



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

GISELLE MARIANNA SOUSA MARTINS

Análise do Óleo da Macaúba como potencial Óleo Básico de um Biolubrificante

Brasília-DF

1º/2021



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

GISELLE MARIANNA SOUSA MARTINS

Análise do Óleo da Macaúba como potencial Óleo Básico de um Biolubrificante

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

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Dos Santos Politi

Brasília-DF

1º/2021

“É nos ventos das mudanças que encontramos nossa direção.”

Autor desconhecido.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de deixar meus agradecimentos aos meus familiares por terem me apoiado durante o período de curso, oferecendo todo o suporte necessário para a concretização dele.

Gostaria também de agradecer ao meu orientador Dr. José Roberto dos Santos Politi pela paciência e disponibilidade ao longo desse projeto, obrigada pela excelente orientação e por ser um professor admirável.

Deixo meus agradecimentos ao Igor e ao Paulinho que possibilitaram as análises na ANP.

Aos técnicos de laboratório Rodolfo e Naamã por disponibilizarem tempo indo ao laboratório e a Thaissa do LaQMOS por contribuir no meu projeto de pesquisa.

Aos meus amigos de curso pelas horas de estudos compartilhadas e experiências vivenciadas dentro e fora da vida acadêmica.

RESUMO

A crescente demanda por produtos ecologicamente corretos e a busca de fontes alternativas de produção pela sociedade fazem com que novos projetos de pesquisa sejam desenvolvidos. Estudos já realizados mostram vantagens pelo uso de matérias-primas de origem vegetal em relação os de origem mineral visando menores impactos ambientais. No entanto, devido ao baixo desempenho de alguns padrões de qualidade exigidos como estabilidade oxidativa e térmica dos óleos vegetais, inúmeras reações têm sido propostas para remodelação química dos triglicerídeos que compõem estas oleaginosas e, dessa forma, conseguir a síntese de derivados com propriedades físico-químicas bem similares aos óleos lubrificantes convencionais. Com essa expectativa, foram produzidos derivados do óleo da polpa da macaúba por meio de reações de epoxidação, assim como a obtenção do diol, para eliminar os sítios oxidativos dos óleos vegetais, que são os principais responsáveis pela baixa estabilidade oxidativa e térmica dessas oleaginosas. O potencial dos derivados produzidos em se tornarem óleo básico foi avaliado por meio de análises de propriedades físico-químicas relevantes dos lubrificantes. O óleo da polpa, o epóxido e o diol foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Como os derivados da polpa de macaúba não apresentaram o estado físico desejado, foi necessário realizar misturas com desses compostos com o óleo da polpa para que fossem realizadas análises físico-químicas já que os equipamentos só realizam medidas com amostras líquidas. Nas análises de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, foi possível perceber um aumento das viscosidades das misturas contendo derivado/óleo em relação ao do óleo da polpa de macaúba, contudo seus índices de viscosidades se apresentaram menores. Esse comportamento foi confirmado pelas diferentes porcentagens da mistura derivado/óleo. Assim, observou-se que quanto maior a porcentagem de óleo da polpa de macaúba nas misturas, maior foi a estabilidade em relação à mudança de temperatura apresentando melhores índices de viscosidade para serem considerados óleos básicos. Já para os índices de acidez total (IAT), os valores obtidos experimentalmente, tanto para o óleo da polpa da macaúba quanto para as misturas derivado/óleo, apresentaram valores exorbitantes comparados com o valor de parâmetro máximo aceitável segundo a norma ANP 669/2017, inviabilizando o lote para ser usado como óleo básico de um biolubrificante.

PALAVRAS CHAVE: óleo da macaúba, lubrificantes e biolubrificantes, óleos vegetais.

ABSTRACT

The growing demand for ecologically correct products and society's search for alternative sources of production mean that new research projects are developed. Studies already carried out show that the characteristics of the use of raw sciences of plant origin in relation to mineral origin have less environmental impacts. However, due to the low performance of some quality standards required as oxidative and thermal stability of vegetable plants, a result has been eliminated for the chemical remodeling of the triglycerides that make up these oilseeds and, in this way, to achieve the synthesis of derivatives with physical properties - agglomerates very similar to conventional lubricating oils. With this expectation, results were obtained from macaúba pulp oil through epoxidation reactions, as well as obtaining diol, to eliminate the oxidative sites of vegetable plants, which are mainly responsible for the low oxidative stability of these oleaginous plants. The potential of derivatives to become base oil was evaluated through analyzes of physical-relevant properties on lubricants. Pulp oil, epoxide and diol were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR ^1H) and by vibrational spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR). As the derivatives of macaúba pulp did not transfer the desired physical state, it was necessary to carry out mixtures with these compounds with the pulp oil so that physical-compound analyzes could be analyzed since the equipment only performs measurements with liquids. In the kinematic viscosity analysis at 40 ° C and 100 ° C, it was possible to observe an increase in the viscosity of the mixtures containing derivatives / oil in relation to the oil from the pulp of macaúba, however, their viscosity indexes were smaller if smaller. This behavior was confirmed by the different percentages of the oil/derivative mixture. Thus, it was observed that the higher the percentage of macaúba pulp oil in the mixtures, the greater the stability in relation to temperature change, the better viscosity indexes to be considered basic. As for the total acid number (TAN), the values obtained experimentally, both for the macauba pulp oil and for the by-product/oil mixtures, exorbitant values compared with the maximum acceptable parameter value according to the ANP 669/2017 standard , making this batch unfeasible to be used as base oil for a biolubricant.

KEYWORDS: macaúba oil, lubricants e biolubricants, vegetable oils.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflectância total atenuada
CPT	Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IAT	Índice de acidez total
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IQ	Instituto de Química
IV	Índice de viscosidade
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SAE	<i>Society of Automotive Engineer</i>
UnB	Universidade de Brasília

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Esquema de reação de formação de um triglicerídeo.	02
Esquema 2 – Esquema de formação do perácido orgânico <i>in situ</i> .	09
Esquema 3 – Esquema de formação do epóxido.	09
Esquema 4- Fluxograma de obtenção dos derivados do óleo da polpa de macaúba; epóxido e diol.	10
Esquema 5- Esquema de formação do diol.	10

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem do fruto da macaúba.	03
Figura 2 – Imagem da divisão do fruto da macaúba.	03
Figura 3 – Imagem do fruto e co-produtos da macaúba.	04
Figura 4- Estrutura do ácido graxo oléico que apresenta maior composição no óleo da polpa da macaúba.	05
Figura 5– Imagem do analisador de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C Stabinger SVM 3000.	12
Figura 6- Gráfico para determinação do IV de um óleo.	13
Figura 7- Espectro RMN ¹ H com picos característicos de um óleo vegetal.	15
Figura 8- Estrutura de um triglicerídeo indicando os picos de hidrogênio.	15
Figura 9 -Espectro de RMN ¹ H do óleo da polpa da macaúba.	17
Figura 10-Espectro de RMN ¹ H epóxido do óleo da polpa da macaúba.	18
Figura 11 -Espectro de RMN ¹ H do diol do óleo da polpa da macaúba.	19
Figura 12- Espectro de FTIR do óleo da polpa da macaúba.	21
Figura 13- Espectro de FTIR do epóxido do óleo da polpa da macaúba.	22
Figura 14- Espectro de FTIR do diol do óleo da polpa da macaúba.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Picos de hidrogênio de A a I representados na estrutura do triglicerídeo.	16
Tabela 2 – Picos característicos do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹ H.	18
Tabela 3 – Picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹ H.	19
Tabela 4 – Picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹ H.	20
Tabela 5 – Picos característicos do óleo da polpa da macaúba no FTIR.	21
Tabela 6 – Picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no FTIR.	23
Tabela 7 – Picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no FTIR.	24
Tabela 8- Resultados de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C e IV.	24
Tabela 9- Resultados dos índices de acidez total.	26

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Óleos vegetais	02
2.2. Macaúba	03
2.3. Lubrificantes	05
2.4. Biolubrificantes	06
3. OBJETIVOS	07
3.1. Objetivo geral	07
3.2. Objetivo específico	07
4. MATERIAIS E MÉTODOS	07
4.1. Materiais	07
4.2. Metodologia experimental	07
4.3. Análises físico-químicas	11
4.3.1. Viscosidade cinemática	11
4.3.2. Índice de viscosidade	12
4.3.3. Índice de acidez total	13
4.4. Caracterização	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
5.1. Caracterização do óleo da polpa da macaúba e seus derivados	14
5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	14
5.1.2. Análise espectroscópica por infravermelho com transformada de Fourier	20
5.2. Resultados físico-químicos do óleo da polpa da macaúba e seus derivados	24
5.2.1. Viscosidade cinemática e índice de viscosidade	24
5.2.2. Índice de acidez total	26
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVA	27
6.1. Conclusão	27
6.2. Perspectiva para trabalhos futuros	28
REFERÊNCIAS	28

1. Introdução

Óleos lubrificantes podem ser definidos como substâncias que se intercalam entre superfícies, os quais diminuem o desgaste das peças de maquinarias por meio da formação de uma película que evita ou abranda o atrito entre áreas em contato. Os óleos lubrificantes apresentam particularidades que lhes são averiguados pela sua composição e pelos aditivos acrescentados. Entre as diversas funções dos óleos e aditivos, além da diminuição do desgaste e da minimização do atrito, destacam-se também: proteção contra corrosão, troca de calor e de energia por meio dos fluidos hidráulicos e refrigeração. O principal componente de um óleo lubrificante acabado é o óleo básico, que pode ser de origem mineral (derivados do petróleo), vegetal ou animal (óleos graxos) e ainda sintética (elaborado em laboratório).^{1,4}

Os óleos básicos são os constituintes de maior proporção na composição dos óleos lubrificantes e seus usos comerciais, em sua grande maioria, são oriundos do processamento do petróleo. Os padrões de qualidade exigidos dos óleos lubrificantes, como índice de viscosidade e resistência a oxidação, são cada vez mais rigorosos e nem sempre podem ser alcançados com o uso dos óleos minerais convencionais. Além disso, produtos com maiores durabilidades e de menores impactos ambientais estão apresentando maiores demandas no cenário mundial. Por isso, rotas alternativas de produção de óleos básicos para lubrificantes estão sendo desenvolvidas. Dentre elas está a formulação de biolubrificantes.³

Os biolubrificantes são lubrificantes obtidos, em sua maior parte, por meio de óleos de origem vegetal e que possuem a capacidade de serem decompostos, ou seja, biodegradáveis. Entende-se por biodegradabilidade a tendência de o óleo ser metabolizado por micro-organismos presentes no meio ambiente em um período determinado de tempo. Essa biodegradabilidade pode ser completa ou não.³

Na tentativa de conciliar os cenários socioeconômicos e ambientais, a utilização de óleos vegetais pode ser uma excelente alternativa, porque agrega valor tanto aos produtos oriundos destes quanto ao desenvolvimento de tecnologias próprias do país, além de promover a geração de empregos e desenvolvimentos em vários níveis sociais. Além disso, o óleo vegetal é menos tóxico que o mineral ou sintético e mais biodegradável, dessa forma, torna-se um notável substituto para o óleo convencional.⁴

No entanto, para que o óleo vegetal tenha êxito como lubrificante e seja ecologicamente integrado é necessário que apresente alguns parâmetros físico-químicos bem definidos como viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e térmica, ponto de fluidez, ponto de fulgor, biodegradabilidade, etc. Portanto, é necessário o aprimoramento das

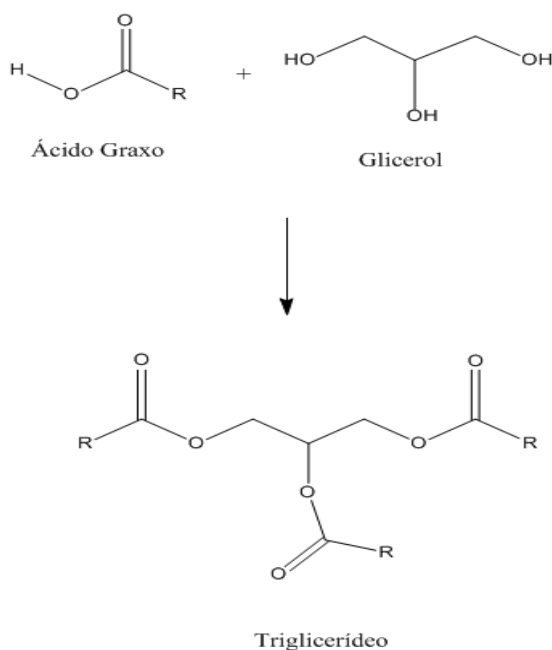
propriedades físico-químicas do óleo vegetal para adequá-los aos parâmetros legais exigidos para um óleo base biolubrificante, agregando também a capacidade de ser ambientalmente menos poluente.⁴

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são formados por triglicerídeos, os quais são obtidos pela esterificação de uma molécula de glicerol [C₃H₅(OH)₃] e três moléculas de ácidos graxos (R-COOH). Outros componentes que não pertencem a classificação de triglicerídeos também estão presentes como resinas, pigmentos, esteróides e fosfatídeos. As propriedades dos óleos vegetais estão diretamente relacionadas à sua composição e três fatores são comumente utilizados para prever o comportamento destes óleos: o número de carbonos das cadeias dos ácidos graxos, o número de duplas ligações nas cadeias carbônicas e a distribuição destas nas moléculas de triglicerídeos das oleaginosas. Outros fatores que afetam as propriedades físico-químicas são: o tipo de solo, a condição climática, a maturidade da planta e o modo de extração do óleo.⁵

No esquema 1, temos a representação de uma reação de esterificação para formação de um triglicerídeo.



Esquema 1 – Esquema da reação de formação de um triglicerídeo.⁵

Os ácidos graxos insaturados que predominam em óleos vegetais são os ácidos oléico $C_{18}H_{34}O_2$ (18:1), linoléico $C_{18}H_{32}O_2$ (18:2), linolênico $C_{18}H_{30}O_2$ (18:3), ricinoleico $C_{18}H_{35}O_3$ (18:1). Entre parênteses está a designação das estruturas dos ácidos na forma número de carbonos: número de insaturações.⁵

2.2. Macaúba

A macaúba de nome científico *Acrocomia aculeata*, também popularmente conhecida como macaúva, coco de espinho ou macaíba é uma palmeira com até 15 metros de altura com estipe ereto apresentando numerosos espinhos escuros em sua superfície. Seu meio de propagação é a semente e apresenta frutos lisos, esféricos de coloração em tons de marrom-amarelada.⁶ A figura 1 mostra o fruto da macaúba e a figura 2 a divisão do fruto.



Figura 1-Imagem do fruto da macaúba.⁷

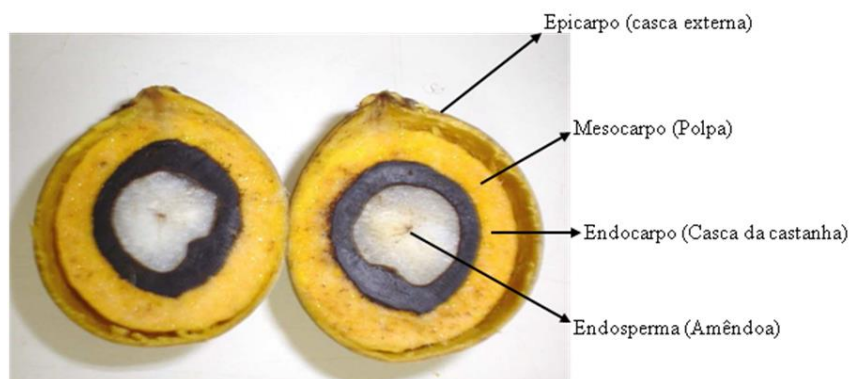


Figura 2 – Imagem da divisão do fruto da macaúba.⁷

A palmeira da macaúba é nativa de climas tropicais, abrangendo desde o sul do México até ao sul do Brasil, Paraguai e Argentina. No Brasil, concentra-se principalmente

em regiões do Cerrado e Pantanal.⁵ O potencial produtivo da macaúba em território brasileiro já foi comprovado pela pesquisa em populações naturais, observados, principalmente, nas regiões do Alto Paranaíba (MG). As melhores plantas alcançaram 6,9 toneladas/hectare de óleo de polpa, utilizado na produção de biocombustíveis; 1,2 toneladas/hectare de óleo de amêndoa são destinado à fabricação de cosméticos e farelo para alimentação humana; 19,3 toneladas/hectare de endocarpo são empregados como matéria-prima para a produção de carvões vegetal e ativado e 24,5 toneladas/hectare de resíduo de polpa e da amêndoa constituem a torta que serve para a produção de ração ou farelo para os animais.⁷ Dessa forma, há vários relatos da utilização da macaúba como fonte de óleo para fins alimentícios, fabricação de sabões, assim como queima para fins de aquecimento e iluminação. Sendo assim, essa palmeira apresenta um grande potencial de produção devido ao elevado teor de óleo e capacidade de adaptação a densas populações.²⁶ Portanto, a macaúba é uma fonte viável de matéria-prima para biolubrificantes visando desenvolver sistemas de produção, de qualidade e de processamento do óleo, levando em consideração também a análise socioeconômica e de impactos ambientais.^{26,27}

A figura 3 mostra o fruto e os co-produtos da macaúba.



Figura 3 – Imagem do fruto e co-produtos da macaúba.⁷

São também extraídos da macaúba o óleo fino, retirado da amêndoa, tendo potencial para utilização na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética; e também o óleo da polpa que é caracterizado por uma intensa coloração amarela e altos valores de acidez comparados aos do óleo de amêndoa. Foi utilizado apenas o óleo da polpa da macaúba para análise nesse projeto.

O óleo da polpa da macaúba tem perfil graxo insaturado sendo 21,5 % saturado e 78,5% insaturado, tendo como composição predominante os óleos graxos: Palmítico (18,7%), palmitoléico (4,0%), esteárico (2,8%), oléico (53,4%), linoléico (17,7%), linolênico (1,5%), segundo a composição do insumo do óleo utilizado nas análises desse trabalho.

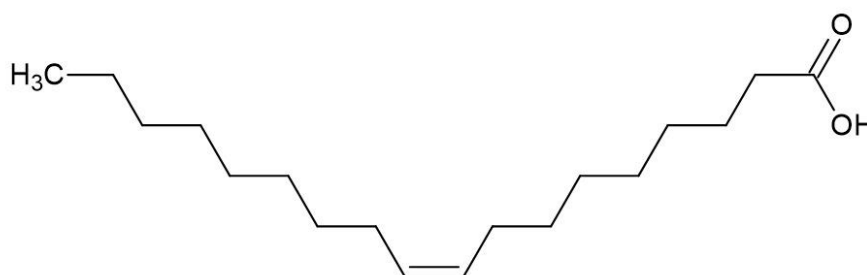


Figura 4- Estrutura do ácido graxo oléico que apresenta maior composição no óleo da polpa da macaúba.

2.3. Lubrificantes

Atualmente os óleos lubrificantes são divididos em dois grandes grupos: lubrificantes automotivos e industriais. Estes são constituídos por óleos básicos sendo eles oriundos de minerais, sintéticos ou vegetais. Lubrificantes de origem mineral é composto majoritariamente por várias cadeias lineares alifáticas unidas a cadeias carbônicas cíclicas. Já os sintéticos, é formado pela combinação de blocos de pequenos hidrocarbonetos para formar cadeias maiores a fim de obter mais resistência à degradação química do que os óleos de origem mineral sendo eles polialfaolefinas, ésteres orgânicos e poliglicóis. Os lubrificantes de origem vegetal são compostos por triglicerídeos.²⁸ Os aditivos também fazem partes desses constituintes. Estes são fluidos químicos que possuem a finalidade de eliminar propriedades indesejáveis e potencializar algumas das qualidades dos óleos lubrificantes. Eles são capazes de modificar propriedades físicas e químicas dos óleos básicos, tais como a estabilidade oxidativa, índice de viscosidade, ponto de fluidez e proteção à corrosão.⁵

A American Petroleum Institute (API) criou uma classificação com seis grupos de óleos básicos com o propósito de agrupar os tipos de óleos básicos e também com o intuito de facilitar a fabricação de um lubrificante. Eles estão divididos em seis grupos, nos quais, os óleos do grupo I a III são refinados a partir de óleos minerais, os IV e VI são obtidos a partir de olefinas e o grupo V é formado pelos óleos não enquadrados nos demais grupos, tais como: óleos vegetais, diésteres e óleos naftênicos. O grupo I compreende aos óleos saturados ($< 90\%$), com teor de enxofre maior que $0,03\%$ e índice de viscosidade entre 80 e 120 ($80 < IV < 120$). O grupo II compreende aos óleos saturados ($> 90\%$), com teor de enxofre menor que $0,03\%$ e índice de viscosidade similar ao grupo I, entre 80 e 120, ($80 < IV < 120$). O grupo III compreende aos óleos saturados ($> 90\%$), com teor de enxofre menor que $0,03\%$ e índice de viscosidade maior que 120 ($IV > 120$). Já, o grupo IV, corresponde aos polialfaolefinas (PAO), o IV aos ésteres, poliglicóis, naftênicos, óleos vegetais, como já mencionados, e o grupo VI, polinternalolefinas (PIO). Para simplificar a classificação dos lubrificantes de acordo com a sua aplicação, a International Organization for Standardization (ISO) criou classificações para as viscosidades de lubrificantes industriais, enquanto a American Petroleum Institute (SAE) ficou responsável por aplicar as classificações aos motores automotivos e óleos de transmissão. Os índices de viscosidades de bases lubrificantes minerais naftalênicos, geralmente, são entre 20-60, minerais parafínicos entre 80-120, polialfaolefinas entre 120-170 e diésteres entre 120-180.⁵

2.4. Biolubrificantes

Biolubrificante é o termo designado para se referir a lubrificante de origem vegetal. Esse produto apresenta vantagens em relação aos de origens mineral e sintético por ser oriundo de matéria-prima renovável, mais fácil de ser degradado no meio ambiente e menos tóxico.²⁹

Os biolubrificantes possuem em sua composição os triglicerídeos, formados pela reação entre as moléculas de ácidos graxos com o glicerol. Sendo assim, possuem em sua estrutura o grupo funcional éster, o que confere uma maior polaridade à molécula e também proporciona uma película de proteção mais forte, consistente, e de maior lubrificação do material, uma vez que as moléculas do éster são mais facilmente atraídas por superfícies metálicas.^{21,24}

Como os triglicerídeos naturais apresentam limitadas estabilidade térmica e oxidativa, por causa da presença de insaturações e quando submetido a baixas temperaturas,

não apresentam um escoamento eficiente, seu uso diretamente nos motores não é viável. Por isso, é necessário realizar algumas modificações químicas e buscar novas metodologias para que suas propriedades químicas sejam mais apropriadas para seu uso como base de óleo lubrificante, como a reação de epoxidação e a obtenção do diol, sintetizadas nesse trabalho.^{28,30}

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O trabalho teve como objetivo obter o epóxido e o diol do óleo da polpa da macaúba para mensurar as diferenças nos resultados fazendo um comparativo entre esses dois derivados e o óleo da polpa da macaúba assim como o estudo das características físico-químicas deles para serem utilizados na produção de biolubrificantes.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o epóxido e o diol a partir do óleo da polpa da macaúba.
- Caracterizar o óleo da polpa da macaúba assim como seus derivados sintetizados com os ensaios de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), viscosidade cinemática à 40°C e à 100°C, índice de viscosidade (IV) e índice de acidez total (IAT).

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

O óleo da polpa da macaúba foi utilizado para fins experimentais neste trabalho. Ele foi obtido pela empresa Central do Cerrado.

Os reagentes utilizados para a realização das reações químicas e análises físico-químicas foram: ácido fórmico, peróxido de hidrogênio, carbonato de sódio 10%, bicarbonato de sódio 10%, sulfito de sódio 10%, éter etílico, hidróxido de potássio, tolueno, isopropanol e água destilada.

4.2. Metodologia Experimental

A metodologia fundamenta-se em uma reação química de epoxidação para substituir as insaturações do óleo vegetal e aumentar sua estabilidade oxidativa. A reação foi aplicada

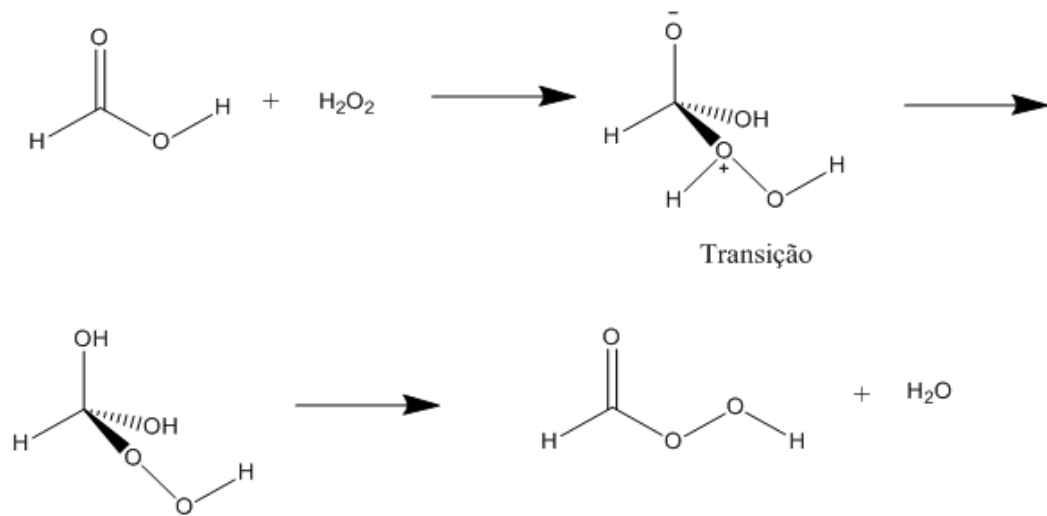
utilizando-se perácidos orgânicos gerados *in situ*, com uso de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio nas seguintes proporções molares: 1/1/4 – óleo/ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Baseando-se em Montevario (2005), a reação foi conduzida durante 8 horas com agitação constante à temperatura de aproximadamente 80°C em banho maria. 101,6 g da polpa da macaúba foram devidamente pesados e misturados em 4,44 mL de ácido fórmico em um balão de 500 mL, sob agitação constante e temperatura ambiente. Foi necessário adicionar lentamente o peróxido de hidrogênio, gota-a-gota, no intervalo de 30 minutos, na quantidade de 27 mL também sob agitação constante e temperatura ambiente. Logo em seguida, a solução foi colocada em aquecimento em banho maria durante oito horas, sob agitação constante e foi obtido o epóxido. Foi tirado uma alíquota para análise.

A obtenção do diol ocorreu por meio do mesmo meio reacional num período de 14h em aquecimento em banho maria sob agitação constante e foi utilizado 2 mL do catalisador de cloreto de zinco.

Foi realizada uma purificação com sulfito de sódio 10% com posterior neutralização por carbonato de sódio 10% do composto adquirido. A extração do material orgânico foi realizada por meio de um solvente polar, o éter etílico. O produto foi filtrado e mantido por 2h no rotoevaporador a uma temperatura média de 60°C.⁵

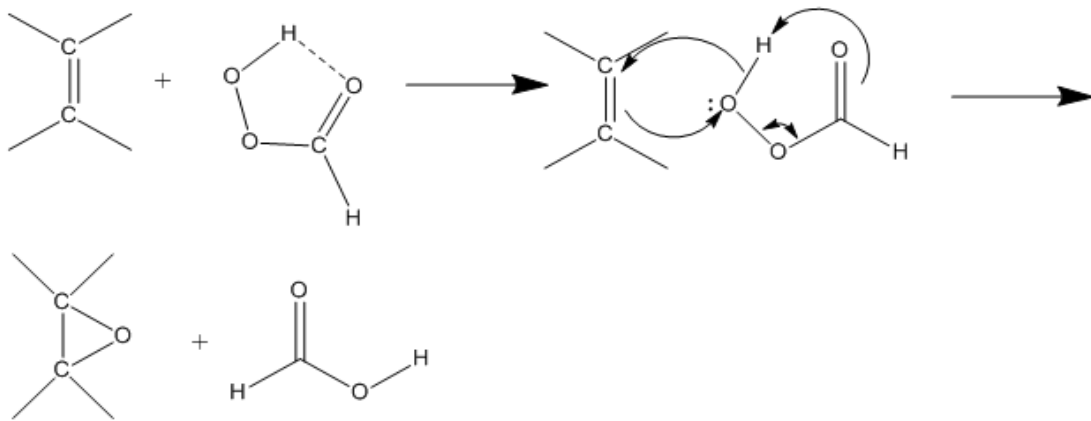
Para as análises físico-químicas, foi necessário realizar misturas dos derivados com o óleo da polpa de macaúba uma vez que apresentaram alta densidade e um estado físico fora do padrão desejado, já que os equipamentos só realizam medidas com amostras líquidas. Para obtenção do epóxido do óleo da polpa de macaúba em 70%, foram misturados 14 g do óleo do óleo da polpa com 6 g do epóxido. Já para a obtenção do diol em 85%, foram misturados 17 g de óleo da polpa com 3 g do diol. Para 90%, foram misturados 18 g do óleo com 2 g do diol e para 95%, 19 g do óleo com 1 g do diol.

Uma proposta do mecanismo para a formação do perácido orgânico *in situ* é mostrado a seguir:



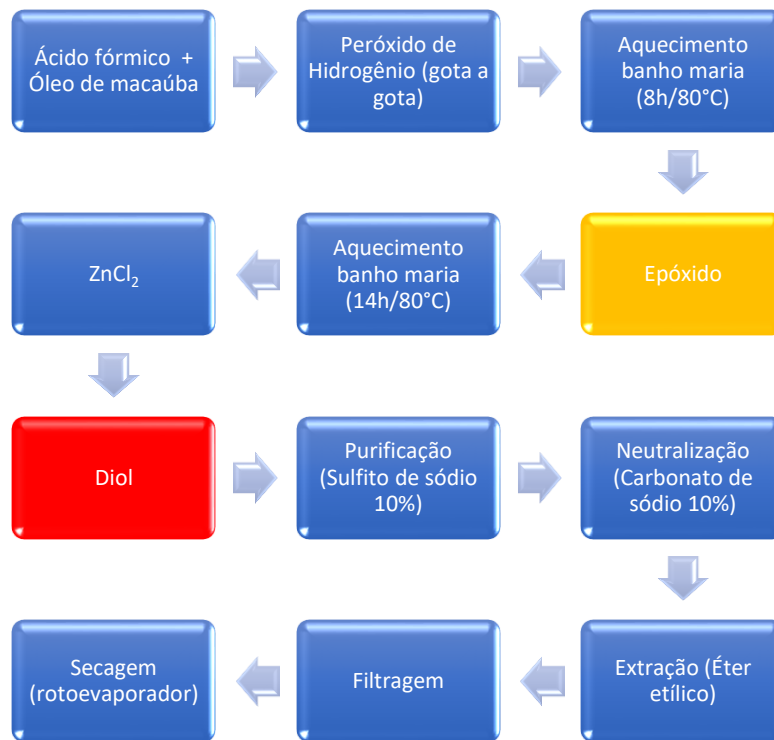
Esquema 2 – Esquema de formação do perácido orgânico *in situ*.⁵

Logo em seguida, é realizado um ataque nucleofílico na dupla ligação do triglicerídeo, formando assim o epóxido.

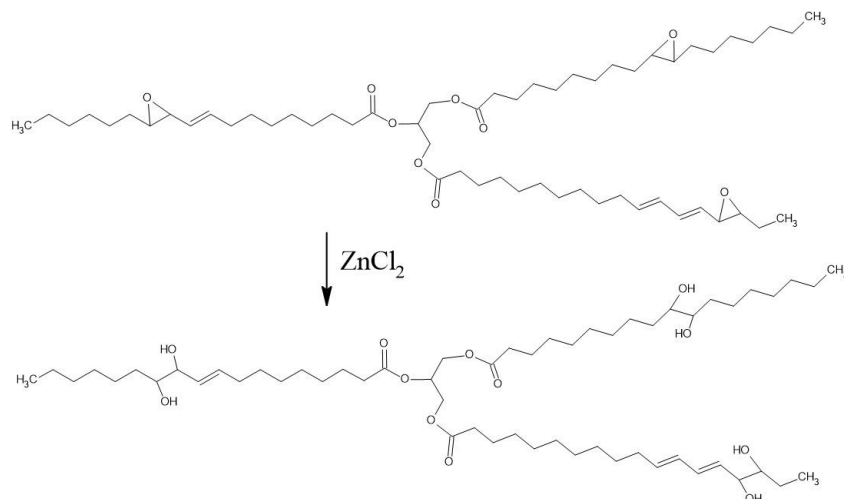


Esquema 3 – Esquema de Formação do epóxido.⁵

A seguir, estão representados o fluxograma de obtenção do epóxido e do diol, seguido da reação de formação do diol:



Esquema 4- Fluxograma de obtenção dos derivados do óleo da polpa da macaúba; epóxido e diol.



Esquema 5- Esquema de formação do diol.

4.3. Análises físico-químicas

Os ensaios utilizados para avaliar o desempenho do óleo da polpa da macaúba foram aqueles utilizados para analisar óleos lubrificantes segundo as normas descritas na Resolução ANP 669/17,¹² voltados para qualificar o óleo básico. Foi realizado uma comparação dos resultados obtidos com os de óleos minerais e sintéticos.

Os ensaios realizados foram: viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C, índice de viscosidade e índice de acidez total. Esses ensaios serão realizados no CPT.

As definições e os procedimentos utilizados estão descritos a seguir.

4.3.1. Viscosidade Cinemática

Viscosidade é a medida da resistência ao escoamento no caso de um líquido a uma determinada temperatura. É uma das mais importantes características a ser considerada em um óleo lubrificante.¹³

A viscosidade dinâmica (μ) de um líquido é definida como a força por unidade de área requerida para mover a placa a uma velocidade quando as placas paralelas estão separadas por uma unidade de distância.²²

Ela pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{F/A}{V/h} \quad (1)$$

Sendo,

F: Força;

A: Área de duas placas paralelas idênticas;

V: Velocidade;

H: Espessura de filme de fluido

Já a viscosidade cinemática (ν), está relacionada ao tempo que um fluido leva para escoar sob a influência da gravidade. Ela é definida pela razão entre a viscosidade dinâmica (μ) e a densidade do fluido (ρ) e pode ser descrita por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

Para haver fluxo deve-se introduzir uma tensão de cisalhamento no fluido. A velocidade do fluxo não é constante, possui valor mínimo quando em contato com a placa estacionária e valor máximo na camada em contato com a placa móvel. A variação da velocidade de fluxo com a variação da espessura da camada é chamada de taxa de

cisalhamento. Cada fluido tem uma resistência diferente à tensão de cisalhamento, o que é chamado de viscosidade.²¹

Os procedimentos do ensaio de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C seguiram a descrição da norma ASTM D7042 utilizando um analisador de viscosidade dinâmica Stabinger SVM 3000 (Figura 5). Ele analisou a viscosidade dinâmica e a densidade das amostras, obtendo assim a viscosidade cinemática. Foram necessários aproximadamente 10 mL de amostra medidos em tubos de vidros para as medições das viscosidades cinemáticas a temperatura de 40°C e de 100°C.



Figura 5– Imagem do analisador de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C Stabinger SVM 3000.

4.3.2. Índice de Viscosidade

É uma indicação da variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto menor o índice de viscosidade, maior é a variação da viscosidade com a temperatura e vice-versa. É um importante parâmetro para óleos trabalhados em aplicações sujeitas a variações de temperaturas.¹³

Empregou-se os procedimentos indicados pela norma ASTM 2270 para determinação do índice de viscosidade. A relação entre viscosidade e temperatura verifica-se pelas equações 3,4 e 5 combinado, pelo seguinte gráfico:

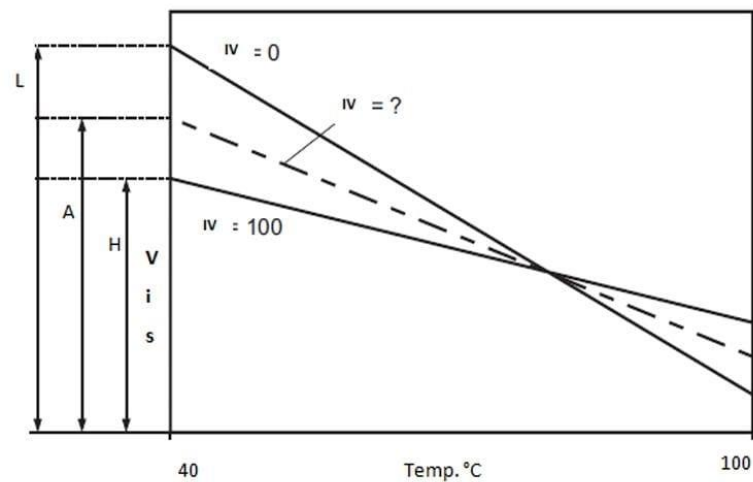


Figura 6- Gráfico para determinação do IV de um óleo.

$$IV = \frac{(L-A)}{(L-H)} \quad (3)$$

Em que:

L: é a viscosidade a 40°C de um óleo com índice de viscosidade 0;

H: é a viscosidade a 40°C de um óleo de índice de viscosidade 100;

A: é a viscosidade a 40°C do óleo de estudo.

$$IV = \frac{[(\text{antilog}N)-1]}{0,00715} + 100 \quad (4)$$

Em que:

$$N = \frac{(\log H - \log A)}{\log b}, \quad (5)$$

H: é tabelado e pode ser estabelecido como a viscosidade cinemática a 40°C em mm²/s de um óleo de índice de viscosidade 100 e com a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo;

A: é a viscosidade da amostra a 40°C;

B: é a viscosidade da amostra a 100°C.

4.3.3. Índice de acidez total

Indica o quanto a neutralização dos resíduos ácidos resultantes do óleo foi eficiente.¹³

O índice de acidez pôde ser medido pela quantidade de hidróxido de potássio por grama de amostra necessária para ser feita uma titulação de uma amostra em solvente. No caso, foi empregado a metodologia da norma ASTM D664 no qual uma mistura de 50% de tolueno, 49,5% de isopropanol e 0,5% de água no solvente de titulação e o titulante utilizado foi o hidróxido de potássio em isopropanol 0,1 mol/L. O ponto de inflexão foi determinado

potenciometricamente. O eletrodo foi o de vidro e o eletrólito é LiCl em etanol. Foi utilizado cerca de 1 g do óleo para análise.

O cálculo para o índice de acidez total é expresso por:

$$IAT = \frac{C.V.P}{M} \quad (6)$$

Em que:

C: concentração da solução de KOH;

V: volume da solução de KOH;

M: massa pesada de óleo;

P: Padronização da base.

4.4. Caracterização

Após as reações de sínteses realizadas em laboratório, foram feitas ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O RMN ^1H foi feito utilizando o equipamento Bruker Avance 600 MHz referenciados ao TMS e ao clorofórmio deuterado (CDCl_3 , $\delta = 77,0$ ppm) e os dados obtidos foram tratados com o programa Mestre Nova. Já o FTIR, foi feito utilizando o equipamento Perkin Elmer- *Spectrum one* acoplado ao Universal ATR Sampling Accessory e os dados foram tratados pelo Spectrum one da Perkin Elmer.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização do óleo da polpa da macaúba e seus derivados

5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) é um método espectroscópico que permite obter informações a respeito da natureza dos diferentes tipos de prótons, ou seja, de núcleos de hidrogênios do composto. Isso acontece porque o núcleo do átomo comum de hidrogênio tem spin.¹⁷

Sendo assim, quando núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de um spin em relação ao campo aplicado há a ocorrência desse fenômeno.¹⁷

Para medir um composto, a ressonância de seus prótons é informada em termos de deslocamento em relação aos prótons do TMS ou do clorofórmio deuterado que são substâncias de referência. Diferentes tipos de prótons têm deslocamentos químicos

diferentes, mas cada um tem um valor característico de deslocamento químico. Esse deslocamento é dado em ppm.¹⁷

Neste trabalho, foram analisados os deslocamentos químicos do óleo da polpa da macaúba e seus derivados.

A seguir, está a figura 7, um espectro de RMN ¹H de um óleo vegetal, com picos característicos nomeados de A a I e será utilizado como base para os espectros.

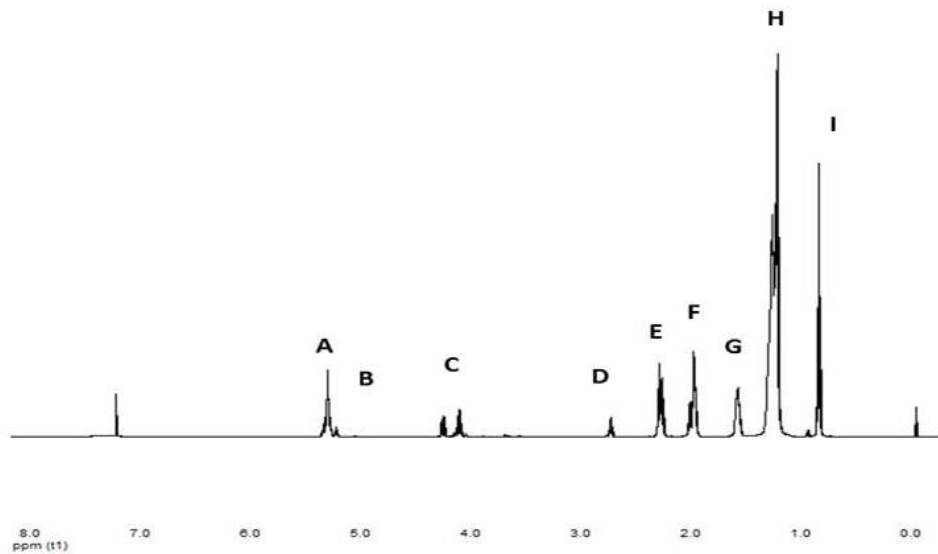


Figura 7- Espectro RMN ¹H com picos característicos de um óleo vegetal.⁵

A figura 8 mostra a estrutura de um triglicerídeo com a indicação dos hidrogênios de referência dos picos A a I, presentes no espectro de RMN ¹H.

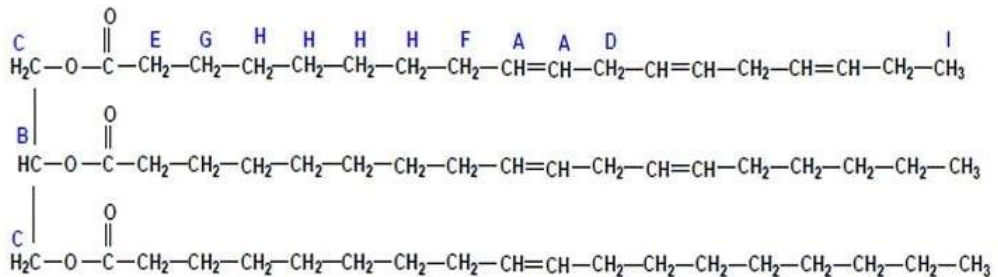


Figura 8- Estrutura de um triglicerídeo indicando os picos de hidrogênio.⁵

A tabela 1 mostra as identificações dos picos de hidrogênios de A a I de acordo com a estrutura de um triglicerídeo:

Pico	Tipo de Hidrogênio
A	Olefínicos
B	Metínicos do glicerol
C	Metilênicos do glicerol
D	Bisálíico
E	Alfa metileno do grupo acila
F	Alíico
G	Metileno vizinho ao alfa metilênico da carbonila
H	Metilênicos da cadeia alifática
I	Metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas

Tabela 1- Picos de hidrogênio de A a I representados na estrutura do triglicerídeo.

Conforme o trabalho de *Miyake et al* (1998) foram empregadas as equações 7 e 8 para o cálculo da massa molar e número de insaturações por mol de óleos vegetais, respectivamente.

$$\text{Massa molar} = \frac{15,034 \times I/3}{C/4} + \frac{14,026 \times (D+E+F+G+H)/2}{C/4} + \frac{26,016 \times (A-C/4)/2}{C/4} + 173,1 \quad (7)$$

$$\text{Índice Insaturação} = \frac{(A+B)-(C/4)}{2 \times (C/4)} \quad (8)$$

Com os valores integrados do espectro de RMN ^1H , obteve-se $101,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ do óleo da polpa da macaúba utilizados para a reação de síntese do epóxido e diol. Obteve-se o valor de 3,01 mols de insaturação, ou seja, para cada mol de insaturação foram necessários 33,8 gramas do óleo.

Para os cálculos com RMN ^1H deste trabalho, os valores de referência foram os hidrogênios das metilas terminais (I), integrados a 1. Com os valores integrados, utilizando o programa Mestre Nova, pode-se obter os picos referentes aos deslocamentos químicos dos compostos do óleo da polpa de macaúba e seus derivados epóxido e diol.

A figura 9 é o espectro de RMN ^1H do óleo da polpa da macaúba.

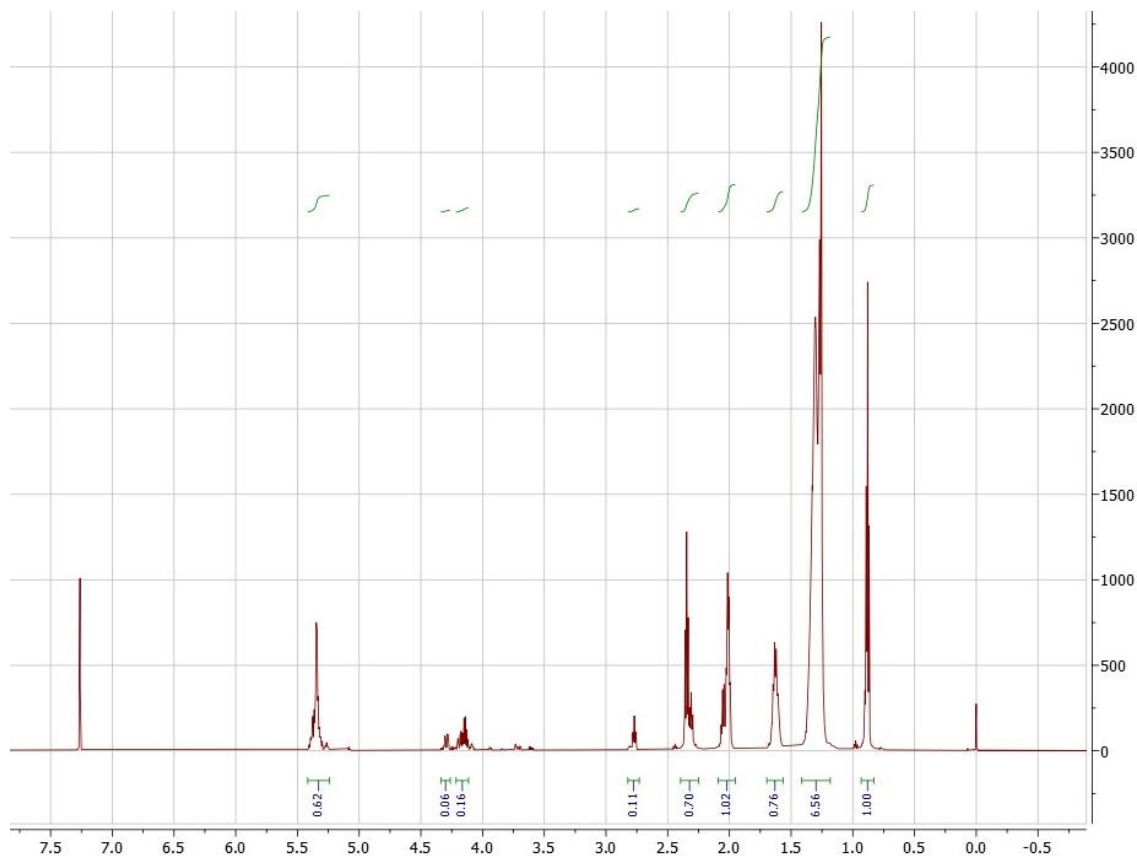


Figura 9 – Espectro de RMN ^1H do óleo da polpa da macaúba.

Pelo espectro de RMN ^1H do óleo da polpa da macaúba obteve-se sinal integrado pra 1 H em aproximadamente 0,90 ppm para metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas, já que hidrogênios em grupo metila são o tipo de próton mais blindado. Para o segundo tipo de próton mais blindado, obteve-se o sinal de metilênicos das cadeias alifáticas em 1,25 ppm integrado para 6,56 H.^{5,17}

Em 1,60 ppm, há o sinal de metileno vizinho a carbonila integrado a 0,76 H, apresentando maior desblindagem que os metilênicos das cadeias alifáticas devido a sua proximidade com a carbonila. Já em 2,00 ppm, podemos ver o sinal do alílico integrado a 1,02 H, seu deslocamento químico pode ser explicado pelos hidrogênios ligados a dupla, sendo assim sua desblindagem ocorre devido a anisotropia gerada pelo elétron π .^{5,17}

Em aproximadamente 2,30 ppm, há o sinal de alfa metilênicos dos grupos acila integrado para 0,7 H, sua desblindagem ocorre devido à sua proximidade com o grupo carbonila.^{5,17}

Há o sinal de bisalílico em 2,75 ppm integrado para 0,11 H, seu deslocamento químico, assim como para o alílico, é explicado pela anisotropia da ligação dupla. Porém, esse composto é mais desblindado devido à conjugação das duplas ligações.^{5,17}

Para 4,25 foi observado o sinal de metilênicos do glicerol integrado para 0,02 H, sua desblindagem ocorre pela proximidade com o oxigênio que possui alta eletronegatividade. O mesmo efeito pode ser observado para os metínicos do glicerol que possui sinal em 4,25 ppm integrado para 0,62 H.^{5,17}

A tabela 2 apresenta os picos característicos do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹H.

Tabela 2 – Picos característicos do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹H.

Deslocamento químico (ppm)	Tipo de hidrogênio
0,90	Metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas
1,25	Metilênicos das cadeias alifáticas
1,60	Metileno vizinho ao alfa metilênico da carbonila
2,00	Alfílico
2,30	Alfa metilênicos dos grupos acila
2,75	Bisalfílico
4,25	Metilênicos do glicerol
5,25	Metínicos do glicerol e olefínicos

A figura 10 é o espectro de RMN ¹H do epóxido do óleo da polpa da macaúba.

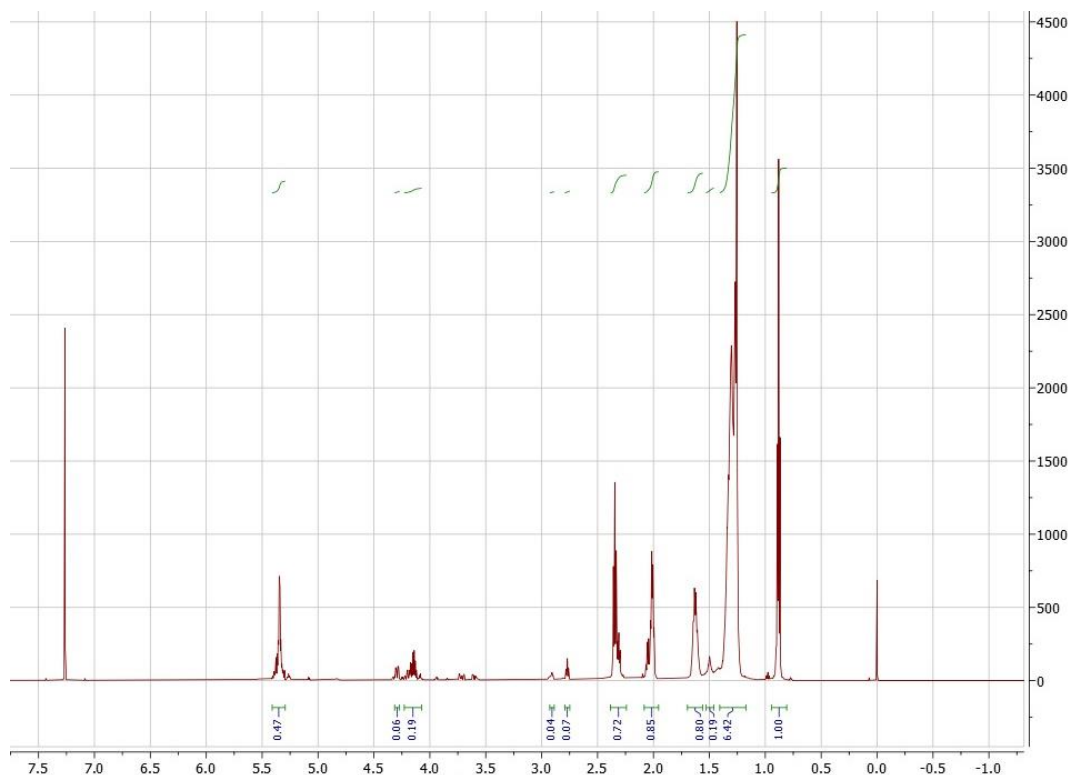


Figura 10- Espectro de RMN ¹H do epóxido do óleo da polpa da macaúba.

No espectro de RMN ¹H do epóxido da polpa da macaúba o diferencial do espectro de RMN ¹H do óleo da polpa foi o sinal em 2,75 ppm integrado a 0,2 H referente ao epóxido

formado. O hidrogênio nos carbonos ligados ao oxigênio são desblindados por causa da eletronegatividade do oxigênio e o esperado era sinal na região 3,2 a 3,8 ppm. No entanto, por causa da tensão do anel formado no epóxido, a desblindagem não é tão boa, e os hidrogênios do anel aparecem por volta de 2,75 ppm.^{5,17}

A tabela 3 apresenta os picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹H.

Tabela 3- Picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no RMN ¹H.

Deslocamento químico (ppm)	Tipo de hidrogênio
0,90	Metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas
1,50	Metileno vizinho ao alfa metilênico da carbonila
2,00	Alílico
2,25	Alfa metilênicos dos grupos acila
2,75	Hidrogênios do anel epóxido
4,25	Metilênicos do glicerol
5,40	Metínicos do glicerol e olefínicos

A seguir na figura 11, está o espectro de RMN ¹H do diol do óleo da polpa da macaúba.

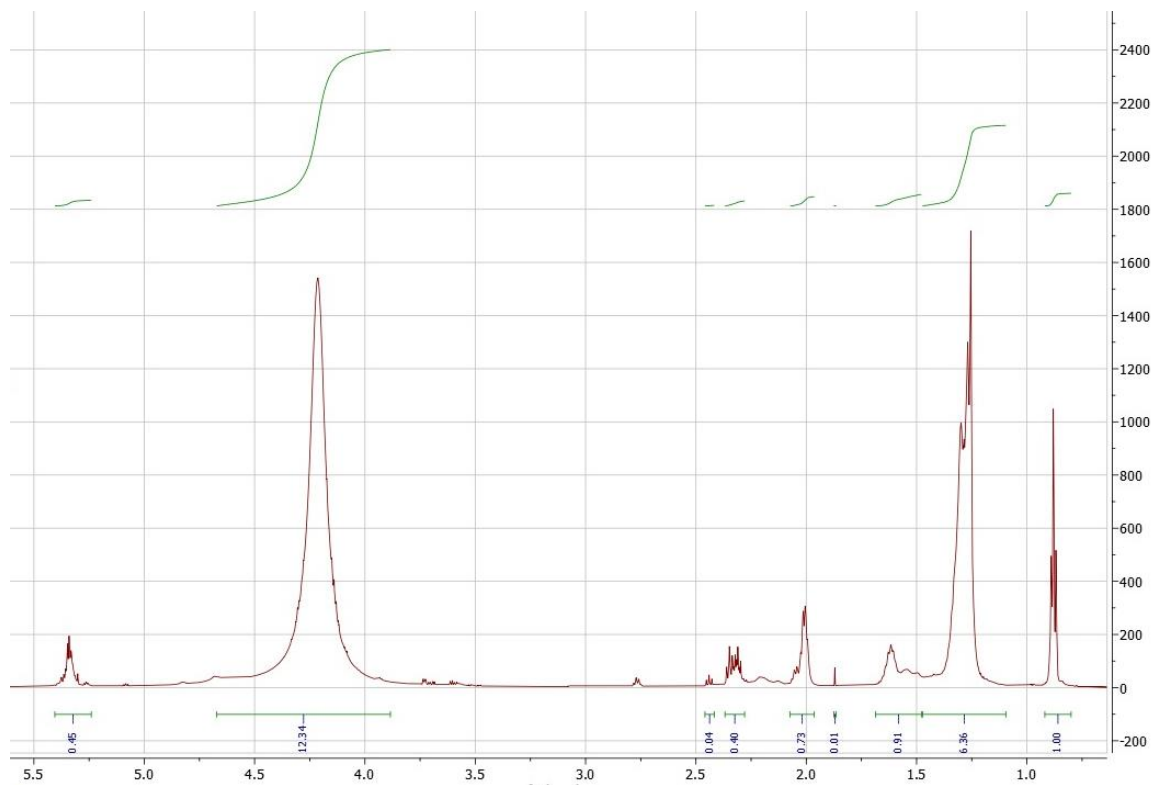


Figura 11 – Espectro de RMN ¹H do diol do óleo da polpa da macaúba.

No espectro de RMN ^1H do diol da polpa da macaúba o diferencial dos outros dois espectros foi o sinal em 4,25 ppm integrado a 12,34 H referente a hidroxila do diol formado. O hidrogênio ligado ao oxigênio é mais desblindado por causa da eletronegatividade desse elemento. Era esperado que seu deslocamento químico ocorresse por volta de 3,2 a 3,8 ppm, no entanto ligação hidrogênio em soluções de elevada concentração desprotege o hidrogênio fazendo com que seu deslocamento químico seja por volta de 4,25 ppm.^{5,17}

A tabela 4 apresenta os picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no RMN ^1H .

Tabela 4-Picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no RMN ^1H .

Deslocamento químico (ppm)	Tipo de hidrogênio
0,90	Metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas
1,25	Metilênicos das cadeias alifáticas
2,00	Alílico
2,30	Alfa metilênicos do glicerol
4,25	Grupo diol
5,40	Metínicos do glicerol e olefínicos

5.1.2. Análise espectroscópica por infravermelho com transformada de Fourier

A absorção de radiação na região vibracional do infravermelho é um processo quantizado. As moléculas ao absorverem energia no infravermelho são excitadas para atingir um estado de energia maior. Uma molécula absorve frequências, ou seja, energias que correspondem à ordem de 8 a 40 kJ/mol. Sendo assim, é possível identificar frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas covalentes.

Para ocorrer absorção no infravermelho é necessário que a molécula possua ligações com momento dipolo que mudem com uma função do tempo.¹⁷

A unidade de medida utilizada é o número de onda. Ela é diretamente proporcional à energia e sua faixa vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} o que corresponde as regiões do visível e do micro-ondas do espectro eletromagnético.¹⁷

Neste trabalho, foram analisados os picos característicos do óleo de polpa da macaúba e seus derivados epóxido e diol.

O espectro de FTIR do óleo da polpa da macaúba, figura 12, está representado a seguir:

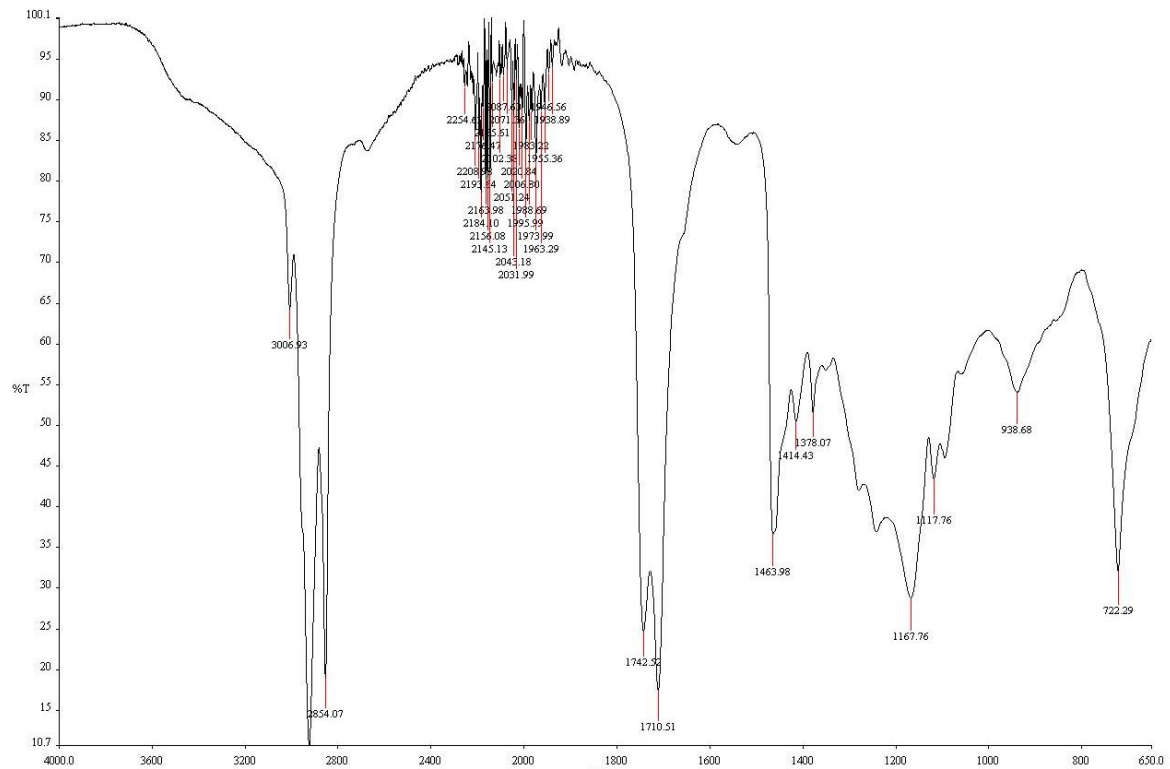


Figura 12– Espectro de FTIR do óleo da polpa da macaúba.

Pelo espectro de infravermelho do óleo da polpa da macaúba pode-se observar as bandas características de óleos vegetais como estiramento cis =C-H em $3006,93\text{ cm}^{-1}$, assim como os estiramentos assimétricos de CH_2 . É possível notar a presença do grupo éster pelo estiramento C=O em $1742,52\text{ cm}^{-1}$ assim como o dobramento assimétrico C-O em $1167,76\text{ cm}^{-1}$ e o CH_2 adjacente a carbonila em $1414,43\text{ cm}^{-1}$. Há também a banda em $722,29\text{ cm}^{-1}$ referente ao dobramento de cadeia carbônica longa.^{5,17}

A tabela 5 representa os picos característicos do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Tabela 5- Picos característicos do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Número de onda (cm^{-1})	Principais estiramentos e dobramentos
3006,93	Estiramento cis =C-H
2854,07	Estiramento simétrico CH_2
1742,52	Estiramento C=O éster
1463,98	Dobramento CH_2
1414,43	CH_2 adjacente à carbonila
1378,07	Dobramento simétrico de CH_3
1167,76	Dobramento assimétrico C-O
722,29	Dobramento de cadeia carbônica longa

O espectro de FTIR do epóxido do óleo da polpa da macaúba, figura 13, está representado a seguir:

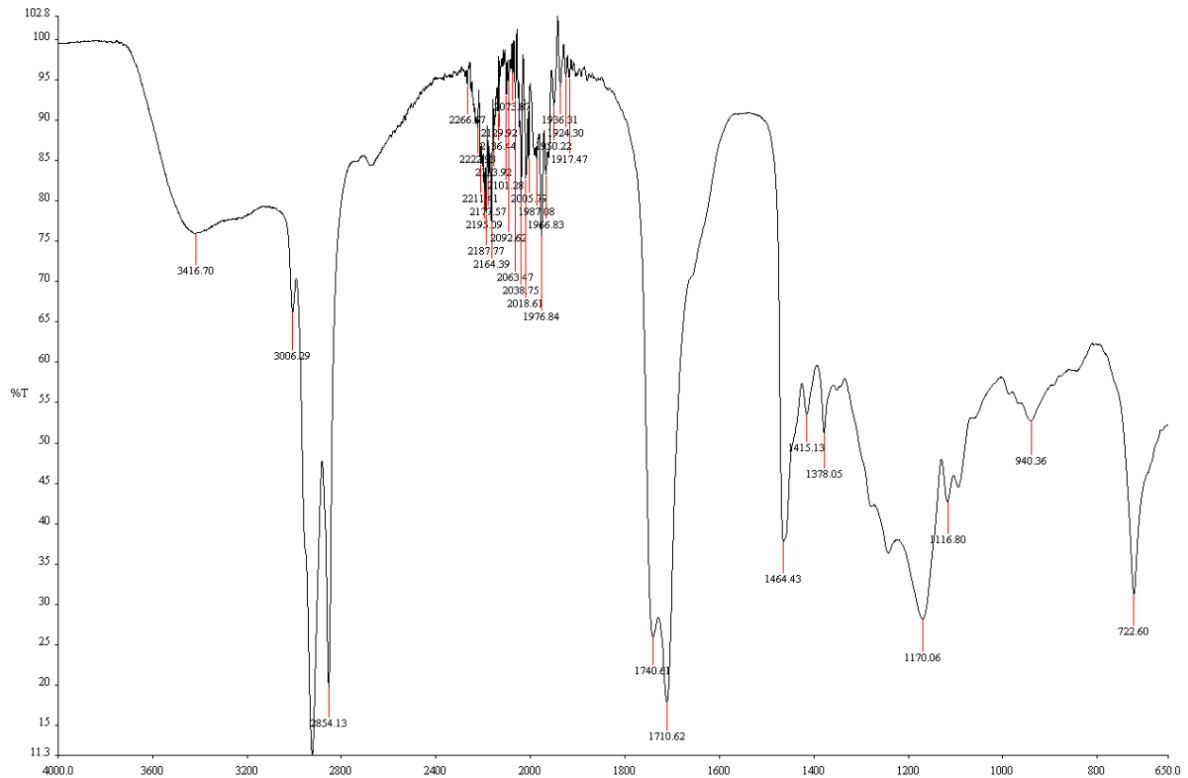


Figura 13 – Espectro de FTIR do epóxido do óleo da polpa da macaúba.

Já no espectro de infravermelho do epóxido, é possível perceber duas bandas em $940,36\text{ cm}^{-1}$ e $722,60\text{ cm}^{-1}$ relativos aos estiramentos assimétricos e simétricos do epóxido, respectivamente. É notável também o dobramento assimétrico C-O-C do epóxido em $1116,80\text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar que ainda há estiramento cis C-H de carbonos sp^2 mostrando que alguns sítios de C=C estão presentes na molécula. As demais bandas características dos óleos vegetais permanecem como estiramento C=O em $1740,61\text{ cm}^{-1}$ e o dobramento assimétrico C-O em $1170,06\text{ cm}^{-1}$ do éster. Percebe-se também, a presença de uma banda em 3416 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H, provavelmente devido a presença de água que não foi completamente retirada do composto.^{5,17,24}

A tabela 6 representa os picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Tabela 6- Picos característicos do epóxido do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Principais estiramentos e dobramentos
3416,70	Estiramento O-H (água)
3006,29	Estiramento Cis C-H sp ²
2854,13	Estiramento simétrico CH ₂
1740,61	Estiramento C=O éster
1415,13	CH ₂ adjacente à carbonila
1170,06	Dobrimento assimétrico C-O
1116,80	Estiramento assimétrico C-O-C
940,36	Estiramento assimétrico epóxido
722,60	Estiramento simétrico epóxido

O espectro de FTIR do diol do óleo da polpa da macaúba, figura 14, está representado a seguir:



Figura 14 – Espectro de FTIR do diol do óleo da polpa da macaúba.

No espectro obtido no infravermelho do diol pode-se observar o aparecimento de uma intensa banda por volta de 3368 cm⁻¹ relativa ao estiramento O-H intermolecular do grupo álcool. Esse estiramento do O-H também pode ser atribuído à vestígios de água que não foi retirado do composto. Nota-se também a diminuição dos estiramentos assimétricos e simétricos do CH₂ e o desaparecimento das bandas 940,36 cm⁻¹ e 722,60 cm⁻¹ do estiramento assimétrico e simétrico do epóxido, respectivamente. É possível perceber que o sinal em 1640 cm⁻¹ se sobrepôs ao sinal de éster em 1740 cm⁻¹ tendo em vista que formou uma pequena

ondulação no pico em questão, esse estiramento ocorre devido a impurezas na amostra e seu sinal é atribuído à água. É notável também, a formação do estiramento assimétrico C-O devido a presença do grupo álcool.^{5,17}

A tabela 7 representa os picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Tabela 7- Picos característicos do diol do óleo da polpa da macaúba no FTIR.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Principais estiramentos e dobramentos
3368,99	Estiramento O-H
2925,00	Estiramento assimétrico CH ₂
2854,78	Estiramento simétrico CH ₂
1642,42	Estiramento da H ₂ O
1464,47	Dobramento CH ₂
1096,49	Estiramento assimétrico C-O

5.2. Resultados físico-químicos do óleo da polpa da macaúba e seus derivados

5.2.1. Viscosidade cinemática e índice de viscosidade

Os resultados de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C e índice de viscosidade, tabela 8, estão apresentados a seguir:

Tabela 8 – Resultados de viscosidade cinemática a 40°C e 100° C e IV.

Produto	Viscosidade a 40°C (cSt)	Viscosidade a 100°C (cSt)	Índice de viscosidade
Óleo da polpa da macaúba	47,71	8,670	162
Epóxido do óleo da polpa de macaúba (70%)	52,19	8,98	153
Diol do óleo da polpa de macaúba (85%)	63,85	10,28	148
Diol do óleo da polpa de macaúba (90%)	59,82	10,05	155
Diol do óleo da polpa de macaúba (95%)	50,73	8,98	159

Para medidas de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, assim como para o índice de viscosidade, nos derivados dos óleos foram realizadas misturas entre eles e o óleo da polpa de macaúba, uma vez que os produtos dos derivados apresentaram uma densidade muito acima do desejado e dessa forma impossibilitou a realização das medidas.

As viscosidades cinemáticas das misturas com o epóxido e diol deram valores maiores que o valor do óleo da polpa da macaúba, já os índices de viscosidades deram valores menores. Na medida que as misturas diol/óleo foram aumentando as porcentagens de óleo da

polpa de macaúba na composição, as viscosidades diminuíram e os índices de viscosidade aumentaram.

A viscosidade dos lubrificantes automotivos não é constante, varia com a temperatura. Quando a temperatura aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade. Por isso é esperado que as viscosidades a 40°C sejam maiores que as viscosidades a 100°C, o que ocorre tanto para o óleo da polpa da macaúba quanto para os seus derivados epóxido e diol.²¹

Como a viscosidade cinemática é uma propriedade de um fluido em resistir ao cisalhamento, as moléculas que possuem menor interação intermolecular se movem mais rapidamente, já que as forças agem no sentido de resistirem ao movimento. Sendo assim, as misturas com diol/óleo por terem hidroxilas em sua estrutura, possuem maiores interações intermoleculares devido as ligações hidrogênio, tendem a se mover mais lentamente, e assim possuem uma maior viscosidade que o óleo da polpa.

Quanto maior o índice de viscosidade do fluido melhor é a capacidade de diminuir a variação da viscosidade com a temperatura, portanto demonstram uma viscosidade mais estável à mudança de temperatura.²¹ Com isso, pode-se inferir que as misturas com maiores porcentagem do óleo da polpa de macaúba possuem melhores IV frente aos de menores porcentagem.

A resolução ANP 669/2017, separa o óleo básico em cinco grupos levando em conta teor de saturação, teor de enxofre e índice de viscosidade. O óleo vegetal está enquadrado no grupo V. No entanto, a ANP não estabelece características para básicos deste grupo, porque geralmente são óleos que não são utilizados em rotinas. Se futuramente os óleos vegetais começarem a serem utilizados como biolubrificantes, pode ser que a ANP passe a regulamentar esse grupo.

O grupo que melhor atenderia o óleo de macaúba para que fosse feita uma comparação dos valores de índice de viscosidade e de viscosidade cinemática a 40°C e 100°C com óleos lubrificantes sintéticos, seria o grupo III visto que corresponde aos óleos de índice de viscosidade maiores que 120. Portanto, as características estabelecidas pela ANP para esse grupo, será utilizado como referência nessas análises.

Segundo a resolução da ANP 669/2017, para óleos hidrocracados que pertencem ao grupo III, como o Ultra-S 4, o índice de viscosidade deve ser no mínimo 123. Os valores para o óleo de macaúba e para as misturas diol/óleo estão bem acima do mínimo estipulado.

Já para as viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C, o grupo III também não tem especificações, já que há acréscimo de um aditivo no óleo básico desse grupo o que acaba alterando sua viscosidade.²³

Quando comparado os valores de índice de viscosidade do óleo da polpa de macaúba com de um óleo mineral sintético, o óleo da polpa apresenta valor maior. Isso pode ser explicado pelas cadeias lineares dos triglicerídeos dos óleos vegetais em que há uma maior interação de van der Waals. Além disso, há uma maior polaridade do grupo éster do óleo vegetal do que os hidrocarbonetos derivados dos óleos minerais sintéticos, fazendo com que as moléculas do éster sejam atraídas por superfícies metálicas, proporcionando uma película de proteção mais forte e de maior lubrificação do material.^{5,21}

5.2.2. Índice de acidez total

Os Resultados dos índices de acidez total, tabela 9, estão representados a seguir:

Tabela 9- Resultados dos índices de acidez total.

Produto	IAT
Óleo da polpa da macaúba	103,6 mg KOH/g
Diol do óleo da polpa da macaúba (85%)	92,84 mg KOH/g
Diol do óleo da polpa da macaúba (95%)	99 mg KOH/g

Assim como as análises de viscosidade cinemática e índice de viscosidade, foram realizadas misturas entre o óleo da polpa de macaúba com o derivado diol. As análises de índices de acidez total foram realizadas com a mistura diol/óleo em 85% e 95% para estudo do comportamento dessas misturas em comparação com o óleo da polpa de macaúba, assim como para os óleos lubrificantes sintéticos.

Segundo a resolução ANP 669/2017, tendo como parâmetro o valor máximo aceitável do Ultra-S 4 que é de 0,01 massa de KOH em miligramas, por massa de amostra em grama, a mistura de 85% diol/óleo apresentou valor de 92,84 mg KOH/g enquanto o de 95%, apresentou 99 mg KOH/g. Sendo assim, os valores de índice de acidez total das misturas do diol apresentaram valores exorbitantes quando comparados com o valor segundo a norma ANP 669/2017, demonstrando que a oxidação dos produtos formou compostos altamente ácidos. A priori questiona-se a efetividade da neutralização e purificação nos quais o diol foi submetido para resultados de acidez tão altos.²³

Porém, a porcentagem de maior teor de óleo da polpa apresentou um maior valor para acidez do que o de menor teor, podendo indicar impurezas no óleo da polpa, o que foi

comprovado pelo alto índice de acidez total obtido pelo óleo da polpa da macaúba que foi de 103,6 mg KOH/g.

A alta acidez inviabiliza o uso desses compostos como base lubrificante uma vez que favorece a oxidação dos metais que constituem o motor. Durante o próprio funcionamento dos motores ocorre a formação de compostos ácidos, sendo assim o ideal seria que o lubrificante tivesse certa basicidade para neutralizar esses compostos. Se o óleo básico for ácido, como no caso, há perda dessa capacidade.²³

6. Conclusão e perspectiva

6.1. Conclusão

Com a pandemia da COVID-19 houve alguns contratempos para realização de todas as análises propostas pelo trabalho de conclusão de curso 1. Os experimentos realizados acabaram indo num ritmo mais devagar, mas foi possível sintetizar os derivados do óleo da polpa de macaúba, tanto o epóxido quanto o diol, como podemos observar pelos picos dos espectros de RMN ¹H e FTIR. Não foi possível realizar alguns ensaios como ponto de fulgor, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa devido a problemas nos equipamentos, impossibilitando a realização das análises.

Os estados físicos dos derivados do óleo da polpa não se apresentaram em forma líquida, principalmente o diol, que apresentou alta densidade. Dessa forma, foi necessário realizar uma mistura com o óleo da polpa da macaúba para que pudessem ser realizadas as análises físico-químicas, já que houveram limitações instrumentais para medidas dos compostos.

Foi possível perceber um aumento das viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C das misturas contendo diol/óleo em relação ao do óleo da polpa, contudo seus índices de viscosidades se apresentaram menores. Esse comportamento foi confirmado pelas diferentes porcentagens da mistura diol/óleo. Dessa forma, pode-se concluir que na medida que as porcentagens de óleo da polpa de macaúba nas misturas foram aumentando, ocorreu uma maior estabilidade à mudança de temperatura, apresentando assim melhores IVs para ser considerado um biolubrificante.

Além disso, pode-se perceber que o óleo da polpa da macaúba fornecido pela empresa Central do Cerrado, apresentou um elevado índice de acidez, inviabilizando esse lote para ser usado como óleo básico.

6.2. Perspectiva para trabalhos futuros

- Estudo da biodegradação de óleos básicos e lubrificantes sem o uso de microrganismos. A proposta para esse procedimento consiste em realizar a análise aplicando a metodologia de Rhee (2005), um modelo com uso de colunas cromatográficas de vidro com empacotamento de sílica em gel e bauxita ativa sob fluxo de nitrogênio gasoso. As extrações dos compostos do óleo são feitas de acordo com a eluição dos solventes n-pentano, dietil éter, clorofórmio e uma mistura de pentano/tolueno na coluna cromatográfica. A biodegradabilidade é determinada pela razão entre o coeficiente tabelado da composição eficaz para biodegradação (ECB) com as somas das frações dos compostos extraídos da eluição dos solventes por 100 e dada em função do tempo de meia vida em dias e o material de acumulação biodegradável.

REFERÊNCIAS

- 1 Lubrificantes. Agência Nacional do Petróleo (ANP), 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/lubrificantes>. Acesso em: outubro de 2019.
- 2 SILVA, J.A.C.; FREIRE, GUIMARÃES, D. M.; "Produção de biolubrificantes catalisada por lipases: fundamentos e aplicações", p. 471-502. In: Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4. São Paulo: Blucher, 2017.
- 3 A história do óleo lubrificante. Wearcontrol, 2016. Disponível em: <https://www.wearcontrol.com.br/a-historia-do-oleo-lubrificante/>. Acesso em: outubro de 2019.
- 4 MATOS, P. R. R. Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- 5 MATOS, P. R. R. O Óleo de Macaúba como Matéria-Prima básica de um Biolubrificante: Um Estudo Teórico – Experimental. 2018. 195 f. Tese (Doutorado em química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

- 6 Macaúba. Portal São Francisco, 2019. Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/biologia/macauaba>. Acesso em: novembro 2019.
- 7 Macaúba: Múltipla e sustentável. O agrônomo, 2016. Disponível em: <http://oagronomico.iac.sp.gov.br/?p=21>. Acesso em: novembro 2019.
- 8 Macaúba é matéria-prima promissora para o biodiesel. Embrapa, 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauaba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel>. Acesso em: novembro 2019.
- 9 MONTEAVARO, L, L.; SILVA, E, O.; COSTA, A, P, O.; SAMIOS, D.; GERBASE, A, E.; PERTZHOLD, C, L. ;Am. Oiol Chem Soc, 2005.
- 10 ANDRADE, C. K. Z. Preparação de lactonas formação de ligação carbono-carbono. Síntese formais de (-) serricornina, (+) - lactona de prelog-Djerassi e estudos visando à síntese do (+)-10-desoximetinolídeo, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- 11 LUTZ, A. In Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos; São Paulo, 4ª edição, p. 589–625, 2008.
- 12 Resolução ANP 669/17. Legislação ANP, 2017. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2017/fevereiro&item=ranp-669--2017>. Acesso em: novembro de 2019.
- 13 Portal de legislação. Diário de Leis, 2009. Disponível em: <https://www.diariodasleis.com.br/busca/exibmlink.php?numlink=211344>. Acesso em: novembro de 2019.
- 14 MURILO, F; LUNA, T.; JEFFERSON, B; CAVALCANTE, F; ORDELEI, N; SILVA, C. L. C. J. Studies on Biodegradability of bio-based lubricants, Universidade Federal do Ceará, 2015.

- 15 MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1998.
- 16 DANIEL, A. C. Contribuição ao estudo da influência de variáveis de síntese no desempenho de terpolímeros utilizados como melhoradores do índice de viscosidade. 2016. 153 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2016.
- 17 PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. 4^a Ed. São Paulo. 2010.
- 18 ASTM D7042-21, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2021, www.astm.org
- 19 ASTM D2270-10(2016), Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
- 20 ASTM D664-18e2, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
- 21 SANTIAGO, V. S. Simulação molecular de propriedades físicas de lubrificantes e de biolubrificantes. 2017. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- 22 LYNCH, T. R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. Ontario: CRC Press, 2008.
- 23 ROCCO C., OLIVEIRA F., JACINTHO G., FRANÇA M. C., QUINTINO M.S., MELO M., FERREIRA V. Panorama dos óleos básicos no Brasil projeto: revisão das portarias ANP n°129/99 e n°130/99, Distrito Federal, 2016.
- 24 BREVES.R.A., Biolubrificantes e compostos obtidos do poliálcool do óleo da polpa de macaúba. 2021. 96 f. Dissertação (Doutorado em química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2021.
- 25 RHEE, I.S. Development of bio-kinetic model for lubricants. Kansas City: MO, 2005.

- 26 BHERING, L. Macaúba: matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. Embrapa Agroenergia (CNPAAE). Brasília. 2009.
- 27 NOBRE, D. A. C. et al. Macaúba (*Acrocomia aculeata*): Palmeira de extração sustentável para biocombustível. Montes Claros, Minas Gerais. p. 92-105. 2014
- 28 HERNANDEZ, D.P.S. Tendência de patenteamento de biolubrificantes: visão do potencial de inovação. 2016. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química, Rio de Janeiro. 2016.
- 29 EREDA, T. Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais. 2004. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2004.
- 30 SANTOS, E. H. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. 2011. 59 f. Monografia (Graduação em tecnologia de processos ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2011.