



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ANA BEATRIZ ROCHA GUIMARÃES**

**ESTUDO TEÓRICO DE ÁCIDOS GRAXOS E  
TRIGLICERÍDEOS DE ÓLEOS VEGETAIS COM  
POTENCIAL PARA BIOLUBRIFICANTES**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO DOS SANTOS POLITI**

**1º/2021**

**Brasília - DF**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ANA BEATRIZ ROCHA GUIMARÃES**

**ESTUDO TEÓRICO DE ÁCIDOS GRAXOS E  
TRIGLICERÍDEOS DE ÓLEOS VEGETAIS COM  
POTENCIAL PARA BIOLUBRIFICANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi.

**1º/2021**

**Brasília - DF**

## RESUMO

GUIMARÃES, A. B. R. **Estudo Teórico de ácidos Graxos e Triglicerídeos de Óleos Vegetais com potencial para biolubrificantes**. 2021. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2021.

O crescimento dos danos ambientais causados pelas ações antrópicas corroboraram para uma maior consciência ambiental, a busca pelo desenvolvimento sustentável, bem como pelo “*desing verde*” de novos bens de consumo. Como consequente, as indústrias petroquímicas também sentiram a necessidade de adequação aos novos valores ambientais. A principal mudança advém da substituição das matrizes petrolíferas não renováveis por matrizes renováveis e biodegradáveis. Para a lubrificação, os óleos vegetais *in natura* já possuem características físico-químicas vantajosas (como: a lubricidade, índice de viscosidade e volatilidade) quando comparadas aos óleos minerais. O objetivo do presente trabalho é apresentar um estudo computacional das principais estruturas de ácidos graxos e triglicerídeos presentes no óleo de macaúba e relacioná-las aos parâmetros físico-químicos mais relevantes para a lubrificação. Para o estudo computacional, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e função de base 6-31G. De acordo com os resultados obtidos, estabeleceu-se uma relação entre o perfil do óleo de macaúba obtido computacionalmente e a possibilidade de aplicação do mesmo como um lubrificante automotivo satisfatório.

**Palavras-chave:** *biolubrificantes; macaúba; DFT; viscosidade.*

## ABSTRACT

GUIMARÃES, A. B. R. **Theoretical Study of Fatty Acids and Triglycerides in Vegetable Oils with Potential for Biolubricants**. 2021. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2021.

The growth of environmental damage caused by anthropic actions contributed to a greater environmental awareness, the search for sustainable development, as well as the “green design” of new consumer goods. As a result, the petrochemical industries also felt the need to adapt to the new environmental values. The main change comes from the replacement of non-renewable petroleum matrices by renewable and biodegradable matrices. For lubrication, *in natura* vegetable oils already have advantageous physicochemical characteristics (such as lubricity, viscosity and volatility index) when compared to mineral oils. The aim of this work is to present a computational study of the main structures of fatty acids and triglycerides present in macauba oil and relate them to the most relevant physicochemical parameters for lubrication. For the computational study, the Density Functional Theory (DFT) was used with the B3LYP functional and the 6-31G base function. According to the results obtained, a relationship was established between the computationally obtained macaúba oil profile and the possibility of its application as a satisfactory automotive lubricant.

**Keywords:** *biolubricants; macaúba; DFT; viscosity.*

## **FIGURAS**

Figura 1 – Composição dos óleos básicos.....	9
Figura 2 – Ilustração da viscosidade de fluidos.....	12
Figura 3 - Estrutura típica de um óleo vegetal e seus pontos críticos de instabilidade indicando presença de insaturações e hidrogênios $\beta$ .....	13
Figura 4 - Estrutura do óleo de canola .....	15
Figura 5 - Estrutura ácido oleico ... ..	16
Figura 6 - Estrutura ácido linoleico ... ..	16
Figura 7 - Estrutura ácido linolênico ... ..	16

## **TABELAS**

Tabela 1 – Classificação para óleos básicos.....	11
Tabela 2 – Índice de viscosidade das principais bases de lubrificantes ... ..	13
Tabela 3 - Fórmula molecular de ácidos graxos mais abundantes. ... ..	15

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MMA	Ministério do Meio Ambiente
OLUC	Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
PIB	Produto Interno Bruto
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATIEL	<i>Association Technique de L'industrie Europeanne</i>
IV	Índice de Viscosidade

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
2.1 Objetivos Específicos .....	10
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>11</b>
3.1 Lubrificantes .....	11
3.2 Parâmetros físico-químicos de lubrificação .....	13
3.3 Biolubrificantes .....	15
3.4 Óleos Vegetais.....	17
3.5 Química Computacional.....	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>22</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>26</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Vive-se um período de alerta climático-ambiental e a química como ciência e indústria assume a responsabilidade por parte da liberação de rejeitos ao ambiente, ao passo que também tem o papel de atenuadora desses impactos. Frente aos aspectos ambientais, surge a química verde, que busca processos alternativos gerando menos poluição e resíduos. Além de se obter alta eficiência energética, preza pelo uso de matérias primas renováveis e gera produtos biodegradáveis. (CUNHA, 2014)

Em consonância com a química verde, o desenvolvimento sustentável apresenta-se como um processo de mudança, na qual a exploração de recursos, a orientação dos investimentos, a trajetória do desenvolvimento ecológico e as mudanças institucionais devem levar em consideração as necessidades de gerações futuras. (MAIMON, 1996, p. 7)

Os esforços da indústria petroquímica brasileira de adequação aos novos valores ambientais se traduzem principalmente na substituição das suas matrizes energéticas não renováveis por matrizes renováveis, destacando-se o setor de biocombustíveis com o biodiesel e o etanol (NOBRE *et al.*, 2014, p. 92). Em se tratando do mercado de lubrificação, a utilização de óleos vegetais ou de origem animal ainda é pouco difundida. Estima-se um valor de aproximadamente 0,1% de biolubrificantes disponíveis para comercialização no Brasil, apesar do grande potencial nacional para a produção desses óleos, tanto em volume quanto em diversidade. (SOARES, 2013, p. 73)

De acordo com Silveira *et al.* (2006), o lubrificante quando em contato com o solo contamina-o por meio da infiltração, podendo atingir compartimentos aquáticos. Ao atingir os lençóis freáticos subterrâneos, polui também as águas de poços e fontes. Se lançado em redes de drenagem de águas residuais, polui os meios receptores hídricos, além de provocar estragos nas estações de tratamento.

Segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2020), apesar de já existir uma política de logística reversa para óleos lubrificantes usados ou contaminados (OLUC), estes possuem diversos elementos tóxicos em sua composição (como cromo, cádmio, chumbo e arsênio), quando em combustão geram gases residuais nocivos ao meio ambiente e à saúde pública, além de serem contaminantes com alta fugacidade (um litro de OLUC pode contaminar mais de um milhão de litros de água) e de difícil biodegradação.

Diante do exposto, os óleos vegetais como matrizes de lubrificação apresentam características físico-químicas vantajosas, destacando-se a lubricidade, índice de viscosidade e volatilidade superiores às de óleos minerais (SHARMA & BIRESAW, 2017).

Além de serem reconhecidos por agregarem muito valor (pois são biodegradáveis, não tóxicos e de fonte renovável), também apresentam alto ponto de fulgor e combustão e menor perda por evaporação, o que reduz a inflamabilidade e as emissões de voláteis orgânicos à atmosfera. Sua extrema importância é verificável nas aplicações em que existe a preocupação com a potencial perda de óleo para o meio ambiente (como lubrificantes de uso marítimo). (RIZZO, 2012)

O Cerrado compreende significativa variedade de sementes oleaginosas passíveis de estudo como novas formas de biocombustíveis e biolubrificantes (SILVA & SILVA, [2011?]). Segundo Vieira *et al.* (2018), espécies alimentícias nativas da região apresentam a grande vantagem de adaptação aos solos do bioma, promovendo menor dependência de insumos químicos para o seu plantio e, como consequente, menor custo de implementação e manutenção da plantação. Além disso, as plantas nativas são importantes fontes de recurso para agricultores familiares e comunidades tradicionais, de modo que identificar novos usos para as oleaginosas permite ao mesmo tempo a geração de renda e emprego às comunidades, bem como a produção de produtos mais sustentáveis.

Buscando a otimização dos *desings* de novos biolubrificantes, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) representa uma ferramenta capaz de auxiliar no entendimento de problemas químicos ligados a lubrificação antes de serem levados à bancada e sua abordagem pode constituir uma etapa fundamental no projeto reacional da química de biolubrificantes por meio de métodos computacionais. (SHENGHUA *et al.*, 2004)

A aplicação de um estudo computacional de ácidos graxo e triglicerídeos obtidos a partir de oleaginosas do cerrado brasileiro, como o óleo de macaúba, representa uma alternativa verde de ciência dos materiais, uma vez que se investiga as propriedades eletrônicas do óleo e sua aplicabilidade como biolubrificante sem a necessidade de gastos com insumos experimentais como um exame preliminar.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo computacional e comparativo das propriedades eletrônicas dos principais ácidos graxos e triglicerídeos que compõem o perfil de uma oleaginosa do cerrado (macaúba), visando obter uma previsão concisa de propriedades físico-químicas dos óleos vegetais.

### 2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho compreendem:

- Realizar um estudo computacional sobre a estrutura molecular dos principais ácidos graxos saturados comuns às oleaginosas escolhidas, sendo eles: palmítico e esteárico;
- Realizar um estudo computacional sobre a estrutura molecular dos principais ácidos graxos insaturados comuns às oleaginosas escolhidas, sendo eles: oleico, linolênico e linoleico;
- Realizar um estudo computacional sobre a estrutura dos principais triglicerídeos obtidos a partir dos ácidos graxos analisados;
- Avaliar a partir das estruturas moleculares parâmetros como carga sobre os átomos, propriedades óticas (hiperpolarizabilidade).
- Estabelecer uma relação entre os parâmetros de carga sobre os átomos, propriedades óticas e correlação com as interações intermoleculares e, ao final, com a viscosidade.

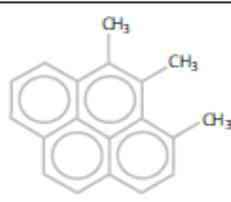
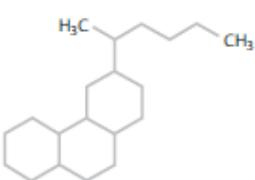
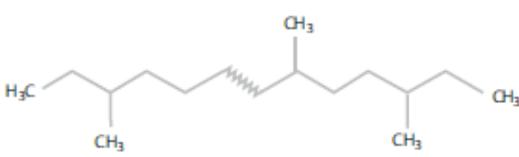
### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Lubrificantes

Desde a Revolução Industrial, a automação de processos tem crescido dia após dia no cenário mundial, otimizando e dinamizando atividades. O advento das máquinas nos setores produtivos possibilitou maior celeridade na produção, economia de mão de obra e, principalmente, de tempo e energia. Com a mecanização das indústrias e do transporte, a lubrificação tornou-se indispensável, garantindo o bom funcionamento das máquinas. (MANG & DRESEL, 2017, p. 34)

Os óleos lubrificantes são responsáveis principalmente pela redução do desgaste entre peças metálicas proveniente do atrito causado por suas movimentações. Também são trocadores de calor por condução (auxiliando no controle térmico), previnem corrosões através da formação filmes protetores que evitam o contato das peças com o ar atmosférico, ou ainda através da neutralização de compostos ácidos formados localmente. Possuem como composição óleos básicos e pacotes de aditivação, que variam de acordo com a funcionalidade final do lubrificante. Diante disso, são compostos basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos, de cadeia relativamente longa, variando do C15 até o C40. (CARRETEIRO & BELMIRO, 2016)

Figura 1. Composição dos óleos básicos.

Ítipo	Ligação	Algumas Aplicações
Óleos Básicos Aromáticos		Extensores e emolientes na indústria de borracha.
Óleos Básicos Naftênicos		Óleos para transformadores, compressores de refrigeração e compressores de ar.
Óleos Básicos Parafínicos		Óleos de motor, óleos hidráulicos e óleos de engrenagens.

FONTE: CADUIM, 2020.

Pesquisas apontam que boas práticas tribológicas podem beneficiar setores de transporte, geração de energia e processos, levando a uma economia de 1% do PIB de países ocidentais industrializados (LABPLASMA-USP, [s.d.]). Dessa forma, as exigências de indústrias e usuários quanto ao desempenho dos óleos lubrificantes têm aumentado consideravelmente.

As melhoras de qualidade e de estabilidade dos lubrificantes precisam acompanhar as exigências do mercado, fazendo-se necessário sua fiscalização. Dentro do território brasileiro, cabe à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regular, estabelecer especificações e regras de comercialização desses produtos.

Em termos de volume, óleos básicos são o componente mais importante na formulação do lubrificante, compreendendo geralmente de 70% a 90% de sua composição. Podem ser um derivado do petróleo obtido pelo refino (óleos básicos minerais), substâncias sintéticas geradas por reações, ou ainda óleos de origem vegetal. Como representam a maior parte da mistura, o desempenho do lubrificante está diretamente atrelado à qualidade do básico utilizado. (MANG & DRESEL, 2017, p. 1)

Além de apresentarem uma ampla aplicabilidade, os lubrificantes podem ainda ser classificados quanto ao tipo de lubrificação: fluída ou limítrofe. A lubrificação fluída envolve a formação de um filme contínuo que separa totalmente as superfícies sólidas. Já a lubrificação limítrofe não apresenta espessura de filme lubrificante suficiente para manter as superfícies sólidas totalmente separadas. (MANG & DRESEL, 2017, p. 34)

Quanto ao mercado, os lubrificantes novamente apresentam dois grandes grupos: os automotivos e os industriais. Dentro da lubrificação industrial podemos ainda subdividi-la em dois grupos menores (MANG & DRESEL, 2017, p. 33):

- Óleos industriais;
- Especialidades industriais: graxas, filmes de lubrificante sólido, lubrificantes metalúrgicos.

A produção de um óleo lubrificante simples normalmente envolve processos de mistura, no entanto, maiores especificidades requerem o uso de processos químicos como: saponificação (no caso de graxas), esterificação (ao fabricar óleos a base de éster ou aditivos) ou amidação (ao fabricar componentes para lubrificantes de aplicação metalúrgica). Alguns outros processos adicionais incluem secagem, filtração, homogeneização, dispersão e destilação. (CARRETEIRO & BELMIRO, 2016)

Observando o aumento mercadológico para os básicos de maior qualidade, a Resolução

ANP 669/2017 estabelece uma classificação para os óleos básicos distribuindo-os em seis grupos e adotando os mesmos parâmetros utilizados pelas instituições *American Petroleum Institute* (API) e *Association Technique de L'industrie Europeenne* (ATIEL).

**Tabela 1.** Classificação para óleos básicos.

**Classificação ATIEL/API para óleos básicos (5).**

Grupo I	Grupo II	Grupo III
Saturados < 90% Enxofre > 0,03% 80 ≤ IV < 120	Saturados ≥ 90% Enxofre ≤ 0,03% 80 ≤ IV < 120	Saturados ≥ 90% Enxofre ≤ 0,03% IV ≥ 120
Grupo IV	Grupo V	
Polialfaolefinas PAOs	Os demais (Naftênicos, ésteres, silicones, etc.)	

FONTE: ANP, 2017.

Segundo o Relatório Técnico N°2/2016 publicado pela ANP, aproximadamente 55% em volume dos lubrificantes comercializados no Brasil possuem óleo básico de origem nacional. O aumento das exigências ambientais para os motores veiculares teve como consequente a demanda por um desempenho mais elevado dos lubrificantes para este tipo de aplicação. Todavia, a melhoria nos pacotes de aditivção não foi suficiente, fazendo-se necessário também uma modificação na formulação de produtos acabados com óleos básicos que apresentassem maior teor de saturados, baixo teor de enxofre e propriedades viscosimétricas superiores aos do grupo I.

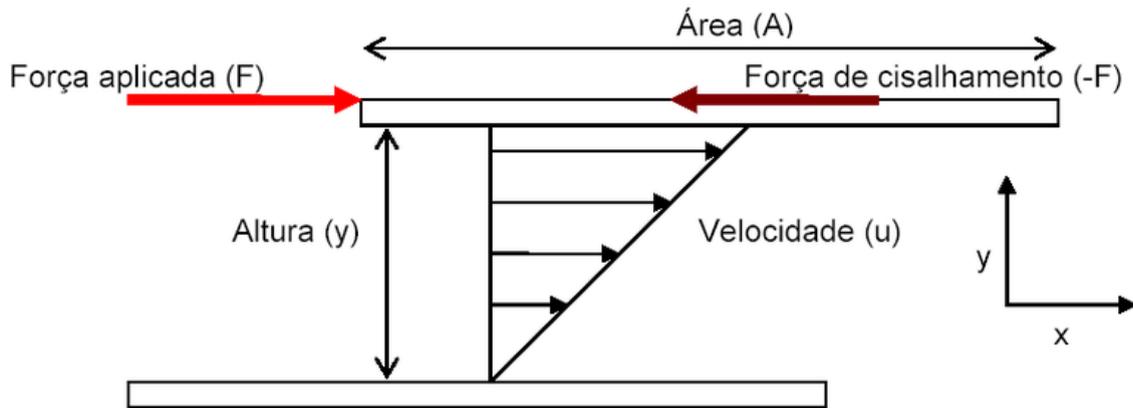
### 3.2 Parâmetros físico-químicos de lubrificação

Em termos físico-químicos, as características desejáveis de lubrificantes variam de acordo com a sua finalidade. De forma geral, destacam-se a baixa volatilidade e viscosidade adequada na temperatura de trabalho, alta estabilidade a oxidação, índices de acidez ou basicidade suficientes para realização de sua função, ponto de fulgor elevado devido a questões de segurança e resistência em ambientes com elevadas pressões. (TORBACKE *et al.*, 2014)

A viscosidade pode ser entendida como um dos parâmetros físico-químicos mais relevantes na lubrificação e está associada à capacidade de um fluido em resistir ao cisalhamento ou à medida do atrito interno deste fluido. (BUDINSKI, 2007)

Para melhor compreensão deste parâmetro, um modelo de camadas paralelas do fluido foi representado na Figura 2.

**Figura 2.** Ilustração da viscosidade de fluidos.



FONTE: DÁRIO, [s.d.].

Neste modelo, as camadas se deslocam na direção da tensão de cisalhamento, criando um gradiente de velocidades. As camadas que possuem menor interação intermolecular se moverão mais rapidamente, uma vez que essas forças agem no sentido de resistirem ao movimento.

A diferença de velocidade ( $v$ ) entre as camadas do fluido está relacionada ao deslocamento linear ( $x$ ) e é referida como taxa de cisalhamento ( $S$ ). Este gradiente de velocidade é proporcional à tensão de cisalhamento ( $-F$ ), sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade dinâmica ( $n$ ), cuja unidade no sistema internacional é *centipoise*, conforme representado nas Equações de 1 a 3.

$$\tau = \frac{F}{A} \rightarrow N/m^2 \quad (1)$$

$$S = \frac{\Delta v}{\Delta x} \rightarrow s^{-1} \quad (2)$$

$$n = \frac{\tau}{S} \rightarrow Pa \cdot s \quad (3)$$

A relação entre a viscosidade dinâmica ( $n$ ) e a densidade ( $\rho$ ) é chamada de viscosidade cinemática ( $V$ ), conforme ilustrado na Equação 4.

$$V = \frac{n}{\rho} \rightarrow m^2/s \quad (4)$$

O método mais usual para expressar a variação da viscosidade com a temperatura é chamado de índice de viscosidade (IV) e este é baseado em uma escala empírica. Tal parâmetro comporta-se de maneira inversamente proporcional ao aumento de temperatura. A Tabela 2 apresenta faixas de valores de IV típicos de algumas bases lubrificantes. (CARRETEIRO & BELMIRO, 2016)

**Tabela 2.** Índice de viscosidade das principais bases de lubrificantes.

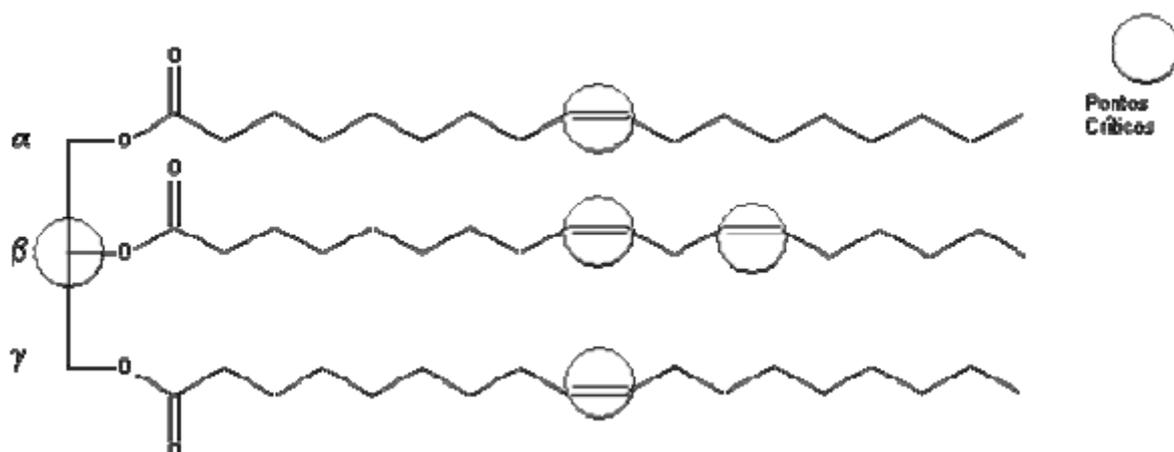
Bases Lubrificantes	Índice de Viscosidade
Minerais Naftênicos	20-60
Minerais Parafínicos	80-120
Polialfaolefinas	120-170
Diésteres	120-180

FONTE: BELMIRO & CARRETEIRO, 2016.

### 3.3 Biolubrificantes

Biolubrificantes podem ser entendidos como, em sua maioria, ésteres (similares aos triglicerídeos naturais) obtidos a partir de triglicerídeos vegetais ou biodiesel, com as vantagens de apresentarem alta biodegradabilidade e alto valor agregado, baixa toxicidade e possuírem como matéria prima uma fonte renovável. As rotas de obtenção empregadas (química ou enzimática) objetivam diminuir a instabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica provenientes das duplas ligações e dos hidrogênios  $\beta$  existentes nas estruturas dos óleos vegetais dos quais se originam. (ZACCHERIA *et al.*, 2016)

**Figura 3.** Estrutura típica de um óleo vegetal e seus pontos críticos de instabilidade indicando presença de insaturações e hidrogênios  $\beta$ .



FONTE: Wagner *et al.*, 2001.

Tais propriedades podem ser otimizadas com a utilização de aditivos, no entanto, a biodegradabilidade e toxicidade do lubrificante podem ser comprometidas. Diante disso, é importante salientar a importância da escolha e utilização de processos químicos que reduzam os pontos críticos sem que haja um comprometimento de suas propriedades de

lubrificação. (TEIXEIRA, 2008)

Nos processos de eliminação dos hidrogênios  $\beta$ , formam-se ácidos e olefinas. O grau de ramificação das moléculas de triglicerídeos determinam a fluidez, a estabilidade hidrolítica e o índice de viscosidade. A fluidez e a estabilidade hidrolítica comportam-se como propriedades diretamente proporcionais ao grau de ramificação, contrapondo o índice de viscosidade: quanto maior a ramificação, menor será o índice viscoso. Em se tratando de grau de saturação, este determina a estabilidade oxidativa e também influencia a fluidez, de forma que quanto maior a saturação, maior a estabilidade oxidativa, porém o óleo será menos fluido. (TEIXEIRA, 2008)

Hidrogenação, alquilação, síntese de estolides e transesterificação de ésteres são as reações orgânicas mais usuais para a obtenção de biolubrificantes com propriedades que garantam sua utilidade industrial. Discussões acerca de cada processo são apresentadas:

- Hidrogenação: reação catalisada por níquel responsável pela eliminação das ligações duplas por meio da adição de hidrogênio. Melhora a estabilidade oxidativa ao passo que piora a fluidez. (TEIXEIRA, 2008)

- Alquilação: processo bastante oneroso devido ao alto consumo de catalisador. Prevê a adição de radicais alquil à molécula de triglicerídeo, resultando na melhora da estabilidade oxidativa, hidrolítica e da fluidez. (CERMAK & ISBELL, 2003)

- Síntese de estolides: são obtidos a partir do grupamento dos ésteres do ácido ricinoleico. São mais resistentes à oxidação que os básicos minerais e vegetais, porém apresentam alto custo de obtenção. (CERMAK & ISBELL, 2003)

- Transesterificação de ésteres: amplamente aplicada na obtenção de biodiesel, consiste na reação entre um éster (triglicerídeo vegetal ou biodiesel) e um álcool de cadeia ramificada resultando em novos ésteres, sendo os de maior interesse os diésteres e ésteres de poliálcool. Como exemplo de diésteres destacam-se sebacatos, adipatos e ftalatos. Adipatos apresentam a maior biodegradabilidade entre o grupo, no entanto os sebacatos possuem melhores propriedades sobre carga. Já os ésteres de poliálcool resultam numa molécula ausente de hidrogênios  $\beta$  e com um carbono quaternário no centro de sua estrutura. Tais características conferem a essa classe de moléculas uma boa estabilidade térmica. (WAGNER *et al*, 2001)

### 3.4 Óleos Vegetais

Óleos e gorduras vegetais são compostos em grande parte por triglicerídeos (também chamados de triagliceróis), que se diferenciam em relação ao comprimento das cadeias de ácidos graxos e do número de insaturações presentes nas estruturas. Tais ligações duplas possuem grande influência em propriedades de estabilidade oxidativa, ponto de fluidez e viscosidade do óleo e de seus derivados. (KNOTHE *et al.*, 2005)

A Tabela 3 mostra os cinco ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos vegetais.

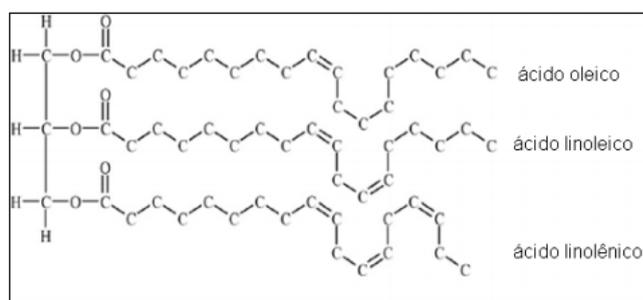
**Tabela 3.** Fórmula molecular de ácidos graxos mais abundantes.

Nome	Designação da	Fórmula Molecular
	Estrutura (carbonos : insaturações)	
Palmítico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Oleico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Ricinoleico	18:1 OH	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub>

FONTE: MATOS, 2018.

Os óleos vegetais são produzidos a partir de duas matrizes principais: sementes e polpas de oleaginosas. As etapas de obtenção do óleo envolvem prensagem e posterior extração com solvente orgânico (geralmente realizada com hexano) (LAZARO, 2009). São triglicerídeos e apresentam três cadeias provenientes dos ácidos graxos, além do grupo carboxila ligado à estrutura advinda do glicerol. A Figura 4 exemplifica a estrutura comentada. (DUPAIN *et al.*, 2007)

**Figura 4.** Estrutura do óleo de canola.

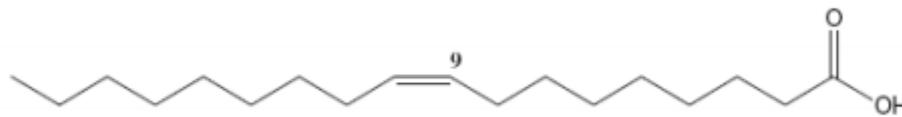


FONTE: DUPAIN *et al.*, 2007.

Para a utilização de óleos vegetais como matrizes de biolubrificantes, algumas características básicas devem ser atendidas, visto que os óleos compõem no mínimo 80% da formulação final. São essas características: satisfatória estabilidade hidrolítica e de fluidez, boas estabilidades oxidativa e térmica, além da conservação de suas propriedades a baixas temperaturas. A presença de ésteres nas estruturas dos óleos vegetais garantem a polaridade das moléculas e geram uma atração elevada às superfícies metálicas. Tal fato contribui para um melhor desempenho de proteção contra desgaste e para uma maior solubilidade dos aditivos. (LAZARO, 2009)

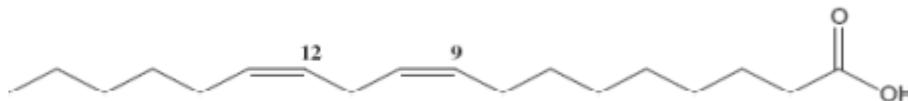
Dentre os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, os mais importantes são: o ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3), bem como os saturados: palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0).

**Figura 5.** Estrutura ácido oleico.



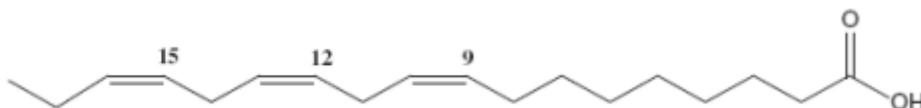
FONTE: SOARES, 2013.

**Figura 6.** Estrutura ácido linoleico.



FONTE: SOARES, 2013.

**Figura 7.** Estrutura ácido linolênico.



FONTE: SOARES, 2013.

Nessas estruturas, as duplas ligações permitem que o ponto de fluidez desses óleos seja mais baixo, resultando em um óleo mais fluido. Quando hydrogenado para eliminação das duplas ligações, ocorre uma melhoria da resistência à oxidação, embora haja um aumento do ponto de fluidez. (LAZARO, 2009)

### 3.5 Química Computacional

A sondagem de fenômenos como adesão, fricção, desgaste e lubrificação a nível molecular tem acelerado o progresso da ciência tribológica. Atribuindo a natureza atômica e molecular envolvida nestes fenômenos, estudiosos começaram a explorar tanto a mecânica, quanto a química quântica para compreender a física e a química fundamentais em sistemas triboquímicos. (SHENGHUA *et al.*, 2004)

A triboquímica geralmente se refere à química que ocorre entre o lubrificante e o ambiente, envolvendo superfícies de atrito sob condições de lubrificação limite. Isso inclui reações específicas que se processam apenas sob fricção e reações que ocorreriam de maneira independente às temperaturas e pressões de contato. As reações que ocorrem apenas durante a fricção geralmente envolvem interações químicas diretas com a superfície. Já as reações que ocorreriam independentemente podem ser definidas como a química de contato (oxidação, degradação térmica, catálise, polimerização). (HSU *et al.*, 2001)

Já se tem conhecimento que processos triboquímicos são iniciados e facilitados pela excitação eletrônica, assim como toda a química, que é impulsionada pela doação e recebimento de elétrons. Isto posto, a Teoria Ácido-Base de Lewis, bem como os conceitos Duro-Macio foram introduzidos de forma bem-sucedida para auxiliar na compreensão desses processos. (SHENGHUA *et al.*, 2004)

Os comportamentos físico-químicos de um sistema podem ser descritos por DFT, uma teoria da mecânica quântica capaz de descrever propriedades eletrônicas usando a função de densidade de um elétron (PEARSON, 1999). Na DFT dois parâmetros básicos de importância química são introduzidos: o potencial químico ( $\mu$ ) e a dureza química absoluta ( $\eta$ ) (LEE, 1991). O Potencial químico mede a tendência de escape de uma nuvem eletrônica, enquanto a dureza química determina a resistência de uma espécie a perder elétrons. Ambos  $\mu$  e  $\eta$  são propriedades globais do estado fundamental, no sentido de que caracterizam as espécies como um todo, ou seja, são propriedades moleculares, mas não orbitais. As definições dessas quantidades são:

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (6)$$

onde,  $E$  é a energia eletrônica do sistema estudado,  $N$  é o número de elétrons e  $V(r)$  é potencial devido aos núcleos, mais quaisquer potenciais externos. Para espécies atômicas o potencial químico é análogo ao negativo da eletronegatividade de Mulliken ( $\chi$ ). (PEARSON, 1999)

A dureza química pôde assim ser quantificada com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Ao invés de funções de onda em metodologias convencionais, a DFT adotou densidade de elétrons de sistemas químicos como uma alternativa, com base na qual conceitos importantes de reatividade química foram derivados. (SHENGHUA *et al.*, 2004)

Utilizando a aplicação de cálculos de química quântica à química de lubrificação, o Dr. Yamaguchi, da Chevron, liderou um grupo que se dedica ao desenvolvimento de modelos antidesgaste de ditiofosfatos de zinco com base em suas taxas locais calculadas por *ab initio* (SHAOYI *et al.*, 1997). Em seu curso assunto amplamente ministrado, “A Mecânica Quântica e o Automóvel”, a Dra. Chaka da Lubrizol demonstrou que atualmente a DFT já é usada pela indústria química para guiar processos químicos subjacentes ao *desing* de lubrificantes e aditivos. (CHAKA, 1999)

Duas das principais forças motrizes por trás do desenvolvimento de lubrificantes são a economia de combustíveis e os impactos ambientais. Caracterização molecular e cálculo de novas moléculas candidatas a aditivação podem unir a química aditiva e seus requisitos a nível de engenharia. A fim de desenvolver lubrificantes que atendam às demandas de intervalos de troca menos frequentes, menores emissões de gases e redução de perdas devido ao atrito, físicos, químicos e engenheiros precisam compreender o desempenho dos lubrificantes em mais detalhes. Um grande desafio é incorporar química em modelos físicos que modelem a ação de oxidação acometida pelos óleos em longos intervalos de trabalho. Outro desafio é entender a física e a química na região fronteira de lubrificação, além de melhor compreender a lubrificação molecular, que são o foco do esforço atual. (MARTINI *et al.*, 2020)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Com intuito de se verificar a relação entre as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais in natura e suas propriedades moleculares e eletrônicas, procedemos ao estudo teórico com DFT.

Os cálculos computacionais serão realizados primeiramente utilizando a metodologia DFT com o funcional B3LYP e função de base 6-31G para obtenção dos resultados computacionais. Após a otimização das moléculas, os cálculos das propriedades eletrônicas serão feitos utilizando o mesmo funcional e função de base com emprego do programa *Gaussian*.

As principais propriedades eletrônicas que serão estudadas neste trabalho são: estrutura molecular, carga sobre os átomos, propriedades óticas (hiperpolarizabilidade) e energia de orbitais.

Os valores da 1ª hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) serão obtidos conforme o descrito por Gunter (2012), segundo a Equação 5.

$$\beta_{total} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (5)$$

em que,  $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$ ;  $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$  e  $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$ , para o caso estático.

Para os cálculos da energia de interação realizados em ácidos graxos e triglicerídeos, utilizaremos a Equação 6. Para isso, calcularemos a diferença energética entre a molécula isolada e sua interação com outra molécula semelhante.

$$\Delta E_{interação} = \Delta E_{dois\ ácidos} - 2 \times \Delta E_{ác.\ isolado} \quad (6)$$

em que,  $\Delta E_{interação}$  é a energia da interação de dois ácidos graxos,  $\Delta E_{dois\ ácidos}$  é a energia de duas moléculas do ácido graxo interagindo entre si e  $\Delta E_{ác.\ isolado}$  é a energia do ácido graxo isolado.

O momento de dipolo total será obtido pela Equação 7.

$$\mu_{TOTAL} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (7)$$

no qual,  $\mu_{TOTAL}$  é o momento dipolo total e  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$  são os dipolos obtidos na direções x, y e z respectivamente.

As equações acima foram utilizadas no desenvolvimento do trabalho de Matos (2018).

## 5. RESULTADOS

Devido a obtenção de outorga de grau antecipada, a defesa do presente trabalho foi antecipada, o que inviabilizou a realização de todos os cálculos computacionais. No entanto, exeuou-se um levantamento bibliográfico de trabalhos que buscavam o mesmo objetivo: estabelecer uma relação entre os estudos computacionais de óleos e suas propriedades físico-químicas.

Dentre os principais parâmetros físico-químicos observados para aplicação de um óleo lubrificante eficaz está a viscosidade do fluido nas condições de trabalho solicitadas. Dessa forma, o trabalho proposto visa analisar as estruturas eletrônicas de ácidos graxos e triglicerídeos advindos do óleo de macaúba e elencá-las a viscosidade. Para a elucidação da pesquisa, buscou-se na literatura dois artigos que se correlacionassem com o tema proposto, sendo estes: “*Correlation between saturated fatty acid chain-length and intermolecular forces determined with terahertz spectroscopy*” e “*Density, viscosity, DFT and FTIR study of tertiary butyl alcohol and etanol with DMSO and DMF at room temperature*”.

O segundo artigo citado, publicado por Sawant e Wagh em 2017, traz em seu texto a importância do estudo da viscosidade de líquidos, visto que esta provê informações necessárias para o desenho de processos que envolvem transferência de massa e fluxos de calor. Além disso os autores destacam que a análise de propriedades termodinâmicas dos sistemas são ferramentas úteis para entender a natureza da agregação entre moléculas devido às interações intermoleculares entre os componentes. Um reflexo disso é a própria viscosidade que não só diz respeito ao movimento molecular, mas também sobre a interação entre moléculas.

O foco do trabalho de Sawant e Wagh, no entanto, foi relatar a densidade e a viscosidade experimental, além de espectros de infravermelho (FTIR), combinados com cálculos de DFT das seguintes misturas: álcool butílico terciário (TBA) + dimetilsulfóxido (DMSO), etanol (ET) + DMSO, TBA + DMF (dimetilformamida) e ET + DMF (todos à temperatura ambiente).

A utilização de solventes apróticos como DMF e DMSO possuem grandes momentos de dipolo e assim solvatam espécies carregadas positivamente. Já solventes próticos (como os álcoois utilizados) solvatam ânions através de ligações de hidrogênio. O conhecimento das características dos solventes analisados é essencial, uma vez que os cálculos das cargas atômicas desempenham um importante papel nos cálculos de química computacional devido aos seus efeitos no momento de dipolo, polarizabilidade e demais parâmetros

eletrônicos.

Para o desenvolvimento dos cálculos utilizou-se o software Gaussian 03. A otimização de geometrias simples e de complexos com estequiometria 1:1 foram feitas sem aplicação de campos físicos que forçassem para um grupo pontual específico e o funcional escolhido foi o B3LYP, devido a sua abordagem de bom custo-benefício da estrutura molecular, das interações moleculares, das frequências vibracionais e das energias. A localização dos orbitais de fronteira foi investigada por um cálculo de energia “single point” usando a base 6-31G (d). A distribuição espacial de HOMO e LUMO explica as transferências de carga dentro da molécula ou de uma molécula para outra.

Os resultados computacionais obtidos permitiram um melhor entendimento da natureza prótica e aprótica de misturas binárias. Tal fato foi possível por meio da análise das estruturas otimizadas que revelaram que tanto o DMF quanto o DMSO, quando misturados com os álcoois, apresentam um alongamento da ligação -OH, sendo que complexos com etanol possuem menor comprimento -OH quando comparados a complexos com TBA. Provavelmente isso se deve ao aumento de densidade eletrônica nessa ligação, além de ser um indicativo que complexos com etanol são mais estáveis (efeito conseguinte do aumento de ramificações no TBA).

Já analisando o *gap* energético de HOMO e LUMO, sabe-se que uma maior proximidade entre os orbitais indica uma maior reatividade das moléculas para formação de ligações covalentes ou complexos. Quanto maior a lacuna de energia, menos reativas serão as moléculas. Os resultados do DFT sugeriram que o HOMO/LUMO dessas misturas binárias são localizados nas porções DMF e DMSO. E finalmente, concluiu-se que as investigações volumétricas e viscosimétricas das misturas indicaram a presença de forças de dispersão, dipolo induzido-dipolo e interações dipolo-dipolo, que foram confirmadas por DFT.

Já o primeiro artigo citado, composto por Fan *et al*, trata da utilização da região de tetrahertz para técnicas vibracionais na investigação de interações intermoleculares de ácidos graxos saturados. A origem da absorção de tais bandas foi observada por meio do método *ab initio* de DFT.

O trabalho discorre sobre a importância dos ácidos graxos, não apenas como uma fonte de combustível, mas como importantes componentes para o devido funcionamento de processos celulares. Assim, as propriedades dos ácidos podem ser fortemente associadas ao comprimento das cadeias carbônicas. Como exemplo, sabe-se que ácido palmítico (C16:0) pode diminuir o colesterol LDL, ao passo que o ácido esteárico (C18:0) apresenta o efeito oposto.

Os ácidos graxos saturados cristalinos (FFAs) oferecem um meio eficiente de sondar as forças presentes com precisão de nível atômico por meio de métodos de infravermelho de médio alcance. Embora esses métodos sejam poderosos para a compreensão da natureza das forças intramoleculares, eles apenas fornecem informações indiretas sobre as mesmas, e portanto, sobre o empacotamento molecular e fenômenos relacionados. O THz-TDS provou ser uma ferramenta poderosa para sondar forças intermoleculares em sólidos moleculares.

Em se tratando dos cálculos computacionais, apesar da utilização do mesmo método computacional (DFT) e apresentar objetos de estudo próximos ao trabalho proposto no TCC 1, o artigo de Fan *et al.* faz uso do software CRYSTAL17, devido a natureza cristalina de suas amostras, com o funcional PBE em conjunto com D3-BJ para correções de dispersão. A base utilizada trata-se da 6-311G (2d, 2p). Através da aplicação deste nível de cálculo computacional, obtiveram-se as geometrias otimizadas e a partir daí, os modos normais de vibração das moléculas bem como as suas frequências. Os resultados das simulações vibracionais apresentaram excelente concordância com o espectro vibracional experimental.

Como resultado, a atribuição dos espectros experimentais usando o DFT nas simulações permitem uma descrição mais aprofundada das forças intermoleculares presentes. Com base na solução da equação vibracional de Schrodinger, as frequências de transições vibracionais dependem tanto da massa reduzida, quanto da constante de força para um determinado modo. Decompondo esses parâmetros para vibração específica dos modos nos cristais de ácidos graxos estudados, destaca-se que enquanto as massas reduzidas são geralmente semelhantes entre os diferentes ácidos (como esperado, dada semelhante composição), as constantes de força diminuem drasticamente com aumentando do comprimento da cadeia. Assim, as origens do deslocamento espectral observado se dão nas menores interações intermolecular que são particularmente localizadas na cadeia carbônica. Isso não é surpreendente, pois os ácidos graxos de cadeia mais curta são dominados por interações de ligações de hidrogênio que, por sua vez, são muito mais fortes do que as forças intermoleculares de van der Waals que dominam as interações para ácidos graxos de cadeia mais longa.

## 6. CONCLUSÃO

Apesar das peculiaridades de cada estudo, ambos os artigos foram escolhidos para elucidação do trabalho de TCC 2 visando apresentar estudos que utilizaram o mesmo nível de cálculo computacional pretendido, bem como a aplicação de DFT para investigação da estrutura eletrônica de ácidos graxos, o que confere maior aplicabilidade à pesquisa cogitada.

A DFT representa um adequado nível de cálculo, bem como o funcional B3LYP e base 6-31G para a análise de estrutura eletrônica de moléculas orgânicas que apresentem poucos heteroátomos em sua composição, como os ácidos graxos e triglicerídeos presentes no óleo de macaúba. No entanto, algumas ressalvas devem ser feitas na execução dos cálculos. O funcional originalmente escolhido não leva em consideração os efeitos de dispersão de London, sendo necessário a aplicação de uma correção empírica para as energias de dispersão ainda na etapa de otimização.

A proposta para tal correção seria a aplicação de um funcional Becke-Jhonson (GD38J), um funcional semi-empírico de menor custo computacional para a obtenção das estruturas otimizadas iniciais.

Outras sugestões relevantes para a melhora dos cálculos são: a utilização de uma base menor para a análise dos triglicerídeos, visando a economia computacional; Utilização da estatística para tratamento dos problemas de forma macro para os triglicerídeos (PM6- SP-3-21G); Utilização de um simulador de dinâmica molecular para simular vários tipos de viscosidades.

Além das propostas de melhora dos cálculos propostos, não foi possível traçar um paralelo entre a estrutura eletrônica da oleaginosa de interesse e a viscosidade, uma vez que os cálculos não foram finalizados em tempo hábil para a apresentação do presente trabalho e a ausência de estudos computacionais do óleo de macaúba descritos no estado da arte.

Diante do exposto, a investigação de propriedades eletrônicas dos óleos vegetais e sua relação com parâmetros físico-químicos de interesse representa um relevante campo de pesquisa e publicações futuras no campo da química verde e da sustentabilidade.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUNHA, Bruno R. **O papel da Química Verde no Desenvolvimento Sustentável e a aplicação dos seus princípios na indústria química.** 2014. 63f. Trabalho de conclusão de curso – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, p. 13-17, 2014.

MAIMON, Dália. **Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade.** Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., p. 07, 1996.

NOBRE, D.A.C., TROGELLO, E., BORGHETTI, R.A., DAVID, A.M.S. DE S.. Macaúba: Palmeira De Extração Sustentável Para Biocombustível. **Colloq. Agrar.** 10, p. 92 - 105, 2014.

SOARES, Rogério M. **Estudo sobre avaliação técnica, mercadológica e de tendências sobre lubrificantes de base vegetal.** 2013. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 73, 2013.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em efluentes contaminados por esses lubrificantes. **Química. Nova,** Teresina, v. 29, n.6, p.193-119, 2006.

ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS OU CONTAMINADOS (OLUC). **Ministério do Meio Ambiente:** Logística Reversa, c2020. Disponível em: <[https://sinir.gov.br/logistica-reversa/63-logistica-reversa/479-oluc#:~:text=1%20\(um\)%20litro%20de%20OLUC,incluindo%20danos%20ao%20sistema%20nervoso](https://sinir.gov.br/logistica-reversa/63-logistica-reversa/479-oluc#:~:text=1%20(um)%20litro%20de%20OLUC,incluindo%20danos%20ao%20sistema%20nervoso)>. Acesso em 28 de fev. de 2020.

SHARMA, B. K.; BIRESAW, G. Environmentally Friendly and Biobased Lubricants. **CRC Press,** ed 1, Londres, 2017.

RIZZO, M. Óleos vegetais e animais – Custo desmitificado. **Lubgrax,** n. 19, p. 50-57, 2012.

SILVA, F. J., & SILVA, R. C. (2011). Perfil de ácidos graxos das sementes da *Jatropha gossypifolia* L. **CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEMS, NAVIRAÍ, UEMS**; Fonte: Anais Eletrônico:

<<https://anaisonline.uems.br/index.php/enic/article/download/1560/1574>> Acessado em: 02 de mai. de 2021.

VIEIRA, R. *et al.* (2018). Capítulo 5 - Espécies Alimentícias Nativas da Região Centro-Oeste. *In: Plantas para o Futuro – Região Centro-Oeste*. Embrapa, p. 110-111, 2018.

SHENGHUA, L.; YUANSHENG, J.; HE, Y. Lubrication Chemistry Viewed From DFT-Based Concepts and Electronic Structural Principles. **Int. J. Mol. Sci.** v. 5, 13-34, 2004.

MANG, T.; DRESEL, W. Lubricants and Lubrication. **Wiley-VCH**. 3ª Edição, 2017.

CARRETEIRO, R. P., BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e lubrificação industrial. 1ª Edição. São Paulo: **Interciência**, 2016.

Como saber diferenciar um óleo parafínico de um óleo naftênico? **CADIUM, a solução em lubrificação, 2020**. Disponível em: <<https://www.cadium.com.br/como-saber-diferenciar-um-oleo-parafinico-e-de-um-oleo-naftenico/>>. Acesso em: 02 mai. 2021.

BRASIL. **Resolução ANP nº 669/2017**, de 20 de fevereiro de 2017. Especificações dos óleos básicos. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 36, 20 de fevereiro de 2017, seção 1, página 40.

BRASIL. **Relatório Técnico Nº2/2016**, de 24 de março de 2016. Especificações dos óleos básicos. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Edição 1, 24 de março de 2016.

TORBACKE, M.; KASSMAN, A.R.; KASSFELDT, E. Capítulo 4 – Additives. *In: Lubricants: Introduction to properties and performance*. Wiley, 2014.

BUDINSKI, Kenneth G. Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing; **ASTM**, 2019.

MATOS, Paulo R. R. **O Óleo de Macaúba como Matéria-Prima Básica de um Biolubrificante: Um Estudo Teórico-Experimental.** 2018. 177f. Dissertação (Doutorado em Química Bacharelado) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. Oxidative stability of biodiesel. The biodiesel handbook. Champaign, IL: **American Oil Chemists' Society Press**, 2005.

LAZARO, L. M. S. M. Óleos vegetais da cozinha para as máquinas. **Lubes em Foco**, n. 15, p. 20-21, 2009. Disponível em:

<<http://www.lubes.com.br/edicoes/edicao15/index.html>>. Acesso em: 25 fev. 2021.

DUPAIN, X.; COSTA, D. J.; SCHAUVERIEN, C. J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 44-61, 2007.

HSU, S. M.; ZHANG, J.; YIN, Z. The Nature and Origin of Tribochemistry. **Tribology Letters**, Vol. 13, No. 2, 2002.

PEARSON, Ralph G. Maximum chemical and physical hardness. **J. Chem. Educ.** v. 76, Issue 2, p. 267, 1999.

LEE, L.-H. In Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology; Mittal, K.L.; Anderson, H.R., Jr.; Eds.; **VSP**, 1991.

SHAOYI, J.; FRAZIER, R.; YAMAGUCHI, E. S. et al. The SAM Model for Wear Inhibitor Performance of Dithiophosphates on Iron Oxide. **Journal J. Phys. Chem. B.** v 101, 7702, 1997.

CHAKA, Anne M. Application of Quantum Mechanics to the Automobile. **American Institute of Chemical Engineers**, 1999.

GUNTER, P. (ed) Nonlinear Optical Effects and Materials; **Springer**: Berlim, 2012.

WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw

materials: their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1, p. 429-442, 2001.

ZACCHERIA, F. *et al.* Environmentally friendly lubricants through a zero waste process. **Appl Catal B Environ.** v. 181:581–586, 2016.

CERMAK, Steven C.; ISBELL, Terry A. Improved oxidative stability os stolide esters White. **Elsevier**, Industrial Crops and Products 18 , 223/230, 2003.

TEIXEIRA, Kelly C. S. SOARES, Rogério M. **Estudo sobre avaliação técnica, mercadológica e de tendências sobre lubrificantes de base vegetal.** 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Rio de Fortaleza, p. 5-8, 2008.

DÁRIO, Evandro R. Mecânica dos Fluidos Aula 3: Conceitos Fundamentais, [s.d.]. 31 slides. Disponível em:

<<http://joinville.ifsc.edu.br/~evandro.dario/Mec%C3%A2nica%20dos%20Fluidos%20I/Aulas/MecFlu%20I%20-%20Aula%20III%20-%20Conceitos%20Fundamentais.pdf>>

Acesso em: 02 mai. 2021.

SAWANT, Arun B; WAGH, Sunil G. *Density, viscosity, DFT and FTIR study of tertiary butyl alcohol and ethanol with DMSO and DMF at room temperature.* **INDIAN J PURE & APPL PHYS**, VOL. 56, MAIO 2018, P. 405 -414.

FANG, Shuting; *et al.* *Correlation between saturated fatty acid chain-length and intermolecular forces determined with terahertz spectroscopy.* **CHEM COMM.**, Volume 5, N. 14, Jan. 2016, P. 1–216.

