



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**Instituto de Química**  
**Curso: BACHARELADO EM QUÍMICA**

**GABRIELLE MARIA SILVA CAVALHEIRO**

**ESTUDO DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS OLEAGINOSOS  
POR MEIO DE DIFERENTES ROTAS TECNOLÓGICAS**

**BRASÍLIA**  
**2024**

**GABRIELLE MARIA SILVA CAVALHEIRO**

**ESTUDO DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS OLEAGINOSOS  
POR MEIO DE DIFERENTES ROTAS TECNOLÓGICAS**

Trabalho apresentado a Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Grace Ferreira Ghesti  
Coorientador: Dr. Romulo Coriolano Dutra

**BRASÍLIA**

**2024**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de realizar esse curso e seguir meus sonhos e por sempre me amparar nos desafios encontrados ao longo do curso.

Aos meus pais, Marco e Joelma, aos meus familiares e meu namorado, Danylo pelo amor incondicional, pela paciência e incentivo, especialmente durante os dias mais intensos.

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado durante toda a jornada.

Agradeço a minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Grace Ferreira Ghesti, por toda orientação e suporte na elaboração do trabalho.

Este trabalho é fruto de um esforço coletivo e apoio constante e sou verdadeiramente grata por ter contado com cada um de vocês nessa jornada acadêmica.

"Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista". – Aldo  
Novak

## RESUMO

A crescente produção de resíduos tem gerado diversas preocupações ambientais, assim, medidas devem ser tomadas para que o descarte e o reaproveitamento sejam adequados. Na produção de seda, toneladas de pupas de bicho da seda são descartadas ou utilizadas em alimentação animal, que ocasiona problemas gastrointestinais. Dessa forma, é necessário que outras formas de reutilização desse tipo de biomassa sejam efetivadas, como, por exemplo, a produção de biolubrificantes (material rico em gordura e que pode ser aplicado em reações de epoxidação e, em seguida, utilizado na produção de graxas). Além disso, esse tipo de reaproveitamento é um exemplo de economia circular, pois o resíduo passa por um processo de transformação (biorrefinaria) e gera um produto de maior valor agregado que traz benefícios ao setor produtivo e não prejudica o meio ambiente. Sendo assim, este trabalho buscou produzir graxas (derivadas de óleo extraído de pupas de bicho da seda) com diferentes bases para que os parâmetros reológicos fossem analisados para determinar qual material produzido tivesse as melhores propriedades, tendo como resultado a graxa de hidróxido de lítio, pois apresentou o maior valor de viscosidade dinâmica sendo então um material com grande potencial para reaproveitamento de resíduos.

**Palavras-chave:** Resíduos de biomassa. Biolubrificantes. Graxa. Economia Circular.

## ABSTRACT

The increasing production of waste has generated several environmental concerns, therefore, measures must be taken to ensure that disposal and reuse are adequate. In silk production, tons of silkworm pupae are discarded or used in animal feed, which causes gastrointestinal problems. Therefore, it is necessary for other forms of reuse of this type of biomass to be implemented, such as, for example, the production of biolubricants (material rich in fat and which can be applied in epoxidation reactions and then used in the production of greases ). Furthermore, this type of reuse is an example of a circular economy, as the waste goes through a transformation process (biorefinery) and generates a product with greater added value that brings benefits to the production sector and does not harm the environment. Therefore, this work sought to produce greases (derived from oil extracted from silkworm pupae) with different bases so that the rheological parameters could be analyzed to determine which material produced had the best properties, resulting in lithium hydroxide grease, as it presented the highest dynamic viscosity value, making it a material with great potential for waste reuse.

**Key-words:** Biomass waste. Biolubricants. Grease. Circular Economy.

## LISTAS DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1 -  | Ciclo da economia circular na agroindústria.   | 10 |
| Figura 2 -  | Reação de epoxidação de materiais graxos com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio (R= glicerol ou cadeia alquílica).             | 12 |
| Figura 3 -  | Mecanismo de reação de epoxidação.   | 13 |
| Figura 4 -  | Reação de hidrólise de epóxido com ácido clorídrico. (R= glicerol ou cadeia alquílica).  | 14 |
| Figura 5 -  | Mecanismo da abertura do anel de um epóxido catalisado por ácido.  | 15 |
| Figura 6 -  | Mecanismo da reação de epoxidação seguida de hidrólise catalisada por ácido.   | 15 |
| Figura 7 -  | Reação de saponificação com base forte.  | 16 |
| Figura 8 -  | Representação esquemática de um sistema Soxhlet para extração de óleo de pupa de bicho da seda.                                    | 20 |
| Figura 9 -  | Sistema de epoxidação de óleo de bicho da seda.  | 21 |
| Figura 10 - | Montagem da reação de saponificação parcial para elaboração de graxas a partir de óleo de mamona, polioli de bicho da seda e base. | 22 |
| Figura 11 - | Reômetro modular compacto Anton Paar GmbH modelo MCR 72 com discos utilizados nos ensaios de viscosidade e cisalhamento.           | 23 |
| Figura 12 - | Epóxido de óleo e pupa de bicho da seda.   | 24 |
| Figura 13 - | Espectro de RMN $H^1$ de epóxido de pupa de bicho da seda em $CDCl_3$ e $CCl_4$ .  | 25 |
| Figura 14 - | Espectro de RMN $C^{13}$ de epóxido de pupa de bicho da seda em $CDCl_3$ .   | 25 |
| Figura 15 - | Polioli preparado por hidrólise do epóxido de óleo de bicho da seda.   | 26 |
| Figura 16 - | Espectro de infravermelho de amostra de epóxido e polioli de bicho da seda.  | 27 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 17 - | Espectro de RMN de $H^1$ para polioliol de bicho da seda em $CCl_3$ e $CCl_4$ .  | 27 |
| Figura 18 - | Espectro de RMN de $C^{13}$ para polioliol de bicho da seda em $CDCl_3$ e $CCl_4$ .  | 28 |
| Figura 19 - | Amostras de graxa de polioliol de pupa de bicho da seda. A) Amostra preparada com hidróxido de sódio; B) Amostra preparada com hidróxido de lítio; C) Amostra preparada com hidróxido de cálcio. | 29 |
| Figura 20 - | Viscosidade dinâmica para amostra de polioliol de bicho da seda a $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo como curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho.                             | 30 |
| Figura 21 - | Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda $NaOH$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho.                           | 31 |
| Figura 22 - | Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda $LiOH$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho.                           | 31 |
| Figura 23 - | Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda $Ca(OH)_2$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho.                       | 32 |
| Figura 24 - | Ciclo da economia circular na produção de graxa verde.   | 33 |
| Figura 25 - | Fluxograma da reação de 100% de economia atômica na produção de graxa verde.   | 34 |



## LISTAS DE TABELAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Tabela 1 - | Valores de viscosidade dinâmica para as graxas preparadas. | 32 |
|------------|--|----|

## SUMÁRIO

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 07 |
| 2   | <b>OBJETIVOS</b> .....   | 08 |
| 2.1 | GERAIS.....  | 08 |
| 2.2 | ESPECÍFICOS.....   | 08 |
| 3   | <b>REVISÃO TEÓRICA</b> .....                                   | 08 |
| 3.1 | RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....                                  | 08 |
| 3.2 | ECONOMIA CIRCULAR.....   | 09 |
| 3.3 | QUÍMICA VERDE.....   | 11 |
| 3.4 | GRAXA CONVENCIONAL.....  | 12 |
| 3.5 | GRAXA DE ORIGEM VERDE.....                                     | 16 |
| 4   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                               | 19 |
| 4.1 | MATERIAIS.....   | 19 |
| 4.2 | EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE BICHO DA SEDA.....                       | 19 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR<br>(RMN)..... | 21 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO (IV).....                     | 21 |
| 4.5 | HIDRÓLISE DO EPÓXIDO.....                                      | 21 |
| 4.6 | PREPARO DAS GRAXAS POR SAPONIFICAÇÃO PARCIAL.....              | 22 |
| 4.7 | ESTUDOS DE REOLOGIA.....                                       | 23 |
| 5   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                            | 23 |
| 5.1 | EPÓXIDO DE ÓLEO DE BICHO DA SEDA.....                          | 23 |
| 5.2 | POLIOL DE ÓLEO DE BICHO DA SEDA.....                           | 26 |
| 5.3 | GRAXAS DE ÓLEO DE BICHO DA SEDA.....                           | 28 |
| 5.4 | ECONOMIA CIRCULAR E GRAXA VERDE.....                           | 32 |
| 6.  | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                              | 34 |
| 6.1 | CONCLUSÃO.....   | 34 |
| 6.2 | PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....                       | 35 |
|     | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                       | 36 |

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos houve um aumento significativo da poluição, aquecimento global e produção de biomassa, áreas nas quais o reaproveitamento sustentável não era uma prioridade. No entanto, a necessidade de encontrar soluções para alcançar as propostas de sustentabilidade implementados pela Organização das Nações Unidas (ONU) por meio dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, tornou-se um fator essencial para o futuro do planeta. (TAVARES; BORSCHIVER, 2021)

O desenvolvimento sustentável está intimamente ligado com o reaproveitamento de resíduos com o objetivo de gerar novos materiais. Esse processo está diretamente ligado ao conceito de biorrefinaria, uma abordagem sustentável da biomassa que será destinada a produzir produtos comercializáveis e energia, conforme definido pela Agência Internacional de Energia. Além disso, está associado aos conceitos de química verde e de economia circular. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

A economia circular desempenha um papel crucial no reaproveitamento sustentável, pois visa transformar resíduos com o mínimo ou nenhum uso de compostos tóxicos, mantendo o ciclo de vida útil dos materiais. Isso envolve reuso, redução e reciclagem de rejeitos, garantindo que possam ser reintroduzidos no sistema sem prejudicar o crescimento econômico ou causar danos ambientais. (TAVARES; BORSCHIVER, 2021)

A química verde, por sua vez, é um conceito voltado para a redução ou eliminação do uso e da produção de substâncias tóxicas, seguindo doze princípios norteadores para redução de problemas ambientais e preservação da saúde humana. (GOMES *et al.*, 2018)

Neste contexto, a indústria química tem avançado para produção de novos materiais a partir de fontes biológicas, substituindo matérias primas provenientes do petróleo para mitigar os impactos climáticos. Por exemplo, a formulação de lubrificantes de base biológica é capaz de substituir óleos minerais e sintéticos, cujo descarte causa grandes danos ambientais (poluição de solos, água e ar). (CORTÉS-TRIVIÑO; VALENCIA; FRANCO, 2021; ALMEIDA; MARTINS; LIMA; ALVE; ARCE, 2023)

Um tipo de resíduo proveniente de fonte biológicas e agroindustrial são as pupas de bicho da seda, biomassa resultante na produção de seda. Nesta indústria, para cada quilo de seda pura produzido, são necessários entre 6 e 8 quilos de casulos, dos quais aproximadamente 6 quilos (de casulos) são descartados. Essa biomassa possui

um alto teor de óleo, que pode ser extraído para a produção de materiais lubrificantes, como a graxa. Além disso, atende aos critérios da economia circular, uma vez que o resíduo resultante da extração pode ser utilizado na alimentação animal ou como substrato na produção de biocarvão. (DUTRA; SUAREZ GHESTI, 2022)

Os resíduos provenientes da sericultura, agroindústria de produção de seda, incluem desde plantas empregadas nas alimentações dos animais até as pupas do inseto, que podem ser relacionados à produção de outros setores agrícolas, promovendo assim a economia circular ou sendo empregadas na produção de novos produtos, como na biorrefinaria. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Este trabalho busca explorar novas abordagens para o aproveitamento de resíduos, visando a produção de um material lubrificante (a graxa) a partir do óleo extraído das pupas de bicho da seda. O objetivo é demonstrar como os princípios da economia circular estão intrinsecamente relacionados a esse processo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho tem o objetivo de estudar as rotas de reaproveitamento de resíduos agroindustriais (bicho da seda) a fim de agregar valor a esse material através da produção de um biolubrificante.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Epoxidação do óleo de bicho da seda extraído de pupas de bicho da seda;
- Aplicação dos polióis obtidos na produção de graxas lubrificantes com as bases: NaOH, LiOH e Ca(OH)<sub>2</sub>;
- Análises do produto obtido por meio de estudos de reologia, a fim de determinar a viscosidade dinâmica.

## **3 REVISÃO TEÓRICA**

### **3.1 Resíduos Agroindustriais**

Os resíduos agroindustriais, gerados durante os processos industriais, frequentemente são descartados sem tratamento adequado, resultando em impactos ambientais significativos. Portanto, é crucial estabelecer métodos de descarte e propor

alternativas de reutilização que possam trazer benefícios econômicos aos produtores de resíduos. (COSTA, 2020; DUTRA; SUAREZ,; GHESTI, 2022)

A agroindústria é uma das principais fontes de resíduos, com aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas produzidas anualmente, segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). É fundamental buscar formas de reaproveitamento que agreguem maior valor a esses rejeitos como: a produção de biocombustíveis, matérias-primas para panificação, cosméticos, entre outros. (DUTRA, SUAREZ; GHESTI, 2022; ELLEN *et al.*, 2020; COSTA FILHO *et al.*, 2017)

Os produtos de maior valor agregado são provenientes da biorrefinaria, processo pelo qual a biomassa é utilizada como insumo para a produção de biocombustíveis e energia, por exemplo, através de diferentes rotas tecnológicas. A implementação da biorrefinaria em indústrias de biocombustíveis traz diversas vantagens, como a diversificação de produtos, a redução de custos (com o reuso de resíduos) e o aumento do lucro, pois permite a criação de novos produtos a partir dos resíduos anteriormente descartados, gerando subprodutos sustentáveis (NALI; HORA, 2016; ALVIM *et al.*, 2014)

A sericultura é uma indústria de produção de seda que gera uma quantidade significativa de resíduos, como casulos, fibras do processo de preparação e, principalmente, pupas. Cerca de 3.600 toneladas de pupas residuais são geradas na produção de 600 toneladas de seda. Essas pupas, ricas em proteínas e gorduras, podem ser transformadas em produtos de maior valor agregado e aplicadas em diversos setores produtivos. (BUHROO *et al.*, 2018; DUTRA; SUAREZ,; GHESTI, 2022)

As pupas residuais são atualmente utilizadas em rações de animais, na culinária e como suplemento alimentar. Além disso, o óleo após extraído pode ser utilizadas na elaboração de novos produtos, como as graxas e cosméticos, devido ao alto teor lipídico presente (aproximadamente 26% de óleo após a remoção da seda). (AZEVEDO, 2017; DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

### **3.2 Economia circular**

A economia circular é um conceito recente que visa promover a reutilização, recuperação e reciclagem de materiais, garantindo que sejam reintegrados na produção sem perda de qualidade, enquanto impulsiona o desenvolvimento sustentável. (AZEVEDO, 2015; LEITÃO, 2015)

Esse modelo de sustentabilidade busca, principalmente, manter o ciclo de vida útil

dos materiais, reduzindo ou eliminando os compostos tóxicos e introduzindo novas abordagens aos produtos e modelos de negócios, de forma que, ao final da cadeia de produção, possam ser recirculados. A Figura 1 exemplifica um ciclo da economia circular, no qual uma biomassa residual passa por um processo de biorrefinaria, resultando em um produto de maior valor agregado que beneficia o setor produtivo. (TAVARES; BORSCHIVER, 2021)



**Figura 1.** Ciclo da economia circular na agroindústria. (Elaboração Própria)

Diversas formas de biomassa podem ser aproveitadas na produção de combustíveis e produtos químicos de base biológica, reduzindo a dependência dos derivados do petróleo e promovendo uma biorrefinaria mais sustentável em linha com os objetivos da bioeconomia circular. Um exemplo prático é a produção de biolubrificantes por meio de esterificação sem solventes, utilizando o óleo extraído das sementes de *Moringa oleifera* Lam. Pesquisas demonstraram que as características físico-químicas desses biolubrificantes estavam em conformidade com os lubrificantes de base mineral comercialmente disponíveis, destacando uma produção sustentável com impactos ambientais reduzidos e benefícios econômicos significativos. (Kumar & Verma, 2021; Barbosa et al., 2021)

Em outro estudo, Afifah e colaboradores investigaram a eficácia da reação de epoxidação enzimática utilizando óleo de estearina de palma na produção de lubrificantes ecológicos. Os resultados indicaram que o óleo epoxidado pode substituir o óleo

mineral utilizado como base na fabricação de lubrificantes, destacando uma alternativa viável e ecologicamente consciente para a indústria. (Afifah et al., 2021)

### 3.3 Química Verde

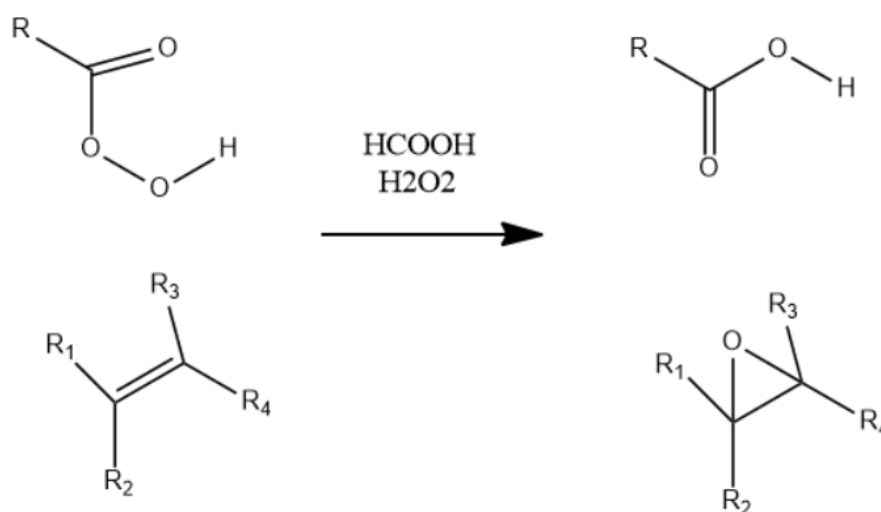
Os processos químicos frequentemente resultam na geração de resíduos e na emissão de substâncias tóxicas, demandando encaminhamento adequado para tratamento, reciclagem e reutilização em estações apropriadas. Nesse contexto, a química verde tem como uma de suas abordagens promover o descarte responsável de resíduos, visando preservar os seres vivos e o meio ambiente. (Silva, Lacerda, & Jones Junior, 2005)

O principal objetivo da química verde é desenvolver produtos e aplicar processos químicos que reduzam ou eliminem o uso de temperaturas, pressões, substâncias, entre outros, nocivas para seres vivos e o meio ambiente. Para isso, sugere-se a substituição por produtos menos agressivos, mais sustentáveis e passíveis de reciclagem (Gomes et al., 2018).

A avaliação do meio reacional é crucial, especialmente ao lidar com solventes orgânicos, exigindo precauções no manuseio e descarte. Nesse sentido, a química verde busca estratégias para minimizar esses problemas, como a adoção de novos solventes, como a água (Silva, Lacerda, & Jones Junior, 2005).

Além disso, a escolha do tipo de reação desempenha um papel importante na redução dos impactos ambientais, visto que reações que aproveitam toda a massa dos reagentes nos produtos resultam em benefícios econômicos significativos para o setor industrial. Isso ocorre devido à utilização integral da matéria-prima, minimizando a geração de resíduos (Silva, Lacerda, & Jones Junior, 2005).

A reação de epoxidação, usada na produção de graxa, exemplifica uma reação com 100% de economia atômica, onde toda a massa dos reagentes é incorporada ao produto. Nesse processo (Figura 2), a abertura do anel epóxido não gera subprodutos, agregando valor ao setor produtivo (Silva, Lacerda, & Jones Junior, 2005).



**Figura 2.** Reação de epoxidação de materiais graxos com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. (R= glicerol ou cadeia alquílica). (Elaboração Própria)

### 3.4 Graxa convencional

As graxas, lubrificantes com propriedades semelhantes a um gel, são compostas por um óleo (mineral, vegetal ou sintético), agentes espessantes (produzidos por meio de reações de saponificação) e aditivos para melhorar suas propriedades físicas. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022; GARCÍA-ZAPATEIRO; VALENCIA; FRANCO, 2014; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021)

Geralmente, as graxas lubrificantes são derivadas do petróleo e misturadas com sabões metálicos. Elas são amplamente utilizadas para reduzir o atrito e o desgaste em componentes dinâmicos. No entanto, a maioria desses lubrificantes é baseada em óleo mineral, que não é biodegradável, levantando preocupações quanto ao seu descarte e reaproveitamento (Diphare et al., 2013).

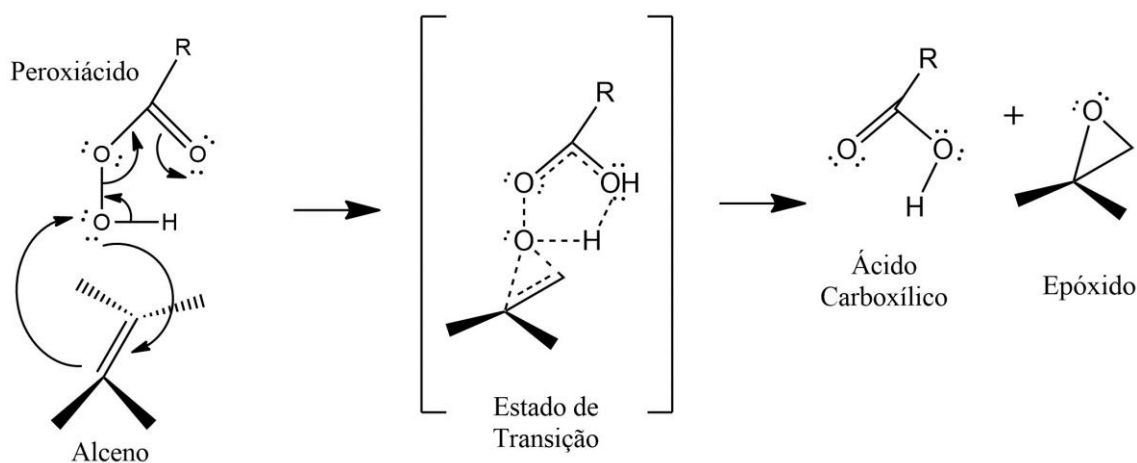
As primeiras graxas foram desenvolvidas por volta de 1859, utilizando óleo mineral proveniente do petróleo. Ao longo do tempo, houve evolução na produção desses lubrificantes, utilizando bases de lítio, cálcio e bário, sendo classificados de acordo com o tipo de espessante, responsável por determinar a faixa de temperatura de operação e a consistência da graxa (Lugt, 2016).

A lubricidade das graxas deriva da interação física entre o óleo e o espessante, com o óleo sendo liberado da estrutura do espessante sob tensão mecânica, conferindo características de viscoelasticidade e tixotropia (onde a viscosidade diminui gradualmente sob uma tensão de cisalhamento constante) (Saxena, Kumar, & Tandon, 2021).



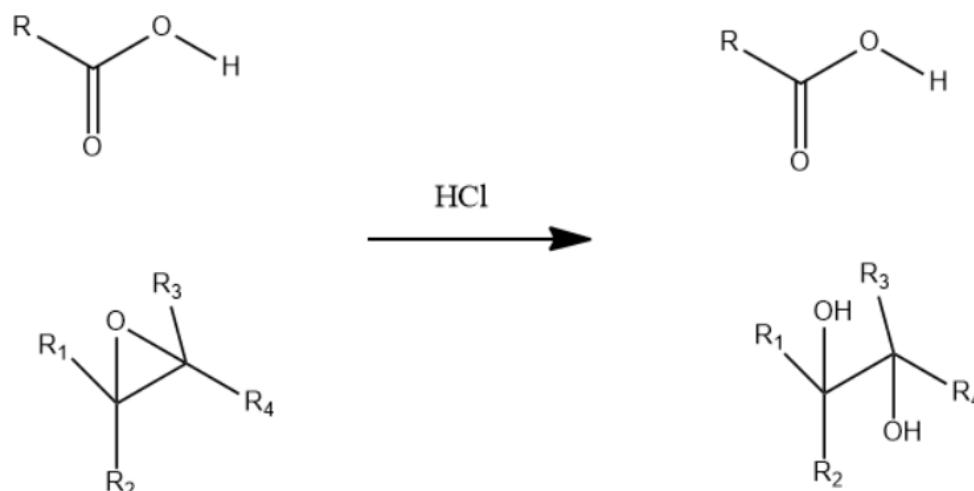
As graxas são produzidas através de reações de epoxidação (reação capaz de modificar óleos), onde as duplas ligações do óleo reagem com o perácido e formam o anel oxirânico (conforme demonstrado na Figura 2). Esse anel tem alta reatividade e pode ser usado para produção de polióis, álcoois graxos, entre outros. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022; JR., 2015)

Na reação de epoxidação, o perácido é formado *in situ* pela mistura do ácido fórmico com o peróxido de hidrogênio. Essa molécula reage com o alceno (material graxo) através da transferência de um átomo de oxigênio a qual é adicionada ao alceno. Assim, ocorre a formação do epóxido e do ácido carboxílico que estão exemplificados na Figura 3. (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, [s. d.] )



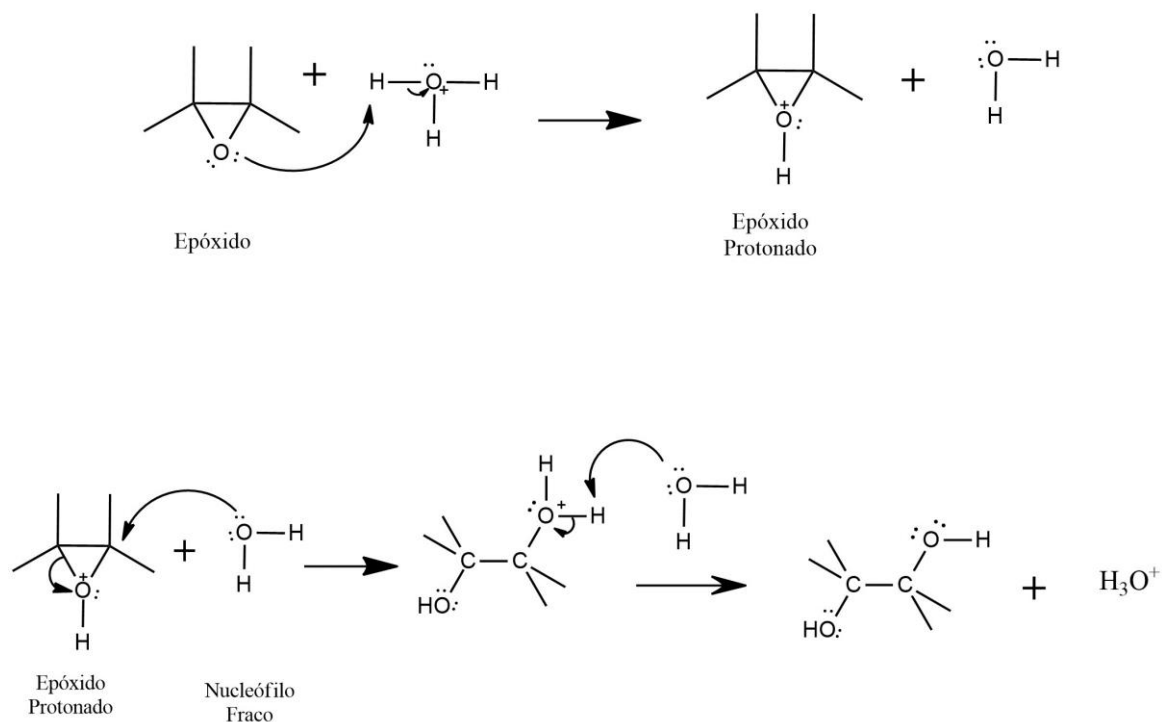
**Figura 3.** Mecanismo da reação de epoxidação. (Elaboração Própria)

O epóxido formado é utilizado para produção de polióis a partir de hidrólise ácida, como na Figura 4. Esse material é muito utilizado na produção de matérias lubrificantes, surfactantes, entre outros. Quando aplicados a produção de graxas, possuem a forma esterificada que aumenta o nível de viscosidade do material. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



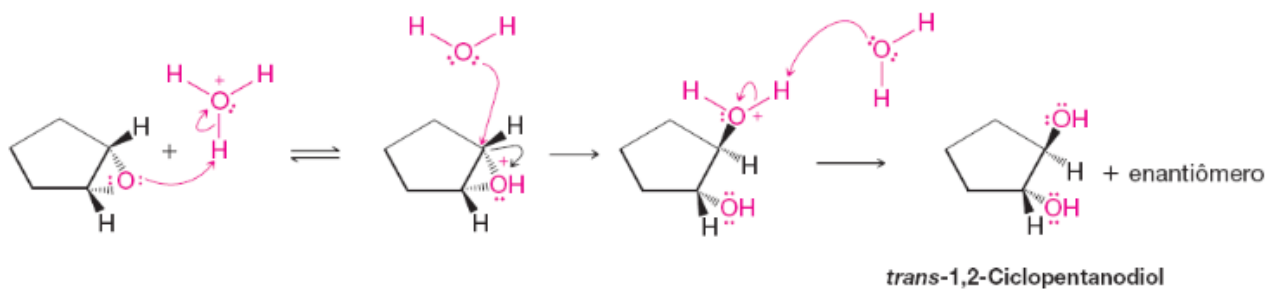
**Figura 4.** Reação de hidrólise de epóxido com ácido clorídrico. (R=glicerol ou cadeia alquílica). (Elaboração Própria)

Em hidrólises de epóxidos catalisados por ácidos, o anel do epóxido é aberto mais facilmente fazendo com que o grupo de saída (grupo que sai de um composto orgânico durante uma reação) seja melhor (por exemplo o álcool) no carbono que sofre o ataque nucleofílico, como demonstrado na Figura 5. Esse tipo de catalise é mais usado por não precisar de um nucleófilo forte, podendo usar água ou álcool. No caso de uma catálise básica, o nucleófilo precisa ser uma base forte (como: íon alcóxido ou íon hidróxido) e a reação só se processa com epóxidos, por ser um éster muito reativo devido a tensão do anel. (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, [s. d.] )



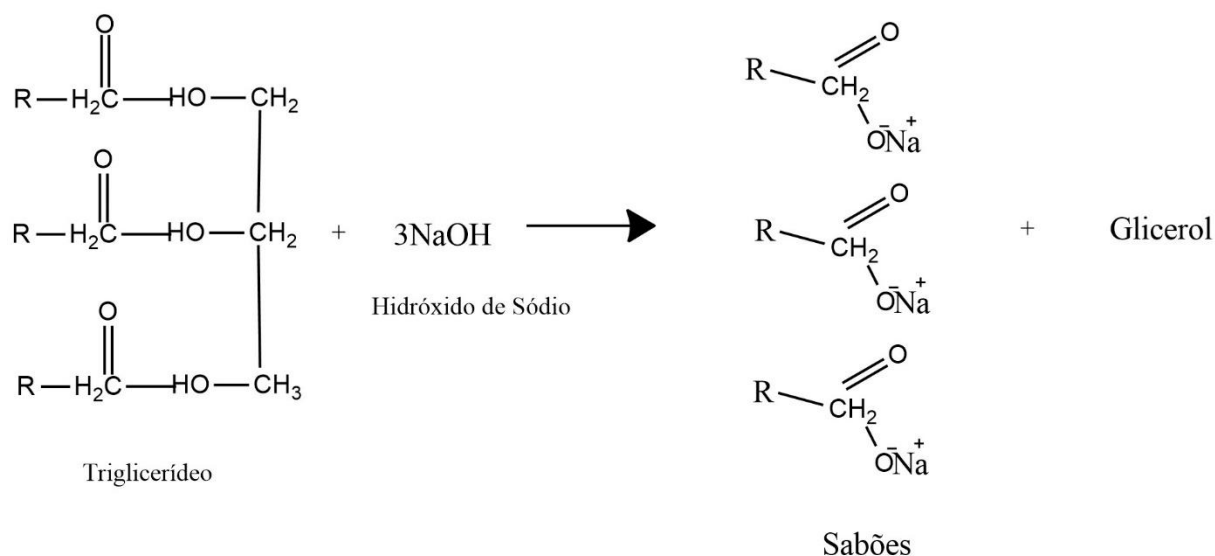
**Figura 5.** Mecanismo da abertura do anel de um epóxido catalisado por ácido. (Elaboração Própria)

Dessa forma, a epoxidação seguida de uma hidrólise catalisada por ácido, pode ser demonstrada conforme o mecanismo da Figura 6, onde a água (nucleófilo) ataca o epóxido protonado (pelo lado oposto ao grupo epóxido) e o carbono que sofreu o ataque sofre uma inversão de configuração. (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, [s. d.] )



**Figura 6.** Mecanismo da reação de epoxidação seguida de hidrólise catalisada por ácido. (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, [s. d.] )

Por fim, ao poliál formado é adicionado a uma base (como: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de Lítio (LiOH) e hidróxido de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para que ocorra a reação de saponificação (Figura 7). Em seguida, óleos e aditivos são adicionados e, então, a graxa é formada. (DUTRA SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 7.** Reação de saponificação com base forte. (Elaboração Própria)

### 3.5 Graxa de origem verde

Os primeiros lubrificantes utilizados eram de origem vegetal, como o óleo extraído da mamona (óleo de rícino, um tipo de óleo vegetal) que é reconhecido desde a era colonial devido a sua aplicação para lubrificar os engenhos de cana de açúcar. Após ser epoxidado, este óleo pode ser usado em uma variedade de aplicações, incluindo cosméticos, estabilizantes de PVC e medicamentos. Entretanto, no século XIX, os lubrificantes naturais à base de triglicerídeos foram substituídos por derivados do petróleo, devido à redução de custos e à maior estabilidade térmica. (Nunes, Martinelli, & Pedroso, 2008; Duarte, 2018)

Entre as décadas de 70 e 80 foi produzido o primeiro lubrificante caracterizado como biolubrificante, porém não atendia a todos os requisitos impostos atualmente, como: baixa toxicidade, economia de energia e biodegradabilidade. Por outro lado, as graxas biodegradáveis são compostas por óleos naturais ou vegetais e aditivos biodegradáveis. (LUGT, 2016)

Atualmente a maioria dos óleos lubrificantes são de origem mineral, porém os padrões de qualidade (grau de viscosidade, resistência à oxidação e ponto de fluidez) estão mais rigorosos, o que muitas vezes requer a adição de tecnologias para garantir a durabilidade e reduzir o impacto ambiental. (DUARTE, 2018)

Os óleos vegetais (triglicerídeos compostos por três ácidos graxos unidos com glicerol) são promissores em fontes renováveis de baixo custo. Esse material pode ser epoxidado (a partir de ácido fórmico, ácido paracético, entre outros) na presença de peróxido de hidrogênio. O processo de epoxidação se dá por reações exotérmicas

em diversas fases líquidas onde há transferência de massas com o objetivo de obter um óleo epoxidado (poliol) o qual será utilizado na obtenção da graxa. (DANOV *et al.*, 2017; JR., 2015)

O uso de óleo vegetal, na produção de lubrificantes, se mostra útil já que possui boa lubrificação, alto índice de viscosidade e alto ponto de fusão, assim como no uso de petróleo como base. Além disso, possuem maior biodegradabilidade, são mais voláteis e causam menos emissões (devido ao alto ponto de fusão). Porém, a comercialização ainda é escassa devido à baixa estabilidade a oxidação e baixas propriedades em temperaturas menores. (CECILIA *et al.*, 2020; PÉRES *et al.*, 2023)

A produção de novos tipos de graxas tem levado em consideração não apenas as questões ambientais, mas também tem o objetivo de resolver problemas das graxas convencionais, sendo eles: separação, permeação e fluência do óleo e a degradação mecânica. A fim de superar esses problemas, géis foram produzidos e quando sob efeito de cisalhamento conseguem fluir evitando a perda por evaporação. (SHETTY; MU; SHI, 2020)

Pramond Shetty e colaboradores, abordaram que os géis derivados de ureia, aminoácidos e amidas foram estudados para produção de graxa totalmente verde. Os resultados mostraram que a fricção e o desgaste desses géis são pequenos, levando a uma maior viscosidade e podendo ser utilizados como um bom lubrificante. Além disso, o uso dos géis aniônicos adsorve facilmente à superfície do metal (local que se encontra o lubrificante) tornando-o altamente viscoso e estável, com pouco atrito e pouco desgaste quando comparados aos géis não aniônicos. Dessa forma, o uso de géis supramoleculares pode ser empregado como substituto de graxas de base mineral e aplicado em indústrias alimentícias e farmacêuticas. (SHETTY; MU; SHI, 2020)

Os biolubrificantes possuem algumas propriedades físico-químicas que devem ser respeitadas, como: estabilidade termo-oxidativa, pode ser obtida com modificações químicas do óleo vegetal; estabilidade hidrolítica, pode ser melhorada com uso de álcoois de cadeias pequenas; viscosidade, aumenta com o tamanho da cadeia do ácido carboxílico; ponto de fluidez, presença de álcoois ternários diminui esse ponto; biodegradabilidade, pode ser decomposto por enzimas em fontes renováveis; eco toxicidade, necessário controlar os compostos que podem ser tóxicos ao meio ambiente. (CECILIA *et al.*, 2020)

O óleo de arroz pode ser utilizado na produção de graxas lubrificantes que podem ser utilizadas nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, já que possuem o grau

alimentício exigido e serem ambientalmente corretas. Esse óleo foi testado como um substituinte do petróleo, para produção do lubrificante, e apresentou pontos positivos devido a boa estabilidade reológica em diferentes temperaturas e boa estabilidade mecânica, podendo ser usado como biolubrificante. (FEDERAL *et al.*, 2013)

A árvore Karanja é uma espécie muito encontrada na Índia e possui um óleo que pode ser usado para obter produto de valor agregado, como a graxa. Além disso, pode ser, também, um substituto do petróleo e minimizar os problemas ambientais de esgotamento desse recurso. (PANCHAL *et al.*, 2015)

Uma outra forma de produção de graxa ecológica é a partir do óleo de soja como sendo o óleo base. Esse tipo de matéria prima, mostrou características de tixotropia e reologia equivalentes à graxa comercial. (SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021)

O uso de óleo de soja residual (proveniente de cozinhas, residências, comércios e inútrias) para produção de biolubrificantes, a partir de reação de epoxidação metílica e etílica, também é uma forma eficiente de alcançar o produto desejado. Esse tipo de matéria prima possui características físico-químicas compatíveis, tornando esse produto utilizável em equipamentos. (MACEDO *et al.*, 2021)

O óleo proveniente da polpa de macaúba é uma outra matéria prima vegetal favorável para produção de lubrificantes sustentáveis, pois fornece alto teor de lubrificação, índice de viscosidade alto e baixas temperaturas de fluidez e cristalização. Apesar de durante a reação gerar alto teor de carbono residual, é considerado um biolubrificante que pode substituir os lubrificantes sintéticos e os de base mineral. (STARLING, 2016)

Em outro artigo, Eduardo Ulisses Péres e auxiliares relataram que a produção de biolubrificante com óleo de rícino pode ser feita através da saponificação com hidróxido de sódio ou potássio para formação do ácido ricinoleico. E, em seguida, uma reação de esterificação é feita e o produto pode ser usado para produção de um éster poliol. (PÉRES *et al.*, 2023)

O uso do óleo de mamona (óleo de rícino) na síntese do biolubrificante, trouxe boas propriedades físico-químicas, alta lubricidade, alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez. Assim, esse lubrificante pode ser usado em casos que necessitem de alto índice de viscosidade em baixas temperaturas e pode ser usado como substituto de lubrificantes sintéticos. (PÉRES *et al.*, 2023)

As pupas de bicho da seda, são resíduos provenientes da indústria de produção de seda. Esses resíduos são reutilizados em rações animais, porém como possuem

alto teor de lipídeos (cerca de 26% após a extração da seda) causam problemas gastrointestinais nesses seres. Dessa forma, essa biomassa pode ser utilizada na produção de cosméticos, na produção de graxas lubrificantes (em combinação com óleo de rícino) e, assim, obter um produto de maior valor agregado que engloba o conceito de economia circular e química verde. (DUTRA SUAREZ; GHESTI, 2022)

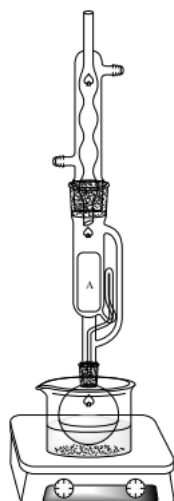
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

- Óleo de pupa de bicho da seda – vendedor de São Paulo (SP);
- Ácido Fórmico (85%) - Merck;
- Peróxido de Hidrogênio (50%) - Synth;
- Ácido Clorídrico (37%) - Vetec;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) – Synth;
- Hidróxido de Lítio (LiOH) – Synth;
- Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) - Synth;
- Óleo de Rícino – Quimisul.

### 4.2 Epoxidação do óleo de bicho da seda

O óleo de bicho da seda foi extraído pelo laboratório de materiais e combustíveis (LMC) da universidade de Brasília (UnB) com solvente apolar orgânico (hexano previamente destilado) por um sistema *Soxhlet* acoplado a um balão de 5 L, conforme a Figura 8). Esse processo durou uma semana e rendeu em torno de 180 g. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 8.** Representação esquemática de um sistema Soxhlet para extração de óleo de pupa de bicho da seda. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Com óleo já extraído, foi realizado a epoxidação do mesmo através de um balão de cinco bocas acoplado a um condensador, funil de adição, dedo frio e agitador mecânico, conforme demonstrado na Figura 9. Foram utilizadas proporções mássicas de 1:1,35:0,79 (Óleo de pupa de bicho da seda: Ácido fórmico 85%: Peróxido de hidrogênio 50 vol). (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Foram, então, aquecidos 180 g de óleo de pupa de bicho da seda a 60 °C e gotejado, ao óleo, uma mistura de 199,18 mL de ácido fórmico com 118,5 mL de peróxido de hidrogênio. Após toda a mistura ter sido adicionada a temperatura foi elevada a 80 °C e o sistema deixado em refluxo por 5 horas. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Após o tempo de reação, o material obtido foi lavado 8 vezes com 250 mL de água destilada morna sob pressão reduzida e, então, armazenado em geladeira sob atmosfera de nitrogênio para ser utilizado na etapa seguinte. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)





**Figura 9.** Sistema de epoxidação de óleo de bicho da seda. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

### 4.3 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A conversão do óleo de bicho da seda em epóxido foi avaliada utilizando um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker 600 MHz equipado com uma sonda Bruker 5 mm. broad band (BBFO), nos núcleos  $H^1$  e  $C^{13}$ . A análise se deu com o solvente clorofórmio deuterado ( $CCl_3D$ ), os sinais foram referenciados por TMS, o número de scans em  $H^1$  foi igual a 16 e o número de scans em  $C^{13}$  foi igual a 2000 com o tempo de relaxamento de 5 s. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

### 4.4 Caracterização por Infravermelho (IV)

A espectroscopia do infravermelho foi utilizada como outra técnica de análise de conversão do óleo em epóxido. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram coletados através do espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige contendo: célula de reflexão total atenuada (ATR) Miracle, janela espectral de  $650$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , número de scans igual a 32, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

### 4.5 Hidrólise do Epóxido

O material epoxidado, aproximadamente 200 g, foi misturado com 300 mL uma solução de HCl 3 M e submetido a uma agitação mecânica por 24h. Passados o tempo de reação, o material foi lavado com água destilada morna até que a solução de

descarte estivesse neutra. Em seguida, o polioli obtido foi levado ao dessecador contendo hidróxido de sódio, como agente dessecante, para secagem para então analisar a conversão do material através de IV e RMN de  $H^1$  e  $C^{13}$ . (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

#### 4.6 Preparo das Graxas por saponificação parcial

As amostras de graxas foram preparadas com 187 g de óleo de rícino aquecidos a 50 °C sob agitação mecânica. Em seguida, foram adicionados 62,5 g de polioli de pupa de bicho da seda onde a mistura permaneceu sob agitação até a homogeneização. Nessa mistura homogênea foi adicionado uma solução de 17 g de NaOH em 200 mL de água destilada e aquecido a 50 °C por 18 h. O esquema geral da reação está ilustrado na Figura 10 e o material que foi obtido foi levado ao dessecador (utilizando NaOH como agente dessecante) para remoção do excesso de água. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O preparo das amostras de graxas de lítio e de cálcio foram feitas de forma análoga ao de graxa de hidróxido de sódio. Para a graxa de lítio foi utilizado 12,6 g de LiOH em 200 mL de água e a mistura reagida por 24 h. Já na reação de produção de graxa de cálcio foi dissolvido 19,5 g de  $Ca(OH)_2$  em 520 mL de água destilada quente por 24 h a 100 °C. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

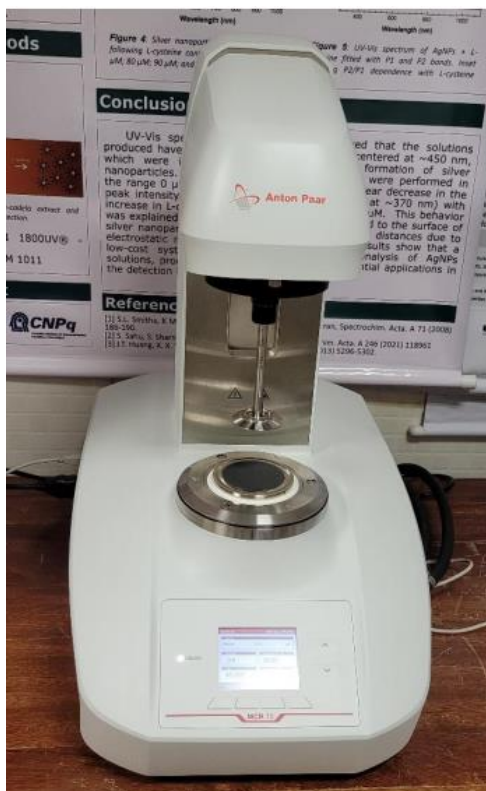


**Figura 10.** Montagem da reação de saponificação parcial para elaboração de graxas a partir de óleo de mamona, polioli de bicho da seda e base. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

## 4.7 Estudos de Reologia

As propriedades reológicas dos polióis de pupa de bicho da seda e das graxas derivadas foram determinadas através de ensaios de viscosidade em um Reômetro modular compacto Anton Paar GmbH modelo MCR 72 acoplado a um banho termostático (Figura 11). Além disso, foram utilizados discos de 40 mm (modelo PP40) para realizar as medidas. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

As medições foram feitas a temperatura de 30 °C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) sob taxa de cisalhamento de 0 a 700  $\text{s}^{-1}$  e de 700 a 0  $\text{s}^{-1}$ , tendo a coleta de 200 s. Com isso, foram obtidos dados de viscosidade dinâmica em função da taxa de cisalhamento fornecidos pelo *software* do equipamento. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 11.** Reômetro modular compacto Anton Paar GmbH modelo MCR 72 com discos utilizado nos ensaios de viscosidade e cisalhamento. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Epóxido de óleo de bicho da seda

O epóxido sintetizado na reação de óleo de bicho da seda com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico foi caracterizado após duas semanas, devido dificuldades

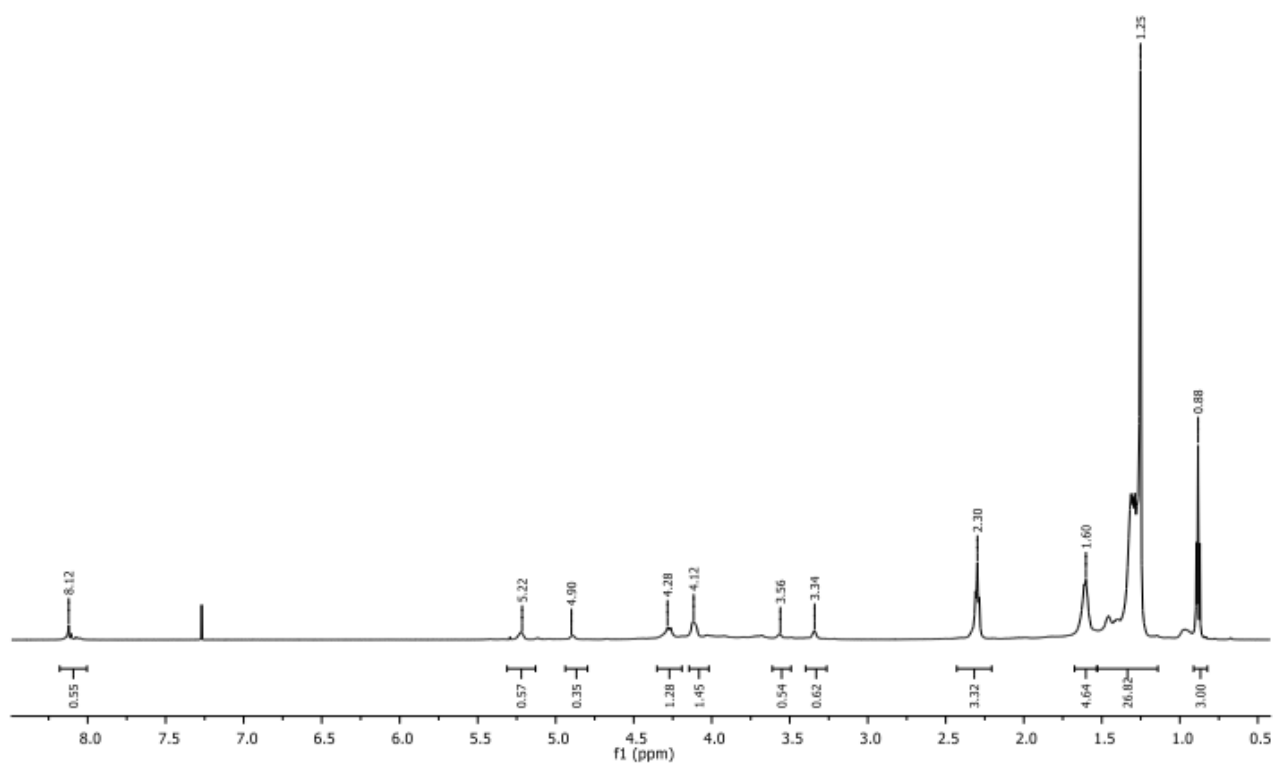
experimentais, tendo como resultado a hidrólise do material devido a traços de ácido fórmico presentes no meio (Figura 12). (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



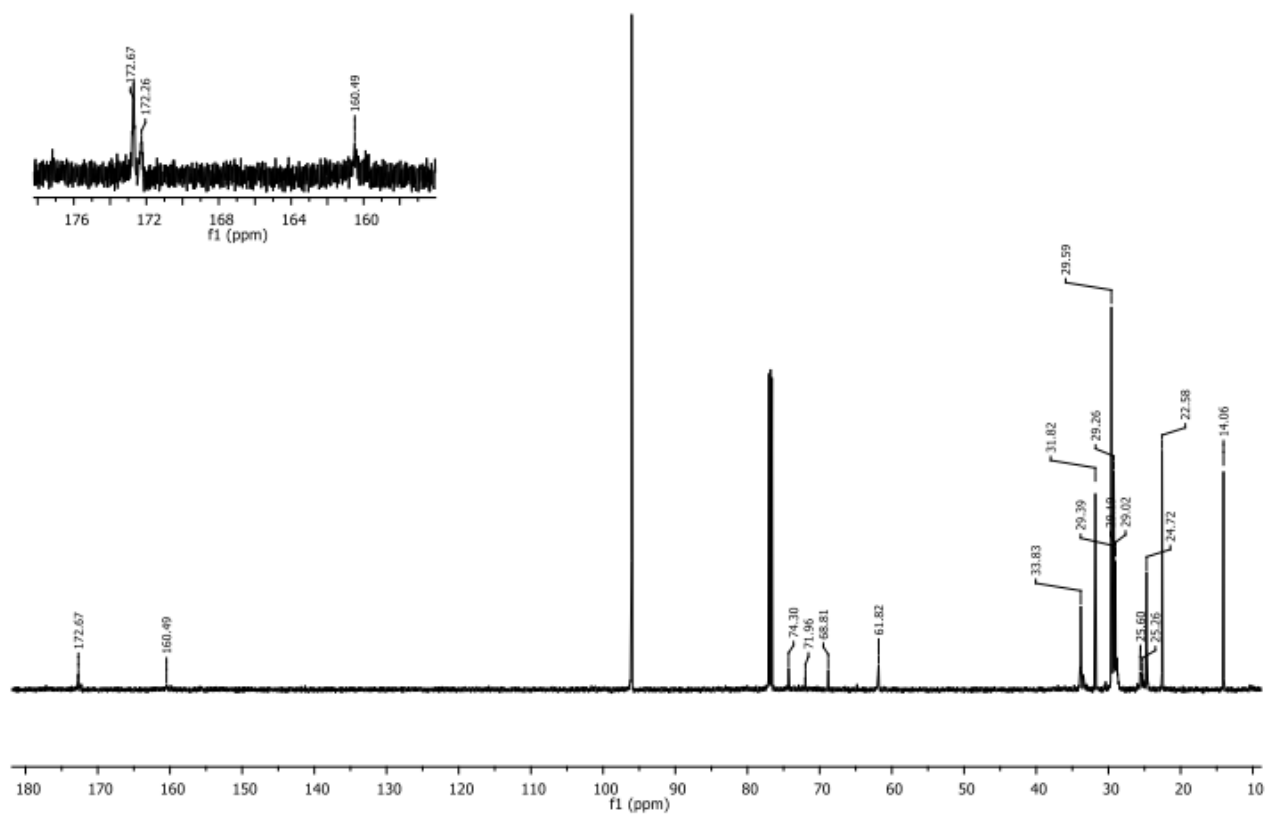
**Figura 12.** Epóxido de óleo e pupa de bicho da seda. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

A caracterização do material se deu por meio do espectro de RMN  $H^1$ , demonstrado na Figura 13, o qual não apresentou sinais atribuíveis aos hidrogênios ligados aos carbonos presentes nos anéis epóxidos (entre 2,7 e 3,2 ppm), mas exibiu um sinal em 8,12 ppm referindo-se ao hidrogênio interno do ácido fórmico. Além disso, foi observado que a maior parte das insaturações foram consumidas na reação de epoxidação devido à ausência de pico na região de 5,3 ppm. (XIA; BUDGE; LUMSDEN, 2015; DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O espectro de RMN de  $C^{13}$ , Figura 14, não apresentou sinais de carbono que possam ser associados aos carbonos do anel epóxido (entre 50 e 60 ppm) e nem picos de insaturações de carbonos entre 120 e 130 ppm, porém o sinal há um sinal em 160,49 ppm que se refere ao carbono da carbonila do ácido fórmico. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 13.** Espectro de RMN H<sup>1</sup> de epóxido de pupa de bicho da seda em CDCl<sub>3</sub> e CCl<sub>4</sub>. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 14.** Espectro de RMN C<sup>13</sup> de epóxido de pupa de bicho da seda em CDCl<sub>3</sub>. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Com base nos dados obtidos pelos espectros de RMN conclui-se que a lavagem do epóxido não foi efetiva devido a presença de traços de ácido fórmico causando a hidrólise do material epoxidado em polioli. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

## 5.2 Polioli de óleo de bicho da seda

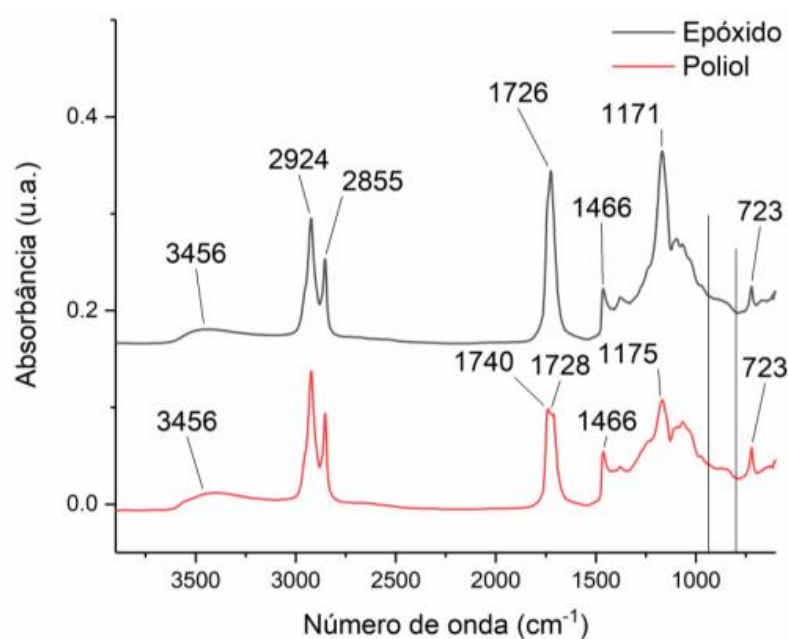
O polioli de bicho da seda foi preparado utilizando a mistura reacional, após a epoxidação, com três lavagens sucessivas e colocado sob agitação mecânica com solução HCl 3 M por 24 h. Ao final, o material apresentou aparência amarelada, Figura 15. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



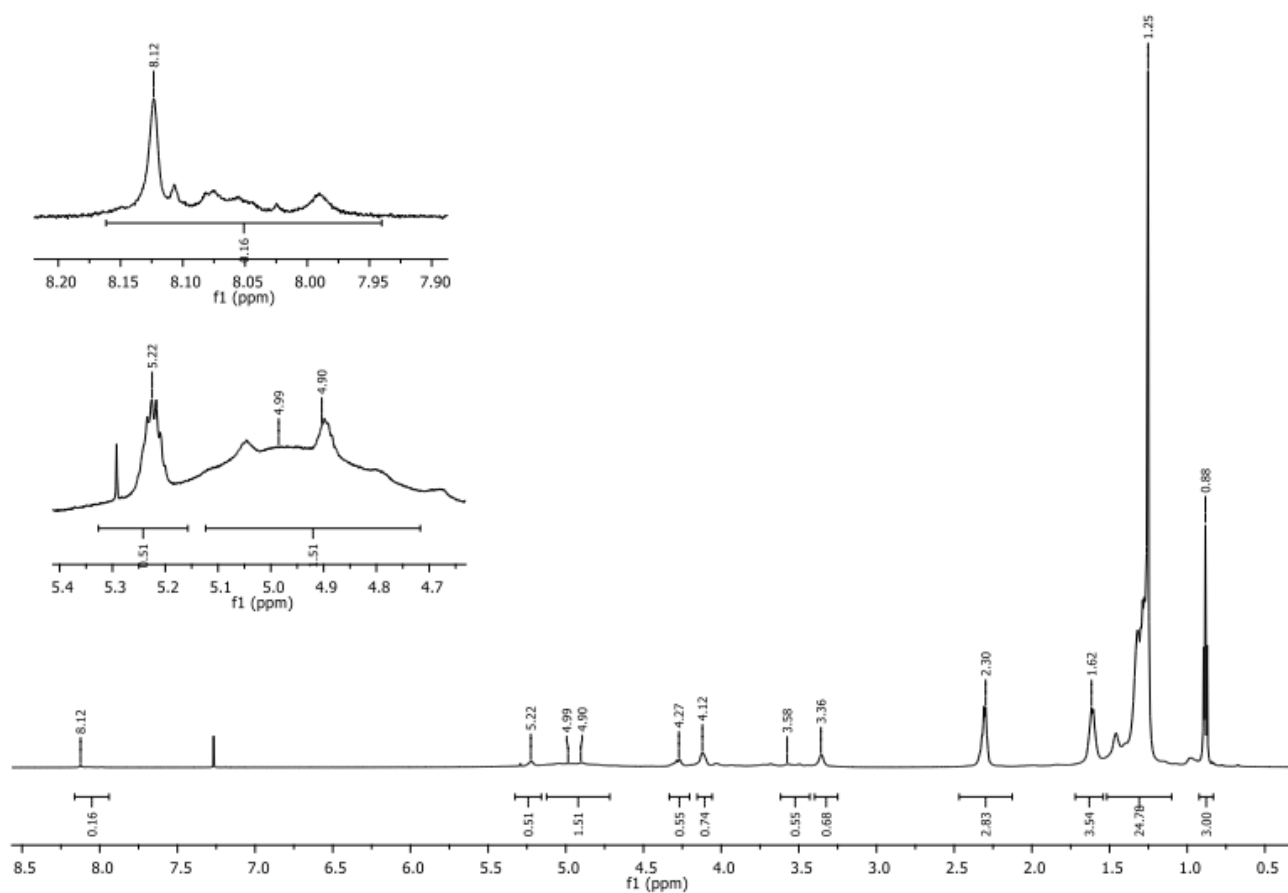
**Figura 15.** Polioli preparado por hidrólise do epóxido de óleo de bicho da seda. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O polioli preparado, através da hidrólise do epóxido de óleo de bicho da seda, foi analisado por espectroscopia de infravermelho (Figura 16) com uma comparação com o material epoxidado (já hidrolisado). Com isso, foi observado que em nenhum dos casos havia anéis oxirânicos, o qual seria demonstrado por dobramentos da ligação C-H dos carbonos presentes no anel, sendo apresentadas bandas de estiramento de O-H em  $3456\text{ cm}^{-1}$  em ambos os casos. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Na Figura 17, o espectro de RMN de  $\text{H}^1$  do polioli de pupa de bicho da seda apresentou um sinal em 8,2 ppm, demonstrando a presença de ácido fórmico em pouca quantidade, e não aparecem picos característicos dos hidrogênios do anel oxirânico (entre 2,7 e 3,2 ppm). Por fim, foi verificado que não há hidrogênios de insaturação, devido à falta de sinal em 5,3 ppm, mas a faixa de interesse encontra-se sobreposta com sinais de álcool graxo do polioli. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

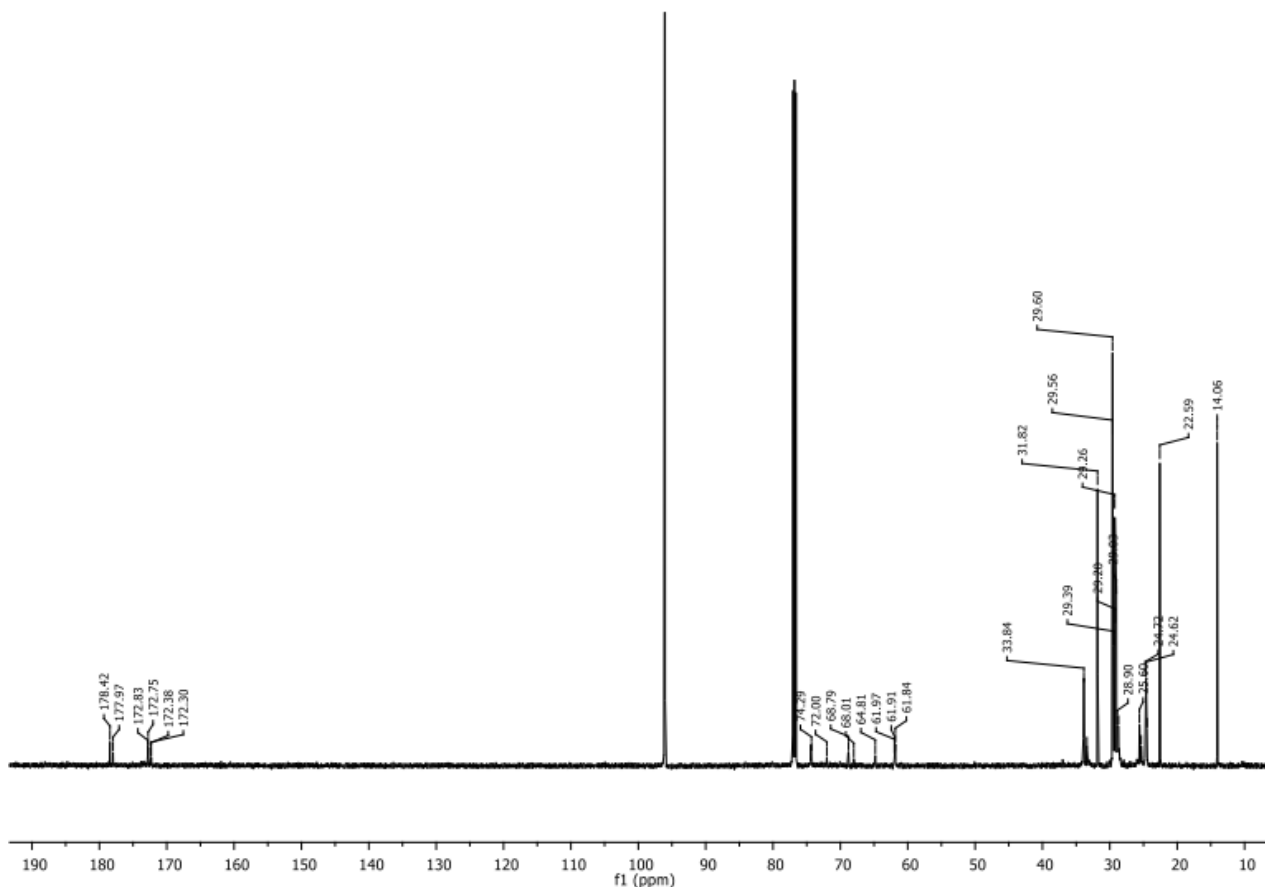


**Figura 16.** Espectros de infravermelho de amostra de epóxico e polioli de bicho da seda. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $H^1$  para polioli de bicho da seda em  $CCl_3$  e  $CCl_4$ . (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O espectro de RMN  $C^{13}$ , Figura 18, não apresentou sinal de carbono de ácido fórmico em 160 ppm devido à baixa quantidade do ácido e de scans. Também, não foram verificadas insaturações (devido à ausência de sinais entre 120 e 130 ppm) e nem carbono de anel oxirânico (pela falta de sinais entre 50 e 60 ppm). Já os picos entre 61 ppm e 75 ppm representam carbonos ligados as hidroxilas do polioli junto aos hidrogênios internos do glicerol. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



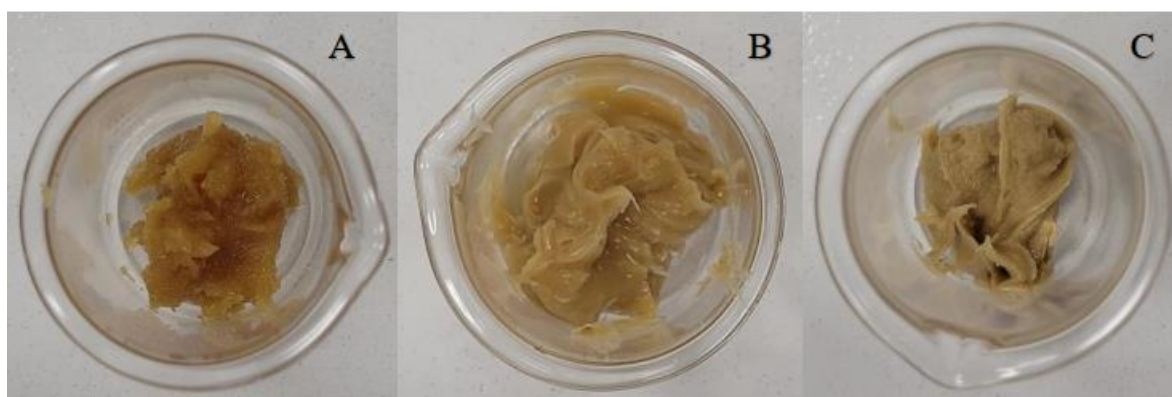
**Figura 18.** Espectro de RMN de  $C^{13}$  para polioli de bicho da seda em  $CDCl_3$  e  $CCl_4$ . (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

### 5.3 Graxas de óleo de bicho da seda

As graxas, em geral, são preparadas em etapas sendo a primeira com produção de um espessante (sabão) que precisa de 24 h de descanso para ser misturado com óleos e aditivos. Sendo assim, as graxas derivadas do polioli de bicho da seda foram preparadas com óleo de mamona (devido ao volume necessário de polioli para realizar as análises de interesse), através de uma saponificação parcial da mistura mamona/polioli em regime “one-pot”, pois as estruturas da mamona e do polioli são compostas por carbonilas saponificáveis. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



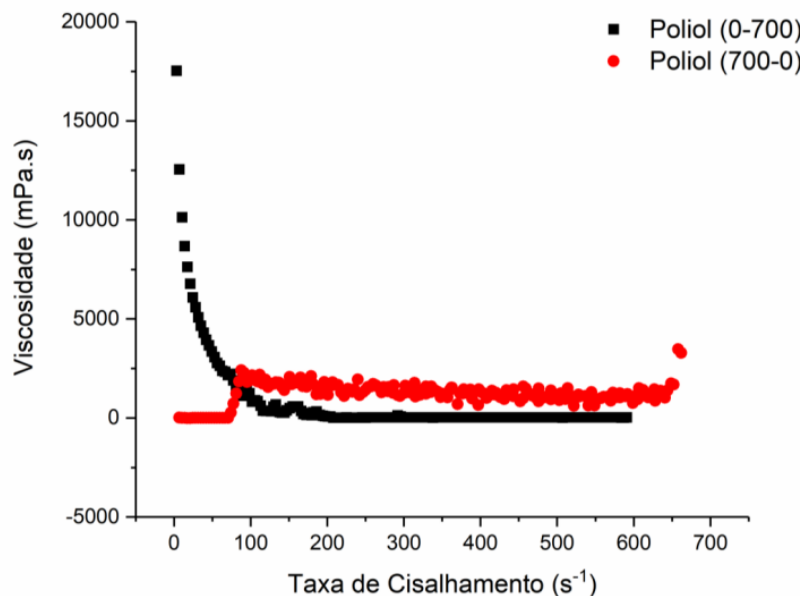
Para a reação de saponificação parcial, amostras de graxas derivadas de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de lítio (LiOH) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) foram preparadas para que a melhor base fosse escolhida para a reação (demonstradas na Figura 19). Após o preparo, foi possível observar que a amostra preparada com NaOH não tinha textura uniforme e era mais escura que as outras; a amostra com LiOH tinha textura uniforme, sedosa, brilhante e era mais clara que as demais; a amostra de  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentou textura granulada (pouco uniforme) e uma coloração intermediária. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 19.** Amostras de graxas de polioli de pupa de bicho da seda. A) Amostra preparada com hidróxido de sódio; B) Amostra preparada com hidróxido de lítio; C) Amostra preparada com hidróxido de cálcio. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

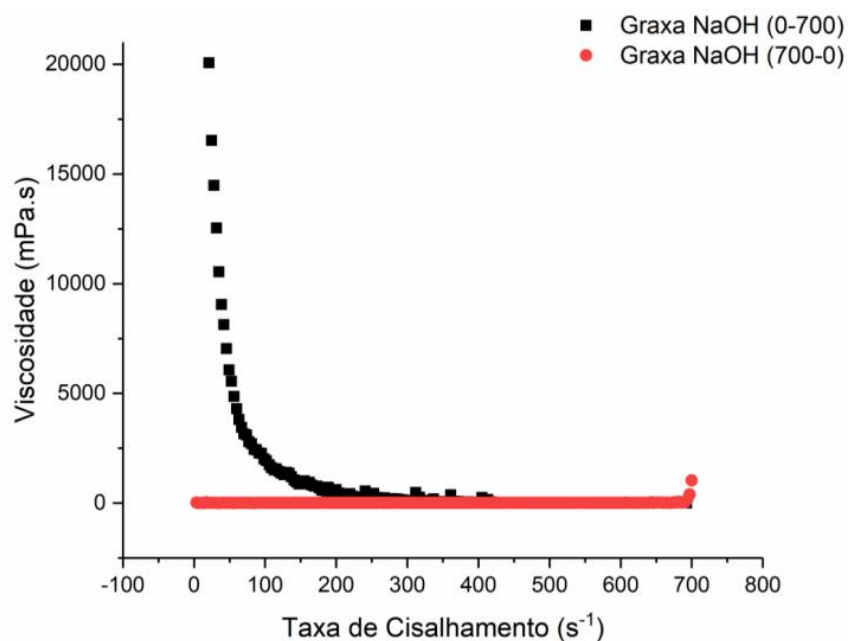
Com os materiais preparados, os estudos de reologia foram utilizados para analisar as tensões de cisalhamento e viscosidades inicialmente em 30 °C em rampas de taxas de cisalhamento ascendentes (de 0 a 700  $\text{s}^{-1}$ ) e descendentes (de 700 a 0  $\text{s}^{-1}$ ) em um sistema de placas paralelas. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O polioli de pupa de bicho da seda (BS) foi o primeiro material a ser avaliado e a sua curva de viscosidade está representada na Figura 20. Nessa análise, foi verificado que o polioli perde viscosidade dinâmica enquanto aumenta a tensão de cisalhamento e no sentido descendente o material não tem sua viscosidade original recuperada. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

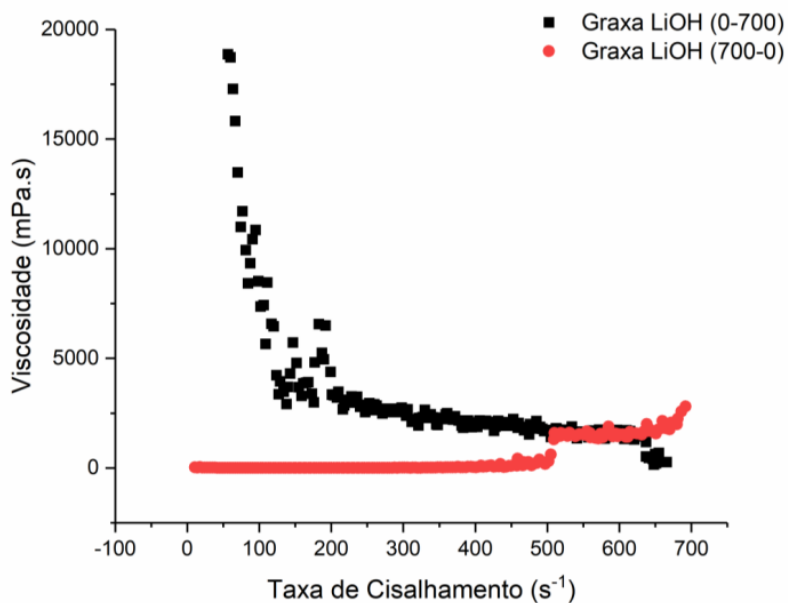


**Figura 20.** Viscosidade dinâmica para amostra de poliol de bicho da seda a 30 °C, tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

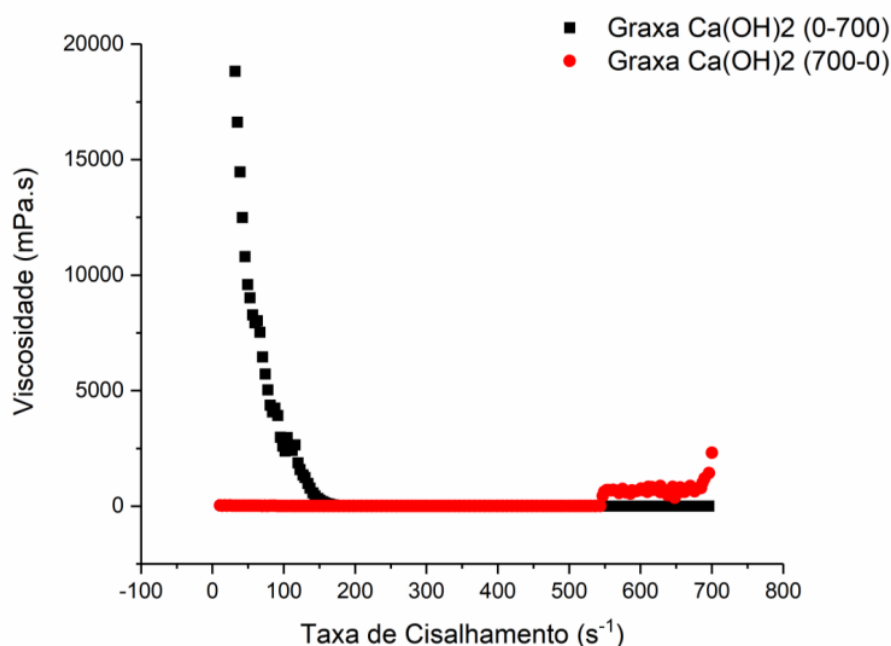
As graxas derivadas de diferentes bases foram analisadas de forma análoga ao poliol, ambas apresentaram o mesmo comportamento de perda de viscosidade com a diminuição da taxa de cisalhamento e suas curvas estão representadas nas Figuras 21-23. Além disso, a graxa com NaOH tendeu a zero mais próximo de 700 s<sup>-1</sup>; a graxa de LiOH tendeu a zero mais próximo de 500 s<sup>-1</sup> e a graxa com Ca(OH)<sub>2</sub> tendeu a zero mais próximo de 550 s<sup>-1</sup>, essas diferenças podem ser resultado da estabilidade durante determinado tempo de cisalhamento. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 21.** Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda NaOH a 30 °C, tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 22.** Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda LiOH a 30 °C, tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)



**Figura 23.** Viscosidade dinâmica para amostra de graxa de bicho da seda Ca(OH)<sub>2</sub> a 30 °C, tendo com curva ascendente em preto e curva descendente em vermelho. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

A viscosidade dinâmica a 30 °C também foi observada a partir das curvas das Figuras 21-23 e foi comparada com a taxa de cisalhamento, os resultados estão demonstrados na Tabela 1. Com as comparações, foi verificado que o polioli foi a amostra mais viscosa, seguindo da graxa de lítio, graxa de cálcio e graxa de sódio. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

**Tabela 1. Valores de viscosidade dinâmica para as graxas preparadas.**

| Amostra                         | Viscosidade dinâmica (Pa.s)* |
|---------------------------------|------------------------------|
| Polioli                         | 48,519                       |
| Graxa de NaOH BS                | 7,0468                       |
| Graxa LiOH Bs                   | 25,499                       |
| Graxa de Ca(OH) <sub>2</sub> BS | 10,793                       |

\*Valores medidos a 30 °C a uma taxa de cisalhamento de 45,8 s<sup>-1</sup> em rampa ascendente.

Fonte: (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022).

#### 5.4 Economia circular e graxa verde

Nos estudos realizados, foi constatado que o lubrificante de origem vegetal foi o primeiro a ser empregado. Com o avanço da civilização, seu uso foi diminuído, porém, houve um aumento na quantidade de resíduos gerados, tornando-se imperativo adotar iniciativas de reutilização

Os resíduos gerados na produção de seda são altos e preocupantes, mas podem ser reutilizados a fim de produzir um produto de maior valor agregado. Dessa forma, foi observado que esse material tem valor comercial devido ao seu teor proteico, mas

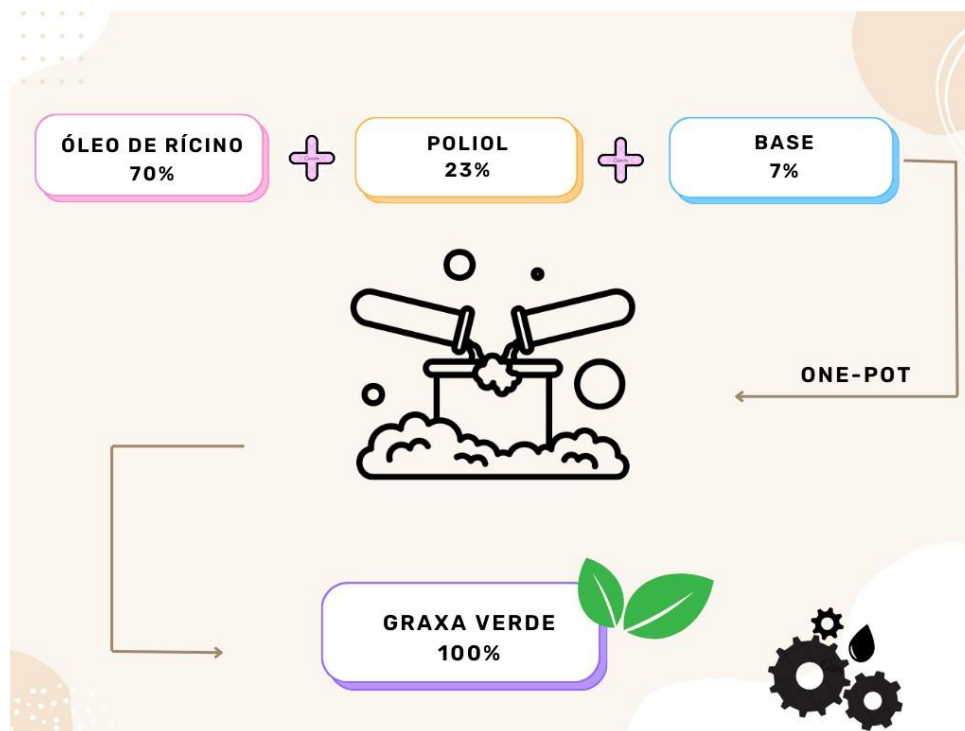
para que isso seja viável os materiais graxos, que também o compõe, precisam ser retirados.

Uma abordagem para remover esses componentes é através da biorrefinaria, na qual as pupas do bicho-da-seda passam por um processo de extração, resultando em um óleo que pode ser utilizado na produção de graxas, conforme ilustrado na Figura 24. A graxa verde obtida neste processo é um produto de maior valor agregado, que contribui para a redução dos resíduos da sericultura e proporciona retorno financeiro. Essa prática está alinhada aos princípios da economia circular, pois os materiais mantêm seu ciclo de vida útil e são recirculados ao final da cadeia produtiva.



**Figura 24.** Ciclo da economia circular na produção de graxa verde. (Elaboração Própria)

O produto obtido é classificado como graxa devido à sua alta capacidade de lubrificação e índice de viscosidade e pode ser considerado como verde por ser derivado de resíduos de fontes renováveis e por ser totalmente viável para utilização. Além disso, sua produção ocorre em um único processo (*One-pot*) resultando em uma reação com 100% de economia atômica, conforme demonstrado na Figura 25.



**Figura 25.** Fluxograma da reação de 100% de economia atômica na produção de graxa verde. (Elaboração Própria)

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Conclusão

A partir dos resultados obtidos nota-se que o óleo de pupa e bicho da seda é um material versátil e de fácil funcionalização, além de ser um resíduo amplamente presente na agroindústria. Esse material, apresenta baixa acidez e várias insaturações em sua cadeia, sendo compatível com a produção de epóxidos e polióis. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

O epóxido preparado apresentou viscosidade elevada que dificultou o processo de lavagem levando a hidrólise do material antes das análises serem realizadas. Já o polioliol, ele foi obtido de forma mais fácil, foi caracterizado e utilizado na composição de diferentes graxas. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

As graxas preparadas com diferentes bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ ) apresentaram viscosidades distintas em relação a taxa de cisalhamento sendo possível selecionar o hidróxido de lítio como base ideal, pois a graxa produzida com essa base apresentou a melhor viscosidade dinâmica. (DUTRA; SUAREZ; GHESTI, 2022)

Por fim, foi observado como a produção de biomassa (pupas de bicho da seda) é elevada, aproximadamente 3.600 toneladas de pupa residual na produção de 600

toneladas de seda, sendo extremamente necessário que medidas sejam adotadas a fim de diminuir o impacto ambiental (acúmulo de resíduos e emissão de poluentes). Com isso, o conceito de economia circular se enquadrou no problema a ser solucionado uma vez que todo o resíduo pode ser passado por um processo de transformação (pirólise) e gerar um produto de maior valor agregado que contribui com meio ambiente, devido a formação de um produto menos poluente (um biocombustível).

## **6.2 Perspectivas para trabalhos futuros**

- Aprimorar a lavagem do epóxido para que o ácido fórmico seja removido e possa ser aplicado em outras reações, como na produção de plastificantes;
- Fazer testes nas graxas produzidas a fim de avaliar a utilidade delas em veículos;
- Estudar a possibilidade de utilizar a torta residual para produção de um biocarvão que seja compatível na formação de catalisadores ácidos.

## REFERÊNCIAS

AFIFAH, A. N.; SYAHRULLAIL, S.; WAN AZLEE, N. I.; ROHAH, A. M. Synthesis and tribological studies of epoxidized palm stearin methyl ester as a green lubricant. **Journal of Cleaner Production**, vol. 280, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124320>>.

ALMEIDA, K. F. B; MARTINS, A. SILVA; LIMA, P. C; ALVE, V. O; ARCE, W.S. Impactos ambientais causados pelo descarte incorreto de óleo lubrificante nas oficinas mecânicas. *RevistaFT*, vol. 27, no. Outubro, 2023. Disponível em: <<https://revistaft.com.br/impactos-ambientais-causados-pelo-descarte-incorreto-de-oleo-lubrificante-nas-oficinas-mecanicas/>>.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; OLIVEIRA, E. M. de; SALES, P. V. G.; COSTA, A. C. R. Biorefineries: concepts, classification, raw materials and products. **Journal of Bioenergy and Food Science**, vol. 1, no. 3, p. 61–77, 2014. DOI 10.18067/JBFS.V1I3.22. Disponível em: <<http://periodicos.ifap.edu.br/index.php/JBFS/article/view/22>>.

AZEVEDO, J. L. de. A Economia Circular Aplicada No Brasil: uma Análise a Partir dos Instrumentos Legais Existentes Para a Logística Reversa. **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, p. 16, 2015. .

AZEVEDO, J. Os novos produtos da sericicultura. **Boletim Cultural da Escola Secundária Camilo Castelo Branco**, no. March, 2017. .

BARBOSA, M. S.; FREIRE, C. C. C.; BRANDÃO, L. M. S.; PEREIRA, E. B.; MENDES, A. A.; PEREIRA, M. M.; LIMA, Á. S.; SOARES, C. M. F. Biolubricant production under zero-waste Moringa oleifera Lam biorefinery approach for boosting circular economy. **Industrial Crops and Products**, vol. 167, no. April, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113542>>.

BUHROO, Z. I.; BHAT, M. A.; MALIK, M. A.; KAMILI, A. S.; GANAI, N. A.; KHAN, I. L. Trends in Development and Utilization of Sericulture Resources for Diversification and Value Addition. **International Journal of Entomological Research**, vol. 6, no. 1, p. 27–47, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.33687/entomol.006.01.2069>>.

CECILIA, J. A.; PLATA, D. B.; SABOYA, R. M. A.; DE LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE, C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives. **Processes**, vol. 8, no. 3, p. 1–24, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/pr8030257>>.

CORTÉS-TRIVIÑO, E.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Thickening Castor Oil with a Lignin-Enriched Fraction from Sugarcane Bagasse Waste via Epoxidation: A Rheological and Hydrodynamic Approach. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 9, no. 31, p. 10503–10512, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02166>>.

COSTA, A. S. V. da. Resíduos industriais como matéria prima na produção de fertilizantes e utilização no cultivo de milho e feijão. **Research, Society and**



**Development**, vol. 9, no. 8, p. e713986125, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.33448/rsd-v9i8.6125>>.

COSTA FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P.; SOUZA, F. C. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. II Congresso Internacional das Ciências Agrárias, 2017.

DANOV, S. M.; KAZANTSEV, O. A.; ESIPOVICH, A. L.; BELOUSOV, A. S.; ROGOZHIN, A. E.; KANAKOV, E. A. Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: A review and perspective. **Catalysis Science and Technology**, vol. 7, no. 17, p. 3659–3675, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7cy00988g>>.

DIPHARE, M. J.; PILUSA, J.; MUZENDA, E.; MOLLAGEE, M. A Review of Waste Lubricating Grease Management. **2nd International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences (ICEAFS'2013)**, p. 131–134, 2013.

DUARTE, J. G. **Produção e caracterização de um novo biolubrificante obtido por hidroesterificação enzimática a partir do óleo de mamona**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

DUTRA, R. C; SUAREZ, P. A. Z; GHESTI, G. F. **Plataforma oleoquímica : Funcionalização de materiais graxos e resíduos por rotas catalíticas** Plataforma oleoquímica : Funcionalização de materiais graxos e resíduos por rotas catalíticas. Universidade de Brasília, 2022.

ELLEN, I.; RICARDINO, F.; NATHALYA, M.; SOUZA, C.; FERREIRA, I.; NETO, S. Vantagens E Possibilidades Do Reaproveitamento De Resíduos Agroindustriais. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, vol. 1, no. 8, p. 55–79, 2020.

FEDERAL, U.; CATARINA, S.; COORIENTADOR, H. H.; LANZA, M. DESENVOLVIMENTO DE GRAXAS LUBRIFICANTES A ( ORYZA SATIVA L .) Florianópolis. , p. 1–71, 2013. .

FTIR SPECTROMETER IRPRESTIGE-21. 2016. **5 setembro**. Disponível em: <<https://laser.spbu.ru/en/equipment-eng/irprestige-eng.html>>.

GARCÍA-ZAPATEIRO, L. A.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Formulation of lubricating greases from renewable basestocks and thickener agents: A rheological approach. **Industrial Crops and Products**, vol. 54, p. 115–121, 2014. DOI 10.1016/j.indcrop.2014.01.020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.020>>.

GOMES, R. N.; LIMA, P. S.; KURIYAMA, S. N.; NETO, A. A. F. Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. **Revista Fitos**, vol. 12, no. E, p. 80, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.17648/2446-4775.2018.580>>.

JR., J. V. D. Q. Estudo da reação de epoxidação do óleo de soja em condição de remoção de calor máxima, p. 97, 2015.

KUMAR, B.; VERMA, P. Biomass-based biorefineries: An important archetype towards a circular economy. **Fuel**, vol. 288, no. May 2020, p. 119622, 2021. DOI 10.1016/j.fuel.2020.119622. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119622>>.

LEITÃO, A. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. **Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting**, vol. 1, no. 2, p. 23, 2015.

LUGT, P. M. Modern advancements in lubricating grease technology. **Tribology International**, vol. 97, p. 467–477, 2016. DOI 10.1016/j.triboint.2016.01.045. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.045>>.

MACEDO, A. D. M.; FARIAS, H. H.; RAMOS, J. D. F.; PEREIRA, A. M. S.; ROCHA, E. C. da S.; DE OLIVEIRA, I. L.; SANTOS, J. C. O. Otimização do Processo de Síntese de Biolubrificantes por Epoxidação de Óleo Residual Oriundo de Restaurante Universitário / Optimization of the Biolubricant Synthesis Process by Epoxidation of Waste Oil from a University Restaurant. **Brazilian Journal of Development**, vol. 7, no. 12, p. 119743–119761, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv7n12-641>>.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **Papel e Celulose**, vol. 43, p. 257–294, 2016. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9578>>.

NUNES, M. R. S; MARTINELLI, M; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)<sub>2</sub>/TBHP\*. **Química Nova**, vol. 31, no. 4, p. 818-821, 2008.

PANCHAL, T.; CHAUHAN, D.; THOMAS, M.; PATEL, J. Bio based grease A value added product from renewable resources. **Industrial Crops and Products**, vol. 63, p. 48–52, 2015. DOI 10.1016/j.indcrop.2014.09.030. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.030>>.

PÉRES, E. U. X.; DE MATOS, P. R. R.; MACHADO, F.; SUAREZ, P. A. Z. Synthesis and characterization of a new biolubricant based on oligoesterification of ricinoleic acid, oxalic acid, and ethylene glycol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, no. Rudnik 2005, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s43153-023-00308-z>>.

SAXENA, A.; KUMAR, D.; TANDON, N. Development of eco-friendly nano-greases based on vegetable oil: An exploration of the character via structure. **Industrial Crops and Products**, vol. 172, no. September, p. 114033, 2021. DOI 10.1016/j.indcrop.2021.114033. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114033>>.

SHETTY, P.; MU, L.; SHI, Y. Polyelectrolyte cellulose gel with PEG/water: Toward fully green lubricating grease. **Carbohydrate Polymers**, vol. 230, no. November 2019, p. 115670, 2020. DOI 10.1016/j.carbpol.2019.115670. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115670>>.

SILVA, J.D; PEREIRA, A. A. . ESTUDO CINÉTICO DAS REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL DE SOJA E VEGETAL USADO EM

FRITURA. **Braz Dent J.**, p. 1–47, 2022.

SILVA, F. M. da; LACERDA, P. S. B. de; JONES JUNIOR, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, vol. 28, no. 1, p. 103–110, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000100019>>.

SOLOMONS, T.W.G;FRYHLE, C.B;SNYDER, S. A. **Química Orgânica**. 12th ed. [S. l.: s. n.], [s. d.].

STARLING, M. F. R. Óleos De Pinhão-Manso , Macaúba E Mamona. 2016.

TAVARES, A. S.; BORSCHIVER, S. Elaboração de Roadmap Tecnológico e de Modelo de Negócios de Economia Circular. **Cadernos de Prospecção**, vol. 14, no. 3, p. 810, 2021.