



Universidade de Brasília  
Instituto de Química

**Gabriela Cavalcanti Alvim**

**DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE DERIVADO DE  
ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM POTENCIAL LUBRIFICANTE  
POR MEDIDAS DE DBO E DQO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Brasília – DF**

**1º/2022**



Universidade de Brasília  
Instituto de Química

**Gabriela Cavalcanti Alvim**

**DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE DERIVADO DE  
ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COM POTENCIAL LUBRIFICANTE  
POR MEDIDAS DE DBO E DQO**

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

**Orientador(a): Prof. Dr. José Roberto Dos Santos Politi  
1º/2022**

“O correr da vida embrulha tudo.  
A vida é assim: esquenta e esfria,  
aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta.  
O que ela quer da gente é coragem.”

Guimarães Rosa

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais, que durante todos esses anos de estudo sempre me apoiaram e me deram condições de chegar até aqui. Nenhuma palavra nunca será suficiente para agradecer tudo que vocês fizeram por mim.

Em segundo lugar, à Millene, que me acompanha desde o início do curso, como amiga, companheira de estudo, de estágio e dupla de projeto. Sem dúvida esse TCC não estaria completo sem você.

Agradeço também ao Paulinho, que comemorou com a gente cada etapa e cada síntese, por toda ajuda e apoio durante a realização desse trabalho.

Ao Feitosa, o melhor supervisor de estágio, que possibilitou a realização das sínteses e análises na ANP e nos deu todo o suporte que precisamos.

Aos professores Carlos Kleber e Leonardo Paterno, que disponibilizaram tempo para nos ajudar e nos permitiram utilizar o Laboratório de Ensino de Físico-Química, o LabPolN e o LaQMOS para a pesquisa.

Aos técnicos do LEFQ, Naamã e Rodolfo, que nos acompanharam em nossos turnos de 14 horas observando as reações.

Ao Luan, que nos ajudou a preparar incontáveis amostras no laboratório de orgânica antes de enviarmos para a Central Analítica.

Ao professor Dr. José Roberto dos Santos Politi, sempre disposto e muitíssimo compreensivo, pela orientação, confiança e apoio durante todo o processo.

À Alessandra e ao Fernando, que me auxiliaram a conseguir acesso ao laboratório da CAESB e à Anne, por me treinar e acompanhar em todos os ensaios feitos lá.

E por último, a todos os amigos, de curso e da vida, que me acompanharam até aqui, sempre me apoiando e me incentivando a chegar cada vez mais longe. Sem vocês a caminhada não teria metade da graça. Obrigada.

## RESUMO

Óleos lubrificantes são produtos largamente utilizados na indústria atual, sendo fundamentais para o bom funcionamento de veículos, transmissões, máquinas de corte e diversos tipos de maquinários. A principal função desse produto é reduzir o atrito entre os componentes de um motor, ou outros tipos de engrenagens, convertendo o atrito sólido em atrito fluido.

Os óleos lubrificantes produzidos por bases derivadas de petróleo, e os resíduos gerados pelos mesmos, são considerados como tóxicos e perigosos, apresentando riscos não apenas para a saúde pública, mas também ao meio ambiente caso sejam descartados de maneira inapropriada. Os biolubrificantes surgem nesse cenário como uma alternativa mais sustentável e menos agressiva, não sendo bioacumulativos e possuindo um elevado grau de biodegradabilidade e baixa ecotoxicidade.

Para esse trabalho, foi utilizado o óleo da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) como matéria-prima para obtenção de um derivado (diol) com potencial de se tornar uma base lubrificante biodegradável. O derivado foi produzido por meio da oxidação das ligações duplas dos triglicerídeos do óleo vegetal. A biodegradabilidade do diol foi testada após sua diluição em solução de ácido sulfúrico e avaliada utilizando a relação entre a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), seguindo os procedimentos 5220 D e 5210 D SMWW, 23<sup>a</sup> ed. Respectivamente. Os resultados foram analisados comparando-os com medidas realizadas do óleo vegetal *in natura* e um lubrificante básico mineral.

As relações entre os resultados de DBO e DQO para os óleos analisados permitiram o estudo dos impactos ambientais gerados pela base lubrificante sintetizada quando comparada a um lubrificante de base mineral e ao óleo vegetal cru. Entretanto, os valores encontrados por meio dos procedimentos realizados mostraram-se divergentes ao observado para os óleos vegetais e aos lubrificantes minerais, indicando que adaptações serão necessárias para a obtenção de resultados alinhados com a literatura e as observações cotidianas.

**Palavras-chave:** biolubrificante, óleo de macaúba, biodegradabilidade.

## ABSTRACT

Lubricants oils are products widely used in today's industry. They are essential for the proper functioning of vehicles, cutting machines and machinery in general, and their main function is to reduce the friction between the components of an engine, or other types of gears, converting solid friction into fluid one.

The lubricating oils produced by petroleum-based oils, and the residues generated by them, are considered to be toxic and hazardous, posing a risk not only to public health, but also to the environment if not properly disposed of. Biolubricants emerge in this scenario as a more sustainable and less aggressive alternative, not being bioaccumulative, having a high degree of biodegradability and low ecotoxicity.

For this work, the oil from the pulp of the macaúba (*Acrocomia Aculeata*) was used as a raw material to obtain a derivative (diol) with the potential to become a biodegradable lubricant base. The derivative was produced through the oxidation of the double bonds of the vegetable oil triglycerides. The biodegradability of the diol was evaluated using the relationship between Chemical Oxygen Demand (COD) and Biochemical Oxygen Demand (BOD), following procedures 5220 D and 5210 D, respectively, from the Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>o</sup> edition, comparing them with that of vegetable oil *in natura* and a mineral base oil.

The relationships between the BOD and COD results for the analyzed oils allowed the study of the environmental impacts generated by the synthesized lubricant base when compared to a mineral-based lubricant and to raw vegetable oil. However, the values found through the procedures performed were different from that observed for vegetable oils and mineral lubricants, indicating that adaptations will be necessary to obtain results more aligned with the literature and everyday observations.

**Key-words:** biolubricants, macauba pulp oil, biodegradability.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>13</b>
1.1 Introdução.....	13
1.2 Objetivos do Trabalho.....	15
1.2.1 Objetivos Gerais.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>Capítulo 2 - Revisão Teórica.....</b>	<b>16</b>
2.1 Lubrificantes e biolubrificantes.....	16
2.2 Biodegradabilidade.....	17
2.3 Macaúba.....	18
2.3.1 Óleo de macaúba.....	19
<b>Capítulo 3 - Metodologia.....</b>	<b>21</b>
3.1 Materiais.....	21
3.2 Análises físico-químicas do óleo de macaúba.....	21
3.2.1 Viscosidade Cinemática.....	22
3.2.2 Índice de Viscosidade.....	23
3.2.3 Viscosidade à alta temperatura e alto cisalhamento (HTHS)	23
3.2.4 Índice de Acidez Total (IAT).....	24
3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	25
3.2.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	25
3.3 Síntese dos derivados do óleo.....	27
3.4 Teste de biodegradabilidade.....	30
3.3.1 Determinação da DQO.....	30
3.3.2 Determinação da DBO.....	32
<b>Capítulo 4 – Discussão e Resultados.....</b>	<b>33</b>
4.1 Seleção do óleo <i>in natura</i> mais adequado para a síntese.....	33
4.1.1 Resultados de IAT para os óleos <i>in natura</i> .....	33
4.1.2 Resultados de viscosidade para o óleo vegetal selecionado....	34
4.1.3 Espectro na região do Infravermelho (FT-IR).....	35

4.2 Caracterização espectroscópica do óleo vegetal cru e das bases sintetizadas.....	37
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	37
4.2.2 Análise espectroscópica na região do infravermelho (FT-IR).	43
4.3 Análises físico-químicas das bases sintetizadas.....	46
4.4 Resultados da biodegradabilidade.....	47
4.4.1 Resultados da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	48
4.4.2 Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	49
4.4.3 Resultados do estudo de biodegradabilidade.....	49
<b>Capítulo 5 – Conclusão.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo 6 – Perspectivas Para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>52</b>
<b>Referências.....</b>	<b>53</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Componentes principais do óleo da polpa da macaúba.....	20
Tabela 2	Resultados do ensaio de IAT dos óleos <i>in natura</i> .....	33
Tabela 3	Resultados dos ensaios de viscosidade para os óleos da Mundo dos Óleos.....	35
Tabela 4	Viscosidade Cinemática à 40°C para óleos vegetais.....	35
Tabela 5	Identificação dos picos do espectro IV para o óleo da polpa de macaúba selecionado.....	36
Tabela 6	Resultados de IAT para o óleo cru, diol 3 e diol 3 neutralizado.....	46
Tabela 7	Resultado do teste de diluição da amostra de diol 3 para determinação de DQO.....	48
Tabela 8	Resultados da DQO para o óleo <i>in natura</i> , diol 3 e óleo mineral.....	48
Tabela 9	Resultados da DBO para o óleo <i>in natura</i> e diol 3 .....	49
Tabela 10	DBO, DQO, fator de biodegradabilidade e relação DQO/DBO calculados para o óleo da polpa da macaúba <i>in natura</i> , diol sintetizado e óleo básico mineral.....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Palmeira de macaúba.....	19
Figura 2	Fruto da macaúba.....	19
Figura 3	Viscosímetro utilizado da marca Anton Paar modelo Stabinger SVM 3000.....	22
Figura 4	Viscosímetro Cannon para Alta Temperatura e Alta Taxa de Cisalhamento (HTHS) Série II.....	23
Figura 5	Titulador Automático 702 SM Titrino.....	24
Figura 6	Espectrômetro de absorção no infravermelho Spectrum One da Perkin Elmer.....	25
Figura 7	Espectro de RMN <sup>1</sup> H de óleos vegetais e atribuição de picos na estrutura do triglicerídeo.....	27
Figura 8	Fluxograma do procedimento para obtenção do diol pelo método 1..	28
Figura 9	Fluxograma do procedimento para obtenção do diol pelo método 2..	29
Figura 10	Espectrofotômetro UV-Vis Spectroquant® Prove 600.....	31
Figura 11	Amostra 4 – Óleo da polpa da macaúba da Empresa 2.....	34
Figura 12	Espectro FT-IR da amostra 4 de óleo da polpa de macaúba.....	36
Figura 13	Espectro de RMN <sup>1</sup> H integrado do óleo cru da polpa da macaúba....	37
Figura 14	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do óleo cru da polpa da macaúba.....	38
Figura 15	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do epóxido 1 sintetizado pelo método 1 etapa A.....	39
Figura 16	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do diol 1 sintetizado pelo método 1, etapas A e B, sem refluxo.....	40
Figura 17	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do diol 2 sintetizado pelo método 1, etapas A e B, com refluxo.....	41
Figura 18	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do diol 3 sintetizado pelo método 2, a partir do diol 1.....	42
Figura 19	Comparação dos espectros de RMN <sup>13</sup> C do óleo vegetal cru,	

	epóxido 1 e diol 3.....	43
Figura 20	Comparativo dos espectros FT-IR do óleo cru e epóxido 1.....	44
Figura 21	Comparativo dos espectros FT-IR do óleo cru e diol 1.....	45
Figura 22	Comparativo dos espectros FT-IR do óleo cru e diol 3.....	45
Figura 22	Coloração das cubetas contendo o branco, seguido das quatro amostras de diol 3, em ordem crescente de diluição.....	47
Figura 24	Espectro FT-IR da amostra 3 de óleo da polpa de macaúba.....	58
Figura 25	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do epóxido 1, sintetizado pelo método 1, etapa A.....	58
Figura 26	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do diol 1 sintetizado pelo método 1 A e B, sem refluxo.....	59
Figura 27	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do diol 2 sintetizado pelo método 1 A e B, com refluxo.....	59
Figura 28	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do óleo de macaúba, epóxido 1, diol 1 e diol 2, de baixo para cima.....	60
Figura 29	Espectro de FT-IR para o epóxido 1, sintetizado pelo método 1, etapa A.....	60
Figura 30	Comparativo dos espectros FT-IR dos dióis obtidos pelos métodos 1 e 2 e o óleo vegetal cru.....	61
Figura 31	Amostra 3 de óleo da polpa da macaúba, da Empresa 2.....	61
Figura 32	Esquema preparado para a síntese do epóxido 1 e diol 1, sem refluxo.....	62
Figura 32	Esquema preparado para a síntese do diol 3, pelo método 2, a partir do diol 1.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABNT NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMBIOLUC	Associação Ambiental para coleta, gestão e refino do OLUC
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuation Total Reflectance</i>
CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CAIQ	Central Analítica do Instituto de Química
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDS	Dodecilsulfato de sódio
DOC	<i>Dissolved Oxygen Carbon</i> , matéria orgânica dissolvida
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HTHS	<i>High Temperature High Shear</i> , Alta Temperatura e Alto Cisalhamento
IAT	Índice de Acidez Total
IV	Índice de Viscosidade
LabPolN	Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais
LaQMOS	Laboratório de Química Orgânica Metodológica
LEFQ	Laboratório de Ensino de Físico-Química
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OLUC	Óleo Lubrificante Usado ou Contaminado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SMWW	<i>Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater</i>
UNB	Universidade de Brasília

## CAPÍTULO 1

# INTRODUÇÃO

### 1.1 Introdução

A crescente preocupação com os impactos ambientais causados pela ação antrópica, tais como ampliação em larga escala da produção industrial e automotiva, e consequente aumento da produção de resíduos químicos, intensificou também a busca pela substituição de insumos poluentes por materiais degradáveis.<sup>1</sup>

É notório que, no cenário do desenvolvimento sustentável, os biocombustíveis têm ganhado cada vez mais espaço tanto no âmbito nacional, quanto mundial. Contudo, o mesmo não ocorre para os óleos lubrificantes. O Brasil, apesar de possuir uma alta demanda desses óleos e vasta riqueza de matéria prima para produção de biolubrificantes, ainda investe muito pouco na indústria do país, importando grande parte dos óleos básicos utilizados, sendo esses predominantemente de origem mineral e/ou sintética.<sup>2, 3</sup>

Os óleos lubrificantes produzidos por bases derivadas de petróleo, e os resíduos gerados pelos mesmos, são considerados como tóxicos e perigosos, apresentando riscos não apenas para a saúde pública, mas também ao meio ambiente caso sejam descartados de maneira inapropriada. Apenas 1 litro desse material pode contaminar 1.000.000 litros de água, e a camada de óleo formada sobre a água pode atingir uma superfície de 1.000m<sup>2</sup>, comprometendo sua oxigenação, causando a bioacumulação de metais pesados e consequentemente, degeneração da vida aquática.<sup>4, 5</sup>

Segundo a Resolução nº 362/2005 do CONAMA, todo óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC) deverá ser recolhido, coletado e destinado ao rerrefino.<sup>6</sup> Contudo, com base no painel dinâmico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o ano de 2021, dos 1,5 bilhões de litros de lubrificantes comercializados no Brasil, aproximadamente 565 milhões de litros de OLUC foram coletados.<sup>7</sup> Apesar de tais dados atingirem as metas crescentes obrigatórias estabelecidas pelos Ministérios de Meio Ambiente e de Minas e Energia para a coleta de OLUC, os dados mostram que menos da metade desse

contaminante, cerca de 47%, foi adequadamente descartado e destinado à reciclagem. Uma enorme quantidade desse resíduo perigoso ainda possui destinação ilegal, sendo as mais prováveis: queima “in natura”, lançamento em esgotos, rios, lagos, mar e solo.<sup>8</sup> Segundo declarações feitas pela AMBIOLUC e Lwart Soluções Ambientais, baseadas em um benchmark mundial, estima-se que aproximadamente 200 milhões de litros de óleos lubrificantes acabados sejam descartados inadequadamente, não passando pelo processo legal de rerrefino no Brasil.<sup>9</sup>

Além disso, muitas máquinas são utilizadas em áreas ambientalmente sensíveis, ou liberam óleo diretamente no meio durante seu funcionamento, impedindo assim a coleta dos resíduos para reaproveitamento ou o correto descarte, causando significativos impactos ambientais negativos. As áreas mais sensíveis à fuga de lubrificante acabam sendo as que envolvem atividades marítimas, visto que os resíduos podem vazar diretamente para os mares e oceanos, comprometendo a oxigenação da água, e afetando diretamente a vida aquática.<sup>4, 5, 8, 10</sup>

Os biolubrificantes, ou lubrificantes biobaseados, surgem nesse cenário como uma alternativa mais sustentável e menos agressiva, podendo ser compostos parcial ou integralmente de óleos vegetais e/ou outras matérias-primas renováveis, não sendo bioacumulativos e possuindo um elevado grau de biodegradabilidade e baixa eco toxicidade.<sup>2</sup> Graças a crescente procura por produtos que proporcionem um desenvolvimento mais sustentável e também ao esgotamento gradativo das fontes de petróleo, nos últimos anos tem sido notado um aumento importante dos estudos de lubrificantes derivados de óleos de origem vegetal, como por exemplo óleo de canola<sup>11</sup>, pinhão-manso<sup>12</sup>, girassol<sup>13</sup>, soja, mamona<sup>14</sup>, coco e palma.<sup>2, 4</sup>

Para esse trabalho, foi utilizado o óleo da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) como matéria-prima para obtenção de bases lubrificantes. Apesar do cultivo dessa espécie ainda ser muito pouco incentivado atualmente, a macaúba é uma planta nativa do Brasil que não é largamente utilizada como fonte alimentícia. Dessa forma, seu óleo, altamente produtivo, pode ser extraído e utilizado como fonte primária para produção tanto de biolubrificantes quanto biocombustíveis.<sup>2, 15, 16</sup>

A principal vantagem na utilização de óleos vegetais para obtenção de bases lubrificantes, em substituição dos tradicionais lubrificantes de bases minerais, além de ser uma matéria prima renovável, está na melhora significativa de seu grau de poluição e tempo de

degradação. Este trabalho busca estudar a biodegradabilidade de um lubrificante produzido a partir do óleo da polpa da macaúba, comparando-a com óleos lubrificantes minerais e sintéticos.

Para o cálculo da biodegradabilidade das bases será utilizada a relação entre dois parâmetros comumente empregados para quantificar a matéria orgânica de substâncias, sendo eles a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO), pelos procedimentos 5220 D e 5210 D SMWW, 23<sup>a</sup> ed., APHA. Cada uma dessas análises possui condições operacionais distintas, e utilizam oxidantes diferentes, contudo, ambas mensuram a degradação da matéria orgânica por meio da quantidade de oxigênio consumido no processo.<sup>17, 18</sup>

## **1.2 Objetivos do Trabalho**

### **1.2.1 Objetivos Gerais**

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a biodegradabilidade do diol do óleo da polpa da macaúba, derivado que apresenta potencial para ser utilizado como base biolubrificante e analisar o resultado comparando-o com medidas realizadas em lubrificantes de base mineral.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Obter o diol do óleo da polpa de macaúba, por meio da oxidação das ligações duplas dos triglicerídeos do óleo vegetal.
- Realizar análises do óleo *in natura* e de seus derivados, a fim de verificar o desempenho dos mesmos e a proximidade de suas características físico-químicas com as de bases lubrificantes minerais usualmente utilizadas.
- Testar a biodegradabilidade do derivado sintetizado por meio dos parâmetros da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), seguindo os procedimentos 5220 D e 5210 D SMWW, 23<sup>a</sup> ed. respectivamente, comparando-as com a de lubrificantes à base de óleos de origem mineral e/ou sintética.<sup>17, 18</sup>

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO TEÓRICA

#### 2.1 Lubrificantes e Biolubrificantes

Óleos lubrificantes são fundamentais para o bom funcionamento de veículos e máquinas e têm como principal função reduzir o atrito entre os componentes de um motor, ou outros tipos de engrenagens, convertendo o atrito sólido em atrito fluido. O abrandamento do atrito ocorre pois o lubrificante atua reduzindo, ou impedindo, o contato entre as peças, diminuindo o desgaste entre elas, minimizando o ruído produzido e o aquecimento provocado pelo movimento das superfícies, aumentando assim a vida útil e o rendimento do maquinário. Além disso, óleos lubrificantes também possuem a capacidade de remoção de partículas abrasivas e outras impurezas geradas pela combustão do motor, protegendo as peças de oxidação e vedando vazamentos.<sup>19, 20</sup>

Contudo, por conta dos enormes danos causados à natureza pelo descarte inadequado de óleos lubrificantes, vários países vêm aumentando a fiscalização e endurecendo suas legislações, buscando diminuir os impactos ambientais. A utilização de biolubrificantes tem sido cada vez mais incentivada, pois, diferentemente dos lubrificantes usuais, os biolubrificantes se degradam muito mais rapidamente, qualificando-se como materiais mais sustentáveis.<sup>10</sup> Biolubrificantes são lubrificantes compostos integral ou parcialmente por óleos vegetais, podendo este ser *in natura* ou contendo modificações para melhorar suas características físico-químicas originais. No mercado brasileiro já existem algumas opções de biolubrificantes de alta qualidade, porém ainda representam uma porção muito pequena do total de lubrificantes utilizados no país. Atualmente os biolubrificantes estão mais destinados a aplicação industrial, sendo menos utilizados em veículos.<sup>2, 10, 21</sup>

Na última década, foram publicados vários estudos sobre a utilização de bases vegetais como lubrificantes, visando sobretudo a produção de biolubrificantes com qualidade semelhante, ou até superior, a de óleos lubrificantes derivados do petróleo. Vishal Bhise *et al.* (2022)<sup>22</sup> mostrou que adicionando nanocompósitos a lubrificantes feitos a partir de óleo vegetal,

é possível produzir um biolubrificante mais estável, quando comparado ao óleo vegetal cru, com ótima condutividade térmica e bom acabamento superficial. Contudo, segundo N.A. Zainal *et al.*(2018)<sup>16</sup>, ainda serão necessárias várias pesquisas para obter uma compreensão detalhada sobre o mecanismo de lubrificação de biolubrificantes, assim como a compatibilidade de cada um com a variedade de aditivos existente.

É válido lembrar que biolubrificantes não são nenhuma novidade, visto que os primeiros lubrificantes utilizados pelo ser humano eram de origem vegetal e animal, porém, com as novas tecnologias trazidas pela descoberta do petróleo e crescimento das indústrias, esses óleos foram substituídos por óleos minerais, posteriormente óleos sintéticos e melhorados até atingirem as altas performances que possuem hoje<sup>10</sup>. Espera-se que com a disseminação de uma cultura mais biodegradável, uma nova transição ocorra, e produtos sustentáveis voltem a ser cada vez mais estudados e utilizados, atingindo também altas performances com menores prejuízos à vida.

## **2.2 Biodegradabilidade**

A biodegradabilidade tem se tornado uma característica cada vez mais importante para os produtos químicos produzidos na atualidade. Trata-se de uma forma de quantificar a capacidade de biodegradação de determinada substância. A biodegradação, por sua vez, é um processo que ocorre naturalmente no ambiente, causada, sobretudo, por micro-organismos, como leveduras, bactérias e fungos, na presença de oxigênio, nitrogênio e minerais. Por meio dessa degradação da matéria, compostos orgânicos são transformados em compostos mais simples que podem ser reintroduzidos nos ciclos biogeoquímicos.<sup>23, 24</sup>

Dessa forma, materiais biodegradáveis são todos aqueles que, ao entrarem em contato com o meio ambiente, irão se decompor naturalmente, sem causar o acúmulo de resíduos tóxicos ou poluentes. Por sua vez, materiais não biodegradáveis podem levar centenas de anos para se desintegrarem, prejudicando tanto a fauna quanto a flora do local no qual são depositados.<sup>23, 24, 25</sup>

Para avaliar a degradabilidade de uma substância é necessário medir sua taxa de degradação, que pode ser primária ou completa. A biodegradação primária ocorre quando a função de origem de certa substância é desativada, por conta da perda de um ou mais de seus compostos ativos. Já na biodegradação completa, todos os componentes da matéria são decompostos por micro-organismos e assimilados pelo ambiente novamente.<sup>10</sup>

Segundo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a taxa de degradação de um composto pode ser calculada utilizando testes específicos, realizados com uma alta concentração da substância em condições aeróbicas e observando-se parâmetros como Matéria Orgânica Dissolvida, DBO, DQO e CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono). Dessa maneira, os óleos lubrificantes, após serem submetidos a análise de consumo de matéria orgânica, podem ser divididos em três classificações, sendo elas: facilmente biodegradável, inerentemente biodegradável, ou não biodegradável. A porcentagem de degradação necessária para cada classificação varia de acordo com o teste empregado e tempo de análise.<sup>26</sup>

A metodologia que será empregada no presente trabalho utiliza a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que determinam a quantidade de oxigênio necessária para degradar a matéria orgânica presente na amostra, seguindo os procedimentos 5220 D e 5210 D SMWW, 23<sup>a</sup> ed., respectivamente.<sup>17, 18</sup>

A DBO é um teste empírico comumente realizado em laboratórios para quantificar a matéria orgânica biodegradável, em outras palavras, a demanda carbônica, somente dos organismos aeróbios, não considerando a ação de organismos anaeróbicos, e por conta disso, não sendo tão precisa. A DQO por sua vez, é capaz de estimar a degradação tanto da matéria orgânica quanto inorgânica, quantificando o total de agente oxidante gasto, expressa de acordo com sua equivalência com o oxigênio, para que a degradação ocorra. Ambos os parâmetros, DQO e DBO, quando relacionados permitem estimar o grau de poluição de uma substância, assim como sua biodegradabilidade.<sup>17, 18, 26</sup>

Os testes de DBO e DQO são realizados rotineiramente em estações de tratamento de esgotos (ETEs) para avaliar o grau de contaminação das águas de efluentes.<sup>27</sup> No que diz respeito a testes de biodegradabilidade, Dângelle Oliveira e Mônica Leão (2009)<sup>28</sup> utilizaram a relação entre a DBO e a DQO para avaliar a biodegradação de efluentes têxteis de malhas de poliéster, já Erika Braga *et al.* (2012)<sup>17</sup> aplicou o mesmo procedimento para águas de lavagem de purificação de biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia, ambos os estudos obtendo sucesso na aplicação do método.

### **2.3 Macaúba**

A macaúba (*Acrocomia Aculeata*) é um tipo de palmeira frutífera típica do Brasil, encontrada em florestas tropicais, bastante resistente a doenças, que permanece produtiva por até cem anos, e chega a produzir entre 25.000 e 40.000 kg de frutos por ano.<sup>29</sup>

Além disso, se extraída de maneira correta, a espécie pode ser utilizada para preservar áreas de reserva legal, ajudando a restaurar e agregar valor ao solo no qual é cultivada. O maior desafio para utilização da macaúba está em sua colheita, pois os frutos são derrubados no solo devido aos ventos e ficam expostos à proliferação de fungos e bactérias até serem recolhidos do chão e tratados com fungicidas. Caso esses frutos não sejam devidamente tratados, a ação de fungos pode comprometer a estabilidade oxidativa do óleo, deixando-o muito ácido.<sup>29,30</sup>

Nas figuras 1 e 2 estão representadas a palmeira da macaúba carregada de frutos e o interior de seu fruto, respectivamente.

**Figura 1.** Palmeira de macaúba.



**Figura 2.** Fruto da macaúba.



Fonte: <<https://www.abncnuts.org.br/castanhas/macauaba/>>

### 2.3.1 Óleo de macaúba

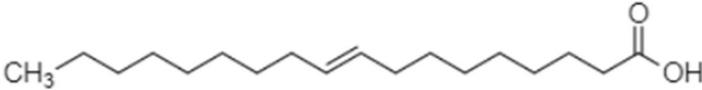
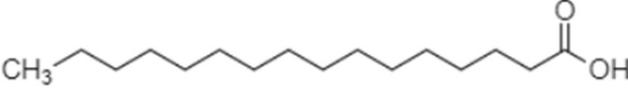
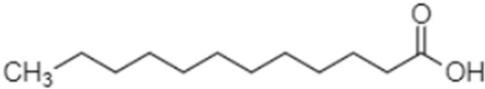
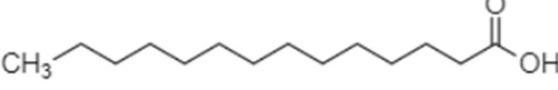
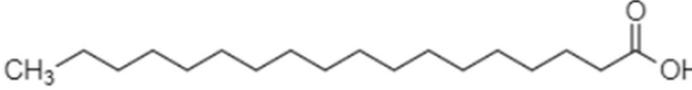
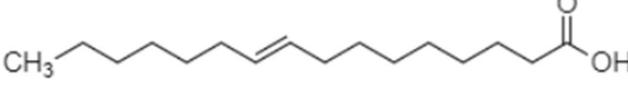
É possível extrair dois tipos de óleo da macaúba, o óleo de sua amêndoa e o óleo de sua polpa. Segundo Rodolfo Abrantes (2018) e Paulo Matos (2018), o óleo da polpa da macaúba é mais adequado para a obtenção de bases lubrificantes, pois seus derivados apresentaram características físico-químicas mais próximas de bases lubrificantes usualmente utilizadas. Entre outros motivos, tal fato ocorre devido ao maior peso molecular dos componentes do óleo da polpa, gerando derivados mais viscosos e menos voláteis. Por conta disso, o óleo escolhido para a realização dessa pesquisa foi o óleo da polpa da macaúba.<sup>2,31</sup>

Por não ser comumente utilizado para fins alimentícios, o óleo de macaúba apresenta uma fonte bastante interessante para produção de bases lubrificantes e biocombustíveis, pois seu cultivo e extração pode ser direcionado primariamente para esse fim, não precisando competir com o mercado alimentício como, por exemplo, ocorre com o óleo de soja. Além disso, ao comparar a macaúba com outros tipos de oleaginosas, percebe-se que esse fruto possui

rendimentos bastante altos, produzindo um total de óleo extraído por hectare por ano mais elevado do que a soja.<sup>29, 31, 32</sup>

Na Tabela 1 estão representados os principais ácidos graxos que compõem o óleo da polpa de macaúba, assim como sua porcentagem. O óleo da polpa possui grande porcentagem de ácidos graxos insaturados em sua composição, sendo o principal deles o ácido oleico, o que garante ao óleo viscosidades mais elevadas e menor volatilidade.<sup>31,33</sup>

**Tabela 1.** Componentes principais do óleo da polpa da macaúba.

Nome e estrutura do ácido graxo	Porcentagem no óleo
Ácido Oleico 	53%
Ácido Palmítico 	22%
Ácido Láurico 	2,9%
Ácido Mirístico 	2,0%
Ácido Esteárico 	6,0%
Ácido Palmitoléico 	5,5%

Fonte: BREVES, R. A. (2018), GONTIJO, P. (2012)

Nos últimos anos a macaúba e seus óleos, extraídos tanto da polpa quanto da amêndoa, vêm sendo cada vez mais estudados. A maior aplicação para o óleo da macaúba atualmente está na produção de biodiesel.<sup>29, 33, 34</sup> Estudos recentes, apresentados por José Luiz Francisco Alves *et al.*(2022)<sup>35</sup>, mostraram que o endocarpo da macaúba apresenta enorme potencial bioenergético, podendo ser utilizado como uma fonte renovável, barata e abundante de matéria-prima para a exploração de bioenergia. Em adição às aplicações mais atuais dessa oleaginosa, Anderson F. Manoel *et al.* (2022)<sup>1</sup> mostrou que a macaúba também pode ser usada para obtenção de bionanocompósitos, através da extração de nanocristais de celulose.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

As amostras de óleo de polpa de macaúba utilizadas nesse trabalho foram adquiridas com duas empresas locais distintas. A amostra de óleo básico neutro médio da TASA Lubrificantes LTDA, referência de óleo de base mineral utilizada, foi fornecida pela ANP.

Para as análises físico-químicas, foram utilizados os solventes tolueno (P.A., 99,5%, Neon), Álcool Etílico Absoluto (P.A. 99,5%, Dinâmica), Acetona (P.A. 99,5%, Êxodo), Isopropanol, água ultra purificada (MILI-Q), Heptano (P.A., 99,5%, Dinâmica) e Clorofórmio Deuterado (P.A. 99,8%).

Para a síntese, foram utilizados ácido fórmico (P.A., 85%, Alphatec), peróxido de hidrogênio (P.A., 30%, Vetec), acetato de etila (P.A. 99% Neon), ácido sulfúrico (P.A., 98%, Biotec), éter etílico (P.A., 99,8%, Alphatec), sulfato de sódio anidro (P.A., 99%, Vetec) e dodecilsulfato de sódio. Foram utilizadas também fitas indicadoras de pH (0 a 14, MColorpHast™), chapas de aquecimento com agitação magnética, balanças analíticas (BEL Engeneering e Shimadzu ATX 224, 220 g) e um rotoevaporador Laborata 4000.

#### 3.2 Análises físico-químicas do óleo de macaúba e bases sintetizadas

Primeiramente, foi realizado o ensaio de Índice de Acidez Total (IAT), descrito no tópico 3.2.4 (p.24), de três amostras para selecionar o óleo vegetal *in natura* com o índice de acidez mais adequado para realização da síntese, e obtenção de derivados. Foram testadas, em duplicata, quatro amostras de óleo da polpa da macaúba de empresas e lotes de extração distintos. Após a seleção do óleo vegetal mais adequado, foram realizadas as demais análises físico-químicas com o óleo cru, a fim de testar sua qualidade e, posteriormente, comparar os resultados obtidos com o seu derivado.

### 3.2.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade pode ser definida como a medida da resistência ao fluxo, ou ao escoamento, apresentado por um fluido à determinada temperatura.<sup>21</sup> Atualmente o método mais empregado para realizar essa medida é o de viscosidade cinemática, no qual é avaliado o tempo que certo volume de um fluido leva para escoar, com a ajuda da gravidade, entre dois pontos de um capilar previamente calibrado. Usualmente a viscosidade cinemática é expressa em mm<sup>2</sup>/s ou centiStokes (cSt). Lubrificantes de qualidade precisam ser suficientemente viscosos para criar uma película protetora entre as peças no qual é aplicado, porém sem apresentar resistência demasiada ao movimento das mesmas.<sup>21</sup> A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) também pode ser definida através da razão estabelecida entre a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e a densidade do fluido ( $\rho$ ) segundo a equação (1).<sup>36</sup>

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1)$$

Por sua vez, a viscosidade dinâmica representa a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a velocidade de deformação verificada no fluido. A tensão de cisalhamento será a tensão causada por forças de mesma direção aplicadas no material, porém com sentidos opostos.<sup>34</sup>

Para medir a viscosidade de um fluido são utilizados viscosímetros. Para os cálculos de viscosidade cinemática à 40°C e 100°C dos óleos utilizados nesse trabalho, foi utilizado o Viscosímetro Stabinger (Figura 3), seguindo as normas da ASTM D7042.<sup>37</sup> Esse viscosímetro funciona analisando primeiramente a viscosidade dinâmica e a densidade da amostra nas duas temperaturas definidas, obtendo assim a viscosidade cinemática do fluido, e seu índice de viscosidade.



**Figura 3.** Viscosímetro utilizado da marca Anton Paar modelo Stabinger SVM 3000.

Os reagentes de limpeza e materiais utilizados nesse ensaio foram tolueno P.A., álcool etílico absoluto e ar comprimido. Tubos de ensaio de vidro são enchidos com cerca de 10mL do óleo a ser analisado, e inseridos no amostrador do viscosímetro.

### 3.2.2 Índice de Viscosidade

O Índice de Viscosidade (IV) é um número empírico e adimensional capaz de indicar a taxa de variação da viscosidade do óleo de acordo com a variação de sua temperatura. É um dos parâmetros utilizados para classificar os óleos básicos. Quanto maior o valor desse índice, menor será a variação da viscosidade, o que indica maior estabilidade do óleo quando submetido a variações térmicas.<sup>19</sup> Os IV's dos óleos analisados foram calculados automaticamente pelo Stabinger SVM 3000, e obtidos juntamente com o ensaio de viscosidade dinâmica de acordo com as normas da ASTM D2270.

### 3.2.3 Viscosidade à alta temperatura e alto cisalhamento (HTHS)

O ensaio de viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento, do inglês, High Temperature High-Shear Rate ou HTHS, é capaz de medir a viscosidade de fluidos a uma temperatura de 150 °C, com uma taxa de cisalhamento de  $1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Essas condições mais extremas buscam simular àquelas de motores automotivos de serviço severo, exigindo dos lubrificantes uma viscosidade mínima para seu funcionamento.<sup>38</sup>

Foi utilizado o viscosímetro Cannon para Alta Temperatura e Alta Taxa de Cisalhamento (HTHS) Série II (Figura 4), que é multicelular e contém instrumentação de pressão, temperatura e tempo. Esse viscosímetro é capaz de medir a viscosidade de fluidos em uma faixa de 1,45 mPa·s e 5,05 mPa·s a 150 °C.<sup>38</sup>



**Figura 4.** Viscosímetro Cannon para Alta Temperatura e Alta Taxa de Cisalhamento (HTHS) Série II.

Os materiais utilizados para essa análise foram um cilindro de nitrogênio com válvula redutora e pressão máxima de trabalho de 500 psi, um tubo seringa no qual 10 mL da amostra foram introduzidos, e tolueno como solvente de limpeza. Foram seguidas as normas da ASTM D5481.

### 3.2.4 Índice de Acidez Total (IAT)

O ensaio de Índice de Acidez Total é realizado através de uma titulação potenciométrica, feita por um titulador automático (Figura 5). A automatização desse processo auxilia em sua reprodutibilidade e reduz significativamente possíveis erros sistemáticos e aleatórios. A titulação foi feita com hidróxido de potássio (KOH) como titulante. Cerca de 5g de amostra foram solubilizadas com uma mistura de tolueno, isopropanol e água destilada (proporções 50/49,5/0,5 - tolueno/isopropanol/água). Foi utilizado um eletrodo de vidro com LiCl como eletrólito. O ensaio foi feito de acordo com as normas da ASTM D664 e ABNT NBR 14448.<sup>39</sup>

O cálculo de IAT pode ser expresso pela equação (2).

$$IAT = \frac{\text{Conc. da sol. de KOH} \times \text{Vol. da sol. de KOH} \times \text{Padronização da base}}{\text{Massa pesada do óleo}} \quad (2)$$



**Figura 5.** Titulador Automático 702 SM Titrimo.

### 3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia vibracional na região do Infravermelho é usada para identificar amostras orgânicas e inorgânicas, assim como a presença de impurezas em sua composição. A luz absorvida pelas moléculas na região do infravermelho do espectro eletromagnético é transformada em vibrações moleculares, que serão lidas pelo detector e convertidas, através da transformada de Fourier, em um espectro que funciona como uma espécie de “impressão digital” do composto analisado.<sup>2, 40</sup>

Para obtenção dos espectros foi utilizado o espectrômetro de absorção no infravermelho Spectrum One da Perkin Elmer, acoplado ao sistema Universal ATR (Attenuation Total Reflectance) Sampling Accessory (Figura 6). Em sistemas ATR os raios emitidos pela fonte ultrapassam o interior da amostra posicionada no suporte do instrumento. A absorbância foi obtida para a região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando uma célula de diamante/cristal de ZnSe, de uma reflexão na qual a amostra líquida foi inserida. Foram feitas 8 varreduras para cada espectro. Os solventes utilizados para limpeza da célula foram heptano e acetona.



**Figura 6.** Espectrômetro de absorção no infravermelho Spectrum One da Perkin Elmer.

### 3.2.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear consiste em uma técnica analítica comumente utilizada para a determinação da composição química e da estrutura molecular de uma amostra. Essa técnica pode ser usada qualitativa e quantitativamente, para monitoramento de reações, avaliação de pureza de produtos e identificação de estruturas.<sup>41</sup>

Na espectroscopia por RMN, uma radiação eletromagnética com energia adequada é aplicada sobre a amostra, fazendo com que ocorra a transição dos spins nucleares, que está relacionado à composição do núcleo de um elemento, para o estado excitado. Após a excitação ocorre a relaxação, na qual os núcleos se relaxam ao estado fundamental, e emitem a radiação que foi previamente absorvida. Esta radiação será detectada em forma de sinal elétrico no domínio do tempo, dando origem ao espectro de RMN.<sup>41</sup>

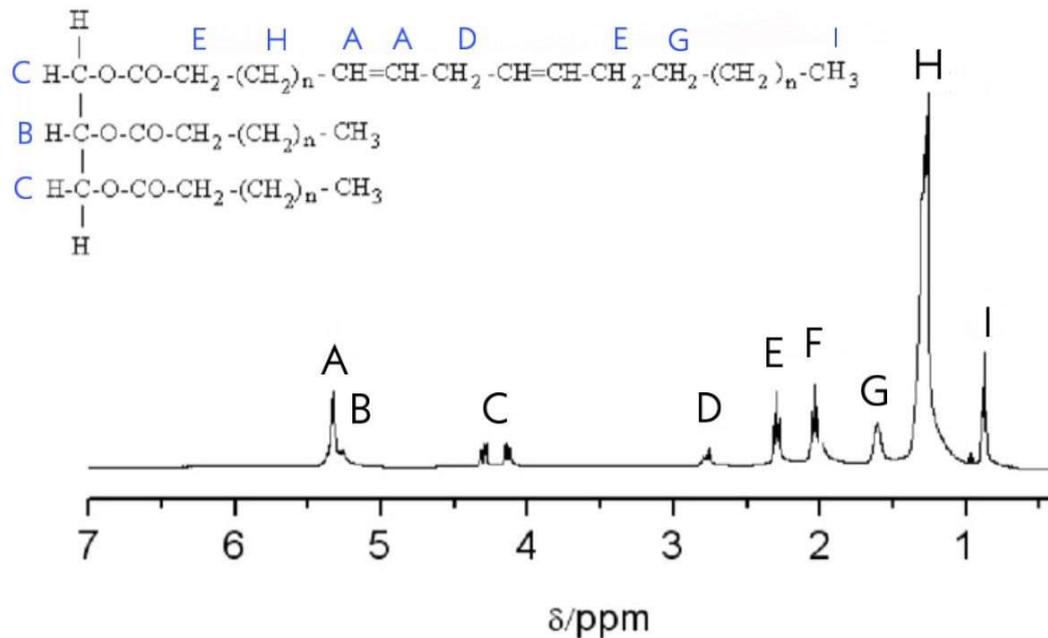
Para as amostras utilizadas nesse trabalho, o espectro de RMN permite uma análise mais detalhada, quando comparadas ao espectro de infravermelho, das estruturas moleculares. Foram utilizadas as técnicas de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C para a caracterização do óleo da polpa de macaúba e seus derivados. O solvente utilizado na preparação das amostras foi o clorofórmio deuterado.

Utilizando o espectro integrado de RMN <sup>1</sup>H, segundo Miyake *et al.* (1997), é possível calcular a massa molar (MM) e o índice de insaturações (II) por mol de óleos vegetais. Para tal foram utilizadas as equações (6) e (7).<sup>42</sup>

$$MM = \frac{15,034 \times I/3}{C/4} + \frac{14,026(D + E + F + G + H)/2}{C/4} + \frac{26,016(A - C/4)/2}{C/4} + 173,1 \quad (6)$$

$$II = \frac{(A + B) - (C/4)}{2(C/4)} \quad (7)$$

As letras de A à I correspondem às integrações de picos característicos obtidos em espectros de RMN <sup>1</sup>H, gerados pelos hidrogênios presentes na estrutura de triglicerídeos, em óleos vegetais. A figura 7 mostra a estrutura química de um triglicerídeo, identificando e relacionando os hidrogênios responsáveis por cada pico no espectro.



**Figura 7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de óleos vegetais e atribuição de picos na estrutura do triglicerídeo.

Fonte: COZATO et al (2011)<sup>43</sup>.

A partir do índice de insaturações e da massa molar foi possível calcular a massa de óleo e concentração de solventes utilizados nas sínteses.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram utilizando um espectrômetro de RMN de 600 MHz, modelo Magneto Ascend 600 Console Avance III HD, operado em campo magnético de aproximadamente 14T, na Central Analítica do IQ (CAIQ – UnB).

### 3.3 Síntese dos derivados do óleo

Para a obtenção do diol a partir do óleo da polpa da macaúba foram utilizadas duas diferentes metodologias, sendo a primeira de Okiemen *et al.* (2005)<sup>34</sup> e a segunda utilizando água como reagente e ácido sulfúrico como catalizador, proposto por Nguyen Thi Thuy *et al.* (2017)<sup>44</sup>.

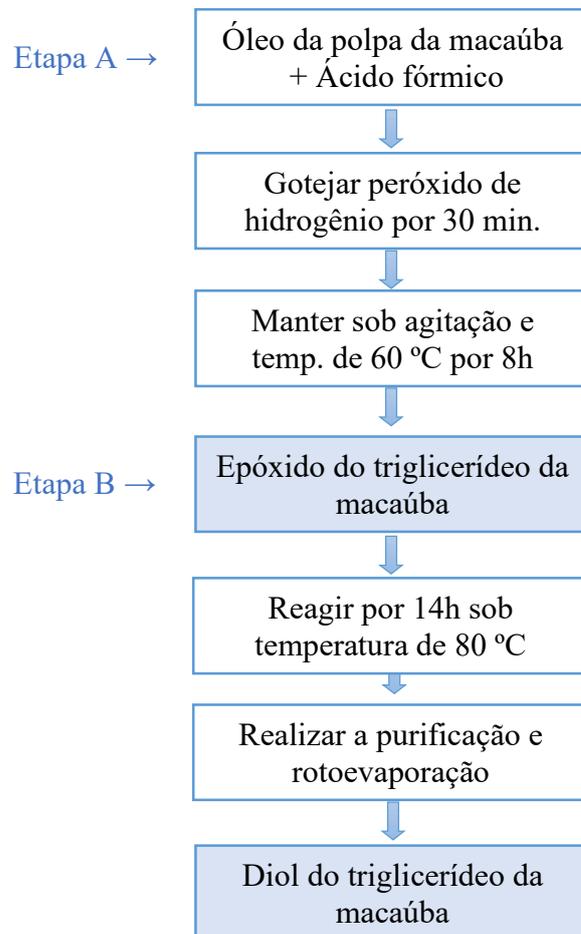
O método de Okiemen *et al.* (2005)<sup>34</sup> consiste na epoxidação do óleo vegetal utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio (proporções 1/1/4 – óleo/ácido fórmico/peróxido de hidrogênio) empregando-se oito horas de tempo reacional para a etapa A, seguida de mais quatorze horas para a síntese do diol a partir do epóxido, na etapa B.

Primeiramente, para a síntese do epóxido, utilizou-se 0,73 mol (aproximadamente 170 g) de duplas ligações de óleo da polpa da macaúba, misturados a 0,73 mol (aproximadamente

32,8 mL) de ácido fórmico em um balão de 1000 mL sob agitação magnética à temperatura ambiente. Após isso, 2,92 mol (cerca de 302 mL) de peróxido de hidrogênio foram adicionados lentamente, gota a gota, por aproximadamente 40 minutos. A temperatura foi, então, aumentada para 60 °C, sob agitação constante, por oito horas. Após o término, a fase orgânica foi separada da fase aquosa com acetato de etila e seco com sulfato de sulfato de sódio. Após a filtragem à vácuo, o epóxido foi colocado no rotoevaporador à 60 °C durante 30 minutos para evaporação do solvente. A fim de confirmar a formação do produto desejado, foi feita a análise do espectro da região do infravermelho e os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Para que o diol fosse obtido, antes da etapa de purificação, permitiu-se que reação continuasse por mais 14 horas, com os mesmos reagentes da etapa A, sob temperatura de 80°C (etapa B).<sup>6</sup>

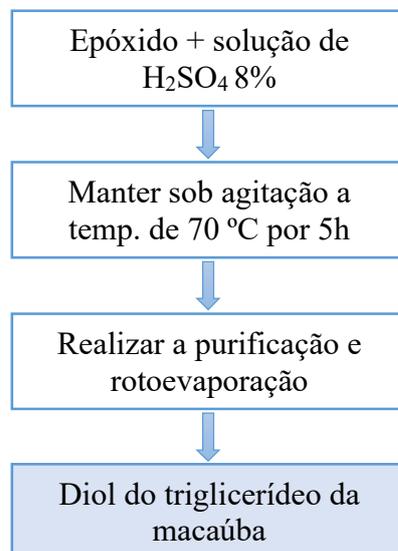
A figura 8 apresenta um fluxograma para a síntese do epóxido e do diol a partir do óleo de macaúba utilizando o método 1, etapas A e B.



**Figura 8.** Fluxograma do procedimento para obtenção do epóxido e diol pelo método 1.<sup>6</sup>

O método 2 consiste na abertura dos anéis do epóxido utilizando água como reagente e ácido sulfúrico como catalizador. Segundo estudos de Nguyen Thi Thuy *et al.* (2017)<sup>44</sup>, as melhores condições encontradas para a síntese do diol consistem na razão molar de 15:1 de solução de ácido sulfúrico 8% e epóxido, sob temperatura de 70 °C, com tempo reacional de 5 horas.

A reação foi realizada em um balão de fundo chato de 1000 mL, acoplado a um sistema de refluxo, sobre chapa de aquecimento com banho a 70 °C e agitação magnética constante. Foram pesados 175 g de epóxido do triglicerídeo da macaúba, obtidos pela etapa A do método 1, e adicionados aproximadamente 208 mL de solução de ácido sulfúrico 8%. Após as 5 horas de reação, o produto foi transferido para um funil de separação, e a fase orgânica foi separada da aquosa utilizando acetato de etila. Foram feitas três lavagens com água e secagem com sulfato de sódio. O produto foi filtrado à vácuo e colocado em um rotoevaporador a 60 °C por 30 minutos. A figura 9 apresenta um fluxograma para a obtenção do diol utilizando o método 2.



**Figura 9.** Fluxograma do procedimento para obtenção do diol pelo método 2.

Após a obtenção do diol puro, o produto foi neutralizado com solução de carbonato de sódio 10%, a fase orgânica foi separada com éter etílico e colocada no rotoevaporador a 40°C por 30 minutos.

### 3.4 Teste de biodegradabilidade

O fator de biodegradabilidade (Fb) pode ser calculado por meio da equação (3):

$$Fb = \frac{DBO}{0,65 \times DQO} \quad (3)$$

O Fb irá variar de 0 a 1,0. A constante 0,65 é utilizada para efluentes líquidos industriais primários. Quanto mais próximo de zero for o Fb, ou seja, quanto menor a relação entre a DBO/DQO do composto analisado, menor será sua biodegradabilidade, mais tempo será gasto para sua decomposição na natureza, e maior será seu grau de poluição no meio ambiente.<sup>17</sup>

A relação DQO/DBO também pode ser utilizada para avaliar o grau de tratabilidade de uma substância, isto é, qual tipo de oxidação será necessária para degradar a matéria orgânica contida na amostra. Substâncias facilmente biodegradáveis apresentarão  $DQO/DBO < 2,5$ , enquanto valores entre  $5,0 < DQO/DBO < 2,5$  já são referentes a substâncias um pouco mais nocivas ao meio ambiente e mais dificilmente biodegradáveis, e por último materiais com a relação  $DQO/DBO > 5$ , classificados como não biodegradáveis.<sup>17</sup>

#### 3.4.2 Determinação da DQO

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi medida por colorimetria a quantidade de íons crômico ( $Cr^{+3}$ ) gerada durante a oxidação total da matéria, por meio de espectrofotometria na região do UV-Vis. No processo de digestão da amostra, o íon dicromato irá oxidar o material de DQO da amostra, resultando na redução do cromo do estado hexavalente (VI) para o trivalente (III), o íon crômico. Esse íon irá absorver fortemente na região de 600 nm, no qual a leitura será realizada. O resultado é expresso em mg de  $O_2/L$ . O ensaio segue as normas da SMWW 23<sup>a</sup> ed. APHA, procedimento 5220 D e foi realizado na ETE Norte da CAESB.<sup>45</sup>

Primeiramente foi feita a diluição de 0,2 g de óleo cru de macaúba em 200 mL de solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L e do diol sintetizado na mesma proporção. Como a amostra se mostrou insolúvel em água e em solução de ácido sulfúrico, foi adicionado 0,04 g de um tensoativo, o dodecilsulfato de sódio (DDS). Foi preparado também um branco contendo apenas a solução de ácido sulfúrico e DDS.

Foram utilizados kits previamente preparados, próprios para análise de DQO, formados por cubetas contendo soluções de ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato de mercúrio (II). Além do branco, foram testadas quatro diluições da amostra de diol em diferentes proporções para determinar qual seria a mais apropriada para a análise na faixa escolhida, apresentando resultados entre 25 e 1500 mg/L. Na primeira cubeta foram adicionados 3 mL do branco preparado, e nas demais foram adicionados 0,5; 1,0; 1,5 e 3 mL da amostra diluída em cada uma, completados com 2,5; 2,0; 1,5 e 0,0 mL, respectivamente, do branco. Os frascos foram fechados e fortemente agitados até que as substâncias depositadas no fundo se misturassem ao restante da solução, tornando-a homogênea. As cubetas foram inseridas em um termoreator, no qual foram mantidas em aquecimento por 2 horas, sob temperatura de 150 °C. Após serem removidos do termoreator e deixadas em repouso por 10 minutos, os tubos foram invertidos três vezes com cuidado, para homogeneizar brevemente o conteúdo. As cubetas foram deixadas novamente em repouso por mais 30 minutos, até que chegassem à temperatura ambiente.

Antes da leitura, foi selecionada no espectrofotômetro a curva para DQO de faixa alta, para resultados entre 25 e 1500 mg/L, e leitura na região de 600 nm. As cubetas foram limpas na vertical, com bastante cuidado para não agitar o conteúdo. A cubeta contendo o branco foi inserida no espectrofotômetro e o instrumento foi zerado. Logo após as amostras foram lidas no espectrofotômetro, e depois da seleção da diluição mais adequada, foram feitas novamente as leituras do óleo *in natura*, diol e óleo mineral diluídos, em triplicata.<sup>45</sup>

Foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis Spectroquant® Prove 600, apresentado na figura 10, próprio para análise de água de processo. Os kits para análise utilizados são específicos para faixa alta, ou seja, para amostras que possuem DQO entre 25 e 1500 mg/L, chamados de COD Cell Test, da Spectroquant®.



**Figura 10.** Espectrofotômetro UV-Vis Spectroquant® Prove 600 e modelos variados de COD Cell Test. Fonte: <https://www.lab-shop.com/>

### 3.4.1 Determinação da DBO

Nesse ensaio, realizado na ETE Norte da CAESB, foi determinada a demanda de oxigênio para degradar a matéria orgânica de acordo com o método 5210 D. SMWW 23<sup>a</sup> ed. APHA<sup>18</sup>, utilizando o analisador BOD Direct Plus, da Hach. Consiste basicamente em um método respirométrico que fornece a medida do oxigênio que será consumido por micro-organismos durante o período de cinco dias de incubação, em uma garrafa fechada sob temperatura de 20 °C e agitação constante.<sup>46</sup>

Durante a respiração celular, à medida que o oxigênio (O<sub>2</sub>) é consumido, vai sendo gerado dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que irá reagir com o hidróxido de sódio contido no meio criando uma pressão negativa. Ao medir essa pressão é possível estimar a quantidade de O<sub>2</sub> necessária para oxidar a matéria orgânica.<sup>46</sup>

Primeiramente, por se tratar de uma amostra de óleo, diferente das amostras aquosas que costumam ser analisadas nesse método, foi necessária uma diluição prévia. Foi pesada 0,2 g de amostra, diluída em 200 mL de solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Para que ocorresse a dissolução completa da amostra, foi necessária a adição de 0,04 g de DDS, agindo como tensoativo.

Após a preparação da amostra, um volume de aproximadamente 10 mL foi colocado em uma proveta, na qual foram acrescentados também uma gota de inibidor de nitrificação e 1 mL de seis soluções previamente preparadas, sendo elas: solução de tampão de fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto férrico, cloreto de amônio e por último solução de elementos-traços. Após a adição das soluções, o volume foi completado com amostra diluída até a marca de 21,7 mL. O conteúdo foi transferido para um frasco âmbar, contendo uma barra de agitação magnética, no qual seria medida a DBO. Foi preparado também um branco, que consiste em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L, 0,04 g de DDS, uma gota de inibidor de nitrificação e 1 mL de cada uma das seis soluções citadas anteriormente.<sup>17, 46</sup>

Foram utilizados quatro frascos, três contendo as amostras dos óleos, sendo eles o óleo vegetal cru, o diol sintetizado e o óleo mineral, e outro contendo o branco. Três pastilhas de hidróxido de sódio foram adicionadas a tampa de todos os frascos antes de serem acoplados ao equipamento Hach e colocados na incubadora. Após cinco dias sob agitação constante e temperatura de 20 °C, a demanda bioquímica de oxigênio pode ser lida diretamente no equipamento.<sup>17, 46</sup>

## CAPÍTULO 4

### DISCUSSÃO E RESULTADOS

#### 4.1 Seleção do óleo *in natura* mais adequado para a síntese

Para obter derivados que possam ser utilizados como boas bases lubrificantes, é fundamental que o material de partida possua propriedades adequadas. As principais análises utilizadas para a seleção do melhor óleo da polpa da macaúba *in natura* a ser utilizado nas sínteses foram: índice de acidez total, viscosidade à 40 °C e 100 °C, índice de viscosidade e espectroscopia na região do infravermelho.

##### 4.1.1 Resultados de IAT para os óleos *in natura*

As análises do IAT das quatro amostras de óleos vegetais obtidos estão reportados na Tabela 2, de acordo com a resolução ANP 669/2017.

**Tabela 2.** Resultados do ensaio de Índice de Acidez Total dos óleos *in natura*.

Nome da Amostra	Empresa/ Lote	IAT (mgKOH/g)
Amostra 1	Empresa 1 – Lote 1	99,135
Amostra 2	Empresa 1 – Lote 2	99,605
Amostra 3	Empresa 2 – Lote 1	11,415
Amostra 4	Empresa 2 – Lote 2	27,825

Observando os valores de acidez obtidos, fica evidente a grande diferença entre as amostras 1 e 2 fornecidas pela Empresa 1 e as amostras 3 e 4, adquiridas com a Empresa 2. A alta acidez do óleo cru pode prejudicar a epoxidação das duplas ligações dos triglicerídeos do óleo vegetal, dificultando assim a formação dos derivados desejados. Além disso, mesmo após a síntese os derivados obtidos permaneceriam com uma acidez elevada, dificultando o processo de neutralização e inviabilizando seu uso como lubrificantes, uma vez que bases lubrificantes ácidas seriam incapazes de neutralizar os compostos ácidos gerados pelos motores automotivos

durante seu funcionamento e promoveriam uma oxidação ainda maior dos metais constituintes do mesmo.<sup>39</sup>

Dessa forma, o óleo mais adequado para a realização da síntese seria aquele com o menor índice de acidez, a amostra 3. Contudo, ao contactar a empresa para obter maior quantidade da amostra, o lote em questão havia esgotado. Desse modo, o óleo escolhido foi o da amostra 4, que apesar de possuir um índice de acidez mais elevado do que o da amostra 3, ainda se apresentou adequado e bem menos ácido do que as demais amostras de óleo vegetal cru de macaúba fornecidos pela Empresa 1.

A figura 11 apresenta a amostra de óleo de polpa de macaúba escolhida como produto de partida para a síntese das bases lubrificantes. É possível observar que o óleo de macaúba selecionado, mostrado no béquer ao lado da embalagem, possui coloração alaranjada e apresenta-se ligeiramente turvo.



**Figura 11.** Amostra 4 – Óleo da polpa da macaúba da Empresa 2.

#### **4.1.2 Resultados de viscosidade para o óleo vegetal selecionado**

Foram realizados os de Viscosidade Cinemática, Índice de Viscosidade, e FTIR com as amostras fornecidas pela Mundo dos Óleos a fim de testar sua qualidade e, posteriormente, comparar os resultados obtidos com os resultados de seus derivados.

Os resultados de viscosidade obtidos estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Resultados dos ensaios de viscosidade para os óleos da Mundo dos Óleos.

<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade a 40 °C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Viscosidade a 100 °C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Índice de Viscosidade</b>	<b>HTHS (mPa·s)</b>	<b>IAT (mgKOH/g)</b>
<b>3</b>	34,16	7,838	212	3,288	11,415
<b>4</b>	35,77	7,922	203	3,336	27,825

Os resultados apresentados pelo óleo cru foram bastante promissores. Apesar da diferença no índice total de acidez, os demais valores de viscosidade permaneceram bastante próximos, mostrando que a amostra 4 é adequada.

Segundo a Classificação SAE J300 para viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento, o mínimo esperado para lubrificantes automotivos (grau SAE 0W40) é de 3,5 mPa.s. O resultado obtido, de 3,336 mPa.s, foi surpreendentemente próximo ao desejado, uma vez que para um óleo sem tratamento, esperava-se uma viscosidade mais baixa.

Embora as viscosidades a 40 °C e 100 °C ainda se apresentem baixas para bases lubrificantes, o IV apresentou um valor alto, o que indica que a variação da viscosidade com a temperatura foi pequena e, portanto, os óleos apresentam boa estabilidade.

Na Tabela 4, estão apresentados alguns valores da literatura para a viscosidade cinemática a 40 °C para outros óleos vegetais.

**Tabela 4.** Viscosidade cinemática à 40 °C para óleos vegetais.

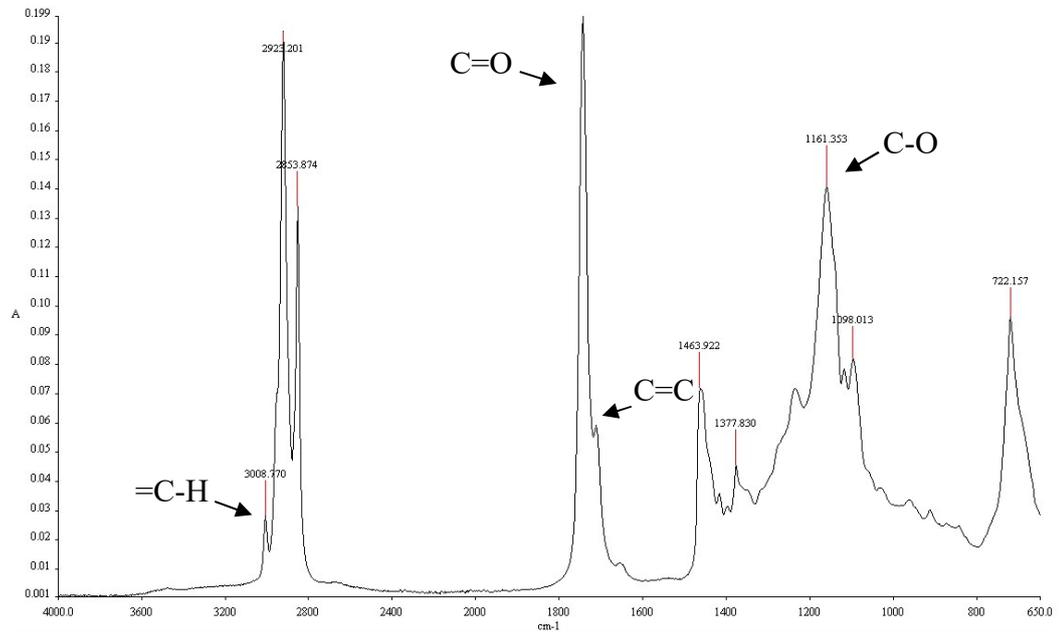
<b>Óleos Vegetais</b>	<b>Viscosidade Cinemática à 40° C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
Babaçu	30,30 <sup>(1)</sup>
Buriti	35,00 <sup>(2)</sup>
Pinhão Manso	31,50 <sup>(3)</sup>
Linhaça	27,20 <sup>(1)</sup>

(1) SINGH & SINGH, 2010. (2) BICALHO, 2006 (3) FREIRE, 2009.

Comparando as viscosidades a 40° C dos demais óleos vegetais com a do óleo de macaúba, percebe-se que todos possuem valores bem próximos, sendo a amostra escolhida, a amostra 4, a que apresenta os valores de viscosidade mais elevados.

#### **4.1.3 Espectro na região do Infravermelho (FT-IR)**

A figura 12 mostra o espectro na região do Infravermelho do óleo da polpa de macaúba selecionado (amostra 4), que apresenta os picos principais característicos do óleo da polpa da macaúba.



**Figura 12.** Espectro FT-IR da amostra 4 de óleo da polpa de macaúba.

Dos sinais observados, destacam-se o pico em  $3008,77 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação dupla  $=\text{C-H}$ , seguido do pico em  $2853,87 \text{ cm}^{-1}$  do estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$ . Já na região próxima a  $1750 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se o pico para o estiramento das ligações duplas  $\text{C=O}$ , característicos do grupo éster, e por fim os dobramentos de cadeia carbônica longa próximos a  $700 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>2, 31, 39, 47</sup> Na tabela 5, estão identificados os picos característicos observados no espectro da figura 13.

**Tabela 5.** Identificação dos picos do espectro FT-IR para o óleo da polpa de macaúba selecionado.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interferências
3008,770	Estiramento <i>cis</i> $=\text{C-H}$
2853,874	Estiramento simétrico $\text{CH}_2$
1742,434	Estiramento $\text{C=O}$ (éster)
1688,547	Estiramento $\text{C=C}$ <i>cis</i>
1463,922	Dobramento $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifáticos
1377,830	Dobramento simétrico de $\text{CH}_3$
1161,353	Dobramento assimétrico $\text{C-O}$
722,157	Dobramento de cadeia carbônica longa

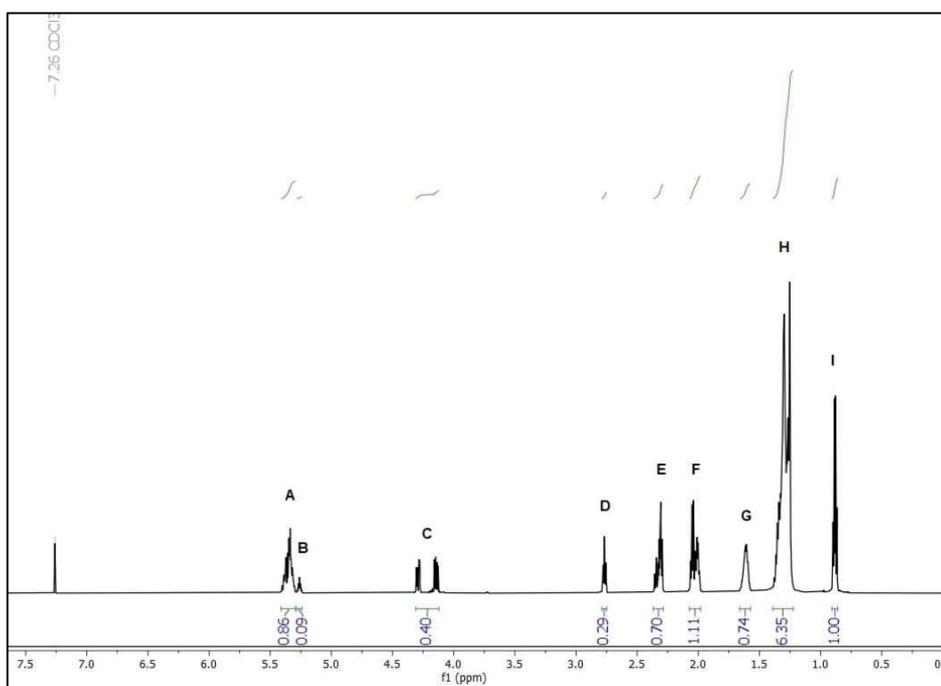
Observa-se grande semelhança desse espectro com os espectros encontrados na literatura para o óleo de macaúba, não aparentando possuir quantidade significativa de impurezas que possam atrapalhar a realização da síntese e obtenção dos derivados desejados.<sup>2, 39, 47</sup>

## 4.2 Caracterização espectroscópica do óleo vegetal cru e das bases sintetizadas

Para a caracterização dos produtos sintetizados nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e análises espectroscópicas na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de RMN permitem uma análise mais detalhada das estruturas moleculares. Contudo, as análises por FT-IR são mais práticas de serem feitas, apresentando resultados satisfatórios rapidamente, e possibilitando a detecção da formação ou não dos produtos esperados de maneira quase imediata.

### 4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  integrado do óleo *in natura* está apresentado na figura 13. As letras de A à I correspondem às integrações dos picos característicos do óleo de macaúba, utilizados para o cálculo da massa molar e do índice de insaturação.

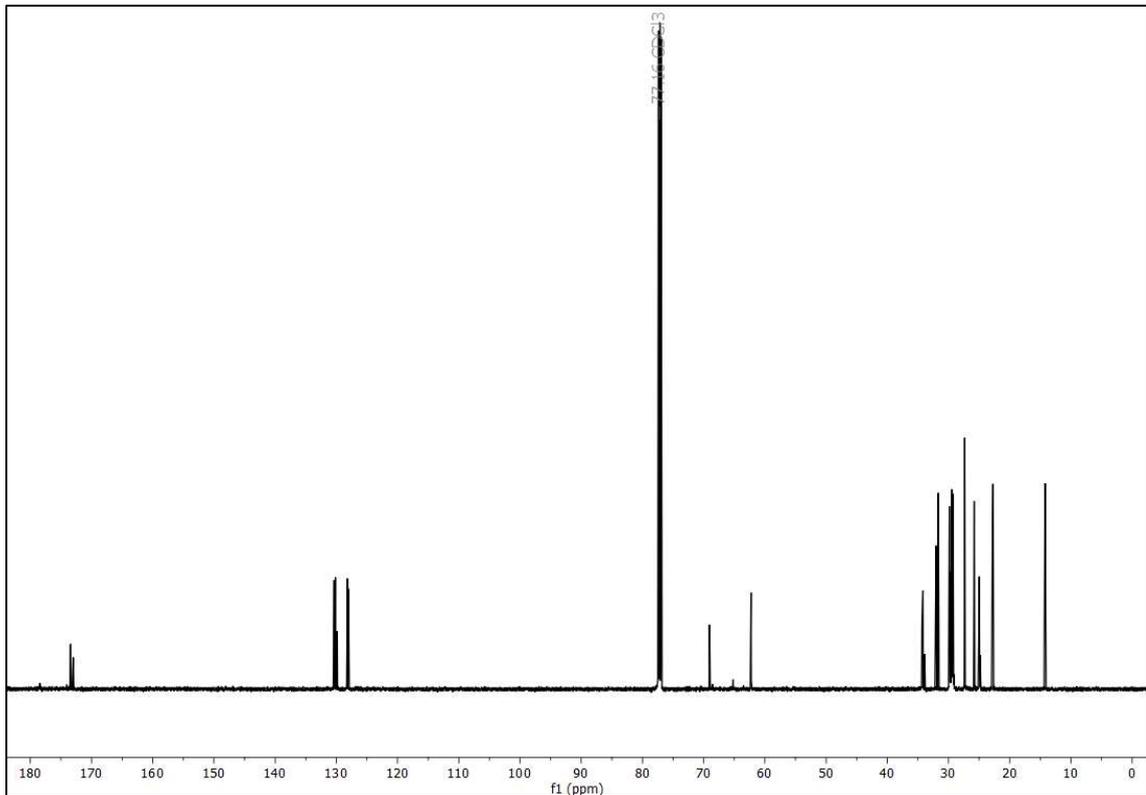


**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  integrado do óleo cru da polpa da macaúba.

Substituindo os valores nas equações (6) e (7) dispostas na sessão 3.2.6 (p. 26), temos que a massa molar do óleo vegetal é igual a aproximadamente 966,57 g/mol, com um índice de

insaturação de 4,25 mols. Ou seja, a cada 227,43 gramas de óleo tem-se um mol de duplas ligações. A partir desses dados foram calculadas as concentrações utilizadas para a realização das sínteses.<sup>2, 42</sup>

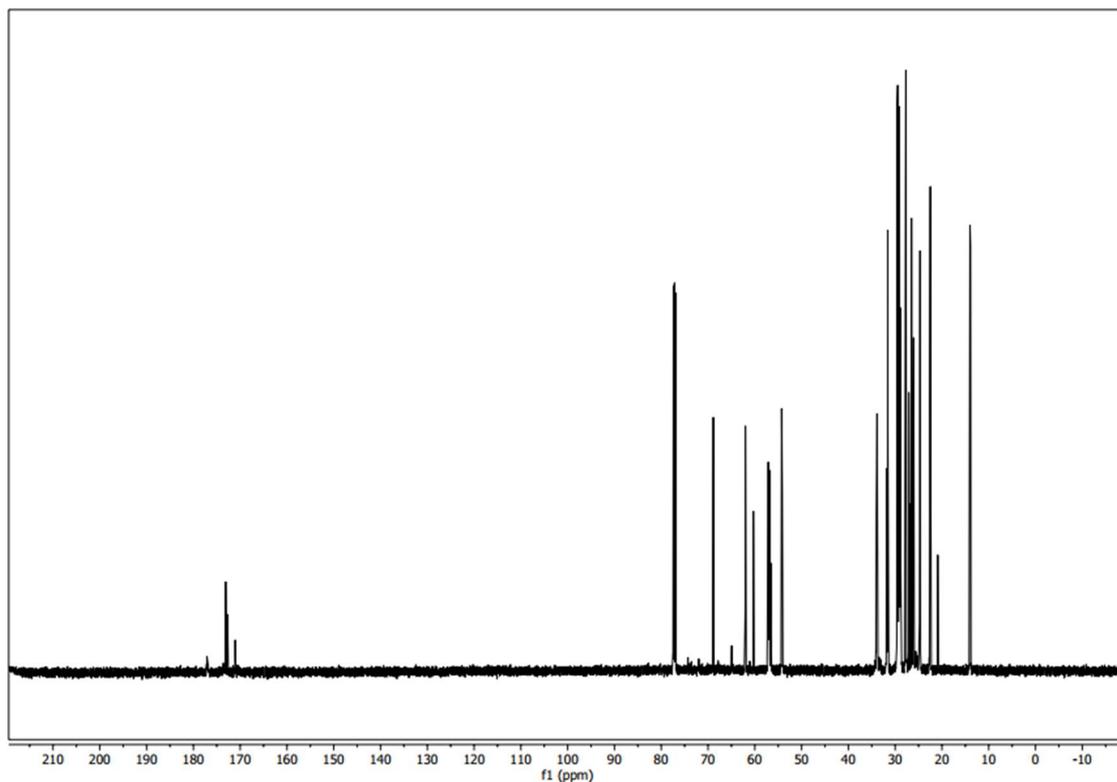
A figura 14 apresenta o espectro de RMN <sup>13</sup>C para o óleo da polpa da macaúba.



**Figura 14.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do óleo cru da polpa da macaúba.

No espectro é possível observar na região entre 10 e 40 ppm os picos característicos dos carbonos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> das cadeias alifáticas do triglicerídeo. Já na região de 78 ppm são observados os picos referentes aos carbonos próximos ao éster. Em 130 ppm encontram-se os sinais dos carbonos sp<sup>2</sup> das ligações duplas, e por fim, o carbono do grupo éster em 175 ppm.<sup>2, 31, 47</sup>

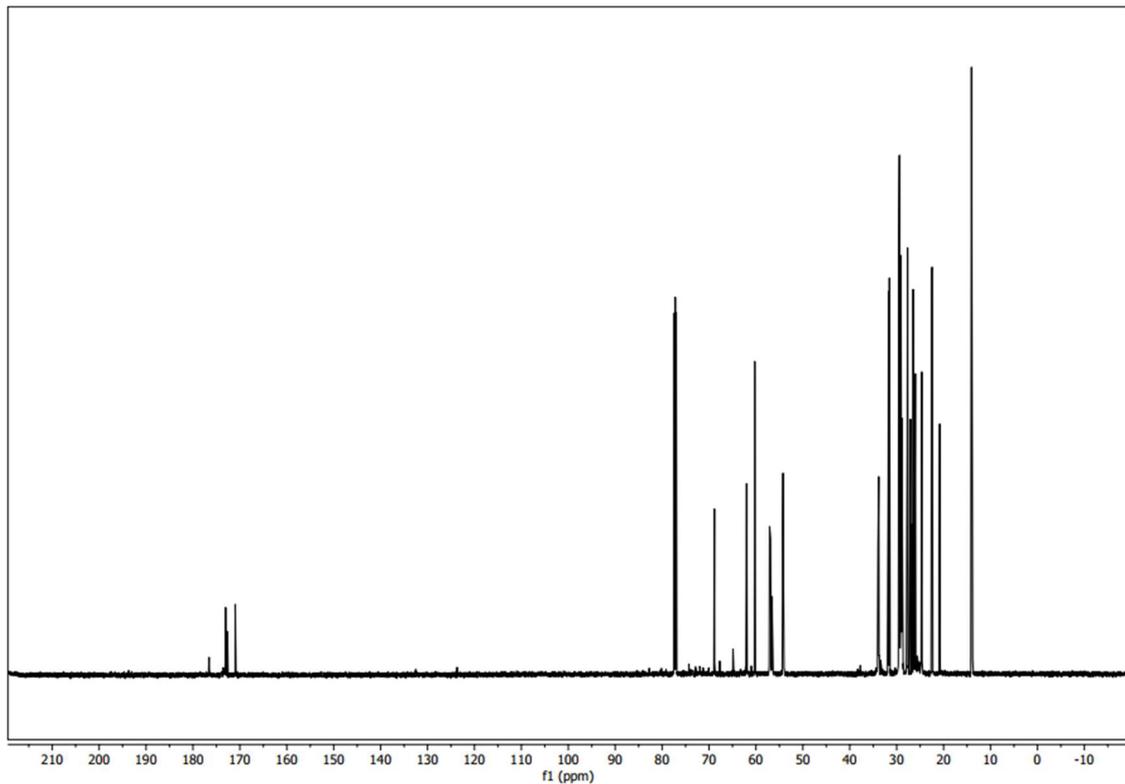
O produto obtido pelo método 1, apenas com a etapa A, será chamado de epóxido 1. Foram utilizados 100 g de óleo de macaúba, 19,1 mL de ácido fórmico e 175,7 mL de peróxido de hidrogênio. Não foi utilizado um sistema de refluxo e o balão permaneceu aberto durante as 8 horas de reação. O espectro de RMN <sup>13</sup>C do mesmo está apresentado na figura 15.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do epóxido 1 sintetizado pelo método 1, etapa A.

Comparando o espectro do Epóxido 1 (figura 15) com o do óleo de macaúba (figura 14) percebe-se a ausência dos picos na região de 130 ppm no produto sintetizado, referentes aos carbonos  $\text{sp}^2$ , o que evidencia a epoxidação praticamente total das ligações duplas do óleo, e formação do produto desejado.<sup>2, 31, 47</sup>

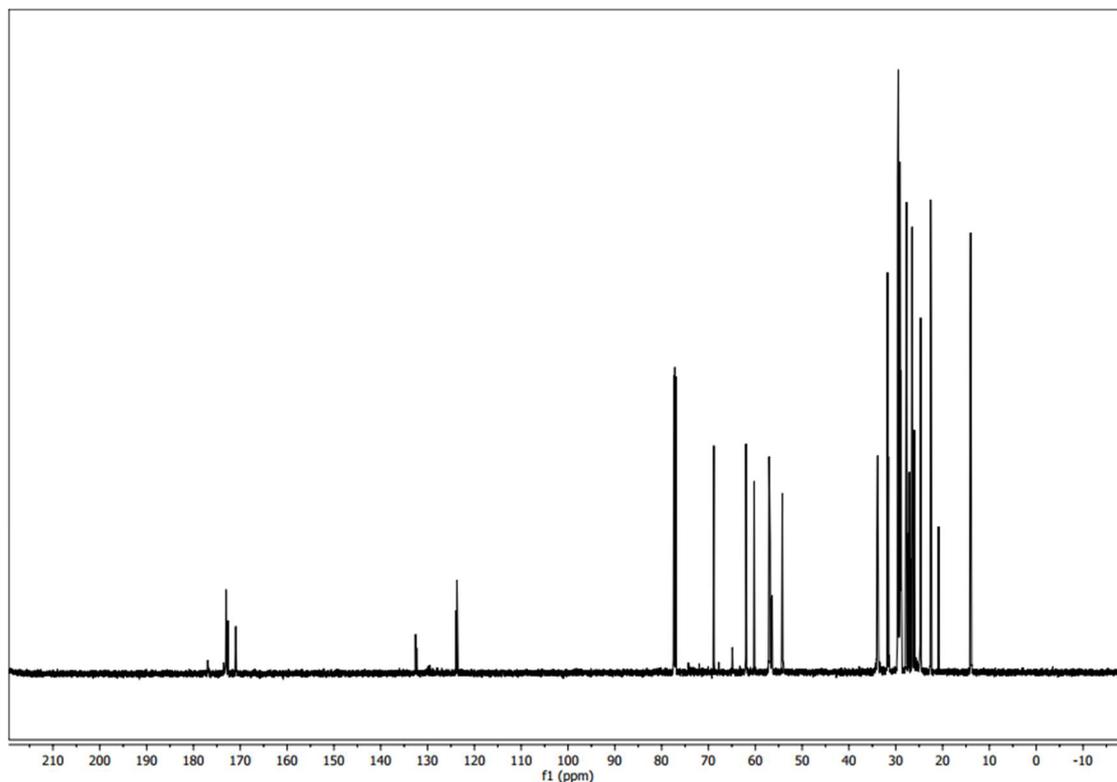
O produto obtido pelo método 1, etapas A e B, será chamado de diol 1. Foram utilizados 170 g de óleo, 32,8 mL de ácido fórmico e 302 mL de peróxido de hidrogênio. Para essa síntese não foi feito o acoplamento do balão de fundo redondo a um sistema de refluxo, o meio reacional permaneceu em agitação magnética constante e sob aquecimento, contudo não foi utilizado um condensador e o balão foi mantido aberto durante as etapas A e B da síntese. A figura 16 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido ao final do processo.



**Figura 16.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do diol 1 sintetizado pelo método 1, etapas A e B, sem refluxo.

Ao comparar o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do diol 1 (figura 16) com o Epóxido 1 (figura 15), é possível perceber que ambos são bastante semelhantes. Era esperado um aumento dos sinais na região de 70-80 ppm, que evidenciaríamos o aparecimento de carbonos ligados às hidroxilas do diol. Com o espectro obtido, pode-se concluir que houve sucesso na formação de epóxido durante a etapa A do método 1, entretanto, na etapa B a formação de diol foi muito pequena ou quase nula, com a grande maioria do produto permanecendo com conformação de epóxido.<sup>2, 31, 47</sup>

O processo foi realizado novamente utilizando o método 1, etapas A e B, porém com maiores quantidades e acoplado ao balão reacional um sistema de refluxo. O produto dessa síntese será chamado de diol 2. Foram utilizados 200 g de óleo da polpa de macaúba, 38,2 mL de ácido fórmico e 352,4 mL de peróxido de hidrogênio. A figura 17 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido para o diol 2.

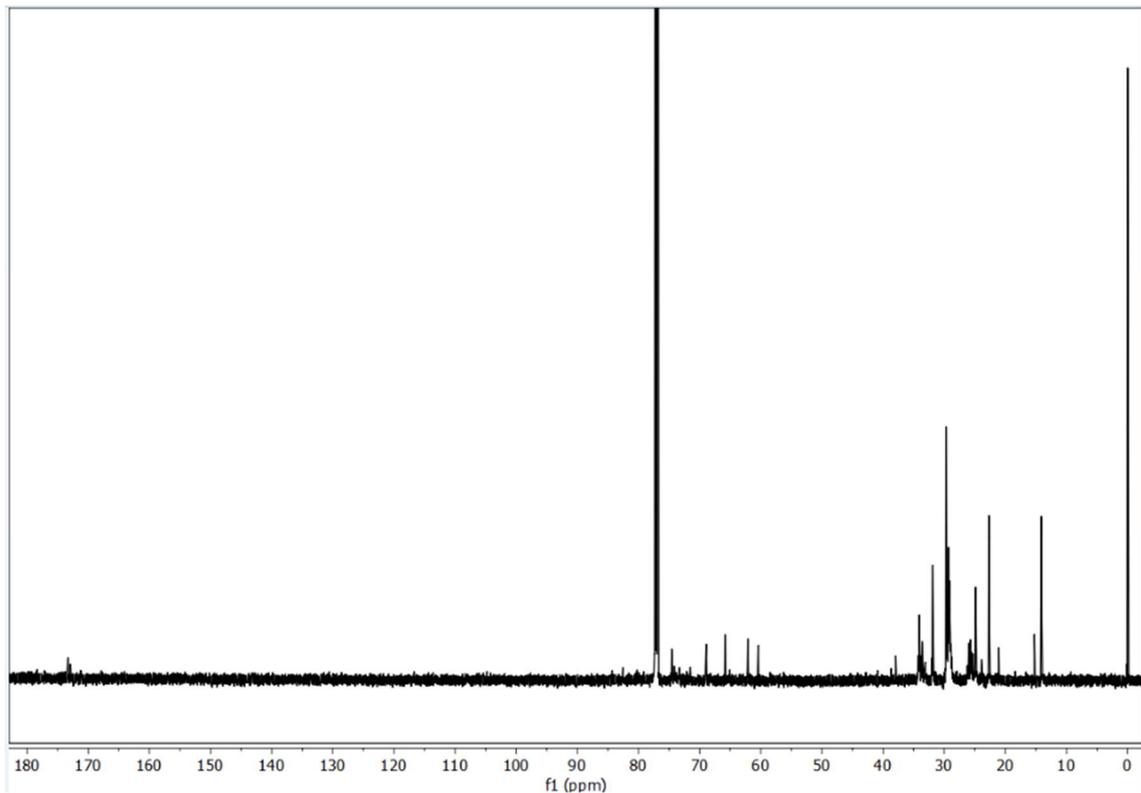


**Figura 17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do diol 2 sintetizado pelo método 1, etapas A e B, com refluxo.

Diferentemente do que foi observado no espectro do diol 1 (figura 16), no Diol 2 não foi constatado o desaparecimento dos sinais na região de 125-135 ppm, evidenciando a presença de carbonos  $\text{sp}^2$  no produto. Tal fato sugere que nem todas as duplas ligações presentes no óleo cru da polpa de macaúba foram epoxidadas. Além disso, novamente não se verifica um aumento dos sinais na região de 70-80 ppm, que indicaria o aparecimento de carbonos ligados as hidroxilas do diol. Dessa forma, conclui-se que as etapas A e B do método 1, para o diol 2, não foram efetivas para sintetizar o produto desejado.<sup>2,31</sup>

Tal fato pode ser explicado devido a ocorrência de problemas referentes à agitação dos reagentes no balão durante a realização da síntese do diol 2. Logo no início do processo, devido ao aumento da quantidade dos reagentes, foi percebido que a barra de agitação magnética não estava misturando o conteúdo do balão de forma satisfatória, então foi feita uma substituição da agitação magnética por agitação mecânica. Contudo, durante a troca dos aparatos foi observada uma rápida evaporação de parte do ácido fórmico e do peróxido de hidrogênio, o que pode ter prejudicado a formação do epóxido, que já havia sido constatada no epóxido 1 e diol 1, etapa A, utilizando o mesmo método.

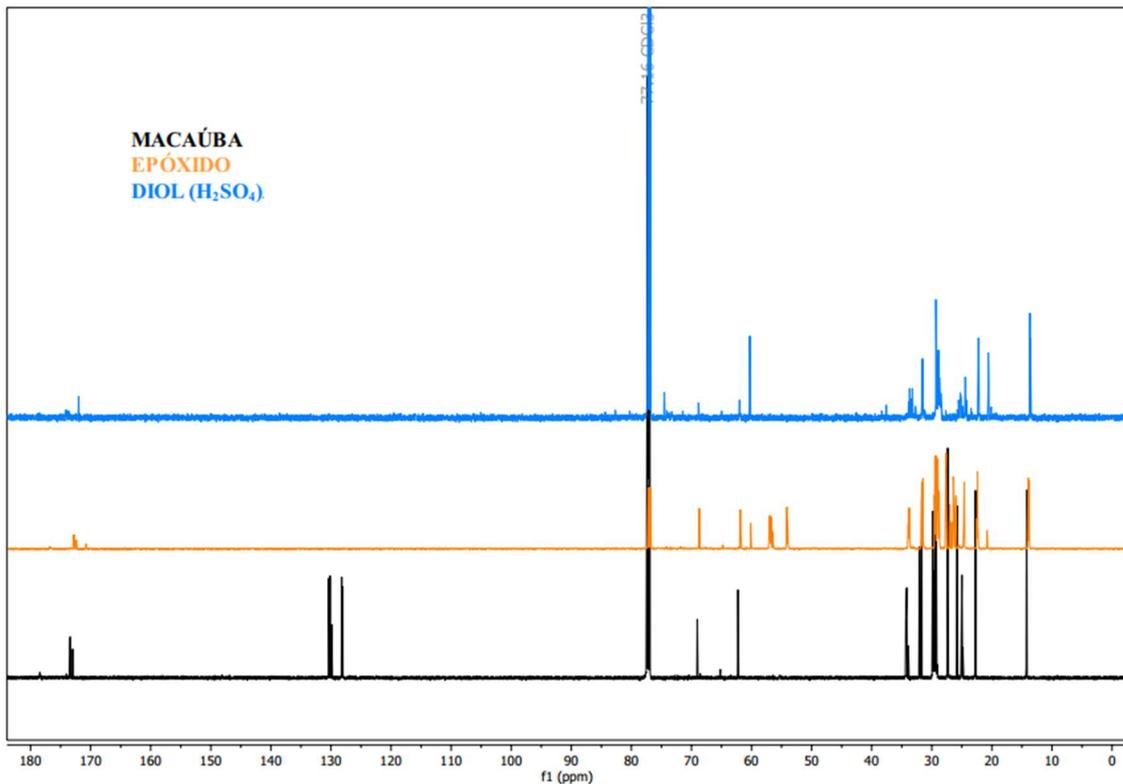
Para a última síntese foi utilizado o método 2. Esse método consiste na formação de diol a partir do epóxido, empregando-se água como reagente principal, e ácido sulfúrico. Buscando aumentar a proporção de diol formada nas sínteses anteriores e evitar o desperdício, foi utilizado o diol 1, que apresentou bons resultados na formação de epóxido, como óleo de partida. Foram utilizados 171 g do diol 1 e 204 mL de solução de ácido sulfúrico 8%. A figura 18 apresenta o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido ao final da síntese.



**Figura 18.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do diol 3 sintetizado pelo método 2 a partir do Diol 1.

Ao observar o espectro, é percebido um grande aumento do sinal em aproximadamente 78 ppm, constatando-se a presença de carbonos ligados às hidroxilas, e sendo forte evidência da formação do diol desejado.<sup>2, 31</sup>

Por fim, comparando os espectros dos produtos formados por cada método, foi possível observar que o melhor caminho para se obter o diol do óleo da polpa da macaúba é utilizando o método 1, etapa A, para obtenção do epóxido, seguido do método 2 para obtenção do diol. A figura 19 apresenta uma comparação dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos produtos obtidos através desses métodos a partir do óleo da polpa de macaúba cru.



**Figura 19.** Comparação dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do óleo vegetal cru (preto), epóxido 1 sintetizado pelo método 1A (laranja) e diol 3 sintetizado pelo método 2 (azul).

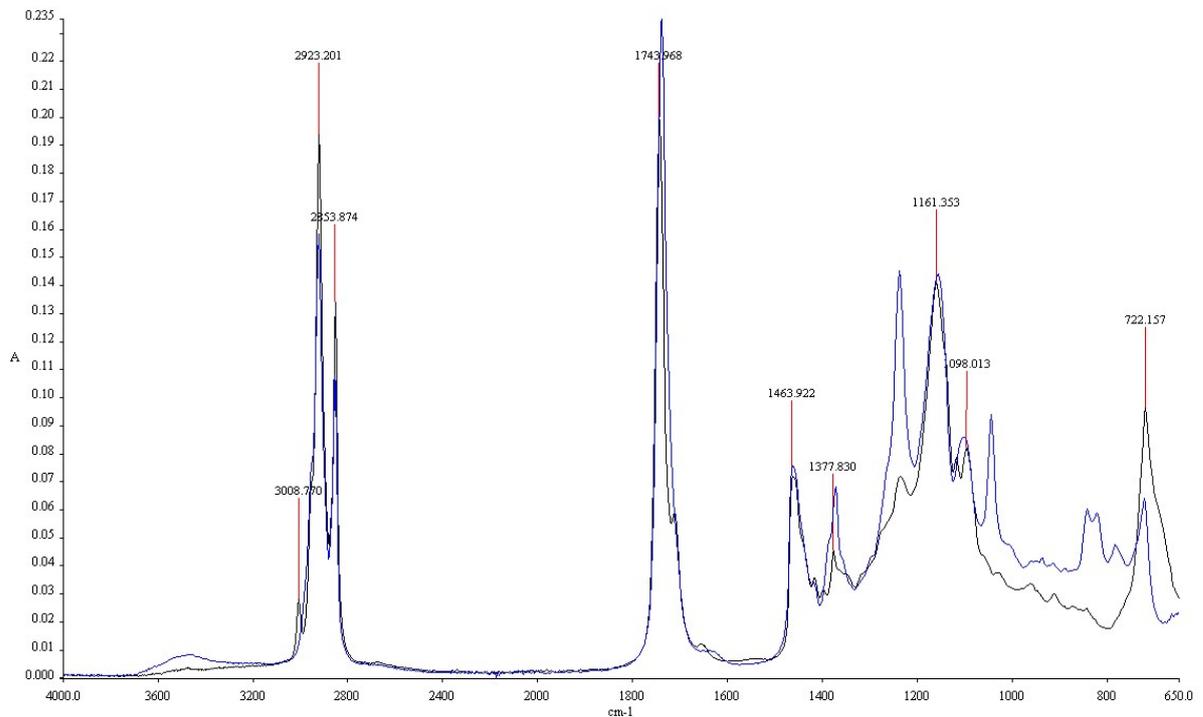
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de todos os produtos sintetizados encontram-se no apêndice.

#### 4.2.2 Análise espectroscópica na região do infravermelho (FT-IR)

Apesar de ser uma técnica que gera espectros menos específicos e detalhados do que a ressonância magnética nuclear, a grande vantagem da análise por FT-IR reside no fato de se tratar de uma técnica extremamente prática, que não exige preparo de amostra ou solvente específico (apenas para a limpeza da célula após o uso) e gera resultados em questão de minutos. Para os espectros de FT-IR desse trabalho foram realizadas oito varreduras por amostra, para a região de  $650$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

A figura 20 está apresentado o espectro de FT-IR obtido para o epóxido 1, sobreposto ao espectro do óleo vegetal cru. As principais evidências de que o produto esperado foi formado está no desaparecimento da banda em  $3008,77\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação dupla  $=\text{C}-\text{H}$ , e da pequena banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , referente as ligações  $\text{C}=\text{C}$  *cis*, presentes no espectro de FTIR do óleo vegetal cru (figura 13, p. 36). Além disso, permaneceram os sinais característicos do triglicerídeo do óleo vegetal, as bandas na região de  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$

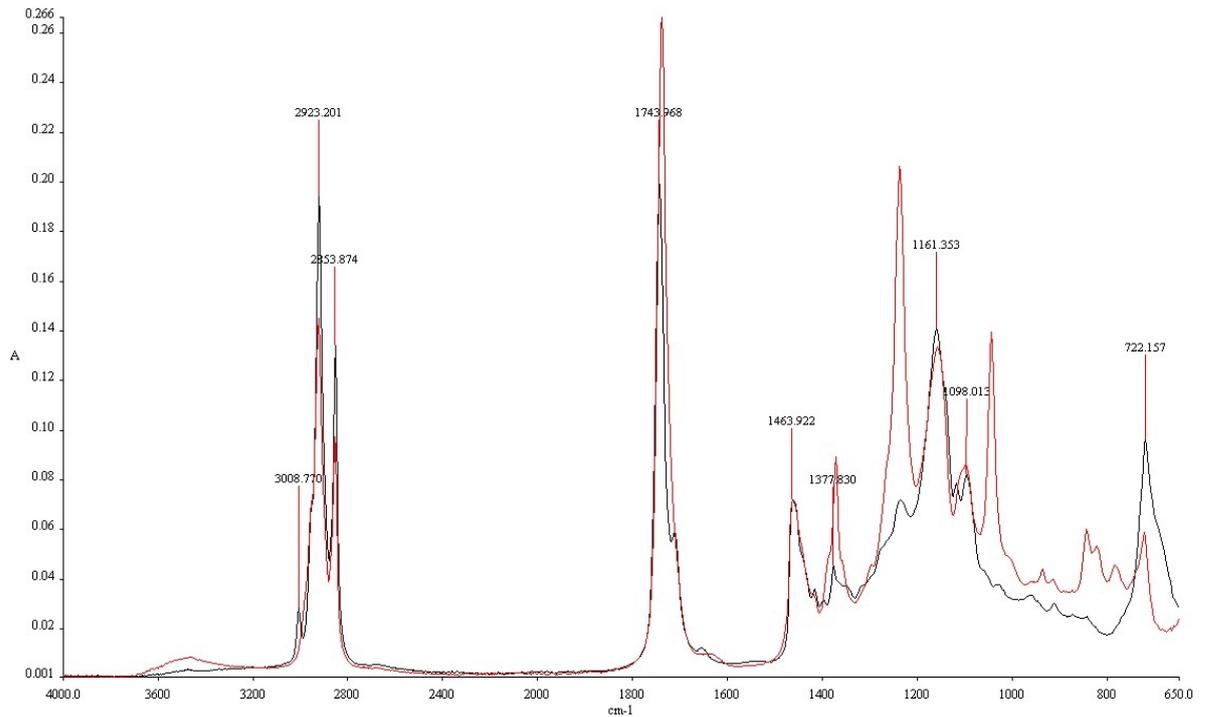
referentes ao estiramento C-H e em  $1750\text{ cm}^{-1}$  para a carbonila do éster, mostrando que a reação não modificou a estrutura básica do óleo.<sup>31, 47</sup>



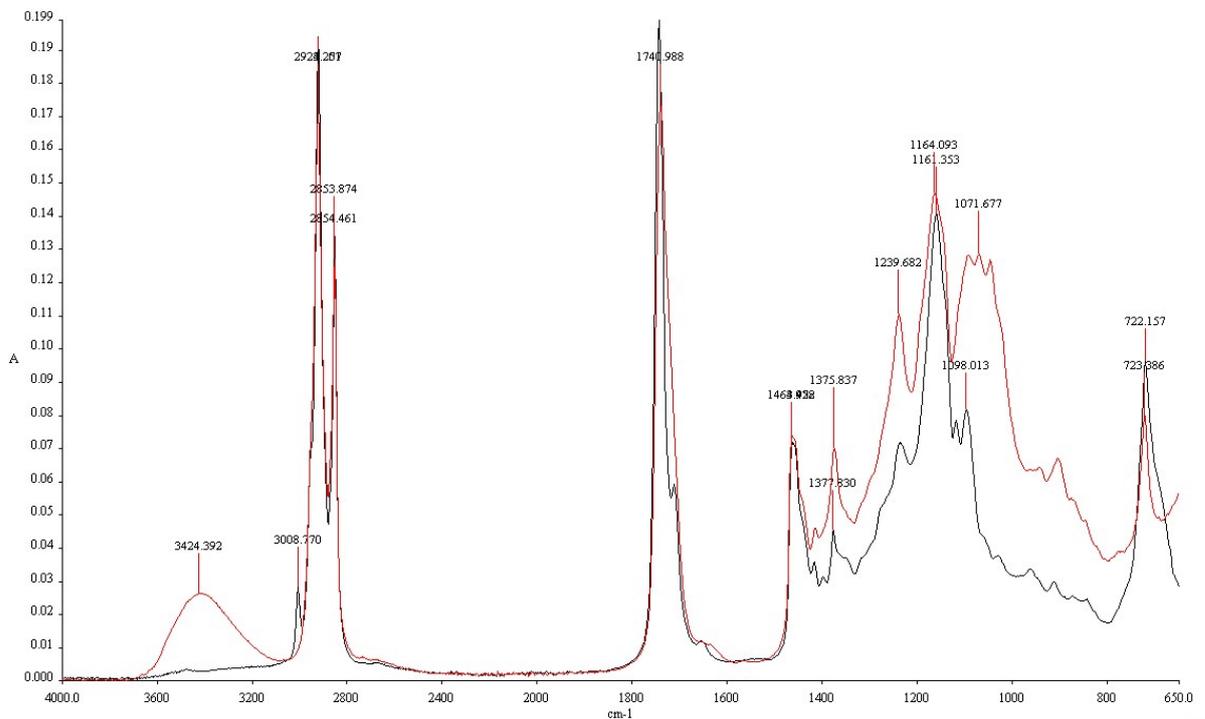
**Figura 20.** Espectro de FTIR para o epóxido 1 (azul), sintetizado pelo método 1, etapa A, comparado ao espectro do óleo vegetal cru (preto).

O surgimento do pico em  $1239,215\text{ cm}^{-1}$  sugere o aumento das ligações C-O, causadas pela epoxidação das duplas ligações do óleo vegetal. Já banda larga observada na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento O-H, que pode ser proveniente da hidroxilação das insaturações.<sup>29, 39</sup> O espectro apenas do Epóxido 1 encontra-se no apêndice desse trabalho.

As figuras 21 e 22 apresentam os espectros FT-IR dos dióis 1 e 3, respectivamente, sobrepostos ao espectro do óleo cru da macaúba. Em ambos se percebe o desaparecimento da banda em  $3008,77\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C-H}$ ) e em  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), o que indica que as ligações duplas foram epoxidadas. Entretanto, no espectro do diol 1 (figura 21) observa-se na região de  $1250\text{ cm}^{-1}$  um pico mais intenso do que no espectro do diol 3 (figura 22), referente a ligação C-O, mais presentes em epóxidos do que em dióis. Além disso, a banda em  $3424,39\text{ cm}^{-1}$  encontrada no diol 3 é o sinal gerado por estiramentos O-H de hidroxilas, característicos de dióis. O diol 1 também apresenta uma pequena banda larga nessa região, mostrando que muito pouco diol foi formado para esse produto. Dessa forma, é possível constatar que o diol 3 trata-se realmente de um diol, enquanto o diol 1 permaneceu majoritariamente como epóxido.<sup>31, 47</sup>



**Figura 21.** Comparativo dos espectros FT-IR do óleo cru e diol 1 obtido pelo método 1 (A e B).



**Figura 22.** Comparativo dos espectros FT-IR do óleo cru e diol 3 obtido pelo método 2.

Comparando-se os espectros dos dióis 1, 2 e 3, conclui-se que o método 2 foi mais eficaz para a formação de diol a partir do epóxido do que o método 1, etapa B. O espectro FT-IR do diol 2 encontra-se no apêndice.

### 4.3 Análises físico-químicas das bases sintetizadas

Após a síntese do diol 3, foi feita a neutralização do mesmo com solução de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 10% a fim de diminuir seu índice de acidez.<sup>2</sup> Por ter sido realizada em meio ácido, era esperado que acidez inicial do óleo da polpa de macaúba aumentasse de forma significativa no produto sintetizado. A tabela 6 mostra os resultados de IAT para a amostra de óleo cru, diol 3 após a síntese (método2) e diol 3 após neutralização com carbonato de cálcio.

**Tabela 6.** Resultados de IAT para o óleo cru, diol 3 e diol 3 neutralizado.

Amostra	IAT (mgKOH/g)
Óleo vegetal cru	27,82
Diol 3 após a síntese	45,06
Diol 3 neutralizado	22,54

Apesar do IAT permanecer alto comparado a outras bases lubrificantes, os resultados mostram que a neutralização com  $\text{CaCO}_3$  reduziu significativamente a acidez do diol 3, portanto com a repetição do processo seria possível diminuir ainda mais a acidez do produto obtido, chegando a valores mais próximos de zero e mais adequados para bases lubrificantes.

O diol 3 se mostrou um óleo extremamente viscoso, excedendo os limites de viscosidade do viscosímetro utilizado para o óleo vegetal cru (Stabinger SVM 3000, da Anton Paar). Acredita-se que a viscosidade do diol a 40 °C esteja entre 1000 e 2000  $\text{mm}^2/\text{s}$ , não sendo possível a confirmação desse valor com os instrumentos disponíveis. Dessa forma, não foi possível determinar a viscosidade do produto a 100 °C e, por consequência, seu índice de viscosidade não pode ser calculado.

Óleos mais viscosos, apesar de não possuírem muita aplicação em veículos, são geralmente destinados a maquinários industriais, como, por exemplo, compressores alternativos de alta pressão, engrenagens que atingem temperaturas muito altas e caixas de velocidade. Dois exemplos de óleos minerais com viscosidades bastante elevadas utilizados em indústrias são o óleo de lubrificação SHC™ Gear series<sup>48</sup>, com uma viscosidade próxima de 1000  $\text{mm}^2/\text{s}$ , aplicado em engrenagens industriais fechadas que operam sob extremas condições de carga, temperatura e velocidade, e o óleo lubrificante CYL series<sup>49</sup>, utilizado em rolamentos, motores e mancais em indústrias mineiras e siderúrgicas.

#### 4.4 Resultados da biodegradabilidade

A fim de obter bons parâmetros para a avaliação da biodegradabilidade do diol 3, os testes de DBO e DQO foram realizados também com o óleo da polpa da macaúba *in natura* e com um óleo básico mineral, o Óleo Básico Neutro Médio da Tasa lubrificantes LTDA. As três amostras testadas foram diluídas em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L, com 0,04 g de DDS. A proporção de óleo/solução utilizada foi de 0,2 g em 200 mL.

##### 4.4.1 Resultados da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Primeiramente foram submetidos ao ensaio de DQO cinco cubetas contendo o branco (solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L e DDS) e quatro diluições diferentes da amostra de diol 3 diluído. A primeira diluição feita foi de 0,5 mL de diol diluído em 2,5 mL de branco, a segunda de 1,0 mL de amostra em 2,0 mL de branco, a terceira de 1,5 mL de amostra em 1,5 mL de branco e a última contendo apenas 3,0 mL de amostra. A figura 23 apresenta a coloração de cada uma das cubetas após o ensaio de DQO.



**Figura 23.** Coloração das cubetas contendo o branco seguido das quatro amostras diluídas, em ordem crescente de volume de amostra diluída, da esquerda para a direita.

Observando a figura 23 é possível perceber que, quanto maior o volume de amostra diluído e maior o valor de DQO obtido, menos a cor laranja é percebida e mais a cor verde se torna evidente.

Os resultados da leitura na região de 600 nm feita no espectrofotômetro estão apresentados na tabela 7.

**Tabela 7.** Resultado do teste de diluição da amostra de diol para determinação de DQO.

<b>mL de amostra diluída</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0,0 (branco)	383
0,5	732
1,0	1173
1,5	1434
3,0	>1500

Com os resultados obtidos, a diluição mais adequada, ficando abaixo do limite de detecção do método de faixa alta (1500 mg O<sub>2</sub>/L) foi de 1,5 mL de amostra em 1,5 mL de branco. A partir desse resultado foi possível estimar a diluição mais adequada para cada um dos demais óleos analisados.

Todas as análises de DQO, tanto para o óleo *in natura*, quanto para o diol sintetizado e óleo básico mineral, foram feitos em triplicata. A tabela 8 apresenta os resultados para cada triplicata, já multiplicados pelo fator de diluição e com o valor do branco descontado, assim como a média final dos resultados, em mg de O<sub>2</sub>/L.

**Tabela 8.** Resultados da DQO para o óleo *in natura*, diol sintetizado e óleo mineral.

<b>Óleo da polpa de macaúba</b>		<b>Diol sintetizado</b>		<b>Óleo básico mineral</b>	
Replicata	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Replicata	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Replicata	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
1	3194,1	1	2599	1	819
2	3146,1	2	2697	2	1021
3	3149,1	3	2661	3	991
Média	3163,1	Média	2652,33	Média	943,667
Desvio Padrão	26.8886	Desvio Padrão	49.5715	Desvio Padrão	109.0015

Observando os resultados obtidos, é possível perceber que, diferentemente do esperado, o óleo básico mineral apresentou valores de DQO bem mais baixos do que o óleo vegetal cru e o diol sintetizado. Valores mais baixos de DQO geralmente contribuem para um fator de biodegradabilidade mais alto, característico de substâncias mais biodegradáveis e menos prejudiciais ao meio, enquanto valores mais altos de DQO fazem com que o fator de biodegradabilidade tenda a zero e a substância seja classificada como menos biodegradável.

Apesar desse fato, os valores das triplicatas para os três óleos foram bastante próximos, apresentando desvios padrões aceitáveis.<sup>17</sup>

#### 4.4.2 Resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Por se tratar de um ensaio bastante demorado, com um período de incubação de cinco dias, e pela pequena disponibilidade de aparelhos Hach disponível, os testes de DBO foram realizados apenas uma vez com cada amostra. A tabela 9 apresenta os resultados finais, já multiplicados pelo fator de diluição e com o valor do branco descontado, obtidos para o óleo de macaúba *in natura*, para o diol sintetizado e para o óleo básico mineral.

**Tabela 9.** Resultados da DBO para o óleo *in natura*, diol 3 e óleo básico mineral.

Amostra	DBO (mg O <sub>2</sub> /L)	DBO corrigida (mg O <sub>2</sub> /L)
Branco	286	-
Óleo da polpa de macaúba <i>in natura</i>	686	400
Diol sintetizado	463	177
Óleo básico mineral	518	232

Observando os dados da tabela 9, percebe-se que o óleo de macaúba apresentou os valores de DBO mais elevados. Contudo, ao contrário do esperado, o óleo básico mineral exibiu uma DBO mais elevada do que o diol sintetizado. Valores mais altos de DBO fazem com que o fator de biodegradabilidade da substância se aproxime de 1, enquanto valores mais baixos de DBO fazem com que esse fator tenda a zero. Dessa forma, era esperado que o resultado para o óleo mineral fosse inferior aos demais.<sup>17</sup>

#### 4.4.3 Resultados do estudo de biodegradabilidade

Aplicando os valores de DQO e DBO obtidos é possível calcular o fator de biodegradabilidade de cada um dos óleos testados através da equação (3).<sup>17</sup>

$$Fb = \frac{DBO}{0,65 \times DQO} \quad (3)$$

O fator de biodegradabilidade varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de zero, menor será a biodegradabilidade da substância, e maior será o dano causado por ela caso descartada no meio de maneira inadequada. A tabela 10 apresenta os resultados obtidos para o óleo vegetal cru, o diol sintetizado e para o óleo básico mineral.

**Tabela 10.** DBO, DQO, fator de biodegradabilidade e relação DQO/DBO calculados para o óleo da polpa da macaúba *in natura*, diol sintetizado e óleo básico mineral.

<b>Amostra</b>	<b>DQO</b>	<b>DBO</b>	<b>Fator de biodegradabilidade</b>	<b>DQO/DBO</b>
Óleo vegetal	3163,1	400	0,1945	7,9
Diol sintetizado	2652,33	177	0,1027	14,98
Óleo básico mineral	943,667	232	0,3782	4,07

Como esperado, o fator de biodegradabilidade para o diol sintetizado se mostrou menor do que o calculado para o óleo vegetal, indicando que as alterações químicas ocorridas durante a síntese diminuiram a biodegradabilidade do óleo. Contudo, esperava-se para essas duas substâncias fatores de biodegradabilidade bem mais elevados, por se tratarem de produtos de origem vegetal. Em contrapartida, para o óleo básico mineral esperava-se um fator de biodegradabilidade mais próximo de zero e menor do que dos demais, por se tratar de um produto de base mineral e pouquíssimo biodegradável.

Em suma, observando os resultados obtidos, conclui-se que o óleo básico mineral apresentou o fator de biodegradabilidade mais alto pelo método de análise escolhido, cerca de 0,3782, e diferentemente do previsto, classificou-se como o óleo mais biodegradável, e que teoricamente geraria um menor impacto que os demais caso descartado diretamente no meio ambiente. Logo após o óleo mineral, está o óleo da polpa da macaúba cru, com um *Fb* de 0,1945, e por último o diol sintetizado, com um *Fb* de 0,1027, bastante próximo de zero, indicando que o óleo sintetizado é pouquíssimo biodegradável.<sup>17</sup>

Utilizando a relação DQO/DBO para avaliar a tratabilidade biológica e grau de poluição dos óleos, observa-se o mesmo resultado obtido anteriormente. O óleo básico mineral com uma DQO/DBO entre 2,5 e 5, classifica-se como uma substância moderadamente biodegradável, enquanto o óleo vegetal e o diol sintetizados classificam-se como substâncias não biodegradáveis.<sup>17</sup>

Como principais fontes de erros para os ensaios de DBO e DQO apresentados nesse trabalho estão as diversas diluições realizadas para que os óleos pudessem cair na faixa de detecção adequada de cada procedimento. Concentrações maiores de óleo em solução de ácido sulfúrico apresentariam resultados mais confiáveis e com menores fontes erro, contudo os limites de detecção seriam excedidos e adaptações maiores seriam necessárias.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram avaliados dois métodos distintos para a síntese de bases lubrificantes a partir do óleo vegetal da polpa de macaúba, sendo o mais efetivo para a obtenção de diol, o método proposto por Nguyen Thi Thuy *et al.* (2017)<sup>44</sup>, a partir do epóxido, que foi sintetizado com sucesso pelo método de Okiemen *et al.* (2005)<sup>34</sup>. O diol obtido apresentou valores muito elevados de viscosidade, apresentando potencial para aplicações industriais, podendo ser utilizado em maquinários que operam em condições críticas de temperatura e pressão e que requerem bases lubrificantes mais viscosas.

Devido à alta viscosidade do produto obtido pela síntese proposta, não foi possível a comparação de algumas das características físico-químicas do diol com o óleo vegetal cru pois os resultados excederam os limites de detecção dos instrumentos utilizados para a realização dos ensaios. No entanto, por meio das análises espectroscópicas de RMN e FT-IR observou-se que grande parte das estruturas originais do triglicerídeo do óleo da polpa da macaúba foram preservadas no diol sintetizado.

A biodegradabilidade da base lubrificante sintetizada foi avaliada e comparada ao óleo da polpa de macaúba, usado como matéria prima, e a um óleo de base mineral, utilizando parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), seguindo os procedimentos 5220 D e 5210 D SMWW, 23<sup>a</sup> ed., respectivamente. As relações entre os resultados de DBO e DQO para cada um dos três óleos permitiram o estudo dos impactos ambientais gerados pela base lubrificante quando comparada a lubrificantes de base mineral e ao óleo vegetal sem alterações. Contudo, os valores encontrados pelos procedimentos realizados mostraram-se discrepantes com a literatura e a observação cotidiana, indicando que adaptações serão necessárias para a obtenção de resultados mais condizentes com a literatura.

## CAPÍTULO 6

### PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Em busca de obter melhores resultados para as bases lubrificantes sintetizadas, são apresentadas algumas perspectivas.

- Para tentar obter o diol utilizando o método de Okiemen *et al.* (2005)<sup>34</sup>, a etapa B do processo poderia ser repetida adicionando-se, anteriormente ao início das 14 horas de reação, novas quantidades de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio.

- Realizar as medidas de viscosidade do diol sintetizado utilizando o viscosímetro Cannon modelo CAV 2200, ou semelhante.

- Avaliar a estabilidade oxidativa do óleo vegetal e das bases sintetizadas.

- Sintetizar novos derivados a partir do diol produzido, como por exemplo o diéster, buscando obter viscosidades mais baixas.

Perspectivas também são apresentadas para a melhoria dos resultados obtidos através dos ensaios de DBO e DQO.

- Realizar os testes de DBO em triplicata para obter valores mais acreditáveis.

- Buscar métodos de determinação de DBO e DQO com limites maiores de detecção, para que seja necessária uma menor diluição das amostras.

## REFERÊNCIAS

1. MANOEL, Anderson F.; CLARO, Pedro I.C.; GALVANI, Fabio; *et al.* Poly( $\epsilon$ -caprolactone) blended with thermoplastic waxy starch matrix reinforced with cellulose nanocrystals from Macauba (*Acrocomia spp.*) Rachis. *Industrial Crops and Products*, v. 177, p. 114446, 2022.
2. MATOS, Paulo. O óleo de macaúba como matéria-prima básica de um biolubrificante: um estudo teórico-experimental. *Repositorio.unb.br*, 2018.
3. Lubes EM. Importação de lubrificantes aumenta no primeiro semestre. *Lubes em Foco*. Disponível em: <<https://portallubes.com.br/2017/07/importacao-de-lubrificantes/>>. Acesso em 25 de abril de 2022.
4. DOYLE, David. Lubrificantes Biobaseados e suas vantagens e desvantagens. *Alsglobal.com*. Disponível em: <<https://www.alsglobal.com/pt-br/news/artigos/2019/10/lubrificantes-biobaseados>>. Acesso em 25 de abril de 2022.
5. PEDROSO, Dyulem. Descarte de Óleo Lubrificante. *Sinergia Engenharia*. Disponível em: <<https://sinergiaengenharia.com.br/noticias/descarte-de-oleo-lubrificante>>. Acesso em 28 de abril de 2022.
6. LEGISWEB. Resolução CONAMA no 362 de 23/06/2005 - Federal - LegisWeb. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=102246>>. Acesso em 28 de abril de 2022.
7. Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiYTc3ODcyNjUtYTY3Yi00YWQ5LTkwMmQtMDdlZTYwYjQxNzY3IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection443b4b9f7bd1048e10ed>>. Acesso em: 21 de agosto de 2022. Acesso em 2 de setembro de 2022.
8. TSAMBE, António; ALMEIDA, Cássio; LOHMANN, Gabriele; *et al.* Avaliação do sistema de gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados no Brasil. *Tecno-Lógica*, v. 21, n. 2, p. 75, 2017.

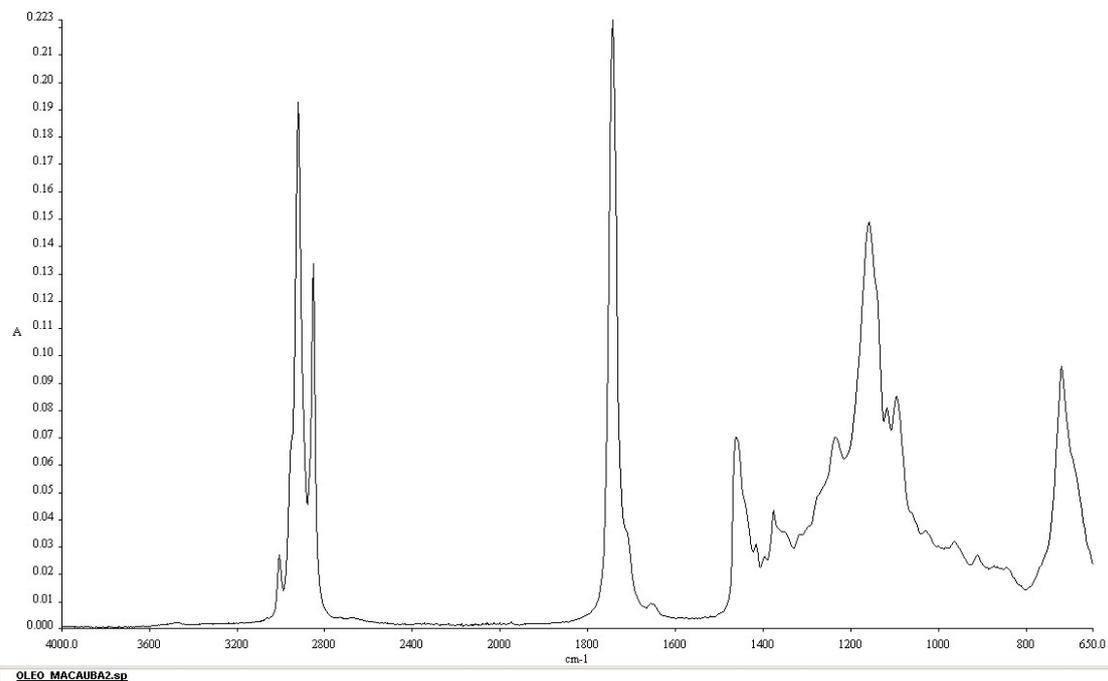
9. Ciclo do OLOC. Ambioluc.com.br. Disponível em: <<https://ambioluc.com.br/>>. Acesso em: 21 ago. 2022.
10. Biodegradáveis: mais produtividade, menos risco ambiental. Mobil. Disponível em: <<https://www.mobilindustrial.com.br/media/2873/mobil-biodegradaveis.pdf>>. Acesso em 5 de maio de 2022.
11. CHEW, Sook Chin. Cold pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil. *Cold Pressed Oils*, p. 65–80, 2020.
12. FLÁVIA, Maria. Desenvolvimento de biolubrificantes a partir dos óleos de pinhão-mansão, macaúba e mamona. Ufmg.br, 2016.
13. MANZOOR, Shaziya; RASHID, Rubiya; PRASAD PANDA, Bibhu; *et al.* Green extraction of lutein from marigold flower petals, process optimization and its potential to improve the oxidative stability of sunflower oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 85, p. 105994, 2022.
14. SUN, Shangde; WANG, Gaoshang ; WANG, Ping. A cleaner approach for biodegradable lubricants production by enzymatic glycerolysis of castor oil and kinetic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 188, p. 530–535, 2018.
15. SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; *et al.* A review on bio-based lubricants and their applications. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 997–1016, 2017.
16. ZAINAL, N.A.; ZULKIFLI, N.W.M.; GULZAR, M.; *et al.* A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 80–102, 2018.
17. BRAGA, Erika de A. S.; AQUINO, Marisete D.; MALVEIRA, Jackson; *et al.* Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia. Repositorio.ufc.br, 2012.
18. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. 181 th edition. American Public Health Association. Washington, DC.

19. SILVA. Fundamentos de Lubrificação - Texaco. Academia.edu. Disponível em: <[https://www.academia.edu/38868587/Fundamentos\\_de\\_Lubrificacao\\_Texaco](https://www.academia.edu/38868587/Fundamentos_de_Lubrificacao_Texaco)>. Acesso em 5 de maio de 2022.
20. Lubrificante Automotivo: informações relevantes a respeito deste produto. Blog da WebCommerce. Disponível em: <<https://blog.autenticaweb.com.br.>>. Acesso em 5 de maio de 2022.
21. Biolubrificantes Vegetais. Efficax Brasil. Efficaxbrasil.com.br. Disponível em: <<https://www.efficaxbrasil.com.br/biolubrificantes-vegetais/>>. Acesso em 8 de maio de 2022.
22. BHISE, Vishal Y.; JOGI, Bhagwan F. Recent developments on sustainable lubricants by using vegetable oil based nanofluids in machining. *Materials Today: Proceedings*, 2022.
23. LUNA, F. Murilo T.; CAVALCANTE, Jefferson B.; SILVA, F. Ordelei N.; *et al.* Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribology International*, v. 92, p. 301–306, 2015.
24. SUÇUARANA, Monik. Biodegradação. InfoEscola. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/ecologia/biodegradacao/>>. Acesso em 8 de maio de 2022.
25. CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a03.pdf>>.
26. OECD (1992), Test No. 301: Ready Biodegradability, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris.
27. ANDRÉ, SANTOS. Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos. Bnb.gov.br, 2022. Disponível em: <<https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/handle/123456789/781>>.
28. OLIVEIRA, D. M.; LEÃO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com Reagente de Fenton. *Química Nova*, v. 32, n. 9, 2009.
29. CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; DE SOUZA, R. P.; *et al.* The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 1213–1220, 2015.

30. EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A.; PIMENTEL, L. D.; *et al.* Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Industrial Crops and Products*, v. 85, p. 63–73, 2016.
31. BREVES, Rodolfo Andrade. Modificação química dos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) para a obtenção de epóxidos. *Repositorio.unb.br*, 2018.
32. Óleo de macaúba: usos e benefícios. eCycle. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/oleo-de-macauba/>>.
33. GONTIJO, Patricia. Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). *Repositorio.ufr.br*, 2012.
34. Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O. ;*Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2005, 107, 330.
35. ALVES, J. L.; DA SILVA, J. C.; MUMBACH, G. D.; *et al.* Potential of macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for bioenergy production: Multi-component kinetic study and estimation of thermodynamic parameters of activation. *Thermochimica Acta*, v. 708, p. 179134, 2022.
36. LYNCH, Thomas. *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. Ontario: CRC Press, 2008.
37. ASTM D7042: Anton Paar Wiki. Anton Paar. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/br-pt/conceitobasicodeviscosimetria/astm-d7042/>>.
38. ASTM International. Standard Test Method for Measuring Apparent Viscosity at High-Temperature and High-Shear Rate by Multicell Capillary Viscometer | Engineering360. *Globalspec.com*. Disponível em: <<https://standards.globalspec.com>>.
39. MARTINS, Giselle. Análise do Óleo da Macaúba como potencial Óleo Básico de um Biolubrificante. *Repositorio.unb.br*, 2021.
40. Guia para Espectroscopia FT-IR. Bruker.com. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt>>.
41. Sigmaaldrich.com, 2016. Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/applications/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance>>. Acesso em: 7 set. 2022.
42. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.;*J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 1091.

43. COLZATO, Marina; FORATO, Lucimara; COLNAGO, Luiz; ASSIS, Odilio. Identificação de Produtos da Oxidação de Óleos Comestíveis Através da Espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ . *Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas*, p. 259. 2011.
44. THUY, Nguyen Thi; DUC, Vu Minh ; LIEM, Nguyen Thanh. Synthesis of bio-polyols by epoxide ring opening reaction with  $\text{H}_2\text{O}$  as a reagent. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 55, n. 4, 2017. Disponível em: <<https://vjs.ac.vn/index.php/vjchem/article/view/2525-2321.2017-00483>>.
45. PO.SGO-203-DQO. Determinação de Demanda Química de Oxigênio. Sistema de Gestão Operacional. ETE Norte, CAESB.
46. PO.SGO-065-DBO. Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio. Sistema de Gestão Operacional. Revisão 8. ETE Norte, CAESB.
47. PAVIA, Donald L., LAMPMAN, Gary M., KRIZ, George S., VYVYAN, James R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª Edição. São Paulo. 2010.
48. Óleo de lubrificação SHC™ Gear series, ExxonMobil Lubricants & Petrol Spec. Direct Industry, 2022. Disponível em: <<https://www.directindustry.com/pt/prod/exxonmobil-lubricants-petrol-spec/product-53295-1219549.html>>. Acesso em: 29 set. 2022.
49. Óleo lubrificante CYL series, TotalEnergies Lubricants. Direct Industry, 2022. Disponível em: <<https://www.directindustry.com/pt/prod/totalenergies-lubricants/product-37490-2316622.html>>. Acesso em: 29 set. 2022.

## APÊNDICE



OLEO\_MACAUBA2.sp

Figura 24. Espectro FT-IR da amostra 3 de óleo da polpa de macaúba.

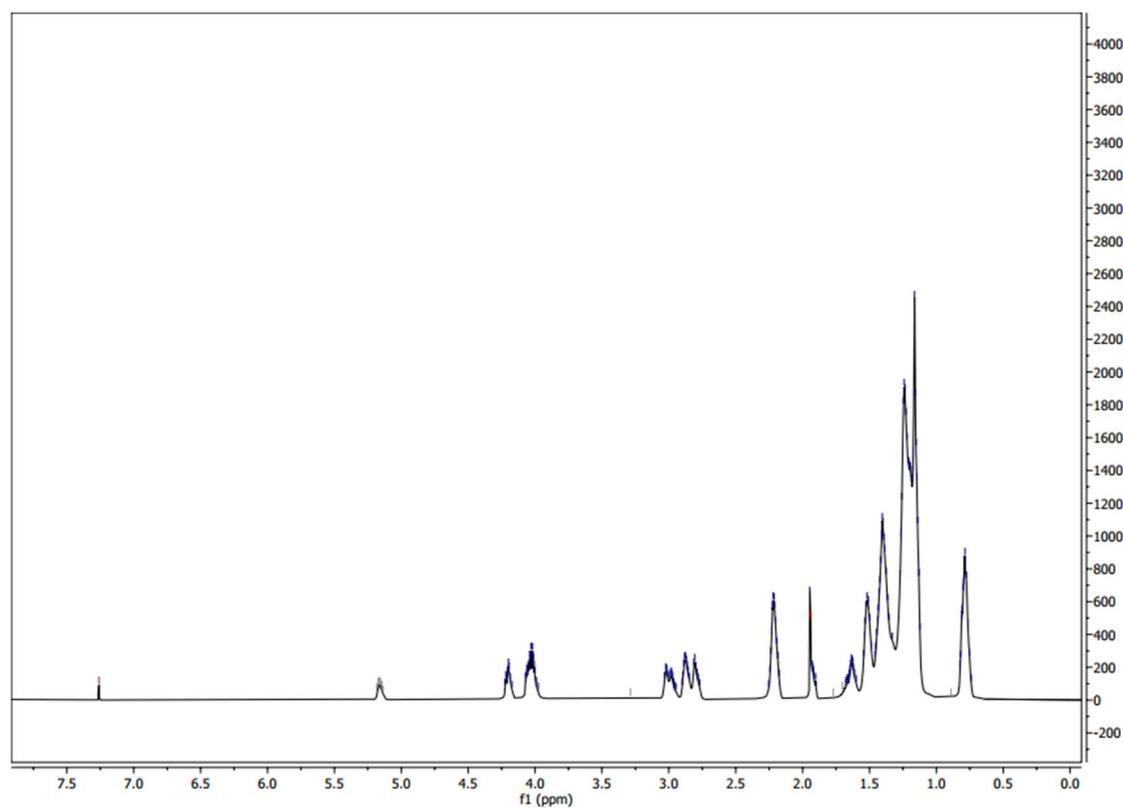
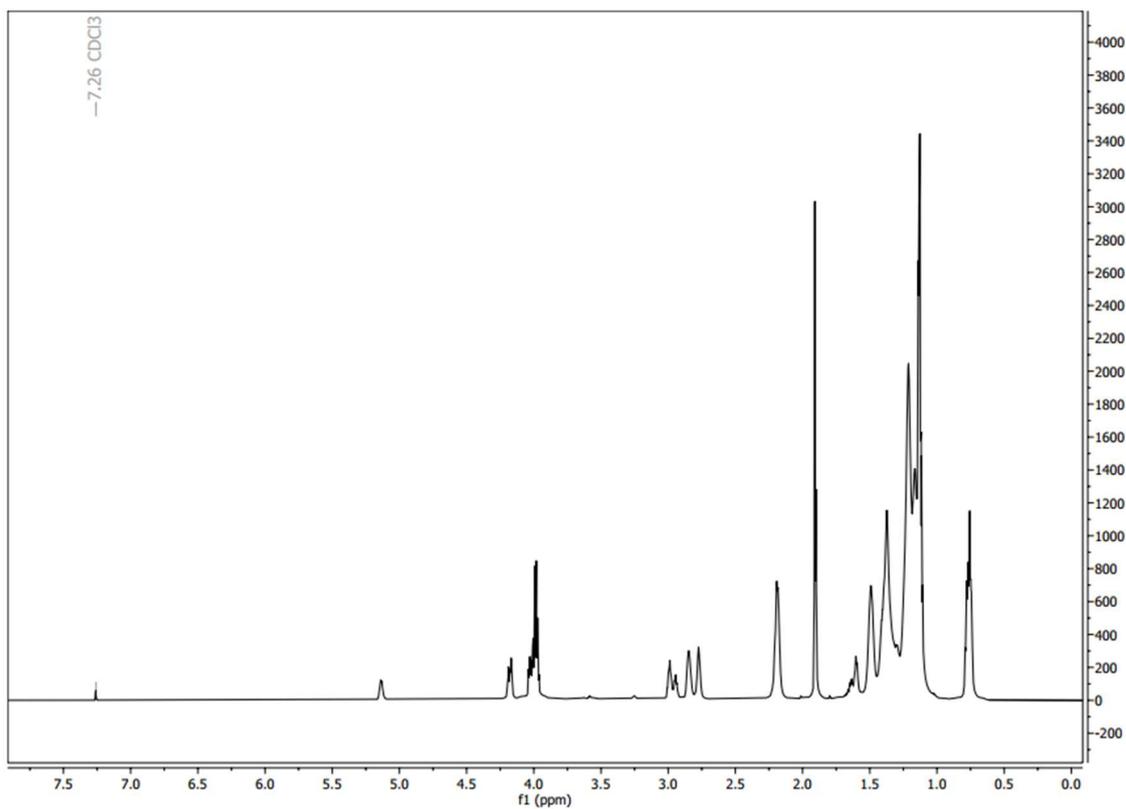
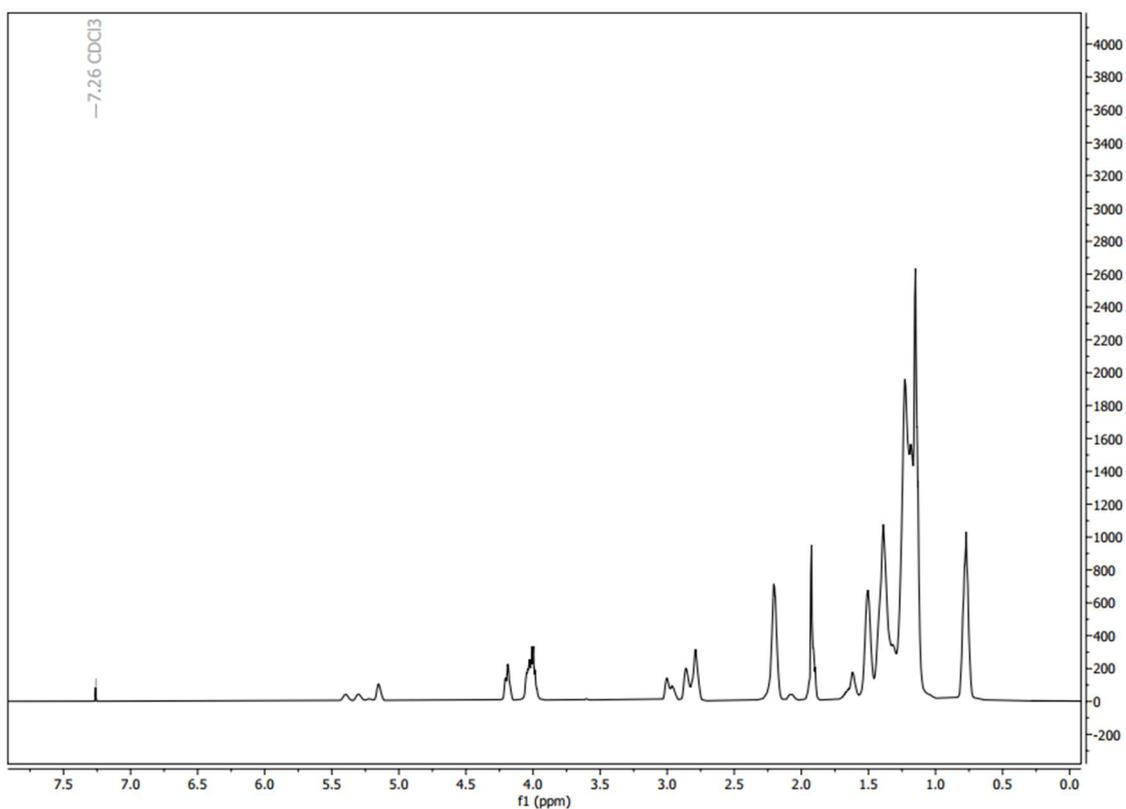


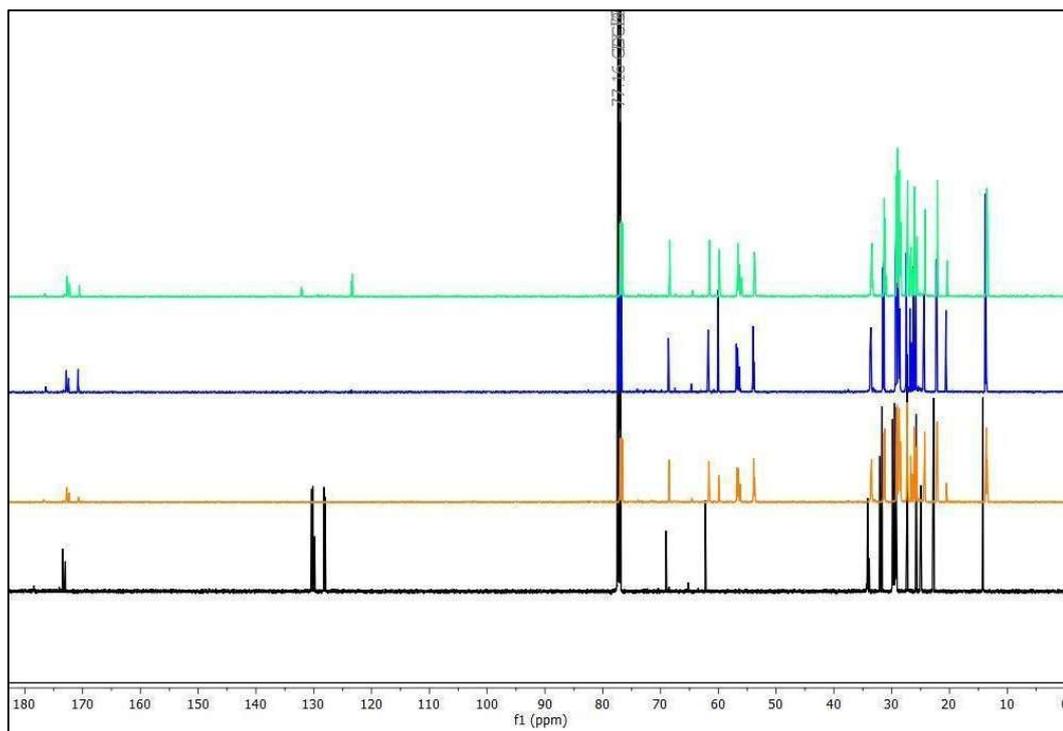
Figura 25. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do Epóxico 1, sintetizado pelo método 1, etapa A.



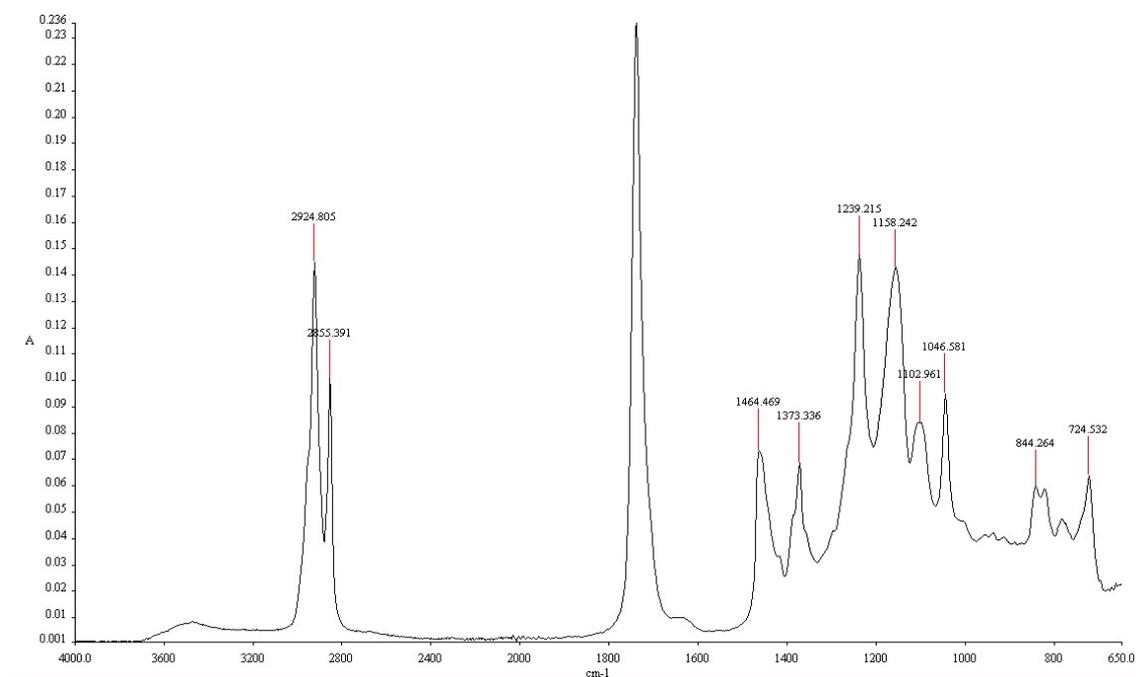
**Figura 26.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Diol 1 sintetizado pelo método 1 A e B, sem refluxo.



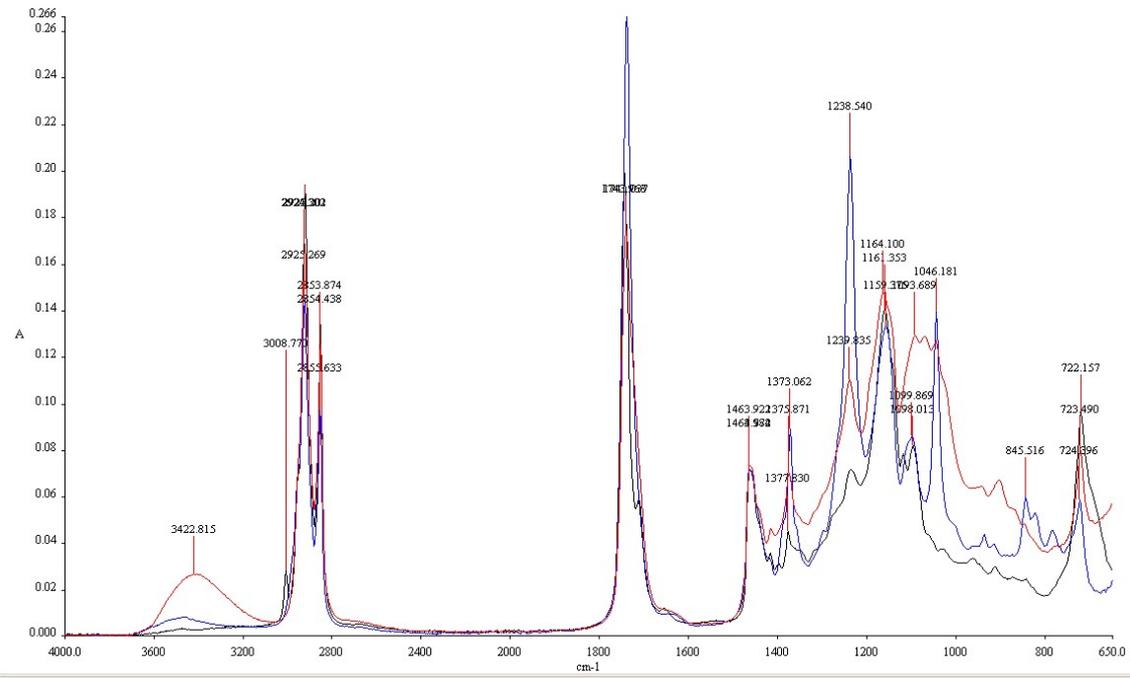
**Figura 27.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Diol 2 sintetizado pelo método 1 A e B, com refluxo.



**Figura 28.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do óleo de macaúba (preto), epóxido 1 (amarelo), diol 1 (azul) e diol 2 (verde), de baixo para cima.



**Figura 29.** Espectro de FT-IR para o Epóxido 1, sintetizado pelo método 1, etapa A.



**Figura 30.** Comparativo dos espectros FT-IR dos dióis obtidos pelos métodos 1 e 2 e o óleo vegetal cru.



**Figura 31.** Amostra 3 de óleo da polpa da macaúba, da Empresa 2.



**Figura 32.** Esquema preparado para a síntese do epóxido 1 e diol 1, sem refluxo.



**Figura 33.** Esquema preparado para a síntese do diol 3, pelo método 2, a partir do diol 1.