, estradas de ferro, pesca, escavações e sistemas hidráulicos agrícolas (SILVA *et al.*, 2013). Lubrificantes a base de óleos vegetais ou gordura animal, apresentam além de elevada biodegradabilidade, melhores propriedades de lubricidade, maiores índices de viscosidade, menor volatilidade e mínima toxicidade (compostos livres de aromáticos). Apesar das inúmeras vantagens, os biolubrificantes ainda possuem pouca representatividade no mercado mundial com produções em torno de 2% (BART *et al.*, 2013).

O uso extensivo de óleos vegetais ou gordura animal como base lubrificante ainda é limitado, não só por conta da escassez de matérias-primas com elevado rendimento e produção, como também pelo seu baixo desempenho em temperaturas negativas (a maioria dos óleos vegetais cristaliza), baixas estabilidades hidrolítica e termo-oxidativa (são facilmente oxidados em temperaturas elevadas) (SILVA *et al.*, 2013). Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode levar a formação de depósitos de carbono devido á polimerização, reduzir a lubrificação, provocar a obstrução dos filtros de óleo e sistema de injeção e comprometer a durabilidade do motor. Deste modo, projetar um biolubrificante para atender a tais requisitos é uma tarefa complexa, envolvendo o auxílio de aditivos e uma avaliação cuidadosa das propriedades físico-químicas do óleo básico.

No geral, uma série de métodos pode ser realizada para melhorar essas propriedades indesejáveis, os quais pode-se citar: modificação genética do perfil de ácidos graxos de óleos vegetais, adição direta de antioxidantes, modificadores de viscosidade e depressor do ponto de fluidez e modificação química (SONI; AGARWAL, 2014; NAGENDRAMA; KAUL, 2012). Entre estes métodos, a modificação química é a mais promissora, com grande potencial para melhorar as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais. A modificação química gira principalmente em torno da modificação dos grupos funcionais acila (CO), alcoxi (OR) e insaturações presentes no óleo. Óleos vegetais, após o término dessas modificações, são denominados ésteres sintéticos de base vegetal ou animal, possuindo elevados valores de mercado.

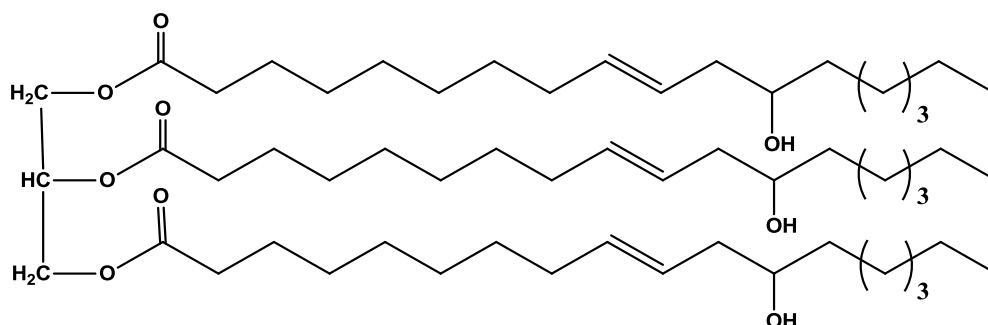
Apesar do custo superior dos lubrificantes sintéticos de base renovável (biolubrificantes) em comparação aos sintéticos de base mineral, vantagens ambientais em curto, médio e longo prazo podem balancear esta diferença. A utilização dos biolubrificantes contribui, sobretudo, para a imagem pública positiva das companhias industriais e abre a possibilidade da conquista de novos mercados.

3.2 O Óleo da Mamona

Oriundo da mamoeira (*Ricinus Communis*), uma das culturas mais tradicionais do semiárido brasileiro e de relevante importância socioeconômica, o óleo da mamona possui composição diferenciada de triglicerídeo (aproximadamente 90% de triricinoléina) (Figura 1), presente em teores de 40 – 50% na semente da planta (Figura 2). O óleo apresenta também

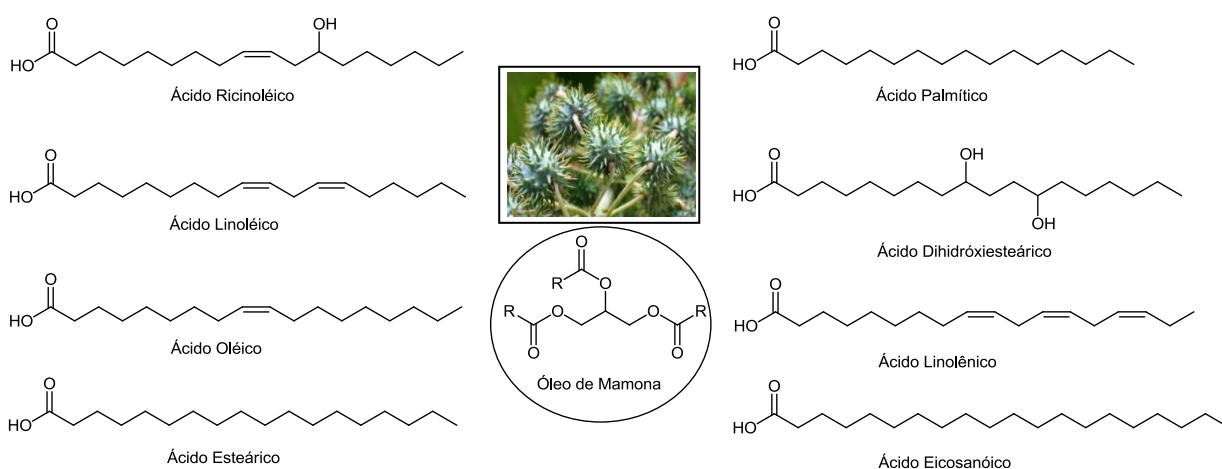
elevado rendimento comparado a outras oleaginosas comumente utilizadas como: a soja (15 – 20%), o girassol (25 – 35%), a colza (38 – 46%), a palma (30 – 60%), e tem o estado do Ceará como o 2º maior produtor nacional (17,8% da produção) segundo dados da CONAB (CONAB, 2014).

Figura 1 – Triricinoléina, componente graxo majoritário no óleo da mamona (*Ricinus Communis*)



Fonte: Autora

Figura 2 – Óleo da Mamona e seus constituintes graxos.



Fonte: Autora.

A elevada quantidade do triglicerídeo hidroxilado, pouco frequente nos demais óleos vegetais, confere ao óleo da mamona e seus derivados características exclusivas como: elevada viscosidade, mantida em ampla faixa de temperatura e explicada pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares; alto peso molecular do ácido graxo (298 g/mol), elevada densidade, boa solubilidade em álcool, baixo ponto de fusão (-5°C) e boa estabilidade oxidativa (BATENI *et al.*, 2014; OGUNNIYI, 2006; JÚNIOR, 1986). Um total de três sítios

ativos, altamente reativos na molécula do ácido ricinoléico, a torna susceptível a realização de uma série de reações químicas: (1) grupo carboxílico que confere possibilidades de esterificação, (2) a presença de uma insaturação que pode ser alterada através de hidrogenação ou epoxidação, e o (3) grupo hidroxila no carbono 12 que pode ser acetilado, alcoxilado ou removido por desidratação para aumentar o grau de insaturação do composto gerando óleo “semi-secativo” (Tabela 1).

Tabela 1 – Modificações que óleo da mamona pode sofrer.

	Reação	Reagentes	Produtos
Éster	Hidrólise	Ácido ou enzima	Ácidos graxos
	Esterificação	Monoálcoois	Ésteres
	Alcólise	Glicerol, glicol, pentaeritritol, etc	Mono- e diglicerídeos, monoglicois, etc
	Saponificação	Álcalis e sais metálicos	Sabões
	Redução	Sódio redutor	Álcoois
	Amidação	Alquil aminas	Sais de amina, amida
Insaturação	Oxidação/ polimerização	Aquecimento e O ₂	Óleos polimerizados
	Hidrogenação	Hidrogênio	Hidoxiestearatos
	Epoxidação	H ₂ O ₂ e Ácidos	Óleos epoxidados
	Halogenação	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Óleos halogenados
	Sulfonação	H ₂ SO ₄	Óleos sulfonados
Hidroxila	Desidratação/hidrólise/ destilação	Catalisador e calor	Óleos desidratado, Ácido Octadecadienóico
	Fusão cáustica	NaOH	Ácido sebácico, álcool caprílico
	Pirólise	Calor intenso	Ácido undecilênico, heptaldeído
	Halogenação	PCl ₅ , POCl ₃	Óleos halogenados
	Alcoxilação	Óxido de etileno ou óxido de propileno	Óleos alcoxilados
	Esterificação	Anidridos maleico	Ésteres alquil
	Reação com uretana	Isocianatos	Polímero de uretana
	Sulfonação	H ₂ SO ₄	Óleos sulfonados

Fonte: Adptado de (OGUNNIYI, 2006)

A presença do grupo hidroxila no óleo contribui também para a formação de ésteres de elevado poder lubrificante, conferindo elevada aderência a superfícies metálicas, alta resistência ao escoamento, o que se conjuga na formação de uma película envolvente e isoladora do contato direto da superfície do equipamento em uso (JÚNIOR, 1986). Como aditivo colocado nos tanques de aviões e foguetes, o óleo da mamona ou derivados permite que o

combustível não congele até mesmo em voos de 5000 metros de altitude (MUTLU; MEIER, 2010).

O óleo da mamona pode ser extraído por meio de diferentes processos (extração por solvente, prensagem a frio ou a quente), possui classificação comercial variada, além de características físico-químicas e aspecto dependente do tipo de processo adotado, conforme observado na Tabela 2. No geral, o óleo comercial da mamona pode ser classificado em: óleo industrial número 1 (límpido e brilhante com no máximo 1% de acidez), óleo industrial número 3 (acidez e impurezas não ultrapassam 3% e 1%, respectivamente) e óleo medicinal (totalmente isento de impurezas) (AZEVEDO; BELTRÃO, 2007; BATENI *et al.*, 2014). As especificações internacionais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 – Característica do óleo da mamona extraído por diferentes processos.

Propriedades	Unidade	Óleo prensado (a frio)	Óleo extraído (solvente)	Óleo prensado (a quente)
Índice de acidez	(mg KOH/g)	3	10	6
Massa Específica	(g/cm ³)	0,961 – 0,963	0,957 – 0,963	0,926 – 0,937
Índice de iodo	(gI ₂ /100g)	82 – 88	80 – 88	125 – 145
Índice de Saponificação	(mg KOH/g)	179 – 185	177 – 182	185 – 188

Fonte: Adaptado de (OGUNNIYI, 2006).

Tabela 3 – Especificações internacionais do óleo de mamona.

Especificações	British standard first quaity ⁽¹⁾	U.S. n°1	A.O.C.S
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.	3 máx.	4 máx.
Índice de saponificação (mg KOH/g)	177 – 187	179 – 185	176 – 187
Índice de iodo (gI ₂ /100 g)	82 – 90	82 – 88	81 – 91
Índice de acetila	140 mín.	-	144 – 150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	156	-	161 – 169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477 – 1,481	-	1,473 – 1,477
Índice de refração, 40°C	-	-	1,466 – 1,477
Cor	2,2Y – 0,3R Max	3 máx	-

Fonte: Adaptado (KULKARNI; SAWANTI, 2003; AZEVEDO; BELTRÃO, 2007).

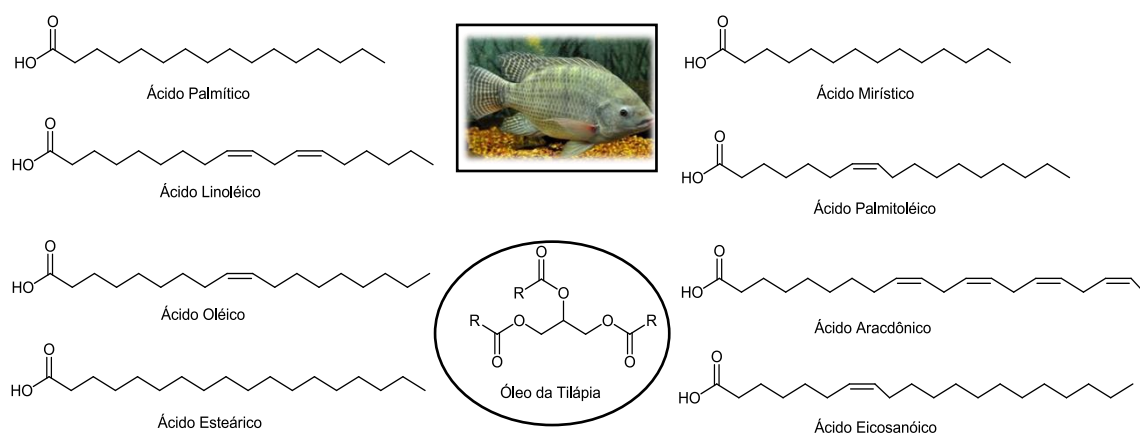
Reconhecido como o petróleo verde pelo seu elevado valor industrial na fabricação de produtos elaborados como: tintas, isolantes, lubrificantes, cosméticos, drogas farmacêuticas, corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, além de nylon e matéria plástica. Uma lista tendo mais de 400 itens pode ser obtida a partir da ricinoquímica, o que torna o óleo de rícino, que não entra na cadeia alimentícia, uma fonte estratégica econômica de elevada importância (CANGEMI *et al.*, 2010).

3.3 O Óleo das Visceras da Tilápia

A Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*), embora sendo uma espécie introduzida a fauna nacional, é sem dúvida uma das principais espécies aquática brasileira e um dos gêneros aquícolas de comércio internacional mais importante do século 21 (FITZSIMMOS, 2012). Sua cadeia produtiva ocupa diferentes nichos de comercialização, diversificação de produtos e mercados. O pescado e seus produtos são reconhecidamente importantes alternativas alimentares para numerosas regiões do planeta por representarem fontes de proteínas de alta qualidade, lipídios, minerais, ácidos graxos e vitaminas lipossolúveis.

O óleo da Tilápia é composto de uma variedade de ácidos graxos: saturados, mono e poliinsaturados (Figura 3). A composição não é fixa e pode variar de acordo com a dieta, idade, sexo, tamanho, temperatura ambiental, estação e localização geográfica do peixe. No geral, o óleo contém os mesmos tipos de ácidos graxos dos outros óleos e gorduras animais, diferindo principalmente no conteúdo de ácidos graxos de cadeia longa poliinsaturados (FELTES *et al.*, 2010). A presença dos ácidos graxos poliinsaturados torna o óleo susceptível a processos oxidativos que afetam suas características e seu valor nutricional, principalmente quando submetidos a diferentes temperaturas e luminosidade durante as etapas de processamento e estocagem (RAMALHO; SUAREZ, 2013). Tido como matéria residual das indústrias ou de cooperativas, é uma opção para a produção de biodiesel, considerando a alta produção e baixo custo do óleo. No Brasil, o óleo é usado basicamente em curtumes, na fabricação de tintas e vernizes, como lubrificante, impermeabilizante e outros (MARTINS *et al.*, 2015).

Figura 3 – Óleo da Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) e seus principais constituintes graxos



Fonte: Autora.

Dentre as variadas maneiras de obtenção do óleo das vísceras da Tilápia, pode-se citar: liquefação do pescado inteiro ou resíduo, através do processo de silagem química (ácidos) ou microbiológica (fermentação microbiana); como produto líquido oriundo da cocção dos resíduos na produção de farinha e de processamento concentrado de proteínas. O tipo de procedimento adotado na extração tem influência direta na composição do óleo final, conforme observado na Tabela 4. O óleo após obtenção é dito “óleo bruto”, por conter impurezas e outros compostos como: ácidos graxos livres, fosfatídeos, esteroides, vitaminas, pigmentos, carboidratos, proteínas e seus produtos de degradação, que inviabilizam seu consumo (MORAIS *et al.*, 2001). Dentre os procedimentos industriais empregados no refino do óleo de má qualidade, pode-se citar: degomagem, neutralização, lavagem, clareamento (branqueamento e filtração) e desodorização. Este conjunto de etapas visa a melhoria das características físico-químicas do óleo e habilitação de seu uso em diversos setores, além do já conhecido setor alimentício.

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos de óleo bruto da Tilápia, obtidos por centrifugação da silagem e por prensagem da farinha de resíduos.

Ácidos Graxos	Óleo Bruto (%)	
	Silagem de Tilápia	Farinha de Tilápia
Decanóico	0,11	-
Tetradodecanóico	4,74	1,96
Pentadecanóico	0,81	-
Hexadecanóico	33,16	22,59
Heptadecanóico	9,94	4,44
Octadecanóico	5,60	8,22
cis-9 – Octadecenóico	28,60	38,81
cis-9, cis-12, cis-15 – Octadecatrienóico	3,10	2,34
Eicosanóico	1,30	0,45
Docosanóico	1,60	0,83
Tetradocosanóico	< 0,01	0,31
Linoléico (C18:2)	< 0,01	0,64

Fonte: Adaptado de (ARRUDA, 2004; BOSCOLO *et al.*, 2005).

A região Nordeste, em especial o estado do Ceará (Tabela 5), apresenta um grande desenvolvimento comercial de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), gerando assim uma grande produção de resíduos, que podem ser submetidos ao processo de extração do óleo de peixe. Essa produção tem uma importante função na questão ambiental, já que a utilização dos resíduos minimiza os impactos negativos ao meio ambiente relativos ao descarte inapropriado, e o óleo produzido pode contribuir na geração de bioprodutos de valor agregado.

Estudando a cadeia produtiva da Tilápia no Estado do Ceará com enfoque central no consumidor, registrou-se que a espécie é conhecida por 94,3% da população de Fortaleza e consumida por 75,9% dos habitantes (SPA, 2012). Entre as espécies de peixes com maior frequência de consumo, ela encontra-se em primeiro lugar (43,1% das famílias), seguida do pargo, consumido por 18,1% das famílias fortalezenses entrevistadas. Os principais fatores que definiram essas respostas foram: o sabor, a quantidade de espinhas, preço mais acessível, disponibilidade no mercado, índice proteico, recomendação médica, alto rendimento, dentre outros. Verificou-se que dentre as espécies de peixes de água doce preferidas pelo consumidor cearense à tilápia se destaca com 66,1% de preferência.

Tabela 5 – Produção de Tilápia por Estado Brasileiro no ano de 2007.

Estado	Produção (t)	Participação (%)
Ceará	18.000	26,1
Paraná	11.922	17,3
São Paulo	9.758	14,1
Bahia	7.137	10,3
Santa Catarina	7.121	10,3
Goiás	3.928	5,70
Rio Grande do Sul	2.094	3,00
Minas Gerais	2.093	3,00
Alagoas	1.944	2,80
Mato Grosso do Sul	1.925	2,80
Outros	3.156	4,60
Total	69.078 100	100

Fonte: (DIAS, 2009)

3.4 Tecnologia da extração e refino do Óleo de peixe

3.4.1 *Extração do Óleo de Peixe*

Considerado um subproduto de uma planta convencional para obtenção da farinha, variadas técnicas de extração são utilizadas na obtenção do óleo de peixe. De um modo geral, o método da cocção ou cozimento é o mais comumente utilizado tanto a nível industrial, quanto a nível experimental. O procedimento simples e de baixo custo, consiste no aquecimento da matéria-prima a aproximadamente 95 °C entre 15 e 20 minutos, com o objetivo de coagular as proteínas e quebrar as membranas celulares permitindo a separação da fração sólida proteica e fração líquida oleosa.

Após o cozimento, a maior parte do óleo e a água são retidas com os sólidos. Uma grande parte destes líquidos pode ser removida por simples filtração ou com auxílio de uma prensa de parafuso. O propósito da prensagem é separar, ao máximo, os líquidos contidos na fase sólida (massa). Uma remoção eficiente incrementa o rendimento do óleo e a qualidade da farinha, além de diminuir a umidade da massa e reduzir o consumo de energia nos secadores utilizados na produção de farinha (SEGURA, 2012).

3.4.2 Refino do Óleo de Peixe

Segundo Dias (2009) o refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor, pela remoção no óleo bruto de seguintes componentes:

- ✓ Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- ✓ Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- ✓ Corantes tais como: clorofila, xantofila, carotenóides;
- ✓ Substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixa massa molecular;
- ✓ Substâncias inorgânicas tais como, os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;

As principais etapas desenvolvidas no processo de refino do óleo de peixe neste trabalho foram: degomagem (remoção de gomas), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização.

Degomagem - Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais o que reduz a quantidade de álcali durante a subsequente neutralização e diminui as perdas de refino. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais na presença da água são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, facilitando sua remoção.

Neutralização - A adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou às vezes carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, fosfatídeos, produtos de decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo. A sua principal finalidade é eliminar a acidez do óleo que pode variar de 0,5 a 40% do óleo bruto.

Branqueamento - O processo de degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo. A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador,

devido à coagulação e ação química. Todavia, o consumidor exige atualmente óleos e gorduras quase incolores o que é atingido pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado na proporção de 10:1 – 20:1.

Desodorização - A última etapa do refino de óleos e gorduras é a de desodorização que visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa, as seguintes substâncias são removidas: Compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento do óleo e gorduras, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis fosfatídeos e outros; Substâncias naturais presentes nos óleos e gorduras, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média; Ácidos graxos livres e peróxidos. As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior aquela do ácido oleico ou esteárico. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 – 8 mmHg e temperatura de 20 – 25 °C com insuflação de vapor direto, alcançasse não somente a completa desodorização, mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais.

3.5 Lubrificantes

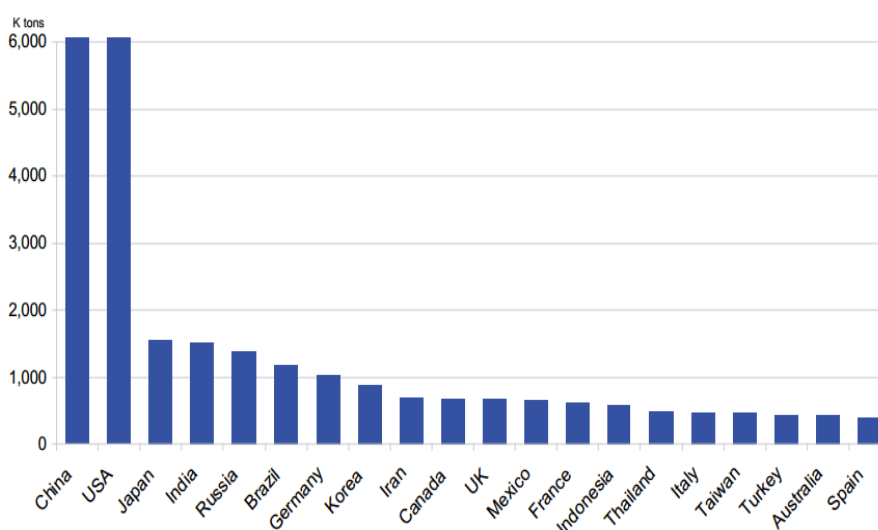
Lubrificante é toda substância sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa, de origem animal, vegetal, mineral ou sintética que pode ser utilizada para reduzir o atrito entre superfícies em movimento. Sua utilização tem por principal objetivo prolongar a vida útil dos equipamentos, elevar a capacidade de resposta em condições exigentes – como é o caso de motores de combustão interna, apresentar potencial para otimizar o consumo de combustível e ser específico às necessidades das diferentes tecnologias. No geral os lubrificantes devem satisfazer as seguintes exigências:

- ✓ **Lubrificar** – reduzir o atrito e desgaste por interposição de uma película lubrificante;
- ✓ **Arrefecer** – 5 a 10% da energia gerada no motor é transferida para o lubrificante na forma de calor, por isso sua capacidade refrigerante deve ser eficaz;
- ✓ **Vedar** – deve impedir a passagem de gases para o cárter, por exemplo, durante o tempo da combustão/expansão do combustível.

- ✓ **Proteger contra a corrosão e ferrugem** – deve neutralizar os contaminantes ácidos gerados na queima de combustível e evitar a corrosão e ferrugem nas superfícies metálicas dos motores.
- ✓ **Limpar** – deve manter as superfícies metálicas livres de depósitos carbonosos, e outros materiais provenientes da combustão incompleta do combustível.
- ✓ **Reduzir o consumo de combustível** – contribuir de um modo significativo para o aproveitamento máximo da eficiência energética dos motores e para a diminuição de contaminantes através do escape

Dentre os vários tipos de lubrificantes anteriormente mencionados, os de aplicação mais frequente são os líquidos, visto que os demais são empregados em casos especiais. Óleos lubrificantes minerais são os mais utilizados por todos os segmentos industriais (metalúrgicos, siderúrgicos, farmacêuticos, etc.) e principalmente no segmento dos motores automotivos. Este é o maior consumidor de lubrificantes, sendo, somente no Brasil, responsável por 60% da demanda total em 2012, seguido do setor industrial com 30% e dos demais setores como o naval, ferroviário e aéreo com os 10% restantes. Entre os países de elevada demanda de óleos lubrificantes, destacam-se a China, Estados Unidos, Japão, Índia e Rússia respectivamente. Somente os quatro países do grupo econômico BRICS (Brasil, Rússia, Índia e China) foram responsáveis por mais de um quarto da demanda global de lubrificantes em 2011, conforme demonstrado na Figura 4 (GOSALIA, 2012).

Figura 4 – Ranking dos 20 maiores países em demanda de lubrificantes no ano de 2001.



Fonte: (GOSALIA, 2012)

Óleos lubrificantes minerais são os mais utilizados, devido seus baixos custos, fácil acessibilidade e relativa estabilidade. Contudo, por serem não renováveis e tóxicos para o meio ambiente, muitos grupos ambientalistas têm pressionado as industriais produtoras a utilizar lubrificantes derivados da biomassa como substitutos aos lubrificantes petroquímicos. Denominados biolubrificantes, correspondem a uma porcentagem pequena do mercado global de lubrificantes com projeções de crescimento para 3% até 2017, possuem a vantagem de serem biodegradáveis e atóxicos para o meio ambiente (BART *et al.*, 2013). Um dos principais fatores que suportam a tendência de crescimento dos biolubrificantes é a política ambiental europeia EN13432 que criou exigências para o descarte de lubrificantes não renováveis. O descarte de biolubrificantes tende a ter um menor custo, visto as vantagens ambientais já citadas, tornando o produto mais competitivo sob a ótica de custo total (BNDES, 2014).

Os óleos lubrificantes são classificados em função do campo de aplicação. Em sua grande maioria estes são empregados no setor de lubrificação industrial e lubrificação automotiva. O desempenho em serviço está diretamente ligado à composição química do lubrificante, que resulta do tipo do óleo usado e dos pacotes de aditivos (SOARES, 2013). Os óleos lubrificantes industriais podem ser constituídos de porcentagem variada de aditivos em conjunto de diversificadas matérias-primas tais como: óleos básicos, silicone, poliglicóis, ésteres de organofosfatos e de silicatos, etc. Essa classe inclui os óleos para compressores, transformadores, mancais, de corte, hidráulicos, etc. Em lubrificantes hidráulicos observa-se 99% de óleo base e 1% de aditivos, já os óleos de corte chegam a ter até 40% de aditivos em sua formulação (TOTTEN, 2011). Em relação aos óleos lubrificantes automotivos, estes são constituídos principalmente de misturas de óleo base (hidrocarbonetos derivados do petróleo) e aditivos na porcentagem de 10% a 15% do volume total (STIPANOVIC *et al.*, 1994).

Quanto às inúmeras características físico-químicas dos lubrificantes, tais como: cor, densidade, ponto de fluidez, ponto de inflamação, ponto de congelamento, TAN (número de acidez total), TBN (do inglês, número de basicidade total), rigidez dielétrica, volatilidade, resistência à oxidação, entre muitas outras, a viscosidade destaca-se como propriedade fundamental para eficácia da lubrificação e determinação da aplicação dos lubrificantes (VERDIER *et al.*, 2009; TING; CHEN, 2011; NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

A partir da determinação da viscosidade é possível conhecer a capacidade de resistência da película de óleo básico lubrificantes, em manter separadas as superfícies

metálicas em movimento e determinar a aplicação mais adequada para uso do lubrificante. A classificação grau da Internacional Organization for Standardization (ISO), utiliza a viscosidade cinemática a temperatura de 40°C como critério importante na escolha do óleo lubrificante ideal para aplicação industrial. Já para a Society of Automotive Engineer (SAE), a aplicação de óleos lubrificantes em motores automotivos e óleos de transmissão devem ser estabelecidas a partir dos valores de viscosidade a temperatura elevada de 100°C. As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os valores padrão dos óleos básicos lubrificantes segundo classificação industrial da ISO e classificações SAE para óleos de motores e óleos de transmissão, respectivamente.

Tabela 6 – Classificação de viscosidade ISO 3348 para óleos de máquinas industriais.

ISO 3348							
Grau de Viscosidade ISO 3348	Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C			Grau de Viscosidade ISO 3348	Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C		
	Média	Mín.	Máx.		Média	Mín.	Máx.
ISO VG 2	2,20	1,98	2,42	ISO VG 68	68,00	61,60	74,80
ISO VG 3	3,20	2,88	3,52	ISO VG 100	100,00	90,00	110,00
ISO VG 5	4,60	4,14	5,06	ISO VG 150	150,00	135,00	165,00
ISO VG 7	6,80	6,12	7,48	ISO VG 320	220,00	198,00	242,00
ISO VG 10	10,00	10,00	11,00	ISO VG 460	320,00	288,00	352,00
ISO VG 15	15,00	13,50	16,50	ISO VG 680	460,00	414,00	506,00
ISO VG 22	22,00	19,80	24,20	ISO VG 1000	680,00	612,00	748,00
ISO VG 32	32,00	28,80	35,20	ISO VG 1500	1000,0	900,00	1000,0
ISO VG 46	46,00	41,40	50,60	ISO VG 1500	1500,0	1350,0	1650,0

Fonte: <http://www.tecem.com.br/wp-content/uploads/2013/03/LB09-viscosidade-tabela-com-a-classificacao-iso-agma-e-sae-tecem.pdf>

Tabela 7 – Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de motor.

SAE J300						
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura		Viscosidades a Alta Temperatura			
	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cSt a 100°C)		Viscosidade (cP a 150°C)	
			Mínimo	Máximo		
20	-	-	5,6	< 9,3	2,6	
30	-	-	9,3	< 12,5	2,9	
40	-	-	12,5	< 16,3	2,9	
40	-	-	12,5	< 16,3	3,7	
50	-	-	16,3	< 21,9	3,7	
60	-	-	21,9	< 26,1	3,7	

Fonte: Chevron Brasil Ltda (2005).

Tabela 8 – Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de transmissão.

SAE J300				
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura			
	Temperatura máxima para viscosidade de 150.000 mPa.S, °C	Viscosidade Cinemática a 100 °C (cSt ou mm ² /s)		
		Mínimo	Máximo	
80	-	7,0	< 11,0	
85	-	11,0	< 13,5	
90	-	13,5	< 24,0	
140	-	24,0	< 41,0	
250	-	41,0	-	

Fonte: Chevron Brasil Ltda (2005).

A viscosidade de um lubrificante modifica-se com a pressão e temperatura a que este é sujeito, sendo a espessura da película lubrificante proporcional a estes fatores, ou seja, tornam-se mais "finos" a temperaturas elevadas, e mais "espessos" a temperaturas baixas. O parâmetro empírico que quantifica a variação da viscosidade com a temperatura é denominado índice de viscosidade (BANKOVIĆ-ILIC *et al.*, 2012). Quanto mais elevado for o valor do IV, menor será a variação da viscosidade do óleo com a temperatura, ou seja, mais estável será a

sua viscosidade. Esta estabilidade é importante, quer para o arranque a frio dos motores, quer para o seu funcionamento a elevadas temperaturas.

Num lubrificante com IV adequado, para baixas temperaturas típicas do arranque a frio, a viscosidade não é demasiada alta de forma a bloquear ou dificultar o arranque do motor e, para altas temperaturas, a viscosidade e consequentemente a espessura da película do lubrificante não diminui demasiado, o que poderia provocar o seu rompimento, com o consequente desgaste do motor. A Tabela 9 apresenta diferentes valores de índice de viscosidade dos seguintes óleos base lubrificantes: minerais naftênicos e minerais parafínicos, óleos Very High Viscosity Index (VHVI), Gás-to-Liquids (GTL) e Poli-Alfa-Olefinas (PAOs).

Tabela 9 – Índice de Viscosidade para algumas bases lubrificantes.

Bases Lubrificantes	Índice de Viscosidade
Minerais Naftênicos	50 – 60
Minerais Parafínicos	80 – 120
PAOs	120 – 170
Diésteres	120 – 180
Silicones	80 – 400
Óleos de VHVI	120 – 150
Óleos de GLT	120 – 140

Fonte: (TOTTEN, 2011).

As faixas do índice de viscosidade apresentadas na tabela acima, mostram que a qualidade de um óleo básico pode variar dentro do mesmo grupo de bases, ou seja, um mesmo tipo de base pode apresentar diferentes índices de viscosidade dependendo do seu grau de refino.

3.6 Biolubrificantes

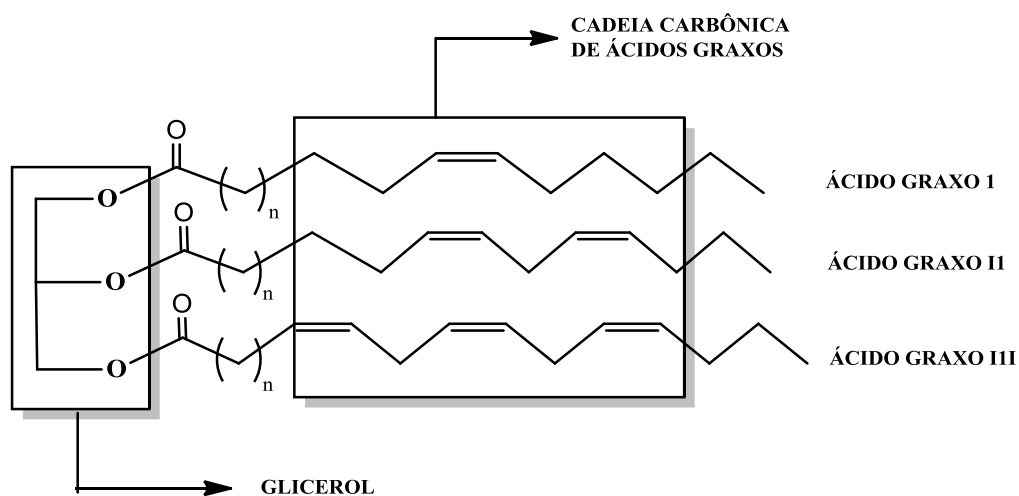
Biolubrificante é uma classe de lubrificantes sintéticos que, diferente dos tradicionais lubrificantes minerais, são biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente. Sua produção representa um importante avanço na área de produtos ecológicos, principalmente em locais onde sua aplicação apresenta um maior risco de

contaminação ambiental, como exemplo: atividades agrícolas, marinhas e maquinários da indústria alimentícia (CONAMA, 2005).

A demanda por lubrificantes biodegradáveis é devida a uma conscientização crescente do impacto das tecnologias sobre o meio ambiente. Esta conscientização está ocorrendo tanto como um resultado de uma combinação de regulações locais e nacionais, como também da influência dos consumidores. Países europeus, especificamente: Alemanha, Áustria e os países da Escandinávia têm conduzido grandes esforços nesta área. Na Alemanha, em particular, além da produção marcante de biolubrificantes, o país lidera o ranking europeu no reaproveitamento de lubrificantes usados, cerca de 53% são reciclados ou utilizados como fonte de energia térmica (SILVA *et al.*, 2013). No Brasil, segundo BNDS, a rota de produção dos lubrificantes renováveis é incipiente e requer maiores investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

A tecnologia inicial para biolubrificantes foi baseada em óleos vegetais submetidos a mínimos tratamentos químicos, aos quais foram adicionados aditivos para aumento de desempenho. Atualmente os biolubrificantes são frequentemente, mas não necessariamente, baseados em derivados de óleos vegetais. Eles podem ser também hidrocarbonetos sintéticos ou poli-alfa-olefinos (PAOs). Ambos os tipos de matérias-primas apresentam estruturas moleculares pré-determinadas, concebidas especificamente para a lubrificação de alto desempenho, exibindo propriedades físico-químicas superiores aos lubrificantes minerais, atuais líderes do mercado consumidor. A principal diferença estrutural entre os ésteres e os PAOs reside na maior polaridade das múltiplas ligações dos ésteres (COOR) e consequente maior interação intermolecular.

Óleos vegetais são compostos de triglicerídeos, ésteres de ácidos graxos com diferentes graus de insaturação, tipos de cadeia e ligantes (Figura 5). Dependendo da composição e distribuição da matriz graxa, diferentes comportamentos físico-químicos podem ser esperados para os seus derivados biolubrificantes (Tabela 10).

Figura 5 – Molécula de triglicerídeo resultante da combinação de ácidos graxos diferentes

Fonte: Adaptado (ANGELONI, 2011)

Tabela 10 – Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação dos Principais Ácidos Graxos Presente nos Óleos Vegetais.

Nome usual	Nomenclatura IUPAC	Ponto de Fusão (°C)
ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS		
Butírico (C4:0)	Butanóico	- 4,2
Capróico (C6:0)	Hexanóico	- 3,4
Caprílico (C8:0)	Octanóico	16,7
Cáprico (C10:0)	Decanóico	31,6
Láurico (C12:0)	Dodecanóico	44,2
Mirístico (C14:0)	Tetradodecanóico	54,4
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	62,9
Estearico (C18:0)	Octadecanóico	69,6
Araquídico (C20:0)	Eicosanóico	75,4
Behenico (C22:0)	Docosanóico	80,0
Lignocérico (C24:0)	Tetradocosanóico	84,2
ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS		
Oléico (C18:1)	cis-9 – Octadecenóico	16,0 – 17,0
Linoléico (C18:2)	cis-9, cis-12 – Octadecadienóico	-5,0
Linolênico (C18:3)	cis-9, cis-12, cis-15 – Octadecatrienóico	-11,0
Erúico (C22:1)	cis-13 – Docosenóico	33,8

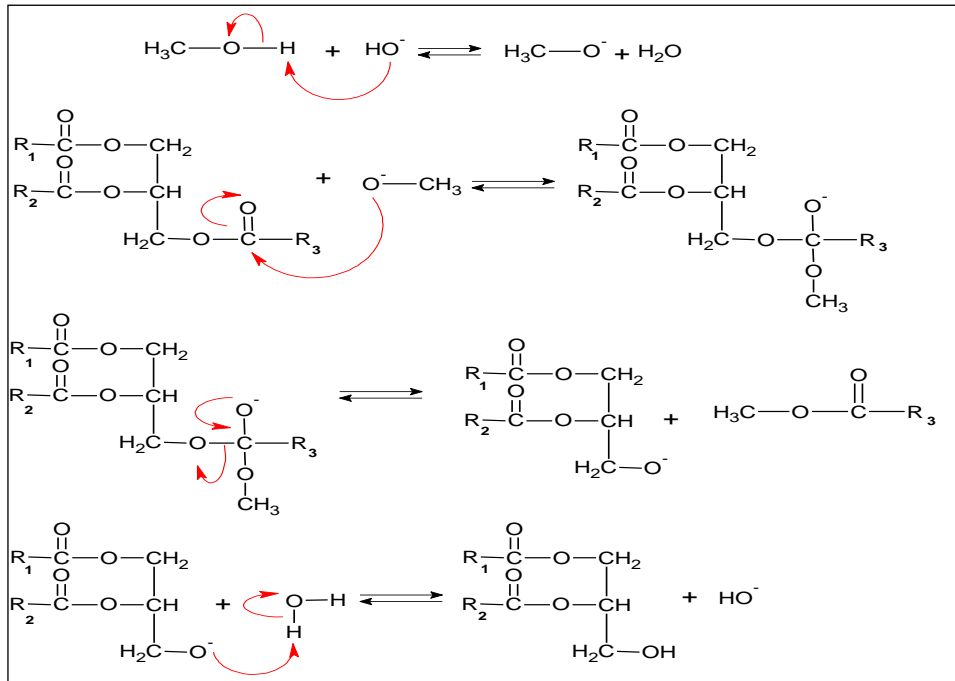
Fonte: Adaptado de (MELO *et al.*, 2008)

Do ponto de vista ecológico, a importância dos biolubrificantes é evidente, sobretudo em áreas de lubrificação com perda total, onde é impossível controlar o vazamento do lubrificante para o meio ambiente. O uso extensivo de óleos vegetais como bases lubrificantes é ainda restrito, devido seu desempenho ineficiente em baixas temperaturas, baixas estabilidades hidrolítica e termo-oxidativa (SALIMON *et al.*, 2012), além de elevado custo de mercado - são cerca de 1,5 a 5 vezes mais caros que os lubrificantes derivados do petróleo. Apesar do custo superior dos lubrificantes sintéticos a base de óleos vegetais, comparado aos sintéticos de base mineral, vantagens ambientais em curto, médio e longo prazo podem balancear esta diferença.

3.7 Química da Obtenção dos Biolubrificantes

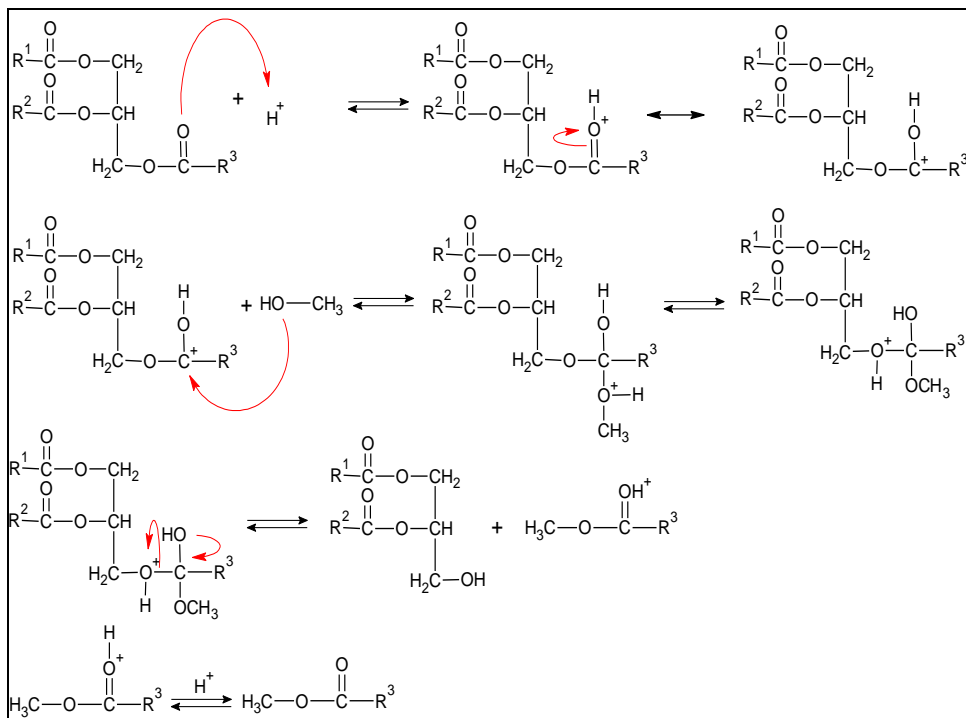
3.7.1 Reação de Transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas reversíveis, na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. O método consiste em reagir um lipídeo (triglicerídeos), com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em excesso, na presença de um catalisador (base ou ácido), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, conforme ilustra as Figuras 6 e 7. Vários fatores podem influenciar na reação, os mais importantes são: presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura reacional (RAMEZANI; ROWSHANZAMIR *et al.*, 2010; KEERA *et al.* 2011).

Figura 6 – Esquema geral da reação de transestrificação do triglicerídeo em meio básico

* Sendo, R1, R2 e R3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R' cadeia do álcool (metanol ou etanol, no geral).

Fonte: Autora.

Figura 7 – Esquema geral da reação de transestrificação do triglicerídeo em meio Ácido

* Sendo, R1, R2 e R3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R' cadeia do álcool (metanol ou etanol, no geral).

Fonte: Autora.

A catálise homogênea básica é o processo mais comumente empregado a nível industrial devido sua rapidez, elevado rendimento e seletividade, além da disponibilidade e baixo custo de seus catalisadores (KOH, NOH e carbonatos). Dentre as desvantagens dessa rota sintética pode destacar: a geração de efluentes (águas de lavagem), que necessitam de tratamento prévio antes de serem despejados no meio ambiente, e a ocorrência de reações paralelas de saponificação devido à presença de ácidos graxos livres, responsáveis pelo aumento na viscosidade do meio e elevação dos custos de separação dos produtos. Se a quantidade normal de ácidos graxos livres for maior que 2% em massa, alguns autores recomendam um tratamento antecipado via esterificação com álcool e ácido sulfúrico (KEERA, *et al.*, 2011). Iassariyakul e Dalai (2014) garantem que a quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima não deve exceder a 0,5% em massa.

A catálise homogênea ácida proporciona um elevado rendimento em ésteres, contudo a reação é muito lenta e/ou necessita de temperaturas mais elevadas quando comparada a catálise básica. O uso dos catalisadores ácidos agressivos (H_2SO_4 , HCl, BF_3 - mais utilizados industrialmente), podem apresentar problemas relacionados à corrosão de equipamentos.

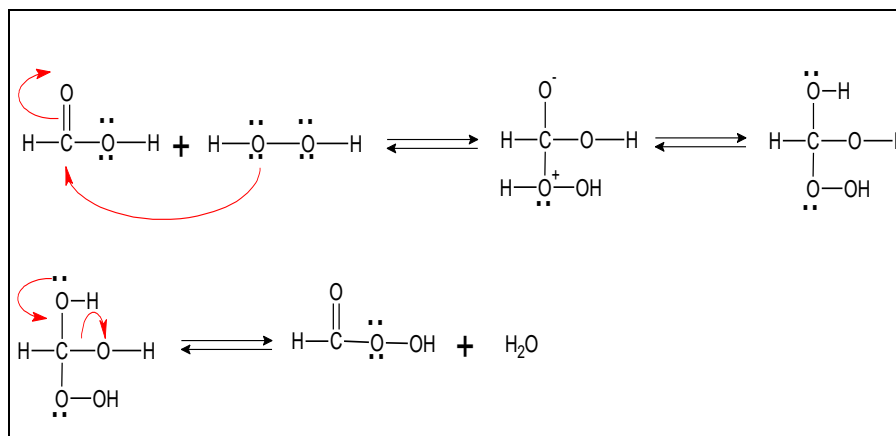
3.7.2 Reação de Epoxidação

As insaturações dos ácidos graxos podem ser utilizadas para introduzir grupos funcionais como anéis epóxidos. Triglicerídeos ou ácidos graxos epoxidados possuem uma ampla faixa de aplicações industrial como: estabilizantes e plastificantes do PVC, diluentes de tintas, intermediários na produção de poliuretanos e polióis, além de componentes de lubrificantes e adesivos (DE TORRES *et al.*, 2012). As principais tecnologias utilizadas para a epoxidação de substratos olefínicos são: epoxidação com ácidos percarboxílicos, epoxidação com metais de transição e epoxidação com oxigênio molecular.

A epoxidação com ácidos percarboxílicos (também chamada de Prileschajew) é a reação mais utilizada em escala industrial, devido o baixo custo dos reagentes e a facilidade reacional. A reação é acelerada pelo aumento da densidade eletrônica na ligação C=C e por grupos retiradores de elétrons nos perácidos. Na epoxidação, o agente oxidante é um perácido, formado *in situ*, a partir da reação de um ácido carboxílico com peróxido de hidrogênio. Ao longo da reação há a formação de um intermediário tetraédrico e a eliminação de uma molécula de água (Figura 8). O perácido gerado, posteriormente reage com os carbonos insaturados,

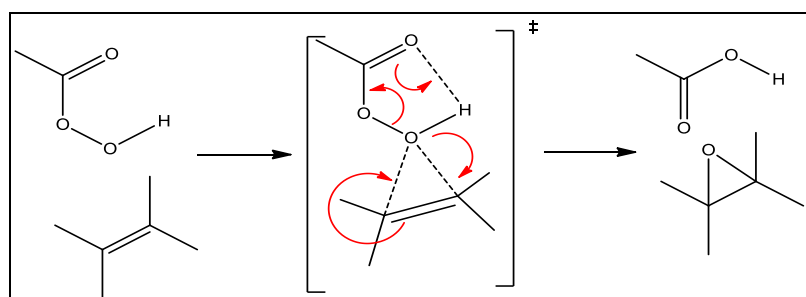
formando os respectivos epóxidos (Figura 9). Os ácidos carboxílicos mais utilizados neste processo são os ácidos acético e fórmico.

Figura 8 – Mecanismo de formação de perácido utilizando o ácido fórmico.



Fonte: Autora.

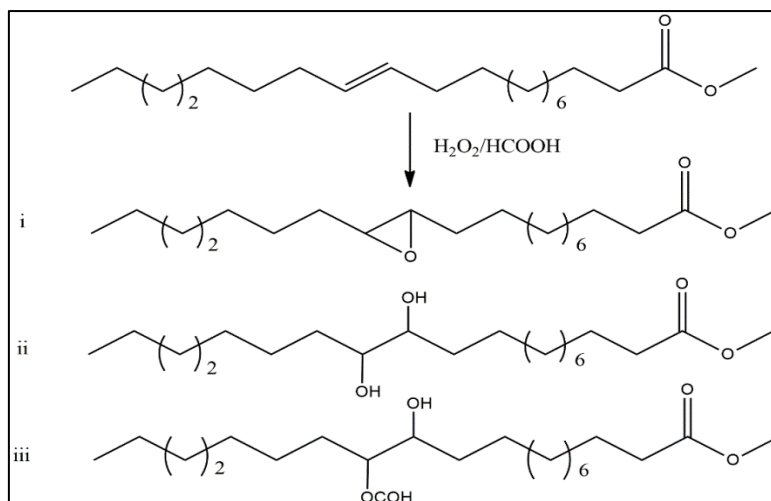
Figura 9 – Mecanismo de formação de epóxido via reação de Prileschajew



Fonte: Autora.

Os epóxidos formados são instáveis, dependendo das condições reacionais podem gerar dióis e/ou ésteres derivados da reação de abertura do anel oxirano (Figura 10). A formação de tais produtos indesejados pode ser minimizada, ou evitada, através da utilização de solventes orgânicos apróticos. Estes promovem seletividade da reação protegendo o anel oxirano (CAMPANELLA; BALTANÁS, 2006). O uso de solvente, contudo, retarda o tempo da reação, que pode levar até 20 horas, e acrescenta mais uma etapa ao processo com sua retirada através da destilação.

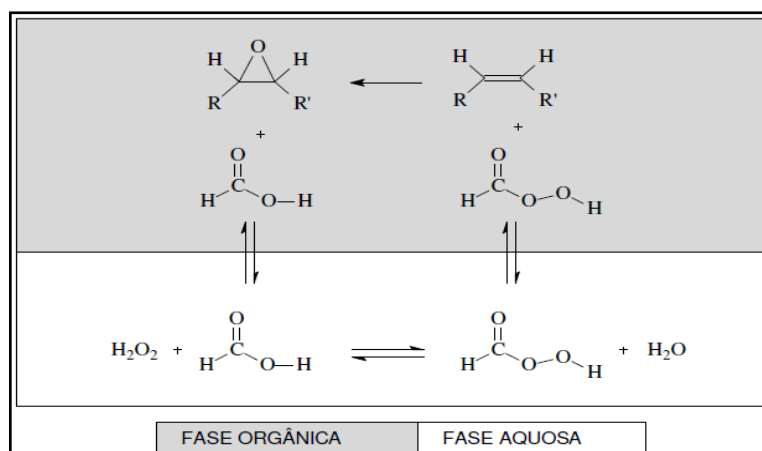
Figura 10 – Reação de Epoxidação do metil oleato com obtenção do produto majoritário epóxido (i) e produtos secundários indesejáveis (ii e iii)



Fonte: Adaptado, (Sharma *et al.*, 2008)

Conforme Gan *et al.* (1992), as reações de clivagem e formação dos anéis oxiranos são competitivas, possuindo energias de ativação semelhantes. Os autores observam epoxidação, com quase completa reação e insignificante abertura do anel com benzeno. Segundo Campanella (2006), a presença de um solvente orgânico no meio reacional é responsável pela introdução de um efeito de solvatação, que dificulta o encontro do ácido regenerado com o grupo epóxi através da formação de duas fases. O ácido tem a tendência de permanecer na fase aquosa enquanto que o produto epoxidado fica na fase orgânica (Figura 11).

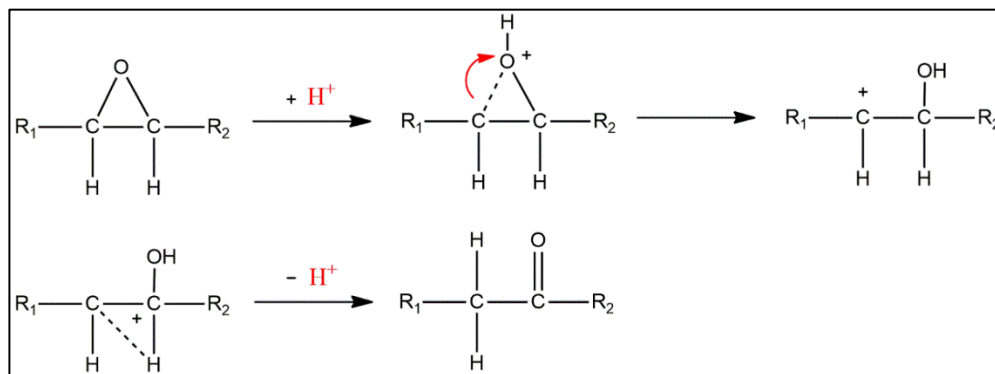
Figura 11 – Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de perácido fórmico na fase aquosa.



Fonte: Adaptado (Campanella e Baltanás 2006)

A presença do solvente orgânico apolar nas reações de epoxidação em meio ácido, principalmente naquelas que envolvem aquecimento, pode evitar também a formação de cetonas, obtidas por rearranjo do grupo epóxi (Figura 12). Segundo Rios *et al.* (2012), na presença de solvente apolares ou fracamente polares a formação de cetonas é reduzida, por consequente efeito de diluição.

Figura 12 – Mecanismo do rearranjo de epóxido para formação de cetona



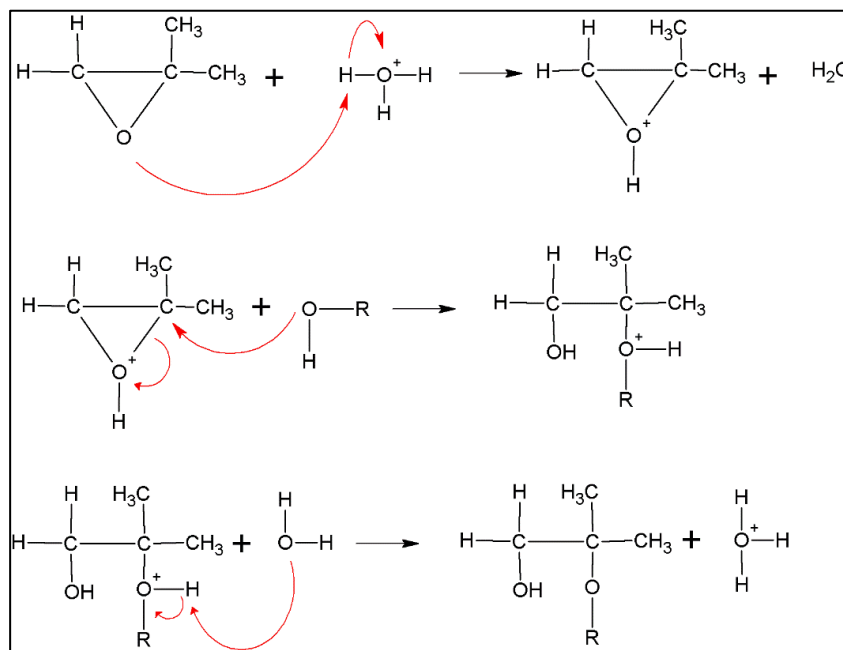
Fonte: Adaptado (Rios *et al.*, 2012)

Na reação paralela de abertura do epóxido para formação de cetona, o primeiro passo é a protonação do oxigênio oxirano para produção de um carbocátion secundário. No segundo passo há a migração de hidreto com consequente formação da cetona.

3.7.3 Reações de Abertura do Anel Epóxido

A abertura do anel oxirano de óleos vegetais epoxidados ocorre através da clivagem de uma das ligações carbono-oxigênio. Ela pode ser iniciada por qualquer eletrófilo, nucleófilo, ácido ou base e resultar em ramificações na cadeia dos epóxidos abertos. Os grupos de ramificação irão interferir nas propriedades de cristalização a baixas temperaturas e fornecendo maior fluidez aos óleos vegetais (SALIMON *et al.*, 2011). A reação de abertura catalisada por ácido é um procedimento útil para a preparação de hidroxí ésteres (VON, 2002) com excelentes propriedades lubrificantes. A reação promove a protonação do carbono do grupo epóxido e habita a adição de variados nucleófilos a cadeia hidrocarboneta (Figura 13). O rendimento do processo de abertura do anel oxirano dos ácidos graxos epoxidados, no entanto, depende fortemente da natureza e estrutura do nucleófilo que será adicionado.

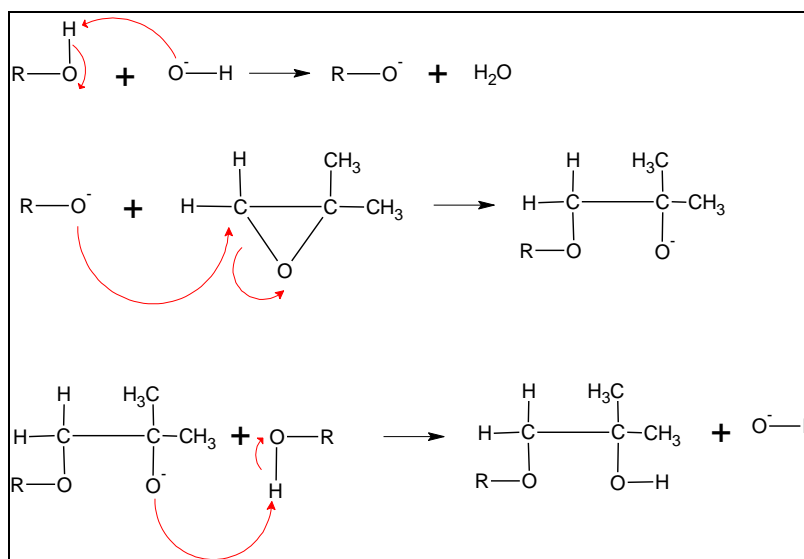
Figura 13 – Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido de um epóxido assimétrico.



Fonte: Autora.

Na reação em meio alcalino, a abertura do anel oxirano ocorre como consequência do ataque nucleofílico ao carbono menos “impedido estericamente” (carbono mais hidrogenado), como mostrado na Figura 14.

Figura 13 – Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio básico de um epóxido assimétrico.



Fonte: Autora.

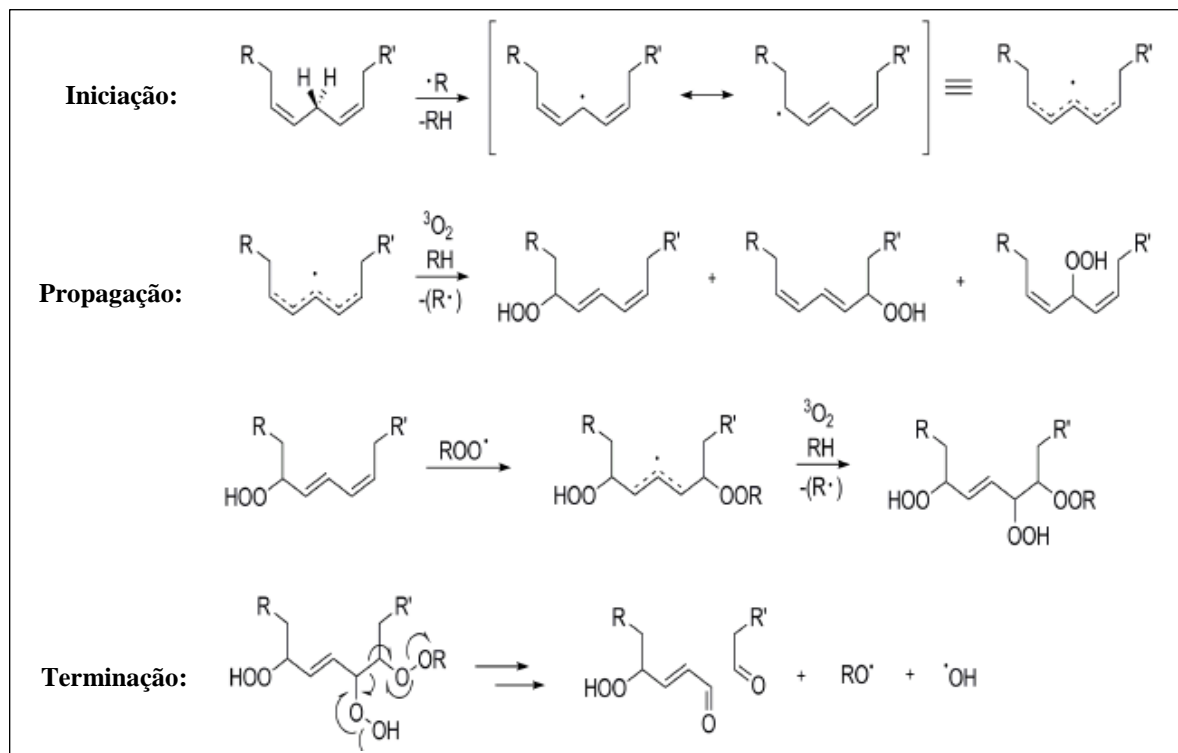
3.8 Estabilidade Térmica e Oxidativa

O conhecimento das propriedades térmicas e oxidativas dos lubrificantes são de fundamental importância para prever a vida útil desses fluidos em alta temperatura e outras aplicações extremas. Atualmente, uma série de técnicas analíticas pode ser empregada na avaliação de tais propriedades. A análise termogravimétrica (TGA) vem adquirindo importância crescente na determinação de tais parâmetros, em função da necessidade de pouca quantidade de amostra, sensibilidade e tempo relativamente curto de ensaio. Outros métodos também muito empregados, contudo requerem elevadas quantidades de amostras, são: a bomba rotatória (RPVOT), teste de oxidação turbine oil, estimativa de peróxidos, método do oxigênio ativo, Petro-Oxy e método Rancimat.

Biolubrificantes derivados de óleos vegetais são mais suscetíveis a sofrerem oxidação em comparação aos lubrificantes derivados de óleos minerais. No geral, a menor estabilidade térmica e oxidativa são decorrentes do elevado grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes e a facilidade de reação dos hidrogênios alílicos adjacentes a múltiplas duplas ligações carbono-carbono nestas estruturas. O uso de aditivos antioxidantes, em conjunto de modificações químicas adequadas nos pontos de insaturação dos óleos básicos vegetais, pode facilitar a superação de tais deficiências (ERHAN *et al.*, 2006).

A oxidação de óleos vegetais ocorre em dois estágios principais (Figura 15). O primeiro estágio envolve a formação de radicais livres a partir da remoção de hidrogênios alílicos a insaturações, e a reação destes com o oxigênio atmosférico para formação de hidroperóxidos, enquanto que no segundo estágio, após crescimento suficiente da concentração de hidroperóxido, há a decomposição para formar álcoois, aldeídos e cetonas, produtos voláteis de decomposição (FOX; STACHOWIAK, 2007) (Figura 15).

Figura 14 – Mecanismo de oxidação de óleos vegetais.



Fonte: Adaptado de Dantas (2006)

Os antioxidantes evitam ou reduzem a formação dos radicais livres iniciadores do processo de oxidação, promovendo reações de terminação. Outro mecanismo de atuação dos antioxidantes é através da formação de uma película sobre a superfície metálica, evitando assim o contato da mesma com o óleo. Dentre os vários tipos de antioxidantes naturais ou sintéticos de uso industrial, o BHT (2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) destaca-se pela efetividade reconhecida no controle oxidativo de diversos óleos vegetais de grau industrial ou alimentício (BORSATO *et al.*, 2014). Sua principal ação está na remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de um átomo de hidrogênio a esta molécula, interrompendo a reação em cadeia (FILHO, 2010).

Devido a maioria dos métodos para avaliação da estabilidade oxidativa utilizados pela indústria de lubrificantes ser baseado em óleos derivados do petróleo (óleos minerais), não adequados para avaliação de óleos vegetais, pesquisadores que trabalham com biolubrificantes têm utilizado padrões criados pela “American Oil Chemists’ Society” (AOCS), além de versões modificadas de padrões criados pela “American Society for Testing and Materials” (ASTM) (WANG *et al.*, 2014; BART *et al.*, 2013, ERHAN *et al.*, 2006). Neste trabalho o método rancimat, muito empregado no controle oxidativo de biocombustíveis, em conjunto da técnica

TGA foram utilizados para avaliação das propriedades oxidativa e térmicas dos biolubrificantes.

O método rancimat consiste na determinação da estabilidade oxidativa da amostra por condutivimetria. A análise baseia-se no registro das variações da condutividade da água destilada, na qual se faz a coleta dos ácidos de baixo peso molecular (ex.: ácido fórmico). Estes compostos são obtidos normalmente após iniciação forçada da oxidação dos óleos submetidos a uma temperatura de 110 – 130 °C e com corrente de ar ou de oxigênio. Dentre os inconvenientes da técnica pode-se citar: os produtos de decomposição que se formam nas condições térmicas do ensaio ($T > 100$ °C) não são da mesma natureza que os obtidos nas condições normais de armazenamento, uma vez que recorre a uma oxigenação intensiva a altas temperaturas e a dificuldade de limpeza das vidrarias componentes do equipamento, tem sido relatada como fator crítico para reprodutibilidade dos resultados (ANTONIASSI, 2001).

Já na avaliação da estabilidade termo-oxidativa por TGA, a amostra pesada em uma termobalança de elevada sensibilidade é sujeita a diferentes programações de temperatura e condições atmosféricas (oxidante – O_2 ou inerte – N_2). O resultado é apresentado sob a forma de um gráfico (termograma), cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdida ou ganho. A partir do termograma é possível extrair informações sobre temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}), cinética do processo de decomposição, pureza da amostra entre outros (REDA, 2011). A vantagem da utilização da técnica de TGA encontra-se na baixa quantidade de amostra requerida para realização do ensaio e relativa rapidez na geração de inúmeros resultados (CONI; CATONE, 2004).

3.9 Ensaio Físico-químicos

3.9.1 Índice de Acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (LUTZ, 2004).

Este método é empregado para determinação do índice de acidez de óleos e gorduras vegetais. O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra de óleo ou gordura (mg KOH/g), sendo essa acidez reflexo da presença de ácidos graxos livres na amostra. O índice de acidez também pode ser fornecido em termos de % de ácidos oléicos (massa molecular = 282 g/mol). A reação ocorrida durante a determinação é uma neutralização simples. Os ácidos graxos livres reagem com a base titulante, hidróxido de sódio ou de potássio, formando sais e água, conforme Figura 16 (MORETTO; FETT, 1989).

Figura 15 – Reação envolvida na titulação de ácidos graxos com solução alcalina de hidróxido de sódio.

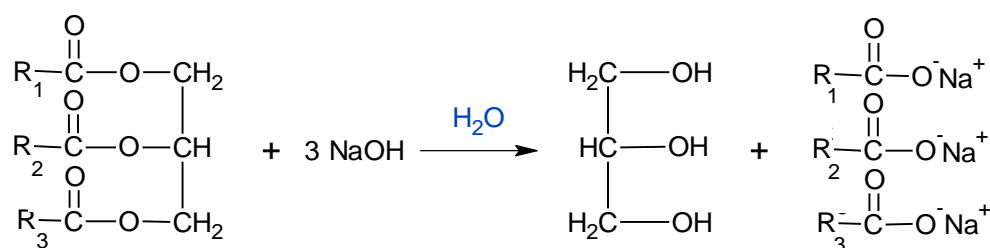


Fonte: Autora

3.9.2 Índice de Saponificação

Quando um óleo ou gordura é aquecido na presença de solução aquosa alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, que são os sabões, caracterizando a reação de saponificação.

Figura 16 – Reação paralela de saponificação de uma molécula de triglicerídeo.



Fonte: Autora

O índice de saponificação nos indica a quantidade de base a ser utilizada para saponificar completamente o óleo, sendo definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura (MORETTO; FETT, 1989).

3.9.3 Índice de Iodo pelo Método de Wijs

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. Quando o índice de iodo for determinado em material contendo sistemas de duplas ligações conjugadas, o resultado não é uma medida do total de insaturação, mas um valor empírico indicativo da sua quantidade na molécula (LUTZ, 2004).

3.9.4 Índice de Refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Quando a luz muda de meio de propagação sofre geralmente uma mudança na direção de propagação, denominando-se esse fenômeno de refração. Os óleos e gorduras possuem diferentes poderes de refringência de acordo com sua natureza. Podem desviar com maior ou menor intensidade os raios luminosos. Dessa forma o índice de refração é utilizado para determinar o grau de pureza de substâncias, sendo um método simples e rápido (LUTZ, 2004).

3.9.5 Índice de Peróxido

Índice de peróxido é definido como a medida da quantidade de substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxidos por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Essas substâncias são consideradas como peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gordura (MORETTO; FETT, 1989).

3.9.6 Estabilidade Oxidativa

Os óleos e gorduras, assim com seus derivados, também estão sujeitos à oxidação, tais fatores, como: longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e insaturações podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade dos derivados biolubrificantes e biocombustível (KNOTHE, 2005). As diferentes proporções de

ácidos graxos saturados e insaturados influenciam diretamente os resultados de estabilidade oxidativa. Os ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem os processos de degradação oxidativa. (EYCHENNE *et al.*, 1998).

A Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do 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. Este ensaio foi utilizado como referência para os ensaios dos óleos, intermediários e biolubrificantes.

3.9.7 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Essa propriedade físico-química nos óleos aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e com grau de saturação dos ácidos graxos, além de ter importância fundamental no processo de lubrificação (CARRETEIRO, 2006). Definida como cociente da viscosidade dinâmica pela densidade a uma temperatura fixa, um valor muito elevado de viscosidade pode dificultar o bombeamento de lubrificante ao motor e ocasionar riscos a seu funcionamento. Assim como um valor muito baixo pode não lubrificar e ocasionar danos prematuros das peças. No caso dos biocombustíveis, um alto valor de viscosidade pode levar a queima incompleta do combustível no motor, devido a diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas (KNOTHE, 2005).

Para que um óleo possa atender aos requisitos de mais de um grau de viscosidade, ele precisa ter uma grande resistência à variação de temperatura. Um óleo monograu perde muito sua viscosidade (afina) com o aumento da temperatura, e também aumenta muito a viscosidade (engrossa) com a diminuição da temperatura. Um óleo multiviscoso varia muito menos sua viscosidade com a temperatura, proporcionando maior estabilidade do filme lubrificante.

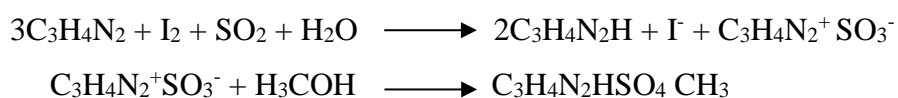
3.9.8 Massa Específica

Propriedade física intensiva da matéria que expressa a relação entre duas grandezas de natureza extensiva: massa por unidade de volume. A massa específica depende da composição relativa dos ésteres graxos e também da presença de impurezas na amostra. No geral quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será sua massa específica. No entanto, esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre mesmas (KNOTHE *et al.*, 2006).

3.9.9 Teor de Umidade

A água promove a hidrólise dos óleos, gorduras e seus derivados resultando em ácidos graxos livres. Também, está associada à proliferação de micro-organismo, diminuição do calor de combustão, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos e corrosão das peças metálicas do motor, logo é um parâmetro que deve ser controlado periodicamente (ATADASHI *et al.*, 2013).

Dentre as técnicas desenvolvidas para a quantificação do conteúdo de água, destaca-se a metodologia eletroanalítica de titulação coulométrica método de Karl Fischer, pela sua elevada sensibilidade, rapidez na obtenção de resultados e volume de amostras analisadas. A determinação de umidade por Karl Fischer é baseada na reação quantitativa do conteúdo de água presente nas amostras com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adiciona os íons hidrogênicos formada (Lutz, 2004):



Com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Embora o método não seja universalmente aplicável, as limitações de dosagem diretas podem ser contornadas pelo tratamento preliminar adequado da amostra. O método consiste numa medição indireta da corrente utilizada para produzir I_2 no cátodo. Na presença de água, o dióxido de enxofre é oxidado pelo iodo que reage estequiometricamente com a água podendo medir sua quantidade em solução. Quando não houver mais água na amostra, o iodo livre

produzido agirá como um despolarizador, causando o aumento na corrente e a determinação ponto final. A confiabilidade do método está na eficiência da corrente elétrica.

A especificação da ANP estabelece que o teor de água no biodiesel seja de no máximo 500 ppm e que seja utilizada a norma da ASTM D 6304 na qual utiliza a metodologia do Karl Fischer Coulométrico, esta metodologia foi ampliada para os intermediários do óleo e os biolubrificantes.

3.9.10 Determinação de cor (ASTM)

Esta análise é para comparar a coloração dos diferentes combustíveis sintetizado seguindo um padrão ASTM, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que quanto mais escuro, maior será o valor da amostra. Esta análise serve para saber se o mesmo não oxidou no processo, na purificação ou na armazenagem, pois quando oxidada a amostra apresenta-se mais escura (Fernandes, 2011).

3.9.11 Ponto de Fluidez

Fluidez é a menor temperatura, expressa em múltiplos de 3 °C, na qual a amostra ainda flui, quando resfriada e sob condições determinadas de ensaio. No inverno, onde as temperaturas podem chegar a valores negativos, os lubrificantes precisam permanecer fluidos, ou seja, não podem congelar e parar de fluir nos canais e superfícies dos equipamentos, mantendo assim a lubrificação adequada. A partir da determinação do valor de fluidez são estabelecidas condições de manuseio e estocagem, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as formas de uso do produto.

Biolubrificantes derivado de óleos vegetais não modificados quimicamente tendem a apresentar baixas propriedades de fluidez a frio, limitando o seu uso em temperaturas abaixo de zero. Á baixas temperaturas, óleos vegetais têm uma tendência a formar estruturas macro cristalinas, através do empilhamento uniforme das longas cadeias de ácidos graxos dos triglicerídeos. Tais macro-cristais restringem o fluxo fácil do sistema, devido à perda de energia cinética das moléculas individuais durante o auto-empilhamento. A ramificação das cadeias de ácidos graxos pode perturbar este processo de empilhamento e resultar em propriedades de fluidez á baixa temperatura, aperfeiçoadas (CASTRO *et al.*, 2005). Esta abordagem é utilizada

aqui para melhorar o comportamento de fluxo de baixa temperatura dos biolubrificantes obtidos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia experimental empregada na caracterização físico-química dos biolubrificantes e de seus intermediários reacionais foi realizada conforme manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada), livro Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Luz e as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials), EN (European Standards), AOCS (American Oil Chemists Society) e da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

4.1 Reagentes

Os reagentes empregados na síntese e caracterização dos produtos foram todos de grau analítico, a grande maioria da marca VETEC, utilizados como recebido. Ácido acético glacial (Vetec); Clorofórmio (Vetec); Tiosulfato de sódio (Vetec, anidro); Solução de Wijs (Vetec); Iodeto de Potássio (Vetec); Metanol (Vetec anidro, $\geq 99,8\%$); hidróxido de potássio (Vetec, 85%); peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%); ácido fórmico (Vetec, 85%); Tolueno (Vetec); bicarbonato de sódio (Vetec); sulfato de sódio (Dinâmica, anidro); ácido p-toluenosulfônico (Sigma-Aldrich, $\geq 98,5\%$) n-hexanol (Sigma-Aldrich); 3-methyl- 1-butanol (Vetec); 2-ethylhexanol (Sigma-Aldrich).

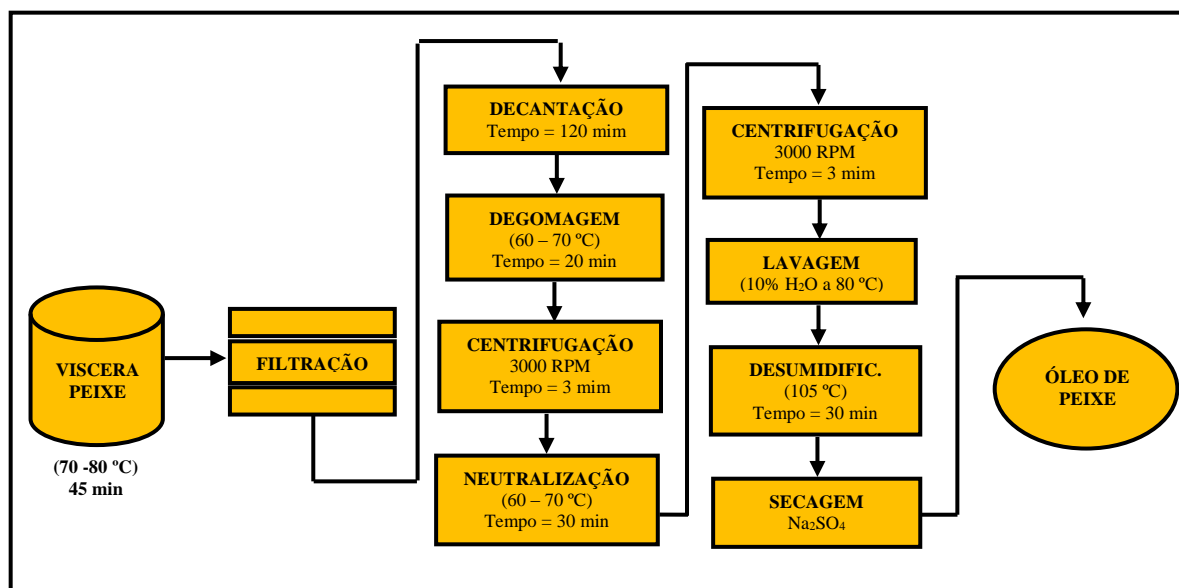
4.2 Matérias-Primas

O óleo de mamona foi adquirido da Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA – (OLVEQ), enquanto que o óleo de peixe foi obtido através do processo de cocção das vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) coletadas em peixarias da cidade de Fortaleza.

4.3 Extração e purificação do óleo das vísceras de peixe

A extração e purificação do conteúdo oleoso das vísceras de peixe foram realizadas conforme adaptação de Saphivel *et al.* 2003. No geral os procedimentos adotados seguiram as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 18, abaixo.

Figura 18 – Fluxograma da extração e purificação do óleo de peixe.



1000 g de vísceras, incluindo fígado e trato digestivo (intestinos e estômago) sem vesícula biliar, foram pesadas em um béquer de capacidade adequada, acoplado a um agitador mecânico de 900 rpm e aquecidas a temperaturas de 70 °C – 80 °C, por tempo de 45 minutos. A torta obtida foi filtrada em um conjunto de peneiras de porosidade variável para remoção do particulado sólido remanescente, e decantada por 120 minutos para remoção da borra. O sobrenadante (óleo bruto) foi aquecido a temperatura de 60 – 70 °C e degomado com 25 mL de água também aquecida a 70 °C. Após centrifugação e observação do índice de acidez, o óleo foi neutralizado para redução do conteúdo de ácidos graxos livres. Utilizou-se NaOH dissolvido em 10% de glicerina aquecida para neutralização. O óleo neutro foi então centrifugado para remoção da glicerina, lavado para remoção do excesso de álcali, desumidificado, seco e armazenado para caracterização.

4.4 Síntese dos Biolubrificantes

Os biolubrificantes derivados do óleo da mamona e óleo da Tilápia foram sintetizados a partir de três etapas reacionais. As modificações químicas realizadas foram acompanhadas por RMN (^1H e ^{13}C) e FTIR.

4.4.1 Reação de Transesterificação dos Óleos de Mamona e das Vísceras de Peixe

Ésteres metílicos dos óleos de mamona e víscera de peixe foram obtidos a partir da reação dos triglicerídeos com metanol na presença do catalisador básico (KOH). Na reação, 200 g do óleo foram pesadas em balão de fundo chato de 500 mL, acrescidos da mistura catalítica (metanol e KOH) e deixado sob agitação constante por tempo de 60 minutos. A mistura catalítica foi previamente preparada em balão de fundo chato a parte (250ml), onde empregou-se 0,7% de KOH com relação a massa de óleo, acrescido de 20% de metanol - correspondente a razão estequiométrica 1:6 (óleo/álcool), deixado sob agitação constante até completa dissociação do catalisador no álcool. Para o óleo de mamona, a reação de transesterificação foi realizada duas vezes à temperatura ambiente por tempos de 1 hora e tempo de 50 minutos, respectivamente. Para o óleo das vísceras de peixe, a reação foi realizada em uma única etapa, sob aquecimento constante de 60 °C por 1 hora. Ao final da reação o produto foi transferido para um funil de decantação, separado da glicerina e lavado três vezes com água aquecida a 80 °C para remoção do catalisador. Subsequentemente foi desumidificado a 110 °C, sob agitação constante por 30 minutos, filtrado sob camada de sulfato de sódio anidro para eliminação de água residual e caracterizado de acordo com os procedimentos descritos na Tabela 11.

4.4.2 Reação de Epoxidação dos Ésteres Metílicos

Os ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação dos óleos foram epoxidados com perácido fórmico, gerado *in situ*. As reações foram realizadas à temperatura ambiente, na presença do solvente orgânico tolueno, para reduzir os processos de abertura do anel oxirano. As condições reacionais empregadas foram: razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações de (4:1:1), respectivamente. Em um balão de fundo chato (500 mL), 60 g de éster foram pesadas e adicionadas de 100 mL de tolueno. Em seguida, com auxílio de um funil de adição, a mistura reacional foi lentamente acrescida do peróxido de hidrogênio, por tempo de 1,5 hora. Após completa adição, a reação foi deixada sobre agitação vigorosa, por tempo de 18 horas.

Ao término deste tempo realizou-se a separação das fases em um funil de decantação. A fase orgânica (fase superior) foi lavada com solução de bicarbonato de sódio (10% em massa), até completa neutralização. O produto foi então filtrado sobre generosa camada de sulfato de sódio anidro e rota-evaporado para remoção do solvente. Os ésteres

metílicos epoxidados ao final destes processos tiveram suas características físico-químicas determinadas segundo Tabela 11. A partir dos espectros de RMN de ^1H foram propostas as estruturas de seus componentes e realizado cálculos de conversão, rendimento e seletividade dos epóxidos.

4.4.3 Reação de abertura de anel epóxido e obtenção dos Biolubrificantes

A reação de abertura do anel oxirano foi realizada conforme Salih *et al.*, 2012. Em um balão de fundo redondo tetra-tubulado de capacidade de 250 mL (entrada central utilizada para conexão de condensador e entradas laterais utilizadas para conexão de termômetro, funil e ar). 20 g de ésteres metílicos epoxidados foram adicionados de 40 mL de tolueno e 5% (m/m) do catalisador ácido p-toluenosulfônico. A mistura foi aquecida até temperatura de 80 °C e adicionada, por tempo de 1,5 hora, de uma quantidade calculada de álcool (3 moles de álcool para cada mol de epóxido). Após completa adição, a mistura foi gradativamente aquecida á temperatura de 95 °C, sobre atmosfera inerte de nitrogênio, por tempo de 3 horas. O produto reacional foi esfriado a temperatura ambiente, lavado com solução de bicarbonato de sódio 10% até completa neutralização e filtrado sobre camada de sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido com o auxílio de um destilador de Kugelrohr, operado por tempo mínimo de 2 horas e temperatura de destilação variável de acordo com o ponto de ebulição de cada álcool. Os ésteres lubrificantes obtidos foram armazenados e posteriormente encaminhados para avaliação físico-química e estrutural, conforme descrito na Tabela 11.

4.5 Ensaio Físico-químicos

Os ensaios físico-químicos realizados neste trabalho encontram-se elencados na Tabela 11, abaixo. Os equipamentos utilizados nos ensaios de refração, viscosidade, massa específica, conteúdo de água e fluidez são apresentados em seguida.

Tabela 11 – Ensaio físico-químicos realizados.

ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	NORMAS
1. Índice de Acidez	AOCS Ca 5a – 40
2. Índice de Saponificação	(AOCS Cd 3 – 25)
3. Índice de Iodo pelo Método de Wijs	EN 14111
4. Índice de Refração	(AOCS Cc 7 – 25)
5. Índice de Peróxido	(AOCS Cd 8 – 53)
6. Estabilidade Oxidativa (RANCIMAT)	EN 14112
7. Viscosidade Cinemática a 40 °C e 100 °C	NBR 10441
8. Índice de Viscosidade	ASTM D-2270
9. Massa Específica	ABNT NBR 14065
10. Conteúdo de Água por Karl Fisher	ASTM D6304-07
11. Ponto de Fluidez	ASTM D-97

Fonte: Autora

4.5.1 Índice de Refração

As análises do índice de refração dos óleos e derivados reacionais foram realizadas conforme norma A.O.C.S. Cc 7 – 25, em refratrômetro ABBE 98.490 da Kruss (Figura 20).

Figura 17 – Refratrômetro ABBE 98.490 da Kruss.

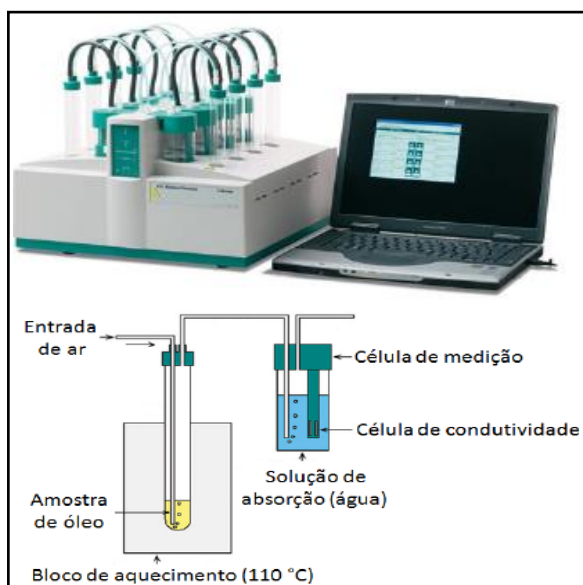


Fonte: Autora (LARBIO)

4.5.2 Estabilidade Oxidativa

Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. Para a realização deste procedimento utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da METROHM® (Figura 20).

Figura 18 – Biodiesel Rancimat da METROHM®.



Fonte: Autora (LARBIO)

4.5.3 Viscosidade Cinemática a 40 °C e a 100 °C

Esta análise foi realizada de acordo com a norma NBR 10441. Para a realização deste procedimento utilizou-se um viscodensímetro digital da marca ANTON PAAR, modelo DA3000 (Figura 21).

Figura 19 – Visco-densímetro da marca ANTON PAAR, modelo DA3000.



Fonte: Autora (NPL).

4.5.4 Índice de viscosidade

O índice de viscosidade (BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ *et al.*), realizado de acordo com ASTM D 2270, foi obtido a utilizando as seguintes equações, abaixo:

$$VI = 100 + \left[\frac{\text{antilog}N - 1}{0,00715} \right]$$

(Equação 1)

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y}$$

(Equação 2)

Onde:

- **U** e **Y** são os valores de viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C do óleo, respectivamente;

- **H** é o valor obtido a partir da tabela disponibilizada na norma ASTM D 2270;

Esta equação é utilizada quando **U** < **H**.

4.5.5 Massa Específica

A análise foi realizada de acordo com a norma da NBR 14065. ABNT NBR 14065 em um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500 (Figura 22).

Figura 20 – Densímetro digital marca ANTON PAAR® modelo DMA 4500.



Fonte: Autora (LARBIO).

4.5.6 Conteúdo de água por Karl Fischer

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da ASTM D6304-07. Para a realização deste procedimento utilizou-se o aparelho KF Coulometer modelo 831 da METROHM® (Figura 24).

Figura 21 – KF Coulometer modelo 831 da METROHM®.



Fonte: Autora (LARBIO).

4.5.7 Ponto de Fluidez

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da ASTM D-97, empregando-se o aparelho CPP5Gs – Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa da ISL (Figura 25).

Figura 22 – Aparelho CPP5Gs – Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa da ISL.



Fonte: Autora (NPL).

4.6. Análises Instrumentais

4.6.1 Caracterização dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM)

A identificação dos ésteres metílicos de mamona e peixe foi realizada em cromatógrafo gasoso da SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, equipado com injetor split e amostrador automático. Utilizou-se coluna capilar Rtx®-5MS (30 m; 0,25 mm DI; 0,25 μm DF) e gás de arraste de Hélio, com pressão de 100 Kpa. O programa de temperatura aplicado foi temperatura inicial do forno de 160 °C (5 min), rampa 1.5 °C/min até aos 220 °C durante 3 minutos, e 30 °C/min até 290 °C por 10 minutos. A temperatura do injetor e do detector foi mantida a 250 °C. A injeção foi de 1 μL efetuada em modo split; com uma razão de split de 1:10, e em modo de varredura contínua (modo SCAN) num intervalo m/z de 35 a 500 m/z.

4.6.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu - FTIR-8300, usando pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 4000 - 450 cm^{-1} .

4.6.3 Termogravimetria – TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas para investigação das etapas de decomposição e avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos biolubrificantes. Os ensaios foram realizados em um analisador térmico Metter Toledo – TGA/SDTA 851^e, em suporte de alumina. As condições empregadas foram: fluxo de ar de 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, intervalo de temperatura de 25 °C – 600 °C, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e atmosferas de N_2 e ar sintético.

4.6.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização e quantificação das amostras foram realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . A partir dos valores das integrais dos espectros de RMN de ^1H , foram realizados os seguintes cálculos:

- ✓ Conversão em ésteres metílicos da reação de transesterificação;

- ✓ Número de insaturações presentes nos ésteres metílicos;
- ✓ Número de insaturações residuais presentes nos epóxidos;
- ✓ Conversão em epóxido e seletividade da reação de epóxidação;
- ✓ Número de epóxidos resíduas após reação de abertura de anel oxirano.
- ✓ Conversão da abertura do anel oxirano;

Para as análises, cerca de 30 mg das amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e analisadas em espectrômetro Bruker, Modelos Avance DRX-500 e DPX-300, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC). Os experimentos foram realizados em tubo padrão de RMN de 5 mm, 32 varreduras foi aplicado para RMN de ^1H e 256 varreduras para o RMN de ^{13}C . Os espectros foram processados com auxílio do software *ID NMR Processor Academic Edition* e as simulações obtidas com o auxílio dos programas *ACD/HNMR Viwer 12.01 (Complete)* e *ChemDraw[®] Ultra 8.0*.

4.6.4.1 Cálculo da conversão em ésteres metílicos do óleo da mamona e óleo de peixe

Conforme Knothe (2006) e Angeloni (2011), a conversão em ésteres metílicos é encontrada a partir dos valores de integrais observados no espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos (Figuras 32 e 33). A conversão é calculada a partir da Equação 3 que relaciona as integrais dos picos dos ésteres metílicos (DE TORRES *et al.*, 2012) em $\delta = 3,6$ ppm (Pico I – Figuras 32 e 33) em metilenos adjacentes a carbonila ($I_{\alpha\text{CH}_2}$) em $\delta = 2,3$ ppm (Pico C - Figuras 32 e 33).

$$C_{\text{EM}} (\%) = 100 * \frac{(I_{\text{EM}} * 2)}{(3 * I_{\alpha\text{CH}_2})}$$

(Equação 3)

4.6.4.2 Cálculo do número de insaturações presentes nos ésteres metílicos do óleo da mamona e óleo de peixe

A determinação do número de hidrogênio olefínicos ou número de insaturações foi realizado conforme Equação 4. Onde Ni é o número médio de ligações duplas presentes nos ésteres metílicos e “A” é a área dos sinais dos hidrogênios olefínicos (Pico A - Figuras 32 e 33).

$$Ni = \frac{A}{2}$$

(Equação 4)

4.6.4.3 Cálculo do número residual de insaturações presentes dos ésteres metílicos epoxidados

Para o cálculo do número de insaturações residuais dos ésteres metílicos epoxidados (MARTINS; SECCO *et al.*, 2015) utilizou-se a Equação 5. Onde W indica o pico de insaturações residual após o processo de epoxidação dos ésteres metílicos (Figuras 36 e 37).

$$Ni_R = \frac{W}{2}$$

(Equação 5)

4.6.4.4 Cálculo da conversão em Epóxido e Seletividade da reação de Epoxidação

Como nas reações de epoxidação dos ésteres metílicos podem ocorrer reações paralelas a partir da abertura do anel oxirano, é necessário calcular a percentagem de grupos epóxidos formados, conforme Equação 6 (ANGELONI, 2011).

$$\text{Epóxido (\%)} = \frac{[(K + O)/2]}{Ni} * 100$$

(Equação 6)

Onde O e K são as áreas dos sinais de hidrogênio dos grupos epóxidos, indicados nas Figuras 36 e 37.

A seletividade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos foi realizado utilizando a Equação 7 (Angeloni, 2011).

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Epoxidação (\%)}}{\text{Conversão(\%)}} * 100$$

(Equação 7)

4.6.4.5 Cálculo do número de epóxidos residuais após reação de abertura dos anéis oxiranos

Para o cálculo do número de epóxidos residuais – N_{ER} das moléculas de biolubrificantes, utilizou-se a Equação 8 (Rodrigues, 2013).

$$N_{ER} = \frac{(O + K)}{D}$$

(Equação 8)

A Equação 8 relaciona o valor das integrais dos hidrogênios de epóxidos remanescentes (picos O + K) nas moléculas de biolubrificantes das Figuras 42, 43, 44, 45, 46 e 47, com a área das integrais dos picos D.

4.6.4.6 Cálculo da percentagem da conversão da abertura do anel oxirano

A percentagem de conversão da abertura do anel oxirano dos biolubrificantes foi calculada a partir da Equação 10, que relaciona a quantidade de epóxidos residuais N_{ER} , com a quantidade de epóxidos presentes no início da reação N_{Ei} (Rodrigues 2013). Na determinação do número de epóxidos iniciais (N_{Ei}) foi utilizado a Equação 9, que relaciona as integrais dos picos O e K das Figuras 36 e 37, com a área das integrais dos picos C das Figuras 36 e 37 (Rodrigues 2013).

$$N_{Ei} = \frac{(K + O)}{C}$$

(Equação 9)

$$\text{Conversão}(\%) = \left[1 - \left(\frac{N_{ER}}{N_{Ei}} \right) \right] * 100$$

(Equação 10)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química dos óleos de mamona e víscera de peixe

Os resultados das caracterizações físico-químicas dos óleos da mamona e das vísceras de peixe, matérias-primas de partida para obtenção dos biolubrificantes, encontram-se elencados na Tabela 12. Os valores expressos são a média dos resultados obtidos em triplicata.

Tabela 12 – Caracterização físico-química do óleo extraído da mamona e das vísceras de peixe.

Análises	Unidades	Resultados	
		Mamona	Peixe
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,30 ± 0,01*	0,19 ± 0,01*
Índice de Refração	-	1,48 ± 0,01	1,47 ± 0,01
Índice de Saponificação	mgKOH/g	178,2 ± 1,24	210,2 ± 1,55
Índice de Iodo	gI ₂ /100g	82,05 ± 1,40	81,67 ± 2,46
Índice de Peróxido	mg KOH/g	2,56 ± 0,25	14,02 ± 0,08
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	958,2 ± 0,01	910,1 ± 0,02
Teor de Água	mg/Kg	497,6 ± 2,15	237,15 ± 1,06
Estabilidade Oxidativa	Horas	30,52 ± 2,09	3,24 ± 0,02
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	247,66 ± 0,05	37,23 ± 0,10
Cor	-	0,5	1,5

* Valor referente ao desvio padrão das medidas obtidas em triplicata.

Uma significativa diferença entre os óleos é evidenciada nos parâmetros de viscosidade, massa específica, índice de peróxido e teor de água. A discrepância em tais propriedades é justificada pela composição percentual de ácidos graxos componentes dos óleos. A viscosidade do óleo de mamona é cerca de 7 vezes superior a do óleo de víscera de peixe, visto majoritário de ácido ricinoléico (aproximadamente 90%) apresentar uma hidroxila funcionalizável no carbono 12 de sua cadeia carbônica. Esta hidroxila possibilita a realização de ligações de hidrogênio, conferindo características incomuns como solubilidade em álcoois, elevados valores de viscosidade, massa específica, melhores estabilidades oxidativas e fluidez a temperaturas negativas. (MUTLU; MEIER, 2010).

A presença de peróxidos e hidroperóxidos, produtos primários de oxidação e indicativo de alterações no óleo, obtidos a partir do ensaio de índice de peróxidos, apontam o

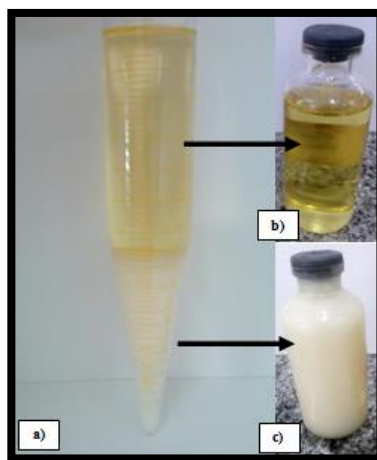
Óleo de peixe como matéria-prima mais susceptível a oxidação (14,02 mg de KOH/g) do que o óleo de mamona (2,56 mg de KOH/g). Estes resultados são confirmados também no ensaio de estabilidade oxidativa rancimat, que prediz através de um ensaio acelerado de oxidação, o tempo em que os óleos e seus derivados podem permanecer armazenados à temperatura ambiente, sem sofrer alteração em suas propriedades físico-químicas.

O índice de acidez e o conteúdo de água são parâmetros de fundamental controle para um bom rendimento do processo de transesterificação. Segundo Knothe (2006), valores de acidez acima de 2,0 mg KOH/g e conteúdo de água superior a 500 ppm, podem levar a ocorrência de processos paralelos de saponificação, além de elevado consumo do catalisador durante a reação transesterificação. Devido o conteúdo elevado de acidez dos óleos (2,51 mg KOH/g para mamona e 7,19 mg KOH/g para o de peixe), foi necessária a neutralização com KOH dissolvido em 10% de glicerina aquecida. O óleo da mamona neutro foi também desumidificado a vácuo, por tempo de 15 minutos, a temperatura de 40 °C, para redução do seu elevado conteúdo de água (1285,2 ppm). Os valores obtidos de acidez e conteúdo de água pós-tratamento foram 0,30 mg KOH/g e 497,6 ppm para o óleo da mamona, e 0,19 mgKOH/g para os óleos das vísceras de peixe.

5.2 Determinação da composição físico-química dos ésteres metílicos de mamona e das vísceras de peixe

Após o processo de extração do óleo das vísceras da Tilápia do Nilo, constatou-se que o mesmo apresentava duas fases bem definidas à temperatura do laboratório, em torno de 20 °C (Figura 26). Tal ocorrência é justificada pela composição heterogênea de ácidos graxos de cadeia satura e insaturada, conforme demonstrado na Tabela 13. A parte insaturada, após prévia centrifugação, foi separada e utilizada nas etapas de obtenção dos biolubrificantes, enquanto que a parte inferior saturada foi descartada.

Figura 23 – Separação dos ácidos graxos do óleo da tilápia – (a) aspecto a temperatura ambiente de 20 °C; (b) fase superior insaturada; (c) fase inferior saturada.



Fonte: Autora

Tabela 13 – Composição dos ésteres metílicos do óleo de mamona e óleo das vísceras de peixe por CG/MS.

Ácido Graxo	Nome Usual	Fórmula Molecular	Símbolo	Resultados (%)		
				Mamona	Peixe (fase superior)	Peixe (fase inferior)
Tetradecanóico	Ác. Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C 14:0	-	3,63	6,72
Hexadecanóico	Ác. Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C 16:0	1,34	19,58	40,17
9-Hexadecenóico	Ác. Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C 16:1	0,6	6,75	6,6
Octadecanóico	Ác. Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C 18:0	2,85	5,40	31,21
12-Hidroxi-9-octadecenoico	Ác. Ricinoléico			89,49	-	-
9-Octadecenóico	Ác. Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C 18:1	1,86	38,36	13,62
9,12-Octadecadienóico	Ác. Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C 18:2	3,87	22,39	0,35
13- Eicosenóico	Ác. Paullinico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	C 18:3	-	0,98	0,66
7,10,13 – Eicosotrienóico	-	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	C 20:0	-	-	0,58
5,8,11,14- Eicosatetraenoic Acid	Ác. Araquidônico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	C 20:1	-	1,47	-
13-Docosenoic Acid	Ác. Erúico	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	C 20:3	-	0,79	0,09
Tetradecanóico	Ác. Mirístico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	C 22:1	-	0,65	-
			ΣAGS	4,19	28,61	78,68
			ΣAGMI	91,35	46,58	20,34
			ΣAGPI	3,87	24,81	0,98

Legenda: AGS = ácidos graxos saturados/ AGMI = ácidos graxos monoinsaturados/ AGPI = ácidos graxos poliinsaturados. **Fonte:** Autora

Em consonância com os resultados reportados na literatura (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012; DIAS *et al.*, 2013), o óleo da mamona apresentou composição singular de aproximadamente 90% de ésteres do ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico). A elevada quantidade do majoritário hidroxilado é responsável por propriedades físico-químicas diferenciadas da mamona e seus derivados. O baixo valor obtido de ácidos graxos poliinsaturados, aliado ao alto conteúdo de ácido ricinoléico com fortes interações intermoleculares, confere ao óleo elevada resistência termo-oxidativa. Dentre as desvantagens aplicativas do óleo da mamona se pode citar: sua não viabilidade na produção de biodiesel, devido sua elevada viscosidade dificultar o envio de combustível pelas bombas à câmara de combustão e sua alta capacidade higroscópica que pode levar a ocorrência de processos de degradação hidrolítica dos triglicerídeos (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012).

Em relação a composição do óleo da tilápia, os valores obtidos para ácidos graxos saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados, encontram-se em conformidade com os observados na literatura (BAHURMIZ; NG, 2007; NG *et al.*, 2013). A fase superior revelou elevado percentual de ácidos graxos mono e poliinsaturados (AGPI e AGMI > 70%), com majoritários de ácido oleico e ácido linoleico. Enquanto que a fase inferior demonstrou valores elevados de ácidos graxos saturados (AGS > 78%), com majoritários de ácido palmítico e ácido esteárico. Segundo Menegazzo (2014), o conteúdo graxo do óleo de peixe é variável conforme a dieta, sexo, localização geográfica, entre outros, contudo sua composição é a mesma de outras oleaginosas vegetais ou gordura animal, diferindo apenas, no conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). A elevada quantidade de AGPI presentes, sobretudo, na fase superior do óleo da Tilápia, torna o óleo mais suscetível a processos oxidativos, os quais afetam suas características físico-químicas. Estes mesmos ácidos graxos insaturados podem ser utilizados para introduzir vários grupos funcionais, responsáveis por modificações na estrutura da molécula de triglicerídeo. As mais comumente empregadas são epoxidação e hidroxilação (Arumugam *et al.*, 2014). O conteúdo remanescente de ácidos graxos saturados (AGS > 28%) na fase superior do óleo reduz seus valores de fluidez. O óleo de peixe em conjunto de seus derivados, tende a cristalizar em temperaturas negativas, tornando a aplicação direta desta matéria-prima como base lubrificante ideal, apenas, em países de clima quente.

5.3 Caracterização físico-química dos ésteres metílicos da mamona e das vísceras de peixe

Após reação de transesterificação, os ésteres metílicos do óleo da mamona (EMM) e ésteres metílicos do óleo das vísceras de peixe (EMP) foram separados dos subprodutos reacionais (glicerina, sabões, excesso de álcool) e em seguida caracterizados. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo da mamona (EMM) e ésteres metílicos do óleo das vísceras de peixe (EMP).

Análises	Unidade	Metodologia	Resultados	
			EMM	EMP
Índice de Acidez	mgKOH/g	A.O.C.S	0,33 ± 0,01*	0,19 ± 0,03*
Índice de Iodo	gI ₂ /100g	EN 14111	82,25 ± 0,21	81,72 ± 0,46
Índice de Refração	-	Adolf Lutz	1,47 ± 0,01	1,44 ± 0,01
Cor ASTM	-	ASTM D1524	0,5	0,5
Estabilid. Oxidativa	Horas	EN 14112	23,26 ± 0,79	3,45 ± 0,30
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	NBR 14065	932,6 ± 1,10	877,9 ± 0,01
Ponto de Fluidez	°C	ASTM D97	- 30	0
Conteúdo de água	Kg /m ³	ASTM D6304-07	425,2 ± 0,01	230,2 ± 1,06
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	NBR 10441	14,84 ± 0,15	4,75 ± 0,02

*valores referentes ao desvio padrão das medidas realizadas em triplicata

A drástica redução dos valores de viscosidade dos ésteres metílicos em comparação aos óleos é indicativa do sucesso da reação de transesterificação. Segundo Suarez *et al.* (2007), a alcoólise do triglicerídeo a metil ésteres reduz sua massa molecular para 1/3 do valor inicial, como também reduz sua viscosidade e volatilidade. A elevada viscosidade dos ésteres metílicos da mamona, comparada com os das vísceras de peixe, é explicada por um maior número de interações intermoleculares, do tipo ligações de hidrogênio, entre as moléculas do majoritário hidroxilado de ricinoleato de metila. A presença da hidroxila no carbono 12 é também responsável pelo excelente valor de fluidez da mamona em temperaturas negativas, neste trabalho o valor obtido foi de - 30 °C.

O Ponto de fluidez (PF), temperatura mínima na qual um líquido permanece fluido, é uma importante propriedade na avaliação da aplicabilidade de combustíveis e lubrificantes. No caso dos ésteres metílicos do óleo de peixe, intermediários da síntese dos biolubrificantes, o conteúdo considerável de ácidos graxos saturados com arranjo espacial organizado das cadeias de hidrocarboneto facilitou a cristalização e conseqüentemente reduziu os valores de fluidez obtidos. Segundo Knothe *et al.*, (2006), alguns combustíveis como petrodiesel podem atingir seu ponto de fluidez na presença de até 2% de compostos saturados. Os ésteres metílicos de peixe por apresentarem conteúdo de ácidos graxos saturados equivalentes a 20%, conforme observado na Tabela 14, congelaram a 0 °C.

As demais propriedades físico-químicas: índice de acidez, refração, entre outros, não apresentaram alteração significativa após reação de transesterificação.

5.4 Caracterização físico-química dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona e ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras de peixe

A Tabela 15 apresenta os resultados da caracterização físico-química dos ésteres metílicos epoxidados de mamona (EMME) e ésteres metílicos epoxidados de peixe (EMEP).

Tabela 15 - Caracterização físico-química dos ésteres metílicos epoxidados da mamona (EMME) e ésteres metílicos epoxidado das vísceras de peixe (EMEP).

Análises	Unidade	Resultados Obtidos	
		EMME	EMEP
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,53 ± 0,01	0,40 ± 0,01
Índice de Iodo	gI ₂ /100g	1,23 ± 0,27	1,52 ± 0,36
Índice de Refração	-	1,46 ± 0,01	1,45 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	30,0 ± 1,27	21,53 ± 2,03
Cor	-	0,5	0,5
Viscosidade Cinemática 40 °C	mm ² /s	30,03 ± 0,04	5,77 ± 0,10
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	967,5± 0,01	876, ± 0,02
Ponto de Fluidez	°C	-5	0

Fonte: Autora.

Os baixos valores de índice de iodo obtidos para os ésteres metílicos epoxidados da mamona e de peixe evidenciam a ocorrência de reação nas insaturações para formação dos anéis oxiranos. O índice de iodo é um ensaio de medida do grau de insaturação de óleos e expressa o número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra, quanto menor a quantidade de insaturação, menor será a capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, menor será o valor obtido para o índice. Os resultados do índice de iodo foram confirmados também por análises de FTIR e RMN ^1H e ^{13}C .

Em função da geometria espacial da dupla ligação evitar um empacotamento das moléculas, fazendo com que as mesmas permaneçam fluidas em baixas temperaturas (SILVA *et al.*, 2013), a redução das duplas ligações após reação de epoxidação promoveu a redução do valor de fluidez do epóxido de mamona, comparado ao valor de fluidez do seu éster metílico. Os ésteres metílicos epoxidados das vísceras de peixe, como já observado nos ésteres metílicos, não apresentam fluidez a temperaturas inferiores a 0 °C.

O baixo índice de acidez obtido para os epóxidos indicam que não houve degradação dos ésteres metílicos no processo de epoxidação. O aumento nos valores de estabilidade oxidativa é justificado pela redução das insaturações, estas diminuem a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C – H nas posições alílicas dos ácidos graxos, viabilizando sua oxidação (BOBBIO; BOBBIO, 2001). A elevação dos valores de viscosidade dos epóxidos comparado aos ésteres metílicos (EMM e EMP) é decorrente do aumento das interações intermoleculares com a inserção de um átomo de oxigênio na estrutura graxa.

5.5 Caracterização físico-química dos biolubrificantes do óleo da mamona e biolubrificantes do óleo das vísceras de peixe

Os biolubrificantes obtidos foram produtos da reação de abertura dos epóxidos em meio ácido (catalisador ácido p-toluenosulfônico), com diferentes álcoois de cadeia superior: isoamílico, hexanol e 2-etilhexanol. Após síntese, os produtos foram lavados com solução 10% de bicarbonato até neutralidade, secos com sulfato de sódio anidro e destilado para retirada do excesso de álcool. Para o óleo da mamona foram obtidos os biolubrificantes: BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (álcool hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol). Já para o óleo das vísceras de peixe, os biolubrificantes obtidos foram: BPISO (álcool isoamílico), BPHEX (álcool hexanol) e BP2EH (álcool 2-etilhexanol). As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados

obtidos para caracterização físico-química dos biolubrificantes derivados da mamona e biolubrificantes derivados do óleo das vísceras de peixe, respectivamente.

Tabela 16 – Caracterização físico-química dos biolubrificante de mamona: BMISO (álcool Isoamílico), BMHEX (álcool hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).

Análises	Unidade	Resultados		
		BMISO	BMHEX	BM2EH
Índice de Acidez	mgKOH/g	4,32 ± 0,05	4,70 ± 0,03	4,48 ± 0,02
Índice de Refração	-	1,47 ± 0,01	1,47 ± 0,01	1,46 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	0,30 ± 0,02	0,38 ± 0,05	0,42 ± 0,08
Cor ASTM	-	1,5	1,5	1,5
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	100,02 ± 0,01	67,86 ± 0,01	93,79 ± 0,01
Viscosidade a 100 °C	mm ² /s	13,00 ± 0,01	8,89 ± 0,01	11,21 ± 0,01
Índice de Viscosidade	-	127,0	104,0	106,0
Massa Específica 20 °C	Kg/m ³	959,6 ± 0,01	951,6 ± 0,01	950,1 ± 0,01
Ponto de Fluidez	°C	- 44	- 46	-48

Fonte: Autora

Tabela 17 – Caracterização físico-química dos biolubrificante de peixe: BPISO (álcool Isoamílico), BPHEX (álcool hexanol) e BP2EH (álcool 2-etilhexanol).

Análises	Unidade	Resultados		
		BPISO	BPHEX	BP2EH
Índice de Acidez	mgKOH/g	5,84 ± 0,01	5,24 ± 0,02	4, 83 ± 0,01
Índice de Refração	-	1,48 ± 0,01	1,47 ± 0,01	1,47 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	0,19 ± 0,05	0,22 ± 0,04	0,17 ± 0,07
Cor ASTM	-	2,0	1,0	1,0
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	30,40 ± 0,01	25,92 ± 0,01	15, 90 ± 0,01
Viscosidade a 100 °C	mm ² /s	5,71 ± 0,01	5,04 ± 0,01	3,75 ± 0,01
Índice de Viscosidade	-	130,0	123	127
Massa Específica 20 °C	Kg/m ³	916,8 ± 0,01	913,5 ± 0,01	914,3 ± 0,01
Ponto de Fluidez	°C	0	0	0

Fonte: Autora

Após reação de abertura dos anéis epóxidos, observa-se para os biolubrificantes derivados do óleo da mamona e biolubrificantes derivados do óleo de peixe, valores elevados de índice de acidez e baixos valores de estabilidade oxidativa. Tais resultados podem estar

relacionados ao processo de purificação das amostras, onde resquícios do catalisador homogêneo (PTSA) ainda podem estar presentes, bem como a presença de hidroxilas formadas após abertura. O tempo de exposição à temperatura média de 110 °C, durante processo de destilação do excesso de álcool, pode também ter contribuído para degradação das amostras. A otimização dos baixos resultados obtidos por estes dois parâmetros pode ser efetuada através da utilização de catalisadores heterogêneos, adição de aditivos antioxidantes ou aditivos alcalinos, utilização de rotas alternativas mais eficientes para a retirada do excesso de álcool da solução, bem como realização de reação de acetilação das hidroxilas formadas no processo de abertura do anel epóxido.

A viscosidade cinemática, principal propriedade dos fluidos lubrificantes no controle do atrito e determinação da sua classificação e uso no mercado (GHOSH; DAS, 2014), apresentou aumento significativo de seus valores para os biolubrificantes em comparação aos epóxidos. A elevação nos valores de viscosidade é um indicativo da ocorrência da reação de abertura dos anéis oxiranos com inserção do álcool na cadeia carbônica, como demonstrado nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . O aumento no número de carbonos na cadeia graxa eleva a quantidade de interações intermoleculares e conseqüentemente altera os valores de viscosidade. Para os biolubrificantes derivados do óleo da mamona a ordem foi: BMISO > BM2EH > BMHEX. Já para os biolubrificantes derivados do óleo das vísceras de peixe a ordem seguida foi: BPISO > BPHEX > BP2EH. Os maiores valores de viscosidade apresentados para o BMISO e BPISO são decorrentes da estrutura mais polar formada pelos álcoois com menor número de carbonos, resultando em interações intermoleculares mais fortes. Este resultado também foi observado por Mandakar *et al.*, (2013) na síntese de biolubrificantes a partir do óleo de Canola. Os biolubrificantes derivados do óleo da mamona, assim como já observado nos seus intermediários reacionais, apresentaram valores mais elevados de viscosidade em comparação aos biolubrificantes do óleo das vísceras de peixe. As razões para tal observação são as mesmas discutidas nos tópicos anteriores.

O índice de viscosidade (IV), número arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade em função da temperatura, quanto maior for seu valor, maior é a estabilidade do filme lubrificante e melhor é o desempenho deste, revelou que todos os biolubrificantes sintetizados neste trabalho apresentaram valores de IV superiores a 100. Segundo manual de lubrificação automotiva da CESP Portugal, óleos lubrificantes

com valores de $IV > 90$ apresentam boa lubrificidade e possibilidade de uso em ampla faixa de temperatura sem alteração significativa de suas propriedades físicas, sendo considerados lubrificantes de alto desempenho.

Quanto aos valores de ponto de fluidez dos biolubrificantes, a ramificação das cadeias dos ácidos graxos a partir da reação de abertura do anel oxirano e inserção de moléculas de diferentes álcoois, foram responsáveis pelos excelentes valores de fluidez a temperaturas negativas (CASTRO et al., 2005; SALIMON *et al.*, 2012), observadas para os biolubrificantes da mamona. Já os biolubrificantes derivados das vísceras de peixe, o conteúdo elevado de ácidos graxos saturados ($AGS \geq 28\%$ Tabela 13) que não sofreram modificação química em suas cadeias, são responsáveis pelo congelamento dos biolubrificantes a temperatura de 0°C . Segundo Ghosh (2014), o conteúdo elevado de ácidos graxos no óleo lubrificante, quando esfriado, forma cristais em forma de placa que interagem entre si para formar uma rede tridimensional, reduzindo a capacidade de fluxo e aumentando sua viscosidade até o completo congelamento do óleo em temperaturas ainda mais baixas. As opções de solução do problema incluem: o uso de aditivos depressores do ponto de fluidez, que reduzem a temperatura de formação dos cristais, concentração do conteúdo graxo insaturado por método de complexação com ureia, entre outros.

A partir dos valores de ponto de fluidez, pode-se inferir que os biolubrificantes derivados do óleo da mamona podem ser aplicados em máquinas operadas em climas frios, enquanto que os biolubrificantes derivados do óleo das vísceras de peixe possuem aplicação mais indicada para máquinas operadas em climas quentes.

Os óleos básicos biolubrificantes produzidos neste trabalho tiveram também sua aplicabilidade sugerida conforme valores de viscosidade obtidos nas temperaturas de 40°C e 100°C . A norma ASTM D2422 – "classificação padrão para os fluidos lubrificantes industriais por viscosidade", apresenta a classificação de óleos básicos de acordo com a sua viscosidade a 40°C (Tabela 6). O termo VG nesta classificação significa o grau de viscosidade e o número seguinte refere-se à viscosidade do óleo lubrificante (mm^2/s) a 40°C . Já a norma ASTM D 445 – "classificação padrão para viscosidade cinemática dos líquidos transparentes e opacos", é utilizada pela SAE na classificação do grau de viscosidade dos fluidos lubrificantes (mm^2/s) a 100°C de uso no motor e caixa de transmissão (Tabelas 7 e 8). Apropriando-se dessas duas normativas e dos valores de viscosidades pode-se inferir que: o BMISO pode ser classificado

como óleo base para motor SAE 40 e óleo industrial ISO VG 100, o BMHEX como SAE 20 e ISO VG 68 e o BM2EH como SAE 30 e ISO VG 100. Quanto ao BPISO a classificação foi SAE 20 e ISO VG 32, BPHEX com ISO VG 22 e BP2EH com ISO VG 15.

Na Tabela 18, são apresentadas as especificações de alguns óleos minerais puros da linha LUBRAX OB, obtidos a partir do refino do petróleo, indicados para formulação de lubrificantes acabados e utilização em processos físico-químicos em geral. A LUBRAX é a linha de lubrificantes da Petrobrás mais vendida do Brasil e oferece produtos que contemplam diversos utilitários como: carros, motos, veículos agrícolas, embarcações, entre outros. As siglas: OB9, OB 54, OB87 são referentes aos óleos básicos minerais de origem parafínica, de elevado índice de viscosidade e boa resistência a oxidação. Já as siglas OB8 e OB19 são referentes aos óleos básicos de origem naftênica com boa emulsibilidade e ótimos valores de fluidez.

Tabela 18 – Especificações de alguns óleos minerais da LUBRAX.

Ensaio / Amostra	OB 9	OB 54	OB8	OB19	Unidade
Densidade a 20 °C	853,7	870,5	897,0	901,7	Kg/m ³
Ponto de Fluidez	-12	-6	-39	-33	°C
Viscosidade a 40 °C	9,9	29,01	10,13	20,38	mm ² /s
Viscosidade a 100 °C	2,61	5,06	2,39	3,59	mm ² /s
Índice de Viscosidade	96	104	23	13	-
Índice de Acidez Total	0,04	0,05	0,04	0,1	mgKOH/g

Fonte: Adaptado de <http://www.br.com.br>.

Comparado as propriedades apresentadas pelos lubrificantes minerais com as obtidas pelos lubrificantes de base renovável sintetizados neste trabalho, pode-se observar que todos apresentaram valores de viscosidade equivalentes ou mais elevados, com índice de viscosidade superior. Tais valores sugerem melhor lubricidade e resistência a variação de temperatura em comparação aos lubrificantes de base petroquímica. Os ótimos valores de fluidez a temperaturas negativas, apresentados pelos ésteres sintéticos do óleo da mamona, confirmam a excelência das fontes biológicas na geração de óleos básicos para indústria de lubrificantes, atualmente dominada pelos óleos básicos de origem minerais. Como aspecto

negativo a ser melhorado, o elevado índice de acidez dos biolubrificantes deve ser reduzido no intuito de minimizar possíveis processos de corrosão das peças metálicas.

5.6 Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no intuito de acompanhar as principais alterações sofridas pelos compostos gerados ao longo da síntese dos biolubrificantes. As Figuras 26 e 27 apresentam os espectros do biodiesel, epóxido e biolubrificantes de mamona e peixe. Na Tabela 18, podem-se observar os principais picos característicos e suas respectivas atribuições.

Figura 26 – Comparação dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos do óleo de mamona (EMM), ésteres metílicos epoxidado (EMME), produto da reação de abertura com álcool isoamílico (BMISO), hexanol (BMHEX) e 2-etilhexanol (BM2EH).

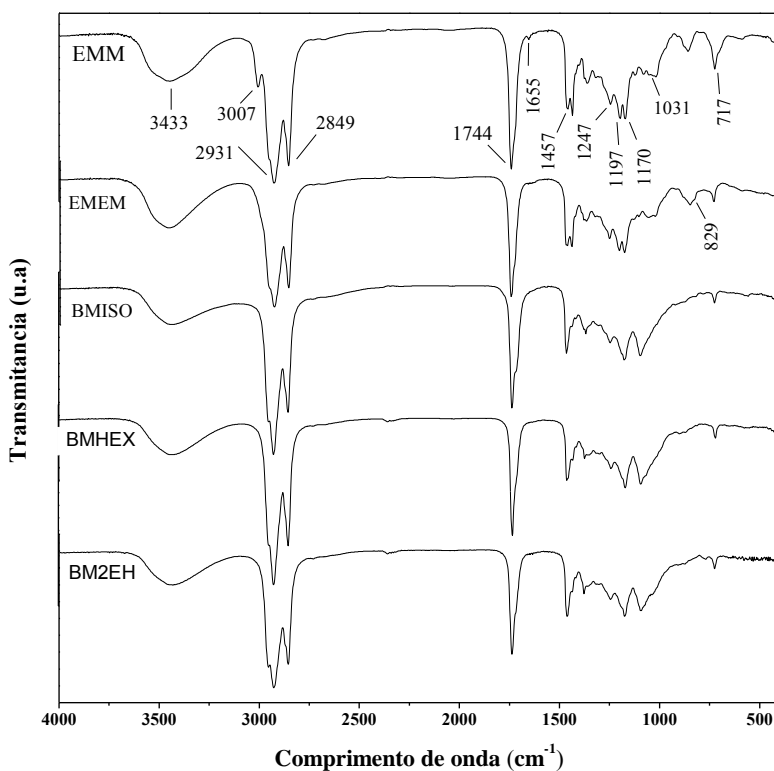


Figura 27 – Comparação dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos do óleo de peixe (EMP), ésteres metílicos do óleo de peixe epoxidados (EMEP), produto da reação de abertura do EMEP com álcool isoamílico (BPISO), hexanol (BPHEX) e 2-etilhexanol (BP2EH).

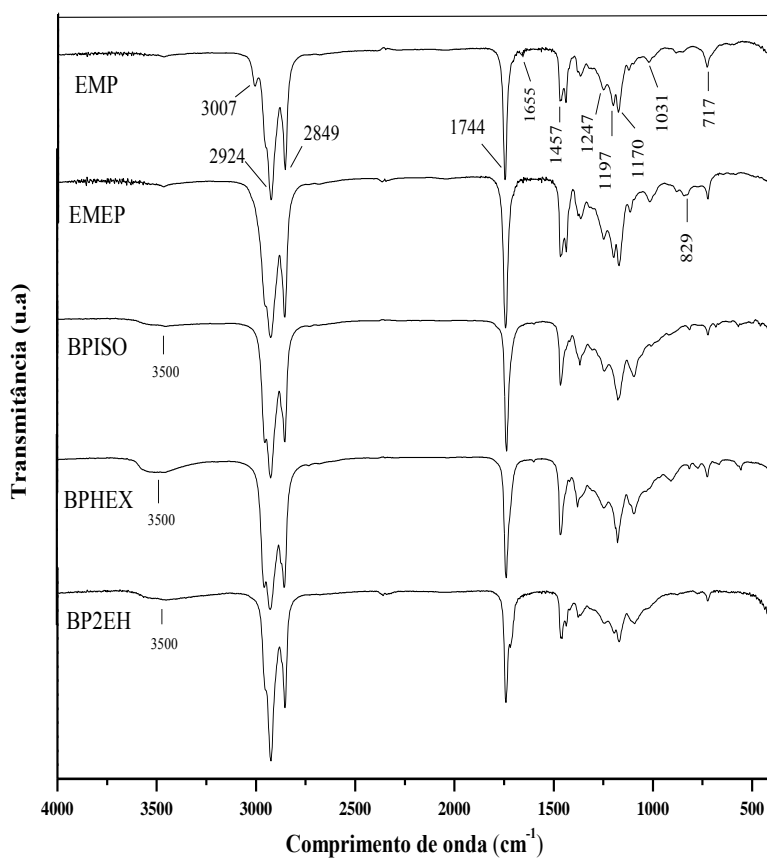


Tabela 19 – Bandas na região do infravermelho observadas para ésteres metílicos, ésteres metílicos epoxidados e biolubrificantes produzidos.

Atribuições	Comprimento de onda (cm ⁻¹)
ν <i>assim</i> O-H	~ 3400 – 3500 <i>F</i>
ν =C-H	3007 <i>f</i>
ν <i>assim</i> CH ₂	2931 <i>F</i>
ν <i>sim</i> CH ₂	2849 <i>F</i>
ν C=O	1744 <i>F</i>
ν C=C	1655 <i>f</i>
δ CH ₂	1457 <i>m</i>
ν =C-OH	1247 <i>m</i>
ν C-O <i>assim</i> (éster)	1197 <i>m</i>
ν C-O <i>sim</i> (éster)	1031 <i>m</i>
ν C-O-C (epoxido)	829 <i>f</i>
δ CH ₂	717 <i>m</i>

Legenda: F – banda forte; f – banda fraca; m – banda média. **Fonte:** (BARBOSA, 2007).

Nos espectros de infravermelho das Figuras 26 e 27 é observado para os ésteres metílicos (EMM e EMP) absorções em 3007 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} , referentes às deformações axiais de $=\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{C}$, respectivamente. A banda fraca em 1655 cm^{-1} é característica de olefinas cis – dissustituídas. Após reação de epoxidação dos ésteres metílicos, é observado nos espectros dos epóxidos de mamona e das vísceras de peixe (EMEM e EMEP), o desaparecimento das bandas em 3007 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} relativas as insaturações, e o surgimento da banda fraca centrada em 829 cm^{-1} características da vibração do anel oxirano de epóxidos. Segundo a literatura, a banda característica de grupo epóxido de ésteres metílicos pode variar na faixa de $822 - 846\text{ cm}^{-1}$, os valores obtidos neste trabalho estão em conformidade com os sugeridos na literatura (HAZMI *et al.*, 2013; MADANKAR *et al.*, 2013).

A banda de absorção intensa em aproximadamente 1744 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ de ésteres alifáticos. No geral, esta banda é fixa e facilmente identificada, devido sua elevada intensidade e liberdade de interferências. Nos espectros dos biolubrificantes de mamona e peixe, verificou-se o desaparecimento da banda em 829 cm^{-1} , referente aos epóxidos, sugerindo a ocorrência da reação de abertura. No espectro dos biolubrificante proveniente das vísceras de peixe, observa-se o aparecimento de uma banda ente $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$, atribuída a vibrações assimétricas de ligações $\text{O}-\text{H}$, formada na abertura do anel oxirano. Segundo Mandankar *et al.* (2013), a intensidade no estiramento desta banda é indicativo da extensão na formação de grupos hidroxilas.

5.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As amostras de óleos, matéria de partida utilizada neste trabalho, e consequentemente seus derivados: ésteres metílicos, ésteres metílicos epoxidados e biolubrificantes, representam uma mistura complexa de ácidos graxos de diferentes tipos de cadeia carbônica. As estruturas propostas nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , a seguir, são referentes aos componentes majoritários de cada amostra.

5.7.1 Caracterização estrutural do óleo de mamona e óleo das vísceras da Tilápia

Nos espectros de RMN de ^1H de ambos os óleos (Figuras 28 e 29), verifica-se a existência de deslocamentos químicos característicos de glicerídeos: multipletos em aproximadamente $4,0 - 4,3\text{ ppm}$ (Pico B), referente aos prótons metilênicos ($-\text{CH}_2$) ligados a

porção glicerol e multipeto do hidrogênio do (–CH) (Pico A') do glicerol. Os demais deslocamentos químicos são relativos aos hidrogênios dos grupos metilênicos (–CH₂) e (–CH₃) terminal presente ao longo da cadeia carbônica dos ácidos graxos componentes de cada óleo. O multipeto com descolamento químicos entre $\delta = 5,3 - 5,7$ ppm (Pico A) é referente aos hidrogênios das insaturações.

Nos espectros de RMN de ¹³C dos óleos (Figuras 30 e 31), os sinais em 69,15 ppm (Pico B) e 62,35 ppm (Pico A') são referentes aos carbonos (–CH₂) e (–CH) ligados a porção glicerol. Os carbonos olefínicos são observados em $\delta = 125 - 130$ ppm (Pico A) e a carbonila da função éster $\delta = 173,4$ ppm. Os sinais entre $\delta = 22 - 34$ ppm são de carbonos de grupos CH₂ internos da cadeia e em $\delta = 14,0$ ppm de hidrogênios do grupo (–CH₃) terminal da cadeia carbônica dos ácidos graxos (Pico H).

Figura 24 – Espectro de RMN de ¹H do Óleo de Mamona em CDCl₃

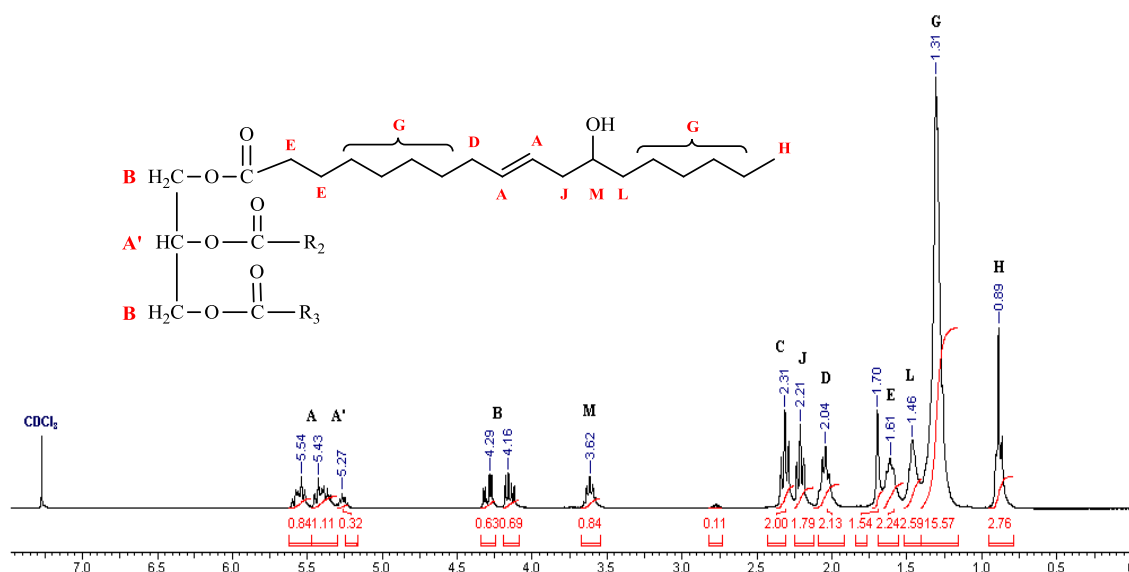


Figura 25 – Espectro de RMN de ^1H do Óleo das Visceras de Peixe em CDCl_3

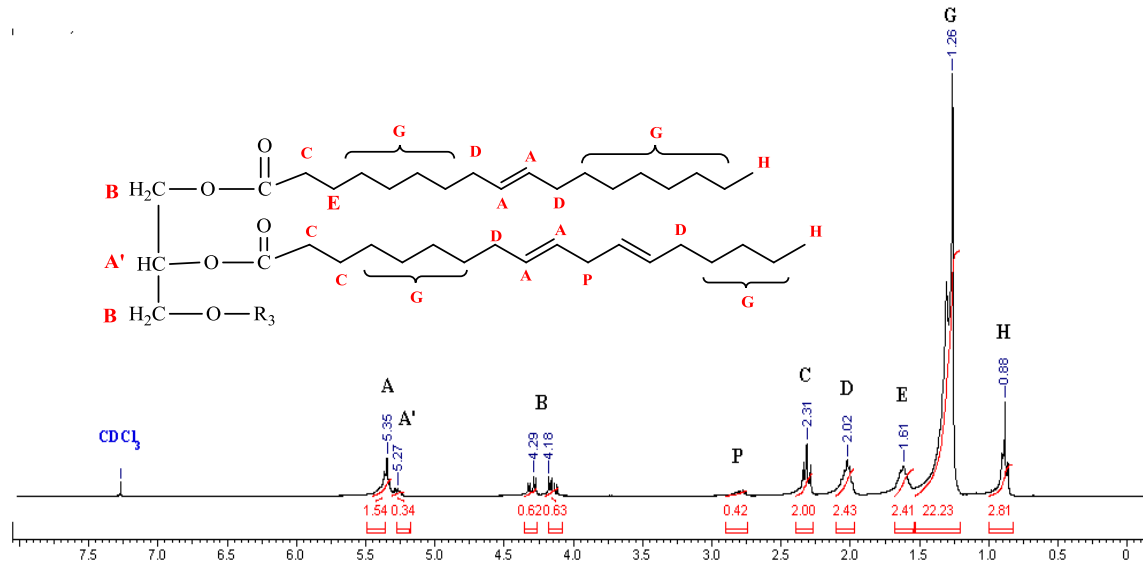


Figura 26 – Espectro de RMN de ^{13}C do Óleo de Mamona em CDCl_3

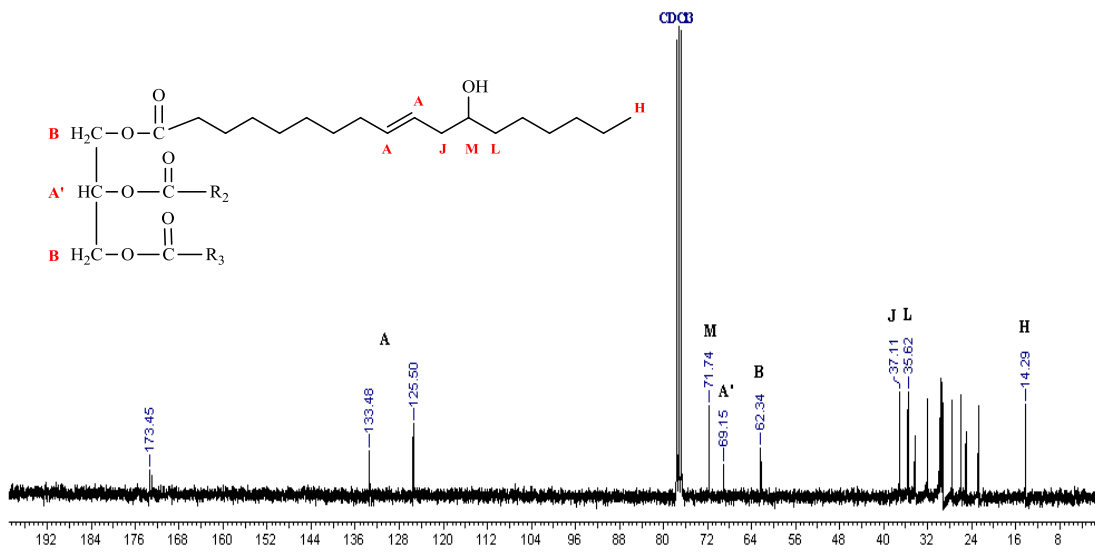
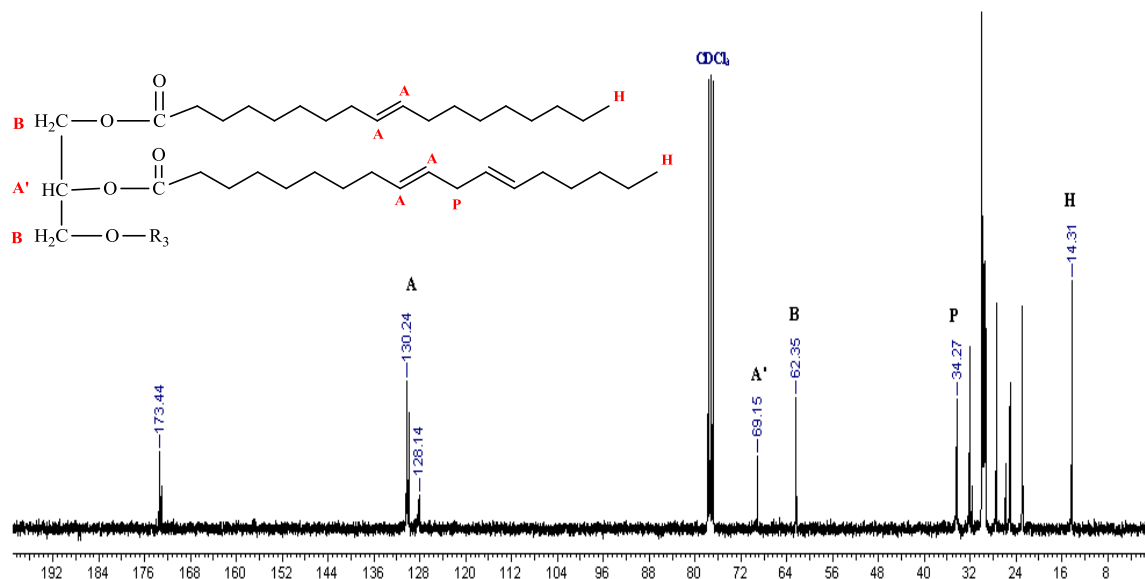


Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C do Óleo das Visceras de Peixe em CDCl_3 .



5.7.2. Caracterização estrutural dos ésteres metílicos do óleo da mamona e ésteres metílicos do óleo das vísceras da Tilápia

Nos espectros de RMN de ^1H dos ésteres metílicos do óleo de mamona (Figura 33) e ésteres metílicos do óleo das vísceras de peixe (Figura 34), observa-se a inexistência dos sinais entre $\delta = 4,0 - 4,5$ ppm, referentes aos prótons metilênicos da porção glicerol. O surgimento do singlete intenso em $\delta = 3,6$ ppm (Pico I), relativo a metoxila da função éster ($-\text{OCH}_3$), confirma o sucesso da reação de transesterificação na conversão dos triglicerídeos dos óleos em ésteres metílicos. A conversão, calculada a partir da Equação 3, que relaciona as integrais dos ésteres metílicos (Pico I) e metilenos adjacentes a carbonila (Pico C), revelou 97,67% de conversão para o óleo de mamona e 95,33% para o óleo das vísceras da Tilápia do Nilo.

Através dos espectros de RMN de ^1H dos ésteres metílicos e Equação 4, foi possível também, encontrar o número médio de insaturações, a partir dos valores das integrais dos prótons olefínicos, sinais entre $\delta = 5,30$ ppm – 5,60 ppm (Pico A). Os valores obtidos foram de $N_i = 0,95$ para os ésteres do óleo da mamona e $N_i = 0,82$ para os ésteres do óleo das vísceras da tilápia.

Figura 28 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos do Óleo da Mamona em CDCl_3 .

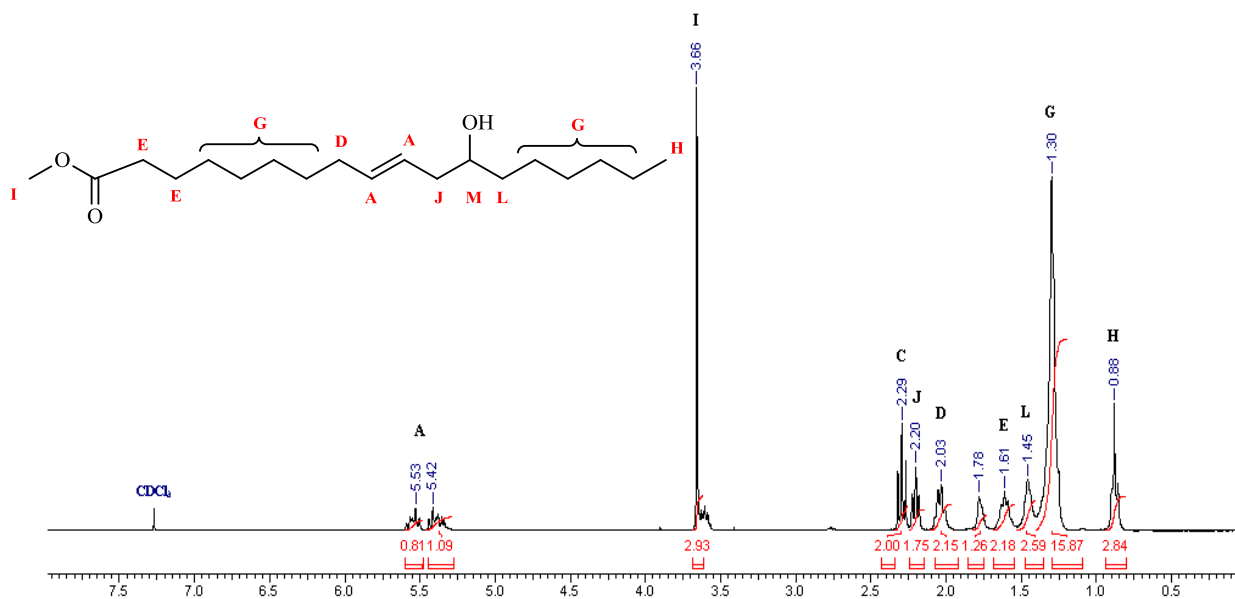
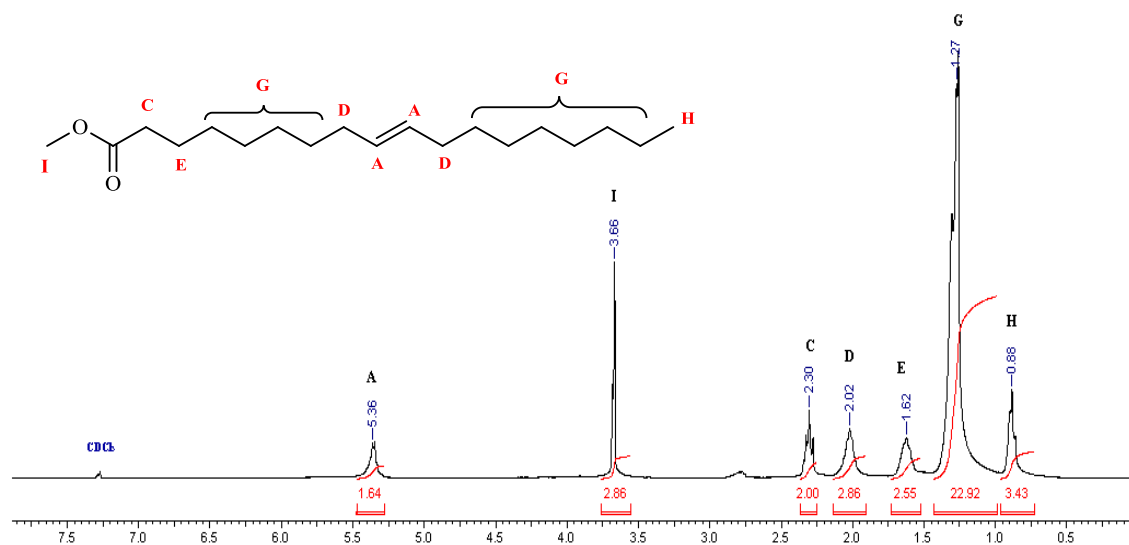


Figura 29 – Espectro de RMN de ^1H dos Esteres Metílicos do Óleo das Vísceras de Peixe em CDCl_3 .



Os sinais apresentados nos espectros de RMN de ^{13}C das Figuras 35 e 36 são típicos de ésteres derivados de ácidos graxos. O pico em aproximadamente $\delta = 14,0$ ppm (Pico H) é característico de grupos metilas terminais das cadeias de ácidos graxos e os picos em $\delta = 22 - 34$ ppm são de carbonos de grupos CH_2 internos da cadeia (Pico G). Os carbonos olefínicos são observados em $\delta = 125 - 135$ ppm (Pico A). Os picos em $\delta = 51,14$ ppm (Pico I) e em aproximadamente $\delta = 174$ ppm (Pico D) são relativos à metila terminal do grupo éster e o pico referente ao carbono do grupo éster.

Figura 30 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos do Óleo da Mamona em CDCl_3 .

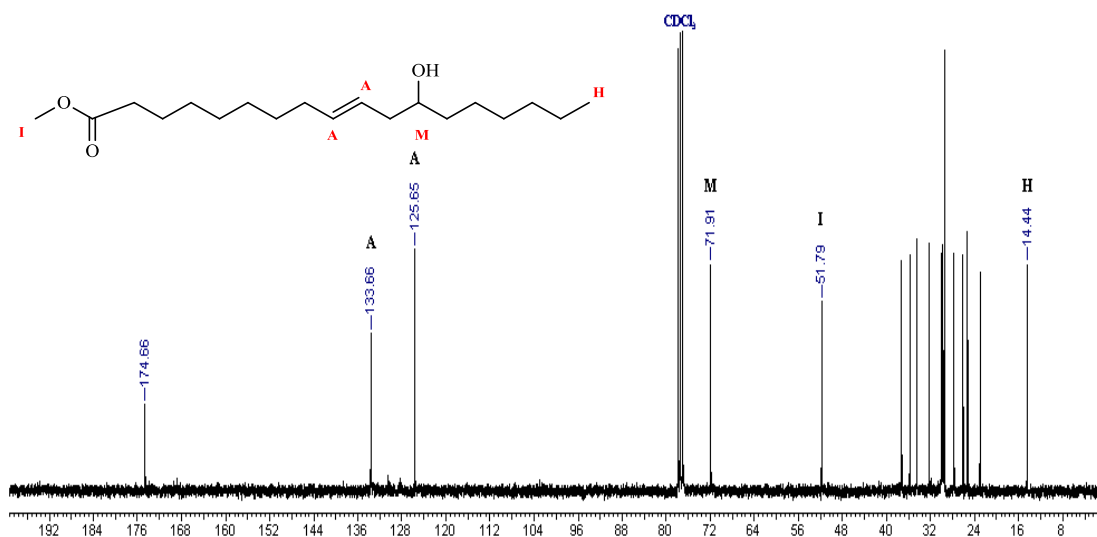
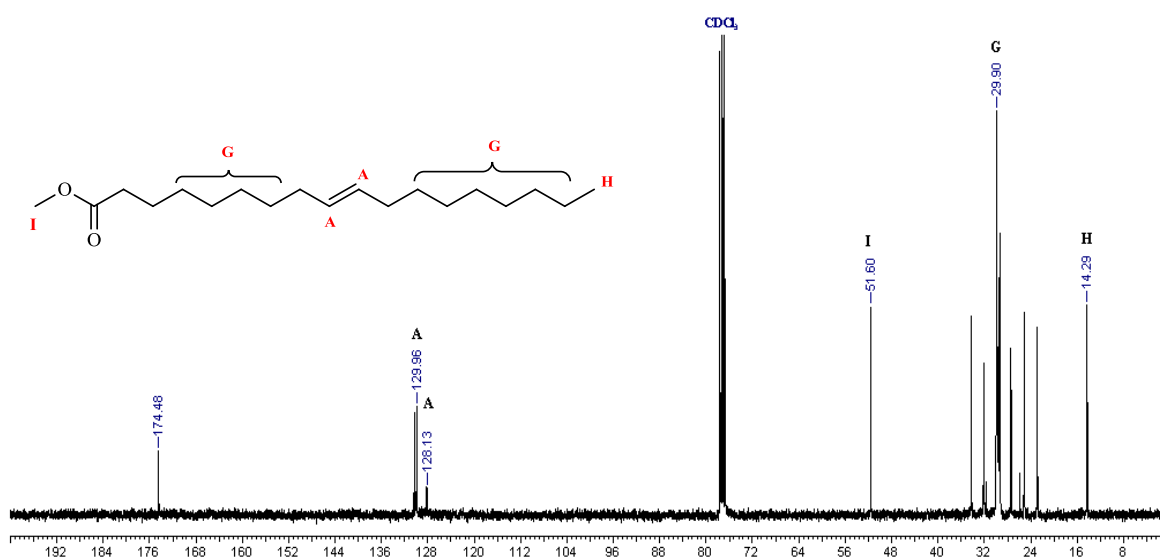


Figura 31 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos do Óleo das Visceras de Peixe em CDCl_3 .



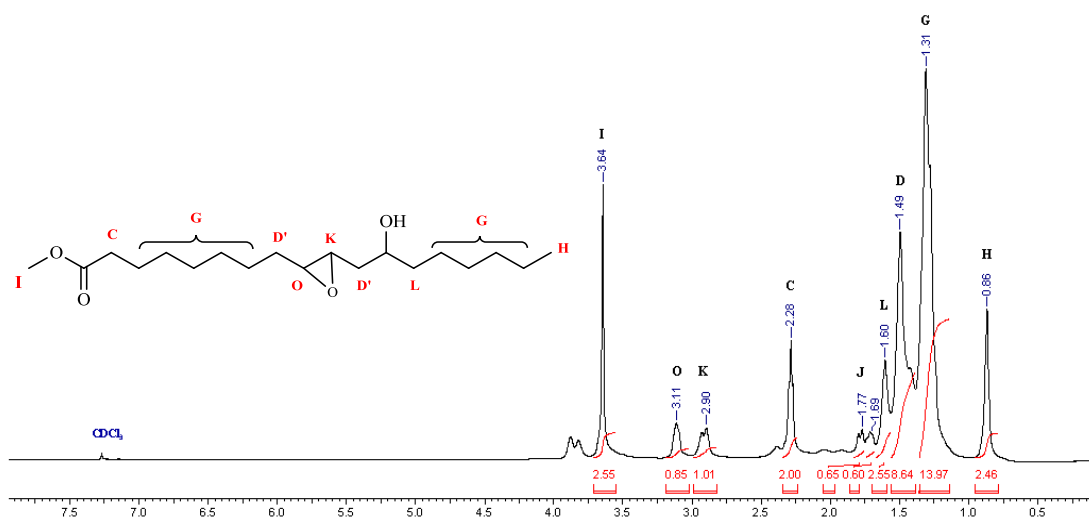
5.7.3. Caracterização estrutural dos ésteres metílicos epoxidados do óleo da mamona e ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras da Tilápia

Os espectros de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados dos óleos de mamona e das vísceras da Tilápia do Nilo são mostrados nas Figuras 37 e 38. De acordo com, Kulkarni *et al.* (2013) e Salimon *et al.* (2011) o processo de oxidação dos ésteres metílicos podem ser confirmados pela redução dos sinais de prótons olefínicos entre $\delta = 5,4 \text{ ppm} - 5,5 \text{ ppm}$ (pico

W, Figura 37 e 38) e o aparecimento de dois novos sinais entre em $\delta = 3,11$ ppm e $2,89$ ppm (pico O e K, Figuras 37 e 38), característicos de prótons ligados ao grupo epóxido. O total desaparecimento de sinais de hidrogênio olefínicos dos epóxidos deste trabalho, indica completa reação nas insaturações. Também, verifica-se o desaparecimento do sinal de ressonância de prótons vicinais às insaturações em $\delta = 2,03$ e $2,02$ ppm (Pico D, Figura 33 e 34) dos ésteres metílicos e o aparecimento de um novo sinal de ressonância referentes aos prótons vicinais aos grupos oxirânicos em $\delta = 1,50$ e $1,62$ ppm (Pico J, Figuras 37 e 38) dos epóxidos da mamona e epóxidos das vísceras de peixe.

Através dos espectros de RMN de ^1H dos epóxidos de mamona e vísceras de peixe foram determinados o percentual de epóxidos formados e a seletividade da reação na formação exclusiva de epóxidos. Com base na Equação 5, que considera o valor da integral dos sinais em $\delta = 2,9$ ppm e $3,1$ ppm (picos O e K, Figura 37 e 38), observou-se uma conversão em epóxido de 97,89% para os ésteres da mamona e 84,12% para os ésteres das vísceras de peixe. Como, ao longo do processo de epoxidação, reações paralelas de abertura do anel oxirano podem ocorrer levando a formação de diversos produtos (Figura 9), a seletividade na formação exclusiva de epóxido foi determinada com base na Equação - 7. Uma vez que, as duplas ligações foram totalmente reagidas (100% de conversão), os valores obtidos para seletividade do processo a partir da Equação - 7 foram os mesmos obtidos para o percentual de epóxido, ou seja, 97,89% de seletividade para os ésteres da mamona e 84,12% de seletividade para os ésteres das vísceras de peixe.

Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H dos Esteres Metílicos epoxidados do Óleo da Mamona em CDCl_3 .



Nos espectros de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos epoxidados da mamona e das vísceras de peixe (Figuras 39 e 40), observa-se o desaparecimento dos sinais entre $\delta = 127 - 130$ ppm referentes aos carbonos olefínicos, indicando completa reação nas insaturações. O surgimento de dois novos sinais em $\delta = 54 - 57$ ppm (Picos O e K, Figuras 39 e 40) são relativos aos carbonos do anel oxirano formado no processo de epoxidação. Os demais deslocamentos químicos são os mesmos observados nos espectros dos ésteres metílicos do óleo de mamona e ésteres metílicos do óleo das vísceras de peixe.

Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos epoxidados do Óleo das Vísceras da Tilápia em CDCl_3 .

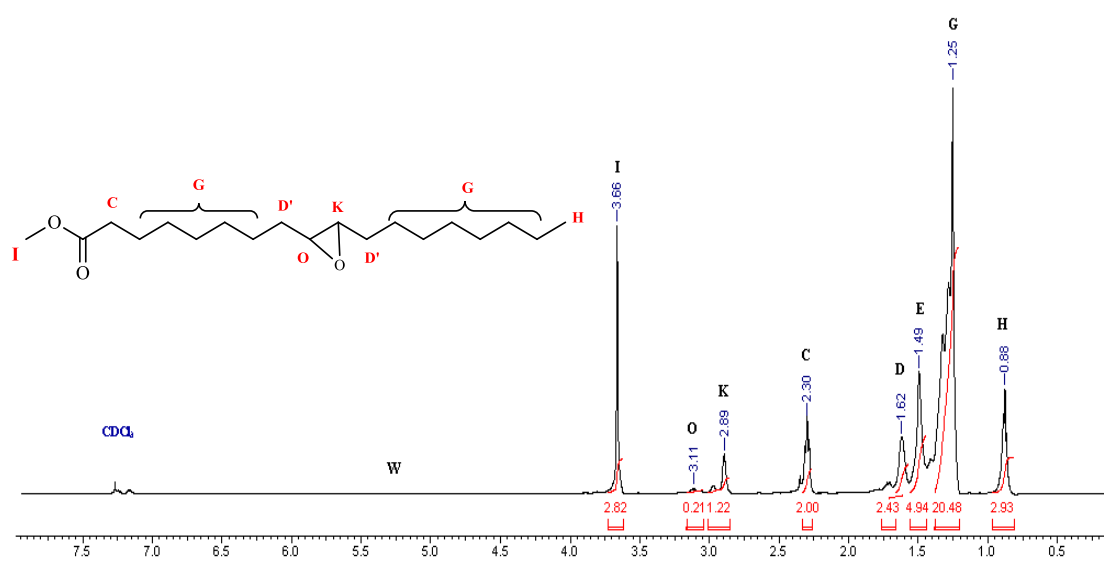


Figura 34 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Vísceras da Tilápia em CDCl_3 .

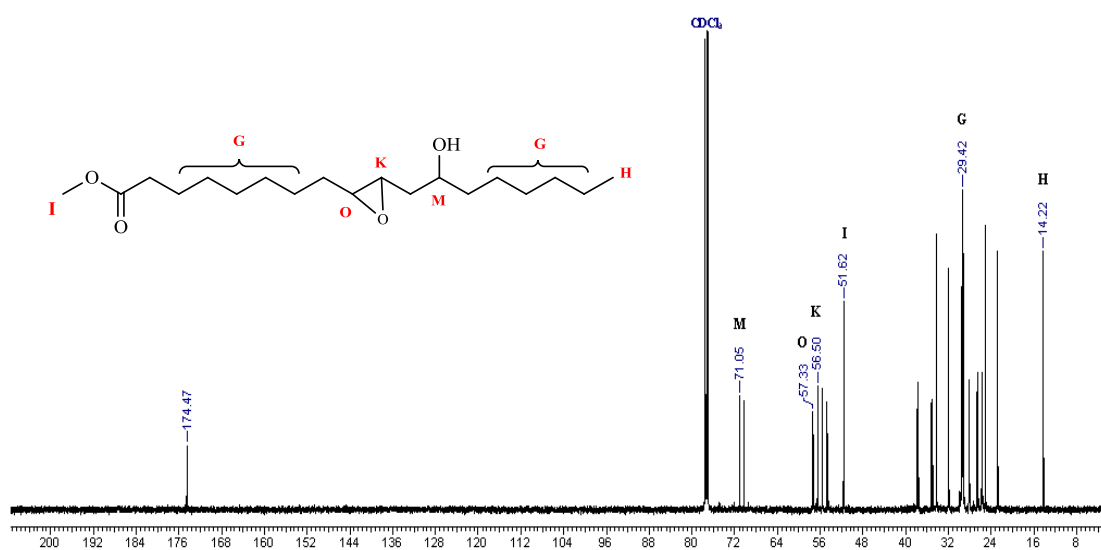
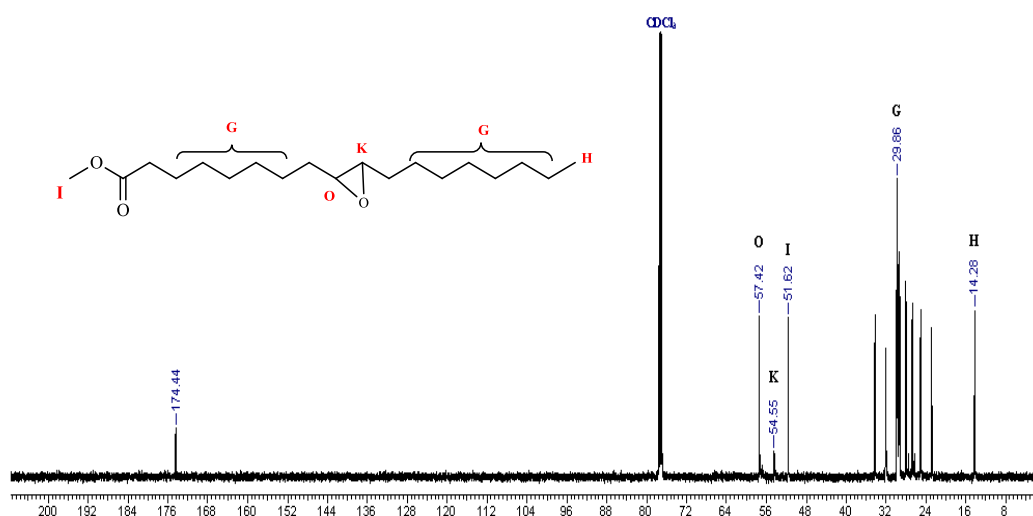


Figura 35 – Espectro de RMN de ^{13}C dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Visceras da Tilápia em CDCl_3 .



5.7.4 Caracterização estrutural dos biolubrificantes do óleo de mamona e biolubrificantes do óleo das vísceras da Tilápia

Um total de seis diferentes ésteres sintéticos (biolubrificantes) foi obtido a partir da reação de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres metílicos epoxidados do óleo da mamona e óleo das vísceras de peixe, com os respectivos: álcool isoamílico, hexanol e 2-etilhexanol. Os espectros de RMN de ^1H dos biolubrificantes, em conjunto dos seus epóxidos, são apresentados nas Figuras 42 á 47.

Para os biolubrificantes derivados da reação de abertura dos epóxidos da mamona (Figuras 42, 44 e 46), verifica-se o completo desaparecimento dos sinais de ressonância referentes aos prótons epoxidados em $\delta = 2,89$ ppm e $3,11$ ppm, o que permite concluir que o anel oxirano sofreu completa reação. O surgimento de um tripleto em aproximadamente $\delta = 3,45$ ppm (pico X, Figuras 42, 44 e 46) é relativo aos prótons vicinais ao grupo funcional éter, proveniente da inserção do álcool no anel oxirano. O aparecimento do sinal tripleto entre $\delta = 4,09 - 4,12$ ppm (pico Z, Figura 42, 44 e 46), relativo aos prótons vicinais ao grupo éster, sugerem a ocorrência de reação de substituição do álcool na carbonila dos ésteres metílicos. A presença do singlete intenso em aproximadamente $\delta = 3,66$ ppm (pico I, Figura 43, 45 e 47) indica que a substituição não ocorreu de forma total.

Para os biolubrificantes derivados da abertura dos epóxidos das vísceras de peixe (Figuras 43, 45 e 47), a presença reduzida dos sinais de prótons epoxidados em $\delta = 2,89$ ppm e 3,11 ppm sugere que neste caso, a reação não ocorre de forma completa. O surgimento do tripleto em aproximadamente em $\delta = 3,45$ ppm (pico X, Figura 43, 45 e 47), relativo aos prótons vicinais ao grupo funcional éter, confirma que houve também a inserção do álcool no anel oxirano. Assim como nos biolubrificantes da mamona, observa-se no BPISO e BP2EH a presença do tripleto em aproximadamente $\delta = 4,0$ ppm (pico Z, Figura 43 e 47), relativo aos prótons vicinais do grupo éster, sugerindo a ocorrência de reação de substituição dos álcoois na carbonila dos ésteres metílicos. A presença do singlete intenso em aproximadamente $\delta = 3,7$ ppm (pico I, Figura 43 e 47) indica também que a substituição não ocorreu de forma total. Para o BP2EH, não foram observados reações paralelas de substituição na carbonila.

De acordo com os resultados apresentados acima, se pode preconizar que ocorreram reações paralelas onde os álcoois utilizados reagiram tanto com o anel oxirano, ramificando a cadeia com grupo éter, como com a carbonila dos grupos ésteres, substituindo o grupo metila pela cadeia carbônica do álcool. Segundo Rodrigues (2013), estas reações observadas para os biolubrificantes são esperadas, uma vez que, tanto o anel epóxido, quanto a carbonila dos ésteres, são grupos bastante reativos. Alguns dos principais produtos formados estão propostos nas Figuras 40 e 41.

Figura 40 – Alguns dos principais produtos formados da reação de abertura do anel oxirano do óleo de mamona em meio ácido, com diferentes álcoois.

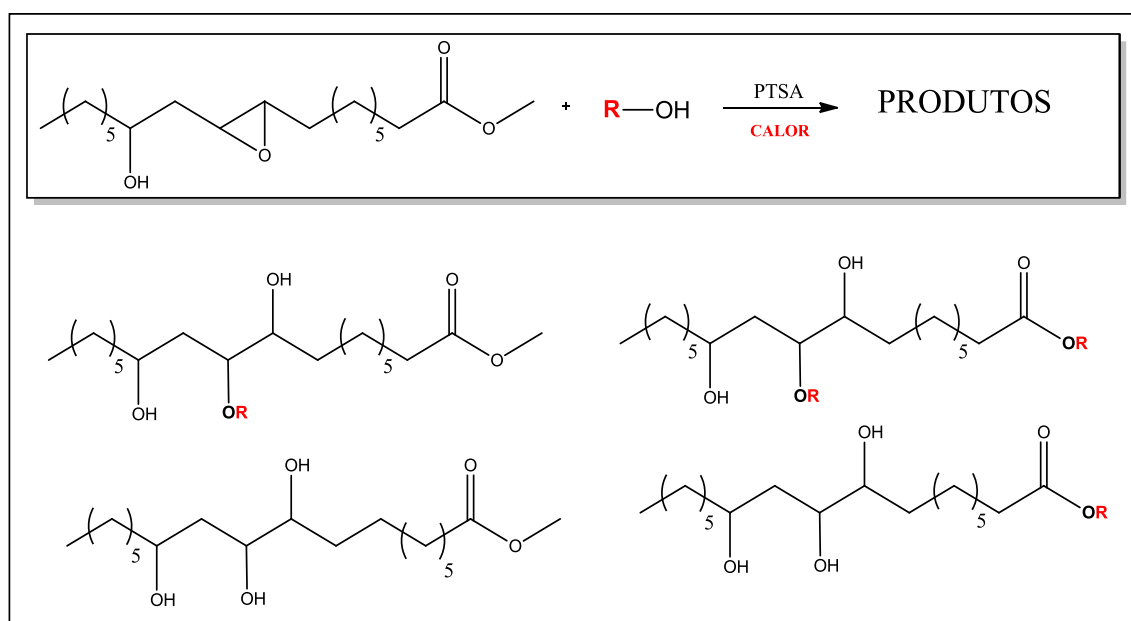


Figura 41 – Alguns dos principais produtos formados da reação de abertura do anel oxirano do óleo das vísceras de peixe em meio ácido, com diferentes álcoois.

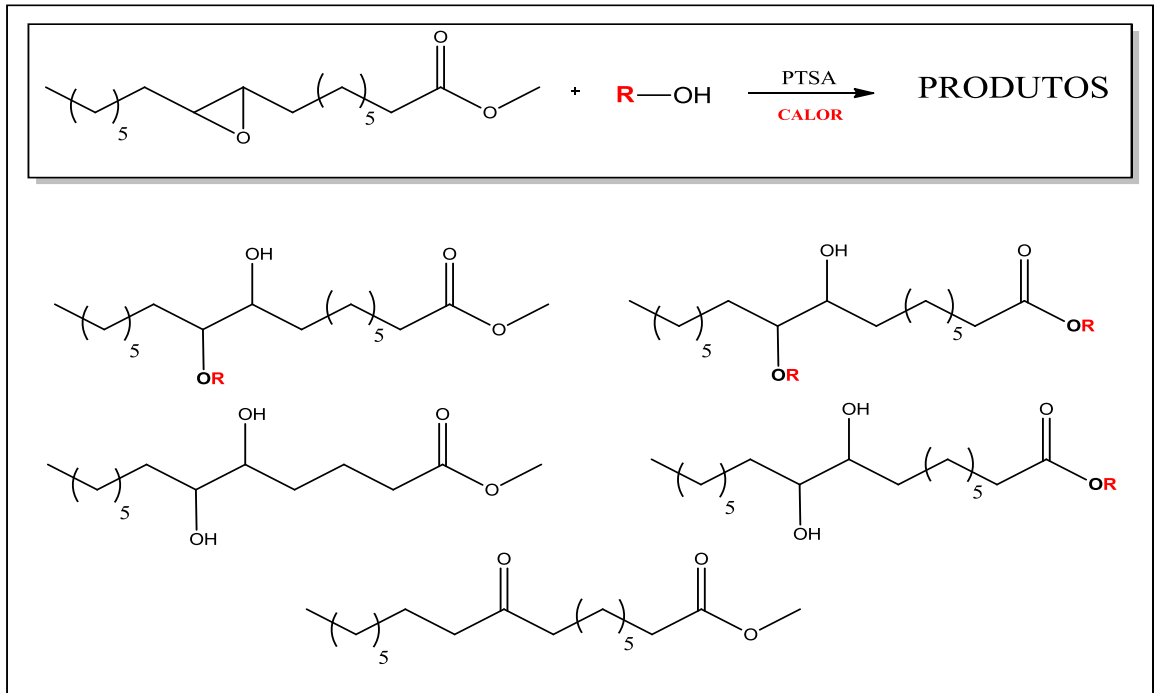


Figura 42 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo de Mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com álcool isoamílico (BMISO) em CDCl_3 .

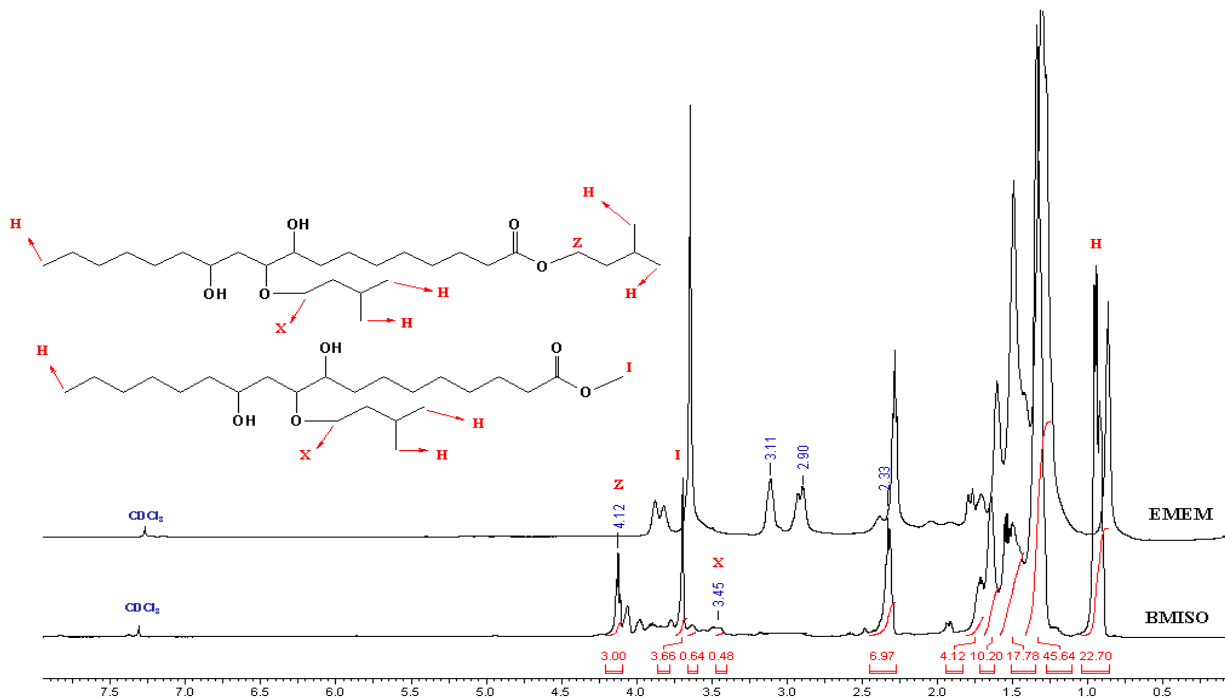


Figura 43 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Visceras de Peixe (EMEP) e biolubrificante das vísceras de peixe álcool isoamílico (BPISO) em CDCl_3 .

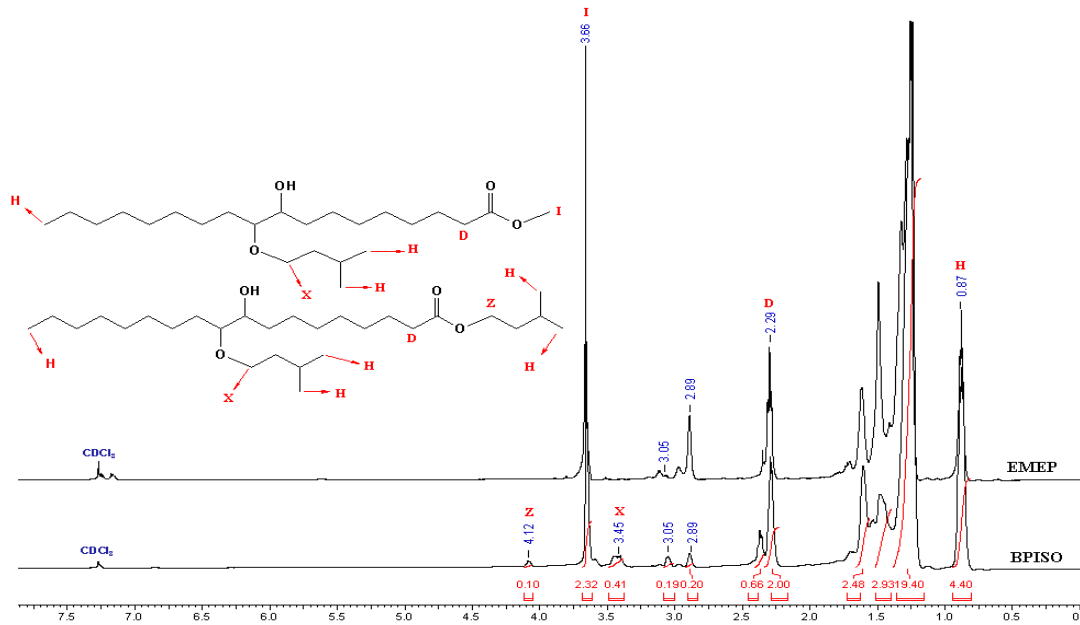


Figura 36 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo de Mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com hexanol (BMHEX) em CDCl_3 .

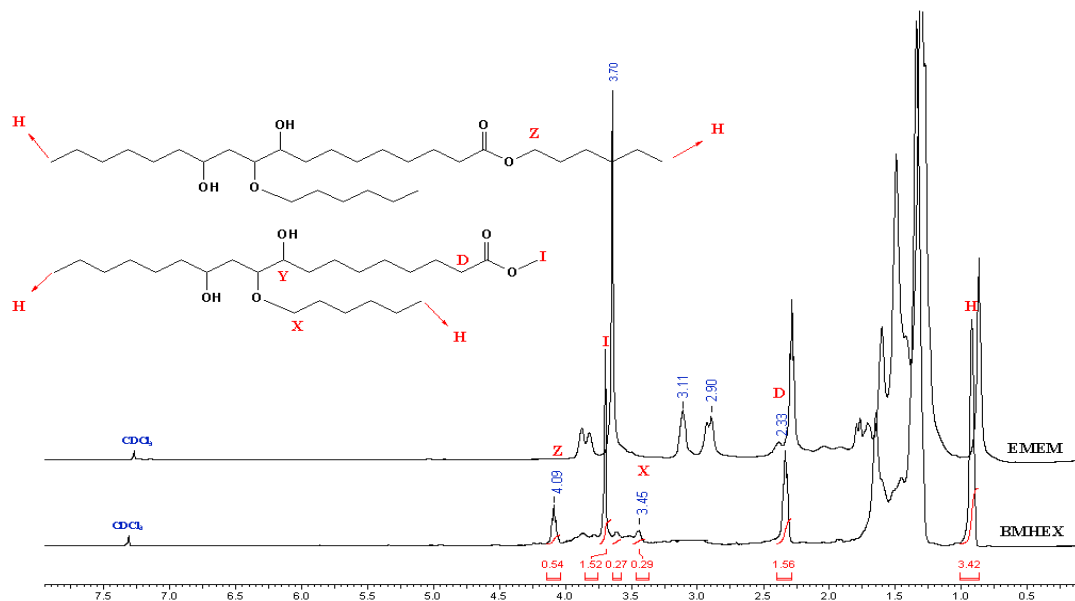


Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Visceras de Peixe (EMEP) e biolubrificante do óleo das vísceras com hexanol (BPHEX) em CDCl_3 .

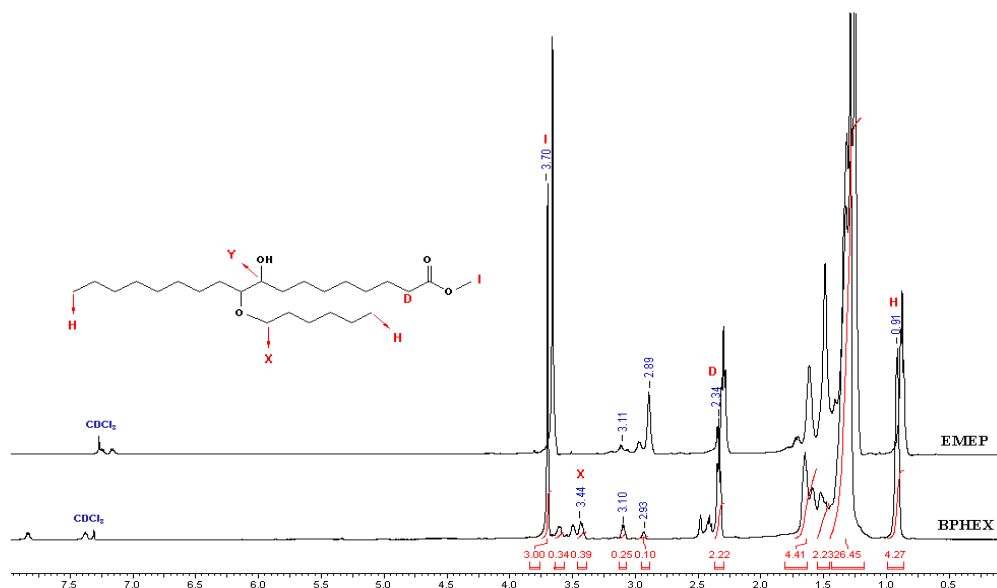


Figura 38 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo de Mamona (EMEM) e biolubrificante de mamona com 2-etilhexanol (BM2EH) em CDCl_3 .

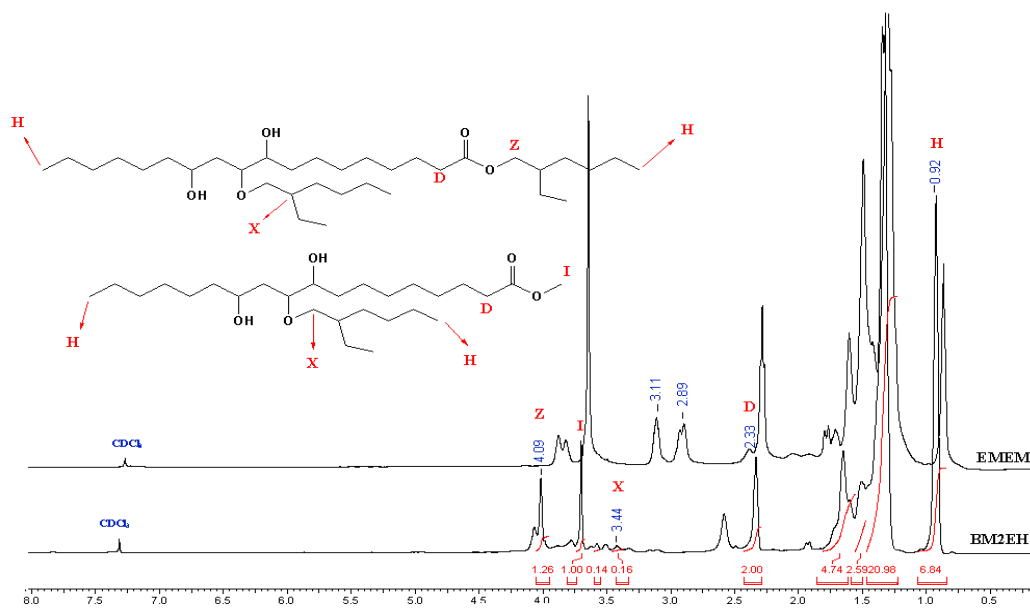
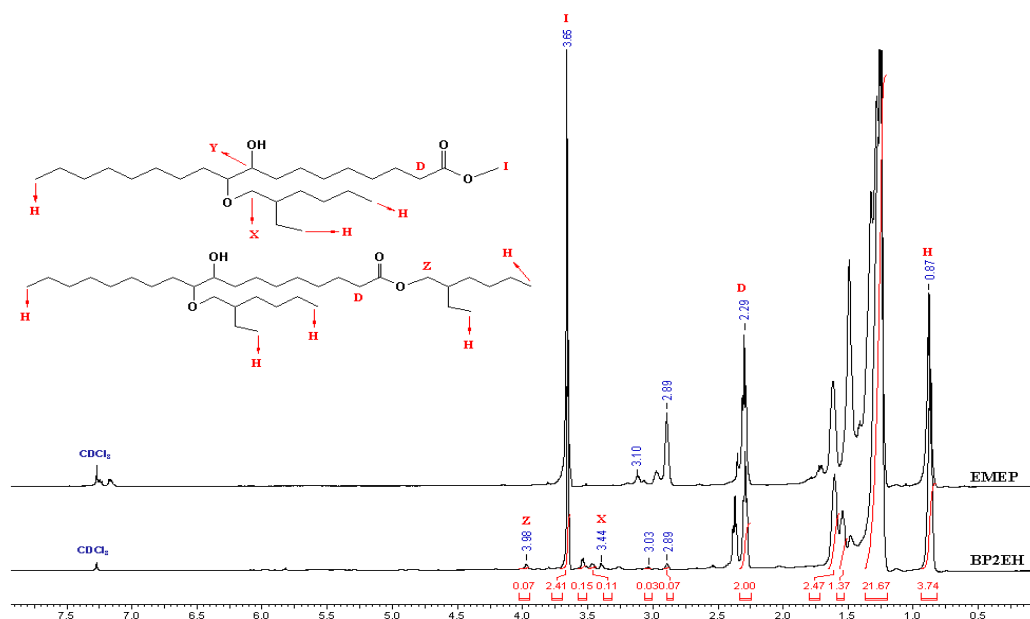


Figura 47 – Espectro de RMN de ^1H dos Ésteres Metílicos Epoxidados do Óleo das Visceras de Peixe (EMEP) e biolubrificante do óleo das vísceras com 2-etilhexanol (BP2EH) em CDCl_3 .



A partir dos espectros de RMN de ^1H dos biolubrificantes e com o auxílio das Equações 8, 9 e 10, foram obtidos também os valores de: número de epóxidos residuais (N_{ER}), número de epóxidos iniciais (N_{Ei}) e conversão da reação de abertura ($C\%$), respectivamente. Os valores de (N_{Ei}) foram obtidos a partir das integrais dos epóxido (Figuras 37 e 38). Os resultados estão expressos na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores de número de epóxidos residuais N_{ER} , número de epóxidos iniciais (Melo e Silva, 2008) e conversão da reação de abertura ($C\%$) para obtenção dos biolubrificantes.

	Amostra	N_{Ei}	N_{ER}	$C(\%)$
Mamona	BMISO	0,93	0	100
	BMHEX	0,93	0	100
	BM2EH	0,93	0	100
Peixe	BPISO	0,72	0,19	73,61
	BPHEX	0,72	0,16	77,78
	BP2EH	0,72	0,05	93,06

Fonte: Autora

Conforme exposto na Tabela 20, os biolubrificantes derivados do óleo de mamona obtiveram os maiores rendimentos de conversão dos anéis oxiranos comparados aos biolubrificantes derivados do óleo das vísceras de peixe.

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos biolubrificantes da mamona (Figuras 48, 50 e 52), observa-se o desaparecimento dos sinais entre $\delta = 56$ e 57 ppm (Picos O e K, Figura 37) referentes aos carbonos do anel oxirano formado no processo de epoxidação e o surgimento de novos sinais: um entre $\delta = 62,0 - 66,0$ ppm (Pico Z, Figuras 48, 50 e 52), referentes ao carbono do álcool ligado a carbonila do éster, outro entre $\delta = 68,0 - 69,0$ ppm (Pico X, Figuras 48, 50 e 52), relativo ao carbono secundário vicinal a função éter, oriundo do processo de abertura do anel oxirano e o sinal em aproximadamente $\delta = 86,0$ ppm (Pico A, Figuras 48, 50 e 52), relativo ao carbono terciário da cadeia de ácido graxo cujo oxigênio do grupo éter encontra-se ligado. A diminuição do pico em $\delta = 51,53$ ppm, referente a metoxila dos ésteres (Pico I, Figuras 48, 50 e 52) é indicativo da reação de substituição da metila pelos álcoois, conforme também observado no espectro de RMN de ^1H .

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos biolubrificantes das vísceras de peixe, observa-se a redução dos sinais entre $\delta = 56$ e 57 ppm (Picos O e K, Figuras 38), referentes aos carbonos do anel oxirano formado no processo de epoxidação. Como já discutido nos espectros de RMN de ^1H , a presença dos sinais de carbono de epóxido indicam que a reação de abertura não ocorreu de forma total. Para o BPISO e BP2EH, os sinais em $\delta = 62,0$ ppm e $\delta = 65,0$ ppm (Pico Z, Figuras 49 e 51) referentes ao carbono do álcool ligado a carbonila do éster, sugere a ocorrência da reação paralela de substituição do grupo metila terminal da função éster. Os sinais entre $\delta = 68,0 - 70,0$ ppm (Pico X, Figuras 49, 51 e 53), são relativos ao carbono secundário vicinal a função éter, proveniente da inserção do álcool ao anel oxirano. Já os sinais em aproximadamente $\delta = 82,0$ ppm são relativos ao carbono terciário da cadeia de ácido graxo ligado ao oxigênio da função éter (Pico A, Figuras 49, 51 e 53). O sinal em aproximadamente $\delta = 211,0$ ppm no espectro de RMN de ^{13}C do BP2EH (Figura 53) é relativo a ocorrência de reação paralela de rearranjo do anel epóxido com conseqüente formação de cetona, conforme mecanismo descrito na Figura 12. Segundo Rios (2012), a ocorrência de tal rearranjo pode ser observada na presença de catalisador ácido de elevada acidez (a exemplo do PTSA), álcoois de cadeia ramificada de moderada reatividade e temperaturas de aquecimento superiores a 70°C .

O uso de quantidades consideráveis de solvente apolar aprótico, em conjunto de outros fatores, pode reduzir significativamente a ocorrência desta reação paralela.

Figura 48 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool isoamílico (BMISO) em CDCl_3 .

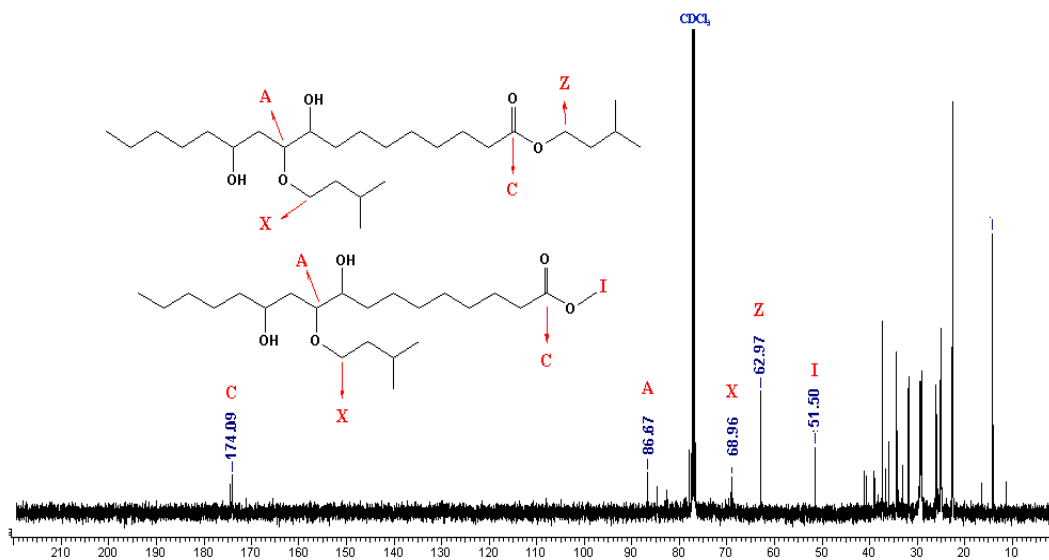


Figura 49 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante das vísceras de peixe com álcool isoamílico (BPISO) em CDCl_3 .

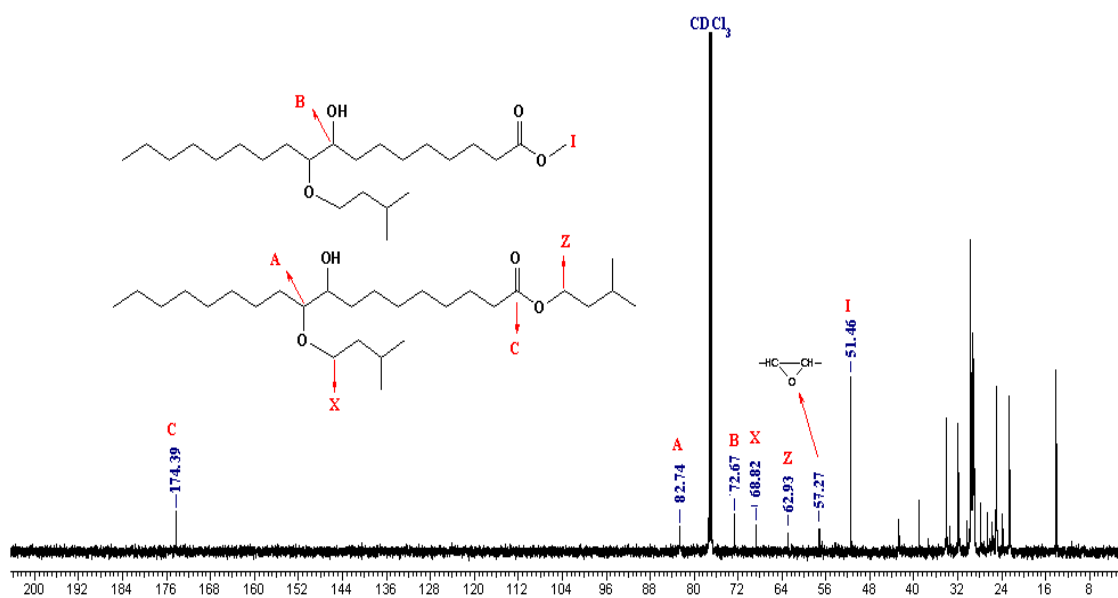


Figura 50 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool hexanol (BMHEx) em CDCl_3

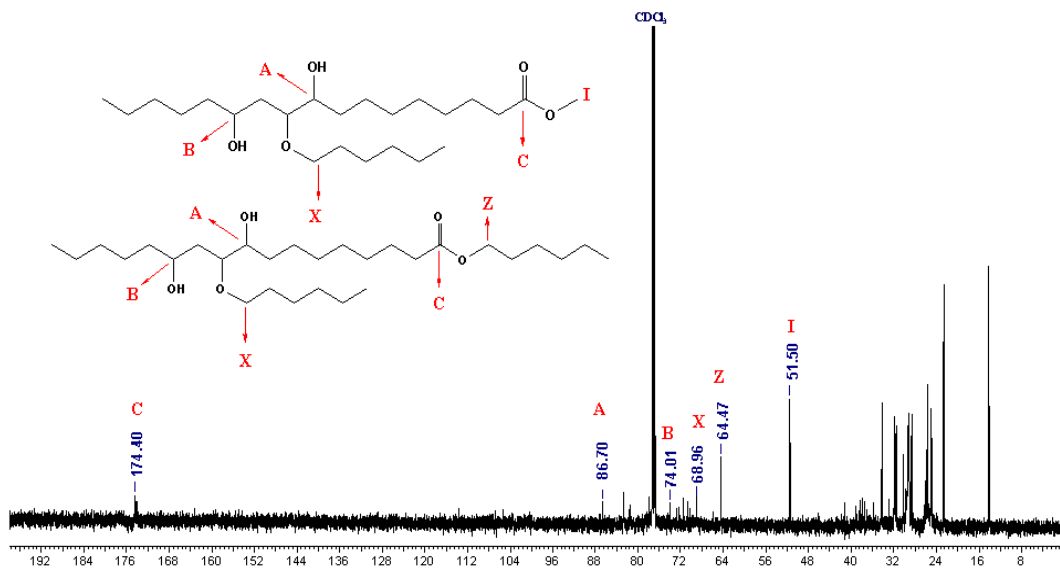


Figura 51 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante das vísceras de peixe com álcool hexanol (BPHEX) em CDCl_3 .

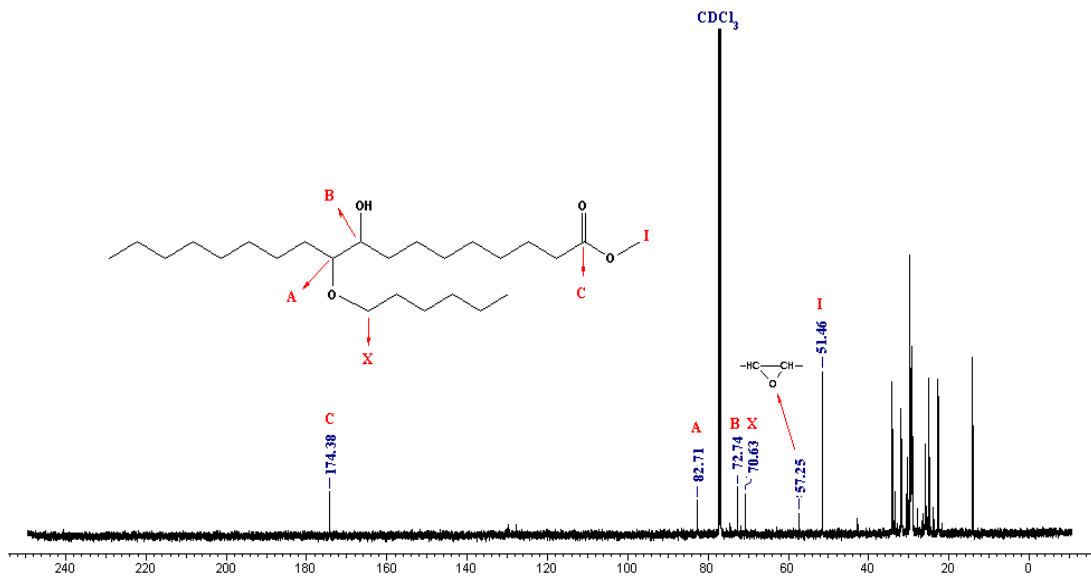


Figura 52 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante de mamona com álcool 2-etilhexanol (BM2EH) em CDCl_3 .

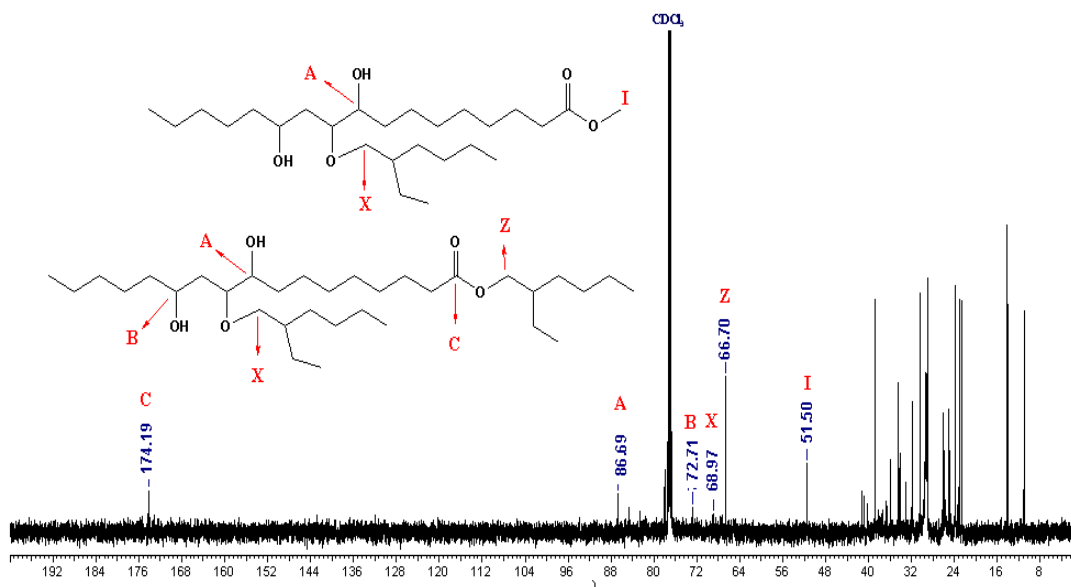
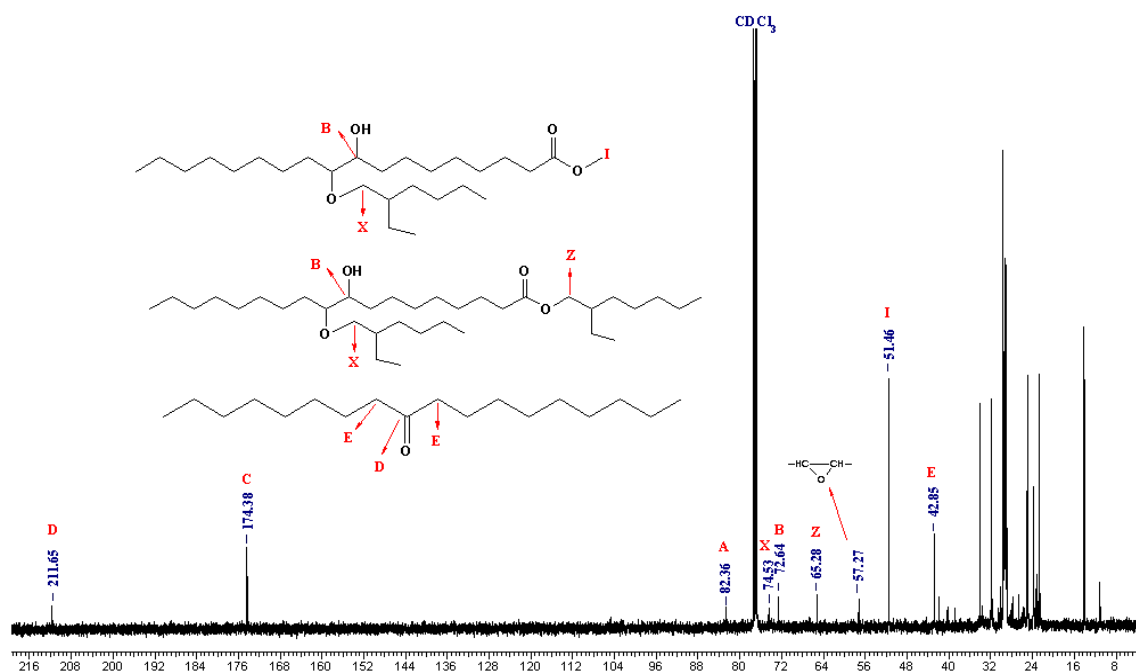


Figura 53 – Espectro de RMN de ^{13}C do biolubrificante do óleo das vísceras de peixe com álcool 2-etilhexanol (BP2EH) em CDCl_3 .



5.8 Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biolubrificantes

A avaliação da estabilidade térmica e oxidativa dos ésteres biolubrificantes derivados do óleo da mamona e do óleo das vísceras da Tilápia foram verificadas em função da

atmosfera do forno e comparadas com uma amostra de óleo básico mineral puro (neutro leve), derivado do processo de destilação do petróleo, gentilmente cedida pelo laboratório NPL. As massas empregadas foram de $5,46 \pm 0,55$ mg (biolubrificantes derivados do óleo da mamona), $5,03 \pm 0,26$ mg (biolubrificantes derivados do óleo das vísceras de peixe) e 4,94 mg (óleo básico mineral - OBM). Os ensaios foram realizados em um primeiro momento sobre atmosfera de nitrogênio, gás inerte, não reagindo, portanto, com os componentes que constituem as amostras, sendo sua degradação apenas referente aos seus constituintes e não as reações químicas com o gás de forno. Em um segundo momento, as amostras foram ensaiadas sobre atmosfera oxidante de ar sintético, visando comparar a estabilidade oxidativa dos materiais e as temperaturas (T_{onset}) as quais isso ocorre.

A temperatura de início da degradação térmica (T_{onset}) indica a resistência do óleo lubrificante para degradação. Esta foi determinada por extrapolação da linha de base horizontal e interceptação desta linha com a tangente da porção descendente da curva de perda de massa. Quanto mais elevado for o valor da T_{onset} , maior é a estabilidade do material (DEBNATH *et al.*, 2011; PADMAJA *et al.*, 2012). As Figuras 54 e 55 apresentam as sobreposições das curvas de TG e DTG, respectivamente, para os biolubrificantes do óleo da mamona em comparação ao óleo lubrificante mineral, enquanto que as Figuras 56 e 57 revelam as curvas de TG e DTG para os bilubrificantes do óleo das vísceras da tilápia em comparação ao óleo lubrificante mineral.

Figura 54 – TGA das amostras dos biolubrificante do óleo da mamona em atmosfera de N_2 : BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).

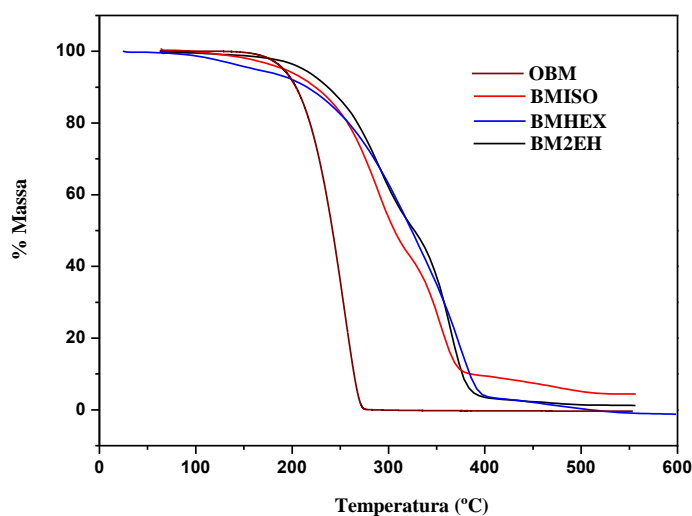


Figura 55 – DTG dos biolubrificantes do óleo da mamona em atmosfera de N₂: BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).

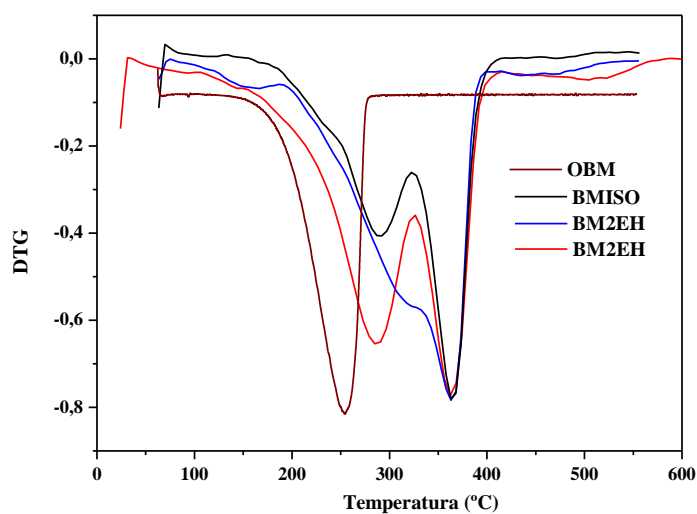


Figura 56 – DTG dos biolubrificantes do óleo da mamona em atmosfera de N₂: BMISO (álcool isoamílico), BMHEX (hexanol) e BM2EH (álcool 2-etilhexanol).

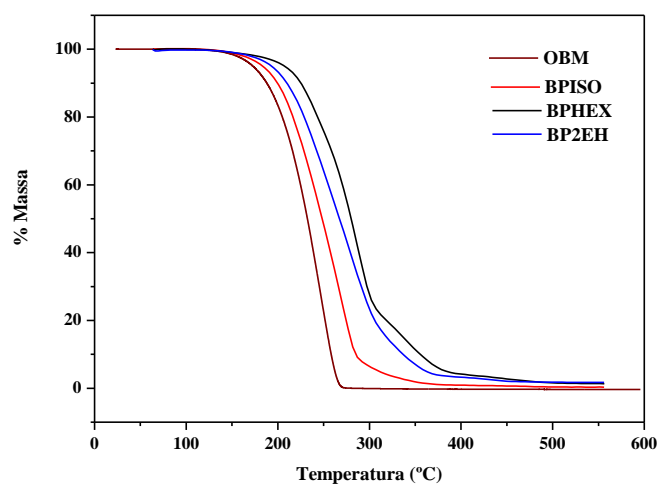


Figura 57 – DTG dos biolubrificantes do óleo das vísceras da tilápia em atmosfera de N₂: BPISO (álcool isoamílico), BPHEX (hexanol) e BP2EH (álcool 2-etilhexanol).

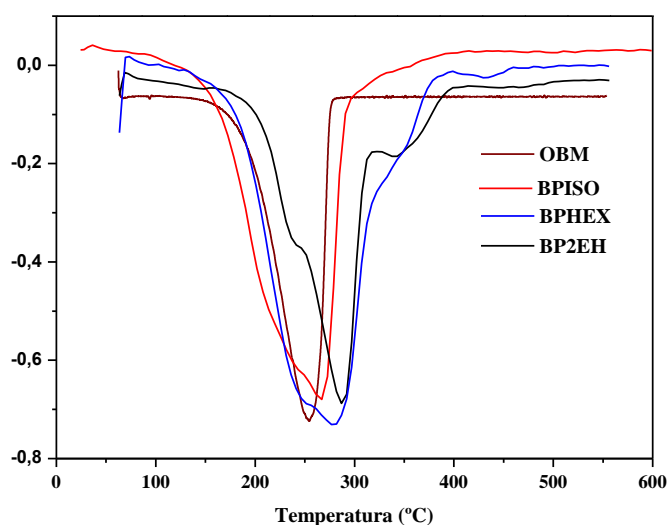


Tabela 21 – Dados termogravimétricos dos biolubrificantes derivados do óleo da mamona, biolubrificantes derivado do óleo das vísceras de peixe e lubrificante mineral, sobre taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹ e atmosfera de N₂.

Atmosfera	Amostras	Etapas	T _{onset} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	% Massa	
Nitrogênio	Mamona	BMISO	1	239,0	326,4	290,8	62,88
			2	326,4	445,3	373,4	37,12
		BMHEX	1	250,8	503,9	373,8	99,8
			BM2EH	1	263,7	326,3	290,9
	2	326,3		551,78	373,6	47,4	
	Peixe	BPISO	1	194,2	409,3	266,9	99,08
		BPHEX	1	204,0	450,2	278,8	97,40
		BP2EH	1	230,5	510,3	284,8	98,08
		OBM	1	202,1	372,3	245,8	99,89

Legenda: OBM = Óleo básico mineral. **Fonte:** Autora

As curvas de TG e DTG, sobre atmosfera dinâmica de nitrogênio, indicaram perfis semelhantes de decomposição térmica para as amostras de biolubrificantes e lubrificante derivado do petróleo. Os eventos de perda de massa observados na DTG dos biolubrificantes

(Figuras 55 e 57) refletem a complexa e diversificada composição de ésteres de diferentes cadeias, obtidos a partir da reação de abertura dos anéis oxiranos, confirmados também nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C das amostras.

A partir dos valores de temperatura iniciais de degradação térmica (T_{onset}) do 1º evento, apresentados para as amostras na Tabela 21, observou-se a ordem crescente de estabilidade térmica dos biolubrificantes derivados da mamona: $\text{BMISO} < \text{BMHEX} < \text{BM2EH}$. A mesma ordem também foi obtida para os biolubrificantes derivados das vísceras de peixe: $\text{BPISO} < \text{BPHEX} < \text{BP2EH}$. A elevação dos valores de T_{onset} , neste caso, acompanhou o aumento do número de átomos na cadeia carbônica promovido com a inserção do álcool. Resultados semelhantes também foram observados por Mandakar *et al.* (2013). Quando comparados ao lubrificante mineral, os biolubrificantes produzidos neste trabalho apresentaram valores de T_{onset} , em sua grande maioria, superiores ao derivado do petróleo. Este resultado confirma os preditos na literatura e indica os óleos vegetais quimicamente modificados como potencial fonte de óleo básico para indústria de lubrificantes (BART *et al.*, 2013; KULKARNI *et al.*, 2013; MADANKAR *et al.*, 2013; CAVALCANTE *et al.*, 2014).

5.8.1 Estabilidade Oxidativa por Método Rancimat

A avaliação da estabilidade oxidativa das amostras de biolubrificantes foi também realizada em equipamento Rancimat da Metrohm, comumente empregado na determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e seus derivados como biodiesel e biolubrificantes (ANTONIASSI, 2001). As amostras foram acrescidas de 2% do antioxidante BHT, cedido pelo laboratório LPT do departamento de química da UFC, assim como 2% do aditivo para óleo lubrificante otimizador de TBN, C9330 da Infenium, cedido pelo CENPES. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

No aparelho Rancimat, o fluxo de ar passa pelas amostras (3 gramas) aquecidas a uma temperatura de 110°C , arrastando voláteis gerados que são borbulhados em água deionizada, aumentando a condutividade elétrica desta. Os compostos voláteis produzidos na oxidação dependem do tipo de amostra analisada (VELASCO *et al.*, 2004). O resultado, expresso em horas, é determinado com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 873 – Rancimat).

Tabela 22 – Tempo em horas obtidos a partir do ensaio de Rancimat das amostras de biolubrificantes derivados do óleo da mamona e amostras derivadas do óleo de peixe.

Amostras	Resultados Obtidos (horas)			
	Ausente de Aditivo	BHT	C9330	
Mamona	BMISO	0,30 ± 0,02	0,56 ± 0,01	5,24 ± 0,32
	BMHEX	0,45 ± 0,05	0,94 ± 0,07	8,88 ± 1,02
	BM2EH	0,28 ± 0,08	0,96 ± 0,07	5,33 ± 0,26
Peixe	BPISO	0,19 ± 0,01	0,52 ± 0,02	1,11 ± 0,04
	BPHEX	0,20 ± 0,04	0,48 ± 0,05	1,94 ± 0,07
	BP2EH	0,22 ± 0,03	0,72 ± 0,01	1,39 ± 0,21

Fonte: Autora.

Observa-se um incremento nos valores de estabilidade oxidativa dos biolubrificantes após aditivação. O aditivo básico C9330 revelou melhores respostas de estabilidade oxidativa para ambos os biolubrificantes em comparação ao BHT. Assim como observado no ensaio de TG, os biolubrificantes derivados do óleo de mamona apresentaram melhores estabilidades termo-oxidativas quando comparado aos derivados do óleo das vísceras de Tilápia. O emprego de outras formulações (aditivo + biolubrificante), além de técnicas mais sensíveis com menor gasto de amostra, é importante para obtenção de valores melhorados de estabilidade oxidativa.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os óleos de mamona e vísceras de peixe são fontes promissoras na síntese de biolubrificantes. Além de representarem um impulso ao setor agro-energético nacional na inserção de culturas ainda não adequadamente exploradas, seus biolubrificantes demonstraram aplicabilidades diversificadas, o que tornam suas produções atrativas para indústria. A rota sintética adotada na produção dos biolubrificantes foi satisfatória.

Os biolubrificantes derivados do óleo da mamona, devido a composição química singular dos seus ácidos graxos, demonstraram excelentes resultados físico-químicos como: alta viscosidade, estabilidades oxidativas e ponto de fluidez. Os ótimos valores de fluidez a temperaturas negativas sugerem o uso dos biolubrificantes derivados da mamona em países de clima frio, além de potencial aplicação como fluido aditivo para lubrificantes de aviação.

A utilização do óleo das vísceras de tilápia na produção dos biolubrificantes, além agregar valor ao subproduto de elevada produção nacional, reduz os impactos ambientais decorrente da indevida destinação dos resíduos sólidos (vísceras). Os biolubrificantes produzidos apresentaram ótimos valores de índice de viscosidade, diferentes graus de viscosidade e potencial aplicação em máquinas operadas principalmente em climas quentes.

As curvas de TGA das amostras de biolubrificantes demonstraram início de degradação térmica em temperaturas superiores a apresentada pelo lubrificante mineral, indicando melhores resistências a degradação térmica dos mesmos.

O ensaio acelerado de estabilidade oxidativa por metodologia Rancimat dos biolubrificantes demonstrou ganhos de estabilidade a oxidação após acréscimo de 2% dos aditivos. Um estudo com um maior número de formulações (aditivo e biolubrificante), além do emprego de técnicas mais sensíveis e com menor de gasto de amostra, é necessário para otimização dos resultados.

7 PERSPECTIVAS

- Substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos ou enzimáticos;
- Realizar a síntese dos biolubrificantes com álcoois polihidroxiados e comparar os resultados com álcoois mono hidroxilados;
- Realizar purificação dos ácidos graxos derivados do óleo das vísceras de peixe através do método de complexação com ureia, obter ésteres biolubrificantes com excelentes propriedades de fluxo a frio e comparar com os biolubrificantes produzidos neste trabalho.
- Estudar o acréscimo de maiores formulações (antioxidante + biolubrificante) no intuito de obter biolubrificantes derivados do óleo da mamona e biolubrificantes derivados do óleo de peixe, com valores otimizados de estabilidade termo-oxidativa.
- Realizar testes de biodegradabilidade dos biolubrificantes obtidos;

REFERÊNCIAS

- ADECE. Agronegócio Cearense. **Governo do Estado do Ceará**. Fortaleza, 15 setembro 2013. Disponível em: <https://goo.gl/7CpAbu>. Acessado em 15 nov., 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2270-10: Calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C**. 2010
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cc 7-25].
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 3-25].
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Ca 5a-40].
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Method D6304: Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration**. 2009.
- ANGELONI, L. M. **Polímeros obtidos a partir do biodiesel epoxidado dos óleos de oliva e soja: preparação e caracterização química e físico-química**. 2011. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://goo.gl/1hnMQt>
- ANTONIASSI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa. **B.CEPPA**, Curitiba, v.19, n 2, p 353 - 380, jul/dez, 2001.
- ARRUDA, L. F. d. (2004). Aproveitamento do resíduo da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subproduto. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Piraciba - São Paulo, USP. Mestrado: 78 p.
- ARUMUGAM, S., G. SRIRAM, et al. Bio-lubricant-biodiesel combination of rapeseed oil: An experimental investigation on engine oil tribology, performance, and emissions of variable compression engine. **Energy**, v. 72, p. 618-627, ago. 2014.
- ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p.14-26, jan. 2013.

- AZEVEDO, Demóstenes Marcos Pedrosa; BELTRÃO, Napoleão Esberad de Macêdo. **O Agronegócio da Mamona no Brasil**. 2ª ed. ver e ampl. - Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. 504 p.
- BAHURMIZ, O. M. AND W.-K. NG. Effects of dietary palm oil source on growth, tissue fatty acid composition and nutrient digestibility of red hybrid tilapia, *Oreochromis sp.*, raised from stocking to marketable size. **Aquaculture**, v. 262 (2–4), p. 382-392, fev. 2007.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B., O. S. STAMENKOVIĆ, et al. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16 (6), p. 3621-3647, ago. 2012.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho** na caracterização de compostos orgânico. 1ª ed. Ufv, 2007. 189 p.
- BART, J. C. J.; E. GUCCIARDI; CAVALLARO, S. **Biolubricant: science and technology**. Woodhead Publishing Limited, **Elsevier**. 2013.
- BATANI, H.; KARIMI, K.; ZAMANI, A.; BENAKASHANI, F. Castor plant for biodiesel, biogas, and ethanol production with a biorefinery processing perspective. **Applied Energy**, v. 136, p.14-22, dez. 2014.
- BNDES. Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. **Relatório 3 – Óleos Lubrificantes**. Consórcio Bain & Company/Gas Energy, Rio de Janeiro, 2014, 33p.
- BOBBIO, P. A.; F. O. BOBBIO. **Química do Processamento de Alimentos**. Livraria Varela. São Paulo, São Paulo. 2006. 143 p.
- BORSATO, D., DE MORAES CINI, J. R., DA SILVA, H. C., COPPO, R. L., ANGILELLI, K. G., MOREIRA, I., & MAIA, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p.111-116, nov. 2014
- BOSCOLO, W. R., HAYASHI, C., MEURER, F., FEIDEN, A., BOMBARDELLI, R. A., & REIDEL, A. Farinha de resíduos da filetagem de tilápias na alimentação de tilápia-do-nylo (*Oreochromis niloticus*) na fase de reversão sexual. **Rev. Brasileira de Zootecnia**, v.34, n.6, p.1807-1812, 2005.
- BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS. **NBR 14358**: Determination of the viscosity index from kinematic viscosity. 2012.
- CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**. v.118 (3), p 141-152, maio. 2006
- CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E., BALDESSARI, A.; BALTANÁS, M. A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 101(1), p. 245-254, jan. 2010.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M; NETO, S.C. A Revolução Verde da Mamona. Quím. Nova na Escola v.32, nº 1, p. 1-8, fev. 2010. Disponível em: <<https://goo.gl/XjmAS5>>. Acessado em: 08 jul. 2014.

CASTRO, W., WELLER, D. E. et al. The effect of chemical structure of basefluids on antiwear effectiveness of additives. **Tribology International**, v. 38, nº 3, p. 321-326, mar. 2005.

CAVALCANTE, I. M., ROCHA, N. R. D. C. et al. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. **Industrial Crops and Products**, v.62, p.453-459, dez. 2014.

CHEVRON. **Manual de Produtos: Óleos Lubrificantes, Graxas e Coolantes**. Chevron Intellectual Property LLC. Disponível em: <<https://goo.gl/Qtya1q>> Acessado em 20 de Fev, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Conjuntura Mensal Mamona - Março 2014. Disponível em: <<https://goo.gl/vpP2dD>> Acessado em: 05 dez, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados - Diretrizes para o Licenciamento Ambiental. CONAMA 362/2005. Disponível em: <<https://goo.gl/AZqPyT>> Acessado em: 21 de Agosto, 2014.

CONI. E. P; CATONE E.T. Oxidizability of Different Vegetables Oils Evaluated by Thermogravimetric Analysis. **Thermochimica Acta**, v.418, p. 11-15, ago. 2004.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**, 2006, 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB, 2006.

TORRES, M., JIMÉNEZ-OSÉS. G. et al. Evaluation of several catalytic systems for the epoxidation of methyl oleate using H₂O₂ as oxidant. **Catalysis Today**, v.195, nº1,p.76-82,nov.2014.

DEBNATH, S., RAGHAVARAO, K. S. M. S. et al. Hydrodynamic, thermo-analytical and molecular structural investigations of enzyme interesterified oil and its thermo-oxidative stability by thermogravimetric analysis. **Journal of Food Engineering**, v.105, nº4, p. 671-679, ago. 2011.

DIAS, F. P. **Aproveitamento das Vísceras de Tilápia para Produção de Biodiesel**,2009,106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)- Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

DIAS, J. M., ARAÚJO, J. M. et al. Biodiesel production from raw castor oil. **Energy**, v.53, nº1, p. 58-66, mai. 2013.

ERHAN, S. Z., SHARMA, B. K., & PEREZ, J. M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, v.24, nº3, p. 292-299, nov. 2006.

EYCHENNE, V. et al. Thermal behavior of neopentylpolyol esters: Comparison between determination by TGA-DTA and flash point. **Thermochim. Acta**, v.320, p.201-208, nov.1998.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Fishery and Aquaculture Statistics: The Federative Republic of Brazil. Disponível em: <<http://www.fao.org/fishery/facp/BRA/en.>>. Acesso em: 14 nov. 2014.

FELTES, M. M. C., J. F. G. CORREIA, et al. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, nº 6, p. 669-677, 2010.

FERNANDES, D. M. **Obtenção e caracterização físico-química dos biodieseis metílico e etílico de algodão (*Gossypium hirsutum*)**. 2011. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

FILHO, M. G. R. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão**. 2010. Tese (doutorado em química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba. Doutorado: 122 p.

FITZSIMMONS, K. Tilapia aquaculture in the 21st century. USA: ARIZONA, 2012. Disponível em: <<http://ag.arizona.edu/>>. Acessado em: 12 de Março, 2013.

FOX, N. J; STACHOWIAK .G. W. Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation. **Tribol. Int.**, v. 40, nº 7, p. 1035-1046. jul. 2007

GAN, L. H.; GOH, S. H.; OOI, K.S. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, nº 4, p. 347-351. abr. 1992

GHOSH, P.; DAS, M. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – Synthesis and characterization. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 119, p.79-84. jul. 2008.

GOSALIA, A. Sustainability and the Global Lubricants Industry. **Lube magazine**. Disponível em: <<https://goo.gl/N4JZy8>> Acessado em 23 Dezembro, 2014.

HAZMI, A. S. A., AUNG, M. M. et al. Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening. **Industrial Crops and Products**, v.50, p.563-567. out. 2013.

Issariyakul, T.; Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p. 446-471. mar. 2014

JÚNIOR, A. F. **A Mamona: uma rica fonte de óleo e de divisas**. Ícone. São Paulo, 1986. 71p.

KEERA, S. T., SABAGH, S. M. EL; TAMAN, A.R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v.90, nº 1, p.42-47. jan. 2011.

KLEINAITÈ, E., JAŠKA, V. et al. A cleaner approach for biolubricant production using biodiesel as a starting material. **Journal of Cleaner Production**, v.75, p. 40-44. jul. 2014

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, nº 10, p.1059-1070. jun. 2005.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V. *et al.* **Manual de Biodiesel**. Editora Blucher, São Paulo, 2006. 352 p.

KULKARNI, M. G.; SAWANT, S. B. Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters. **European journal of lipid science and technology**, v.105, nº 5, p. 214-218. maio. 2003.

KULKARNI, R. D., DESHPANDE et al. 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. ago. 2013.

LIN, C.Y.; LI, R.-J. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. **Fuel Processing Technology**, v. 90, nº 1, p.130-136. jan. 2009.

LUNA, F. M. T. Estudos de Avaliação e Melhoramento de Produtos para a Indústria de Petróleo e de Bioderivados. Teses (Doutorado em Engenharia Química) - Engenharia Química. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2012. 207 f.

LUTZ, I. A. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ª Ed. São Paulo, 2008. 1004 p.

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

MARTINS, G. I.; SECCO, D. et al. Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p.234-239. fev. 2015.

MELO, W. C.; SILVA, D. B. D. et al. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis L.*) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química Nova**, v.31, p.1104-1106. 2008

MENEGAZZO, M.L.; PETENUCCI, M.E.; FONSECA, G.G. Production and characterization of crude and refined oils obtained from the co-products of Nile tilapia and hybrid sorubim processing. **Food chemistry**, v.157, p.100-104. ago. 2014.

MORAIS, M. M., PINTO, L. A. D. A. et al. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v.1, p. 23-33. jan. 2001.

MORETTO, E. AND R. FETT. **Óleos e Gorduras Vegetais Processamento e Análise**. Ed. UFSC, Florianópolis, 1989, 179p.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n° 1, p.10-30. jan. 2010.

NAGENDRAMMA, P.; S. KAUL. Development of ecofriendly / biodegradable lubricants: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n° 1, p. 764– 774. jan. 2012.

NG, W.-K.; CHONG, C.-Y.; ROMANO, N. Effects of dietary fish and vegetable oils on the growth, tissue fatty acid composition, oxidative stability and vitamin E content of red hybrid tilapia and efficacy of using fish oil finishing diets. **Aquaculture**, v. 372–375, p. 97-110. jan. 2013.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, n° 9, p.1086-1091. jun. 2006.

PADMAJA, K. V., RAO, B. V. S. K. et al. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n° 1, p.237-240. jan. 2012

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

Ramezani, K.; S. Rowshanzamir. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**. v.35, n°10, p.4142-4148. out.2010.

REDA, S. Y. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Food Science and Technology**, v.31, p. 475-480. abr/jun. 2011.

RIOS, L. A.; LLANO, B. A.; Hoeldrich, W. Fatty ketones from the rearrangement of epoxidized vegetable oils. **Applied Catalysis A: General**, v. 445-446, p 346-350. nov. 2012.

RODRIGUES, J.S. Produção de Biolubrificantes a partir dos Óleos de Mamona (*Ricinus communis*) e de Vísceras da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2013.

SALIMON, J.; N. SALIH; YOUSIF, E. Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.15, n° 3, p.195-201. jul. 2011.

SALIMON, J.; N. SALIH; YOUSIF, E. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. **Journal of King Saud University - Science**, v.24, n°1, p.11-17. jan. 2012

- SALIMON, J.; N. SALIH; YOUSIF, E. Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties. **Industrial Crops and Products**, v.38, p.107-114. jul. 2012.
- SANTOS, F. F. P., J. Q. MALVEIRA, et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v.89, nº 2, p.275-279. fev. 2010
- SAPHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W. et al. Oil production from catfish viscera. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, nº4, p.377-382. jan. 2003
- SEGURA, G, J. Extração e Caracterização de Óleos de Resíduos de Peixe de Água Doce. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 95f, 2012.
- SHARMA, B. K.; DOLL, K. M., ERHAN, S.Z. Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties. **Bioresource Technology**, v. 99, nº15, p.7333-7340. jan. 2008.
- SILVA, J. A. C.; HABERT, A.C.; FREIRE, D.M.G. A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters. **Lubrication Science**, v. 25, nº1, p. 53 - 61. set. 2012.
- SOARES, R. M. Avaliação Técnica, Mercadológica e de Tendências da Utilização de Óleos Lubrificantes de Base Vegetal. 2013. Dissertação (Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.
- SONI, S.; AGARWAL, M. Lubricants from renewable energy sources—a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v.7, nº 4, p.359-382. ago. 2014.
- SECRETARIA DA PESCA E AQUICULTURA. Integração Nacional vai investir R\$ 10 milhões em aproveitamento de pescado no CE. Disponível em: <<http://www.spa.ce.gov.br/index.php/noticias/43558-integracao-nacional-vai-investir-r-10-milhoes-em-aproveitamento-de-pescado-no-ce/>> . Acesso em: 15 nov.2013.
- STIPANOVIC, A. J., M. P. SMITH, et al. Compositional Analysis of Re-Refined and Non-Conventional Lubricant Base Oils: Correlations to Sequence VE and IIIE Gasoline Engine Tests. **SAE Technical Paper Series**, p. 1-5. 1994
- SUAREZ, P.A; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. et al. Transformações de Triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicas: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quimica Nova**, v.30, nº 3, p. 667 - 676.
- TING, C.-C.; CHEN, C.-C. Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants. **Measurement**, v. 44, nº8, p.1337-1341. out. 2011
- Totten, G. E.; Negri, V.G (2011). *Handbook of hydraulic fluid technology*. CRC Press. 2011.
- VELASCO, J. N., ANDERSEN, M. L. et al. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance

spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v.85, n°4, p. 623-632. maio. 2004

VERDIER, S.; COUTINHO, J. A. P. et al. A critical approach to viscosity index. **Fuel**, v.88, n°11, p. 2199-2206. nov. 2009.

WANG, E.; MA, X. et al. Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil. **Biomass and Bioenergy**, v.66, p. 371-378. jul. 2014.