



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Millene Lopes Ribeiro

**DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE
DERIVADO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM
POTENCIAL BIOLUBRIFICANTE POR MODELO
BIOCINÉTICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

1º/2022



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Millene Lopes Ribeiro

**DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE
DERIVADO DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM
POTENCIAL BIOLUBRIFICANTE POR MODELO
BIOCINÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Brasília – DF

1º/2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, por sempre incentivarem o estudo.

Aos meus pais, Sandra e Wellerson, pelo suporte e torcida ao longo dos anos, mas principalmente, por todo esforço e investimento para que eu pudesse seguir meus sonhos e estudar em uma das melhores universidades do país.

Ao Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi, pelos ensinamentos e orientação.

Aos técnicos do Laboratório de Ensino de Físico-Química, Rodolfo e Naamã, pelo auxílio nas etapas iniciais do projeto.

Ao Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno, por abrir as portas do LabPolN para realização de uma das sínteses e apoio frente às dificuldades encontradas.

Ao Prof. Dr. Carlos Kleber Zago de Andrade, por permitir a realização dos ensaios de biodegradabilidade no LaQMOS.

Ao Doutorando Luan, pela paciência e ensinamentos de orgânica (muito obrigada!!).

Ao Dr. Paulo Roberto Rodrigues Matos, por inspirar esse projeto de avaliação de biodegradabilidade de derivado de macaúba, pelo auxílio na interpretação dos fenômenos físico-químicos e ajuda em meio aos – diversos – obstáculos encontrados.

Ao meu chefe Me. Felipe Feitosa de Oliveira, pela paciência e compreensão durante o período caótico de TCC e por tornar possível a realização de inúmeras etapas do projeto.

À Gabriela Alvim, por dividir essa batalha comigo (e muitas outras).

À ANP, por viabilizar a execução dos ensaios de viscosidade, FTIR e IAT, síntese dos derivados e por disponibilizar solventes e materiais.

Aos professores Ana Cristi Basile Dias, Maria José Araújo Sales e Fernando de Magalhães Coutinho Vieira, por aceitarem participar da banca examinadora.

Aos técnicos da Central Analítica, pelas análises de RMN ^1H e ^{13}C .

Aos meus amigos, pelas conversas, desabafos, risadas, desesperos compartilhados e tardes estudando cálculo e IAL na BCE.

RESUMO

A crescente conscientização acerca dos impactos ambientais provocados pela exploração do petróleo e uso de seus produtos impulsiona o estudo e o desenvolvimento de biolubrificantes: lubrificantes rapidamente biodegradáveis, não tóxicos e de base renovável, como os óleos vegetais. O principal desafio frente ao uso de óleos vegetais como base de biolubrificantes é a baixa estabilidade oxidativa desses compostos devido à insaturações nos ácidos graxos. Assim, modificações químicas devem ser realizadas para formação de derivados mais estáveis, porém ainda apresentando alta biodegradabilidade. O presente trabalho teve como objetivo principal a determinação da biodegradabilidade de um diol do óleo da polpa de macaúba - derivado com potencial biolubrificante - por modelo biocinético, no qual o uso de micro-organismos não é necessário como na maioria dos testes de biodegradabilidade. A etapa inicial foi a de seleção do óleo a ser utilizado na síntese do derivado com base na determinação do índice de acidez de três amostras de dois diferentes fornecedores. A amostra que apresentou menor acidez foi selecionada para uso na síntese e submetida aos ensaios de viscosidade, espectroscopia de absorção no infravermelho e RMN ^1H e ^{13}C . Inicialmente, foi feita uma reação com perácido para a formação do epóxido (EOPM) para, em seguida, obter o diol do óleo que é o derivado final. A formação do diol foi confirmada por meio dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C e FTIR. O modelo biocinético para determinar biodegradabilidade de lubrificantes foi aplicado ao diol produzido (DOPM3) e um óleo básico mineral (OBM). O método foi adaptado para as condições laboratoriais e dos compostos testados. A meia-vida do DOPM3 e OBM foi de 17 dias e 162 dias, respectivamente. Segundo o perfil de biodegradação dos compostos, o DOPM3 exibe em um mês, cerca de 57% de biodegradação, enquanto que o OBM apresenta, no mesmo período, biodegradação cumulativa de 32%. A comparação dos perfis de biodegradação demonstrou que o diol derivado do óleo da polpa da macaúba mantém uma alta biodegradabilidade, muito superior à de um óleo mineral.

Palavras-chave: biodegradabilidade; biolubrificante; macaúba; modelo biocinético.

ABSTRACT

The increased awareness around environmental impacts caused by the exploration of petroleum and the use of its products conduct the study and development of biolubricants: lubricants that are quickly biodegraded, non-toxic, and renewable, such as vegetable oils. The main challenge facing the use of vegetable oils as biolubricants basis is the low oxidative stability of these compounds due to unsaturated fatty acids. Therefore, chemical modifications must be performed to form more stable derivatives, but still presenting high biodegradability. The present work aims to determine the biodegradability of a diol from macauba pulp oil - a derivative with biolubricant potential - by a biokinetic model, in which the use of microorganisms is not necessary as in most biodegradability tests. The initial step was to select the oil to be used in the synthesis of the derivative based on the determination of the acidity index of three samples from two different suppliers. The lowest-acidity sample was selected for use in the synthesis and submitted to viscosity, infrared absorption spectroscopy and ^1H and ^{13}C NMR tests. Initially, a reaction was performed with peracid for the formation of the epoxide (EOPM) which was used to obtain the diol, the final derivative. The formation of the diol was confirmed by means of ^1H and ^{13}C NMR and FTIR spectra. The biokinetic model for determining biodegradability of lubricants was applied to the produced diol (DOPM3) and a mineral base oil (OBM). The method was adapted to the laboratory conditions and the tested compounds. The half-life of DOPM3 and OBM was 17 days and 162 days, respectively. According to the biodegradation profile of the compounds, DOPM3 exhibits in one month, about 57% biodegradation, while OBM shows in the same period cumulative biodegradation of 32%. The comparison of the biodegradation profiles showed that the diol derived from macauba pulp oil maintains a high biodegradability, much greater than the mineral oil.

Keywords: biodegradability; biolubricant; macauba; bio-kinect model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura química de um triglicerídeo.....	15
Figura 2. Frutos da macaúba.....	20
Figura 3. Partes constituintes do fruto da macaúba.....	21
Figura 4. Estruturas do ácido láurico (a) e oleico (b).....	21
Figura 5. Espectro de RMN ¹ H de um óleo de macaúba.....	30
Figura 6. À esquerda, a coluna cromatográfica utilizada no modelo biocinético de Rhee (2005) e à direita, a coluna utilizada neste trabalho.....	35
Figura 7. Espectro de absorção no infravermelho do OPM.....	40
Figura 8. Espectro de absorção no infravermelho do EOPM.....	41
Figura 9. Espectro de absorção no infravermelho do DOPM3.....	41
Figura 10. Espectro de absorção no infravermelho do epóxido e dióis do OPM.....	42
Figura 11. Espectro integrado de ¹ H-RMN do OPM.....	43
Figura 12. Espectro de ¹³ C-RMN do OPM.....	43
Figura 13. Espectros de ¹³ C-RMN do óleo da polpa de macaúba e derivados.....	45
Figura 14. Espectros de ¹ H-RMN do EOPM e DOPM3.....	46
Figura 15. Cromatogramas em camada delgada do DOPM3 logo após revelação.....	47
Figura 16. Estimativa do percentual de biodegradação do diol da polpa de macaúba e óleo básico mineral em função do tempo, segundo o modelo biocinético de Rhee (2005)	49

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Proposta de reação para formação de um epóxido com o uso de perácido.....	16
Esquema 2. Fluxograma com os procedimentos para obtenção dos derivados do óleo da polpa de macaúba.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa de óleo requerida para o ensaio de IAT.....	25
Tabela 2. Análise de bandas de FTIR características de óleos vegetais.....	29
Tabela 3. Síntese das diferenças entre o método de Rhee (2005) e o experimento realizado neste trabalho.....	35
Tabela 4. Coeficiente ECB (η) para óleos.....	37
Tabela 5. Índice de acidez dos derivados do óleo da polpa de macaúba.....	39
Tabela 6. Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de ^{13}C -RMN do OPM e derivados.....	44
Tabela 7. Frações recolhidas em cada etapa da coluna, Composição Efetiva para Biodegradação, tempo de meia-vida, constante de taxa de biodegradação e biodegradabilidade cumulativa do substrato em função do tempo t para o diol do óleo da polpa de macaúba e amostra de óleo básico mineral.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCD	cromatografia em camada delgada
CGS	centímetro-grama-segundo
CPT	Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMAP	Dimetilaminopiridina
DOPM1	diol da polpa de macaúba sem refluxo via procedimento A
DOPM2	diol da polpa de macaúba com refluxo via procedimento A
DOPM3	diol da polpa de macaúba via procedimento B
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECB	Composição Efetiva para Biodegradação
EOPM	epóxido do óleo da polpa de macaúba
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IAT	Índice de Acidez Total
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de Viscosidade
NBR	Norma Brasileira
OBM	óleo básico mineral
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OLUC	Óleo Lubrificante Usado e Contaminado
OPM	óleo da polpa de macaúba
PAO	polialfaolefina
PMA	ácido fosfomolíbico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
SI	Sistema Internacional de Unidades

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. OBJETIVO GERAL.....	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. LUBRIFICANTES E BIOLUBRIFICANTES.....	14
3.2. MACAÚBA (<i>Acronomia aculeata</i>).....	20
3.3. BIODEGRADABILIDADE.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. MATERIAIS.....	24
4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	24
4.2.1. ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL.....	24
4.2.2. VISCOSIDADE.....	26
4.2.3. ÍNDICE DE VISCOSIDADE.....	27
4.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	28
4.2.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	29
4.3. SÍNTESE DOS DERIVADOS.....	31
4.4. DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1. ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL.....	38
5.2. VISCOSIDADE CINEMÁTICA E ÍNDICE DE VISCOSIDADE.....	39
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	39
5.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	42
5.5. DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE.....	46
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	49
6.1. CONCLUSÕES.....	49
6.2. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICE.....	55

1. INTRODUÇÃO

Embora considerado um dos mais relevantes da indústria mundial,^[1] o setor petroquímico representa uma ameaça constante ao meio ambiente e à qualidade de vida dos indivíduos, de forma que a substituição dos produtos deste segmento por tecnologias sustentáveis se faz urgente. Nos últimos anos, o número de estudos abordando óleos vegetais e seu potencial uso lubrificante traduz esse cenário de crescente conscientização sobre questões ambientais e relacionadas à saúde pública.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no ano de 2021, a produção média anual de petróleo atingiu o valor de 2,905 milhões de barris/dia.^[2] Um dos derivados do petróleo obtido pelo processo de destilação é o óleo básico lubrificante.^[3] O óleo básico lubrificante é um dos últimos produtos recolhidos no processo de refino do petróleo e pode ser classificado como aromático, parafínico ou naftênico, dependendo das proporções encontradas no óleo.^[4]

A denominação lubrificante, em geral, faz referência ao óleo lubrificante acabado, isto é, à formulação final constituída por óleo básico e aditivos cuja principal função é reduzir o desgaste de peças metálicas devido ao atrito proveniente de suas movimentações^[5]. O óleo básico pode ser mineral (derivado do petróleo), sintético (produto de reação química) ou vegetal.^[5]

O período de troca do óleo lubrificante depende de sua natureza, das condições de trabalho e do regime de utilização do equipamento. O óleo recolhido é chamado de óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC), classificado pela NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como resíduo perigoso de fonte não específica.

O recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado são regulamentados pela Resolução CONAMA nº 362/2005. A Resolução aponta que “o uso prolongado de um óleo lubrificante acabado resulta na sua deterioração parcial, que se reflete na formação de compostos tais como ácidos orgânicos, compostos aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos, resinas e lacas” e proíbe o descarte de OLUC em solos, subsolos, águas interiores, sistemas de esgoto etc. De acordo com Willing (2001), 1 litro de OLUC tem a capacidade de contaminar mais de 1 milhão de litros de água.^[6]

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei 12.305/10, apresenta como um de seus instrumentos o sistema de logística reversa, definido no Art. 3:

XII - logística reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada;

A logística reversa, que contempla os óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens (Art. 33), manifesta-se como um importante dispositivo da PNRS que envolve diversos grupos da cadeia de produção-geração do detrito e atua no combate contra o despejo de resíduos perigosos em locais inadequados.

No ano de 2021, 537.108,78 m³ de OLUC foram coletados (no sentido coletado contratado: volume coletado por um coletor, ressarcido por um produtor/importador e recebido pelo rerrefinador para processamento e destinação adequada^[7]), representando 44,46% do volume de óleo comercializado no país, descontadas as frações dispensadas de coleta.^[7] O resultado superou a meta nacional prevista de 44% na Portaria Interministerial MMA/MME nº 475, de 2019.

Ainda que o percentual represente avanço no cumprimento da normativa ambiental, em contrapartida, os dados extraídos do Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes indicam que mais de 55% de todo óleo usado no país, amortizado os dispensáveis de coleta, não foram recolhidos para tratamento.^[8] Além dos danos ambientais instantâneos decorrentes do descarte inadequado, a intensidade dos impactos adversos a longo prazo depende da biodegradabilidade do óleo. A maioria dos lubrificantes, devido ao custo de produção, possuem óleo mineral em sua composição, óleo básico que apresenta lenta degradação e alta bioacumulação.^[6,9]

Logo, na busca por alternativas de menor impacto ambiental, destacam-se os biolubrificantes que são compreendidos como lubrificantes renováveis de baixa ecotoxicidade e alta biodegradabilidade, e que apresentam, tipicamente, óleos vegetais *in natura* ou modificados em sua composição.^[6] No contexto de biolubrificantes, encontra-se uma variedade

de estudos realizados com óleos comestíveis, como o de soja e o de girassol, ou pertencentes a outras cadeias produtivas, por exemplo, mamona. No entanto, é interessante o desenvolvimento de pesquisas com óleos não comestíveis, ou com pouco usufruto pelo setor alimentício, para evitar a competição de um mesmo material entre diferentes cadeias produtivas. Além disso, o aumento do valor agregado a óleos vegetais traz benefícios à pequenos agricultores, ao meio ambiente e colabora para o desenvolvimento de novos produtos.

A macaúba é uma palmeira nativa brasileira de vasta distribuição geográfica e encontrada no Brasil com maior frequência em Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.^[10-12] A produtividade de óleo fornecida por uma plantação de macaúba pode superar em até 4 vezes o valor para o girassol ($1,5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$). Além do fornecimento expressivo de óleo, as palmeiras de macaúba são capazes de capturar uma alta quantidade de CO_2 da atmosfera.^[12] Assim, em razão de sua alta produtividade e por não ser utilizada em larga escala pelo setor industrial, boa parte de seus frutos pode ser aproveitada para estudos e criação de novas tecnologias sustentáveis, como biolubrificantes.

Apesar de usar bases altamente biodegradáveis, os biolubrificantes devem ser submetidos à testes de biodegradabilidade pois esse parâmetro pode ser afetado em alguma intensidade como consequência das modificações químicas no óleo básico.

A determinação da biodegradabilidade de lubrificantes pode ser realizada por diversos métodos, porém quase todos os testes demandam o uso de micro-organismos, limitando a realização dos ensaios em laboratórios de química. Por outro lado, para a determinação da biodegradabilidade do composto sintetizado neste trabalho, adotou-se o modelo biocinético de Rhee (2005) o qual não utiliza organismos vivos e requer pouco tempo de análise.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

A finalidade deste trabalho é a síntese de derivados do óleo da polpa de macaúba com potencial biolubrificante e a determinação da biodegradabilidade dos produtos obtidos, assim como do óleo *in natura*, pelo modelo biocinético de Rhee (2005).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a qualidade de diferentes lotes de óleo da polpa de macaúba por meio de ensaios de viscosidade cinemática, índice de acidez total (IAT) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Sintetizar dióis a partir da epoxidação das duplas ligações dos triglicerídeos do óleo da polpa de macaúba e posterior abertura do anel;
- Caracterizar os compostos sintetizados com os ensaios de viscosidade cinemática, índice de acidez total (IAT), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C ;
- Determinar a biodegradabilidade do óleo da polpa de macaúba e dos derivados obtidos pelo modelo biocinético para lubrificantes de Rhee (2005).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LUBRIFICANTES E BIOLUBRIFICANTES

O fluido responsável por formar uma espécie de película entre peças/placas metálicas, reduzindo o atrito e desgaste resultado do contato sequente entre as superfícies é denominado lubrificante.^[5] Além de auxiliar no arrefecimento do sistema, atua também na remoção de contaminantes, por ação dos detergentes e dispersantes presentes em sua composição. Logo, tais características, em conjunto, proporcionam às máquinas maior vida útil e redução de gastos com manutenção.^[5]

A composição de um lubrificante é óleo básico e aditivos.^[5,10] A proporção varia conforme aplicação, mas para um lubrificante de motor automotivo observa-se, em geral, 93%

óleo básico e 7% aditivo.^[10] A base pode ser mineral, sintético ou vegetal e a Resolução ANP nº 804/2019 classifica os óleos básicos em 6 categorias (Grupo I, II, III, IV, V e VI). A categorização depende do teor de saturados, teor de enxofre e índice de viscosidade, mas também de outros fatores particulares à estrutura química e origem do óleo.

O lubrificante sustentável de base renovável, alta biodegradabilidade e baixa toxicidade recebe o nome de biolubrificante. A base de biolubrificante comumente utilizada é o óleo vegetal, gordura predominantemente constituída por triglicerídeos (Figura 1), isto é, ésteres formados a partir da união de três ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e uma molécula de glicerol.^[6,13,14] Em geral, os óleos vegetais apresentam alto índice de viscosidade e baixa volatilidade, de forma que a substituição dos básicos, tipicamente utilizados, pelos renováveis parece ser simples. Porém, apesar de suas vantagens, essas gorduras apresentam performance empobrecida em baixas temperaturas e baixa estabilidade oxidativa, em virtude dos ácidos graxos insaturados presentes em sua composição.^[13-15]

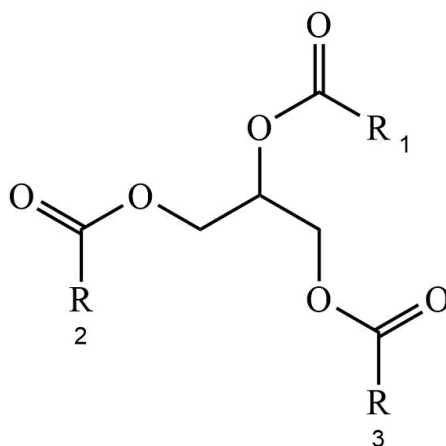
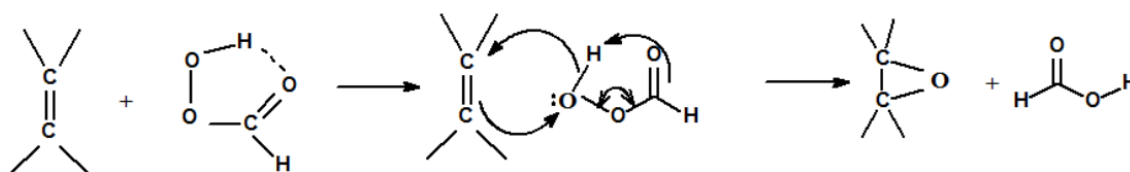


Figura 1. Representação da estrutura química de um triglicerídeo (ChemDraw).

A estabilidade oxidativa pode ser compreendida como a resistência à oxidação. Quando em contato com o oxigênio, o óleo é submetido a sucessivas modificações químicas - nas insaturações, principalmente - que, além de alterar suas propriedades físico-químicas, levam à formação de peróxidos, ácidos e compostos insolúveis e nocivos que diminuem a vida útil do produto.^[16] No caso de um óleo vegetal, sua oxidação pode resultar em ácidos graxos livres e aumento no índice de acidez total (IAT), inviabilizando sua aplicação.^[13] Para efeito de comparação, os óleos básicos minerais e sintéticos apresentam, em geral, índice de acidez de 0,05 mg KOH/g.^[17]

Nesse sentido, alterações na estrutura química do óleo devem ser realizadas para formação de derivados mais estáveis, com características físico-químicas adequadas e ainda elevada biodegradabilidade, um dos principais fatores que motivam sua aplicação no segmento. Na esfera de biolubrificantes, os processos mais utilizados para modificação de óleo vegetal são: transesterificação, hidrogenação e epoxidação, sendo o último procedimento aplicado neste trabalho.^[13]

A epoxidação é a reação química mais utilizada para remover as insaturações de óleos vegetais. Em função de sua estrutura tensionada, os epóxidos são bastante reativos e, dessa forma, são diversas as possibilidades de abertura do anel, como por exemplo, na síntese de álcoois.^[18] O método mais comum para epoxidação de triglicerídeos envolve a geração de perácidos orgânicos *in situ*, isto é, a reação entre um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio concentrado. O perácido formado reage com os carbonos insaturados do triglicerídeo, formando, assim, a estrutura de três membros.^[19]



Esquema 1. Proposta de mecanismo para formação de um epóxido com uso de perácido.^[10,20]

Antes de submeter o óleo *in natura* às reações para modificar sua estrutura, é importante selecionar uma matéria-prima que apresente características adequadas à aplicação desejada do biolubrificante. A qualidade do óleo vegetal pode ser atestada por meio de algumas análises como IAT, viscosidade e FTIR, ensaios rápidos que permitem uma investigação inicial do material.

A viscosidade pode ser compreendida como a resistência ao fluxo que um fluido apresenta a determinada temperatura.^[21] O óleo deve ser viscoso o suficiente para minimizar o desgaste das peças em movimento e consideravelmente fluido para que não haja resistência mecânica à atividade. O índice de acidez de um óleo está relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, o grau de pureza do óleo, o método de extração e principalmente, as condições de conservação.^[12] A decomposição dos glicerídeos, acelerada pelo aquecimento e presença de luz, resulta na formação de ácidos graxos livres e aumento do IAT, inviabilizando a aplicação

direta do óleo como base lubrificante (possível desgaste corrosivo das superfícies metálicas nas quais o produto será utilizado). No caso do infravermelho, o espectro do óleo pode auxiliar na verificação da presença de contaminantes que podem afetar de forma significativa suas propriedades lubrificantes.

O panorama atual de pesquisas sobre biolubrificantes contempla tanto sistemas abertos (fluido expelido para o ambiente) quanto fechados (fluido não exposto diretamente ao ambiente), isto é, são encontrados trabalhos com foco na síntese e análise de biolubrificantes para motor, compressor, transmissor, motosserra, engrenagem, sistemas hidráulicos etc., em sua maioria produzidos a partir de uma base vegetal.^[13,15] Há uma maior demanda de estudos considerando sistemas abertos em virtude das diversas contaminações que o lubrificante usado pode causar ao meio ambiente e ecossistemas.^[15]

A sustentabilidade, no caso de lubrificantes de óleos vegetais, não está somente no uso de uma matéria-prima renovável, mas também no impacto na qualidade do ar: o uso do biolubrificante resulta na emissão de CO₂, porém as bases vegetais (plantas) capturam esse gás via fotossíntese.^[6,13] No caso dos óleos minerais, o ciclo do carbono é aberto – economia linear – e assim, contribui para o aquecimento global.

O trabalho de Bashiri *et al.*, por meio de uma reação de epoxidação, modificou quimicamente resíduos de óleo de cozinha de girassol e assim, incrementou suas propriedades físico-químicas para viabilizar sua utilização como biolubrificante.^[22] A abertura do anel de epóxido foi realizada com o intuito de produzir um monoéster e posteriormente, diéster e triéster. As modificações foram monitoradas por ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho. O produto final, triéster do óleo vegetal, apresentou propriedades físico-químicas compatíveis com as de um óleo pneumático ISO VG10 e adequadas para aplicação como base biolubrificante.

Rios *et al.* sintetizaram e caracterizaram dois biolubrificantes com diferentes grupos funcionais e polaridades a partir do óleo de mamona.^[23] A síntese ocorreu em três etapas: (1) esterificação com 2-etil-1-hexanol, (2) epoxidação e (3) abertura dos anéis de epóxidos com diferentes nucleófilos: butanol e água. O principal objetivo do trabalho foi verificar a influência dos grupos OH e do nível de ramificação dos ácidos graxos nas propriedades físico-químicas e na degradação térmica dos biolubrificantes. O biolubrificante obtido a partir do butanol, com a

mudança do grupo epóxido pelos grupos álcool e éter, apresentou melhor ponto de fluidez (interrompimento do escoamento ocorre em menor temperatura em virtude de ramificação) e maior estabilidade oxidativa (menor presença de grupos que facilitam a formação de radicais livres). O segundo produto, com substituição do epóxido por duas hidroxilas pelo uso de água, apresentou altos valores de viscosidade e maior estabilidade térmica (forças intermoleculares mais fortes). Apesar de suas particularidades e diferentes características, concluiu-se que ambos lubrificantes sintetizados têm potencial para aplicação industrial.

Atualmente, existe um anseio do uso de óleos não-alimentícios para produção de biolubrificantes, de forma que os estoques de comestíveis não sejam afetados.^[13] No entanto, fatores econômicos, climáticos e geológicos são um obstáculo para o alcance desse ideal. A maioria dos biolubrificantes de óleos vegetais são produzidos a partir dos óleos de girassol, soja, palma e coco, todos com amplo uso na alimentação.^[13]

O estudo de Tulashie e Kotoka (2020) teve como foco modificações químicas e formulações de biolubrificantes de óleo de coco, palma e mamona.^[24] As alterações estruturais ocorreram por meio de reações de transesterificação e os produtos formulados, após adição de aditivos. Foram investigadas as seguintes propriedades: viscosidade, índice de viscosidade, índice de basicidade, ponto de fulgor e ponto de fluidez, determinados para posterior comparação com óleos comerciais de base mineral. Por meio dos resultados obtidos, observou-se o destaque dos biolubrificantes em todas as propriedades físico-químicas verificadas, com valores similares aos dos óleos comerciais testados, concluindo, assim, que os biolubrificantes são bons candidatos para uso como óleo automotivo, se corretamente modificados.

No que se refere aos não-alimentícios, Moreira (2017) realizou a síntese e caracterização de óleo básico biolubrificante a partir de biodiesel de babaçu, sintetizado em um primeiro momento por diferentes metodologias de transesterificação.^[25] A utilização de biodiesel na produção de biolubrificantes é uma novidade atraente e de crescente interesse à medida que oferece, aos produtores de biodiesel, uma oportunidade para expansão de suas áreas de produção.^[22] No estudo em questão, o óleo básico, um éster, foi obtido pela reação do biodiesel com trimetilolpropano. A análise das propriedades físico-químicas do produto indicou sua possível aplicação como base biolubrificante, sendo essencial o desenvolvimento de estudos e testes mais profundos, como indicado pela própria autora.

No trabalho de Encinar *et al.* (2020), diferentes álcoois foram utilizados em reações de transesterificação dos óleos de canola e mamona para produção de biolubrificantes.^[26] Uma das conclusões do estudo foi que o tipo de álcool utilizado na síntese é capaz de influenciar algumas das características do biolubrificante, especialmente sua viscosidade. Na transesterificação do óleo de mamona com heptanol, obteve-se um valor de viscosidade cinemática a 40°C igual a 39,96 cSt. Já na reação utilizando 2-etil-1-hexanol, a viscosidade verificada foi de 208,25 cSt. Além de tudo, concluiu-se também, pelas propriedades físico-químicas determinadas, que os dois biolubrificantes formulados (ambos obtidos com 2-etil-1-hexanol) podem ser considerados adequados para uso industrial com posterior acréscimo de aditivo para incrementar parâmetros específicos.

O maior desafio na substituição dos óleos básicos minerais e sintéticos pelos vegetais é o custo de produção, sendo o do éster de óleo vegetal mais alto que o de derivados minerais e quase equivalente ao de óleos sintéticos.^[10] Todavia, o alto investimento de capital é compensado pela redução dos custos energéticos resultado da elevada lubricidade dos biolubrificantes.^[15,27] Além disso, pode existir também uma economia de produto, como reportado no estudo de Stawicki e Sedlak (2016), onde foi observado maior consumo de lubrificante e combustível em motosserra quando se utilizava óleo de base mineral, em comparação com um biolubrificante de canola.^[15,28] O trabalho avaliou um biolubrificante sintetizado especialmente para o estudo, cujo método de preparo não foi explicado detalhadamente, e dois lubrificantes comerciais, um contendo óleo básico mineral e outro de origem vegetal, como reportado pelo fabricante. Algumas propriedades físico-químicas, como viscosidade e índice de acidez, não foram determinadas, porém os resultados positivos alcançados pelos autores evidenciam que uma investigação mais profunda e completa poderia trazer mais credibilidade ao assunto.

O trabalho de Syahir *et al.* (2017), uma revisão sobre lubrificantes de base renovável e suas aplicações, indica o aumento na demanda de biolubrificantes, que em consequência de sua não toxicidade, tornam-se ideais para aplicações de alta sensibilidade, como atividades marítimas. Além disso, a criação de leis e regulamentações cada vez mais rígidas resultados da crescente preocupação ambiental também aponta para o cumprimento dessa expectativa.^[15]

Neste trabalho, foi verificada a biodegradabilidade pelo modelo biocinético de Rhee para dióis do óleo da polpa de macaúba, derivado que exibe boa termoestabilidade, mantendo bons valores das propriedades físico-químicas essenciais à boa lubrificação.^[10,29]

3.2. MACAÚBA (*Acromia aculeata*)

A macaúba (*Acromia aculeata*) é uma palmeira nativa brasileira de vasta distribuição geográfica também conhecida pelos nomes de coco-de-espinho, bocaiúva, macaíba e cocobaboso.^[11] No Brasil, é encontrada com maior frequência em Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.^[11,12,30]

O fruto da macaúba apresenta de 25 mm a 50 mm de diâmetro e é constituído pelo epicarpo (20%), mesocarpo (40%), endocarpo (33%) e amêndoa, ou endosperma (7%).^[12,30] O endocarpo (casca) pode ser usado como biomassa para geração de energia e a polpa como ingrediente para produção de farinhas e sorvetes, apesar do comércio desses produtos estar mais restrito às comunidades tradicionais.^[30]



Figura 2. Frutos da macaúba.^[31]

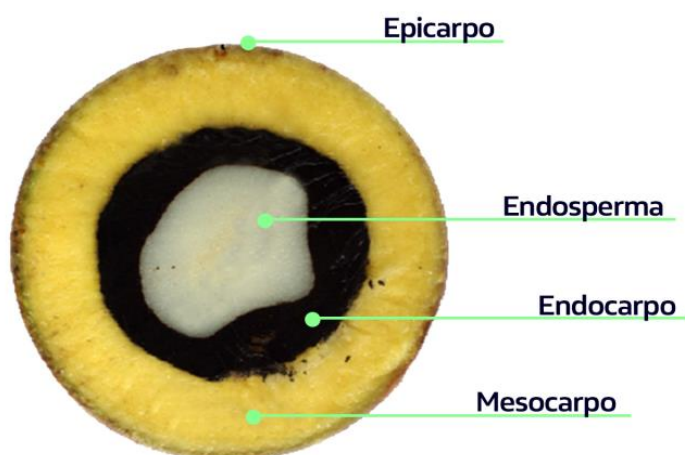


Figura 3. Partes constituintes do fruto da macaúba.^[31]

São extraídos dois óleos dos frutos da *A. aculeata*: o da polpa e o da amêndoa (50-60%).^[11] O óleo da amêndoa (endosperma), de coloração clara, contém em sua maioria ácido láurico enquanto que no óleo da polpa (mesocarpo), de cor alaranjada, o componente majoritário é o ácido oleico, ácido graxo que apresenta uma insaturação.^[30]

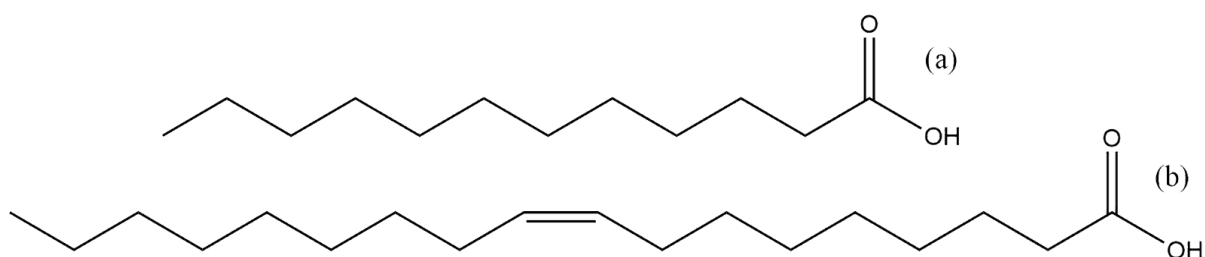


Figura 4. Estruturas do ácido láurico (a) e oleico (b) (ChemDraw).

O óleo extraído da polpa de macaúba é utilizado principalmente pela indústria de cosméticos devido ao perfil de ácidos graxos de 80% insaturados e 20% saturados. O uso como insumo na produção de biodiesel também é uma aplicação promissora desse derivado da macaúba.^[12] Além disso, é ótimo para o consumo pois altas concentrações de ácido oleico reduzem os níveis de LDL (colesterol “ruim”) e elevam os de HDL (colesterol “bom”).^[30] Apesar das diversas aplicações possíveis, a macaúba não é utilizada em larga escala por nenhum setor de produção.

A macaúba apresenta alto potencial de fornecimento de óleo por área plantada: sua produtividade pode alcançar cerca de 6 toneladas de óleo por hectare ($t \cdot ha^{-1}$), superando a média de $0,4 t \cdot ha^{-1}$. fornecida pela soja, oleaginosa mais produzida no país.^[12] Ademais, as

palmeiras de macaúba têm atuação importante na remoção do gás carbônico presente na atmosfera e os espaços entre as árvores permitem a implantação de sistemas agrossilvipastoris, permitindo produtividade agrícola expressiva, alinhada às práticas sustentáveis.^[11,12,30] Há uma redução de aproximadamente 10 toneladas de CO₂ na atmosfera para cada hectare plantado com *A. aculeata*.

Sendo assim, a macaúba se sobressai entre demais oleaginosas pela alta produtividade e baixo uso alimentício (sem competição entre setores de produção), permitindo que grande parte de seus frutos e derivados sejam aproveitados pela indústria e pesquisa, como no caso do desenvolvimento de biolubrificantes.

3.3. BIODEGRADABILIDADE

O processo de decomposição química ou transformação de uma substância causada por organismos vivos ou pelas suas enzimas é a definição de biodegradabilidade segundo a ASTM D5864.^[32] Para a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), é a capacidade de um material ser degradado por bactérias e convertido em gás carbônico, água, sais minerais e biomassa.^[33]

A biodegradabilidade pode ser primária e final. A primária faz referência à perda de algum grupo ativo no composto, tornando-o inativo em relação a uma função específica.^[34] A biodegradabilidade final, também conhecida como mineralização, é o processo no qual a matéria é convertida em gás carbônico, água e sais minerais.^[34] A biodegradação pode também ser classificada como inerente ou imediata. Segundo a OCDE, para o óleo ser considerado inerentemente biodegradável é necessário que pelo menos 20% de sua massa seja degradada em 28 dias ou até 12 semanas, dependendo do teste. Já facilmente biodegradável implica em biodegradação superior a 60% em 28 dias, conforme disposto no procedimento OCDE 301B.^[33,35]

A relação entre a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) caracteriza um outro mecanismo de avaliação de biodegradabilidade.^[36] DBO é a quantidade de oxigênio necessária para a degradação bioquímica da matéria orgânica durante dado intervalo de tempo, enquanto DQO é a quantidade requerida de oxigênio para

decompor quimicamente o material. Quanto menor a relação DBO/DQO, menor a biodegradabilidade do composto.

A ASTM D5864 descreve um método padrão de determinação aeróbica de biodegradação de lubrificantes e seus componentes com base na exposição a um inóculo em condições controladas.^[32] Assim como grande parte dos testes de biodegradabilidade, o método demanda um longo período de análise, o conhecimento técnico de micro-organismos e um ambiente biologicamente adequado, fatores que, em conjunto, dificultam a execução de ensaios rotineiros e sistemáticos de biodegradabilidade.

Nesse contexto, In-Sik Rhee (2005) desenvolveu um modelo biocinético relacionado à ASTM D5864 com o objetivo de estimar a biodegradabilidade de lubrificantes de maneira mais rápida e acessível, sem o uso de micro-organismos.^[37] No ano de 2007, o modelo deu origem à norma ASTM D7373 (*Standard Test Method for Predicting Biodegradability of Lubricants Using a Bio-kinetic Model*), revisada em 2012 e cancelada em 2021. No entanto, seu texto continua disponível para consulta.

O método que não faz uso de qualquer organismo vivo e pode ser realizado em poucos dias relaciona frações eluidas do óleo por uma coluna cromatográfica com correlações obtidas pelo autor para calcular a biodegradação acumulada e estimar a meia-vida do composto. Por meio deste modelo, o estudo de Luna *et al.* (2015) avaliou a biodegradabilidade de dois biolubrificantes de óleo de mamona e comparou os resultados com os obtidos para amostras de óleo básico mineral e vegetal cru.^[38] A comparação dos perfis de biodegradação das amostras indicou maior biodegradabilidade do óleo de mamona em comparação com o mineral: tempo de meia-vida de aproximadamente 12 dias para o primeiro e 200 dias para o segundo. No caso dos biolubrificantes, houve uma leve redução na taxa de biodegradação (meia-vida de 20-30 dias). Luna *et al.* concluíram que os biolubrificantes formulados, em razão de suas propriedades físico-químicas satisfatórias, como alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez, e biodegradabilidade próxima à do óleo *in natura*, podem ser considerados apropriados para uso lubrificante.

Ainda que o modelo formulado por Rhee seja considerado simples e eficiente, são poucos os estudos de biodegradabilidade de lubrificantes utilizando essa abordagem. Assim, tal

carência também reforça o aspecto inovador e diferencial de trabalhos que se ocupam desse método.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados para os ensaios físico-químicos e sínteses foram hidróxido de potássio (P.A., BIOTEC), biftalato de potássio (P.A., Neon), tolueno (Neon), álcool isopropílico (BIOTEC), éter etílico (Alphatec), diclorometano (Êxodo Científica), pentano (Dinâmica), xileno (Química Moderna), álcool etílico (Dinâmica), ácido sulfúrico 95% (BIOTEC), sulfato de sódio (Vetec), acetato de etila (Neon), peróxido de hidrogênio 30% (Vetec), ácido fórmico 85% (Dinâmica), sílica gel 230-400 mesh (Supelco), cloreto de lítio 3M (Êxodo Científica), solução de carbonato de cálcio 10% e soluções tampão pH 4, 7 e 11 (BIOTEC). Além dos reagentes, utilizou-se uma balança analítica Shimadzu ATY224.

4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A caracterização dos materiais utilizados e obtidos ocorreu por meio dos seguintes ensaios: espectroscopia de absorção no infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C , índice de acidez e viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C. Todos ensaios foram executados no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), exceto o de RMN, que foi realizado na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB.

4.2.1. ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL

Inicialmente, com o objetivo de selecionar o material de partida mais adequado para a síntese, verificou-se o IAT de três amostras de óleo da polpa de macaúba de diferentes lotes e empresas (Central do Cerrado e Mundo dos Óleos). Após cada uma das sínteses, os produtos também tiveram seus índices de acidez determinados.

Para a realização deste ensaio, empregou-se os procedimentos indicados na ASTM D664 e utilizou-se o titulador automático Metrohm 702 SM Titrino.^[39]

A amostra foi titulada potenciométricamente com uma solução alcoólica de KOH utilizando um eletrodo indicador de vidro. O ponto de equivalência foi obtido automaticamente por meio do gráfico do potencial *versus* volume de solução titulante.

O titulante, solução de KOH 0,1 M, foi preparado pela dissolução de aproximadamente 6,0 gramas de hidróxido de potássio em 1 litro de 2-propanol. A padronização da solução foi conduzida com biftalato de potássio. Para o preparo do solvente de titulação, misturou-se 500 mL de tolueno, 495 mL de isopropanol e 5 mL de água destilada. A verificação de resposta do eletrodo foi realizada por meio da leitura de soluções-tampão não aquosas de pH 4, 7 e 10.

A massa de óleo necessária para o ensaio, considerando o uso de 60 mL de solvente, foi definida com base no índice de acidez esperado (informado no rótulo), conforme Tabela 1. Para realização do ensaio, pesou-se a amostra em um béquer e 60 mL de solvente de titulação foram adicionados, de forma que o eletrodo ficasse submerso. A homogeneização foi realizada com o uso de um agitador magnético. A solução permaneceu em agitação durante todo o período de titulação.

Tabela 1. Massa de óleo requerida para o ensaio de IAT.^[39]

Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	Massa da alíquota (g)
0,05 a <1,0	10,0 ± 1,0
1,0 a <5,0	2,5 ± 0,25
5 a <20	0,5 ± 0,05
20 a <100	0,25 ± 0,02
100 a <260	0,1 ± 0,01

O cálculo do índice de acidez foi realizado da seguinte forma:

$$IAT \text{ (mg de KOH/g de amostra)} = (A - B) \times C \times \frac{56,1}{M} \quad (1)$$

A = volume da solução de KOH utilizada para titular a amostra (mL);

B = volume do branco (mL);

C = concentração da solução de KOH (mol/L);

M = massa da amostra (g).

4.2.2. VISCOSIDADE

A viscosidade dinâmica (μ) pode ser definida como a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a velocidade de deformação ocorrida no fluido (Equação 2).^[21] Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é Pa · s mas, na prática, é reportada como mPa · s. No sistema centímetro-grama-segundo (CGS), a unidade empregada é poise (P), de forma que 1 mPa · s corresponde a 1 cP.^[21]

$$\mu = \frac{F/A}{V/h} \quad (2)$$

em que:

F = força;

A = área;

V = velocidade;

h = espessura.

A razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido (ρ) é a viscosidade cinemática (ν).^[21] No SI, sua unidade é $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mas usualmente é medida de acordo com o sistema CGS, em centistokes (cSt). A relação entre as unidades de viscosidade é: 1 cSt corresponde a $1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.^[21]

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3)$$

O ensaio foi realizado com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar e de acordo com a norma ASTM D7042.^[40] O Stabinger determina a viscosidade dinâmica e a densidade do óleo para posterior cálculo da viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C. Selecionando o método M7 - VISCOSITY INDEX, o índice de viscosidade também é obtido.

4.2.3. ÍNDICE DE VISCOSIDADE

O índice de viscosidade (IV) de um óleo é um número adimensional que expressa o comportamento da viscosidade em função da temperatura.^[41] Para garantir que a lubrificação de um sistema atenda às particularidades de sua operação, é importante considerar a relação viscosidade-temperatura dos óleos lubrificantes. Um alto valor de IV indica que o óleo possui viscosidade mais estável diante de alterações na temperatura, enquanto que um baixo IV significa o oposto: a viscosidade do óleo é consideravelmente alterada conforme mudanças na temperatura ocorrem.

O cálculo do IV é baseado em uma escala empírica. Adotou-se dois padrões para o desenvolvimento do método em 1929: óleo cru da Pensilvânia, com pouca variação de viscosidade com o aumento da temperatura e IV atribuído de 100 e óleo cru do Golfo do México, de comportamento viscosidade-temperatura contrário e ao qual atribuiu-se o valor de IV igual a 0.^[17,21] Assim, desenvolveu-se a expressão abaixo para verificar o IV:

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (4)$$

em que:

L = viscosidade a 40 °C de um óleo com IV = 0 e mesma viscosidade a 100 °C da amostra;

H = viscosidade a 40 °C de um óleo com IV = 100 e mesma viscosidade a 100 °C da amostra;

U = viscosidade cinemática a 40 °C da amostra.

No entanto, com o surgimento de melhoradores do índice de viscosidade e desenvolvimento de óleos sintéticos, foi observado que, para amostras com IV acima de 100, a equação anterior apresentava distorções.^[17,21] Com isso, o cálculo de IV superior a 100 segue a Equação 5:

$$IV = \left\{ \frac{[(\text{antilog } N) - 1]}{0,00715} \right\} + 100 \quad (5)$$

em que:

$$N = (\log H - \log U) / \log Y \quad (6)$$

H e U = calculados pela mesma equação para IV menor que 100;

Y = viscosidade cinemática a 100 °C da amostra.

A Equação 5 é aplicável para amostras com viscosidade cinemática a 100 °C entre 2 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e 100 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

O índice de viscosidade dos óleos vegetais encontra-se na faixa de 195 - 210 e o dos minerais entre 95 - 105.^[41] O óleo lubrificante acabado contém aditivos melhoradores de índice de viscosidade, corrigindo os baixos valores de IV dos básicos derivados do petróleo.

4.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

O ensaio foi conduzido utilizando o espectrômetro de absorção no infravermelho Spectrum One da Perkin Elmer acoplado ao Universal ATR Sampling Accessory. Os espectros foram obtidos com janela espectral de 4.000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

A presença de bandas características dos óleos vegetais foi verificada para avaliação das alterações no espectro após as reações de síntese dos derivados. A Tabela 2, a seguir, exhibe estiramentos e deformações característicos desse grupo.

Tabela 2. Análise de bandas de FTIR características de óleos vegetais.^[10,42]

Número de onda (cm⁻¹)	Movimento vibracional
3.000	Estiramento CH sp ²
2.950	Estiramento assimétrico CH ₃
2.920	Estiramento assimétrico CH ₂
2.850	Estiramento simétrico CH ₂
1.750	Estiramento C=O
1.460	Deformação CH ₂ e CH ₃ alifáticos
1.370	Deformação CH ₃
1.230	Deformação CH ₂
1.163	Deformação C-O
700	Deformação de cadeia carbônica longa

4.2.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram obtidos a partir de um espectrômetro Bruker, modelo Magneto Ascend 600 – Console III HD, 600 MHz, com clorofórmio deuterado como solvente. O ensaio foi conduzido na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB e os dados obtidos processados no programa MestReNova.

A Figura 5 apresenta um espectro de RMN ¹H de um óleo de macaúba. O significado de cada uma das letras é listado em seguida.

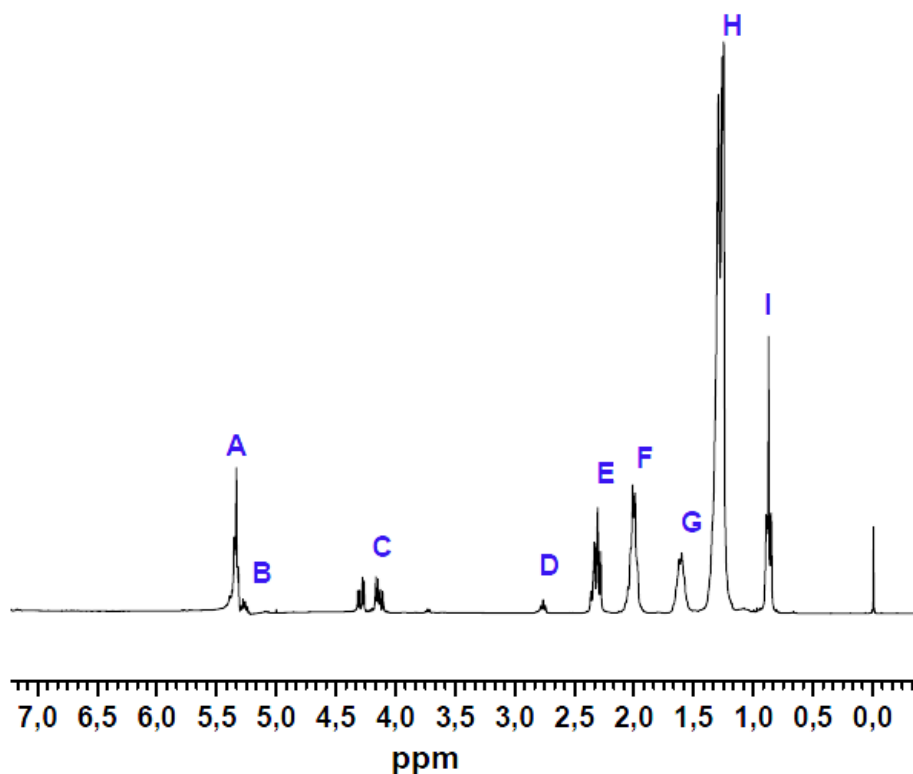


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de um óleo de macaúba.^[43]

- A – prótons olefínicos;
- B – prótons unitários do glicerol;
- C – metilênicos do glicerol (4 prótons);
- D – prótons bisalílicos;
- E – alfa-metilênicos adjacentes à carbonila;
- F – prótons alílicos;
- G – prótons beta à ligação C=O do grupo éster;
- H – metilênicos das cadeias alifáticas;
- I – prótons terminais.

O cálculo da massa molar média (\overline{MM}) e número de insaturações por mol do óleo (NI) foi realizado conforme o trabalho de Miyake *et al* (1998) que utiliza a área integrada dos sinais correspondentes a cada letra do espectro de ^1H -RMN do óleo nas equações abaixo:^[44]

$$\overline{MM} = \frac{15,034 \times \frac{I}{3}}{\frac{C}{4}} + \frac{14,026 \times \frac{(D + E + F + G + H)}{2}}{\frac{C}{4}} + \frac{26,016 \times \frac{(A - \frac{C}{4})}{2}}{\frac{C}{4}} + 173,100 \quad (7)$$

$$NI = \frac{(A + B) - \left(\frac{C}{4}\right)}{2 \times \frac{C}{4}} \quad (8)$$

Além dos ensaios de RMN ^1H e ^{13}C para o óleo sem pré-tratamento, foram também realizadas análises dos produtos epóxido e diol com o intuito de caracterizar os compostos e reunir mais informações.

4.3. SÍNTESE DOS DERIVADOS

Neste trabalho, diferentes métodos foram empregados para obtenção de diol do óleo da polpa da macaúba após reação de epoxidação (Esquema 2). A metodologia de Okiemen *et al.* (2005), descrita por Matos (2018), foi utilizada em um primeiro momento para produção de epóxido e diol.^[10,29] Após, trabalhou-se com o método indicado por Thuy *et al.* para abertura do epóxido, considerando os parâmetros que trouxeram melhores resultados.^[45]

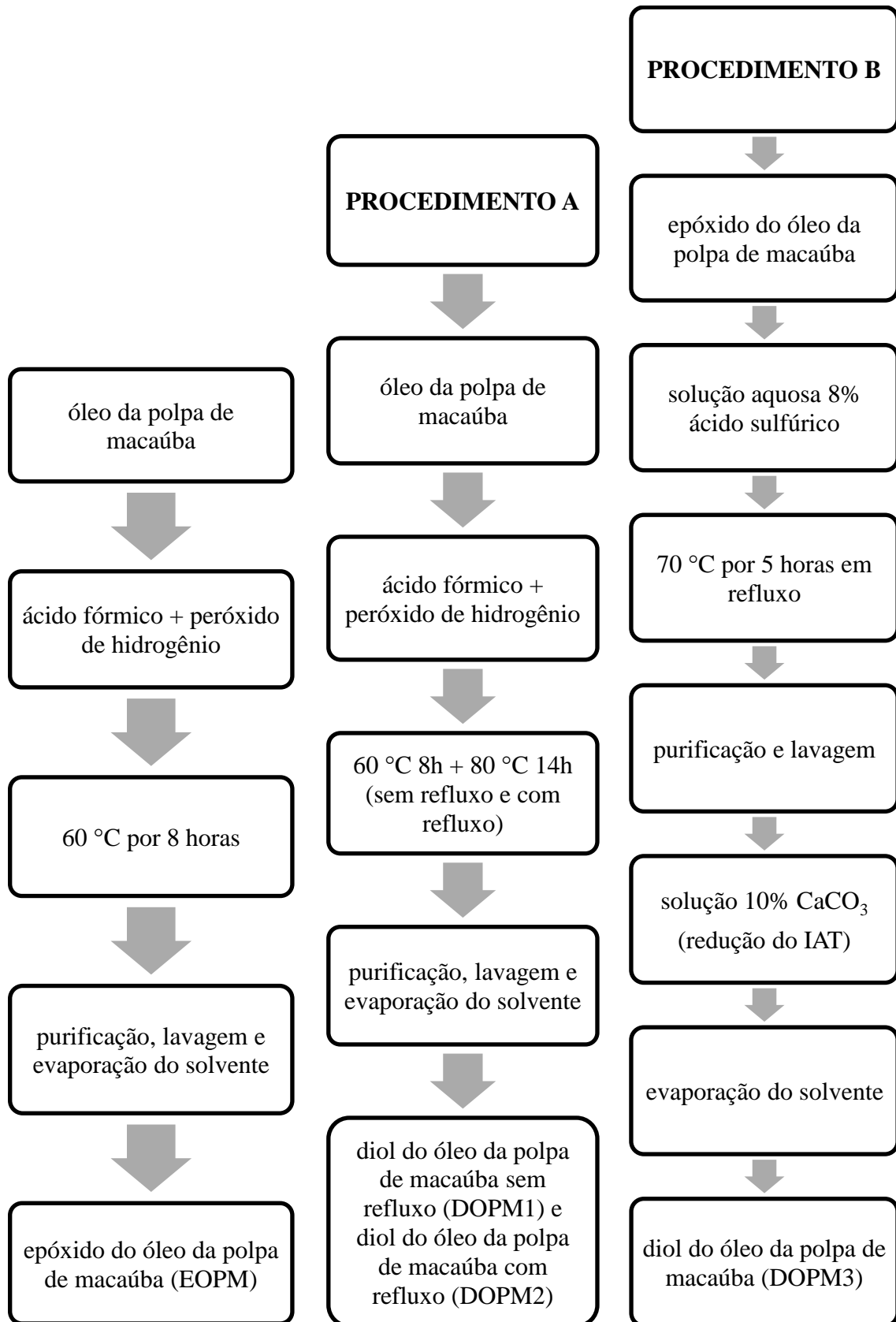
O procedimento geral para formação do epóxido utiliza ácido fórmico e peróxido de hidrogênio nas proporções molares: 1:1:4 – OPM:CH₂O₂:H₂O₂. 100 g do óleo da polpa da macaúba (0,43 mol de duplas ligações) foram adicionados ao balão reacional com 19,1 mL (0,43 mol) de ácido fórmico sob agitação magnética e em temperatura ambiente. A adição de 175,7 mL (1,72 mol) de peróxido de hidrogênio ocorreu lentamente e, em seguida, a temperatura do sistema foi ajustada para 60 °C (8 horas). A separação da fase orgânica foi realizada utilizando acetato de etila. Após este procedimento, prosseguiu-se com lavagens com água, secagem com sulfato de sódio, filtração e por fim, extração do solvente utilizando rotaevaporador a 60 °C por 30 minutos.

O mesmo procedimento descrito acima foi empregado para obtenção do diol, com uma diferença: finalizada a epoxidação (8h), aumentou-se a temperatura para 80 °C e a reação continuou por mais 14 horas. A reação foi realizada sem (DOPM1) e com refluxo (DOPM2). Na síntese sem refluxo, utilizou-se 170 g de óleo, 32,8 mL de CH₂O₂ e 302 mL de H₂O₂, enquanto na reação com refluxo, as quantidades de reagentes foram de 200 g, 38,17 mL e 351,4 mL, respectivamente.

O diol, seguindo Thuy *et al.* (DOPM3), foi obtido utilizando as proporções molares de 1:15 – epóxido:H₂O.^[45] O DOPM1 obtido anteriormente foi adicionado ao balão (171 g) junto

com 204 mL de solução aquosa 8% ácido sulfúrico. A reação foi mantida a 70 °C por 5 horas, em refluxo. O produto foi lavado com água e a secagem foi realizada com sulfato de sódio. Acetato de etila foi utilizado para separação da fase orgânica e o solvente foi removido sob vácuo. Devido a elevada acidez, o diol foi neutralizado com solução 10% CaCO₃, procedimento monitorado com fitas indicadoras de pH. A fase etérea foi separada com éter etílico e o solvente removido em rotaevaporador por 10 minutos a 50 °C.

A caracterização dos produtos foi feita por FTIR e RMN ¹H e ¹³C. Foram também realizados ensaios de viscosidade e índice de acidez.



Esquema 2. Fluxograma com os procedimentos para obtenção dos derivados do óleo da polpa de macaúba.

4.4. DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

A primeira etapa para determinação da biodegradabilidade pelo modelo biocinético de Rhee (2005) é a separação das frações aromáticas e não aromáticas do lubrificante por meio de uma coluna cromatográfica utilizando solventes e/ou mistura de solventes de diferentes polaridades (pentano, pentano/tolueno, éter etílico, clorofórmio e álcool etílico).^[37] No entanto, uma análise de CCD (cromatografia em camada delgada) foi realizada inicialmente para investigar de que maneira os componentes do diol interagem com diferentes eluentes.

O DOPM3 foi diluído em acetato de etila e aplicado em duas placas de sílica. A primeira foi eluída com uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). A segunda foi posicionada na cuba cromatográfica com uma mistura 10% álcool etílico em diclorometano. O revelador das placas foi ácido fosfomolibdico (PMA), seguido de aquecimento com secador.

A determinação da biodegradabilidade de lubrificantes pelo modelo biocinético de Rhee (2005) utiliza uma coluna cromatográfica com sílica gel e bauxita ativada com nitrogênio e segue, com algumas modificações, o procedimento descrito na ASTM D2549-02.^[37,46] Neste trabalho, por ausência de vidraria com as mesmas dimensões, utilizou-se uma coluna diferente da indicada pelo método (Figura 6). No entanto, ajustes foram feitos para que essa diferença impactasse minimamente o ensaio de biodegradabilidade.

Adaptações foram necessárias também com um dos eluentes: o clorofórmio foi substituído por diclorometano. A mudança foi motivada por falta do solvente e realizada levando em consideração a série eluotrópica.

Visto que foi utilizada uma coluna cromatográfica diferente para o experimento, as quantidades de eluentes foram também ajustadas, observando a interação dos componentes da amostra com a fase estacionária.

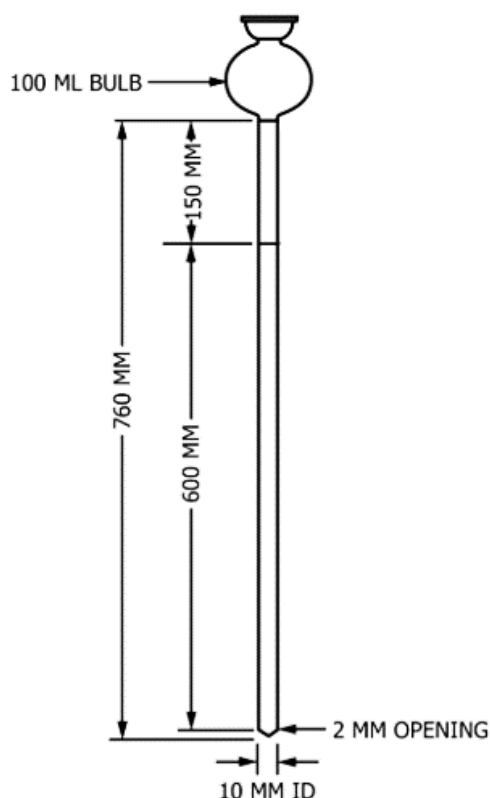


Figura 6. À esquerda, a coluna cromatográfica utilizada no modelo biocinético de Rhee (2005) e à direita, a coluna utilizada neste trabalho.^[46]

Tabela 3. Resumo das diferenças entre o modelo biocinético de Rhee (2005) e o experimento realizado neste trabalho.

	Original	Adaptado
Diâmetro interno coluna	10 mm	50 mm
Altura (sílica + bauxita) coluna	600 mm + 150 mm	150 mm (somente sílica)
Solventes F_4	Clorofórmio e Etanol	Diclorometano e Etanol

Em relação ao preparo da amostra, uma pequena quantidade do diol, cerca de 2 gramas, foi pesada em um balão de fundo redondo. Em seguida, adicionou-se diclorometano e sílica. A mistura foi levada ao rotaevaporador até completa evaporação do solvente e adsorção do óleo à sílica.

A percolação da coluna foi realizada com pentano. Quando o líquido alcançou o nível da sílica, transferiu-se a amostra preparada anteriormente para o topo da coluna. A seguir, iniciou-se a eluição com diferentes solventes. Para eluição da fração não aromática (F_1), adicionou-se 35 mL de pentano. A fração apolar aromática (F_2) foi eluída com 80 mL de uma mistura 50% pentano/tolueno. A eluição de ésteres e produtos similares (F_3) ocorreu com 80 mL de dietiléter e a última fração, de polar aromático (F_4), foi recolhida com 100 mL de diclorometano e um total de 415 mL de álcool etílico. A massa de cada uma das frações foi determinada para posterior uso nos cálculos de biodegradabilidade.

Além do diol da polpa de macaúba, analisou-se também um óleo básico mineral parafínico (OBM) para comparação dos perfis de biodegradação. As quantidades utilizadas de eluentes foram: 135 mL de pentano, 160 mL de pentano/tolueno, 160 mL de éter etílico, 100 mL de diclorometano e 75 mL de álcool etílico.

Os resultados fornecidos pelo modelo biocinético de Rhee (2005) são a Composição Efetiva para Biodegradação, a constante de taxa de biodegradação, o tempo de meia-vida e a estimativa do percentual de biodegradação da amostra em função do tempo.

O cálculo da Composição Efetiva para Biodegradação (ECB) é baseado na quantidade de não aromáticos e ésteres, associado ao coeficiente ECB (η) para cada tipo de óleo (Equação 6). Os coeficientes foram calculados com base nos dados obtidos nos testes de biodegradação e variam de 1 a 0,01, conforme ilustrado na Tabela 4. As frações de aromáticos não participam do cálculo de ECB pois esses compostos são tóxicos e não contribuem significativamente com a biodegradação do lubrificante.^[37]

$$ECB = \eta \times F_1 + \eta \times F_3 \quad (6)$$

Tabela 4. Coeficiente ECB (η) para óleos.

Lubrificante	Coeficiente ECB (η)
Éster natural	1
Diéster de base renovável	0,8
PAO 2	0,8
PAO 4	0,6
PAO 6 ou acima	0,4
Óleo mineral	0,3
Éster a base de petróleo	0,01

Para determinar a constante de taxa de biodegradação, foi realizado um estudo de correlação entre o tempo de meia-vida, obtido por testes com micro-organismos, e a ECB de diferentes amostras. Assim, o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$t_{1/2} = 6,8 \times ECB^{-2.38} \quad (9)$$

A constante de taxa de biodegradação (k_b) é calculada pela Equação 10.

$$k_b = \frac{0,49}{\ln(t_{1/2})} \quad (10)$$

A fórmula geral do modelo biocinético está indicada abaixo, em que $B(t)$ expressa a biodegradabilidade acumulada do substrato durante o tempo decorrido t :

$$B(t) = B(1) + k_b \ln(t) \quad (11)$$

em que:

$B(1) = 0,01$;

k_b = constante de velocidade de biodegradação;

t = tempo em dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL

Não há um valor de referência de IAT para óleos vegetais, visto que diversos fatores podem afetar esse parâmetro: armazenamento, safra, método de extração do óleo etc. Apesar disso, verificou-se na literatura valores reportados de IAT do óleo da polpa de macaúba para comparação e ilustrar as variações. O trabalho de César *et al.* (2015) indicou índice de acidez do mesocarpo de 63,28 mg KOH/g de amostra. Matos (2018) analisou o óleo da polpa de macaúba e verificou um IAT de 7,38 mg KOH/g de amostra.

As três amostras de óleo da polpa de macaúba separadas para seleção foram analisadas em duplicata. O primeiro óleo analisado foi obtido no início de 2021 (Central do Cerrado) e o valor médio de índice de acidez foi de 99,70 mg de KOH/g de amostra. O resultado indica uma possível oxidação como consequência do armazenamento, inviabilizando o uso do óleo neste trabalho. A seguir, analisou-se um lote da empresa Mundo dos Óleos e o resultado obtido foi de 53,66 mg de KOH/g amostra. O segundo lote da mesma empresa foi analisado e o IAT verificado foi de 26,55 mg de KOH/g de amostra.

Assim, frente aos três resultados de IAT, o lote de menor índice de acidez foi selecionado para uso como matéria-prima. As demais propriedades físico-químicas reportadas neste trabalho foram verificadas apenas para esse óleo, que será identificado como OPM (óleo da polpa de macaúba).

Na Tabela 5, estão os índices de acidez dos derivados. A acidez do EOPM permaneceu praticamente a mesma do óleo pré-epoxidação. No caso dos DOPM1 e DOPM2, houve uma sutil redução na acidez. A acidez do DOPM3 foi considerada aceitável, visto que testes anteriores indicavam que o procedimento utilizando 8% H₂SO₄ dobrava o valor de IAT, com relação ao índice de acidez do material de partida. No entanto, esperava-se uma redução mais significativa desse valor.

Tabela 5. Índice de acidez dos derivados do óleo da polpa de macaúba.

Amostra	IAT (mg KOH/g amostra)
EOPM	26,68
DOPM1	19,54
DOPM2	22,15
DOPM3	22,54

5.2. VISCOSIDADE CINEMÁTICA E ÍNDICE DE VISCOSIDADE

Os valores obtidos de viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C para o óleo da polpa de macaúba foram de 35,77 mm²·s⁻¹ e 7,922 mm²·s⁻¹, respectivamente, resultados em concordância com os reportados por Breves (2018) de 34,73 mm²·s⁻¹ a 40 °C e 7,83 mm²·s⁻¹ a 100 °C.^[47]

O óleo apresentou índice de viscosidade igual a 203, valor dentro da faixa de IV de um óleo vegetal (195 – 210).^[41] No trabalho de Breves (2018), o valor de IV verificado para o óleo da polpa de macaúba foi de 208.^[47]

A viscosidade do DOPM3 não foi determinada. O Stabinger, viscosímetro utilizado neste trabalho, não analisa amostras com viscosidade dinâmica superior (temperatura ambiente) à 2.000 mPa·s. O derivado apresentou viscosidade muito superior à do OPM em razão de suas forças intermoleculares (ligações de hidrogênio), que dificultam o escoamento. A lubrificação de máquinas de grande porte que operam com altas cargas é um exemplo de aplicação para óleos de alta viscosidade.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A obtenção do espectro do óleo da polpa de macaúba cru é importante não somente para identificar as bandas referentes aos óleos vegetais, mas, principalmente, para posterior comparação com os derivados.

O espectro do óleo da polpa de macaúba (Figura 7) apresenta alta compatibilidade com o espectro típico de um óleo vegetal. É possível verificar a banda de estiramento da ligação C=O em aproximadamente 1.750 cm⁻¹ e os estiramentos assimétricos e simétricos CH₂ em ~2.920

cm^{-1} e $\sim 2.850 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A banda de estiramento da ligação C-H de carbono sp^2 em 3.000 cm^{-1} , referente à insaturação, também é identificada. Além disso, observa-se em 1.160 cm^{-1} a banda resultado da deformação C-O e a banda de cadeia longa em 721 cm^{-1} .

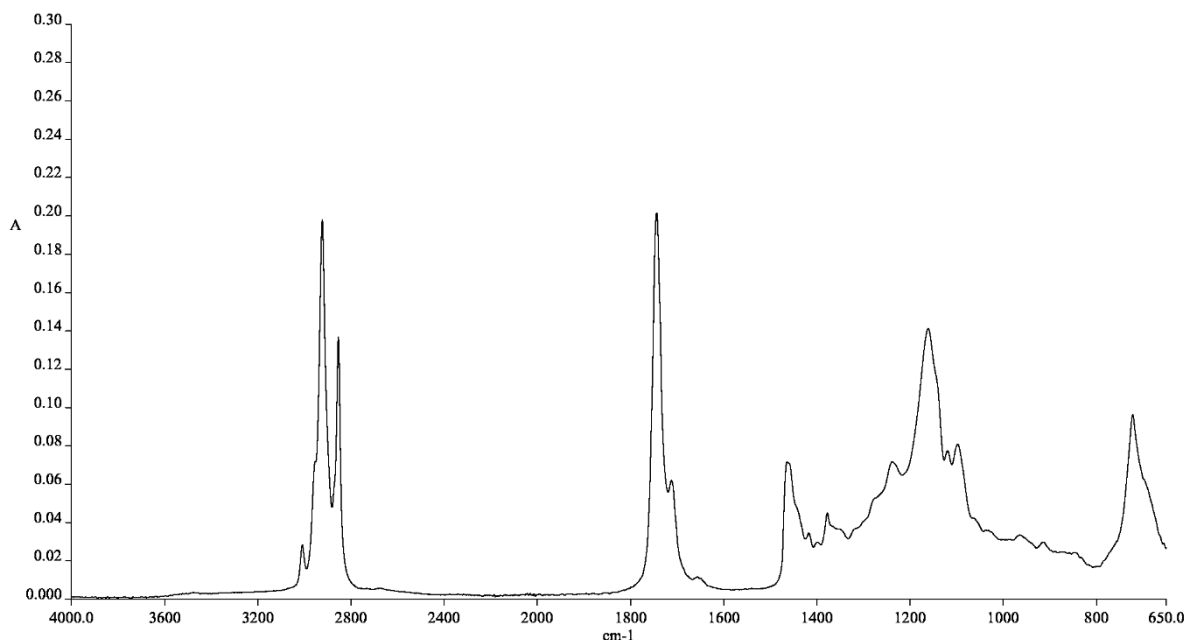


Figura 7. Espectro de absorção no infravermelho do OPM.

Na caracterização do epóxido (Figura 8), observa-se o desaparecimento do estiramento da ligação C-H sp^2 em 3.000 cm^{-1} , indicando ausência de ligação dupla carbono-carbono, e na região de 800 cm^{-1} , as duas bandas verificadas são de estiramento C-O-C (assimétrico e simétrico). Ao contrário do espectro do óleo cru, no qual não há bandas acima de 3.100 cm^{-1} , no espectro do diol obtido com solução 8% ácido sulfúrico (Figura 9), surge uma banda larga entre $3.400\text{-}3.300 \text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo OH.^[10] Tal banda não é observada nos dióis sintetizados com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, indicando, possivelmente, que não houve conversão do epóxido à diol. Além disso, os dióis obtidos por esse método também apresentaram, no geral, bandas de epóxido (Figura 10).

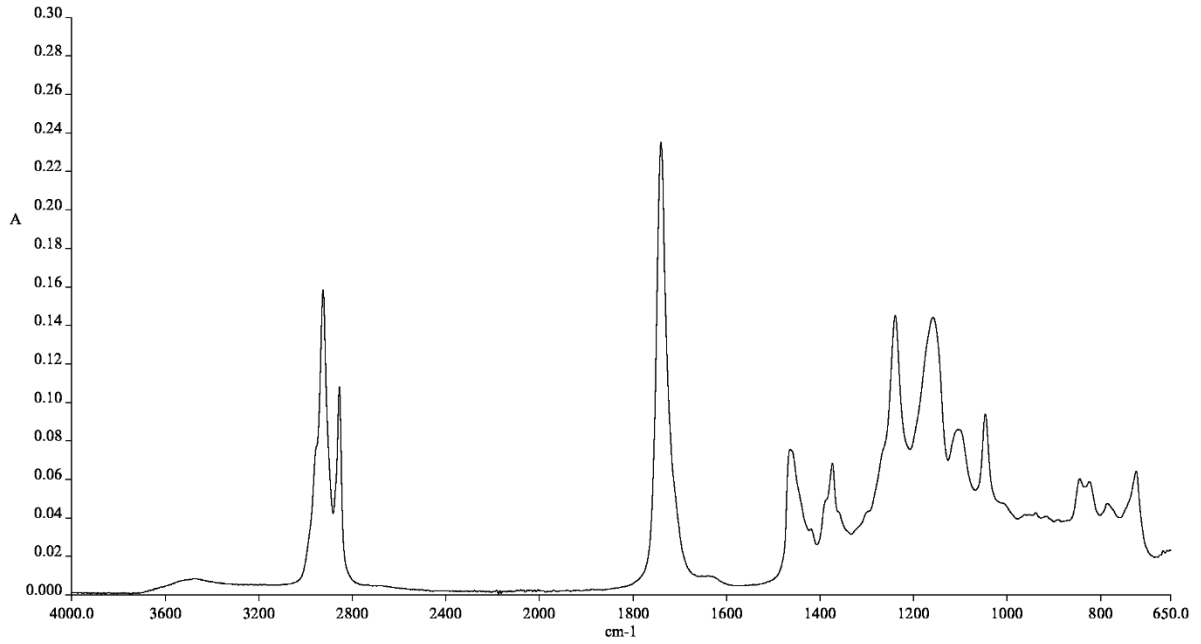


Figura 8. Espectro de absorção no infravermelho do EOPM.

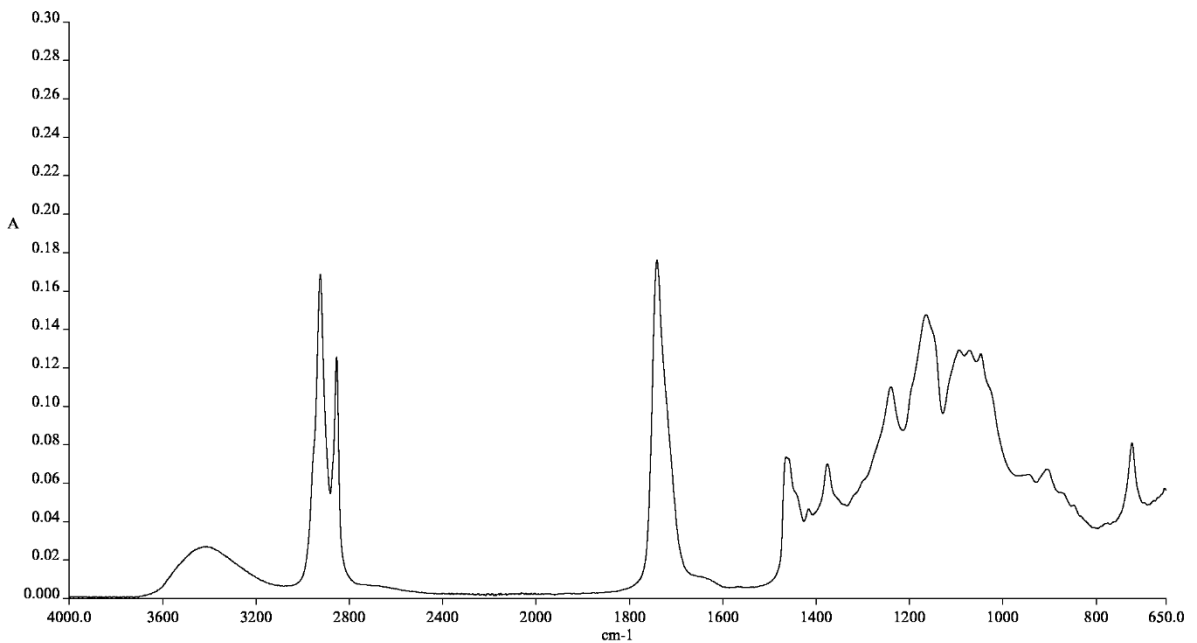


Figura 9. Espectro de absorção no infravermelho do DOPM3.

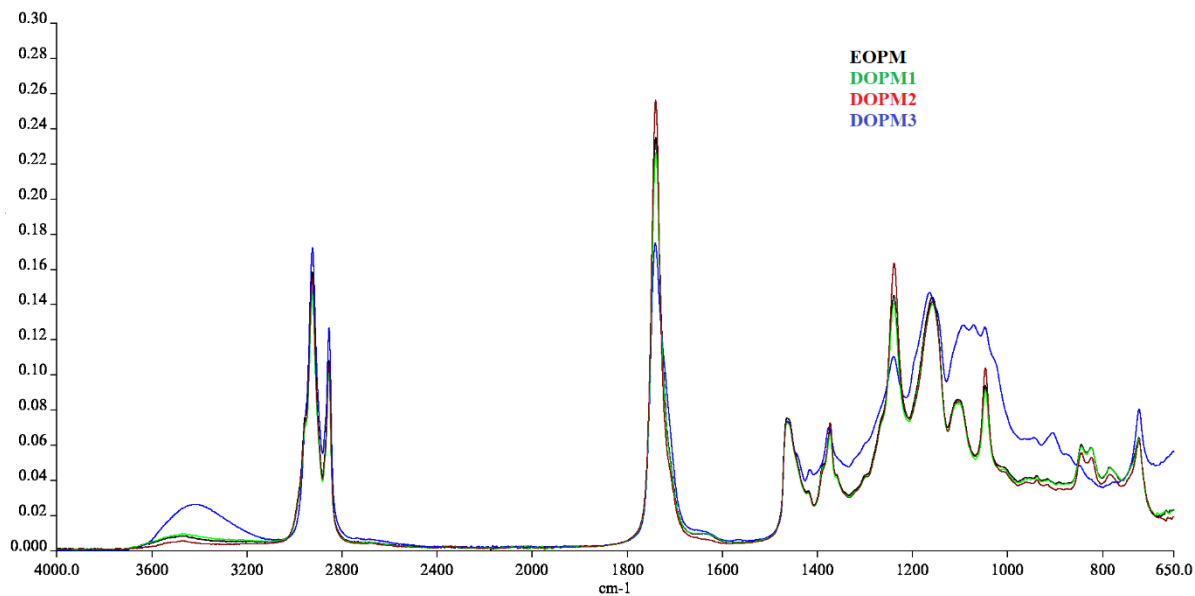


Figura 10. Espectros de absorção no infravermelho do epóxido e dióis do óleo da polpa de macaúba.

5.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Ambos espectros de RMN (¹H e ¹³C) obtidos do óleo da polpa de macaúba são compatíveis com o espectro de um óleo vegetal com composição majoritária de ácido oleico.

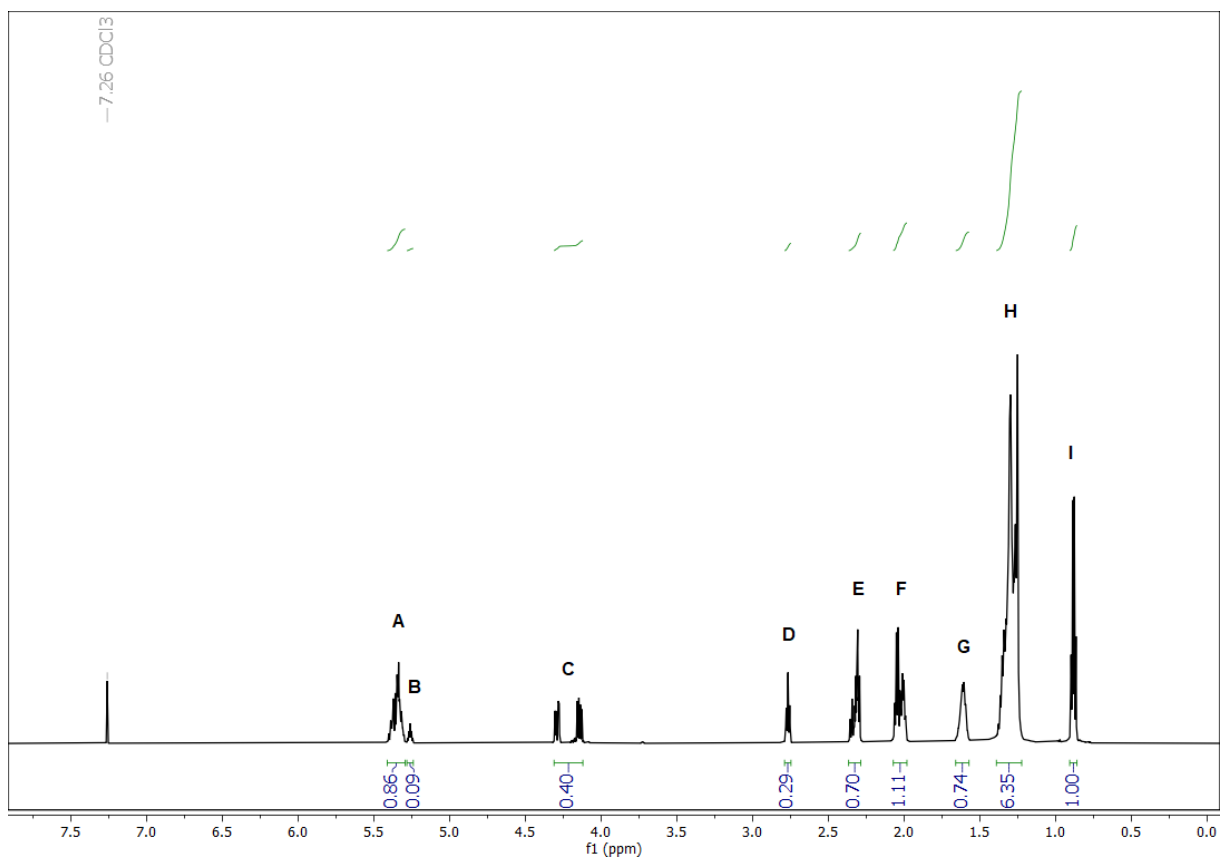


Figura 11. Espectro integrado de ^1H -RMN do OPM.

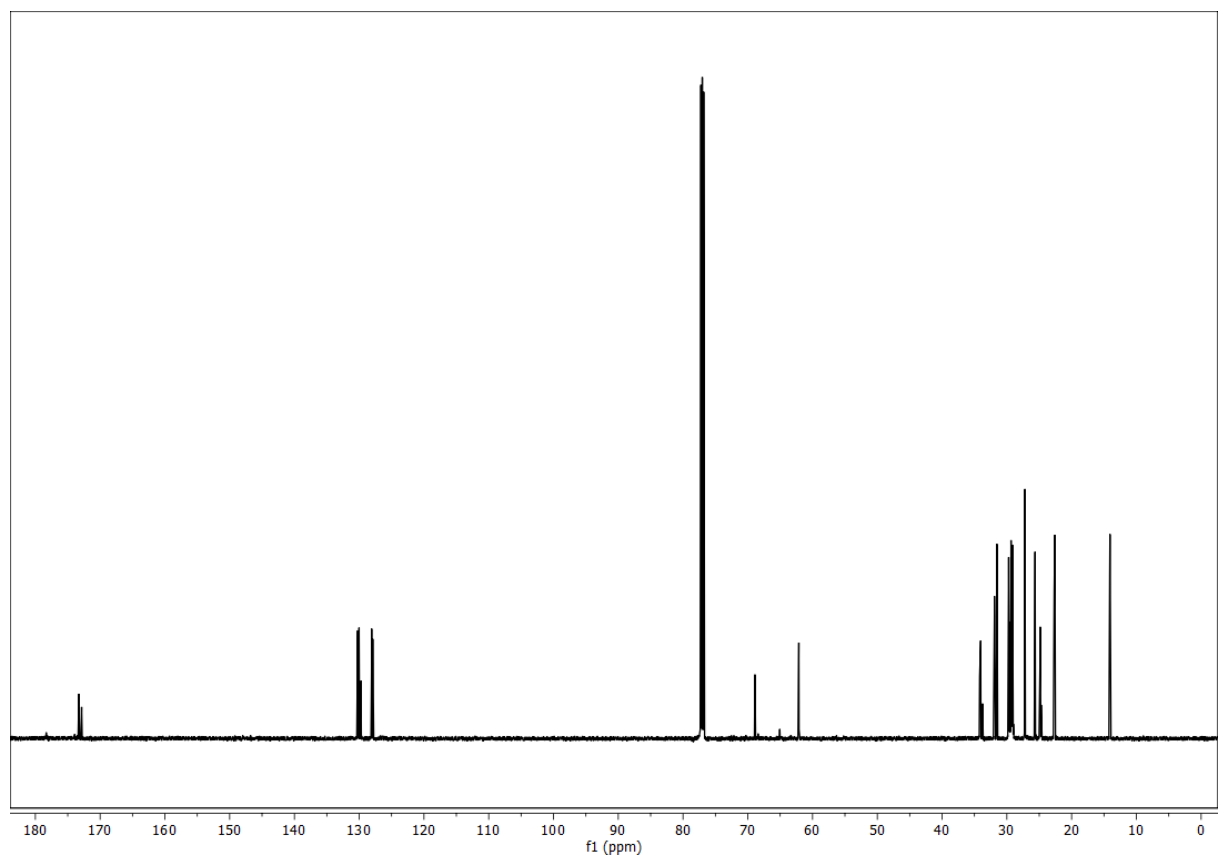


Figura 12. Espectro de ^{13}C -RMN do OPM.

Neste trabalho, para os cálculos com RMN ^1H , os valores de referência na integração dos sinais foram os hidrogênios das metilas terminais (I) iguais a 1. A substituição, nas Equações 7 e 8, de cada letra pela área integrada dos sinais correspondentes do espectro de RMN ^1H do óleo, resultou nos valores de $966,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de massa molar média e 4,2 de insaturações por mol. Assim, há um mol de duplas ligações em 230,1 gramas de óleo.

Tabela 6. Deslocamentos químicos dos principais sinais utilizados para interpretar os espectros de ^{13}C -RMN do OPM e derivados.

Deslocamento químico (ppm)	Interferências
0,0	TMS
55,0 – 60,0	C-O (epóxido)
65,0 – 70,0	C-OH (álcool)
75,0 – 80,0	CDCl_3
~130,0	C sp^2

Na região de 20,0 - 35,0 ppm, em todos os espectros de RMN ^{13}C apresentados, estão os sinais referentes à carbonos sp^3 , que não apresentam relevância na caracterização dos compostos deste trabalho, assim como o sinal em ~173,0 ppm de C=O.

O desaparecimento do sinal em aproximadamente 130,0 ppm, de carbonos sp^2 , associado ao aparecimento do sinal em ~57,0 ppm referente ao epóxido, indicam o sucesso da reação de epoxidação. No caso da reação de formação do diol pelo procedimento B (DOPM3), observa-se o desaparecimento do sinal de epóxido e o surgimento de novos sinais na região de 70,0 ppm relacionados à carbonos ligados ao grupo OH, sinais esses que não estão presentes nos espectros dos “dióis” obtidos via procedimento A. Assim, conclui-se que os anéis de epóxidos não foram abertos por esse método (sinais de epóxido permanecem nos espectros desses compostos).

A Figura 13 contém os espectros de RMN ^{13}C dos produtos obtidos neste trabalho, além do óleo *in natura* de macaúba.

Na Figura 14, observam-se novos sinais no espectro de ^1H RMN do DOPM3, entre 3,0 e 4,0 ppm, referente à hidrogênios de OH e vizinhos ao grupo. O espectro do epóxido não apresenta nenhum sinal nessa faixa.

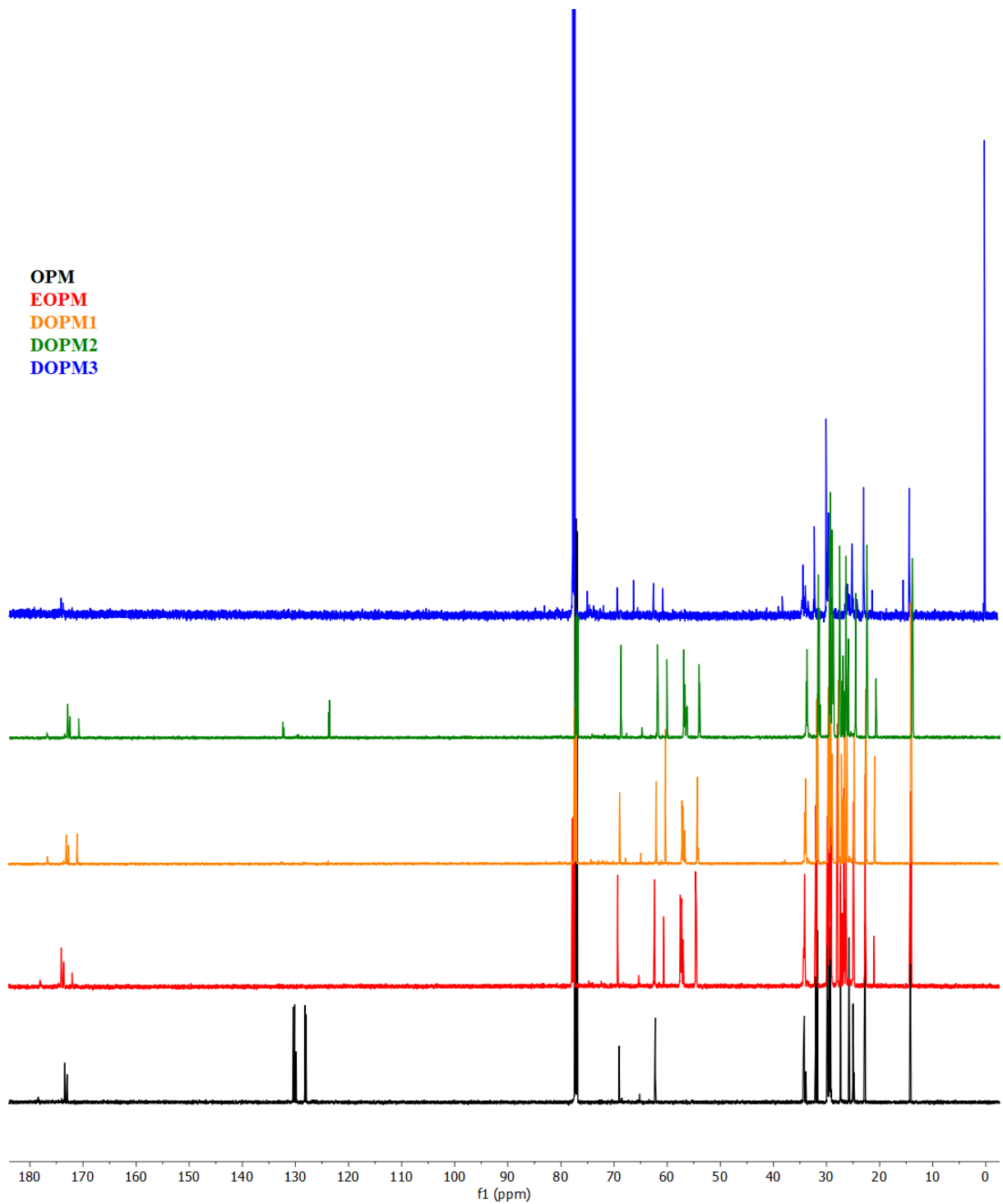


Figura 13. Espectros de ^{13}C -RMN do óleo da polpa de macaúba e derivados.

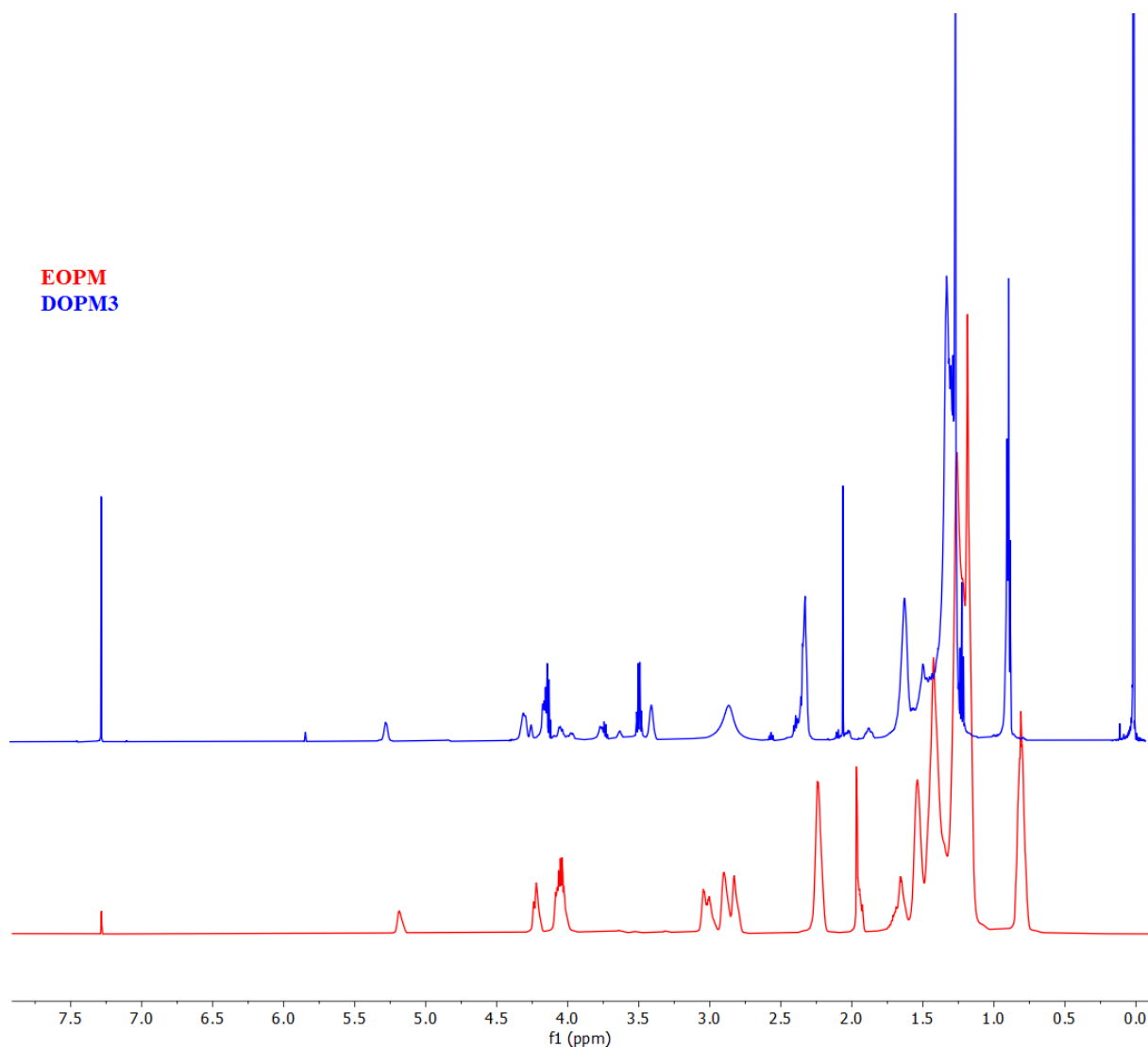


Figura 14. Espectros de ^1H -RMN do EOPM e DOPM3.

5.5. DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

A placa cromatográfica analisada com hexano e acetato de etila não apresentou manchas. Já o segundo cromatograma revelado, de 10% etanol em diclorometano, indicou que o diol apresentou maior interação com uma mistura polar e assim, seria recolhido, ao menos em sua maioria, nas últimas etapas da coluna cromatográfica, com solventes de alta polaridade.

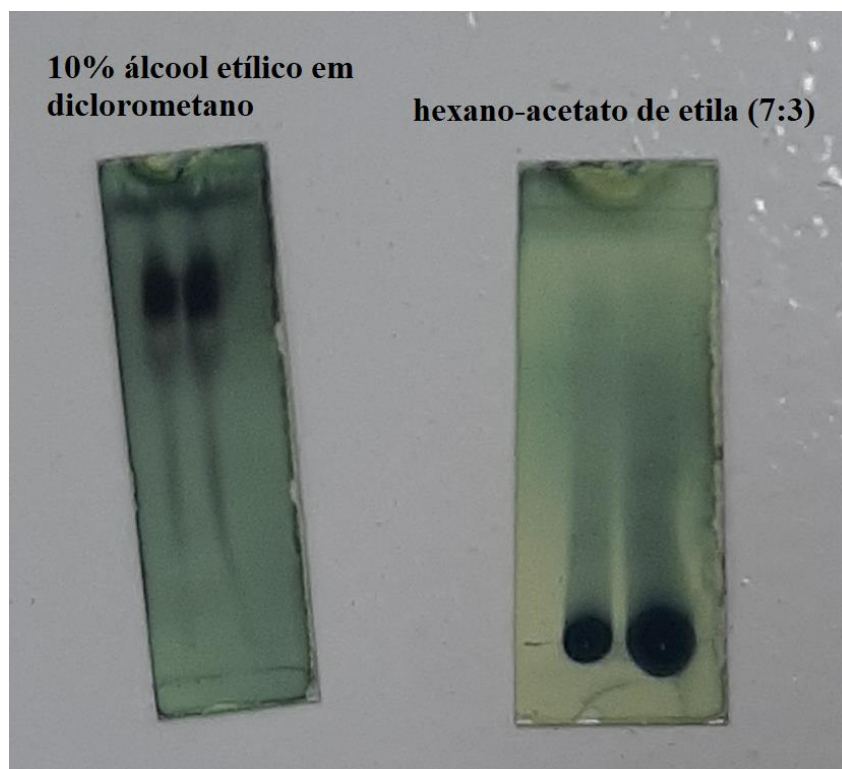


Figura 15. Cromatogramas em camada delgada do DOPM3 logo após revelação.

O cálculo da Composição Efetiva para Biodegradação do procedimento original considera apenas as frações 1 e 3, isto é, aquelas eluídas com pentano e éter (não aromáticos), respectivamente. No entanto, em ambas análises, grande parte do produto foi recolhido nas outras frações que não participam do cálculo. Como foi verificado, em etapas anteriores, que o diol e o óleo mineral não apresentavam aromáticos, foi definido que todas as frações seriam utilizadas nos cálculos para estimar o perfil de biodegradação das amostras. O coeficiente ECB utilizado na equação para as frações do diol foi 0,8 e para o óleo mineral 0,3.

No caso do diol de macaúba, foi recuperado cerca de 85%. Provavelmente, a perda de massa ocorreu durante o preparo de amostra, o mesmo acontecendo para o óleo mineral (recuperação de 88%). Ademais, alguma quantidade de solvente ainda estava presente junto ao produto da síntese, que foi totalmente retirado quando as frações foram levadas ao rotaevaporador.

Tabela 7. Frações recolhidas em cada etapa da coluna, Composição Efetiva para Biodegradação, tempo de meia-vida, constante de taxa de biodegradação e biodegradabilidade cumulativa do substrato em função do tempo t para o diol do óleo da polpa de macaúba e amostra de óleo básico mineral.

	DOPM3	OBM
F_1 (pentano)	0%	0%
F_2 (50% tolueno e 50% pentano)	0%	80,13%
F_3 (éter etílico)	0%	7,58%
F_4 (diclorometano e álcool etílico)	85,32%	0,31%
ECB	0,682	0,264
$t_{1/2}$	16,90	161,84
k_b	0,17	0,096
$B(t)$	$0,01 + 0,17 \ln(t)$	$0,01 + 0,096 \ln(t)$

O OBM apresentou biodegradabilidade cumulativa de 32% em 30 dias e o diol de 57%, considerando o mesmo período tempo. No estudo de Luna *et. al* (2015), o óleo mineral naftênico analisado apresentou biodegradabilidade de cerca de 30% em 30 dias e tempo de meia-vida próximo de 225 dias e os biolubrificantes de óleo de mamona exibiram resultados na faixa de 55-60% para o mesmo período e $t_{1/2}$ médio de 23 dias. É possível observar semelhanças na biodegradabilidade dos compostos de origem vegetal e do petróleo analisados neste trabalho e no artigo mencionado. Assim, os resultados estão próximos aos descritos na literatura para biolubrificantes: alta biodegradabilidade para o diol e baixa para o óleo mineral. A comparação entre os perfis de biodegradação das amostras analisadas neste trabalho é exibida na Figura 16.

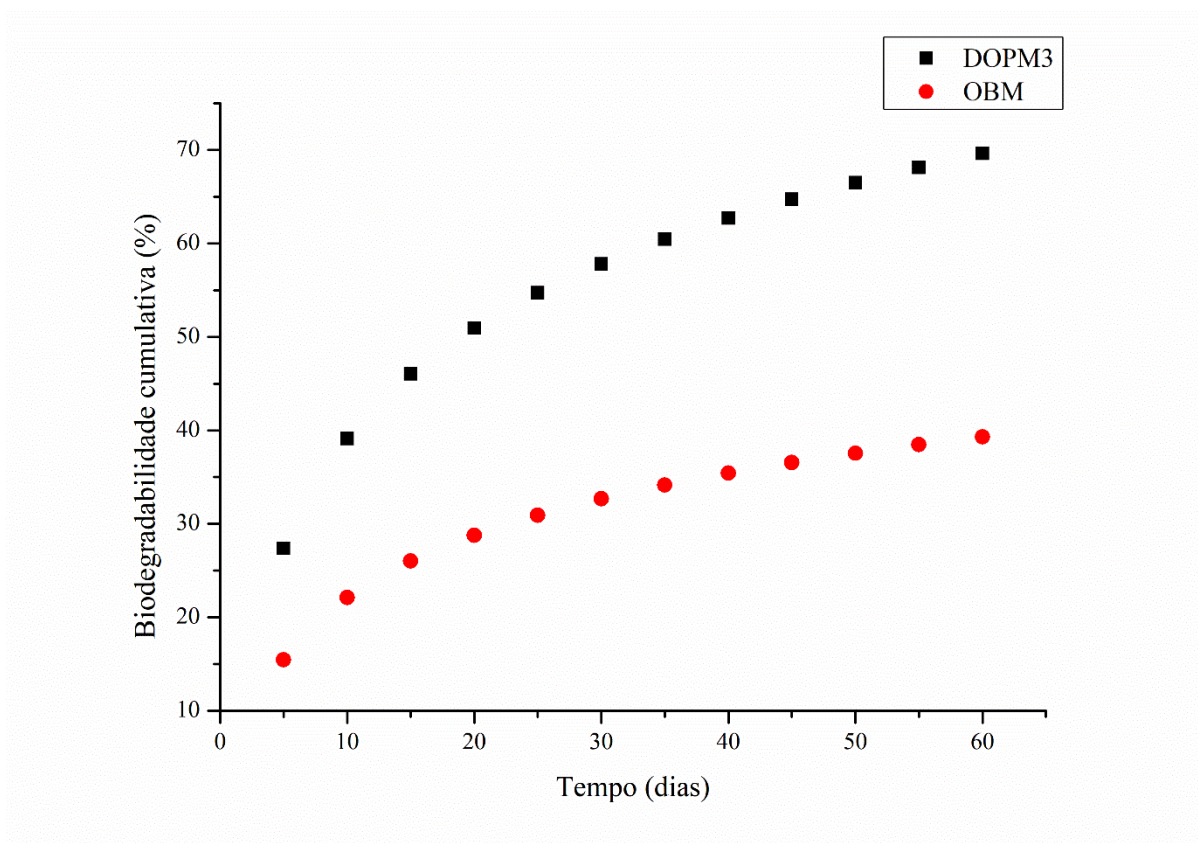


Figura 16. Estimativa do percentual de biodegradação do diol da polpa de macaúba e óleo básico mineral em função do tempo, segundo o modelo biocinético de Rhee^[37].

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. CONCLUSÕES

O estudo inicial para seleção do óleo da polpa de macaúba concluiu que o último lote analisado, de menor acidez, era o mais apropriado para ser utilizado na síntese dos derivados. O IAT é característica importante de ser verificada em um lubrificante pois compostos com elevada acidez podem causar o desgaste corrosivo das superfícies metálicas na qual o produto será utilizado.

O óleo da polpa de macaúba selecionado apresentou resultados de viscosidade cinemática de: $35,77 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) e $7,922 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), valores condizentes com os encontrados na literatura. O índice de viscosidade obtido permaneceu na faixa de IV para óleos vegetais (208). O espectro de FTIR do OPM apresentou similaridade com um espectro típico de óleo vegetal, assim como o espectro de RMN ^{13}C .

A obtenção do EOPM foi confirmada por meio dos ensaios espectroscópicos. A caracterização dos derivados evidenciou que o produto desejado, diol do óleo de macaúba, foi obtido somente na síntese via procedimento B (com ácido sulfúrico). O procedimento A não levou à formação de dióis, mas sim de epóxidos (DOPM1 e DOPM2), como verificado nos espectros de FTIR e RMN ^1H (ausência de banda/sinal de OH). O índice de acidez do DOPM3 permaneceu próximo do valor encontrado para o óleo cru (22,54 mg KOH/g amostra). A viscosidade do diol não foi determinada por uma limitação do equipamento. Com relação ao epóxido e derivados do procedimento A, os valores de IAT (em mg KOH/g amostra) também não se distanciaram do resultado obtido para o material de partida: EOPM = 26,68; DOPM1 = 19,54 e DOPM2 = 22,15.

A biodegradabilidade do diol foi determinada por meio do modelo biocinético de Rhee adaptado às espécies analisadas e os materiais disponíveis. Segundo o modelo biocinético aplicado, o DOPM3 apresentou meia-vida de aproximadamente 17 dias e quase 60% de biodegradação cumulativa em 1 mês. O OBM, por sua vez, exibiu tempo de meia-vida de 162 dias e biodegradação cumulativa de 32% para o mesmo período. Estes resultados mostram que o DOPM3 apresenta biodegradabilidade muito superior em comparação ao OBM, mantendo ainda bons valores das propriedades lubrificantes.

Apesar das adaptações necessárias para que o experimento pudesse ser realizado, os resultados obtidos indicam que o método é uma excelente alternativa para determinar – ou, como neste caso, estimar – o percentual de biodegradação de lubrificantes em função do tempo. A principal vantagem é que micro-organismos não são utilizados, tornando possível que ensaios de biodegradabilidade sejam executados em laboratórios de química. Ademais, o presente estudo corrobora com discussões relativas à importância do desenvolvimento de biolubrificantes e inserção desses produtos no mercado, com o propósito de preservar os ecossistemas e o meio ambiente dos impactos negativos de lubrificantes do petróleo.

6.2. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Por meio do modelo biocinético, determinar a biodegradabilidade de amostras de lubrificantes minerais e/ou sintéticos dopadas com derivados de óleo da polpa de macaúba e verificar suas propriedades físico-químicas;
- Sintetizar derivados, com potencial lubrificante, do óleo da polpa de macaúba e adicionar aos produtos aditivos biodegradáveis, analisando suas características físico-químicas e determinando o percentual de biodegradação em função do tempo pelo modelo biocinético;
- Adaptar o modelo biocinético à uma nova coluna cromatográfica (diferentes dimensões e quantidade de solventes) para ser utilizada nos ensaios de biodegradabilidade, investigando quais alterações podem e devem ser feitas e assim, validar posteriormente o método com um ensaio utilizando micro-organismos;
- Neutralizar, após estudo inicial, o óleo *in natura* e os derivados com potencial lubrificante com o intuito de obter um índice de acidez próximo ao de óleos básicos sintéticos e minerais.

REFERÊNCIAS

1. Correia, F.N.; Soares Bezerra, I. A poluição causada por petróleo e suas consequências para o meio marinho. Anais CONEPETRO. Campina Grande: Realize Editora, 2015.
2. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2021/12-2021-boletim.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2022.
3. Refino. Petrobras. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>>. Acesso em: 03 abr. 2022.
4. Óleo Básico Lubrificante. Petrobras. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/industriais/oleo-basico-lubrificante/>>. Acesso em: 03 abr. 2022.
5. Petronas Lubricants. Princípios Básicos de Lubrificantes e Lubrificação.
6. Willing, A. Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil products. Chemosphere, v. 43, n. 1, p. 89-98, 2001. [10.1016/S0045-6535\(00\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00328-3).

7. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim de Lubrificantes - Ano 4, n° 31, Agosto 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bl/31/2019-08-boletim-lubrificantes.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2022.
8. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiYTc3ODcyNjUtYTY3Yi00YWQ5LTkwMmQtMDdlZTYwYjQxNzY3IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection443b4b9f7bd1048e10ed>>. Acesso em: 01 abr. 2022.
9. Nowak, P.; Kucharska, K.; Kamiński, M. Ecological and health effects of lubricant oils emitted into the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, n. 16, p. 3002, 20 ago. 2019. [10.3390/ijerph16163002](https://doi.org/10.3390/ijerph16163002).
10. Matos, P.R.R. O óleo de macaúba como matéria-prima básica de um biolubrificante: um estudo teórico-experimental. [Doutorado]. Universidade de Brasília, 2018.
11. Valério, P.P.; Grande, S.C.; Andrade, M.H.C. de; Cren, E.C. Perspectivas para um novo produto alimentício a base de óleo extraído do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart). [10.5151/chemeng-cobeq2014-1229-20369-156821](https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1229-20369-156821).
12. César, A.D.S.; Almeida, F.D.A.; De Souza, R.P.; Silva, G.C.; Atabani, A.E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 1213–1220, set. 2015. [10.1016/j.rser.2015.04.125](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.125).
13. Zainal, N.A.; Zulkifli, N.W.M.; Gulzar, M.; Masjuki, H.H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 80–102, fev. 2018. [10.1016/j.rser.2017.09.004](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.004).
14. Rudnick, L.R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*; CRC Press. 2013.
15. Syahir, A.Z. et al. A review on bio-based lubricants and their applications. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 997–1016, dez. 2017. [10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.106](https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.106).
16. Oxidation Stability. Anton Paar. Disponível em: <<https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=58093&L=9>>. Acesso em: 03 abr. 2022.
17. Matos, P.R.R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. [Mestrado]. Universidade de Brasília, 2011.

18. Silva, F.A.M.; Borges, M.F.M.; Ferreira, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 94–103, fev. 1999. [10.1590/S0100-40421999000100016](https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000100016).
19. Saurabh, T. (2011) Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *International Journal of Advanced Engineering Technology*.
20. McMurry, J. *Química Orgânica*; 9ª; Ed. Norte-Americana.
21. Lynch, T.R. *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. CRC Press: Ontario, 2008.
22. Bashiri, S.; Ghobadian, B.; Dehghani Soufi, M.; Gorjian, S. Chemical modification of sunflower waste cooking oil for biolubricant production through epoxidation reaction. *Materials Science for Energy Technologies*.2021, 4, 119–127. [10.1016/j.mset.2021.03.001](https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.03.001).
23. Rios, Í.C. et al. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. *Industrial Crops and Products*, v. 145, p. 112000, mar. 2020. [10.1016/j.indcrop.2019.112000](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000).
24. Tulashie, S.K.; Kotoka, F. The potential of castor, palm kernel, and coconut oils as biolubricant base oil via chemical modification and formulation. *Thermal Science and Engineering Progress Elsevier*, V.16, p. 100480, maio 2020. [10.1016/j.tsep.2020.100480](https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100480).
25. Belkise, F.; Moreira, D.F. Síntese e caracterização de óleo básico biolubrificante a partir do biodiesel de babaçu (*Atallea speciosa*). [Mestrado]. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2017.
26. Encinar, J.M.; Nogales-Delgado, S.; Sánchez, N.; González, J.F. Biolubricants from rapeseed and castor oil transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: Production and characterization. *Catalysts*, v. 10, n. 4, p. 366, 29 mar. 2020. [10.3390/catal10040366](https://doi.org/10.3390/catal10040366).
27. Bart, J.C.J.; Gucciardi, E.; Cavallaro, S. Epilogue: the outlook for biolubricant science and technology. [10.1533/9780857096326.847](https://doi.org/10.1533/9780857096326.847).
28. Stawicki, T.; Sędlak, P. Study of the impact of lubricant type on selected operational parameters of a chainsaw used in beech timber cutting. *Derewno*, v. 59, n. 196. 2016. [10.12841/wood.1644-3985.121.12](https://doi.org/10.12841/wood.1644-3985.121.12).
29. Okieimen, F.E.; Pavithran, C.; Bakare, I.O. Epoxidation and hydroxlation of rubber seed oil: One-pot multi-step reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2005, 107(5), 330–336. [10.1002/ejlt.200401126](https://doi.org/10.1002/ejlt.200401126).
30. Nunes, Â.A. Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com alta qualidade: processo de refino e termoestabilidade. [Mestrado] Universidade Católica Dom Bosco: Campo Grande, 2013.

31. Macaúba: o que é para que serve? Syngenta Digital. Disponível em: <<https://blog.syngentadigital.ag/macauaba/>>. Acesso em: 31 ago 2022.
32. ASTM D5864 Standard Test Method for Determining Aerobic Aquatic Biodegradation of Lubricants or Their Components, 2018.
33. OECD Guideline 301 - Ready Biodegradability.
34. Environmentally Acceptable Lubricants; Washington, DC, 2011.
35. Mobil. Biodegradáveis: mais produtividade, menos risco ambiental.
36. Erika *et al.* Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia. REGA, Porto Alegre - RS, v. 9, n. 2, p. 35-45, jul./dez. 2012.
37. Rhee, IS. Development of Bio-Kinetic Model for Lubricants. NLGI Spokesman 2005; 69:22-9.
38. Luna, F.M.T.; Cavalcante, J.B.; Silva, F.O.N.; Cavalcante, C.L. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. Tribology International, v. 92, p. 301–306, dez. 2015. [10.1016/j.triboint.2015.07.007](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.007).
39. ASTM D664 - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
40. ASTM D7042 - Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).
41. Viscosity Index. Anton Paar. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/br-pt/indice-de-viscosidade/>> Acesso em: 10 abr. 2022.
42. Silverstein, R. M.; Bassler, C.; Terence, M. Spectrometric Identification of Organic Compounds; John Wiley & Sons Ltd, 1991.
43. Schlemmer, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes. [Doutorado]. Universidade de Brasília, 2011.
44. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. Determination of Unsaturated Fatty Acid Composition by High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists' Society 1998, 75(9). [10.1007/s11746-998-0118-4](https://doi.org/10.1007/s11746-998-0118-4).
45. Nguyen Thi Thuy; Vu Minh Duc; Nguyen Thanh Liem. Synthesis of bio-polyols by epoxide ring opening reaction with H₂O as a reagent. Vietnam Journal of Chemistry Publishing House for Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology: 2017, 55(4). [10.15625/2525-2321.2017-00483](https://doi.org/10.15625/2525-2321.2017-00483).
46. ASTM D2549-02 - Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, 2017.

47. Breves, R.A. Modificação química dos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba (*Acrocomia Aculeata* (Jacq.) Lood. Ex Mart) para a obtenção de epóxidos. [Mestrado]. Universidade de Brasília, 2018.

APÊNDICE

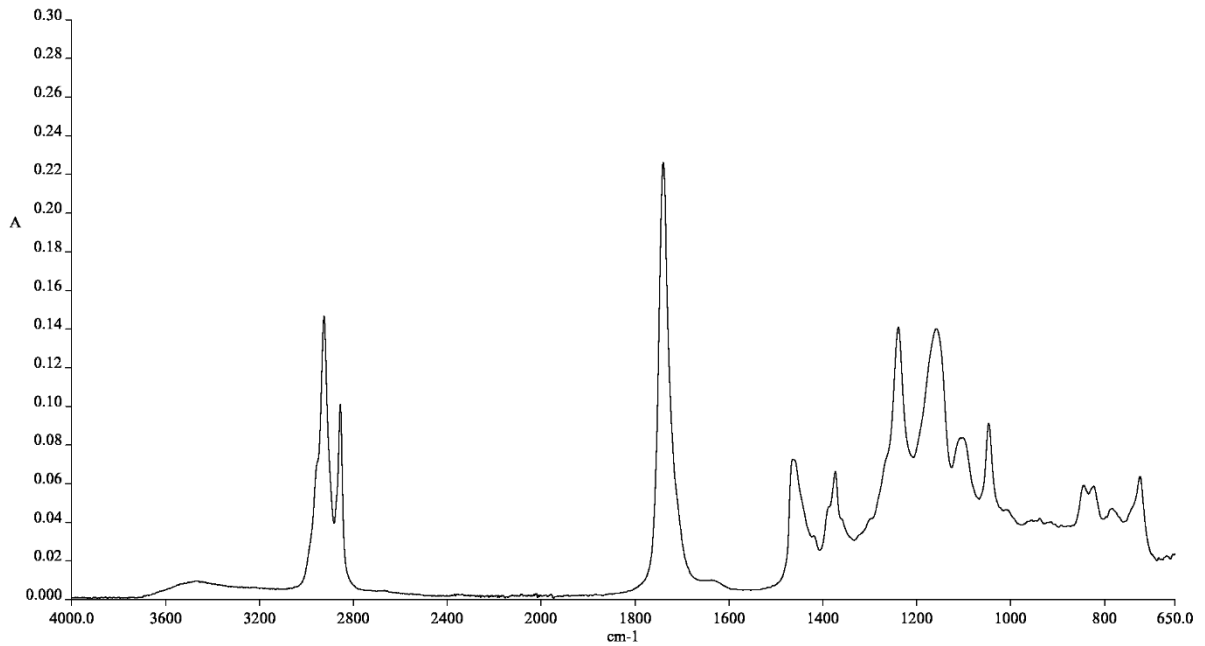


Figura A1. Espectro de absorção no infravermelho do DOPM1.

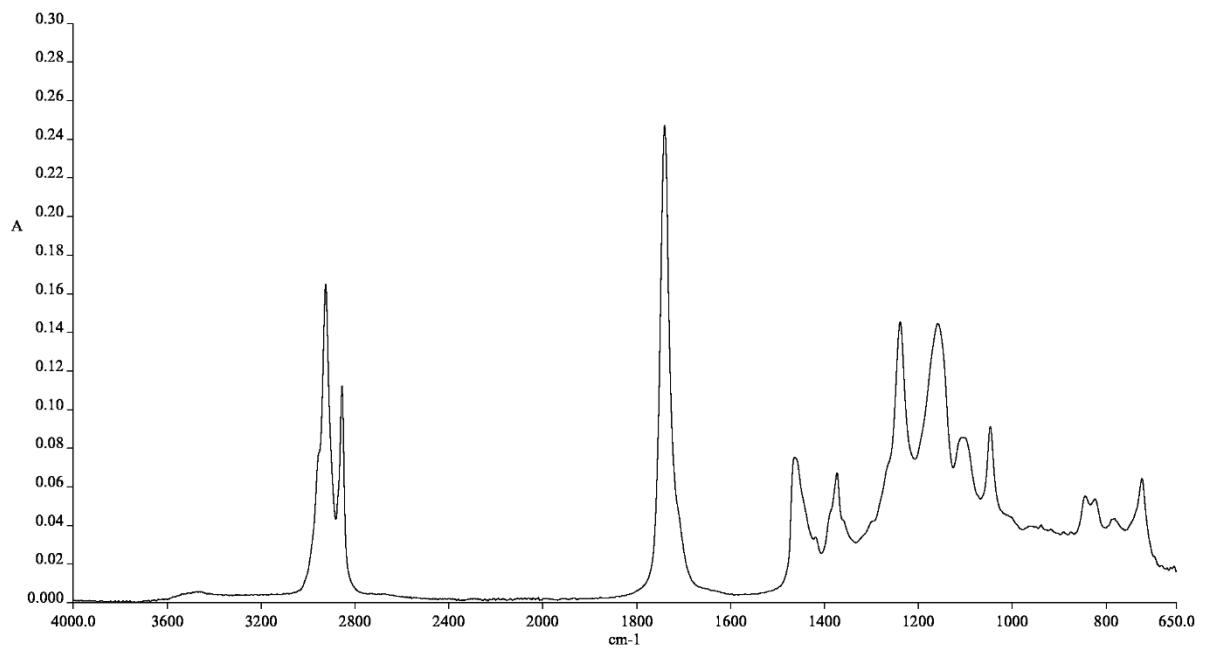


Figura A2. Espectro de absorção no infravermelho do DOPM2.

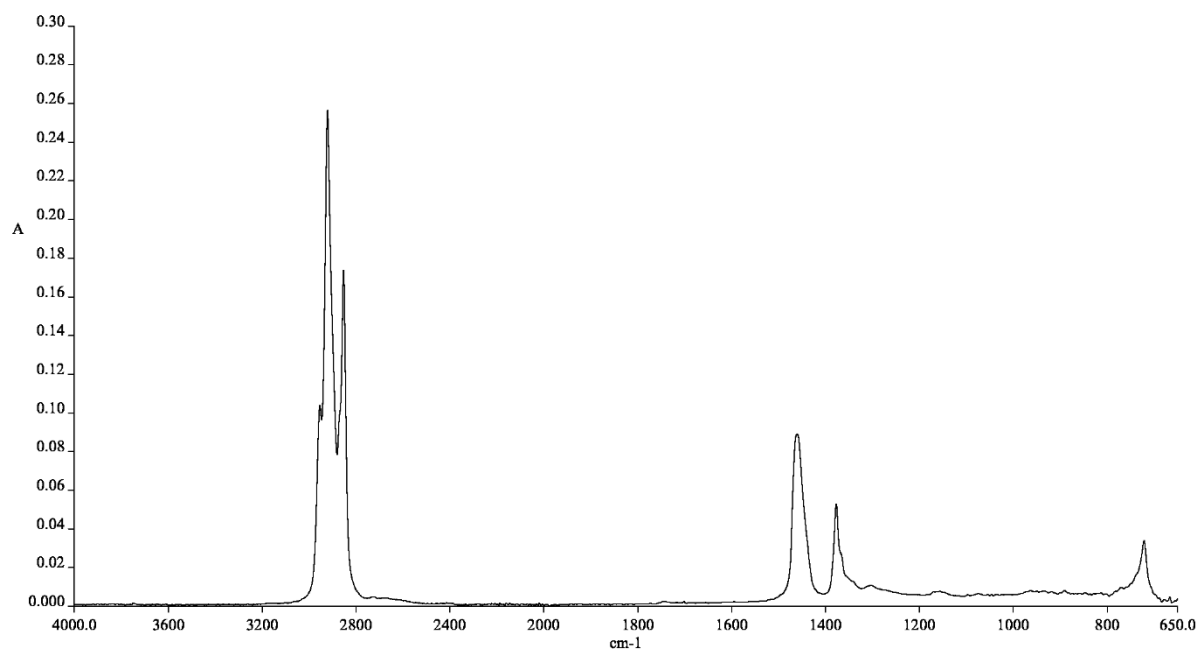


Figura A3. Espectro de absorção no infravermelho do OBM.

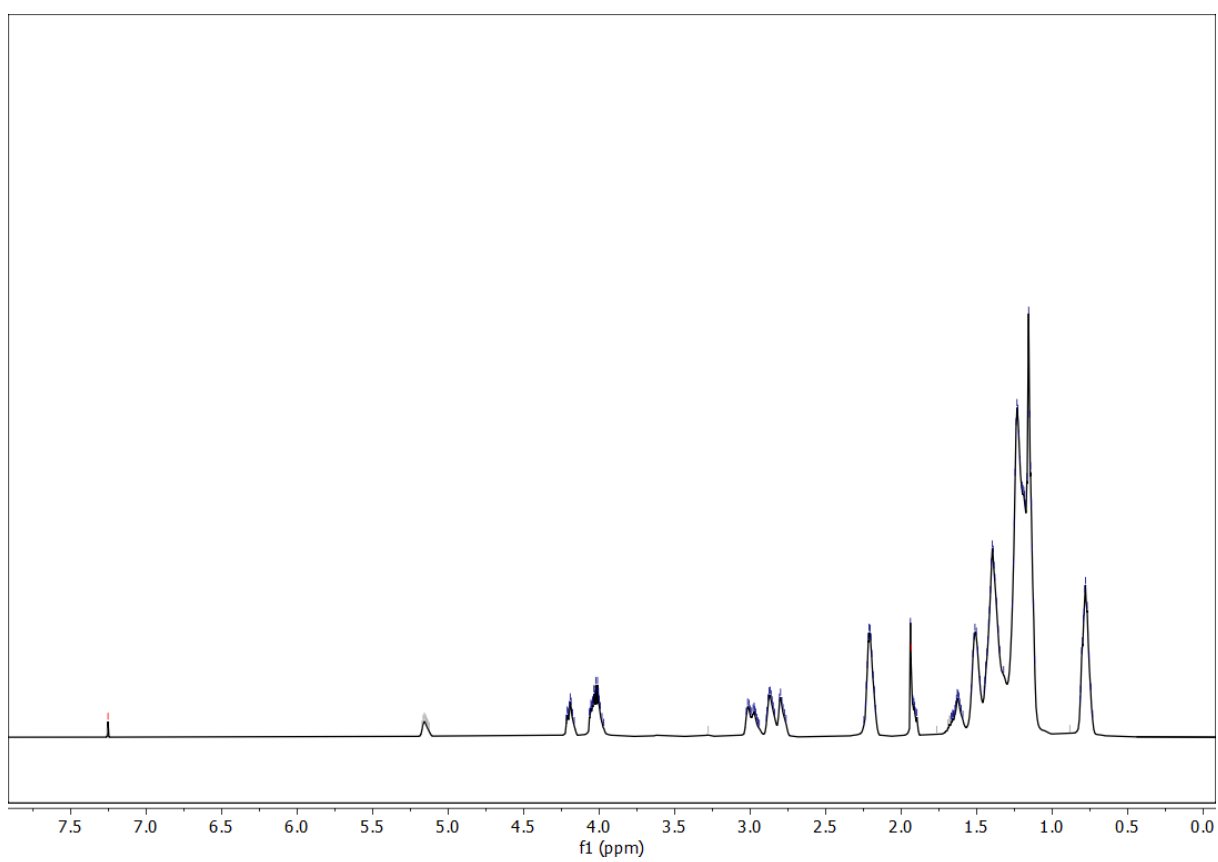


Figura A4. Espectro de RMN ¹H do EOPM.

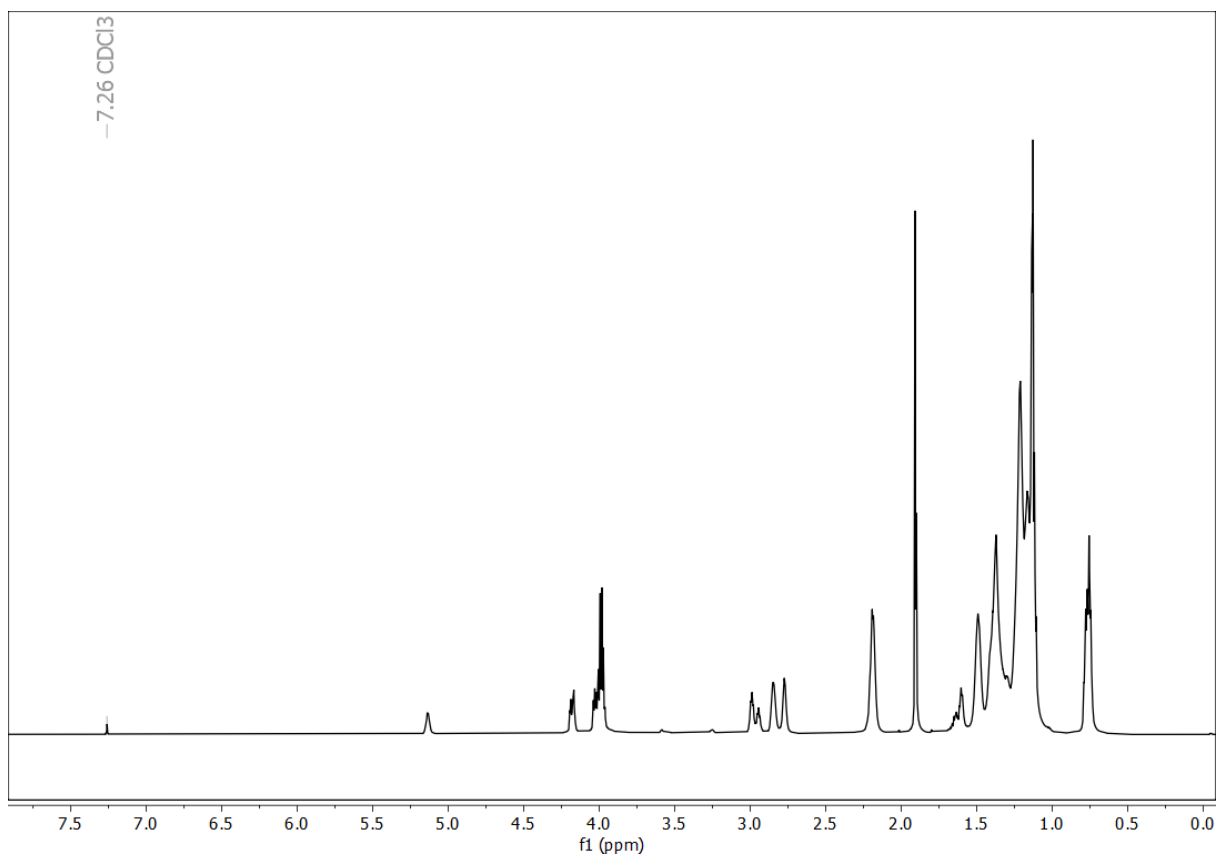


Figura A5. Espectro de RMN ¹H do DOPM1.

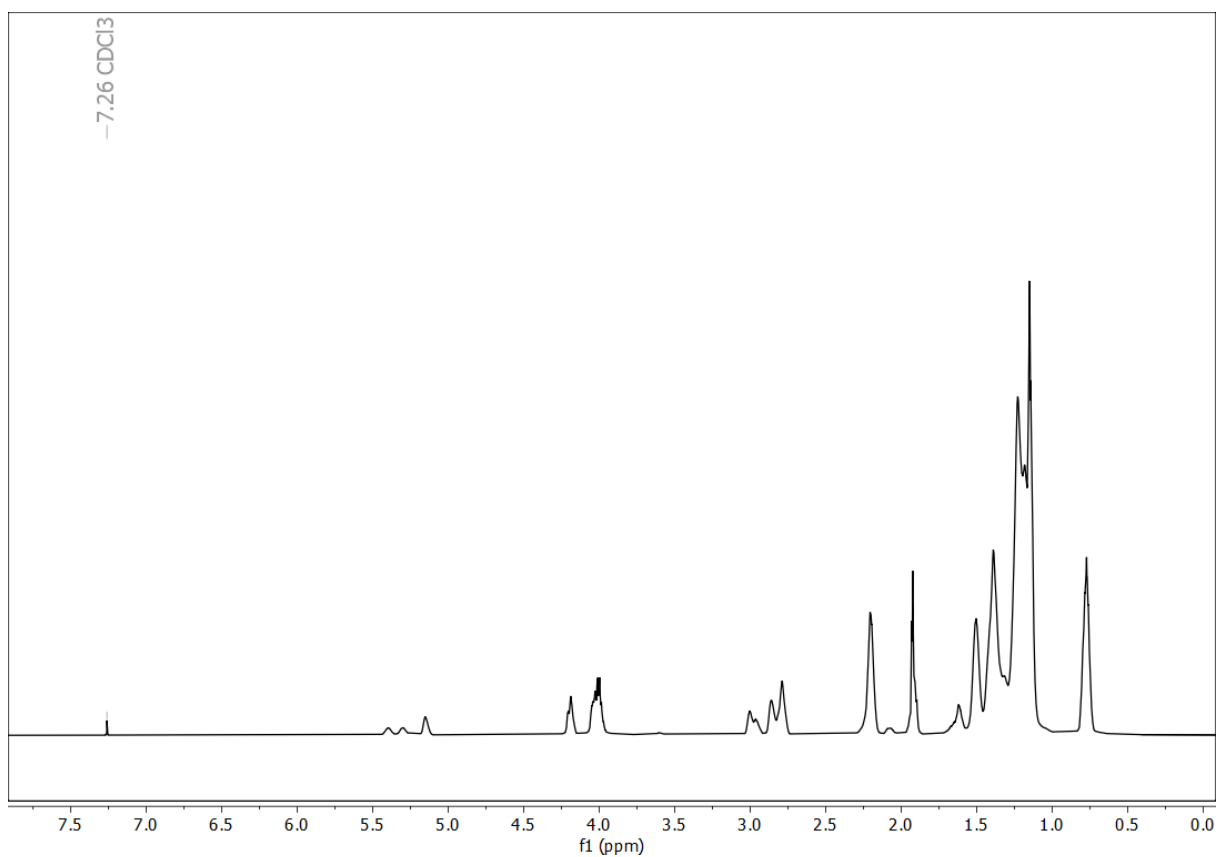


Figura A6. Espectro de RMN ¹H do DOPM2.

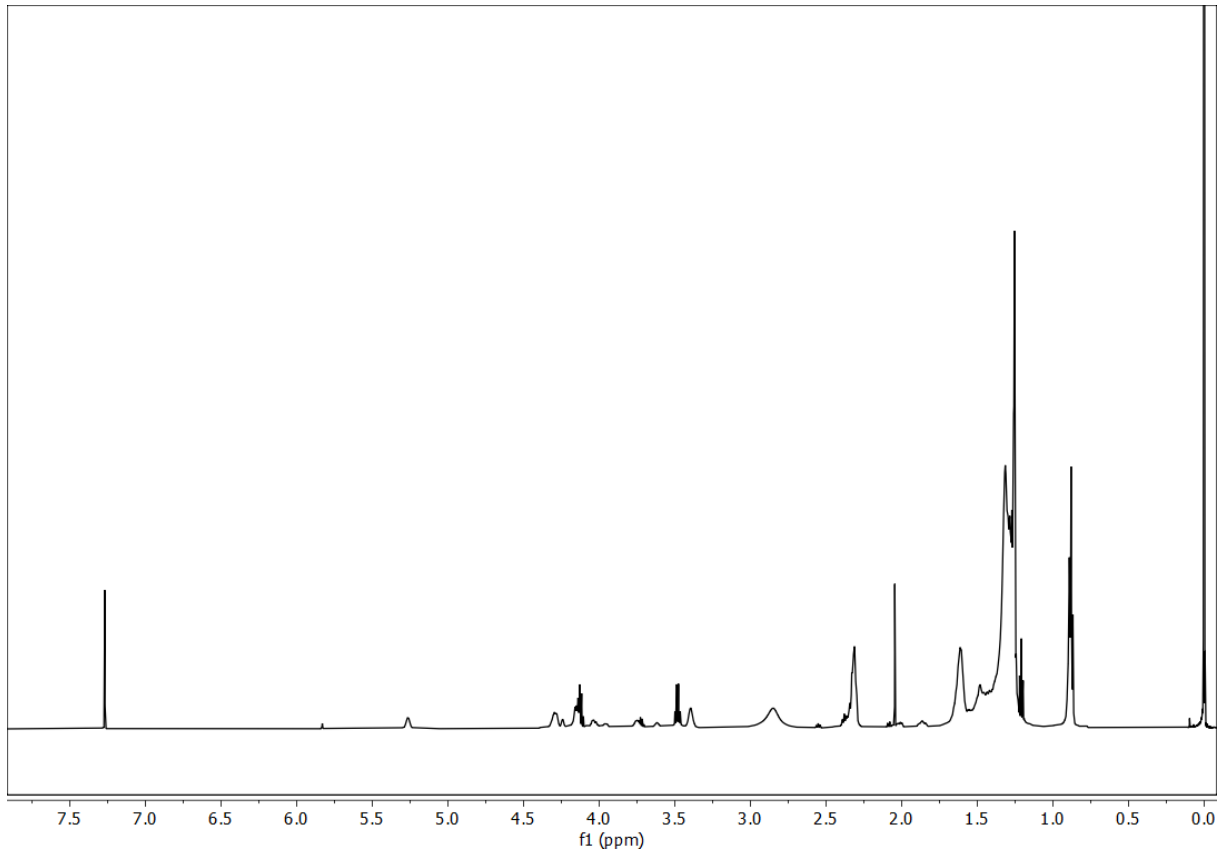


Figura A7. Espectro de RMN ^1H do DOPM3.

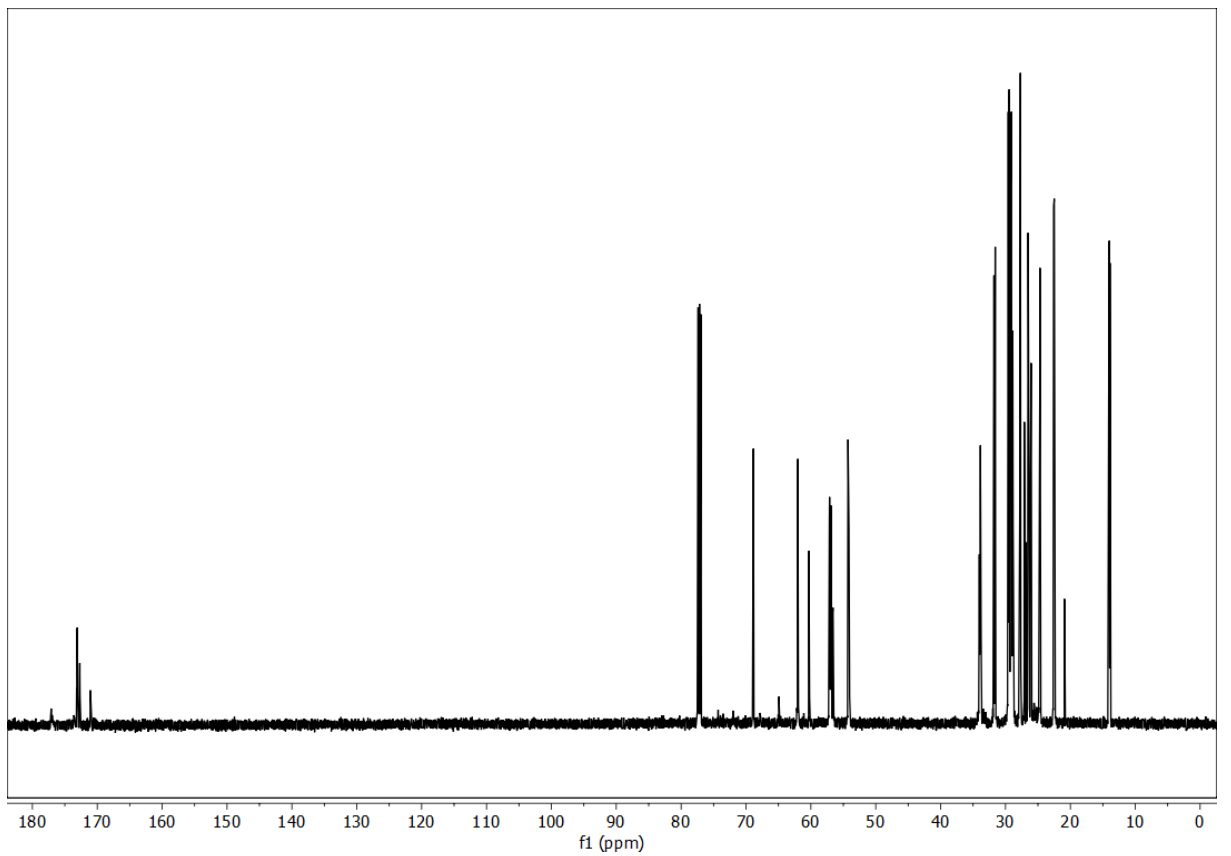


Figura A8. Espectro de RMN ^{13}C do EOPM.

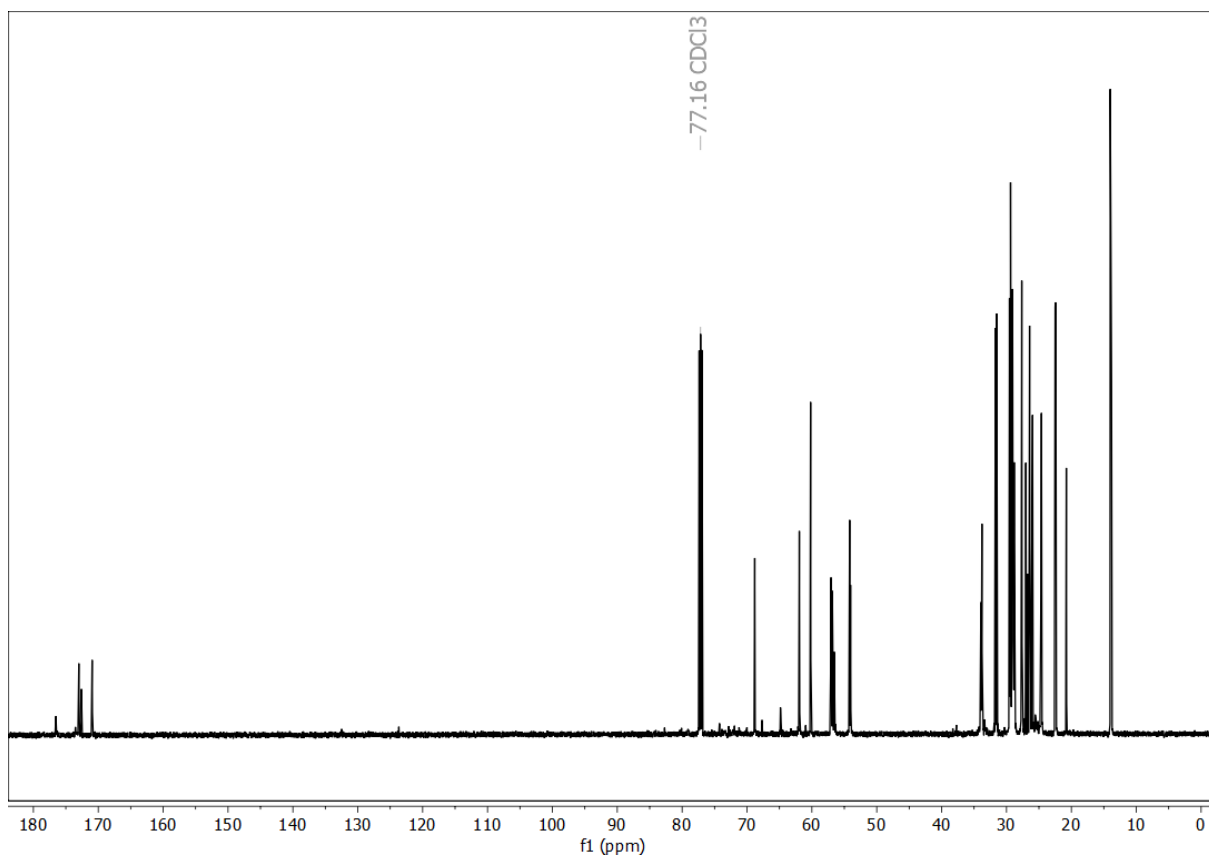


Figura A9. Espectro de RMN ^{13}C do DOPM1.

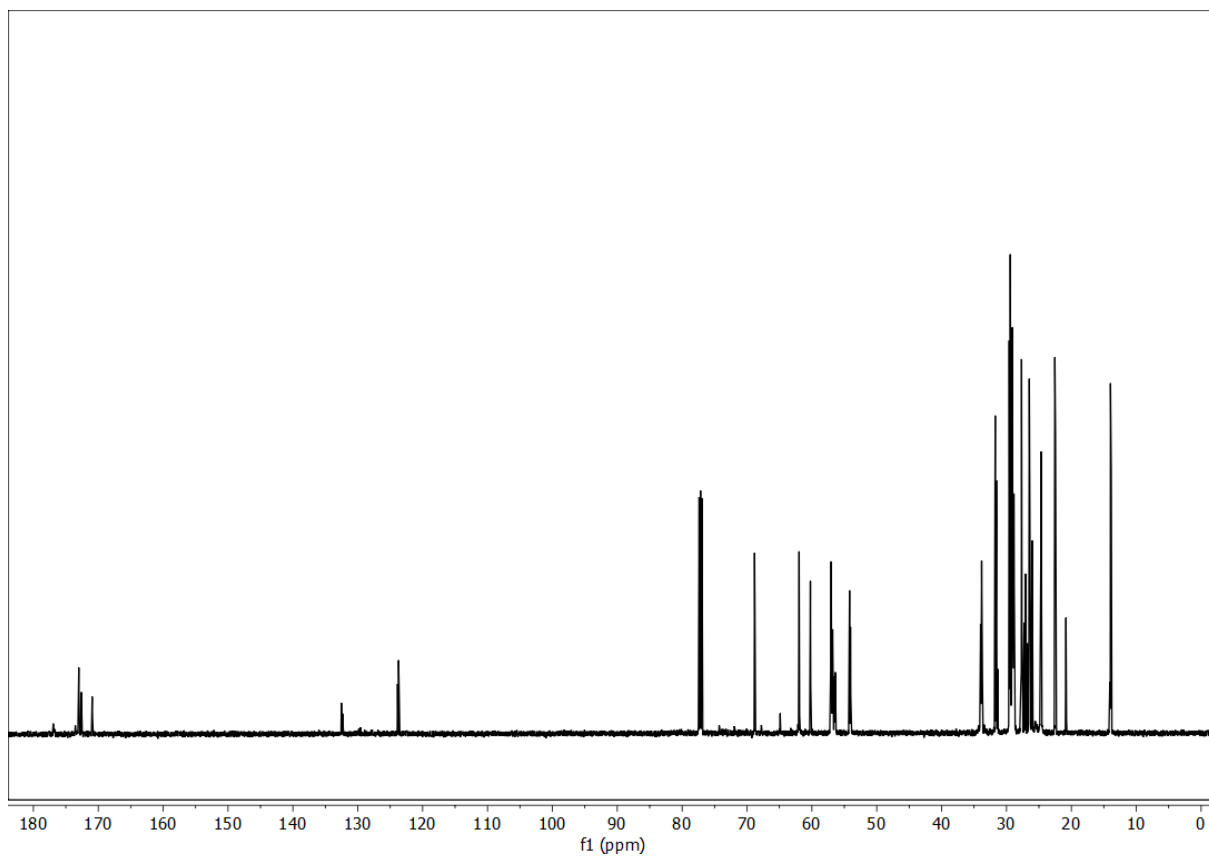


Figura A10. Espectro de RMN ^{13}C do DOPM2.

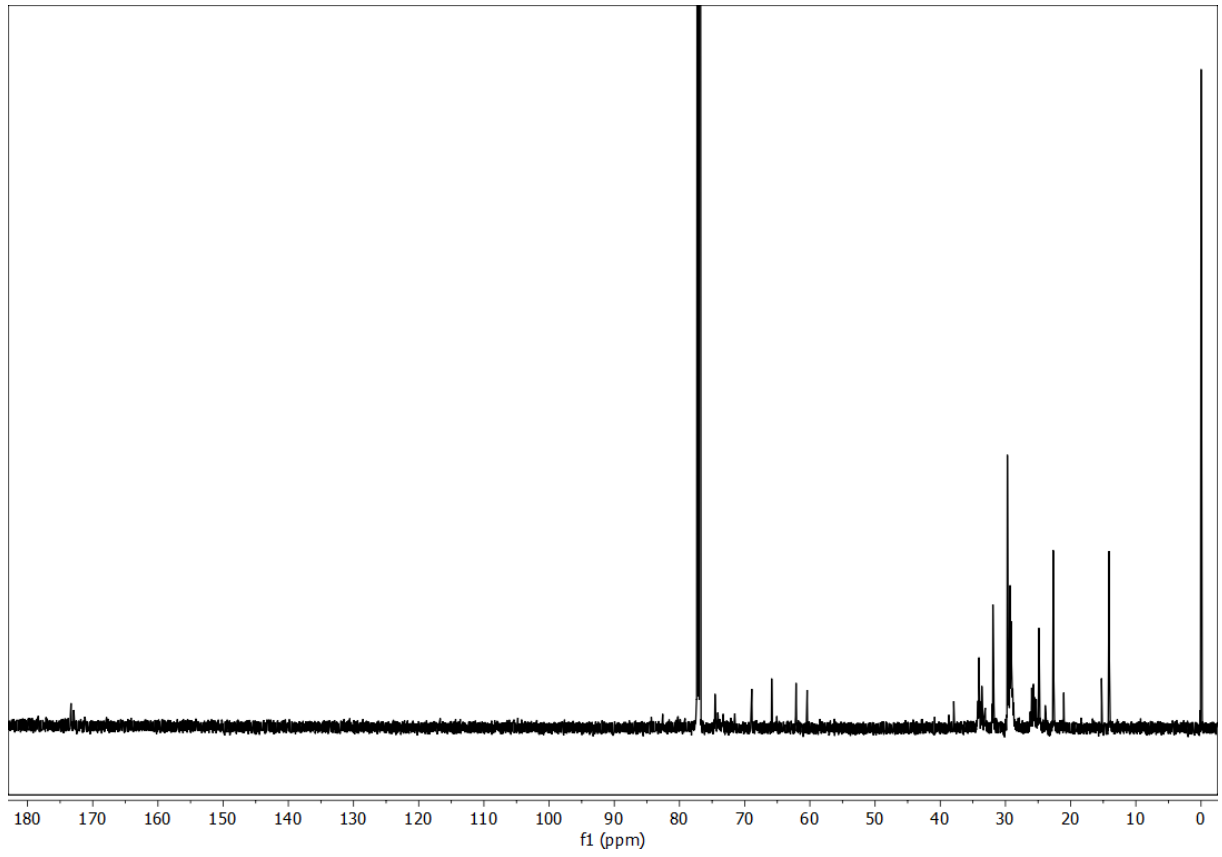


Figura A11. Espectro de RMN ^{13}C do DOPM3.