

## Artigo

**Estudo Viscosimétrico de Polióis a Base do Óleo de Andiroba  
(*Carapa guianensis* Aubl.)****Cavalcante, G. H. R.;**\* Cavalcante, K. S. B.; Martiniano, L. C.; Marques, A. L. B.; Marques, E. P.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 926-944. Data de publicação na Web: 26 de abril de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>**Viscosimetric Study of Andiroba Oil-based Polyols (*Carapa Guianensis* Aubl)**

**Abstract:** Natural bases and alternative easy degradability have been employed in the petrochemical industry for polymer formulation, paints, foams, detergents, lubricating oils and especially, due to its viscous characteristics. The great advantage of renewable raw materials to replace fossil products prompted the study of viscosity of andiroba oil (*Carapa guianensis* Aubl.) after chemical modifications. The oil was characterized by the acid number, kinematic viscosity, saponification value, moisture content, iodine index, peroxide index, oxidative stability, hydroxyl number and density, and then subjected to chemical modifications (alkaline ethyl transesterification and hydroxylation *in situ*). The production of andiroba polyols was optimized using factorial design, based on the reduction in the degree of unsaturation, monitored mainly by the increase in kinematic viscosity. The study of the conversion process was effective for the synthesis of polyols in different viscosity ranges, indicating the best conditions for obtaining polyols having flow characteristics compatible with commercial lubricants.

**Keywords:** Hydroxylation *in situ*; factorial design; viscosity index.

**Resumo**

Bases naturais, alternativas e de fácil degradabilidade, vêm sendo empregadas em indústrias petroquímicas para formulação de polímeros, tintas, espumas, detergentes e principalmente óleos lubrificantes, devido as suas características viscosas. O grande proveito de matérias-primas renováveis na substituição de produtos fósseis instigou o estudo da viscosidade do óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) após modificações químicas. O óleo foi caracterizado pelo índice de acidez, viscosidade cinemática, índice de saponificação, teor de umidade, índice de iodo, índice de peróxido, estabilidade oxidativa, índice de hidroxila e massa específica, e depois submetido às modificações químicas (transesterificação etílica alcalina e hidroxilação *in situ*). A produção dos polióis de andiroba foi otimizada usando o planejamento fatorial, baseada na redução do grau de instauração, monitorada principalmente pelo aumento da viscosidade cinemática. O estudo do processo de conversão mostrou-se eficaz para síntese de polióis em diferentes faixas de viscosidade, indicando as melhores condições para a obtenção de polióis com características de fluidez compatíveis com os lubrificantes comerciais.

**Palavras-chave:** Hidroxilação *in situ*; planejamento fatorial; índice de viscosidade.

\* Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, Campus do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

✉ [glenehenrique@gmail.com](mailto:glenehenrique@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160067](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160067)

## Estudo Viscosimétrico de Polióis a Base do Óleo de Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.)

Glene Henrique R. Cavalcante,<sup>a,\*</sup> Kiany S. B. Cavalcante,<sup>b</sup> Lorena C. Martiniano,<sup>a</sup> Aldaléa L. B. Marques,<sup>a</sup> Edmar P. Marques<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química, *Campus* do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento Acadêmico Química, *Campus* do São Luís/Monte Castelo, CEP 65030-005, São Luís-MA, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, *Campus* do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

\* [glenehenrique@gmail.com](mailto:glenehenrique@gmail.com)

*Recebido em 19 de outubro de 2015. Aceito para publicação em 9 de abril de 2016*

### 1. Introdução

### 2. Metodologia

2.1. Pré-tratamento e caracterização do óleo de andiroba

2.2. Modificação química do óleo de andiroba (transesterificação e hidroxilação *in situ*)

2.3. Estudo viscosimétrico dos polióis de andiroba como biolubrificantes

### 3. Resultados e discussão

3.1. Óleo de andiroba *in natura* e modificado

3.2. Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

A crescente demanda mundial por lubrificantes compatíveis ao meio ambiente, principalmente aqueles a base de óleos vegetais, é decorrente da sua excelente propriedade de fricção, proporcionando boa capacidade de lubrificação, baixa volatilidade e fácil miscibilidade com outros fluidos.<sup>1</sup>

A aplicação dos óleos *in natura* como

biolubrificantes é evitada devido ao seu baixo desempenho a baixas temperaturas<sup>2</sup> e baixa estabilidade termo-oxidativa, características atribuídas principalmente à estrutura lipídica e ao grau de insaturação dos ácidos graxos. Estas propriedades podem ser melhoradas a partir de modificações químicas, como as reações de esterificação, transesterificação, epoxidação e/ou hidroxilação, as quais adequam os óleos nas condições requeridas para fins lubrificantes.

Os ésteres alquílicos resultantes do processo de transesterificação apresentam propriedades viscosimétricas mais apropriadas que os óleos de origem. Contudo, um elevado grau de insaturação das suas estruturas podem ocasionar polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores.<sup>3</sup>

Estes ésteres, por sua vez, podem ser convertidos em polióis que conferem aos produtos uma maior estabilidade térmica, devido à inserção de grupamentos hidroxila aos carbonos insaturados.<sup>4</sup> A epoxidação das ligações duplas, que antecede a hidroxilação, envolve o emprego de perácidos orgânicos, pré-preparados separadamente ou gerados *in situ*,<sup>5</sup> para obtenção do epóxido (anel oxirânico).

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de converter olefinas em epóxidos através da reação de Prilaschajew.<sup>5-7</sup> Particularmente, na hidroxilação *in situ*, o ácido orgânico (geralmente ácido fórmico e ácido acético) inicialmente reage com o peróxido de hidrogênio, formando o perácido. O excesso do ácido, que não participou dessa reação, reage com o epóxido promovendo a ruptura do anel oxirânico através do ataque nucleofílico ao carbono, originando um poliálcool com cadeia carbônica saturada e com maior viscosidade cinemática.

A diversidade das aplicações de óleos vegetais revela a sua importância para a obtenção de novos produtos, além da facilidade de alterações estruturais e do baixo custo. O óleo de andiroba extraído das amêndoas da andirobeira (*Carapa guianensis* Aubl.), uma árvore de dossel amplamente distribuída em toda região Amazônica, é constituído por triacilglicerídeos de ácidos graxos com insaturações, sítios passíveis de sofrerem modificações.

O óleo de andiroba tem características peculiares, que desperta o interesse de pesquisas em diversas aplicações de forma *in natura* como antialérgico,<sup>8</sup> inseticida frente ao *Aedes aegypti*,<sup>9</sup> repelente,<sup>10</sup> anti-inflamatório,<sup>11</sup> acaricida<sup>12</sup> e vermífica.<sup>13</sup>

Estudos com modificações químicas do óleo de andiroba são raros, tendo como exemplo reações de decomposição catalítica<sup>14</sup> e de transesterificação,<sup>15</sup> não havendo relatos de testes envolvendo modificação de sua estrutura para fins lubrificantes. Contudo, óleos vegetais modificados quimicamente podem apresentar maior estabilidade oxidativa e compatibilidade aos lubrificantes sintéticos.<sup>1</sup>

Este trabalho teve como objetivo realizar estudo viscosimétrico de polióis obtidos a partir das modificações químicas (transesterificação etélica alcalina e hidroxilação *in situ*) do óleo de andiroba e comparar a sua ação lubrificante com produtos comerciais de base mineral.

## 2. Metodologia

### 2.1. Pré-tratamento e caracterização do óleo de andiroba

O óleo vegetal de andiroba sofreu uma neutralização lenta dos ácidos graxos livres com solução de hidróxido de potássio a 10% (85%, Isofar). Em um reator de aço inox encamisado contendo 1000 mL de óleo, foram gotejados 90 mL de solução de hidróxido de potássio a uma velocidade de aproximadamente 4,5 mL . min<sup>-1</sup>, mantendo a temperatura de 50 °C e sob agitação constante de 700 RPM durante 15 min e 320 RPM por 10 min. A mistura foi transferida para um funil de separação, lavada com água deionizada a 5 °C, por três vezes, e seco em rotaevaporador microprocessado (Quimis, modelo Q344M).

Em seguida, o óleo obtido foi caracterizado conforme os métodos empregados para óleos vegetais, como índice de acidez (Cd 3d-63 AOCS),<sup>16</sup> índice de saponificação (NBR 10448),<sup>17</sup> índice de peróxido (Cd 8-53 AOCS),<sup>16</sup> teor de umidade (ASTM D6304),<sup>18</sup> viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D445),<sup>19</sup> estabilidade oxidativa (EN 14112),<sup>20</sup> índice de iodo (ASTM D5768)<sup>21</sup>

massa específica a 20 °C (NBR 14065 NBR)<sup>22</sup> e índice de hidroxila (ASTM D1957).<sup>23</sup>

## 2.2. Modificação química do óleo de andiroba (transesterificação e hidroxilação *in situ*)

A modificação química do óleo de andiroba consistiu em dois processos distintos, a transesterificação etílica alcalina e a hidroxilação *in situ*, para obtenção de ésteres etílicos e polióis, respectivamente.

A transesterificação etílica, por catálise alcalina do óleo de andiroba neutralizado foi realizado em reator de vidro, empregando 80 mL de óleo, 60 mL de etanol (96%, Merck), 2 g de hidróxido de potássio (85%, Isofar), agitação de 700 RPM e 50 °C, durante 2 horas. A separação das fases dos ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerina bruta foi facilitada, com a adição de glicerina pura (87%, Merck Milipore). Em seguida, o meio de reação foi lavado cinco vezes com água deionizada e seco em rotaevaporador. Por fim, sulfato de magnésio anidro (99,9%, Anidrol) foi adicionado ao meio e posteriormente filtrado para eliminação da umidade.

A conversão do óleo em ésteres etílicos foi determinada por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por ionização em chama (CG-DIC), conforme o método descrito

pela Norma EN 14103.<sup>24</sup> Foi utilizado um cromatógrafo Varian modelo 450, equipado com uma coluna capilar de polietilenoglicol (carbowax 20M) e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm, temperatura do injetor e detector de 250 °C, e programação de temperatura do forno de inicial a 180 °C (2,0 min), 10 °C a 200 °C (3,0 min) e 5 °C a 240 °C (7,0 min). Os ésteres diluídos em tolueno na proporção 10 mg.mL<sup>-1</sup> foram injetados manualmente no equipamento com um volume de 1,0 µL, no modo *split* com vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

Na segunda fase da modificação ocorreu a hidroxilação *in situ*, que consistiu na epoxidação dos ésteres etílicos e hidroxilação do epóxido, ambas realizadas em um balão de vidro com sistema de refluxo. A reação entre ésteres de andiroba, ácido acético (99,7%, Isofar) e peróxido de hidrogênio (30%, Merck Milipore) ocorreu sob agitação de 500 RPM e 50 °C. Este processo foi otimizado utilizando um fatorial completo 2<sup>3</sup> do tipo estrela com 18 experimentos, incluindo 2 pontos axiais e 4 replicatas no ponto central, para obtenção dos erros padrões (Tabela 1). As variáveis independentes foram X<sub>1</sub> = ácido acético - AA (g.100g<sup>-1</sup> do óleo); X<sub>2</sub> = peróxido de hidrogênio - PH (g.100g<sup>-1</sup> do óleo); X<sub>3</sub> = tempo de reação - T (h), e como variável dependente, àquela influenciada pelas condições reacionais, utilizou-se a viscosidade cinemática (VC) medida a 100 °C, conforme método padronizado ASTM D445.<sup>19</sup>

**Tabela 1.** Variáveis utilizadas no planejamento experimental

Variáveis	Níveis				
	-1,7	-1	0	+1	+1,7
X <sub>1</sub> (AA) <sup>a</sup>	66,4	80	100	120	133,6
X <sub>2</sub> (PH) <sup>b</sup>	26,4	40	60	80	93,6
X <sub>3</sub> (T) <sup>c</sup>	2,8	3,5	4,5	5,5	6,2

(a) AA = ácido acético (g.100g<sup>-1</sup> do óleo). (b) PH = peróxido de hidrogênio (g.100g<sup>-1</sup> do óleo). (c) T = tempo de reação (h).

Após a reação de hidroxilação, o meio foi lavado inicialmente com éter dietílico (máx. 0,005% H<sub>2</sub>O, Merck Milipore) e depois com água deionizada. Por fim, os polióis foram secos em rotaevaporador. Na sequência, foi adicionado sulfato de magnésio anidro, utilizado como coadjuvante na remoção de água, o meio foi filtrado e o produto

armazenado na temperatura de 10 °C.

Os dados obtidos no planejamento fatorial foram empregados para a construção da superfície de resposta e analisados utilizando o programa estatístico computacional *Statistica 10.0*. Assim, eles foram ajustados a um modelo, cuja expressão para duas variáveis foi estimada pela Equação (1):

$$\gamma_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_i \quad \text{Eq. 1}$$

em que os  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis referentes aos fatores; o  $\beta_0$  (ponto de interseção), os  $\beta_1$  e  $\beta_2$  (referentes aos efeitos lineares), os  $\beta_{11}$  e  $\beta_{22}$  (referentes aos efeitos quadráticos) e os  $\beta_{12}$  (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) é o erro experimental correspondente a  $\gamma$ .<sup>25</sup> Para garantir a confiabilidade do modelo matemático empírico, a avaliação numérica dos resíduos foi realizada através da análise de variância (ANOVA) e o teste de significância através da distribuição F.

A conversão em polióis foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em um aparelho da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR200, e uma célula horizontal de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) constituído de cristal de germânio, utilizando-se uma resolução de 4 cm e 32 scans. Os espectros registrados foram obtidos em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. O grau de hidroxilação dos polióis foi determinado por titulação direta seguindo metodologia padronizada pela ASTM e proposta por Montoro e colaboradores.<sup>26</sup> A

redução do grau de insaturação do óleo de andiroba foi monitorada pelo índice de iodo (ASTM D5768).<sup>21</sup>

### 2.3. Estudo viscosimétrico dos polióis de andiroba como biolubrificantes

A variação da viscosidade cinemática do óleo *in natura* e modificado foi avaliada e comparada com lubrificantes de base mineral. Para este experimento, foi utilizado o tubo viscosimétrico *Lanz-Zeitfuchs* com fluxo reverso em viscosímetro automático TANAKA AKV-202, sendo os valores de índice de viscosidade determinados a partir da variação da viscosidade no intervalo de 40 a 100 °C, usando o procedimento padrão ASTM D2270-10.<sup>27</sup>

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Óleo de andiroba *in natura* e modificado

A avaliação da qualidade do óleo de andiroba *in natura* foi verificada com base em alguns parâmetros físico-químicos para óleos vegetais e apresentados na Tabela 2.

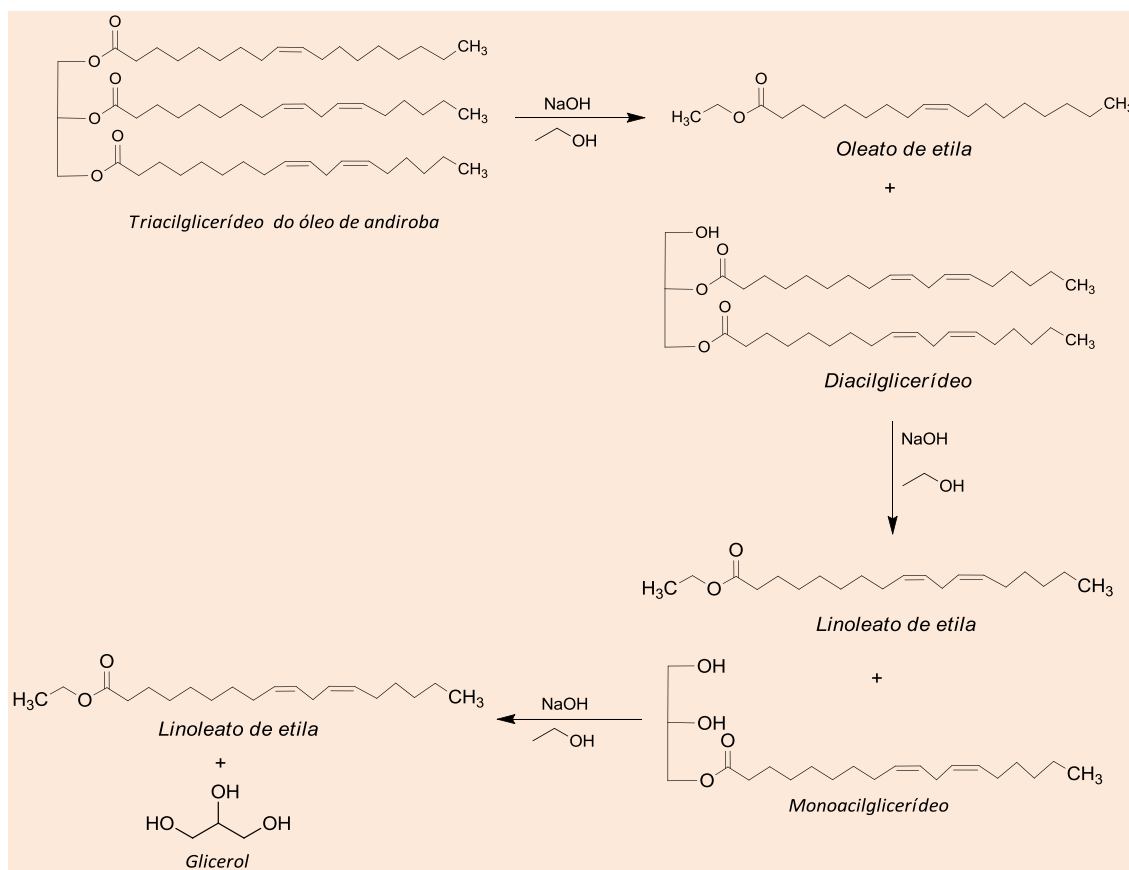
**Tabela 2.** Caracterização físico-química do óleo de andiroba *in natura* e outros óleos vegetais

Ensaio	Valores experimentais	Valores de referência			
	Óleo de andiroba	Óleo de girassol <sup>28</sup>	Óleo de arroz <sup>29</sup>	Óleo de mamona <sup>30</sup>	Óleo de tucumã <sup>31</sup>
Índice de Acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> de óleo)	7,20	3,09	2,85	2,14	5,47
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> .100 g <sup>-1</sup> de óleo)	115,0	-	96	-	-
Índice de Saponificação (mg KOH.g <sup>-1</sup> de óleo)	172,0	-	191	-	202,71
Índice de Peróxido (meq.Kg <sup>-1</sup> de óleo)	3,84	-	17,8	-	2,99
Teor de Umidade (%)	0,001	0,002	-	-	-
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	35,4	34,6	-	234,0	-
Estabilidade Oxidativa (h)	12,04	-	-	-	-
Massa específica a 20 °C (Kg.m <sup>-3</sup> )	919,6	920,0	921,0	960,1	910,0
Índice de hidroxila (mg KOH.g <sup>-1</sup> de óleo)	1,33	-	-	-	-

A oleaginosa apresentou um elevado índice de acidez quando comparado a outros óleos vegetais, indicando a ocorrência de hidrólise no óleo, o que exigiu a neutralização do mesmo antes da sua modificação química. Outro parâmetro importante foi o índice de iodo, característica relacionada à quantidade de insaturações, o qual indicou um alto grau de insaturação da oleaginosa, uma característica essencial para a produção de polióis.

A modificação química do óleo de andiroba, condicionada nesta pesquisa aos processos de transesterificação e hidroxilação, foram destinadas ao melhoramento do produto final visando a sua aplicação como biolubrificante.

A transesterificação etílica, por catálise alcalina, dos triacilglicerídeos presentes no óleo de andiroba representado pelos seus principais ácidos graxos, oleico e linoleico, está ilustrada na Figura 1.



**Figura 1.** Etapas da reação de transesterificação etílica do óleo de andiroba por catálise alcalina

A transesterificação alcalina etílica foi favorecida com a eliminação de ácidos graxos livres durante o pré-tratamento com a neutralização do óleo, por que favoreceu a redução da formação de sais de ácidos graxos (sabão), conforme descrito no item 2.1. Além disso, a adição do agente esterificante (álcool etílico) em excesso desfavoreceu a reversibilidade da reação, e a adição de glicerina pura ao produto da reação reduziu a formação de emulsão estável entre fases ésteres/glicerina.

A reação de hidroxilação *in situ* com ácido acético foi precedida por três testes em tipos de reatores: vidro, aço inox e polipropileno. Interação entre os reagentes e as paredes dos reatores de polipropileno e aço inox foi constatada, possivelmente devido às fraturas imperceptíveis nas paredes internas, causando reações paralelas com os elementos presentes, e dessa forma desfavorecendo a reação de interesse. O

reator de vidro mostrou-se adequado para o estudo.

A composição química do óleo após a primeira fase de modificação, ou seja, a obtenção dos ésteres etílicos foi avaliada por cromatografia em fase gasosa, empregando o heptadecanoato de metila (SIGMA-ALDRICH,  $\geq 99\%$ ) como padrão interno. O cromatograma mostrado na Figura 2 indicou uma conversão de 98,33% em ésteres, com predominância de dois ésteres de ácidos graxos insaturados, 30,4% de oleato de etila (C18:1) e 45,8% de linoleato de etila (C18:2), confirmando seu elevado potencial para a conversão em polióis. Com percentuais menores foi obtido 13,2% de palmitato de etila (C16:0), 0,2% de palmitoleato de etila (C16:1), 4,6% de estearato de etila (C18:0), 3,2% de linolenato de etila (C18:3), 0,5% de araquidato de etila (C20:0) e 0,4% de behenato de etila (C22:0).



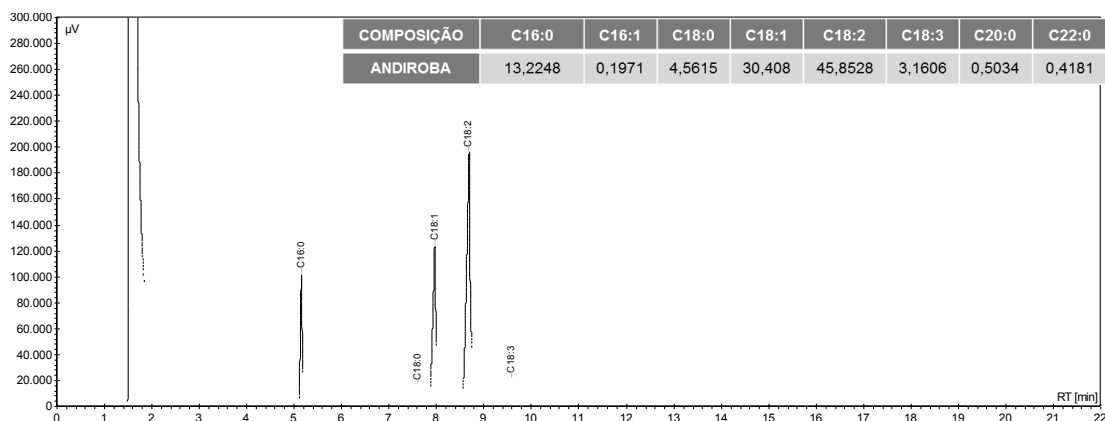


Figura 2. Cromatograma do óleo de andiroba após transesterificação

Na segunda fase da modificação, os ésteres etílicos sofreram uma hidroxilação *in situ* (Figura 3) em três etapas: (1) formação de ácido peracético, (2) epoxidação das ligações duplas dos ésteres de andiroba, representado pelo éster majoritário, o linoleato de etila, e (3) abertura do epóxido (hidroxilação).

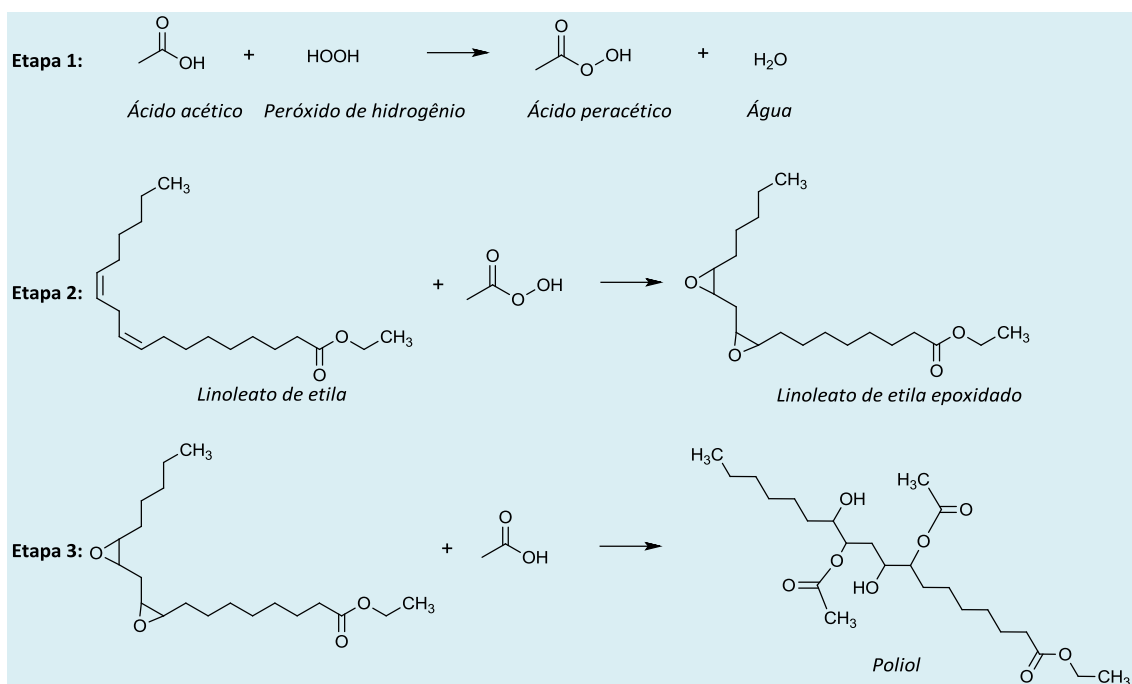
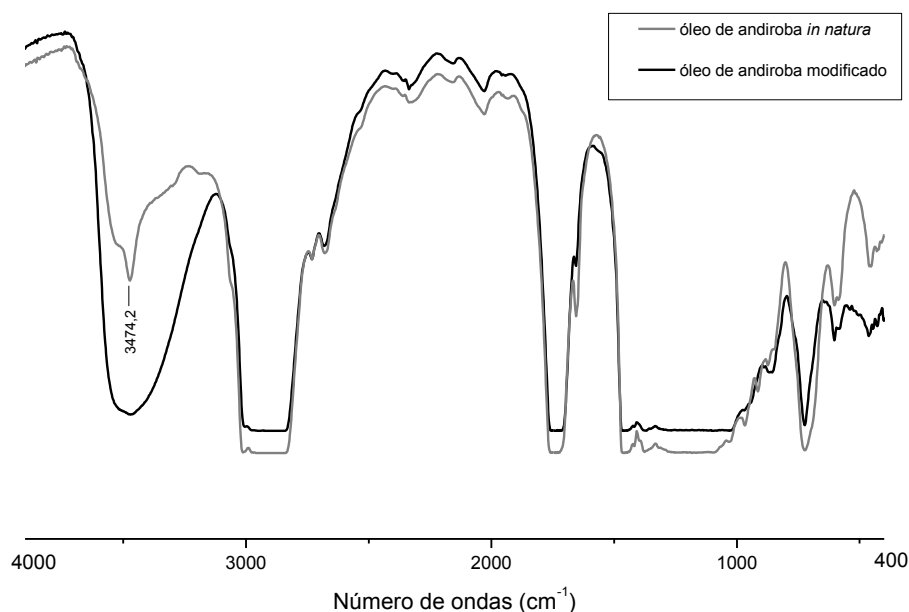


Figura 3. Etapas da produção dos polióis de andiroba, representados pelo linoleato de etila

A obtenção dos polióis de andiroba foi confirmada pela análise espectroscópica na região do infravermelho. A sobreposição dos espectros de FTIR dos óleos *in natura* e modificados (Figura 4) indicou um

significativo aumento da banda de absorção na região próxima a  $3300\text{ cm}^{-1}$  com aspecto largo referente ao estiramento da hidroxila ( $3474,2\text{ cm}^{-1}$ ), evidenciando a quebra das instaurações e adição de hidroxilas.<sup>32</sup>





**Figura 4.** Espectros de infravermelho do óleo de andiroba *in natura* e modificado

A hidroxilação imediata foi realizada a partir do ataque nucleofílico do ácido acético, em excesso, ao átomo de carbono do epóxido. A abertura do epóxido para a formação das hidroxilas é fundamental para evitar reações secundárias com contaminantes, como ácidos, bases, nucleófilos, eletrófilos, agentes redutores e alguns oxidantes.<sup>5</sup> Neste caso, a extrema reatividade do anel oxirano, intermediário da reação, pode permitir a ocorrência de tais reações secundárias e ainda comprometer a estabilidade do produto final através da polimerização e formação de subprodutos com elevada viscosidade, como macromoléculas rígidas e moldáveis.

A otimização da hidroxilação *in situ* dos ésteres de andiroba foi realizada empregando experimentos do planejamento fatorial em ordem aleatória, para evitar erros

sistemáticos. A viscosidade cinemática foi monitorada a 100 °C, em razão dos polióis serem caracterizados por um aumento expressivo da viscosidade,<sup>33</sup> o que possivelmente dificultaria a medição de viscosidade em temperaturas mais baixas.

A Tabela 3 detalha o planejamento fatorial com os níveis dos fatores e seus respectivos valores codificados, e os resultados de viscosidade de cada produto obtido experimentalmente, uma característica física ideal para determinar a qualidade do biolubrificante.

Para a construção do modelo, os dados experimentais foram empregados no estudo da regressão e obtenção do modelo matemático. A Tabela 4 apresenta as estimativas dos coeficientes de regressão estimados e seus respectivos erros padrões e probabilidade de significância do teste t.

**Tabela 3.** Planejamento fatorial para a produção de polióis de andiroba

Experimento	AA <sup>(a)</sup> (g)	PH <sup>(b)</sup> (g)	T <sup>(c)</sup> (h)	VC <sup>(d)</sup> (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
E1	80	40	3,5	14,4
E2	80	40	5,5	14,0
E3	80	80	3,5	11,0
E4	80	80	5,5	32,5
E5	120	40	3,5	11,8
E6	120	40	5,5	12,3
E7	120	80	3,5	28,3
E8	120	80	5,5	24,5
E9	66,4	60	4,5	13,5
E10	133,6	60	4,5	13,8
E11	100	26,4	4,5	11,8
E12	100	93,6	4,5	30,1
E13	100	60	2,8	11,6
E14	100	60	6,2	12,5
E15	100	60	4,5	13,4
E16	100	60	4,5	12,7
E17	100	60	4,5	12,6
E18	100	60	4,5	12,4

(a) ácido acético. (b) peróxido de hidrogênio. (c) tempo de reação. (d) viscosidade cinemática.

**Tabela 4.** Coeficientes de regressão das variáveis independentes

Variáveis	Coeficientes	Erro	t <sub>cal</sub> <sup>(a)</sup>	Valor-p <sup>(b)</sup>
Média	12,69545	0,217147	58,46473	0,00001
<b>Efeitos principais</b>				
AA <sup>(c)</sup> (L <sup>(f)</sup> )	4,59909	0,235384	19,53866	0,00029
AA (Q <sup>(g)</sup> )	1,33071	0,244580	5,44079	0,01219
PH <sup>(d)</sup> (L)	9,47170	0,235384	40,23935	0,00003
PH (Q)	6,49259	0,244580	26,54584	0,00012
T <sup>(e)</sup> (L)	1,37859	0,235384	5,85678	0,00992
AA <sup>(c)</sup> (L) <sup>(f)</sup>	0,19934	0,244580	0,81502	0,47475
<b>Efeito de interação</b>				
AA x PH	9,87500	0,307544	32,10922	0,00007
AA x T	0,37500	0,307544	1,21934	0,30984
PH x T	1,92500	0,307544	6,25927	0,00823

(a) valor de influência no processo. (b) probabilidade de significância do teste t. (c) ácido acético. (d) peróxido de hidrogênio. (e) tempo de reação. (f) modelo linear. (g) modelo quadrático.

O estudo dos efeitos das variáveis e suas interações, estimados utilizando o software Statistica 10, demonstrou que a quantidade de peróxido de hidrogênio (efeito principal AA = 9,47170) foi o fator estatisticamente mais importante na conversão em polióis de andiroba, seguido da interação das quantidades de reagentes (efeito de interação AA x PH = 9,87500), contribuindo positivamente para o aumento da viscosidade dos polióis, em um nível de 95% de confiança.

Os valores-p acima de 0,05, para cada efeito, mostraram que todos os fatores do

modelo linear são estatisticamente significativos, a 95% de confiança,<sup>34</sup> e a ANOVA confirma a sua qualidade (Tabela 5). O Teste F demonstra que a análise de regressão foi significativa, pois a relação  $MQ_R/MQ_r = 10,26$  é maior que o valor tabelado  $F_{tab}(3,39)$ , não havendo, portanto, necessidade de ajustes no modelo proposto. O ajustamento do modelo também foi avaliado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o qual apresentou um grau satisfatório de ajustamento igual a 0,92023 calculados para o planejamento fatorial proposto.

**Tabela 5.** Análise de variância do modelo quadrático

Efeitos	SQ <sup>(a)</sup>	GL <sup>(b)</sup>	MQ <sup>(c)</sup>	Valor F	
				Calculado	Tabelado
<b>Regressão (R)</b>	725,58	9	80,62	10,26	3,39
<b>Resíduos (r)</b>	62,90	8	7,86	-	-
<b>Falta de ajuste (FA)</b>	62,33	5	12,47	65,89	9,01
<b>Erro puro (EP)</b>	0,57	3	0,19	-	-
<b>Total</b>	788,48	17		-	-

(a) Soma Quadrática. (b) Grau de liberdade. (c) Média Quadrática.

O modelo adaptado aos dados da matriz para o processo de produção dos polióis de

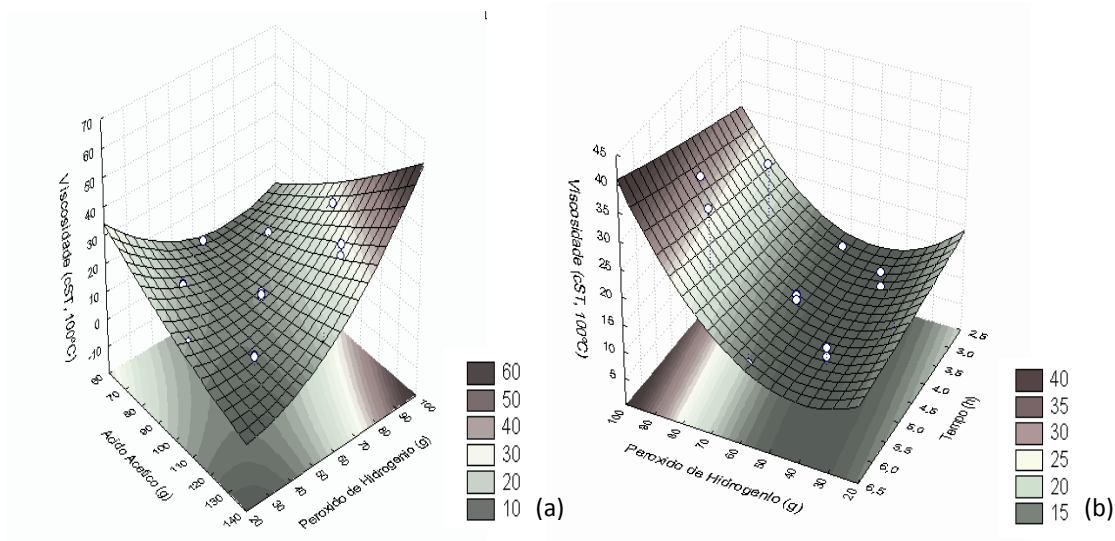
andiroba foi representado pelas Equações (2) e (3):

$$z = 123,032 - 1,00x + 0,000003x^2 - 2,188y + 0,00006y^2 + 0,012xy + 0,042x + 0,216y - 16,129 \quad \text{Eq. 2}$$

$$z = 123,032 - 2,188x + 0,000006x^2 - 4,033y + 0,0997y^2 + 1,234x + 0,937y + 0,048xy - 83,417 \quad \text{Eq. 3}$$

As Figuras 5a e 5b permitem visualizar as condições mais adequadas para maximizar a viscosidade dos polióis de andiroba. A região contém um ponto de máxima, situado em (+1, +1), ou seja, maiores quantidades de ácido acético e peróxido de hidrogênio.

Estudos mostram que um excesso de  $H_2O_2$ , em relação ao grau de insaturação do óleo, é necessário para alcançar total conversão em um curto tempo e conseqüentemente, compensar a decomposição do peróxido a temperaturas acima de 50 °C.<sup>35</sup>

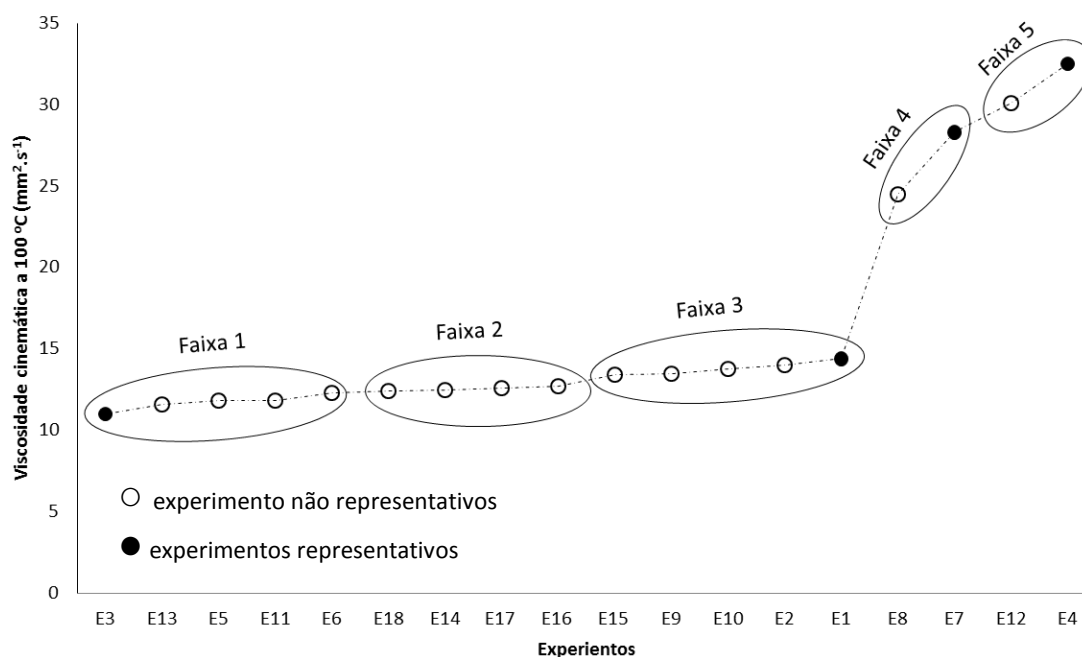


**Figura 5.** Superfícies de respostas para a viscosidade cinemática, em função do ácido acético e peróxido de hidrogênio (a) e peróxido de hidrogênio e tempo de reação (b)

O planejamento experimental revelou as melhores condições para obter a maior viscosidade possível, no entanto, o produto de melhor qualidade deve ser selecionado empregando ensaios de viscosidade cinemática e índice de viscosidade. Dando-nos desta forma, garantias de que o produto selecionado foi obtido com a redução das insaturações, e possivelmente um aumento da sua estabilidade térmica.<sup>4</sup>

### 3.2. Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba

Todos os polióis, obtidos no planejamento fatorial, foram devidamente agrupados com base em quatro faixas de viscosidades: F1 (11,0; 11,6, 11,8 e 11,8  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), F2 (12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,6), F3 (14,4; 14,0; 13,5; 13,8; 13,4  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), F4 (28,3 e 24,5  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e F5 (30,1 e 32,5  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), em cada faixa foi selecionado um experimento representativo de acordo com a menor quantidade de reagentes empregado na sua obtenção, conforme Figura 6.



**Figura 6.** Comportamento viscosimétrico dos polióis de andiroba obtidos pelo planejamento fatorial

A viscosidade máxima alcançada para o óleo de andiroba modificado foi alcançada aumentando o tempo de reação e igualando as massas de peróxido de hidrogênio e ácido acético. No entanto, as condições tratadas estatisticamente mostram que o efeito de interação entre o ácido acético e o peróxido de hidrogênio é muito mais relevante do que com o tempo de reação, desta forma, a cada faixa de viscosidade foi selecionado um experimento representativo, com exceção da faixa 2, cujos experimentos foram conduzidos com o mesmo quantitativo de ácido acético e peróxido de hidrogênio.

Os experimentos E1 e E3, cujos valores de viscosidade são extremos mínimos e máximo das faixas 1 e 3, deram origem a polióis com viscosidades muito próximas empregando na sua produção o mesmo tempo de reação e quantidade de ácido acético, e duplicando o peróxido de hidrogênio. Enquanto, os polióis dos experimentos E4 e E7 aumentaram a viscosidade significativamente, decorrente da maior quantidade de ácido acético e tempo de reação, sem variação na quantidade de peróxido de hidrogênio.

Os produtos das reações E4 e E7, se empregados como biolubrificantes, classificam-se como SAE 140, segundo a *Society of Automotive Engineer* (SAE). Esta denominação faz referência a óleos com viscosidade cinemática no intervalo de 24 a 32,5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> medidas na temperatura de 100 °C. Esta faixa de viscosidade é considerada muito elevada para lubrificação de motores e, portanto pouco usada pelo mercado de lubrificantes automotivos.<sup>1</sup> A classificação dos produtos dos experimentos E1 e E3, ainda segundo a SAE, são respectivamente SAE 85 e SAE 90 com indicação para uso em lubrificação automotiva.

Os quatro experimentos: E1, E3, E4 e E7 foram escolhidos como representativo de cada faixa de viscosidade, pois seus produtos finais apresentaram viscosidades semelhantes aos demais produtos na mesma faixa, no entanto usando de condições mais vantajosas (menor quantidade de reagentes e/ou menor tempo de reação). Esses quatro experimentos foram comparados considerando o grau de hidroxilação dos polióis, viscosidade cinemática a 100 °C, transmitância (% $\approx$  3300 cm<sup>-1</sup>), índice de iodo

e índice de hidroxila para a formação dos polióis de andiroba (Tabela 6).

**Tabela 6.** Valores experimentais de viscosidade, transmitância, índice de iodo e índice de hidroxila

Amostras	Viscosidade Cinemática a 100°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Transmitância (% ≈ 3300 cm <sup>-1</sup> )	Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> )	Índice de Hidroxila (mg KOH.g <sup>-1</sup> )
Óleo <sup>(a)</sup>	5,53	-	114,72	1,33
Polióis E1	14,4	20,922	33,05	9,60
Polióis E3	11,0	23,132	30,35	8,40
Polióis E4	32,5	2,201	11,41	18,01
Polióis E7	28,3	12,142	11,10	14,32

(a) Óleo de andiroba sem modificação (*in natura*)

Foi constatado que as bandas pertinentes à deformação axial de grupos hidroxila tendem a crescer proporcionalmente com a viscosidade dos polióis, corroborando a eficácia do processo de produção.

A correlação entre viscosidade, índice de iodo e índice de hidroxila, sugere as seguintes deduções: o óleo sem modificação apresentou viscosidade relativamente baixa, índice de iodo bastante elevado devido supostamente a grande quantidade de insaturações e índice de hidroxila baixo.

O uso de grande quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta a viscosidade cinemática e diminui proporcionalmente o índice de iodo do óleo, um indicativo à diminuição das insaturações com a formação dos anéis oxirânicos, comportamento observado quando comparados os experimentos E3 e E4. Nos produtos obtidos das reações E4 e E7, observa-se que os valores elevados no índice de hidroxila estão

associados com as melhores taxas de conversão estudadas.

Os polióis obtidos nos experimentos E4 e E7 apresentaram maior viscosidade cinemática a 100 °C, no entanto estes apresentaram menor IV (índice de viscosidade), indicativo que representa a variação da viscosidade com a temperatura, calculada de acordo com o método padronizado ASTM D2270 (IV<sub>E4</sub> = 24,5; IV<sub>E7</sub> = 2,1), não recomendados portanto para uso em lubrificação devido principalmente a elevada diminuição de suas propriedades de fluidez com o aumento da temperatura do sistema. O comportamento viscosimétrico dos polióis formados nos experimentos E1 e E3 (IV<sub>E1</sub> = 105,9 e IV<sub>E3</sub> = 60,2) indicou a que os polióis formados por estes experimentos apresentaram menor variação de viscosidade com a variação da temperatura, como pode ser verificado na Figura 7.

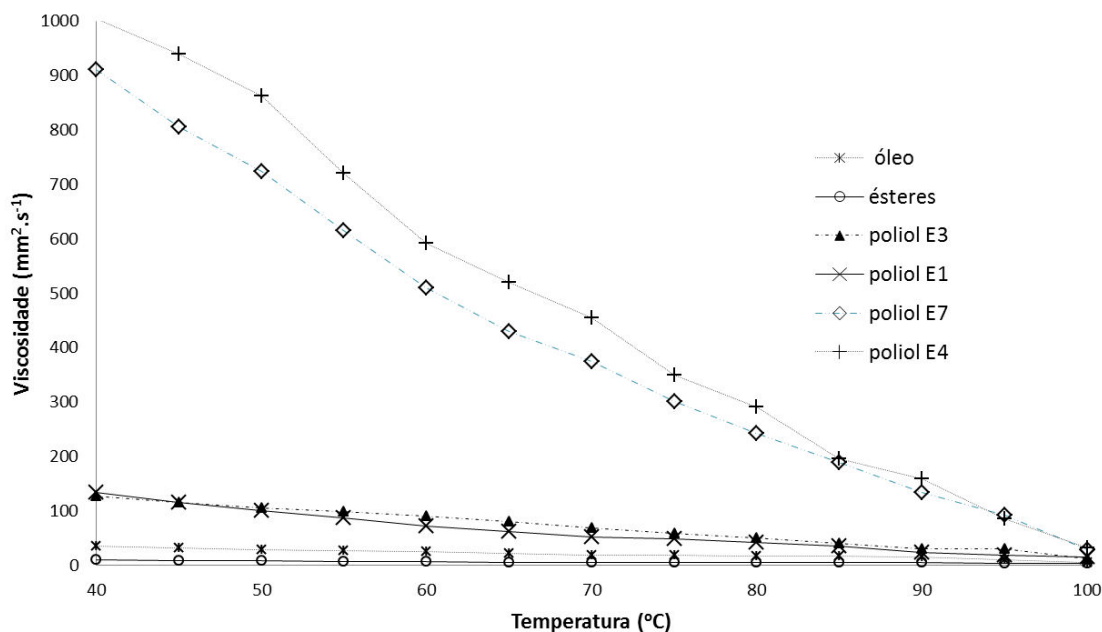


Figura 7. Variação da viscosidade com o aumento da temperatura

As alterações nas viscosidades do óleo *in natura* e transesterificado, assim como dos polióis E1, E3, E4, E7, seguem perfeitamente um comportamento newtoniano, no qual a viscosidade cinemática tende a sofrer diminuição à medida que a temperatura aumenta. A transesterificação do óleo de andiroba promoveu a diminuição da viscosidade cinemática devido à remoção da glicerina, a viscosidade inicial, final e o índice de viscosidade, eram respectivamente:  $V_{40^{\circ}\text{C}} = 35,4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V_{100^{\circ}\text{C}} = 5,53 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $IV_{\text{óleo}} = 88,69$ . Após transesterificação, a viscosidade inicial diminuiu para  $9,7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e a viscosidade final para  $3,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , resultando em um índice de viscosidade calculado de 260,3. Este valor indica excelente resistência da viscosidade às mudanças de temperatura, no entanto, os valores de viscosidade a  $100^{\circ}\text{C}$  estão abaixo da faixa mínima recomendada pela SAE para uso em sistemas de lubrificação. O poliol E1 ( $V_{40^{\circ}\text{C}} = 133,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V_{100^{\circ}\text{C}} = 14,4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $IV_{\text{poliol E1}} = 105,9$ ) apresentou comportamento viscosimétrico semelhante ao poliol E3 ( $V_{40^{\circ}\text{C}} = 126,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V_{100^{\circ}\text{C}} = 11,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $IV_{\text{poliol E3}}$

= 60,2), porém o índice de viscosidade calculado foi consideravelmente maior, o que indica melhor resistência da viscosidade com aumento da temperatura do sistema.

Os polióis E4 ( $V_{40^{\circ}\text{C}} = 1005,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V_{100^{\circ}\text{C}} = 32,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $IV_{\text{poliol E4}} = 24,5$ ) e E7 ( $V_{40^{\circ}\text{C}} = 910,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V_{100^{\circ}\text{C}} = 28,3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $IV_{\text{poliol E7}} = 2,1$ ) apresentaram valores de viscosidade cinemática medidos a  $40$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , bem mais elevados, devido principalmente à abertura do anel do epóxido e introdução de grupos hidroxilas (-OH) devido a reação de hidroxilação. Para uso em sistemas de lubrificação, uma menor variação de viscosidade cinemática com a temperatura é desejável, portanto, apesar do considerável aumento de viscosidade, outras modificações devem ser realizadas para melhorar o índice de viscosidade a fins de lubrificação automotiva.

Os polióis foram comparados com os lubrificantes comerciais de base mineral, quanto as suas características de viscosidade (Tabela 7).



Tabela 7. Comparação dos polióis com alguns lubrificantes comerciais classificados pela SAE

Identificação	Viscosidade Cinemática ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ )		Índice de Viscosidade <sup>(a)</sup>	
	40 °C	100 °C		
Lubrificante comercial (base mineral)	SAE 5W30	67,6	10,5	129,8
	SAE 10W30	67,5	10,2	126,3
	SAE 50	209,1	18,6	98,4
	SAE 90	157,6	15,4	98,7
	SAE 20W50	145,0	17,5	121,5
	SAE 40	143,0	12,4	70,4
Biolubrificante (Polióis de andiroba)	E3	126,5	11,0	60,2
	E1	133,0	14,4	105,9
	E7	910,5 <sup>(b)</sup>	28,3	2,1
	E4	1010,2 <sup>(b)</sup>	32,5	24,5

(a) Valores calculados de acordo com a Norma ASTM D2270-10.<sup>27</sup> (b) Valores obtidos por correlação usando a carta de viscosidade ASTM D341.<sup>36</sup>

Os polióis E1 e E3, embora possuam valores de viscosidade semelhantes, apresentam diferenças significativas nos índices de viscosidade, as viscosidades medidas a 40 e 100 °C, são compatíveis com os lubrificantes comerciais de base mineral, entretanto apenas o poliól E1 apresenta valores compatíveis com os óleos minerais. Os demais polióis (E4 e E7) são apresentam características semelhantes aos óleos comerciais testados.

O óleo de andiroba não possui efeitos nocivos ao meio ambiente. Quando despejados na água, apresenta baixa toxicidade e completa biodegradabilidade, em baixo intervalo de tempo. Deste modo, o seu manuseio e a ocorrência de derramamento, acidental ou proposital, não representam risco significativos para a vida humana, animais e plantas. Quando usados como lubrificantes ou aditivos aos lubrificantes, minerais e sintéticos, estes tendem a minimizar proporcionalmente a carga de contaminantes lançados no meio.

#### 4. Conclusão

A modificação química do óleo de andiroba para aplicação como biolubrificante, por meio dos processos de transesterificação etílica alcalina e hidroxilação *in situ*, resultou na redução de insaturações, confirmados pelo aumento do índice de hidroxilação, diminuição do índice de iodo, aumento da viscosidade cinemática e aumento das bandas de absorção no infravermelho, na região próxima a  $3300\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da hidroxila. O estudo viscosimétrico, associado ao planejamento fatorial completo, apontou as melhores condições reacionais para produzir os polióis E4 e E7, com os maiores valores de viscosidade medidos a 100 °C, no entanto, foi observado que estes apresentavam baixo índice de viscosidade e, portanto não aplicáveis à lubrificação automotiva. Os polióis E1 e E3 foram produzidos usando as mesmas quantidades de ácido acético, mesmo tempo de reação, no entanto, na produção do E1 foram usados menor quantidade de peróxido de hidrogênio.

Nestas condições, os polióis E1 e E3 apresentaram valores de viscosidade cinemática iguais a 14,4 e 11,0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente, medidos a 100 °C, entretanto o poliól E1 apresentou maior índice de viscosidade, revelando desta forma as melhores condições para produção de polióis de andiroba. Quando comparados aos lubrificantes comerciais, os polióis E1 e E3 apresentaram resultados compatíveis nas medições de viscosidade a 40 e 100 °C, no entanto, apenas o poliól E1 apresentou compatibilidade no índice de viscosidade. Os demais polióis, E4 e E7, não apresentaram compatibilidade com os lubrificantes comerciais.

## Agradecimentos

FAPEMA - Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Pathak, V.; Gupta, D.; Kumar, N. Studying Synthesis of Thermally and Chemically Modified Plant Oil and their tribological evaluation for use as a base stock for environmentally friendly bio-lubricant. *SAE Technical Paper* **2014**, *1*, 1477. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Perez, H. I. Q.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2009. [Link]
- <sup>3</sup> Knothe, G.; Steidley, Kevin R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* **2005**, *84*, 1059. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T. Lubricant base fluids on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 429. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Von Holleben, M. L. A.; Schuch, C. M. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. *Química Nova* **1997**, *20*, 58. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Swern, D. Electronic interpretation of the reaction of olefins with organic per-acids. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1692. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Swern, D. Organic peracids. *Chemical Reviews* **1949**, *45*, 1. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Penido, C.; Costa, K. A.; Pennaforte, R. J.; Costa, M. F. S.; Pereira, J. F. G.; Siani, A. C.; Henriques, M. G. M. O. Anti-allergic effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on allergen-induced vascular permeability and hyperalgesia. *Journal Inflammation Research* **2005**, *54*, 295. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>9</sup> Mendonça, F. A. C.; Silva, K. F. S.; Santos, K. K.; Ribeiro Júnior, K. A. L.; Sant'Ana, A. E. G. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. *Fitoterapia* **2005**, *76*, 629. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Freire, D. C. B.; Brito-Filha, C. R. C.; Carvalho-Zilse, G. S. Efeito dos óleos vegetais de andiroba (*Carapa* sp.) e Copaíba (*Copaifera* sp.) sobre forídeo, pragas de colméias, (Diptera: Phoridae) na Amazônia Central. *Acta Amazonica* **2006**, *36*, 365. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Penido, C.; Conte, F. P.; Chagas, M. S.; Rodrigues, C. A.; Pereira, J. F.; Henrique, M. G. Antiinflammatory effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on zymosan-induced arthritis in mice. *Journal Inflammation Research* **2006**, *55*, 457. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>12</sup> Farias, M. P. O.; Sousa, D. P.; Arruda, A. C.; Wanderley, A. G.; Texeira, W. C.; Alves, L. C.; Faustino, M. A. G. Potencial acaricida do óleo de andiroba *Carapa guianensis* Aubl. sobre fêmeas adultas ingurgitadas de *Anocentor nitens* Neumann, 1897 e *Rhipicephalus sanguineus* Latreille, 1806. *Arquivos Brasileiros de Medicina Veterinária e Zootecnia* **2009**, *61*, 887. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Farias, M. P. O.; Teixeira, W. C.; Wanderley, A. G.; Alves, L. C.; Faustino, M. A. G. Avaliação *in vitro* dos efeitos do óleo da semente de *Carapa guianensis* Aubl. sobre

- larvas de nematóides gastrintestinais de caprinos e ovinos. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais* **2010**, *12*, 220. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Guerra, D. L.; Lemos, V. P.; Angélica, R. S.; Airoldi, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. *Eclética Química* **2016**, *32*, 19. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Tiosso, P. C.; Carvalho, A. K. F.; Castro, H. F.; de Moraes, F. F. de; Zanin, G. M. Utilization of immobilized lipases as catalysts in the transesterification of non-edible vegetable oils with ethanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2014**, *31*, 839. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Firestone, D. E.; *Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society*, 2013.
- <sup>17</sup> ABNT-NBR 10448; Insumos — Substâncias graxas — Determinação do índice de saponificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012.
- <sup>18</sup> ASTM D6304-07; Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- <sup>19</sup> ASTM D445-15a; Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- <sup>20</sup> BS EN 14112; Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.
- <sup>21</sup> ASTM D5768-02(2014); Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- <sup>22</sup> ABNT-NBR 14065; Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2013.
- <sup>23</sup> ASTM D1957-86(1995)e1; Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1986.
- <sup>24</sup> EN14103:2011; Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. European Committee for Standardization: Brussels, 2011.
- <sup>25</sup> Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F.; *Planejamento de experimentos*, 1a. ed., Casa do Pão: Campinas, 2005.
- <sup>26</sup> Montoro, S. R.; Tebaldi, M. L.; Alves, G. M.; Barboza, J. C. de S.; Montoro, S. R. Redução da massa molecular e funcionalização do poli (3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBHV) via hidrólise ácida e transesterificação com glicóis. *Polímeros* **2011**, *21*, 182. [CrossRef]
- <sup>27</sup> ASTM D2270-10e1; Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100 °C, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- <sup>28</sup> Correia, I. M. S.; Araujo, G.; Paulo, J. B. A.; Sousa, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) e coco (*Cocos nucifera* L.) produzidos no Nordeste brasileiro. *Scientia Plena* **2014**, *10*, 1. [Link]
- <sup>29</sup> Paucar-Menacho, L. M.; Silva, L. H. da; Sant'ana, A. de S.; Gonçalves, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do  $\gamma$ -orizanol. *Food Science and Technology* **2007**, *27*, 45. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Soares, B. F.; Tahan, C. M. V.; Pelegrini, M. A.; Polizel, L. H.; Vandelli, M. V. M.; Takeno, H. K. Proposição de uso de óleo vegetal in natura e biodiesel de mamona em termelétricas. In *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, Brasil, 2006. [Link]
- <sup>31</sup> Ferreira, E. de Sousa; Lucien, V. G.; Amaral, A. S.; Silveira, C. da Silva. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). *Alimentos e Nutrição* **2008**, *19*, 427. [Link]
- <sup>32</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7a. ed., Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2006.

<sup>33</sup> Sharma, S.; Tyagi, H.; Kumar, N.; Yadav, V. Comparative tribological investigation of mahua oil and its chemically modified derivatives. *SAE International Journal Fuels and Lubricants* **2014**, *7*, 360. [CrossRef]

<sup>34</sup> Calado, V.; Montgomery, D. C.; *Planejamento de experimentos usando o Statistica*, 1a. ed., e-papers: Rio de Janeiro, 2003.

<sup>35</sup> Salimon, J.; Abdullah, B. M.; Yusop, R. M.; Salih, N. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. *Chemistry Central Journal* **2014**, *8*, 16. [CrossRef]

<sup>36</sup> ASTM D341-09, Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.