



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**O Óleo de Macaúba como Matéria-Prima Básica de um
Biolubrificante: Um Estudo Teórico-Experimental**

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Orientador: Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Kleber Zago de Andrade

Brasília, DF

2018



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**O Óleo de Macaúba como Matéria-Prima Básica de um
Biolubrificante: Um Estudo Teórico-Experimental**

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Orientador: Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Kleber Zago de Andrade

Brasília, DF

2018

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Paulo Roberto Rodrigues de Matos**, matrícula nº **14/0107746**, intitulada “***O Óleo de Macaúba como Matéria-Prima Básica de um Biolubrificante: Um Estudo Teórico-Experimental***”, apresentada no (a) Auditório do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 2 de março de 2018.

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi

Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira

Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

Membro Titular (FGA / UnB)

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Membro Titular (IQ / UFG)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 2 de março de 2018.

Dedicatória

Àquele que não poupou seu próprio Filho, mas o entregou por todos nós...

Aos meus queridos filhos, Pedro e Luiza, que este trabalho ajude a mostrar como a busca do conhecimento pode nos tornar pessoas melhores.

Não haverá borboletas se a vida não passar por longas e silenciosas metamorfoses.

Rubem Alves

Agradecimentos

À minha esposa Cristiane Matos, minha dádiva de Deus, com quem tenho chorado, rido e construído minha vida.

Aos meus pais, Miriã e Roberto, pelo dom da vida e mesmo com tantas dificuldades nunca desistirem de me fazer entender a importância dos estudos.

Aos meus pais de coração, Eni e Vitor, nunca terei como agradecer tudo o que vocês fizeram por mim.

Às minhas cinco queridas irmãs (cunhados entram aqui), Ana Paula, Anna Carollina (minha tradutora), Aline, Camilla e Izabela, obrigado por todo suporte e torcida.

Aos meus sogros, Ivonete e Rubens (*in memoriam*), que se tornaram verdadeiros pais.

À família Ronny, Vivi, Mateus, Bia e Luca por participar das minhas alegrias e tristezas.

Ao Glauber (Chapóca) meu amigo/irmão mais antigo, e à sua família linda.

Ao meu amigo e companheiro de oração, Marcos Leite (Marquinhos).

À toda família da minha esposa.

Aos queridos amigos da IPICB, em especial aos meus companheiros: Ézio, Alan e Diego.

Ao professor Dr. José Roberto dos Santos Politi, pelos ensinamentos, orientação, paciência, confiança e amizade. Você é um exemplo de ser humano!

Aos amigos da ANP, em especial: Maristela, Guilherme, Celma, Claudião, Cocota, Edmilson, Conceição, Fábio e os demais integrantes da CPL.

Aos novos amigos e colegas de trabalho que fiz durante essa jornada: Neto, Felipe (você sempre falou que daria errado) e Valéria, muito obrigado!

Ao professor Dr. Carlos Kleber Zago de Andrade pela coorientação e pelos papos sobre o Galo.

À professora Dra. Elaine Rose Maia, por todos os ensinamentos em dinâmica molecular. Sem você esse trabalho não seria completo.

Ao professor Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira, que tanto contribuiu com suas críticas construtivas e conhecimentos em química teórica.

Ao professor Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, por sua simpatia e estar presente em minha banca.

Ao professor João Batista pelos ensinamentos em físico-química e os esforços para manter o LQC em pleno funcionamento, muito obrigado!

À professora Roseany Lopes pela amizade e por aceitar participar dessa banca, valeu!

À professora Dra. Maria José Araújo Sales, pelos ensinamentos, paciência e pelas boas risadas que pudemos dar durante essa jornada.

Ao professor Wender, excelente químico orgânico e vascaíno.

Ao professor Kadu, exímio químico orgânico.

À Amanda (IC top das galáxias), Jéssica e Rodolfo, pela ajuda nas análises físico-químicas.

Aos amigos do Laboratório de Química Computacional por terem me acolhido tão bem, em especial ao Rev. Gustavo, Wendell, Rogerio e Bia.

Aos funcionários do IQ pela boa vontade em atender todos os pedidos com tanto zelo.

Aos técnicos de Laboratório de Ensino de Físico-Química, Naimã e Rodolfo, vocês são demais.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por essa oportunidade de voltar aos estudos.

À empresa Innovatti/Cargil pela doação de óleos vegetais para auxiliar esta pesquisa.

À empresa Lubrizol pela doação do aditivo melhorador de estabilidade oxidativa.

RESUMO

Nota-se, em diversas áreas do conhecimento, a busca pela aplicação de tecnologias que se alinhem com o conceito de desenvolvimento sustentável. Na área de lubrificantes, há um aumento de pesquisas aplicando óleos vegetais, porém, não se observa a exploração do potencial de diversas oleaginosas brasileiras.

Este trabalho avalia a capacidade dos óleos da polpa e da amêndoa de macaúba e alguns dos seus derivados como óleo básico lubrificante. Esta oleaginosa é abundante em diversas áreas do Brasil e possui uma boa produtividade, se comparada à soja, por exemplo.

Inicialmente, foram realizados ensaios aplicáveis aos óleos lubrificantes nos óleos vegetais da macaúba e identificadas as características físico-químicas. Na sequência, foram planejadas modificações químicas estruturais dos óleos, com intuito de melhorar sua estabilidade oxidativa e térmica, aspectos negativos identificados nos óleos vegetais estudados. Assim, foram sintetizados dióis, hidroxilaminas e diésteres dos óleos de macaúba. As sínteses desses produtos visaram eliminar o centro mais reativo dos triglicerídeos (a dupla ligação), principal responsável pela baixa estabilidade térmica e oxidativa das oleaginosas.

Os derivados dos óleos vegetais foram submetidos aos mesmos testes físico-químicos realizados anteriormente, e foi verificado o aprimoramento e o aumento do seu potencial para uso como base lubrificante, com destaque particular para o diéster produzido.

Concomitantemente à parte experimental, foram realizados cálculos computacionais de dinâmica molecular clássica e de estrutura eletrônica, especificamente o método da teoria do funcional de densidade, para a obtenção da estrutura conformacional dos principais ácidos graxos que compõem as oleaginosas brasileiras e das propriedades moleculares dos triglicerídeos que compõem os óleos de macaúba e dos derivados sintetizados. Essas informações foram correlacionadas com os resultados experimentais dos óleos estudados e dos seus derivados, o que permitiu compreender as características físico-químicas observadas, sob a ótica molecular.

Palavras-chaves: óleos vegetais, biolubrificantes, óleos básicos e lubrificantes.

ABSTRACT

It is noticed, in various areas of knowledge, the search for the application of technologies enforcement actions that align with the concept of sustainable development. In lubricants area there is an increase in researches applying vegetable oils in many areas of lubrication. In spite of that it is not observed the exploitation of the potential of several Brazilian oils.

This study evaluates the ability of macaúba's pulp and almond oils and some of its derivatives when used as lubricant base oil. This oleaginous plant is abundant in many regions of Brazil and has a good productivity when compared to soy, for instance.

Initially, tests were performed on standard required to lubricating oils in macaúba vegetable oil and there were identified the positive and negative physical and chemical characteristics of these vegetable oils. In sequence, chemical changes were planned in the structure of the oil, in order to improve their oxidative stability and pour point, the negative aspects identified in vegetable oils previously studied. The reactions carried out aimed to eliminate the most reactive center of triglycerides (the double bond). Thus were synthesized diols, hydroxylamines and diesters of macaúba oils.

With the obtaining of modified vegetable oils there were made the same physical and chemical tests which were carried out formerly and the improvement was noticeable and the increase of their potential for use as lubricant bases, with particular focus on the diéster produced.

Concomitantly the experimental part, computational calculations were carried out, using classical molecular dynamics and later, the method of the density functional theory, to obtain the molecular structure of the main fatty acids that compose the Brazilian oleaginous plants and, from this, molecular properties of the triglycerides that make up the macaúba oils and the synthesized derivatives. This information was correlated with the experimental results of the studied oils and their derivatives, which allowed to understand the physicochemical characteristics observed from the molecular standpoint.

Keywords: vegetable oils, biolubricants, basic oils and lubricants.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Introdução	2
1.2 Justificativa	9
1.3 Objetivos do Trabalho	11
1.3.1 Objetivo Geral	11
1.3.2. Objetivos Específicos	11
1.4 Estrutura do Trabalho	12
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	13
2.1 Óleos Vegetais	14
2.1.1 Óleo de Macaúba	17
2.2 Lubrificantes	19
2.3 Aditivos	24
2.4 Óleos vegetais e bases lubrificantes	28
2.5 Cálculos Computacionais	34
Capítulo 3 - Metodologia	35
3.1 Materiais	36
3.2 Metodologia experimental	36
3.3 Análises físico-químicas dos óleos	41
3.3.1 Volatilidade	42
3.3.2 Estabilidade oxidativa	43
3.3.3 Viscosidade Cinemática	43
3.3.4 Índice de Viscosidade	44
3.3.5 Ponto de Fluidez	44
3.3.6 Ponto de Fulgor	45
3.3.7 Índice de acidez total	46
3.3.8 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)	46
3.3.9 Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C	47
3.3.10 Análise Térmica	47
3.4 Mistura de óleos vegetais e aditivos	47
3.5 Metodologia para os cálculos computacionais	47
3.5.1 Dinâmica Molecular Clássica	47
3.5.2 Cálculos de estrutura eletrônica	50
Capítulo 4 - Resultados e discussões	56
4.1 Resultados físico-químicos dos óleos vegetais e bases lubrificantes	57

4.2 Caracterizações espectroscópicas dos óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados	63
.....	63
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear	63
4.2.2 Análise espectroscópica por infravermelho	75
4.3 Resultados físico-químicos dos óleos vegetais modificados	80
4.3.1 Estabilidade oxidativa dos derivados da amêndoa e polpa da macaúba	80
4.3.2 Óleos vegetais modificados aditivados	85
4.4 Análise termogravimétrica	86
4.4.1 Atmosfera oxidante	86
4.4.2 Atmosfera inerte	92
4.5 Cálculos computacionais	96
4.5.1 Ácidos graxos	96
4.5.1.1 Propriedades moleculares dos ácidos graxos	101
4.5.1.2 Comparativo entre as caixas dos óleos da macaúba	103
4.5.1.3 Propriedades eletrônicas dos ácidos graxos	104
4.5.2 Óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados	106
4.5.2.1 Comparação entre as caixas com moléculas dos óleos da macaúba	112
4.5.2.2 Propriedades eletrônicas de óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados	112
Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas	115
5.1 Conclusões	116
5.2 Perspectivas para trabalhos futuros	118
6. Referências Bibliográficas	120
Apêndice A: Figuras	125
.....	126
Apêndice B: Tabelas	143
Apêndice C: Esquemas	145
Apêndice D: Artigo aceito em revista internacional	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo entre óleos de origem vegetal e mineral.	8
Tabela 2 – Comparativo de custos relativos entre derivados vegetais e minerais.....	8
Tabela 3 – Fórmula molecular de ácidos graxos.	14
Tabela 4 – Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gorduras.	16
Tabela 5 – Composição do óleo de amêndoa e da polpa da macaúba.	19
Tabela 6 – Índice de viscosidade de óleos básicos lubrificantes.	23
Tabela 7 - Tabela API para óleos básicos.....	24
Tabela 8 – Resultados físico-químicos em óleos vegetais e óleos básicos minerais e sintéticos.	57
Tabela 9 - Composição, em porcentagem, dos óleos vegetais estudados.....	58
Tabela 10 – Resultados de volatilidade e estabilidade oxidativa de óleos vegetais e minerais.	61
Tabela 11 - Deslocamento químico do RMN ¹ H de um óleo vegetal.	65
Tabela 12 – Picos característicos de óleos vegetais no FTIR.....	76
Tabela 13 - Comparativo entre os resultados dos óleos da amêndoa da macaúba e os óleos vegetais modificados.....	81
Tabela 14 - Comparativo entre os resultados dos óleos da polpa da macaúba e os óleos vegetais modificados.	83
Tabela 15– Comparativo entre a estabilidade oxidativa de óleos aditivados e óleo mineral acabado.....	85
Tabela 16 – Resultados de T _d , T _{onset} , T _{end} e perda de massa total para óleos vegetais, minerais e sintéticos.	90
Tabela 17 - Resultados de T _d , T _{onset} , T _{end} e perda de massa total para óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados em atmosfera inerte.....	95
Tabela 18 – Isômeros geométricos para o ácido oleico.....	97
Tabela 19 - Valores energéticos e composição para os ácidos graxos estudados.	98
Tabela 20 – Contribuições para energia total dos ácidos graxos.....	101
Tabela 21 - Contribuições para energia total das caixas com os ácidos graxos.....	103
Tabela 22 - Contribuições para energia total das caixas com os ácidos graxos da amêndoa e polpa da macaúba.	104
Tabela 23 – Propriedades eletrônicas dos ácidos graxos.....	105
Tabela 24 - Valores energéticos e distribuição de Boltzmann para os ácidos graxos estudados.....	108
Tabela 25 – Contribuições totais para óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados.	112
Tabela 26 – Propriedades eletrônicas dos óleos vegetais <i>in natura</i> e modificados.	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda mundial por lubrificantes	3
Figura 2 – Demanda e prognóstico da demanda por lubrificantes no Brasil.....	3
Figura 3 – Distribuição de óleos básicos no Brasil	4
Figura 4 – Aplicação de um óleo vegetal em usinagem	7
Figura 5 - Representação da estrutura química do ácido oleico	15
Figura 6 - Coqueiro da Macaúba.	17
Figura 7 - Fruto da palmeira da macaúba.	18
Figura 8 - Modelo de fluidos em camadas.	21
Figura 9 - Gráfico para determinação do índice de viscosidade em um óleo.....	22
Figura 10 - Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes fenólicos. ...	27
Figura 11 - Representação da estrutura química da fenilamina.....	27
Figura 12 – Fluxograma com os procedimentos A para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.....	38
Figura 13 - Fluxograma com os procedimentos A para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.	39
Figura 14 - Fluxograma com o procedimento C para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.	40
Figura 15 - Aparelho utilizado para medição da volatilidade dos óleos.	42
Figura 16 - Câmara de aquecimento após a realização do ensaio de estabilidade oxidativa.	43
Figura 17 – Viscosímetros cinemático com banho a 40 °C e 100 °C.	44
Figura 18 - Equipamento para medição do ponto de fluidez.....	45
Figura 19 - Equipamento para medição do ponto de fulgor.....	46
Figura 20 - Cluster utilizado para cálculos computacionais.....	55
Figura 21 - Estrutura química de óleos básicos (a) mineral parafínico (b) mineral naftênico e (c) polialfaolefina.....	59
Figura 22 - Resultados da estabilidade oxidativa para óleos vegetais <i>in natura</i>	61
Figura 23 - Resultados da estabilidade oxidativa para óleos minerais.....	63
Figura 24 - RMN ¹ H característico de um óleo vegetal.	64
Figura 25 - Indicação dos hidrogênios responsáveis pelos picos de RMN ¹ H de um óleo vegetal na estrutura química de um triglicérideo.....	65
Figura 26 - Espectro de RMN ¹ H integrado do óleo de amêndoa de macaúba.	66
Figura 27 - Espectro de RMN ¹³ C do óleo de amêndoa de macaúba.	67
Figura 28 - Espectro de RMN ¹ H integrado do óleo da polpa de macaúba.....	68
Figura 29 - Espectro de RMN ¹³ C do óleo da polpa da macaúba.....	68
Figura 30 - Espectro de RMN ¹ H integrado do diéster da amêndoa A.	69
Figura 31 - Espectro de RMN ¹ H integrado do diéster da polpa B.	70
Figura 32 - Espectro de RMN ¹³ C do óleo do diéster da polpa B.	71

Figura 33 - Espectro de RMN ^1H integrado do diol da amêndoa B.	71
Figura 34 - Espectro de RMN ^{13}C do diol da amêndoa B.	72
Figura 35 - Espectro de RMN ^1H do diéster da amêndoa C.	73
Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C do diéster da amêndoa C.	73
Figura 37 - Espectro de RMN ^1H do diéster da polpa C.	74
Figura 38 - Espectro de RMN ^{13}C do diéster da polpa C.	75
Figura 39 - Espectros de FTIR de diversos óleos vegetais.	77
Figura 40 - Espectro de FTIR dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba.	77
Figura 41 - Espectro de FTIR dos epóxidos do óleo da amêndoa e polpa da macaúba.	78
Figura 42 - Espectro de FTIR dos dióis dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba.	79
Figura 43 - Espectro de FTIR dos diésteres dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba.	79
Figura 44 - Espectro de FTIR das hidroxilaminas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba.	80
Figura 45 - Gráfico da estabilidade oxidativa para derivados da amêndoa da macaúba.	82
Figura 46 - Gráfico da estabilidade oxidativa para derivados da polpa da macaúba.	84
Figura 47 - Gráfico da comparativo de estabilidade oxidativa entre diésteres e óleo mineral parafínico.	84
Figura 48 - Gráfico da análise térmica do óleo da amêndoa de macaúba.	87
Figura 49 - Gráfico da análise térmica do óleo da polpa de macaúba.	87
Figura 50 - TGA dos derivados da amêndoa da macaúba, óleos minerais e sintéticos.	88
Figura 51 - TGA dos derivados da polpa da macaúba, óleos minerais e sintéticos.	89
Figura 52 - Gráfico da análise térmica da amêndoa de macaúba em atmosfera inerte.	92
Figura 53 - Gráfico da análise térmica da polpa da macaúba em atmosfera inerte.	93
Figura 54 - TGA dos derivados da amêndoa da macaúba em atmosfera inerte.	94
Figura 55 - TGA dos derivados da polpa da macaúba em atmosfera inerte.	94
Figura 56 - Confôrmeros obtidos para o ácido esteárico.	97
Figura 57 - Ácidos graxos otimizados no nível de cálculo B3LYP/6-311G* (a) esteárico (b) interação entre esteáricos (c) oleico (d) interação entre oleico (e) linoleico (f) interação entre linoleico (g) linolênico (h) interação entre linolênicos (i) ricinoleico (j) interação entre ricinoleicos.	99
Figura 58 - Confôrmeros finais da caixa com ácidos graxos.	102
Figura 59 - Caixas com os ácidos graxos dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba.	103
Figura 60 - Confôrmeros obtidos para o triglicerídeo da amêndoa da macaúba.	107
Figura 61 - Triglicerídeos otimizados com DFT (a) amêndoa (b) polpa (c) diéster amêndoa (d) diéster polpa (e) diol amêndoa (f) diol polpa (g) hidroxilamina amêndoa (h) hidroxilamina polpa.	111

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação da reação para formação de um triglicerídeo.	14
Esquema 2 - Proposta de mecanismo para oxidação de hidrocarbonetos	26
Esquema 3 - Propostas para reação de formação do perácido orgânico.....	28
Esquema 4 - Proposta de reação para formação de um epóxido com o uso de perácido.	29
Esquema 5 - Epoxidação do triglicerídeo de soja.....	30
Esquema 6 - Formação de um diéster a partir do óleo vegetal epoxidado.	31
Esquema 7 - Obtenção de um diéster a partir de dióis	32
Esquema 8 - Reação para obtenção de hidroxilamina.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS e ACRÔNIMOS

ANP	ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AT	Análise Térmica
ATR	Reflectância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
B3LYP	Funcional híbrido de correlação e troca da DFT (<i>Beck Three Parameter Lee-Young-Parr</i>)
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
CEC	<i>Coordinating European Council</i>
CPT	Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DIN	<i>German Institute for Standardization</i>
DM	Dinâmica Molecular
DMAP	Dimetilaminopiridina
DTA	Calorimetria Exploratória Diferencial(<i>Differential thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria Derivativa (<i>Derivative Thermogravimetry</i>)
EN	Norma Europeia (<i>European Norm</i>)
HF	Método <i>Hartree – Fock</i>
HUMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IAT	Índice de Acidez Total
IQ	Instituto de Química
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de Viscosidade
LUMO	Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
QC	Química Computacional
NH	Naftênico Hidrogenado
NMMA	<i>National Marine Manufacturers Association</i>
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OLUC	Óleo Lubrificante Usado e Contaminado
PAG	Polialquileno Glicol

PAO	Polialfaolefina
PIO	Polinternalolefina
PNL	Parafínico Neutro Leve
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAE	<i>Society of Automotive Engineer</i>
T _{onset}	Temperatura inicial de decomposição do óleo para um determinada etapa
T _d	Temperatura em que ocorre a máxima decomposição do óleo
T _{end}	Temperatura final de decomposição do óleo para uma determinada etapa
TG	Análise Termogravimétrica (<i>Termogravimetric Analysis</i>)
TMS	Tretametsilano
UnB	Universidade de Brasília
USDA	<i>U.S. Departament of Agriculture</i>

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Introdução

É observado, atualmente, o esforço mundial para a redução da dependência dos produtos do petróleo, devido à redução de suas reservas e aos impactos negativos no meio ambiente originados por seu processamento e por seus derivados.^{1,2}

As discussões sobre questões ambientais, inseridas no amplo conceito de desenvolvimento sustentável, ganham intensidade cada vez maior na sociedade atual. Conforme Maimon: “o desenvolvimento sustentável busca simultaneamente a eficiência econômica, a justiça social e a harmonia ambiental”. Mais do que um novo conceito, o desenvolvimento sustentável é um processo de mudança, no qual a exploração de recursos, a orientação dos investimentos, os rumos do desenvolvimento ecológico e a mudança institucional devem levar em conta as necessidades das gerações futuras.¹

O Brasil já tem participado deste esforço mundial com a utilização de biocombustíveis, tais como, biodiesel e etanol. Contudo, isso não tem ocorrido para o mercado de óleos lubrificantes. Estes são constituídos de óleos básicos (minerais e/ou sintéticos) e aditivos. Os óleos básicos, que são os principais constituintes dos lubrificantes, são predominantemente oriundos do petróleo.^{3,4}

A expansão deste mercado, ocorrida no início desta década no Brasil, não encontrou um investimento adequado para obtenção de óleos básicos lubrificantes de melhor qualidade no país. Atualmente, há uma balança comercial desfavorável, com uma grande importação de óleos básicos e, além disso, o que é produzido em território nacional é de baixa qualidade para a produção de lubrificantes com alto desempenho.²⁻⁴

O mercado de lubrificantes mundial é estimado em 39 milhões de metros cúbicos, sendo que as maiores demandas estão na Ásia, Estados Unidos e Europa, conforme pode ser visto na Figura 1.^{4,5}

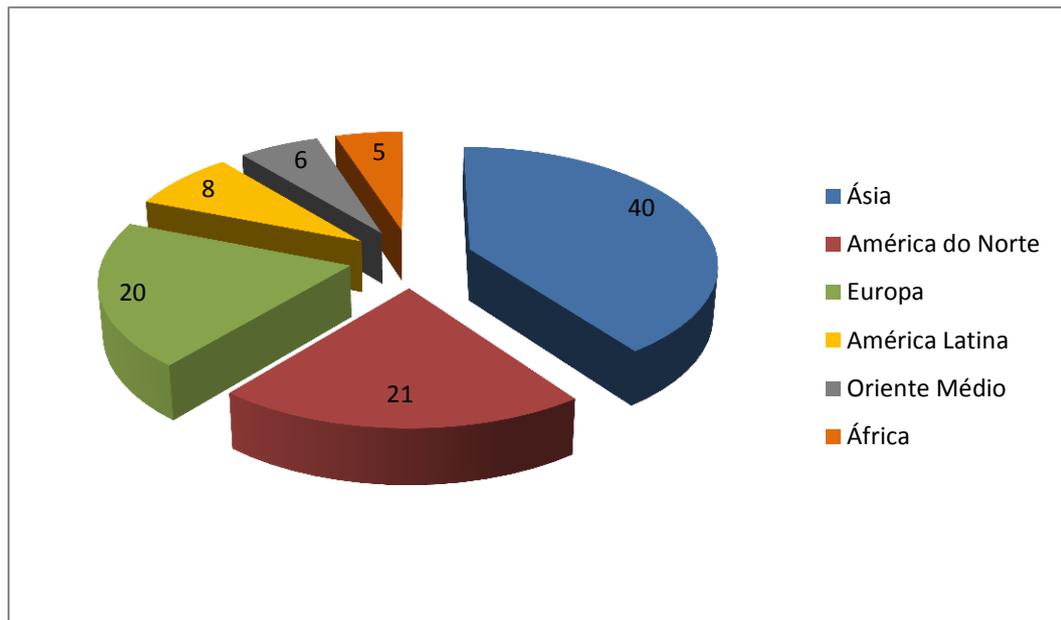


Figura 1 – Demanda mundial por lubrificantes.^{5,6}

No Brasil, esta demanda, atualmente, está em torno de 1,3 milhões de metros cúbicos. O crescimento acelerado que se viu no início desta década diminuiu com a crise atual. Na Figura 2, consta um histórico e uma previsão para o ano de 2022 do mercado brasileiro, em milhões de metros cúbicos.⁴

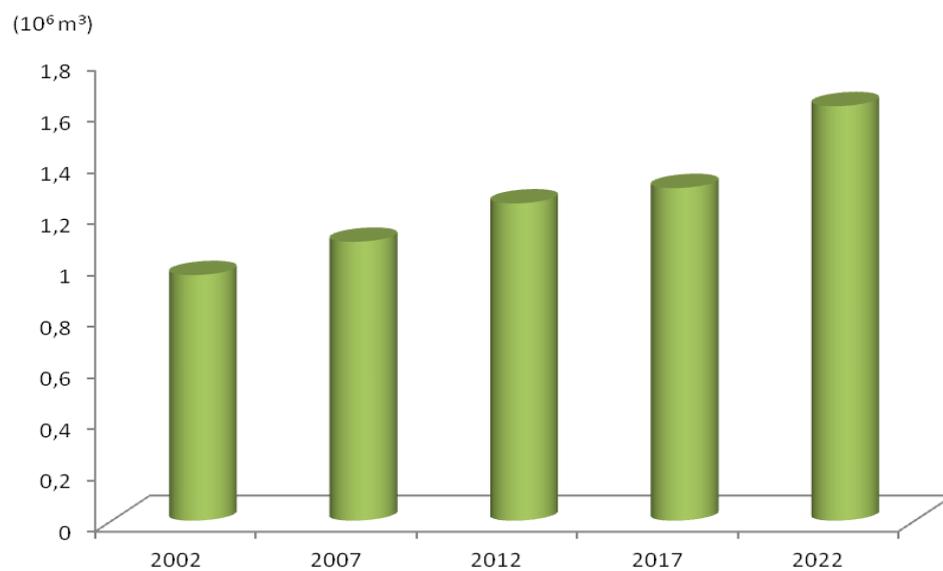


Figura 2 – Demanda e prognóstico da demanda por lubrificantes no Brasil.⁴

Na Figura 3, foi identificada a distribuição da demanda de óleos básicos do mercado brasileiro no ano de 2016, em metros cúbicos. Vale destacar a alta porcentagem de óleo importado no mercado brasileiro.^{4,7}

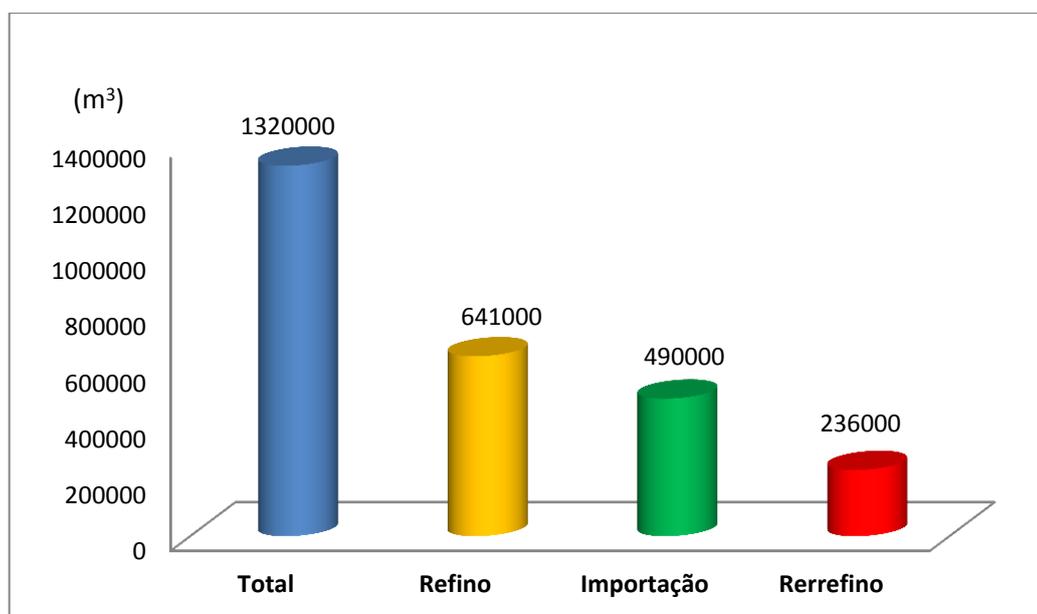


Figura 3 – Distribuição de óleos básicos no Brasil.^{3,7}

A tendência é uma participação cada vez maior de óleos básicos com maior qualidade, o que indica um aumento da utilização de óleos básicos minerais que possuam baixo teor de enxofre e alto teor de saturados e uma maior participação dos óleos de origem sintética, totalizando aproximadamente 12% do mercado mundial de básicos.^{3,5,6}

Cabe enfatizar o aumento de montadoras e multinacionais instaladas no Brasil, o que aproximará o mercado brasileiro cada vez mais dos mercados europeu e americano na utilização de lubrificantes de alta qualidade.⁴

Os biolubrificantes podem ser compreendidos como lubrificantes que possuem em sua composição óleos vegetais *in natura* ou modificados, alta biodegradabilidade e baixa ecotoxicidade. A porcentagem de oleaginosas pode ser integral ou parcial, variando de acordo com o tipo da aplicação do produto.^{8,9}

Existe uma tendência de aumento da demanda por esses lubrificantes devido às crescentes exigências ambientais e consciência da população acerca dos seus benefícios. Por esse motivo, é observada a ampliação de pesquisas nessa linha nos últimos anos. Estudos já mostram os ganhos com o uso de bases vegetais em relação às minerais, considerando o menor impacto ao meio ambiente. Porém, devido à baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, diversas reações têm sido propostas para modificação química dos triglicerídeos que compõem estas oleaginosas.⁹⁻¹⁴

O comitê Europeu de normalização estabelece alguns critérios para que um lubrificante seja aceito como biolubrificante, tais como: mais de 60% de degradação em 28 dias, conforme norma OECD 301 (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), mais de 50% da composição baseada em matérias renováveis, sem bioacumulação e baixa toxicidade para fauna, flora e água.^{8,14,15}

Seguindo o descrito na norma OECD 301, procedimento B, que estabelece procedimento para a medição de biodegradabilidade, alcança-se para óleos vegetais *in natura* um valor de 99% em 28 dias. Quando estes são aditivados, como exemplo, um óleo para motosserra biodegradável, pode atingir valores próximos de 90%. A título de comparação, os valores de biodegradabilidade para óleos minerais são de 20%.^{8,15}

Os óleos de base vegetal já representam, em volume, 1% no mercado europeu. Em alguns países, como a Alemanha, este número é ainda maior, onde a porcentagem já supera os 5%. No Brasil, porém, estima-se um valor de aproximadamente 0,1%, apesar de ser um dos países com maior potencial para a produção desses óleos, tanto em volume quanto em diversidade. As principais aplicações das oleaginosas como lubrificantes atualmente são: correntes de motosserra, óleos de corte, graxas, óleos hidráulicos, aplicações marítimas, óleos de dois tempos, além do uso nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (contato incidental). Estas aplicações não exigem uma grande estabilidade oxidativa e por isso são mais comuns para os biolubrificantes.^{8,16-18}

A preocupação na utilização de produtos agressivos ao meio ambiente já está sendo legalmente incorporada. Um exemplo é a normativa europeia para o descarte de diversas substâncias, EN 13342. Seguindo essa tendência, o descarte de um óleo lubrificante não biodegradável será cada vez mais caro, tornando esse produto menos atrativo economicamente, devido ao preço global do produto.⁸

Em 2001 o governo alemão lançou o programa MIP (*Market Introduction Programme*), no qual propôs um incentivo financeiro para o uso de biolubrificantes em máquinas hidráulicas e, logo no primeiro ano, 1000 toneladas de óleos lubrificantes minerais foram substituídas por biolubrificantes, o que corresponde a 4000 máquinas.^{6,8,18}

O governo dos EUA criou por meio da USDA, alguns mecanismos para reduzir os impactos dos lubrificantes minerais e incentivar a utilização dos biolubrificantes. Foi elaborado um registro voluntário para biolubrificantes, no qual, os consumidores podem se informar sobre os produtos cadastrados pelo site da instituição. Atualmente, são mais de 200 produtos, a maioria hidráulica, óleo de corte e graxas. Para o registro, é dada preferência para produtos que utilizam óleos rerrefinados, quando necessário, em substituição ao óleo de primeiro refino.¹⁹

Diversos investimentos também têm sido feitos nos EUA. A empresa de aditivos Lubrizol, de Ohio, tem investido em pesquisa na obtenção de aditivos a partir do óleo de girassol com alto teor de ácido oleico e a Universidade de Iowa tem investido pesado na obtenção de fluídos lubrificantes a partir do óleo de soja.¹⁹

Algumas vantagens e desvantagens sociais e de mercado no uso de biolubrificantes são apresentadas a seguir.^{10,11,14}

Vantagens:

- Aumento do uso de matérias renováveis;
- Menor impacto ambiental no descarte de lubrificantes, devido a maior biodegradabilidade, menor toxicidade e menor bioacumulação;
- Potencial criação de novas tecnologias nacionais.
- Investimento em pesquisas para desenvolvimento de novos aditivos, de acordo com as novas diretrizes ambientais;
- Pesquisa e uso de novas oleaginosas cultivadas em solos brasileiros (macaúba, babaçu, mamona etc.);
- Desenvolvimento rural em regiões subdesenvolvidas, tais como Montes Claros (MG), onde se adquiriu o óleo da polpa de macaúba desta pesquisa;
- Diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera.

Desvantagens:

- Aumento do consumo de água nas regiões rurais para o cultivo das oleaginosas;
- Substituição de áreas agrícolas alimentares para áreas com oleaginosas;
- Necessidade de incentivo governamental para que os preços entre os materiais renováveis se tornem competitivos com os derivados do petróleo.

Há empresas investindo nesta área, no Brasil, tais como NOTOX e VG Bio. O tipo de óleo com maior interesse tem sido os óleos de usinagem, devido ao grande contato destes com os operadores, que podem sofrer irritação ou alergia devido à névoa criada pelas altas temperaturas atingidas pelo lubrificante, sendo que muitos destes possuem cloro em sua formulação, além dos compostos aromáticos contidos nos óleos minerais. Já existe um produto desenvolvido no Brasil para usinagem a partir do óleo de mamona, essa aplicação é ilustrada na Figura 4.^{18,20}



Figura 4 – Aplicação de um óleo vegetal em usinagem.²¹

Os principais tipos de óleos vegetais utilizados como biolubrificantes são a soja e a canola *in natura* e derivados quimicamente modificados. A Tabela 1 apresenta uma análise qualitativa de algumas características dos óleos vegetais, um de seus derivados e dos óleos minerais.^{8,10,16}

Conforme exposto na Tabela 1, há um grande ganho ambiental nas propriedades de biodegradabilidade, bioacumulação e toxicidade para os óleos vegetais. Porém, nota-se que a

estabilidade oxidativa e propriedades a baixas temperaturas são pequenas se comparadas aos derivados de petróleo. Com isso, o estudo na modificação estrutural dos triglicerídeos é necessário para utilização de oleaginosas como bases lubrificantes. Na Tabela 2, observa-se que os custos relativos dos ésteres ainda são altos se comparados aos derivados minerais e são equivalentes aos dos óleos sintéticos. O que demonstra o alto valor agregado dos biolubrificantes e o potencial financeiro deste mercado.⁸

Tabela 1 – Comparativo entre óleos de origem vegetal e mineral.

Óleo Básico	Origem	Biodegradabilidade	Bioacumulação	Toxicidade	Estabilidade oxidativa	Propriedades em baixas temperaturas
Mineral	Petróleo	Lenta	Sim	Alto	Média	Média
PAG	Petróleo	Rápida	Não	Baixo-Médio	Alta	Alta
Vegetais	Recurso natural	Muito rápida	Não	Baixíssimo	Baixa	Baixa/ media (de acordo com os ácidos graxos)
Éster de óleo vegetal	Sintetizado a partir de recursos naturais	Rápida	Não	Baixo	Alta	Alta

Tabela 2 – Comparativo de custos relativos entre derivados vegetais e minerais.

Óleo Básico	Custo relativo
Mineral	1
Vegetais	1,2
PAG	2 a 4
Éster de óleo vegetal	2 a 3

O primeiro selo criado para os biolubrificantes foi o *Blue Angel* na Alemanha. Para a certificação, era necessário o uso de material renovável e o uso limitado de aditivos, além da

obrigatoriedade dos testes de biodegradabilidade, bioacumulação e toxicidade. Em 2005, a União Europeia criou o selo *European Eco Label* com sete critérios para a certificação, além dos descritos acima. Os metais utilizados na aditivação passaram a serem controlados, não podendo estar presentes na composição compostos halogenados, sendo permitidos apenas os metais cálcio, alumínio, sódio, potássio, lítio e magnésio.^{8,18}

A composição é controlada de acordo com a aplicação do produto, óleos hidráulicos, óleos marítimos e óleos dois tempos devem possuir, pelo menos, 50% de material renovável (óleo vegetais ou gorduras animais), enquanto que, para graxas, este percentual é de 45% e para óleos de motosserra 70%.^{8,19}

A discussão atual é se esses produtos com diversas restrições em suas formulações poderiam atingir os requisitos de desempenho tão exigentes dos equipamentos de hoje. As exigências europeias para os biolubrificantes têm seguido as mesmas de produtos oriundos do petróleo, com normas específicas por tipo de aplicação:

- Fluidos hidráulicos: ISO 15380;
- Óleos industriais: DIN 51517;
- Motores dois tempos: NMMA.

1.2 Justificativa

Os novos motores e equipamentos exigem lubrificantes com alta estabilidade em situações bastante distintas. Produtos destinados a compressores e aviação devem ser eficientes a baixíssimas temperaturas por sua vez, como no caso da mineração, a lubrificação ocorrerá em altas temperaturas. No Brasil, ainda se utiliza, predominantemente, o refino de óleo lubrificante mineral com alto teor de enxofre e baixo teor de saturados, o que confere à base lubrificante uma baixa estabilidade oxidativa causando a necessidade mais rápida da troca do óleo e, com isso, um impacto negativo ao meio ambiente.^{3,6}

Além disso, é elevado o percentual de óleo básico importado pelo Brasil, devido à baixa produção em território brasileiro. Mesmo considerando apenas o que é refinado dentro do país, grande parte é feito a partir de petróleo importado, predominantemente Árabe Leve, dada a alta densidade do petróleo brasileiro.^{3,7}

Desde 1980 estudos mostram a obtenção de lubrificantes com um menor impacto no meio ambiente. Países como Alemanha e EUA já possuem isenções fiscais para a aplicação dos chamados biolubrificantes na agricultura, o que cada vez mais aumenta a demanda por estes óleos na Europa e América do Norte. No Brasil, a utilização desse tipo de produto ainda é muito pequena e a produção é quase inexistente.¹⁸

Uma das opções para a reversão do que foi apresentado para o mercado brasileiro é a substituição do óleo de base mineral por vegetal. A utilização de bases vegetais nos óleos lubrificantes traz muitos benefícios ao país por meio do desenvolvimento de tecnologias próprias e agregação de valor a produtos típicos nacionais, em uma perspectiva sustentável. O uso de bases vegetais pode gerar empregos em diversos setores, promover desenvolvimento no interior do Brasil, evitando o êxodo rural e, ainda, facilitar uma melhor distribuição de renda.^{1,22}

Em relação ao meio ambiente, o principal benefício relativo ao uso dos óleos vegetais é o fato de serem recursos renováveis, menos tóxicos e biodegradáveis. Quanto ao aspecto econômico, a plantação das oleaginosas deve respeitar aspectos do clima, do solo e da cultura de cada região do Brasil, conferindo um preço mais viável destes óleos em relação aos óleos minerais e sintéticos.^{10,11,14,23}

Dentre as características vantajosas dos óleos vegetais, destaca-se a lubricidade, biodegradabilidade, índice de viscosidade e a volatilidade superior à de óleos minerais. Porém, os óleos vegetais apresentam menor estabilidade oxidativa do que os óleos minerais e ao serem utilizados como lubrificantes, degradam-se, gerando compostos insolúveis, o que aumenta a viscosidade e a acidez do produto. Além disso, diversas oleaginosas apresentam alto ponto de fluidez.^{10,11,14,24,25}

Com isso, é identificada a necessidade de um estudo detalhado sobre a viabilidade da aplicação dos óleos vegetais como bases lubrificantes e do estudo de reações químicas para obtenção dos derivados dos óleos vegetais que apresentem propriedades mais próximas às das bases lubrificantes convencionalmente usadas, bem como, um estudo teórico do comportamento dos ácidos graxos e triglicerídeos que constituem as oleaginosas que são usadas como biolubrificantes.

Os óleos selecionados neste estudo foram o da amêndoa da macaúba e polpa da macaúba. A escolha deve-se aos fatos do coqueiro da macaúba ser uma planta nativa de nosso país, a alta produtividade desta oleaginosa e o alto percentual de ácido oleico na composição

dos seus óleos vegetais *in natura*.

O uso dos óleos da macaúba para obtenção de um biolubrificante, bem como, o estudo de diversos ensaios aplicados a bases lubrificantes, em especial, a estabilidade oxidativa utilizando a norma ASTM 7545 nos produtos obtidos são as principais inovações apresentadas nesse trabalho. Além disso, a parte teórica traz um estudo da correlação das propriedades físico-químicas de ácidos graxos e triglicerídeos com propriedades eletrônicas, utilizando a metodologia DFT.

1.3 Objetivos do Trabalho

1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar as características físico-químicas dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba e obter derivados dessas oleaginosas com propriedades físico-químicas mais próximas das bases lubrificantes convencionalmente utilizadas. Realizar um estudo computacional nos ácidos graxos que compõem estas oleaginosas e nas moléculas que serão sintetizadas, a fim de obter a relação entre propriedades moleculares e eletrônicas e as propriedades físico-químicas dessas mesmas espécies observadas experimentalmente.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os óleos vegetais da amêndoa e da polpa da macaúba com os ensaios de viscosidade cinemática, índice de viscosidade (IV), índice de acidez total (IAT), estabilidade oxidativa, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , termogravimetria (TG) termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DTA).
- Sintetizar dióis, diésteres e hidroxilaminas, por meio da epoxidação das duplas ligações dos triglicerídeos dos óleos da amêndoa e da polpa macaúba.
- Caracterizar os compostos sintetizados com os ensaios de viscosidade cinemática, índice de viscosidade (IV), índice de acidez total (IAT), estabilidade oxidativa, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DTA).

- Comparar as características físico-químicas dos compostos obtidos com as dos óleos básicos minerais e sintéticos.
- Realizar estudos computacionais para a obtenção de estruturas otimizadas de ácidos graxos, triglicerídeos e das moléculas sintetizadas neste trabalho.
- Obter resultados das interações dessas moléculas otimizadas em vácuo, seus potenciais eletrostáticos, frequências, hiperpolarizabilidade e, a partir destes dados, realizar um comparativo entre os resultados teóricos e experimentais, a fim de obter a relação entre as propriedades eletrônicas desses derivados e as propriedades físico-químicas observadas experimentalmente.

1.4 Estrutura do Trabalho

No próximo capítulo será feita uma revisão bibliográfica sobre os óleos vegetais, os lubrificantes, os métodos computacionais para cálculos químicos e os biolubrificantes.

O capítulo três conterà a parte metodológica do trabalho, descrevendo os reagentes e metodologias utilizadas para obter os compostos utilizados; além das normas utilizadas nos ensaios físico-químicos, bem como, as ferramentas e métodos computacionais utilizados.

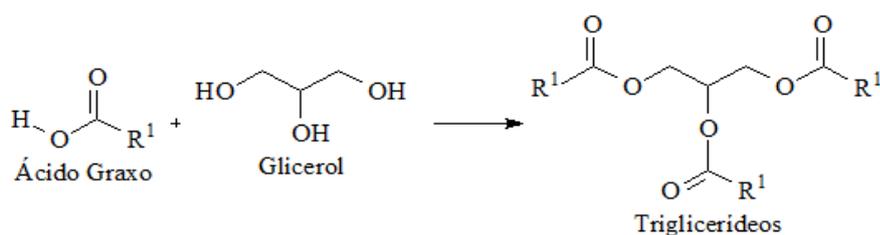
O capítulo seguinte apresentará os resultados obtidos para os óleos vegetais e para os compostos sintetizados, bem como um comparativo dos resultados destes com as bases lubrificantes que são utilizadas atualmente, além da apresentação dos dados obtidos computacionalmente.

Por fim, o quinto capítulo conterà as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são formados predominantemente pela esterificação de uma molécula de glicerol [$C_3H_5(OH)_3$] e três moléculas de ácidos graxos ($R-COOH$) chamados de triglicerídeos (90 % a 98 %), como representado no Esquema 1. Além destes, existem os componentes chamados não glicerídeos, à exemplo dos fosfatídeos, resinas, traços de metais, tocoferóis, pigmentos, esteróides, dentre outros. Os óleos são fontes essenciais de nutrientes (proteínas, gorduras e carboidratos), além de possuírem ácidos graxos não sintetizados pelo organismo humano.^{26,27}



Esquema 1 - Representação da reação para formação de um triglicerídeo.

Alguns ácidos graxos com suas respectivas fórmulas moleculares são apresentados na Tabela 3.^{26,28}

Tabela 3 – Fórmula molecular de ácidos graxos.

Nome	Designação da	
	Estrutura	Fórmula Molecular
	(carbonos : insaturações)	
Palmítico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Ricinoleico	18:1 OH	$C_{18}H_{35}O_3$

As propriedades dos óleos vegetais estão diretamente relacionadas à sua composição e três fatores são normalmente 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 destes nas moléculas de triglicerídeos das oleaginosas. Outros fatores que afetam as propriedades físico-químicas são a condição climática, o tipo de solo, a maturidade da planta e até mesmo o modo de extração do óleo.²⁶

Entre os saturados, os ácidos graxos mais presentes nos óleos vegetais são o ácido palmítico e esteárico, encontrados em grandes proporções no óleo de babaçu. Os ácidos graxos insaturados que predominam em óleos vegetais são os ácidos oleico, linoleico e linolênico, encontrados, por exemplo, no óleo de soja. Abaixo, na Figura 5, está a representação do ácido oleico.²⁹

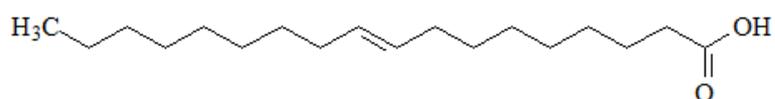


Figura 5 - Representação da estrutura química do ácido oleico

O estudo da utilização dos óleos vegetais para fins industriais e energéticos data do início do século passado, quando, em 1900, Rudolph Diesel operou seu motor com óleo de amendoim em uma exposição universal de motores em Paris. No Brasil, as primeiras referências ao uso de óleos vegetais para fins energéticos datam de 1920. Em 1975, o Governo Federal deu origem ao “Pro Óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos”. Entre os seus principais objetivos, este plano pretendia substituir o óleo diesel pelos óleos vegetais.^{26,29}

O óleo vegetal é extraído inicialmente por pressão mecânica, sendo o restante da extração feita com solvente. O material residual do processo mecânico é submetido à ação de um solvente que retira o óleo residual da torta, deixando-a com um percentual menor que 1% de óleo. O solvente mais utilizado para extração do óleo bruto é o hexano a 70 °C. A recuperação do solvente pode ser feita em compressores a frio ou por colunas de absorção com óleo mineral.²⁹

Para diversas aplicações que usam óleos vegetais, o processo de extração e purificação é essencial para o sucesso da aplicação. Outros processos que podem ser requeridos são: hidrogenação, degomagem, deodorização, interesterificação etc.^{26,29}

Alguns ensaios são rotineiramente utilizados para medir a qualidade e aplicabilidade dos óleos vegetais, tais como: viscosidade, índice de acidez, índice de iodo, índice de refração, índice de saponificação etc.^{26,30}

O Brasil é reconhecido por sua grande capacidade de produção de óleos naturais, devido ao seu clima e extensão territorial. As regiões sul, sudeste e centro-oeste destacam-se pelo cultivo da soja e do algodão, sendo a produção de soja majoritária nessas regiões. As regiões norte e nordeste têm como destaque a produção de palma, babaçu e mamona.²⁹

Como a dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, devido ao dobramento da cadeia, isso determina a formação de dois segmentos e diminui as interações de *van der Waals* em ácidos graxos insaturados. Com isso, identificamos que óleos insaturados tendem a ser líquidos e os saturados sólidos.²⁶

A participação de alguns ácidos graxos na composição de diversos óleos vegetais é apresentada na Tabela 4.^{26,29}

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gorduras.

Óleo ou Gordura	Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Algodão		2%	22%	5%	19%	50%	
Babaçu	44%	22%	7%	3%	15%	3%	
Dendê		2%	37%	4%	42%	8%	
Girassol			7%	8%	35%	46%	
Milho			7%	3%	43%	39%	
Soja			5%	5%	27%	49%	10
Sebo		3%	28%	17%	38%	12%	

As principais reações químicas realizadas nos óleos vegetais são: oxigenação, hidrogenação, esterificação e polimerização. Essas ocorrem nas duplas ligações e/ou carbonilas dos triglicerídeos.^{26,31}

2.1.1 Óleo de Macaúba

A macaúba é uma palmeira do gênero *Acrocomia* e se caracteriza por ampla distribuição geográfica, estendendo-se do México à Argentina. No Brasil, existe uma elevada concentração no Cerrado e Pantanal.³²

Como esta oleaginosa é encontrada em diversas regiões do Brasil, existem diversos nomes populares: bocaiúva, macaíba, mocajá, mucajá, coco-do-catarro e umbocaiva. Estima-se um total de 11,5 milhões de hectares de macaubais nativos, com densidade de 200 plantas por hectare.³³ A Figura 6 mostra um coqueiro da macaúba.



Figura 6 - Coqueiro da Macaúba.

Esta palmeira é bastante resistente às secas, queimadas e pragas, habita em áreas abertas, com alta incidência de calor, solos arenosos e baixo índice hídrico. Seus frutos vão do esférico ao ligeiramente achatados e o diâmetro varia de 2,5 a 5,0 cm.^{32,34}

É possível se obter o óleo da macaúba por meio da sua polpa e da sua amêndoa. O óleo da polpa é caracterizado por uma coloração amarela intensa e valores de acidez mais elevados, já o óleo da amêndoa possui uma coloração mais clara e menores valores de acidez. A palmeira da macaúba possui um grande potencial de crescimento no uso como biolubrificante ou biodiesel, devido à alta produtividade em relação a outras oleaginosas, tais como, soja ou algodão. A produtividade da macaúba é de 15 toneladas por hectare, chegando

ao valor de quatro toneladas por hectare de óleo, enquanto a soja, fica em torno de uma tonelada por hectare de óleo extraído. A Figura 7 mostra a divisão do fruto da macaúba.⁴⁶

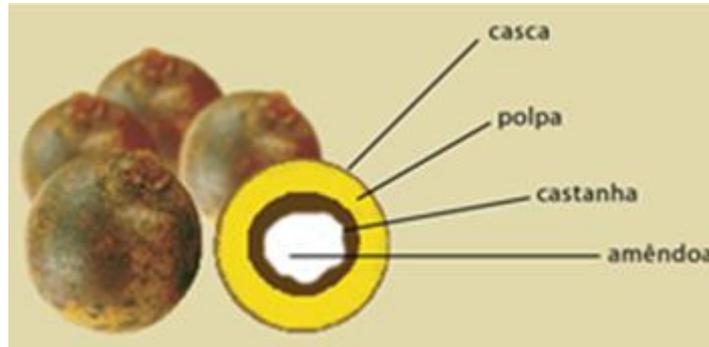


Figura 7 - Fruto da palmeira da macaúba.

Com o aumento da discussão sobre a substituição de áreas produtoras de alimentos para produção de biocombustíveis em programas como o do biodiesel e do Proálcool, a utilização de uma oleaginosa com uma grande produtividade, como a da macaúba, torna mais eficientes estes e outros programas, a partir da matéria renovável.³⁴

A partir do fruto da macaúba é possível se obter diversos produtos, tais como licores, sorvetes, sabões e biodiesel do óleo. As demais partes também podem ser utilizadas, como, por exemplo: raiz como diurético; amêndoa para produção de paçoca; folhas para forragem e ração; e endocarpo para produção de botões e carvão.^{32,34}

A Tabela 5 apresenta as composições dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba. Estas foram informadas pelas empresas Mundo dos Óleos e Central do Cerrado, fornecedoras dos óleos.

Tabela 5 – Composição do óleo de amêndoa e da polpa da macaúba.

Composição (ácidos graxos)	Amêndoa da Macaúba	Polpa da Macaúba
Caprílico C8:0	5%	-
Cáprico C10:0	2%	-
Laúrico C12:0	13%	-
Mirístico C14:0	10%	-
Palmítico C16:0	12%	17%
Palmitoleico C16:1	2%	3%
Estearico C18:0	6%	2%
Oleico C18:1	42%	57%
Linoleico C18:2	3%	17%
Linolênico C18:3	-	2%
Outros	5%	2%

2.2 Lubrificantes

Por lubrificante compreende-se o material que se interpõe entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o contato entre elas. As principais funções de um lubrificante são: a redução do desgaste de peças devido ao atrito, o resfriamento, a proteção contra a corrosão, limpeza e o fornecimento de informação sobre desgaste de peças.³⁵

Os lubrificantes são fundamentais no funcionamento de diversos equipamentos, como motores de combustão interna, engrenagens, compressores, transmissões, turbinas, mancais, sistemas hidráulicos etc. Atualmente eles são divididos em dois grandes grupos: lubrificantes automotivos e industriais. Estes são constituídos por óleos básicos (minerais, sintéticos e/ou vegetais) e aditivos.^{35,36}

Em termos de volume, o óleo básico é o componente mais importante do lubrificante, por se tratar do constituinte majoritário. Nos óleos hidráulicos, por exemplo, observa-se a proporção é de 99% de óleo básico e 1% de aditivo, já em óleos automotivos para cárter, a proporção é de 80/20; em outras aplicações, tais como os óleos de corte, a relação é de 60/40.³⁶

Até meados do século XX, os lubrificantes eram compostos basicamente de óleos minerais, porém, com a demanda por lubrificantes melhores, tornou-se imprescindível a utilização de aditivos que melhorassem as propriedades dos óleos, tais como, índice de viscosidade, estabilidade oxidativa, proteção contra corrosão etc.^{35,37}

Nos últimos anos, com a grande evolução de motores e máquinas industriais, elevaram-se as exigências de desempenho do óleo lubrificante. Critérios ambientais, de saúde e de segurança, entre outros, passaram a serem considerados na formulação do óleo. Por isso, é cada vez maior o uso de produtos sintéticos, em que se destacam as polialfaolefinas e os ésteres. As exigências de desempenho, como por exemplo, os óleos de motores automotivos atuais que possuem requisitos de uso em longos períodos entre trocas e de grande estabilidade oxidativa, favorece o uso de bases sintéticas. Para a lubrificação industrial, ainda se utiliza lubrificantes minerais, porém, é necessária a utilização de básicos com alta estabilidade oxidativa.^{38,39}

O interesse na utilização de óleo vegetal em lubrificação, particularmente em situações que não exijam uma grande estabilidade oxidativa, tem crescido nos últimos anos. As exigências ambientais cada vez maiores aumentaram a preocupação com o descarte dos lubrificantes e a volatilidade e o teor de enxofre passaram a ter maior destaque na análise dos materiais usados como base lubrificante.^{14,24,40}

Durante a lubrificação de um motor a diesel, em torno de 50% do óleo lubrificante usado é liberado para a atmosfera na forma de vapor, o que causa impactos negativos no ar, solo e água. Além disso, o despejo e uso indevido dos Óleos Lubrificantes Usados e Contaminados (OLUC) podem causar danos ambientais. No Brasil, esse óleo usado é utilizado, principalmente na região norte, em cercas de fazendas e em caldeiras.^{14,35,41}

A lubrificação pode ser dividida em dois tipos principais: a Lubrificação Fluida, em que as superfícies sólidas são totalmente separadas por um filme contínuo de lubrificante e a Lubrificação Limítrofe, em que, a espessura do filme lubrificante não é suficiente para manter

as superfícies sólidas totalmente separadas, ocorrendo contato entre elas. Para este tipo de lubrificação é muito importante o estudo da adsorção do lubrificante nas superfícies.^{35,42}

Devido aos tipos de lubrificação e aos projetos de máquinas e motores, a viscosidade é uma propriedade fundamental para eficácia da lubrificação e da aplicação de um óleo lubrificante. Ela pode ser compreendida como a propriedade de um fluido em resistir ao cisalhamento ou ainda como a medida do “atrito” interno de um fluido.^{35,42}

A viscosidade pode ser melhor explicada por um modelo de camadas paralelas do fluido, conforme representado na Figura 8. Neste modelo, as camadas se deslocam na direção da tensão de cisalhamento. As que possuem menor interação intermolecular se moverão mais rapidamente, uma vez que essas forças agem no sentido de resistirem ao movimento.³⁵

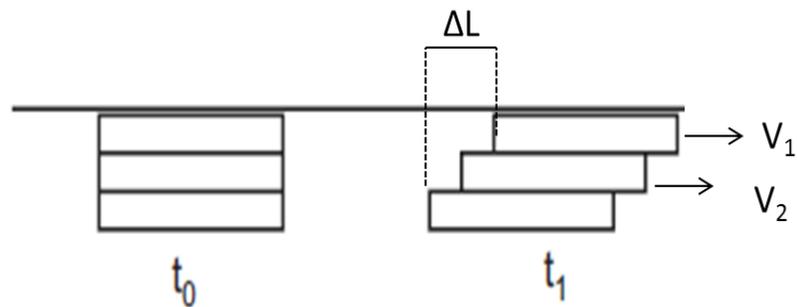


Figura 8 - Modelo de fluidos em camadas.

A diferença de velocidade (v) entre as duas camadas do fluido relacionado ao deslocamento linear (L) é referida como taxa de cisalhamento (S). Este gradiente de velocidade é proporcional à tensão de cisalhamento (τ), sendo a constante de proporcionalidade chamada viscosidade dinâmica (η) cuja unidade no sistema internacional é *centipoise*, conforme representado nas Equações de 1 a 3.^{35,36}

$$\tau = \frac{F}{A} \rightarrow \frac{N}{m^2} \quad [1]$$

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta L} \rightarrow s^{-1} \quad [2]$$

$$\eta = \frac{\tau}{S} \rightarrow Pa.s \quad [3]$$

A relação entre a viscosidade dinâmica (η) e a densidade (ρ) é chamada de viscosidade cinemática (V), conforme ilustrado na Equação 4.

$$V = \frac{\eta}{\rho} \rightarrow mm^2/S \quad [4]$$

O método mais usual para expressar a variação da viscosidade com a temperatura é chamado de índice de viscosidade (IV), que é baseado em uma escala empírica.^{35,41}

Dois padrões foram adotados para a definição dessa escala: óleo cru da Pensilvânia, que pouco variava com o aumento da temperatura, sendo estipulado seu IV igual a 100, e o óleo cru do Golfo do México, ao qual foi arbitrado o valor zero. Quanto maior o IV, menor será a variação do óleo com a temperatura. A Figura 9 apresenta o gráfico utilizado para determinação do valor de IV para um óleo.^{35,41}

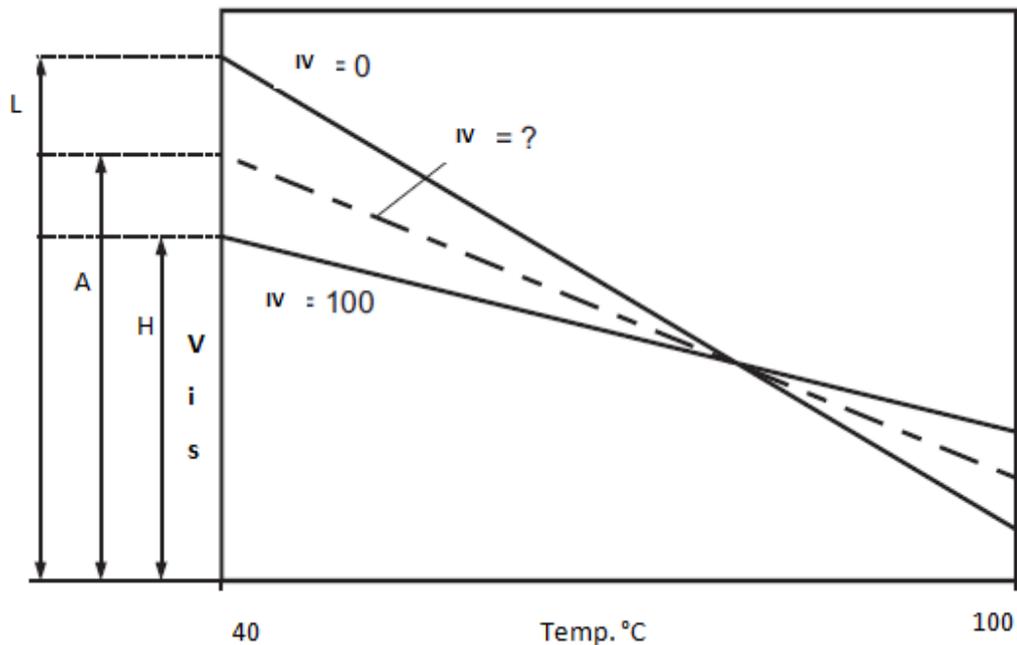


Figura 9 - Gráfico para determinação do índice de viscosidade em um óleo.³⁵

Para o cálculo do índice de viscosidade, utiliza-se a equação:

$$IV = \frac{(L - A)}{(L - H)} \quad [5]$$

no qual, L é a viscosidade a 40 °C de um óleo de índice de viscosidade 0, H é a viscosidade a 40 °C de um óleo de índice de viscosidade 100 e A é a viscosidade a 40 °C do óleo em estudo.

Atualmente, com a melhora no refino de óleos minerais e a descoberta de diversos óleos sintéticos, bem como o uso de aditivos melhoradores do IV, existem diversos óleos com índice de viscosidade maior que 100. Para esses casos, é utilizada a equação a seguir.⁴¹

$$IV = \left\{ (\text{anti log } N) - 1 \right\} / 0,00715 + 100 \quad [6]$$

na qual, $N = (\log H - \log A) / \log B$, H é tabelado e pode ser definido como a viscosidade cinemática em mm^2/s a 40 °C de um óleo que apresenta um IV igual a 100 e com a mesma viscosidade a 100 °C do óleo em estudo, A é a viscosidade da amostra a 40 °C e B é a viscosidade da amostra a 100 °C. A Tabela 6 apresenta faixas de valores de IV típicos de algumas bases lubrificantes.⁴¹

Tabela 6 – Índice de viscosidade de óleos básicos lubrificantes.

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

Com intuito de agrupar os tipos de óleos básicos utilizados para formulação de um lubrificante, a API criou uma classificação com seis grupos, apresentada a seguir, na Tabela 7. Os óleos do grupo I a III são refinados a partir de óleos minerais. Os IV e VI são obtidos a partir de olefinas, no caso das polialfaolefinas (PAO), sempre a partir do carbono alfa e no da polinternaloleifina (PIO), carbonos internos da cadeia. O grupo V é formado pelos óleos não classificados nos demais grupos, tais como: diésteres, óleos vegetais, óleos naftênicos, poliglicóis etc.³⁵

Para simplificar a classificação dos lubrificantes de acordo com a sua aplicação, foram criadas classificações para as viscosidades. A classificação da *International Organization for Standardization* (ISO) aplica-se aos lubrificantes industriais, enquanto as

classificações da *Society of Automotive Engineer* (SAE) aplicam-se aos motores automotivos e óleos de transmissão. Estas Tabelas são apresentadas no apêndice B deste trabalho.

Tabela 7 - Tabela API para óleos básicos.³⁵

Grupo I	Grupo II	Grupo III
Saturados < 90%	Saturados > 90%	Saturados > 90%
Enxofre > 0,03%	Enxofre < 0,03 %	Enxofre < 0,03 %
80 < IV < 120	80 < IV < 120	IV > 120
Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Polialfaolefina (PAO)	Ésteres, poliglicóis, naftênicos, óleos vegetais etc.	Polinternalolefinas (PIO)

2.3 Aditivos

Os fluidos à base de óleo mineral, vegetal e/ou sintéticos, em geral, não podem satisfazer a requisitos de lubrificantes de alto desempenho sem utilizar o benefício das modernas tecnologias de aditivos. Estes são compostos químicos que adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades, lhes cedem novas, ou eliminam propriedades indesejáveis. Eles podem alterar propriedades físicas e químicas dos óleos básicos, tais como: aumento da estabilidade à oxidação, abaixamento no ponto de fluidez, elevação do índice de viscosidade, inibição contra a corrosão etc.^{35,43}

Dentre os tipos de aditivos utilizados na lubrificação, podemos citar os detergentes, dispersantes, antioxidantes, passivadores de metais, agentes de extrema pressão, abaixadores do ponto de fluidez, melhoradores de IV, antiespumantes, agentes de adesividade, emulsificantes, demulsificantes, biocidas, corantes, aromatizantes etc.⁴³

Devido à utilização de um aditivo antioxidante, neste trabalho, para medição da estabilidade oxidativa dos óleos, o tópico seguinte discorrerá sobre este tipo de produto.

2.3.1 Aditivos Antioxidantes

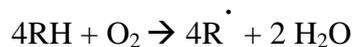
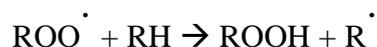
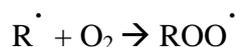
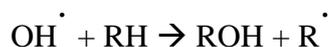
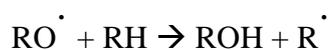
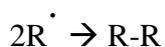
Um dos principais desafios para o desenvolvimento de novos lubrificantes é o aumento da estabilidade oxidativa, tanto durante seu uso quanto em seu armazenamento. Dessa forma, o período de troca em máquinas industriais e veículos se estenderão e com isso, haverá menor formação de resíduos para o meio ambiente. Com a oxidação do óleo lubrificante, a sua viscosidade e acidez aumentam significativamente, o que reduz a sua eficiência e favorece a corrosão das peças lubrificadas, bem como a formação de borra. Uma proposta para oxidação de hidrocarbonetos é descrita no Esquema 2.^{43,44}

No princípio da reação de oxidação, o hidrocarboneto sofre um ataque eletrofílico do oxigênio que gera um radical alquila. O radical alquila pode reagir com o oxigênio para formar um radical alquila peróxido.

A próxima etapa no regime de propagação da cadeia é a abstração de hidrogênio por um radical peróxido de outro hidrocarboneto, o que conduz a um hidroperóxido e um radical alquila. Estes podem novamente reagir com o oxigênio, como descrito no Esquema 2. Vale ressaltar a maior estabilidade de cadeias saturadas em relação aos compostos insaturados e aromáticos.

Os produtos de oxidação formados por este processo são: peróxidos (ROOR), álcoois (ROH), ésteres (RCOOR) etc. Os ésteres, por policondensação, podem gerar compostos com elevado peso moleculares, sendo estes produtos os principais responsáveis pelo aumento da viscosidade dos lubrificantes após sua oxidação. A etapa de terminação ocorre com a reação entre duas cadeias carbônicas com radicais livres, formando um composto estável.⁴⁴

Os antioxidantes podem ser classificados como antioxidantes primários (sequestradores de radicais) e antioxidantes secundários (decompositores de peróxidos). Os eliminadores de radicais competem com as moléculas do lubrificante pelos radicais reativos do processo de propagação. Já os decompositores de peróxidos, convertem os hidroperóxidos formados durante a reação.^{43,44}

Início**Propagação da Cadeia****Ramificação da Cadeia****Término**

Esquema 2 - Proposta de mecanismo para oxidação de hidrocarbonetos. ⁴⁴

O aditivo que utilizado neste trabalho é constituído por derivados amínicos e fenólicos. A seguir será discorrido sobre este dois tipos de compostos.

Derivados fenólicos mono, di e polinucleares são os antioxidantes eficazes. Eles atuam como seqüestradores de radicais. Esses fenóis apresentam substituições na 2^a e 6^a posições. O substituinte mais comum é o grupo butila terciário. Os mais simples derivados obtidos são o 2,6-di-terc-butilfenol (2,6-DTB) e o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). A vantagem da

utilização de fenóis são as suas altas massas moleculares, o que reduz a volatilidade e faz com que esses produtos sejam adequados para aplicações em altas temperaturas. A representação destes compostos é apresentada na Figura 10.⁴⁴

Antioxidantes fenólicos podem formar subprodutos de degradação (quinonas, por exemplo) com o amarelo intenso ou vermelho.

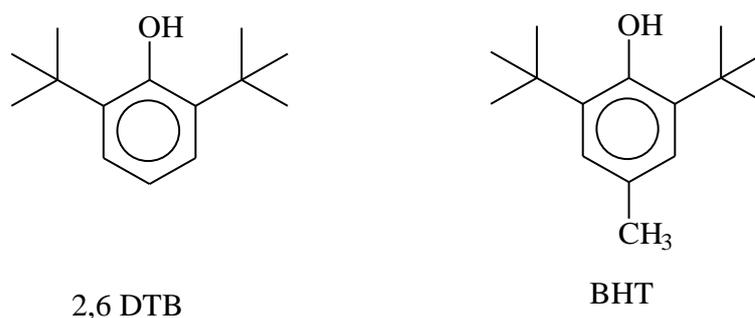


Figura 10 - Representação da estrutura química de aditivos antioxidantes fenólicos.

As aminas aromáticas representam outra classe importante de antioxidantes que também agem como sequestradores de radicais. Os produtos típicos desse tipo de reação são difenilaminas (1) e N-fenil-1-naftilamina (2). Os antioxidantes amínicos têm um maior poder sequestrante de radicais e conseguem atuar em temperaturas mais elevadas, porém, formam subprodutos de cor e odor muito forte.⁴⁴ A Figura 11 apresenta a estrutura química da fenilamina.⁴⁴

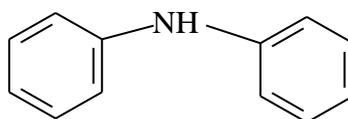


Figura 11 - Representação da estrutura química da fenilamina.

No apêndice A deste trabalho serão apresentadas duas propostas de reações de inibição de radicais livres, por compostos fenólicos e amínicos.

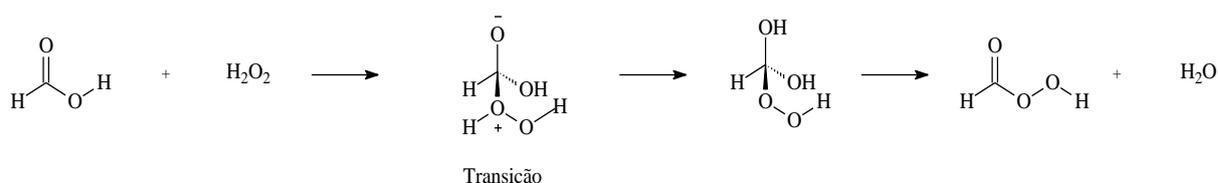
2.4 Óleos vegetais e bases lubrificantes

Como destacado anteriormente, o uso de óleos vegetais diretamente como base lubrificante é inviável, principalmente pela baixa estabilidade oxidativa apresentada por esses óleos. Assim, o principal objetivo das pesquisas envolvendo óleos vegetais como lubrificantes é a substituição das ligações múltiplas dos óleos vegetais, pois este é o principal grupo reativo, e portanto, o responsável mais importante pela baixa estabilidade oxidativa desses óleos. As oleaginosas mais estudadas, na atualidade, são as que possuem alto índice de ácido oleico C18:1(9). Este ácido possui 18 carbonos em sua cadeia e uma insaturação no nono carbono.^{10,14,24}

Atualmente, a reação química mais utilizada para substituir as insaturações dos óleos vegetais e aumentar a estabilidade oxidativa é a epoxidação. Uma das reações empregadas é feita com o uso de perácidos orgânicos gerados *in situ*, com a utilização de ácido fórmico ou acético e peróxido de hidrogênio. Outras possibilidades já estudadas são a epoxidação enzimática, epoxidação com peróxido de hidrogênio na presença do catalisador de silicato de titânio e na presença de oxigênio molecular com catalisadores de níquel.^{31,45-49}

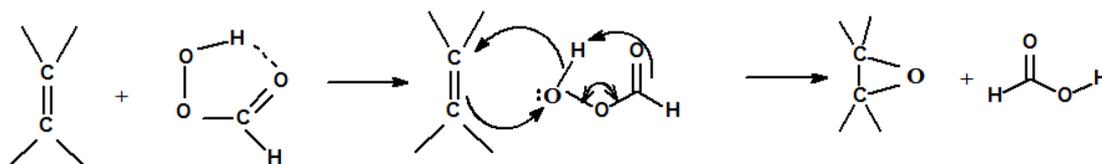
Montevaró *et al.* (2005)⁵⁰ estudaram o processo da epoxidação para a obtenção de poliois; com geração do peróxido *in situ*, utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. A reação é conduzida com agitação constante, à temperatura de 65 °C, durante 5 horas. Após o tempo da reação, o excesso de peróxido foi retirado com o uso de bissulfito de sódio 10%, sobre agitação, durante 30 minutos. Depois foi realizada a extração do material orgânico com éter etílico, com posterior neutralização do composto obtido com carbonato de sódio 10%. O FTIR do produto obtido mostrou bandas características dos grupos epóxido e álcool.

Uma proposta do mecanismo da formação do perácido *in situ* é apresentada no Esquema 3.^{50,51}



Esquema 3 - Propostas para reação de formação do perácido orgânico.⁵¹

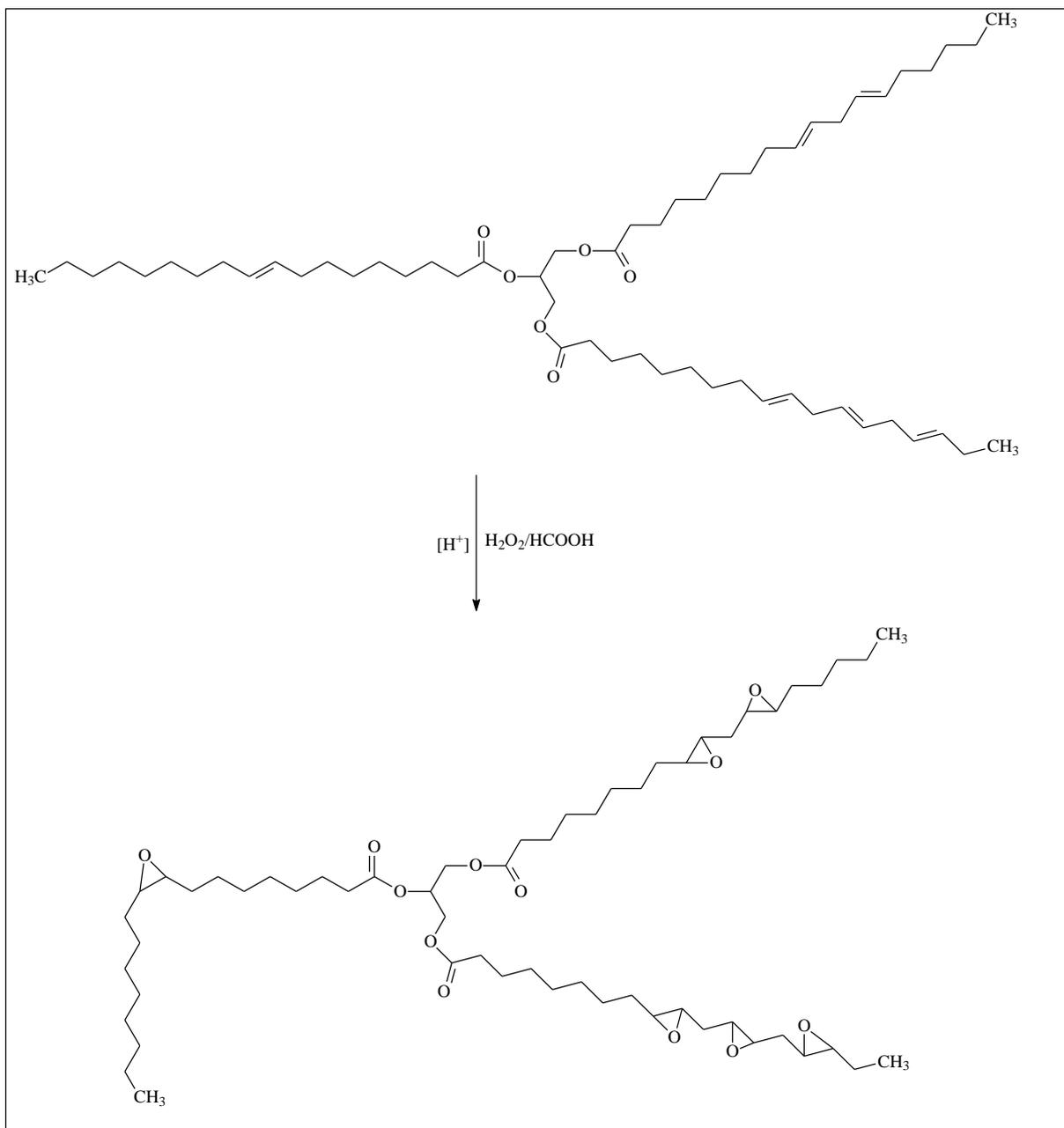
Após a formação do perácido, este faz um ataque eletrofilico na dupla ligação do triglicerídeo e com isso é formado o epóxido. Uma proposta deste mecanismo é apresentada no Esquema 4.⁵¹



Esquema 4 - Proposta de reação para formação de um epóxido com o uso de perácido.⁵¹

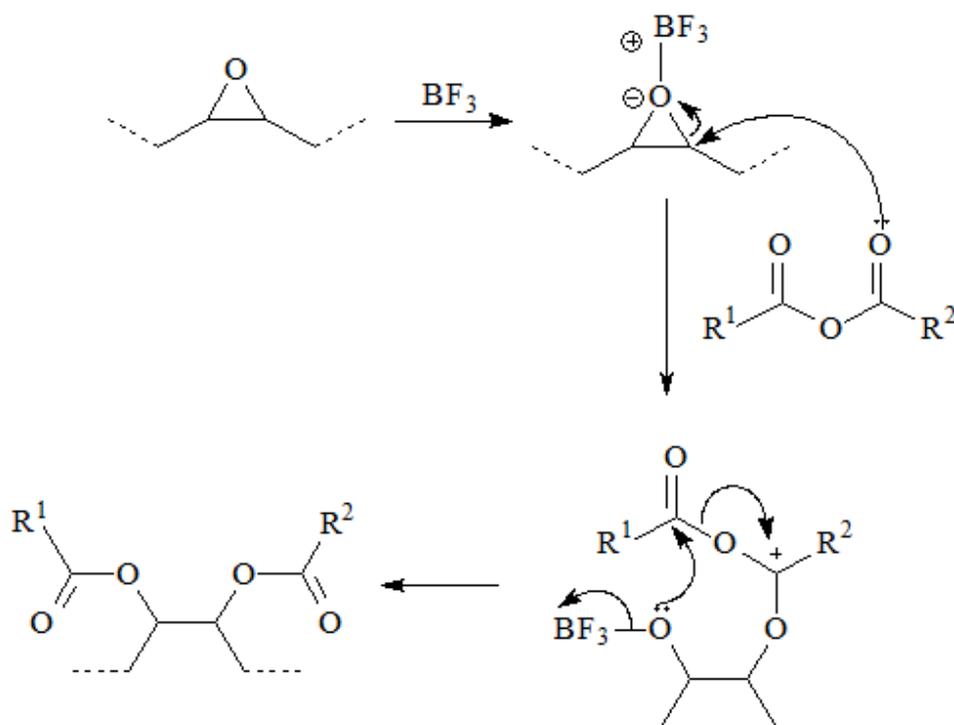
Okiemen *et al* (2005)⁵² desenvolveram um estudo para obtenção de epóxidos e poliois, a partir de óleos vegetais com a formação do perácido *in situ*. A oleaginosa e o ácido fórmico são misturados e mantidos sob agitação e o peróxido de hidrogênio é gotejado lentamente à temperatura de 10 °C. Após isto, a reação é mantida na temperatura de 60 °C, durante 8 horas, para obtenção do epóxido. Para se chegar ao diol, as condições acima são mantidas, porém a reação é conduzida por mais 14 horas à temperatura de 80 °C. A separação do óleo é realizada com acetato de etila e, após isso, faz-se três lavagens com água e secagem com sulfato de sódio. O composto é, então, filtrado e a retirada do solvente é feita em rotaevaporador, por 30 minutos a 60 °C. O artigo comprova seus resultados com as técnicas de FTIR, RMN ¹H e RMN ¹³C.

O Esquema 5 representa a epoxidação de um triglicerídeo com os ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico.



Esquema 5 - Epoxidação do triglicerídeo de soja.

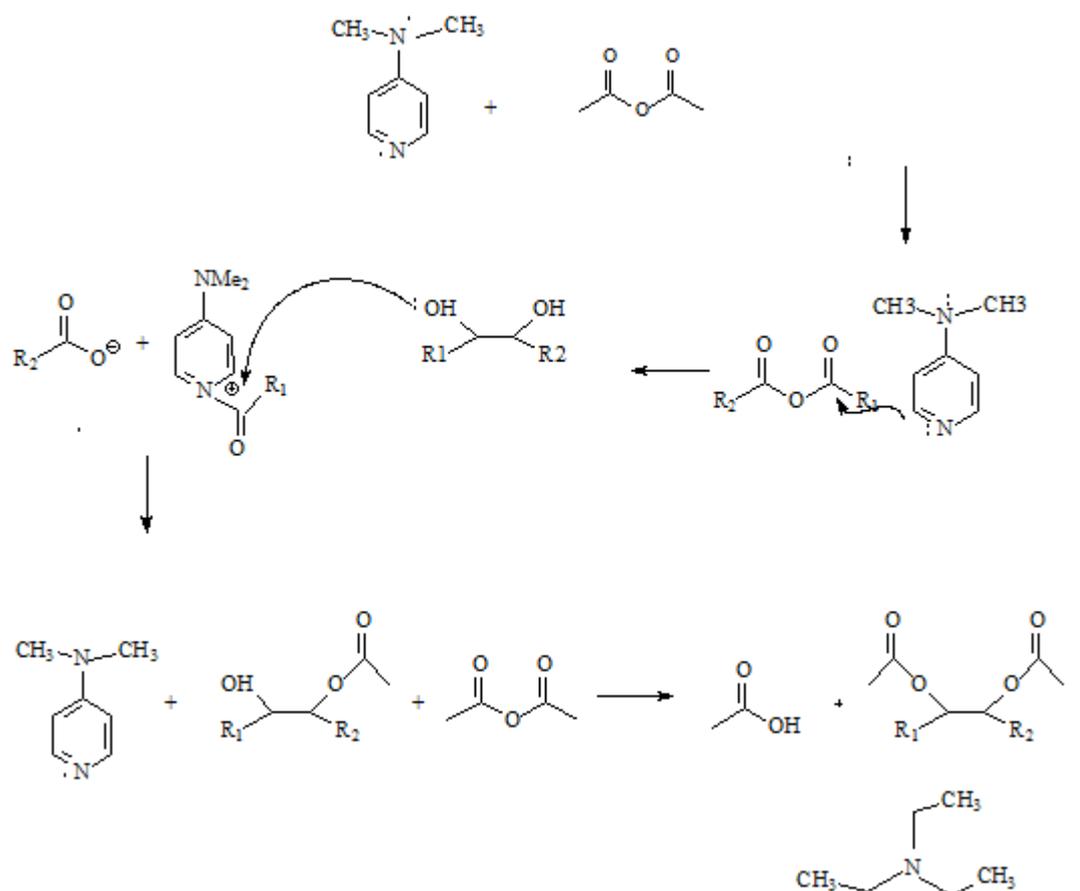
Após a formação do epóxido nos triglicerídeos, existem diversas possibilidades para abertura do anel. Dentre elas está a formação de um diéster. Sharma *et al* (2008)¹¹ sintetizou esse produto a partir do epóxido com o uso de anidrido acético e trifluoreto de boro. A reação foi conduzida durante 3 horas a 50 °C. A proposta do mecanismo da reação é apresentada a seguir, no Esquema 6.



Esquema 6 - Formação de um diéster a partir do óleo vegetal epoxidado.

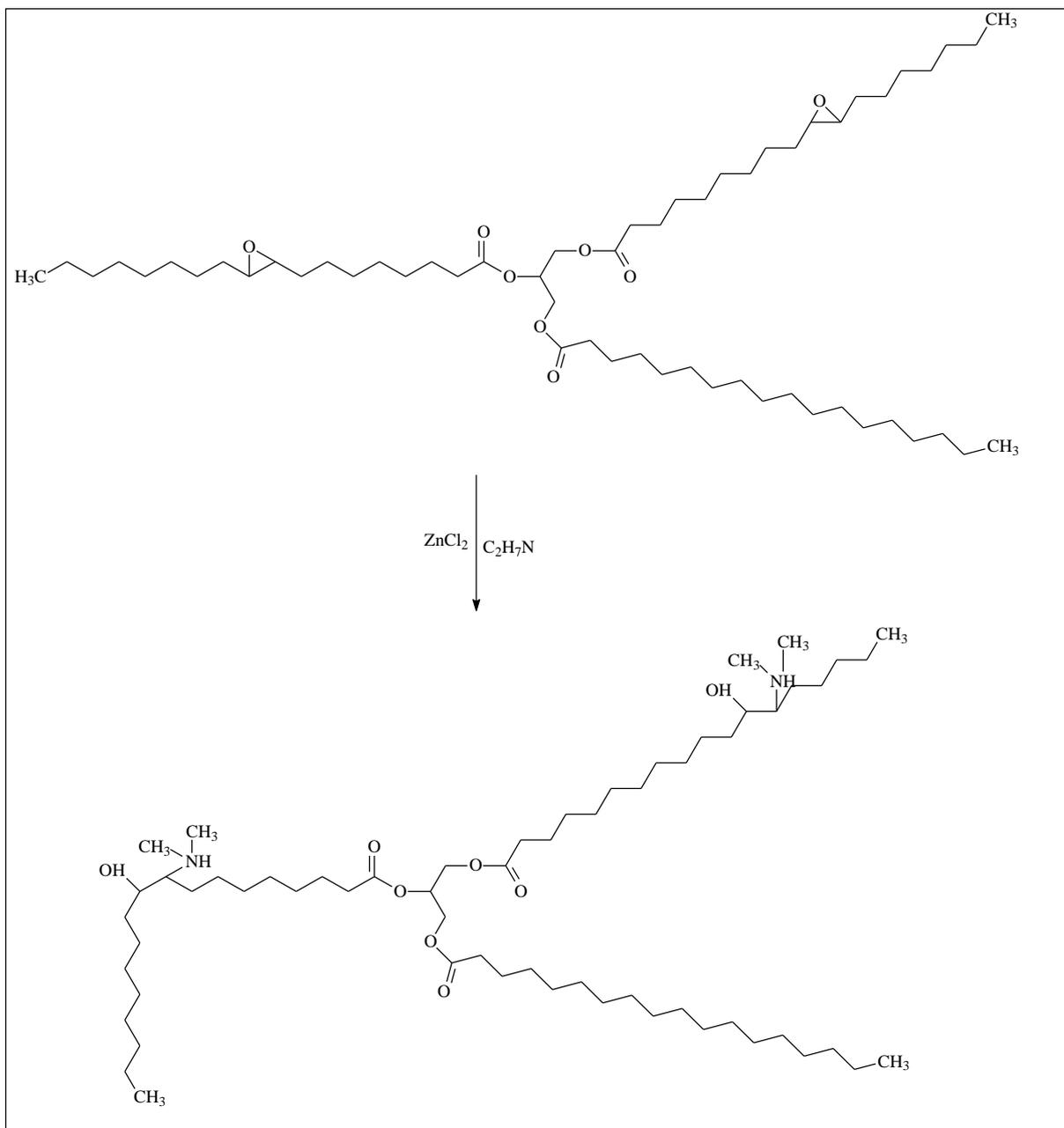
Outra possibilidade para obtenção do diéster é a partir de dióis, conforme feito por Andrade (1996) ⁵³. A reação é conduzida em temperatura ambiente, por 30 minutos, com excesso de anidrido e trietilamina, além do uso da Dimetilaminopiridina (DMAP) para deixar o anidrido mais reativo e diclorometano como solvente. A lavagem é realizada com água, solução de ácido clorídrico 10%, solução saturada de bicarbonato de sódio, salmoura e seca com sulfato de sódio. Após isso, é feita a remoção do solvente em rotaevaporador.

O Esquema 7 representa a proposta de mecanismo para a formação do diéster a partir de dióis utilizando DMAP como ácido de Lewis.



Esquema 7 - Obtenção de um diéster a partir de dióis.⁵³

Outra proposta feita por Sharma *et al* (2009)⁵⁴ foi o uso da metilamina para abertura do anel, gerando uma hidroxilamina, conforme ilustrado no Esquema 8. A reação foi conduzida por 4 horas com o excesso da amina e cloreto de zinco como ácido de Lewis.¹¹



Esquema 8 - Reação para obtenção de hidroxilamina.

O estudo do óleo da semente de *Lesquerella* - oleaginosa cultivada no sudoeste americano - tem ganhado muita força, devido à concentração de mais de 50% do ácido graxo lesquerólico, que possui 20 carbonos, uma insaturação e uma hidroxila em sua cadeia. Comparativamente, a mamona possui o ácido ricinoleico com concentração superior a 80% de sua composição, o qual possui uma cadeia carbônica de 18 carbonos, o mesmo número de insaturações e um grupo hidroxila. Devido à semelhança de composição, as pesquisas realizadas na *Lesquerella* oferecem uma possibilidade de pesquisa com a mamona.^{25,55}

Outra linha de pesquisa que se observa atualmente é a formação das estólides, que são definidas como substâncias oligoméricas formadas a partir da condensação de dois ou mais ácidos graxos por meio de uma catálise ácida. As moléculas dessa classe apresentam em geral uma grande estabilidade oxidativa e baixo ponto de fluidez.⁵⁵

2.5 Cálculos Computacionais

A química computacional é um dos ramos da ciência que mais tem se desenvolvido nas últimas décadas, devido ao avanço dos computadores e o surgimento de novos *softwares*. Devido a isso, tornou-se possível sua aplicação para obter resultados em sistemas químicos mais complexos. As principais propriedades normalmente calculadas são: as estruturas moleculares, energia de interação, frequências vibracionais e o potencial eletrostático. A indústria farmacêutica e diversos laboratórios tem se utilizado cada vez mais desses cálculos para o design de produtos, devido aos altos custos dos testes laboratoriais e a toxicidade de diversas substâncias.⁵⁶⁻⁵⁸

Capítulo 3 - Metodología

3.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizados o óleo da polpa da macaúba adquirido da empresa Central do Cerrado e o óleo da amêndoa da macaúba da empresa Mundo dos Óleos. As demais oleaginosas: canola, milho refinado, soja e girassol foram doados pela empresa Cargil Brasil S.A. Os óleos minerais: neutro leve, neutro médio, neutro pesado, *bright stock* e naftênicos foram doados pela empresa Petróleo Brasileiro S.A e os óleos sintéticos Etro foram doados pela empresa Petronas Lubrificantes Brasil S.A.

Os reagentes para as reações químicas e ensaios físico-químicos foram o ácido fórmico (P.A, 85%, Dinâmica), peróxido de hidrogênio (P.A, 30%, Vetec), anidrido acético (P.A, 97%, Vetec), metilamina (P.A, 30%, Depurato), trietilamina (P.A, 97%, Sigma Aldrich), dimetilaminopiridina (Sigma Aldrich), cloreto de zinco (P.A, Vetec), carbonato de sódio (P.A, Vetec), acetato de etila (P.A, 99,5%, Neon), diclorometano (P.A, Vetec), sulfato de sódio (P.A, Vetec), bicarbonato de sódio (P.A, Vetec), ácido clorídrico (P.A, Dinâmica), hidróxido de sódio (P.A, Vetec), fenolftaleína (P.A, Merck) e bftalato de potássio (P.A, Vetec). Além dos reagentes, foram utilizados: um rotaevaporador Laborata 4000 e uma balança analítica Precisa XT 220 A.

3.2 Metodologia experimental

Os experimentos iniciais para obtenção do epóxido do óleo da amêndoa utilizaram uma metodologia adaptada do trabalho de Montevario *et al.* (2005)⁵⁰ para obtenção dos produtos. O método consistiu na epoxidação do óleo vegetal por meio da utilização de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, nas seguintes proporções molares: 1/1/4 – óleo/ácido fórmico/peróxido de hidrogênio. Essa é a etapa A do trabalho.

Procedimento geral: 0,1 mol (100 gramas) de duplas ligações do óleo da amêndoa da macaúba foram misturados a 0,1 mol (4,6 mL) de ácido fórmico em um balão de 500 mL sob agitação mecânica e em temperatura ambiente. O peróxido foi gotejado lentamente, por cerca de 30 minutos, na quantidade de 0,4 mol (41 mL), após isso a temperatura do meio reacional foi aumentada para 60 °C, durante duas horas.

Para obtenção do diol, a reação continuou com os mesmos reagentes e temperatura por mais três horas.

Para o diéster, separou-se a fase orgânica e aquosa e após isto, acrescentou-se 0,2 mol (19,2 mL) de anidrido acético mais 1 mmol (0,136 gramas) de cloreto de zinco durante 3 horas a 50 °C.²⁴

Para obtenção da hidroxilamina, a fase orgânica foi separada da aquosa, acrescentou-se 0,2 mol (19,2 mL) de metilamina mais 1 mmol (0,136 gramas) de cloreto de zinco, por 4 horas, à temperatura de 80 °C.⁵⁹

Após os procedimentos para obtenção dos três produtos, esses foram purificados com a retirada de peróxido de hidrogênio por adição de bissulfito de sódio 10%, sob agitação, durante 30 minutos. Posteriormente, o produto foi neutralizado com carbonato de sódio 10% e a fase orgânica separada com éter etílico.⁶⁰ A etapa A e os três procedimentos que a compõe estão sintetizados na Figura 12.

Na segunda fase experimental (etapa B), utilizou-se a metodologia de Okiemen *et al.* (2005)⁵² para obtenção do epóxido e diol a partir do óleo de amêndoa e da polpa da macaúba. Os procedimentos são similares aos descritos acima, porém, para formação do epóxido, foram empregadas oito horas de tempo reacional e para formação do diol foram necessárias 14 horas de agitação com a temperatura de 80 °C. A etapa de purificação foi feita com a separação do material orgânico do aquoso por meio do acetato de etila. Após isto, executou-se três lavagens com água, secagem com sulfato de sódio, filtração e 30 minutos com rotaevaporador a 60 °C.

A quantidade de material utilizado na reação da amêndoa de macaúba foi semelhante a da etapa anterior. Para o óleo da polpa da macaúba, utilizaram-se as seguintes quantidades de reagentes: 0,33 mol (100 g) de duplas ligações de óleo, 0,33 mol (15 mL) de ácido fórmico, 1,3 mol (132 mL) de peróxido de hidrogênio e 3,3 mmol (0,448 gramas) de cloreto de zinco, 0,66 mol de anidrido acético (64,02 mL) e 0,66 mol (63 mL) de metilamina. A etapa B e os três procedimentos que os compõe estão sintetizados na Figura 13.

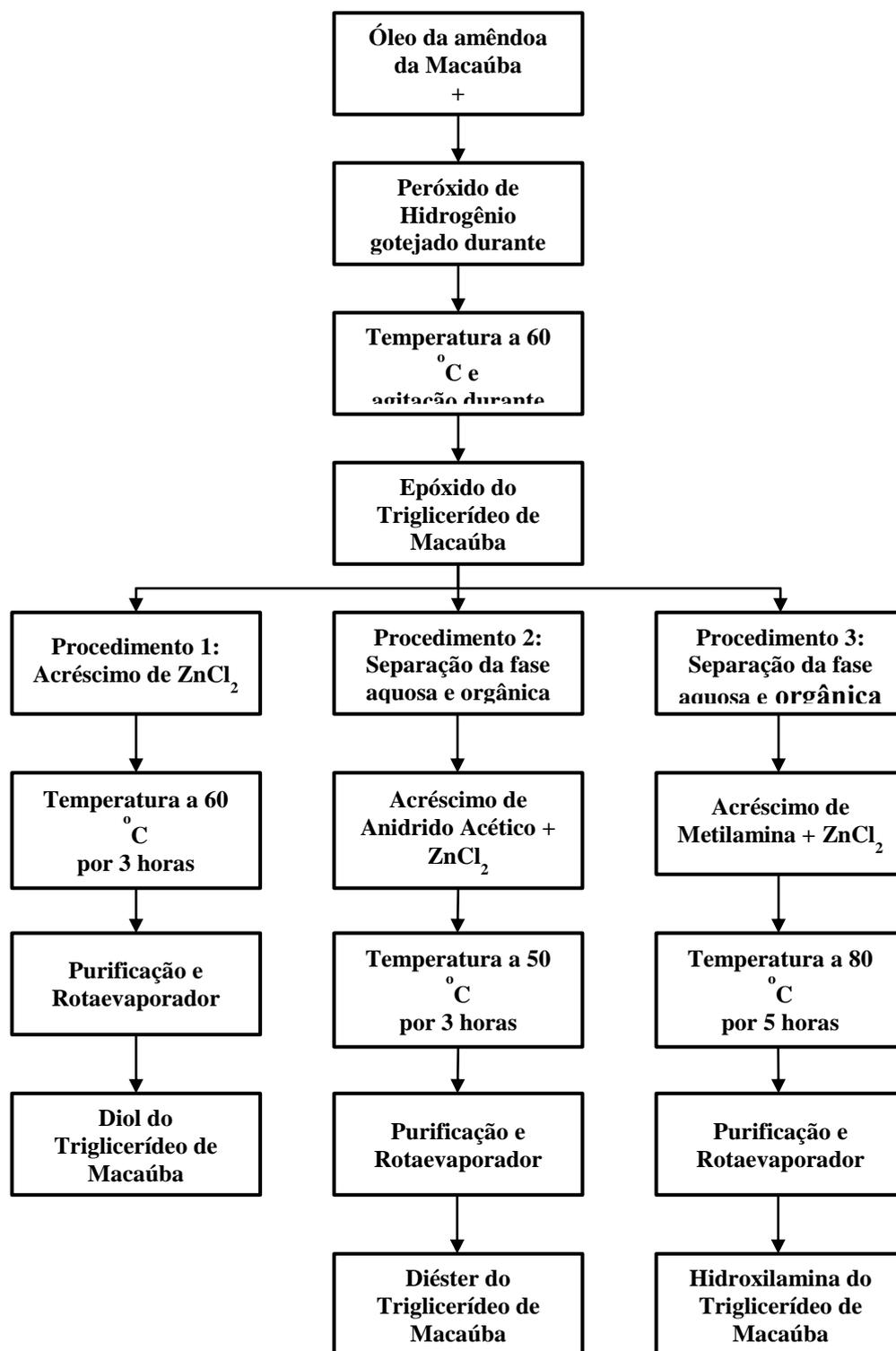


Figura 12 – Fluxograma com os procedimentos A para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.

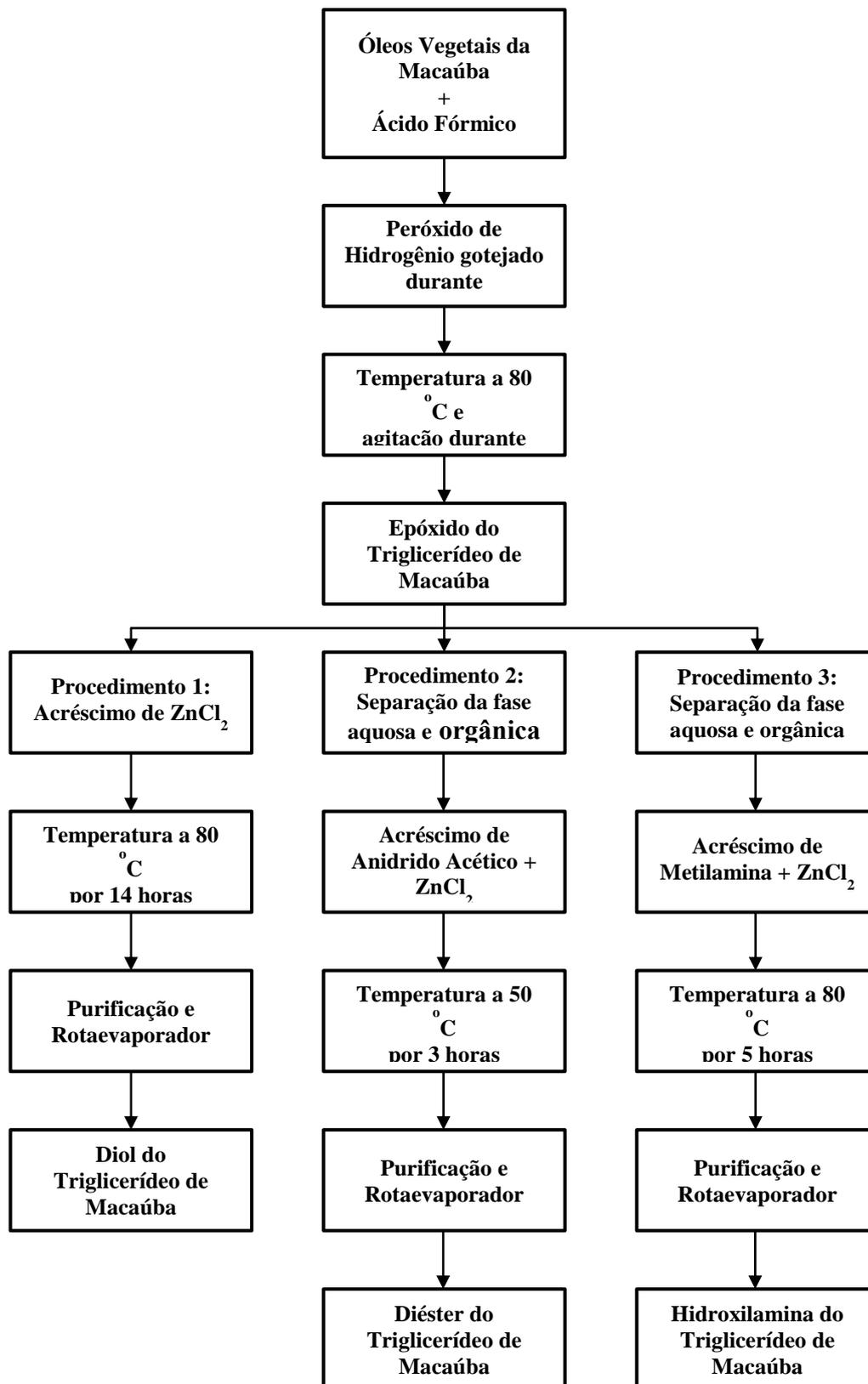


Figura 13 - Fluxograma com os procedimentos A para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.

Na terceira fase experimental (etapa C) foi utilizado o procedimento experimental realizado por Andrade (1996)⁵³ para obtenção de um diéster, a partir do diol, obtido na etapa B. A reação foi realizada em temperatura ambiente, durante 30 minutos. Para o óleo da polpa da macaúba, acrescentou-se em um balão de 500 mL, 0,13 mol (20 gramas) do diol, 100 mL de diclorometano, 1,6 g de DMAP, 16 mL de trietilamina e 18 mL de anidrido acético. Na reação com a amêndoa da macaúba adicionamos 0,04 mol (20 gramas) do diol, 100 mL de diclorometano, 0,002 mol de DMAP, 2,5 mililitros de anidrido acético e 2,8 mL de trietilamina. Na lavagem do composto obtido, foram utilizados ácido clorídrico 10%, salmoura, bicarbonato de sódio e água destilada. Na Figura 14 é apresentado um fluxograma para essa reação.

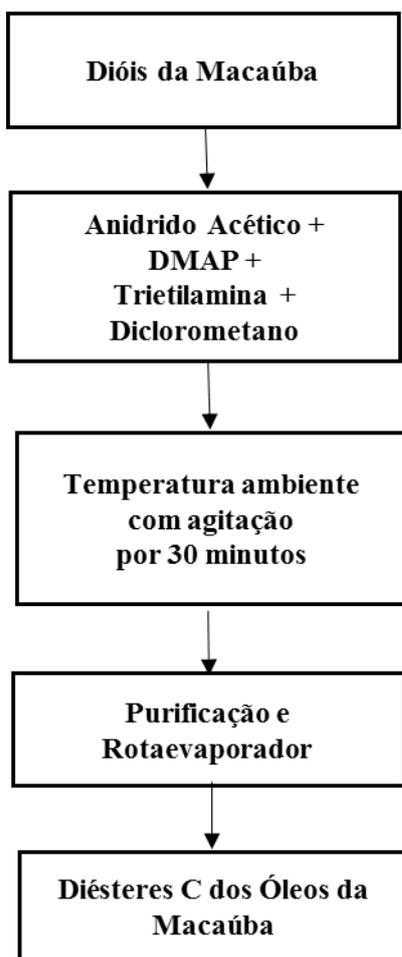


Figura 14 - Fluxograma com o procedimento C para obtenção dos derivados dos óleos vegetais.

Os óleos derivados da amêndoa e da polpa da macaúba, obtidos com o procedimento A serão descritos das seguintes maneiras no texto:

- Diol da amêndoa A,
- Hidroxilamina da amêndoa A,
- Diéster da amêndoa A,
- Diol da polpa A,
- Hidroxilamina da polpa A e
- Diéster da polpa A.

Os óleos derivados da amêndoa e da polpa da macaúba, obtidos com o procedimento B serão descritos das seguintes maneiras no texto:

- Diol da amêndoa B,
- Hidroxilamina da amêndoa B,
- Diéster da amêndoa B,
- Diol da polpa B,
- Hidroxilamina da polpa B e
- Diéster da polpa B.

Já os diésteres obtidos com o procedimento C serão reportados da seguinte maneira:

- Diéster da amêndoa C e
- Diéster da polpa C.

A caracterização dos produtos foi feita por análises espectroscópicas FTIR, RMN ^1H e RMN ^{13}C , realizadas na central analítica do IQ-UnB.

3.3 Análises físico-químicas dos óleos

Os ensaios utilizados para avaliar a capacidade dos óleos vegetais e seus derivados foram aqueles tipicamente empregados para analisar óleos lubrificantes e para diversas

análises seguiram as normas descritas na Resolução ANP 669/17, que trata sobre a qualidade do óleo básico. Os resultados foram comparados com os de óleos minerais e sintéticos.

Os ensaios realizados foram: viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor, estabilidade oxidativa e volatilidade. Esses ensaios foram realizados no CPT na ANP. As análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTA) foram realizadas na central analítica do IQ-UnB.

Um resumo dos métodos e procedimentos utilizados para caracterização físico-química dos óleos são apresentados a seguir.

3.3.1 Volatilidade

Os procedimentos do ensaio de volatilidade foram realizados conforme o descrito pela norma ASTM D5800. Foram pesados 60 gramas dos óleos e colocados em uma câmara de aquecimento, com uma massa pré-determinada. Os óleos foram aquecidos até a temperatura de 250 °C e a uma pressão de 20 mmH₂O (0,00194 atmosferas), durante 60 minutos. Após este procedimento, o óleo foi colocado à temperatura ambiente durante 30 minutos e pesado novamente. A diferença percentual entre as massas iniciais e finais foi o resultado do teste. A Figura 15 mostra o aparelho Noack – NK25G usado para execução do ensaio.⁶¹



Figura 15 - Aparelho utilizado para medição da volatilidade dos óleos.

3.3.2 Estabilidade oxidativa

O ensaio de estabilidade oxidativa foi realizado em uma câmara de aquecimento submetida a uma temperatura de 140 °C e pressão de 700 kPa, conforme a norma ASTM 7545. Para o ensaio, utilizou-se 5 gramas de amostra. O equipamento PetroOxy mede o tempo em que há uma variação negativa de 10% da pressão em relação ao valor máximo atingido. A Figura 16 mostra o recipiente com óleo vegetal, após o ensaio de estabilidade oxidativa.⁶²

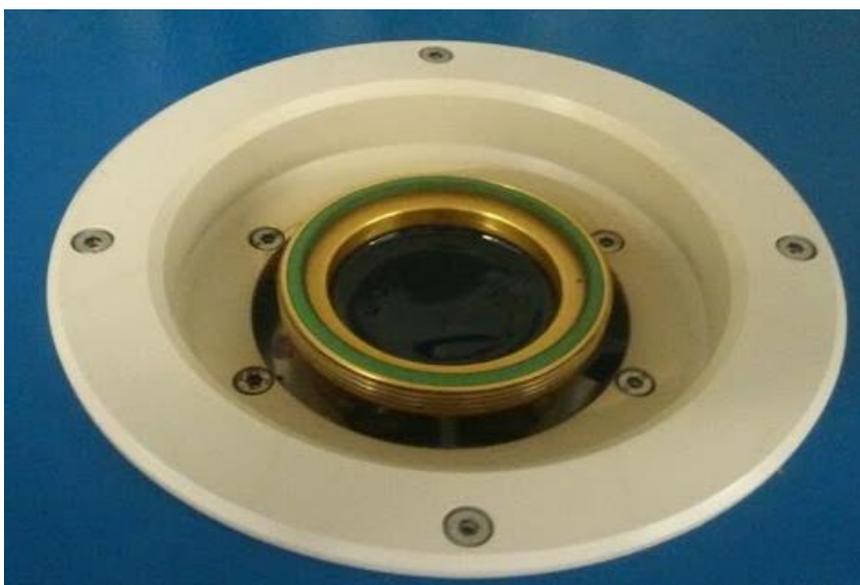


Figura 16 - Câmara de aquecimento após a realização do ensaio de estabilidade oxidativa.

3.3.3 Viscosidade Cinemática

Para este ensaio, foram utilizados os procedimentos indicados pela norma ASTM D445. Determina-se o tempo, em segundos, para um volume fixo de líquido escoar por gravidade pelo capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura controlada. A viscosidade cinemática é o produto do tempo de escoamento medido pela constante do viscosímetro.⁶³

O equipamento utilizado para este ensaio foi o viscosímetro automático Herzog (Figura 17), sendo necessários 10 mL de amostra dos óleos para cada medida de viscosidade. Foram medidas viscosidades cinemáticas a 40 °C (Visc40) e 100 °C (Visc100) para todos os óleos vegetais, minerais e sintéticos.



Figura 17 – Viscosímetros cinemático com banho a 40 °C e 100 °C.

3.3.4 Índice de Viscosidade

Para o ensaio de índice de viscosidade (IV), empregou-se os procedimentos indicados pela norma ASTM 2270, método mais usual para se expressar a relação da viscosidade com a temperatura do óleo. Os procedimentos para os cálculos foram os descritos nas Equações 5 e 6, no capítulo 2 deste trabalho.⁶⁴

3.3.5 Ponto de Fluidez

Os procedimentos utilizados nesse ensaio foram os indicados pela norma ASTM D097. O equipamento utilizado foi o Herzog HCP852. Após aquecimento preliminar, a amostra foi resfriada a uma taxa especificada e examinada quanto às características de escoamento. A menor temperatura na qual o óleo ainda flui é registrada como ponto de fluidez. A Figura 18 mostra o equipamento utilizado no ensaio.⁶⁵



Figura 18 - Equipamento para medição do ponto de fluidez.

3.3.6 Ponto de Fulgor

As medidas para este ensaio foram efetuadas seguindo os procedimentos indicados pela norma ASTM D092. O ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra em formar uma mistura inflamável com ar sob condições laboratoriais controladas.

Aproximadamente 70 mL de amostra foram adicionados à cuba do ensaio. A temperatura da amostra foi aumentada rapidamente, no início. Próximo ao ponto de fulgor, a taxa de aumento da temperatura foi diminuída e mantida constante. O ponto de fulgor é a menor temperatura do líquido na qual a aplicação da chama de ensaio causa ignição dos vapores da amostra. A Figura 19 mostra o equipamento FP92 5G2 utilizado no ensaio.⁶⁶



Figura 19 - Equipamento para medição do ponto de fulgor.

3.3.7 Índice de acidez total

O índice de acidez pode ser entendido como a quantidade de hidróxido de potássio por grama de amostra que é necessária para titular uma amostra em solvente de titulação (mistura de éter etílico e etanol, 2:1). Os procedimentos utilizados nesse ensaio seguiram a descrição de (Zenebon)²⁹, no qual, 2 gramas de óleo foram pesados e diluídos em 25 mL de solução de éter etílico/etanol. A solução obtida foi titulada com solução padronizada de NaOH, 0,995 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador.

O índice de acidez é calculado conforme descrito na Equação 7.

$$IAT = \frac{C \times V \times 5,61}{M} \quad [7]$$

em que, C é a concentração da solução de NaOH, V é o volume da solução da NaOH e M a massa pesada de óleo.

3.3.8 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho (de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer – *Spectrum One* – acoplado ao Universal ATR Sampling Accessory. As amostras encontravam-se na forma líquida e foram medidas em ATR com a resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

3.3.9 Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H (600 MHz) e ^{13}C (151 MHz) foram feitos na central analítica do IQ-UnB, usando um espectrômetro Bruker Ascend 600 – Console III HD, referenciados ao TMS e ao clorofórmio deuterado (CDCl_3 , $\delta = 77,0$ ppm), respectivamente. Os espectros de ^1H foram obtidos com pulsos de 1,0 s e 16 scans, enquanto que os espectros de ^{13}C foram realizados com 1024 varreduras. Os dados obtidos foram tratados com o programa Mestre C.

3.3.10 Análise Térmica

A estabilidade térmica dos óleos vegetais foi investigada por meio de curvas TG e DTG obtidas em um Analisador Termogravimétrico (TGA) Shimadzu, modelo DTG – 60H. Para isso, massas entre 5,0 mg e 10,0 mg de cada amostra foram pesadas e, em seguida, aquecidas em cadinho de platina, da temperatura ambiente até 600 °C, a 10 °C·min⁻¹, em atmosfera oxidativa, com ar sintético (30 mL·min⁻¹) e inerte, com nitrogênio (30 mL·min⁻¹). Curvas DTG das amostras, bem como os valores quantitativos das curvas TG foram calculadas pelo programa TA – 60 WS.

3.4 Mistura de óleos vegetais e aditivos

Nas amostras dos óleos vegetais (*in natura* e modificados) e óleos minerais e sintéticos foram acrescentados de 1% do aditivo LZ 7652^a que utiliza uma mistura de antioxidantes fenólicos (majoritariamente) e amínicos. A mistura foi feita à temperatura de 60 °C com agitação constante. Nesse caso, foi avaliada a capacidade de um aditivo típico para óleos minerais e sintéticos de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e dos derivados produzidos neste trabalho.

3.5 Metodologia para os cálculos computacionais

3.5.1 Dinâmica Molecular Clássica

A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional que usa a mecânica clássica para estudar o comportamento dinâmico e estrutural de sistemas em nível molecular, isso permite explorar a dependência de propriedades mecânicas e cinéticas com o

tempo. Os cálculos com este tipo de técnica iniciaram no final da década de 50 e os esforços para a expansão da técnica foram grandes, devido à possibilidade da obtenção de diversas grandezas físico-químicas, tais como: forças de torção das moléculas, rotações, frequências, estiramentos e ângulos entre ligações, dados termodinâmicos etc.^{67,68}

Atualmente, o uso da DM na indústria farmacêutica é essencial ao desenvolvimento de novos fármacos, estudo estrutural de proteínas e suas interações com ligantes, o que gera redução custos e maior confiabilidade, devido à significativa redução de tempo no desenvolvimento experimental que lhe é relacionado. As macromoléculas (polímeros e biomoléculas) que devido ao número de átomos possuem um alto custo computacional para cálculos envolvendo métodos *ab initio* e a dificuldade em se medir algumas propriedades laboratorialmente, são os principais alvos das pesquisas envolvendo DM. Atualmente, as publicações envolvendo os conceitos de DM e os lubrificantes, estão relacionadas à construção de sistemas para se verificar a melhora da lubricidade com o uso de aditivos sólidos, tais como: grafeno e dissulfeto de molibdênio.⁶⁹⁻⁷²

A DM clássica é a técnica comumente empregada para o estudo de sistemas com muitos átomos. O método consiste na aplicação das leis de Newton do movimento a um sistema molecular, sendo necessárias as informações de coordenadas espaciais, velocidades de cada átomo, temperatura, pressão e o tipo de ensemble utilizado. A energia potencial total do sistema é dada pela combinação de contribuições mecânicas (deformações de ligações, deformações dos ângulos de valência e deformações dos ângulos do diedro) e interações interatômicas.^{58,67}

Para um sistema contendo N átomos é feito o cálculo das forças atuantes provenientes dos outros $N-1$ átomos, obtendo uma força vetorial resultante e com isso a posição no espaço para aquele determinado átomo. Esse processo é repetido por n vezes durante a dinâmica. Antes de se iniciar as integrações das equações diferenciais, as velocidades iniciais dos átomos são determinadas pela equação distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Existem hoje diversos tipos de campos de força para cálculos da energia potencial do sistema, que são aproximados por séries de Taylor. A otimização corresponde à utilização de uma equação matemática, ligada a um campo de forças, os quais, através de algoritmos irão, progressivamente, conduzir a um conjunto de coordenadas atômicas em que se é possível verificar a estabilidade energética para determinada posição, ou seja, o procedimento básico é

explorar a superfície potencial de modo eficiente para encontrar o mínimo de energia dessa superfície descrita pelo campo de força selecionado.^{58,70}

Abaixo serão descritas, de maneira sucinta, as ferramentas utilizadas nos cálculos utilizando o programa Forcite no Material Studio.

Ensemble NVT: neste sistema, o volume e a temperatura do sistema são mantidos constantes durante a dinâmica, para isso, a energia dos processos endotérmico e exotérmicos é trocada com um termostato.⁵⁸

COMPASS: (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*) representou uma nova forma de se realizar cálculos por meio do Materials Studio, pois foi o primeiro campo de força a utilizar dados provenientes dos cálculos *ab initio*, o que permite uma previsão, normalmente, mais precisa e simultânea de propriedades de fase gasosa (estruturais, conformacionais, vibracionais etc.) e propriedades de fase condensada (equação de estado, energias coesivas etc.) para uma ampla gama de moléculas e polímeros.

Primeiramente, foram trabalhados com os ácidos graxos: esteárico, oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico, estes estão presentes na composição diversos oleaginosas. Os modelos dos ácidos foram desenhados com o programa *Material Studio* e otimizados, levando-se em conta seus possíveis confôrmers (*Cis/Trans*). Para a otimização, utilizamos a ferramenta Forcite, com campo de força Compass e com o algoritmo Smart. Após a obtenção do confômero mais estável, foram feitos cálculos de dinâmica molécula empregando-se Forcite, com campo de força Compass, na temperatura de 25 °C, com o tempo de dinâmica de 1000 ps e com *ensemble* NVT para obtenção de 100 confôrmers. Destes, foram separados seis confôrmers que foram otimizados, com intuito de se obter a estrutura de menor energia para cada ácido graxo. Com essas estruturas, foram construídas caixas para cada ácido graxo, com 20 moléculas, com intuito de se observar a interação intermolecular destes ácidos e suas disposições no espaço.

A partir dos ácidos graxos otimizados, foram construídos os triglicerídeos dos óleos da polpa da macaúba e da amêndoa e, posteriormente, dos seus dióis, diésteres e hidroxilaminas. Os procedimentos para otimização de todas as moléculas foram semelhantes às dos ácidos. A dinâmica utilizou os mesmos parâmetros, porém obteve-se 1000 confôrmers por molécula. As caixas construídas para se verificar a interação entre as moléculas foram construídas com 9 triglicerídeos.

A partir dos cálculos energéticos dos seis confôrmers obtidos, calculou-se a variação energética, de acordo com a Equação 8.

$$\Delta E = E_i - E_{estável} \quad [8]$$

em que ΔE é a variação energética de um conformero i , em relação ao de menor energia, E_i é a energia do conformero i e $E_{Estável}$ é a energia do conformero de menor energia.

Além dos cálculos de variação energética, realizou-se a determinação da distribuição probabilística de Boltzmann (composição) para todos os seis confôrmers, com os respectivos valores de energia na temperatura de 25 °C.

3.5.2 Cálculos de estrutura eletrônica

A química quântica é um formalismo que permite a descrição matemática do comportamento de elétrons, com precisão suficiente para analisar sistemas químicos. A equação que permite essa descrição é a de Schrödinger, descrita abaixo.⁵⁷

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{(x,t)}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x,t)}}{\partial x^2} + V_{(x,t)} \Psi_{(x,t)} \quad [9]$$

em que $\hbar = h/2\pi$, m a massa da partícula, $V(x,t)$ a energia potencial, i é o número imaginário e $\Psi(x,t)$ a função de onda.

A equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente para a maioria dos sistemas químicos, por isso desenvolveram-se métodos para a obtenção de resultados aproximados. Nos métodos chamados *ab initio*, os resultados são obtidos por meio de aproximações matemáticas e estratégias computacionais que permitem a obtenção de soluções numéricas da equação de Schrödinger.⁵⁷

Uma dessas aproximações é a denominada aproximação de Born-Oppenheimer. Essa baseia-se no fato que os núcleos atômicos possuem velocidade muito inferior a dos elétrons. Assim, os elétrons conseguem se ajustar rapidamente a quaisquer movimentações nucleares.⁵⁷

A Equação 10 define o Hamiltoniano eletrônico:

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad [10]$$

O 1º termo da direita da equação corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo termo à atração do elétron com o núcleo e o terceiro relativo às repulsões dos elétrons.⁵⁷

O método que propiciou os primeiros resultados de interesse químico foi o método Hartree-Fock (HF), o qual trata o problema da interação elétron-elétron de uma forma média, ou como uma interação autoconsistente. Isso significa que cada elétron interage com um campo médio gerado pelos demais elétrons e não com cada elétron individualmente.^{56,57,73}

Essa estratégia permite reescrever a equação de Schrödinger como n equações monoelétrônicas interdependentes pelo termo de repulsão eletrônica. Essas equações podem ser resolvidas simultaneamente de forma autoconsistente. Em geral, nesse método, os orbitais moleculares são descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos, aproximação LCAO.^{57,74}

A Teoria do Funcional Densidade (DFT) tornou-se um dos métodos *ab initio* mais utilizados em química computacional nos últimos anos e é cada vez maior o número de artigos com esta metodologia. O grande ganho deste método é uma boa acurácia com um menor custo computacional para calcular a correlação eletrônica de sistemas moleculares. O formalismo desse método que atualmente é aplicado nos cálculos teóricos está assentado nos trabalhos de Honenberg e Khon, que apresentaram os dois teoremas centrais para esse método, e de Khon e Sham, que viabilizaram a realização dos cálculos computacionais ao sugerirem a utilização do sistema de referência de partículas independentes no estabelecimento do funcional de energia cinética válido também para um sistema de elétrons interagentes.⁷³ O primeiro teorema de Honenberg e Khon estabeleceu que todas as propriedades de um sistema molecular podem ser obtidas por funcionais da densidade, como apresentado na Equação 11.⁷³

$$\rho(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}) * \Phi(\vec{r}) d\vec{r} \dots dr_n \quad [11]$$

O segundo teorema estabeleceu que a energia total do estado fundamental pode ser escrita como na Equação 12

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad [12]$$

em que F é um funcional universal da densidade eletrônica que independe do potencial externo v e é composto pelos operadores de energia cinética e de repulsão elétron-elétron. Utilizando uma função densidade não-exata ($\rho^\#$), obtêm-se a Equação 13, de acordo, com o princípio variacional.⁷³

$$E^\# = E[\rho^\#] = \int \rho^\#(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho^\#] \geq E[\rho_0] = E_0 \quad [13]$$

em que, ρ_0 é a densidade eletrônica exata e E_0 a energia exata do sistema.

Reescrevendo a Equação 13 como feita por Khon e Sham, a energia total do sistema utilizando DFT pode ser expressa conforme a Equação 14.

$$E(\rho) = T_{s(\rho)} + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad [14]$$

em que, T_s é a energia cinética do sistema, v_{ext} é o potencial externo interagindo com o sistema, E_H é a energia coulômbica e E_{xc} é a energia de troca e correlação.

Existem diversos funcionais que são usados para cálculos com DFT, tais como BLYP, B3LYP, CAM – B3LYP etc. Eles diferem entre si basicamente pelo funcional de troca e correlação empregado. O funcional utilizado neste trabalho foi o B3LYP (*Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr*) que é híbrido utilizando uma gradiente de aproximação generalizada e um funcional de correlação.

Os cálculos desse trabalho empregaram a função de base 6-311G* que é um conjunto de funções de base com 6 gaussianas primitivas para tratar o elétrons internos, 3 gaussianas para tratar a valência interna, 1 gaussiana para tratar a valência intermediária e 1 gaussiana para tratar a valência externa e uma função de polarização para aumentar flexibilidade do orbital de valência.

Os métodos semiempírico possuem a mesma estrutura do HF, ou seja, eles possuem o operador Hamiltoniano e uma função de onda em seu cálculo. Contudo, nessa estratégia, os cálculos podem ser simplificados com o uso de dados experimentais. Devido a esta parametrização, os cálculos são mais rápidos, mas carregam informações que não estão explicitamente descritas. Um dos métodos semiempíricos muito utilizado é o AM1. Os resultados obtidos por meio desse método, em geral, apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais para cálculos de entalpia de formação de moléculas orgânicas.^{56,57}

Após os cálculos de DM, as otimizações dos triglicerídeos *in natura* e modificados prosseguiram, utilizando-se métodos semi-empíricos e *ab initio*, conforme implementado no programa Gaussian 09. Os cálculos computacionais foram realizados primeiramente utilizando a metodologia AM1 e posteriormente o método DFT com o funcional B3LYP e a função de base 6-311G* para obtenção dos resultados computacionais. Após a otimização das moléculas, calculou-se suas polarizabilidades, utilizando o mesmo funcional e função de base, porém com emprego do programa Gamess 2016.^{75,76}

As principais propriedades eletrônicas que foram estudadas neste trabalho são: polarizabilidade, momento dipolo, hiperpolarizabilidade e energia de orbitais.

Os valores da 1ª hiperpolarizabilidade (β) foram obtidos conforme o descrito por (Gunter *et al.*)⁷⁷, segundo a Equação 15.

$$\beta_{Total} = \sqrt{\beta^2_x + \beta^2_y + \beta^2_z} \quad [15]$$

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

Para os cálculos da energia de interação realizados em ácidos graxos e triglicerídeos, utilizamos a Equação 16. Para isso, calculamos a diferença energética entre a molécula isolada e sua interação com outra molécula semelhante.

$$\Delta E_{interação} = E_{dois\ ácidos} - 2 \times E_{ácido\ isolado} \quad [16]$$

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

Para cálculos da polarizabilidade $\langle \alpha \rangle$ dos ácidos graxos e triglicerídeos, utilizamos a Equação 17.

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \quad [17]$$

em que, a polarizabilidade total é a média simples dos valores obtidos nas três direções,

O momento de dipolo total foi calculado pela Equação 18.

$$\mu_J = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad [18]$$

no qual, μ_J é o momento dipolo total e μ_x, μ_y, μ_z são os dipolos obtidos na direções x, y e z , respectivamente.

Os cálculos computacionais foram processados no cluster *taita* (Figura 20) do Laboratório de Química Computacional da UnB. Este consta de um front end e dezesseis nós que são interligados por um *Switch Ethernet*, com velocidade máxima de 1 Gbps. Três desses nós possuem 64 GB de memória RAM, com disco rígido de 1 Terabyte e sistema operacional Debian 5; três possuem 64 GB de memória RAM, com disco rígido de 2 Terabyte e sistema operacional Debian 6; quatro possuem 16 GB de memória RAM, com disco rígido de 2 Terabyte e sistema operacional Debian 6; dois possuem 16 GB de memória RAM, com disco rígido de 1 Terabyte e sistema operacional Debian 5; dois possuem 16 GB de memória RAM, com disco rígido de 2 Terabyte e sistema operacional Debian 5 e dois possuem 16 GB de memória RAM, com disco rígido de 2 Terabyte e sistema operacional Debian 6.



Figura 20 - Cluster utilizado para cálculos computacionais.

Para a obtenção das frequências das moléculas otimizadas com DFT, utilizou-se o cluster flame utilizado pelo Laboratório de Química Computacional da UnB. Este consta de um front end e doze nós que são interligados por um *Switch Ethernet*, com velocidade máxima de 1 Gbps. Cada um desses nós possuem 24 GB de memória RAM, com disco rígido de 500 GB e sistema operacional Debian 6.

Capítulo 4 - Resultados e discussões

4.1 Resultados físico-químicos dos óleos vegetais e bases lubrificantes

A parte experimental do trabalho foi iniciada com os ensaios indicados para a avaliação de bases lubrificantes sendo aplicados em óleos vegetais, minerais e sintéticos. Os ensaios realizados foram Visc4, Visc100, IV, ponto de fulgor e ponto de fluidez. Os resultados estão reportados, de acordo com as normas estabelecidas na Resolução ANP 669/17, e são apresentados na Tabela 8.

Os resultados permitem verificar as propriedades dos óleos vegetais em relação às dos óleos convencionalmente utilizados e verificar as características físico-químicas que necessitam ser aprimoradas.

Tabela 8 – Resultados físico-químicos em óleos vegetais e óleos básicos minerais e sintéticos.

Produto	Visc40 (mm ² ·s ⁻¹)	Visc100 (mm ² ·s ⁻¹)	IV	Fulgor (°C)	Fluidez (°C)
Polpa Macaúba	40,48	7,97	174	218,8	-5
Amêndoa macaúba	28,33	6,45	201	219,1	2
Canola	36,51	8,25	211	300,1	-15
Soja	31,48	7,64	226	310,3	-5
Girassol	32,20	7,19	223	271,0	-10
Mamona	253,2	19,16	88	295,1	-27
Spindle	9,70	2,57	90	170,3	-9
Parafínico Neutro Leve	30,18	5,17	100	224,4	-6
Parafínico Neutro Médio	50,64	7,10	97	232,0	-6
Parafínico Neutro Pesado	97,14	10,87	95	260,8	-3
Parafínico Bright Stock	511,1	32,53	95	310,1	-3
Etro 4	18,95	4,23	131	218,4	-18
Etro 6	35,33	6,28	128	240,1	-18
Naftênico Hidrogenado 10	10,36	2,45	31	154,4	-54
Naftênico hidrogenado 20	21,13	3,64	7	162,3	-42
Naftênico Hidrogenado 140	143,4	3,64	3	210,1	-21

*os resultados apresentados para o óleo de mamona foram retirados da dissertação de mestrado de Matos (2011).⁷⁸

A Tabela 9 mostra a composição dos óleos vegetais *in natura* que foram estudados neste trabalho. As suas composições foram fornecidas pelas empresas produtoras destes.

Tabela 9 - Composição, em porcentagem, dos óleos vegetais estudados.

Ácidos graxos	Amêndoa da Macaúba	Polpa da Macaúba	Buriti	Girassol	Canola	Soja	Mamona
Caprílico C8:0	5%	-	-	-	-	-	-
Cáprico C10:0	2%	-	-	-	-	-	-
Laurico C12:0	13%	-	-	-	-	-	-
Mirístico C14:0	10%	-	-	-	-	-	-
Palmítico C16:0	12%	17%	17%	6%	5%	11%	-
Palmitoleico C16:1	2%	3%	-	-	-	-	-
Esteárico C18:0	6%	2%	2%	3%	2%	5%	1%
Oleico C18:1	42%	57%	73%	26%	62%	25%	4%
Linoleico C18:2	3%	17%	3%	63%	19%	51%	1%
Linolênico C18:3	-	2%	2%	1%	10%	5%	-
Ricinoleico C18:1 (OH)	-	-	-	-	-	-	88%
Outros	5%	2%	3%	1%	2%	3%	6%

Conforme se observa na Tabela 8, os valores das viscosidades cinemáticas dos óleos vegetais estudados possuem uma pequena variação, com exceção ao óleo de mamona, que possui um comportamento anômalo, devido à hidroxila do décimo segundo carbono do ácido

graxo ricinoleico. Os demais óleos vegetais apresentam a viscosidade atrelada ao tamanho das cadeias carbônicas dos ácidos graxos de suas composições, sendo o óleo da amêndoa da macaúba, o que apresenta o menor valor para este ensaio. Esses óleos vegetais se assemelham aos valores obtidos em óleos minerais leves, tais como, o neutro leve e neutro médio e do óleo sintético Etro 6. Já o da mamona, um valor intermediário entre o neutro pesado e o bright stock.

A Figura 21 ilustra as estruturas químicas das cadeias carbônicas dos óleos minerais (parafínicos e naftênicos) e sintético (Etro) estudados.

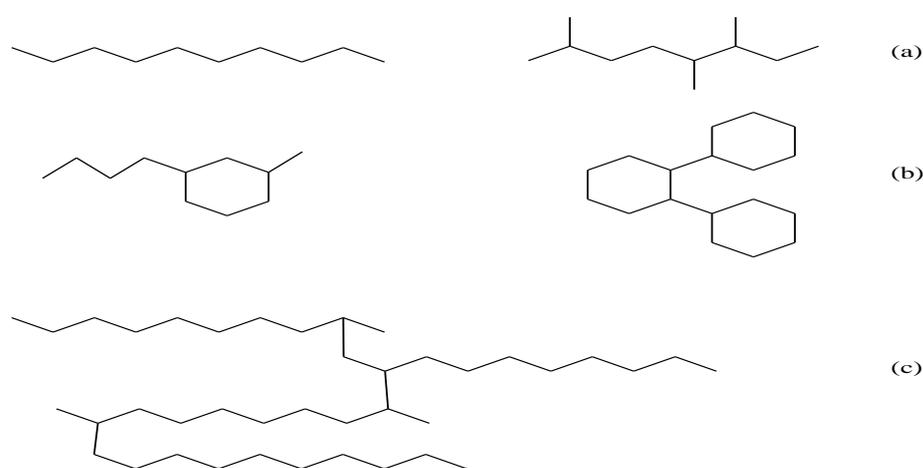


Figura 21 - Estrutura química de óleos básicos (a) mineral parafínico (b) mineral naftênico e (c) polialfaolefina.

O índice de viscosidade dos óleos vegetais é superior ao de bases sintéticas e de minerais parafínicos ou naftênicos. Essa é uma propriedade essencial para um óleo lubrificante, pois, a variação da temperatura em diversas áreas da lubrificação é grande, como, por exemplo: o motor de um automóvel, que ao ser ligado encontra-se a 20 °C e em poucos minutos estará em torno de 150 °C. Esse alto índice de viscosidade dos óleos vegetais é explicado devido às cadeias carbônicas lineares, o que facilita a interação de *van der Waals* e, além disso, a maior polaridade das suas cadeias (ésteres) frente à de derivados de do petróleo (hidrocarbonetos). Destaca-se que os óleos vegetais que apresentam os maiores valores para esse ensaio são aqueles que possuem altas porcentagens de ácidos graxos insaturados, com exceção da polpa da macaúba. Com relação às bases lubrificantes convencionalmente usadas,

é observado um maior valor de IV para os óleos que possuem cadeias lineares ramificadas (Etro e Parafínicos), comparado aos óleos que possuem cadeias cíclicas (Naftênicos).^{26,35}

O ponto de fulgor das bases vegetais, em geral, é alto, superior a diversas bases minerais convencionalmente utilizadas. Indicando que o óleo vegetal pode ser utilizado em aplicações a elevadas temperaturas. Isto se deve ao fato da maior interação intermolecular, em relação aos óleos convencionalmente utilizados, o que diminui a sua pressão de vapor. Os óleos vegetais que apresentaram os maiores resultados foram os que possuem ácidos graxos com maior cadeia e alta porcentagem de ácidos graxos insaturados na composição (canola, soja e mamona), a exceção a esse comportamento foi observada na polpa de macaúba, o que pode demonstrar problemas com o refino do óleo.³⁵

O ensaio do ponto de fluidez apresenta uma grande variação dentre os óleos vegetais. Isto ocorre devido à diversidade de ácidos graxos que compõem os óleos vegetais, que podem ser saturados e, com isso, apresentar um maior empacotamento (amêndoa da macaúba), ou insaturadas que gerará um menor empacotamento, devido às torsões das cadeias. Para os óleos com alto teor de insaturações, nota-se fluidez em temperaturas negativas, tais como, a canola, polpa da macaúba e mamona, o que demonstra o potencial para aplicações em baixas temperaturas, tais como, compressores.

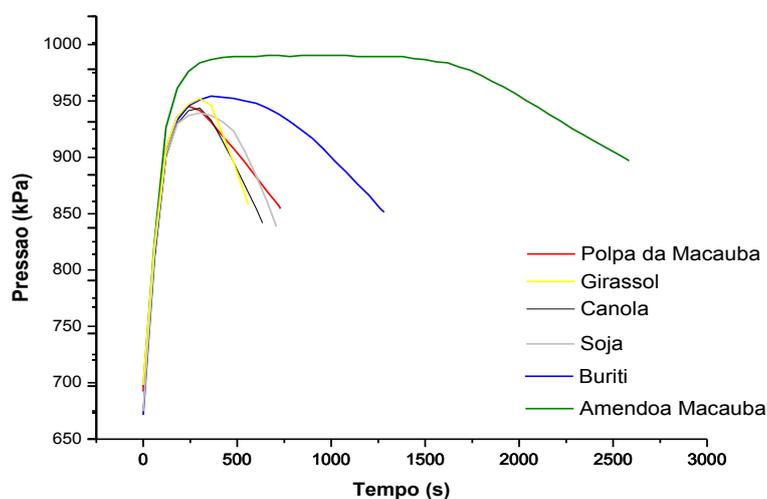
A Tabela 10 apresenta os resultados para os ensaios de volatilidade e estabilidade oxidativa em óleos vegetais *in natura* e óleos minerais.

A volatilidade dos lubrificantes é um ensaio importante atualmente, devido às exigências ambientais, pois quanto menor o resultado desse ensaio, menor será a tendência do óleo passar para a fase vapor e, com isso, impactar o meio-ambiente. Os valores do ensaio de volatilidade para os óleos vegetais são muito mais baixos que os de básicos lubrificantes convencionais, que ficam em torno de 10%. Isso se deve à maior interação intermolecular dos óleos vegetais em relação aos hidrocarbonetos que compõem os básicos minerais. Os resultados deste ensaio são menores para aqueles óleos que possuem ácidos graxos insaturados em sua composição. Destaca-se os resultados da soja, canola e girassol que apresentam mais de 80% destes ácidos. A amêndoa da macaúba foi o óleo com o maior valor resultado, o que está atrelado à sua composição com ácidos de menor cadeia carbônica e baixo teor de insaturação.¹⁴

Tabela 10 – Resultados de volatilidade e estabilidade oxidativa de óleos vegetais e minerais.

Produto	Volatilidade (%)	Estabilidade oxidativa (min)
Buriti	2,5	21,35
Canola	0,6	10,6
Soja	0,7	11,8
Girassol	2,9	9,3
Polpa Macaúba	3,3	12,1
Amêndoa de macaúba	5,9	43,05
PNL	16,0	121,1
NH	73,1	35,13

A Figura 22 mostra um comparativo entre os gráficos obtidos no ensaio de estabilidade oxidativa para os diversos óleos vegetais *in natura*.

Figura 22 - Resultados da estabilidade oxidativa para óleos vegetais *in natura*.

Por meio da Figura 22 é identificada uma grande variação para os óleos vegetais, pois os resultados dependem da reatividade dos ácidos graxos que compõem as oleaginosas. É observada a maior estabilidade para a amêndoa da macaúba, o que é justificado pela alta

concentração de ácidos graxos saturados em sua composição (46%). Os óleos buriti e da polpa da macaúba têm composição semelhante às de ácidos graxos saturados (19%), mas os ácidos graxos insaturados, com apenas uma insaturação, prevalecem no óleo buriti (73%) mais do que na polpa de macaúba (60%). Essa diferença de composição reflete sobre a estabilidade do óleo do buriti, que é maior que a da polpa de macaúba. Na sequência da estabilidade oxidativa, o óleo de soja que está correlacionado com a contribuição de ácidos graxos saturados relativamente elevados (11%). Os óleos de canola e girassol apresentaram estabilidade oxidativa semelhante, embora suas composições não sejam similares. Neste caso, há maior concentração de ácidos graxos com uma insaturação no óleo de canola (62%), do que no óleo de girassol (26%), e é compensada pela concentração de ácidos graxos insaturados com duas insaturações: óleo de girassol (63%) e canola (19%) e uma expressiva concentração de ácido graxo com três insaturações no óleo de canola (10%). Resumindo, quanto maior a concentração de ácidos graxos com baixo índice de insaturação no óleo, maior a estabilidade oxidativa do óleo. Considerando os óleos estudados, não se observa correlação entre a estabilidade oxidativa e o tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos. Neste contexto, o óleo de polpa de macaúba tem menor estabilidade oxidativa que o óleo de amêndoa de macaúba, mesmo com um maior número de carbonos em sua cadeia (16 a 18 carbonos para polpa contra 14 a 18 carbonos para amêndoa).²⁶

A Figura 23 mostra os gráficos obtidos no ensaio de estabilidade oxidativa para os óleos minerais parafínico e naftênico.

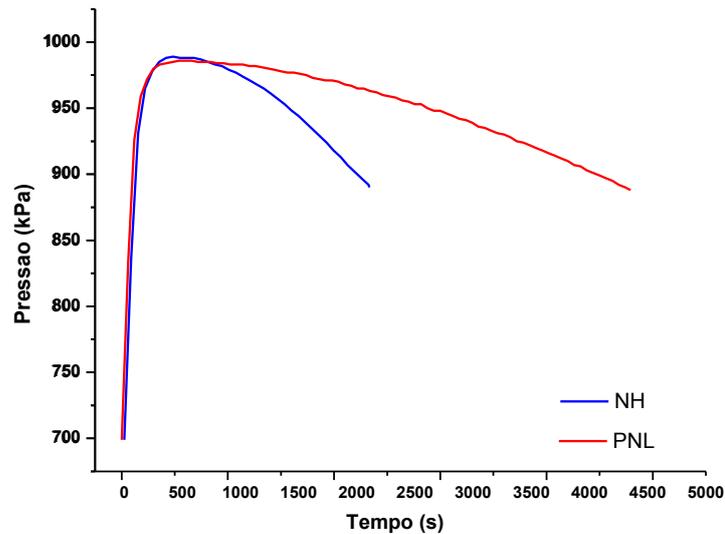


Figura 23 - Resultados da estabilidade oxidativa para óleos minerais.

Para os óleos minerais, observa-se uma grande diferença entre o óleo naftênico e o parafínico, devido à diferença em suas cadeias carbônicas (acíclica e cíclica) e teor de saturados dos óleos (menor para os óleos parafínicos em relação aos naftênicos). A estabilidade oxidativa medida em óleos vegetais é menor do que as bases lubrificantes convencionais e este é o principal empecilho para aplicação dos óleos vegetais na área da lubrificação. Isso se deve, sobretudo, aos seus sítios oxidativos, principalmente suas ligações múltiplas (duplas e triplas).

4.2 Caracterizações espectroscópicas dos óleos vegetais *in natura* e modificados

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear é uma espectroscopia de absorção que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos. A amostra a ser estudada absorve radiação eletromagnética na região de radiofrequência, conforme as características estruturais da amostra. Quando se aplica uma frequência constante, os núcleos do mesmo tipo apresentam variações similares no campo magnético. Observa-se, por exemplo, uma variação na ordem de 10 ppm para o ^1H e para o ^{13}C de 200 ppm. Essa técnica permite, por meio do

seu espectro, um maior detalhamento, frente às de infravermelho e ultravioleta, da estrutura molecular.^{79,80}

A Figura 24 é um exemplo de espectro de RMN ^1H de um óleo vegetal, com os picos característicos nomeados de A a I.

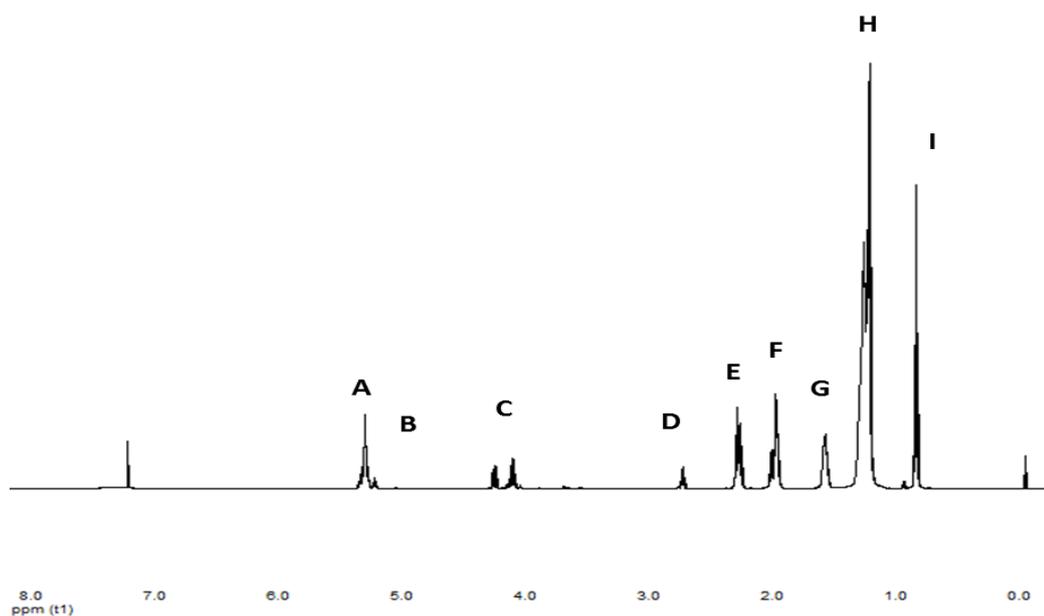


Figura 24 - RMN ^1H característico de um óleo vegetal.

Para facilitar a visualização dos picos de RMN ^1H para um óleo vegetal, a Figura 25 mostra a estrutura química de um triglicerídeo com a indicação dos hidrogênios responsáveis pelos picos de A a I, apresentados no espectro.⁸¹

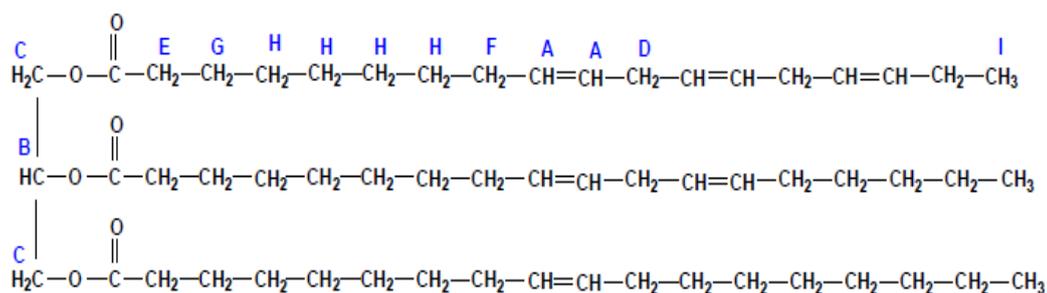


Figura 25 - Indicação dos hidrogênios responsáveis pelos picos de RMN ^1H de um óleo vegetal na estrutura química de um triglicerídeo.

A Tabela 11 nomeia os sinais conforme seu deslocamento químico e o tipo de hidrogênio.⁴⁵

Tabela 11 - Deslocamento químico do RMN ^1H de um óleo vegetal.

Deslocamento químico (ppm)	Tipo de hidrogênio
0,83 a 0,93	Metilas terminais em cadeias saturadas e insaturadas
1,2 a 1,4	Metilênicos das cadeias alifáticas
1,6	Metileno vizinho a carbonila
2,00 a 2,10	Alílico
2,3	α -metilênicos aos grupos acila
2,70 a 2,80	Bisalílico
4,12 a 4,30	Metilênicos do glicerol
5,25 a 5,40	Metínicos do glicerol e olefínicos

As Equações 20 e 21 foram empregadas para cálculo da massa molar e número de insaturações por mol de óleos vegetais, respectivamente, conforme o trabalho de Miyake *et al* (1997).⁸²

$$MassaMolar = \frac{15,034 \times I/3}{C/4} + \frac{14,026 \times (D + E + F + G + H)/2}{C/4} + \frac{26,016 \times \frac{(A - C/4)}{2}}{C/4} + 173,1 \quad [20]$$

$$ÍndiceInsaturação = \frac{(A + B) - (C/4)}{2 \times C/4} \quad [21]$$

Na Figura 26 está reportado o espectro integrado do RMN ¹H do óleo da amêndoa de macaúba.

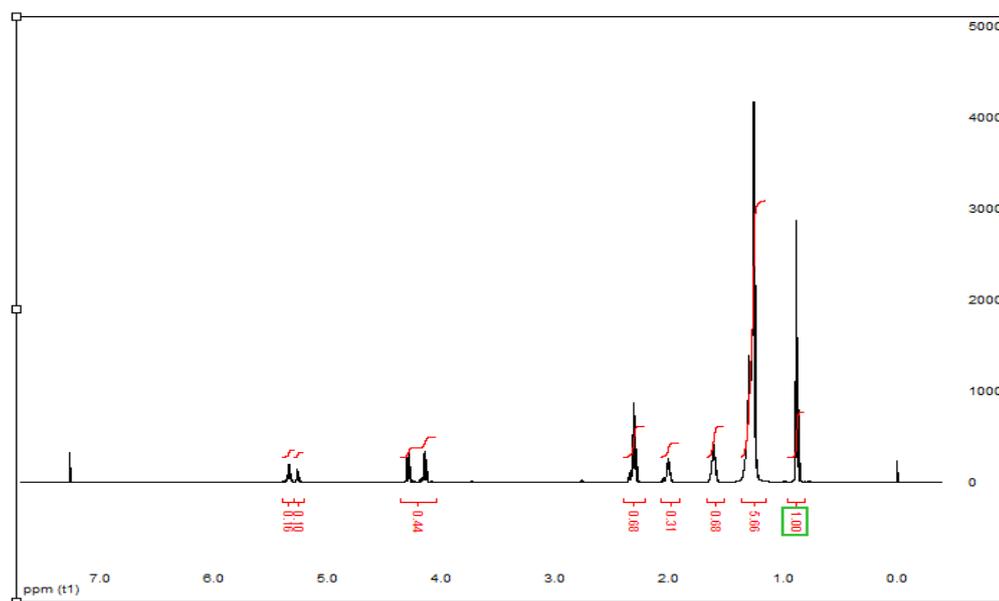


Figura 26 - Espectro de RMN ¹H integrado do óleo de amêndoa de macaúba.

Para os cálculos com RMN ¹H desse trabalho, os valores de referência na integração dos sinais serão os hidrogênios das metilas terminais (I) iguais a 1. Vale destacar que para o óleo da amêndoa da macaúba, o valor do hidrogênio bisalílico (D) é igual à zero. Com os valores integrados acima, foi obtidos o valor de 710,4 g·mol⁻¹ do óleo da amêndoa da

macaúba e um valor de 0,67 mols de insaturações, ou seja, para cada mol de insaturação são necessários 1060,30 gramas de óleo.

Na Figura 27 é apresentado o espectro de RMN ^{13}C do óleo da amêndoa da macaúba.

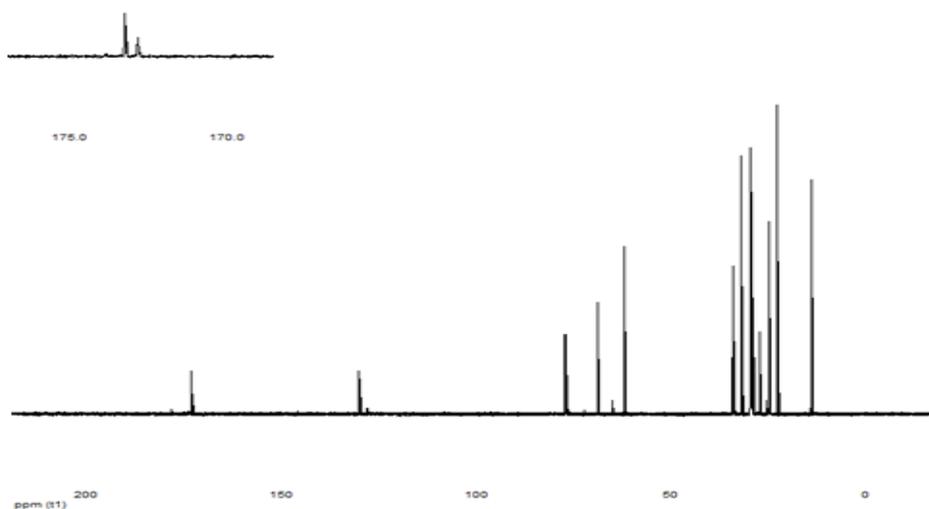


Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C do óleo de amêndoa de macaúba.

O espectro acima demonstra o sinal característico do carbono do éster em 175 ppm, e em 125 ppm tem-se os carbonos sp^2 . Por volta de 75 ppm, temos os carbonos vizinhos ao grupo éster e abaixo de 50 ppm, os carbonos alifáticos CH_3 e CH_2 .

Na Figura 28 é reportado o espectro de RMN ^1H integrado do óleo da polpa de macaúba.

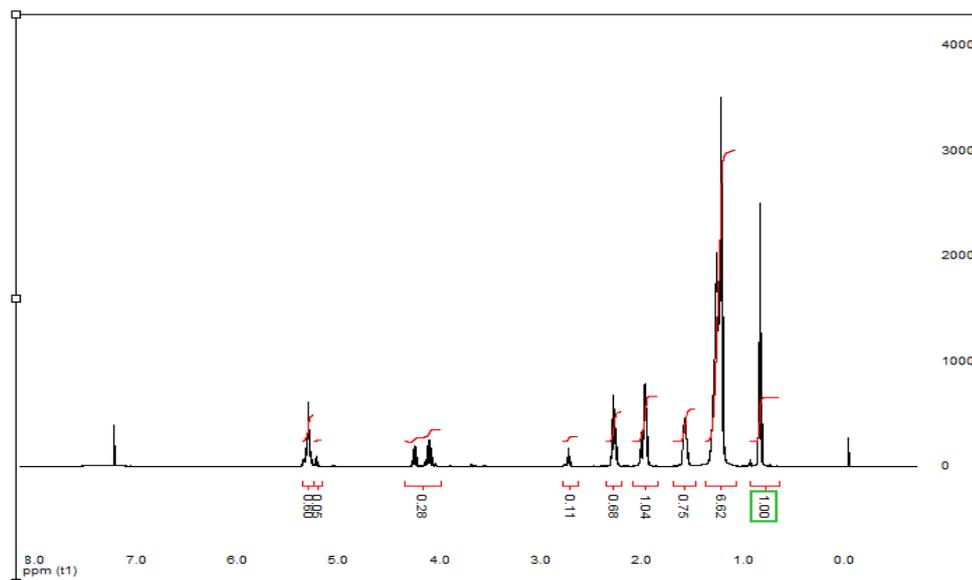


Figura 28 - Espectro de RMN ^1H integrado do óleo da polpa de macaúba.

Com os valores acima descritos, obtivemos o valor de $1179,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 3,9 insaturações por mol para o óleo da polpa da macaúba. Com os valores encontrados, tem-se um mol de duplas em 302,36 gramas do óleo. Observa-se que, diferentemente do óleo da amêndoa, o da polpa da macaúba apresenta o pico referente o hidrogênio bisalílico. Na Figura 29 consta o espectro de RMN ^{13}C para a polpa da macaúba.

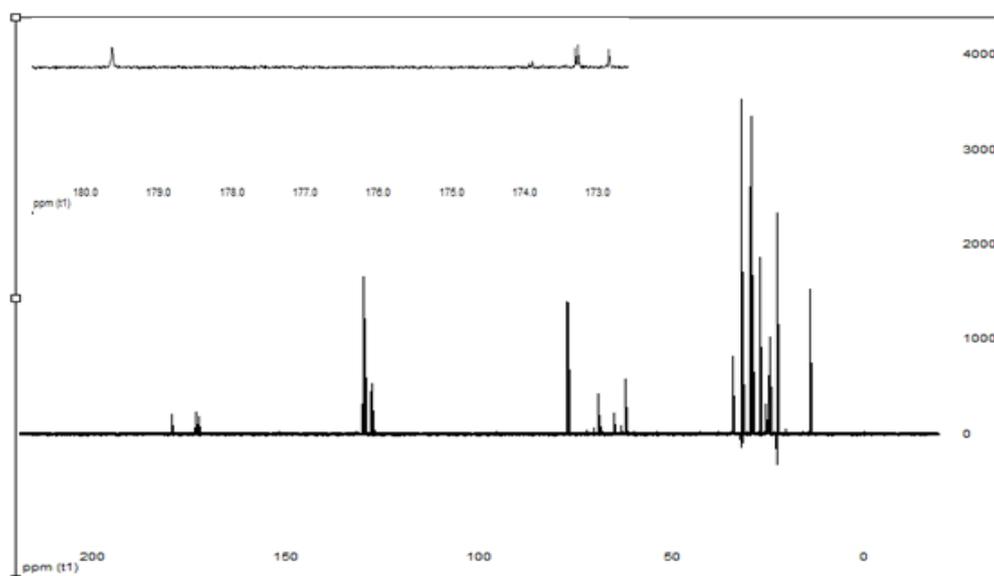


Figura 29 - Espectro de RMN ^{13}C do óleo da polpa da macaúba.

Nota-se uma maior concentração de sinais na região de 125 ppm no óleo da polpa de macaúba, comparativamente, ao da amêndoa da macaúba, devido às insaturações do óleo. Observar-se um pico próximo a 175 ppm relativo ao carbono do grupo éster do triglicerídeo. Os carbonos vizinhos a ele, ficam com deslocamentos próximos a 75 ppm. Já os carbonos sp^2 ficam localizados em torno de 125 ppm. Os demais carbonos sp^3 estão em torno de 35 ppm.

Os espectros de RMN mais relevantes obtidos com as modificações dos óleos vegetais serão reportados abaixo, os demais constarão no apêndice A deste trabalho.

A Figura 30 mostra o espectro de RMN 1H integrado do diéster da amêndoa de macaúba, obtido com o procedimento A.

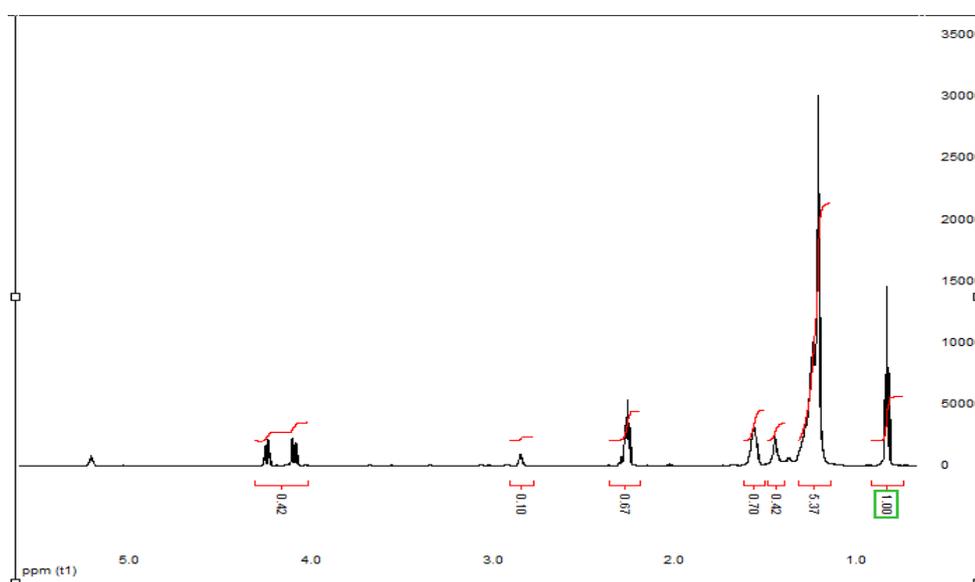


Figura 30 - Espectro de RMN 1H integrado do diéster da amêndoa A.

Pelo espectro do integrado do diéster, observa-se a diminuição da integral do sinal relativo aos hidrogênios olefínicos, porém, não houve aumentos na região de 2,0 ppm, relativo ao hidrogênio vizinhos do grupo alílico e na região de 4,5 ppm, relativo ao hidrogênio metilênico do grupo éster, o que demonstrou que o produto não foi formado com o procedimento A.

Nas Figuras 31 e 32 temos os espectros de RMN 1H e ^{13}C do diéster da polpa da macaúba, obtido com o procedimento B.

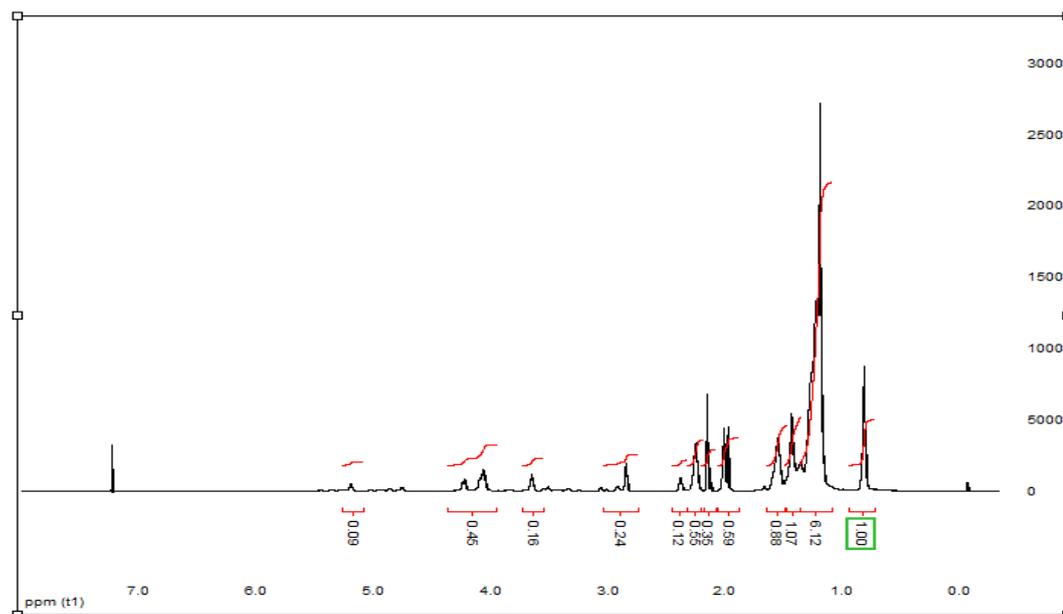


Figura 31 - Espectro de RMN ^1H integrado do diéster da polpa B.

É possível identificar, no espectro, a diminuição da integração do sinal dos carbonos olefínicos e bisalílico. Para olefínicos, o valor diminuiu de 0,59 para 0,09. A formação do diéster é observada pelos picos próximos a 2,0 ppm (acila) e o aumento da intensidade de 0,3 para 0,45 na região de 4,3 ppm, além do pico de 0,16 em 3,8 ppm. Outro sinal que vale ser destacado é o que está próximo a 3,0 ppm, relativo ao diol, que permite notar que alguns anéis oxiranos reagiram com a água do sistema e não com o anidrido.

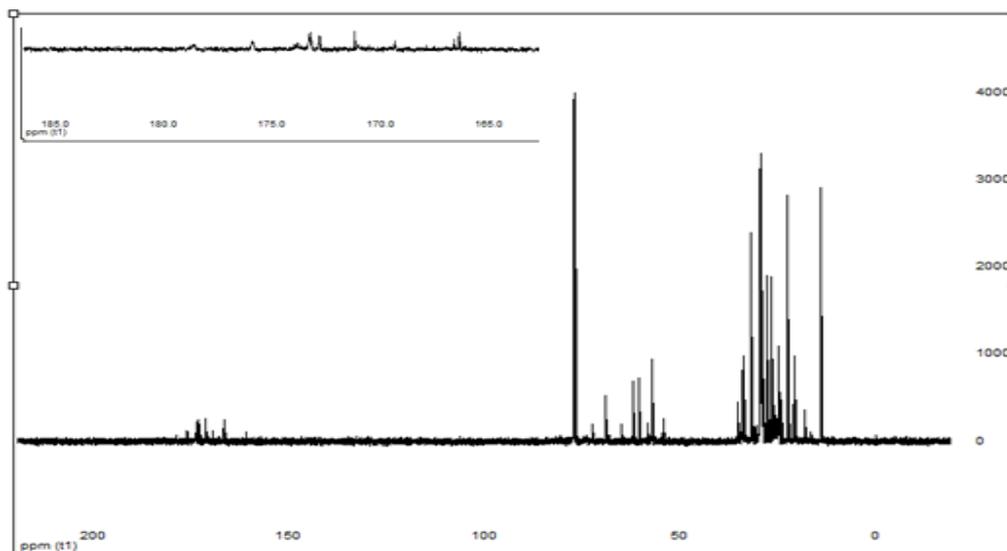


Figura 32 - Espectro de RMN ^{13}C do óleo do diéster da polpa B.

No espectro de RMN ^{13}C , nota-se novos picos na região de 175 ppm, indicando a formação de outros carbonos ligados ao grupo éster, além disso, o desaparecimento dos carbonos sp^2 , próximo a 135 ppm.

Nas Figuras 33 e 34, tem-se os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do diol da amêndoa da macaúba, obtido com o procedimento B.

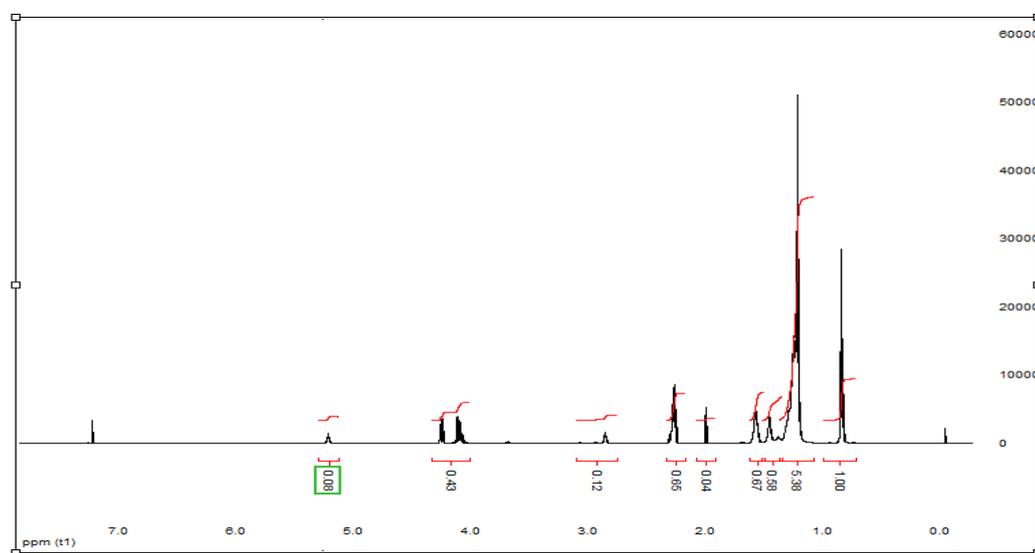


Figura 33 - Espectro de RMN ^1H integrado do diol da amêndoa B.

É verificada a queda do sinal de integração do pico dos hidrogênios olefínicos, em relação ao espectro do óleo da amêndoa da macaúba e o surgimento do sinal próximo a 3,0 ppm, relativo à formação do grupo diol, com o valor de 0,12.

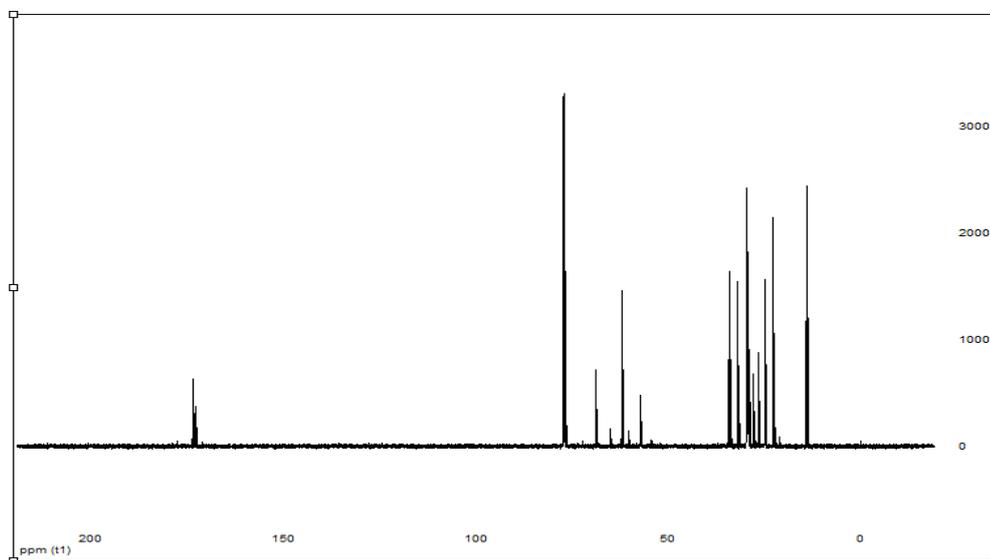


Figura 34 - Espectro de RMN ^{13}C do diol da amêndoa B.

No espectro de RMN ^{13}C , identifica-se novos sinais na região de 70 ppm, indicando a formação dos carbonos ligados ao grupo hidroxila. Além disso, o desaparecimento dos carbonos sp^2 , próximo a 135 ppm.

Com os picos dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C do procedimento B, observa-se que este foi mais eficaz para obter os derivados dos óleos vegetais, em relação ao procedimento A. Com isso, os resultados que serão apresentados ao longo do texto, são de óleos vegetais modificados, adotando a metodologia do procedimento B.

Nas Figuras 35 e 36, são apresentados os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do diéster da amêndoa da macaúba obtido com o procedimento C, a partir dos dióis obtidos com o procedimento B.

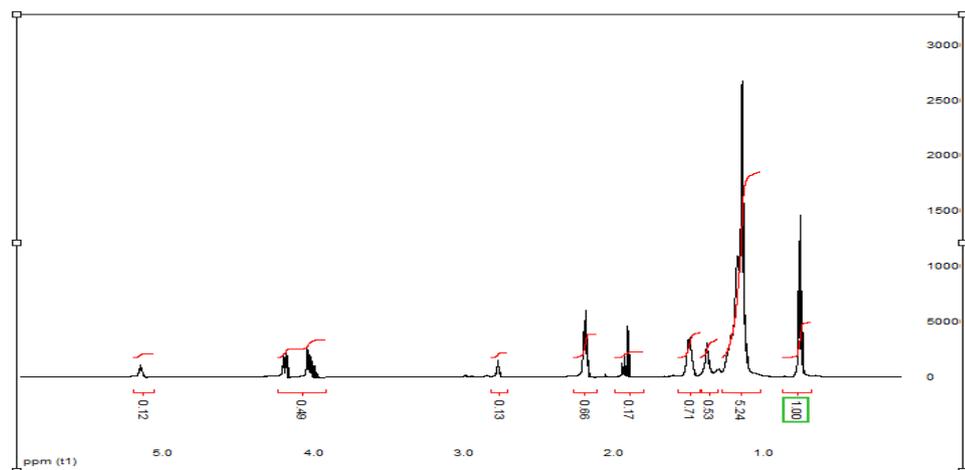


Figura 35 - Espectro de RMN ^1H do diéster da amêndoa C.

São identificados no espectro de RMN ^1H do diéster C da amêndoa de macaúba, a diminuição do sinal do pico dos hidrogênios olefínicos que se localizam em 5,2 ppm. Essa queda é acompanhada pelo aumento do sinal dos hidrogênios metilênicos do glicerol; do aparecimento do sinal em 2,8 ppm, relativo ao grupo hidroxila, além do singlete acílico por volta de 2,0 ppm. Devido ao desaparecimento das duplas ligações, notamos o deslocamento de diversos picos para próximo de 1,5 ppm. Vale destacar que o espectro apresenta o sinal característico da hidroxila, logo, conclui-se que a formação do diéster não foi completa por esse procedimento.

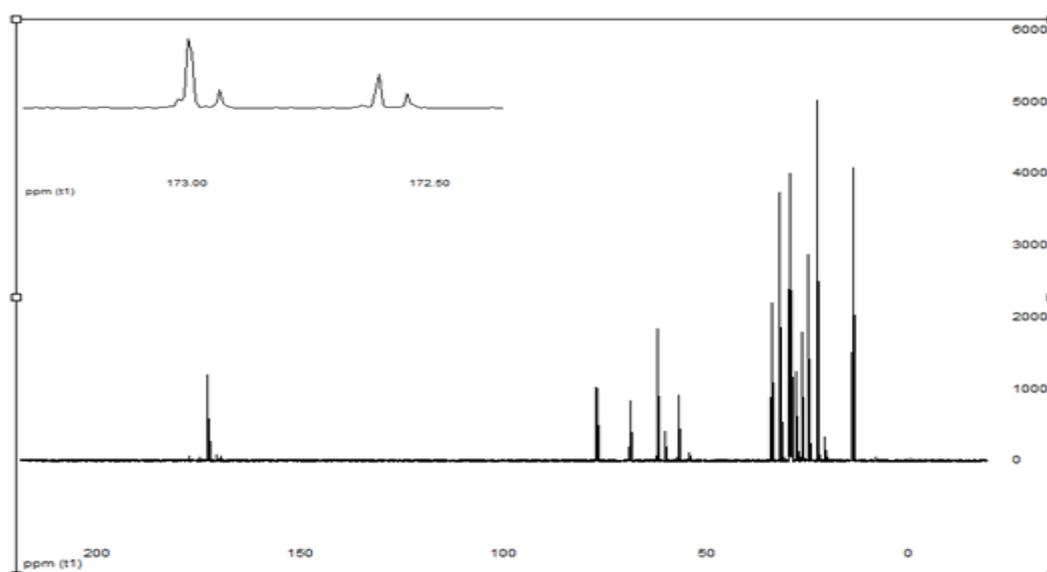


Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C do diéster da amêndoa C.

Com o espectro de RMN de ^{13}C do C diéster da amêndoa da macaúba, pode-se notar o aumento dos picos relativos ao grupo éster, entre 172 ppm e 173 ppm e o desaparecimento dos picos relativos aos carbonos sp^2 .

Nas Figuras 37 e 38 temos os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do diéster da polpa da macaúba obtido com o procedimento C.

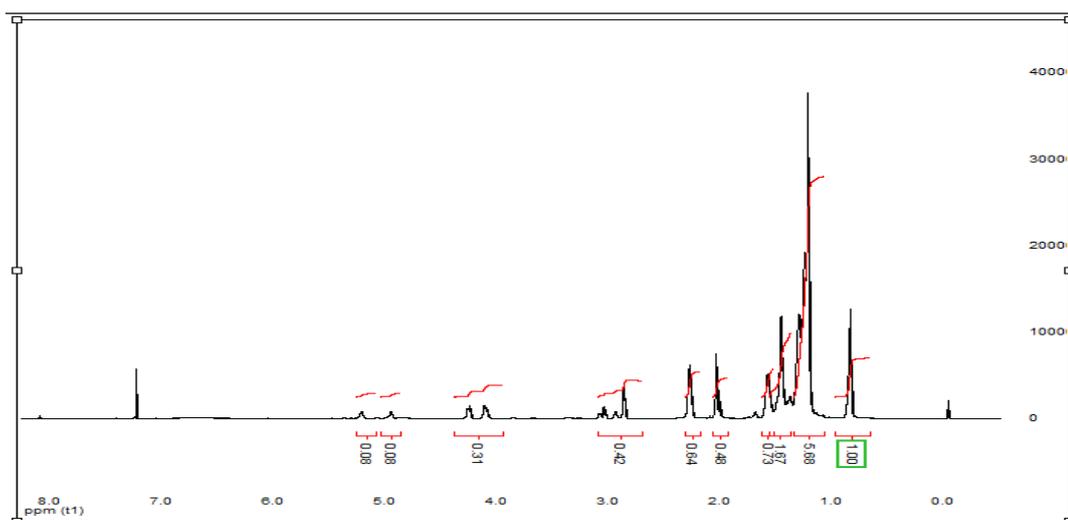


Figura 37 - Espectro de RMN ^1H do diéster da polpa C.

O espectro de RMN ^1H do diéster C da polpa da macaúba exibe uma aumento do sinal do grupo acila, em torno, de 2,0 ppm. A integração do sinal desse grupo observada no diol era de 0,11 e com a formação do diéster aumentou para 0,48.

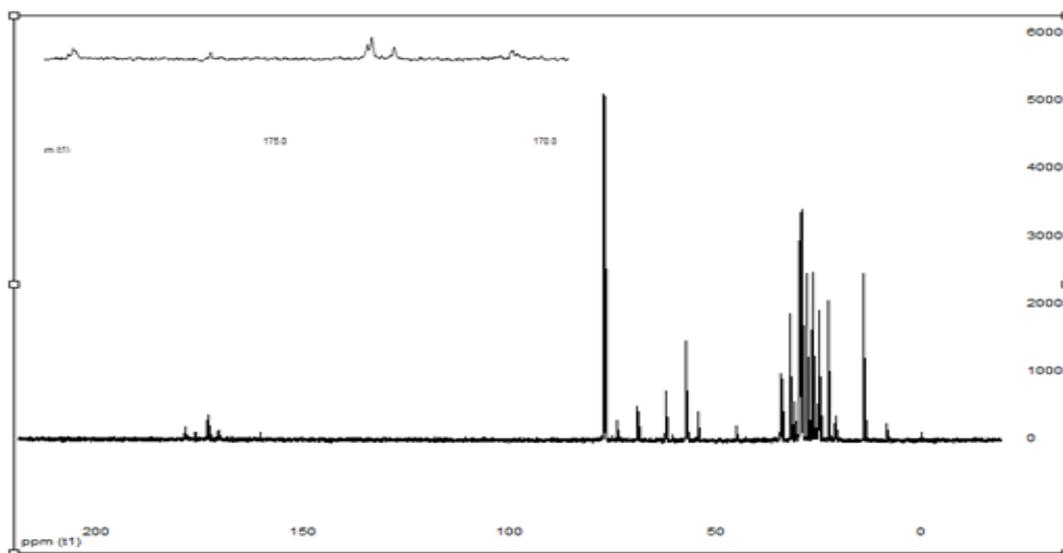


Figura 38 - Espectro de RMN ^{13}C do diéster da polpa C.

Com o RMN de C^{13} do diéster C da polpa da macaúba, nota-se o aumento do número de picos de carbonos relativos ao grupo éster na região de 175 ppm e o desaparecimento do sinal dos carbonos sp^2 .

4.2.2 Análise espectroscópica por infravermelho

A espectroscopia de FTIR é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de materiais, devido ao baixo custo, rapidez e eficiência do método. Essa radiação corresponde à parte no espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas e quando absorvida por moléculas orgânicas é convertida em rotação e vibração molecular.⁸⁰

Essa técnica pode ser utilizada de forma quantitativa ou qualitativa. Neste trabalho analisaremos a presença das bandas características dos óleos vegetais e as principais mudanças observadas, após as reações químicas realizadas com os procedimentos B e C. A Tabela 12 apresenta alguns picos de FTIR característicos dos óleos vegetais.^{79,80}

Tabela 12 – Picos característicos de óleos vegetais no FTIR.

Número de onda (cm⁻¹)	Estiramento e deformações características
3000	Estiramento (<i>Cis</i>) =C-H
2950	Estiramento assimétrico CH ₃
2920	Estiramento assimétrico CH ₂
2850	Estiramento simétrico CH ₂
1750	Estiramento do grupo C=O, éster
1460	Deformação de CH ₂ e CH ₃ alifáticos
1370	Deformação simétrica de CH ₃
1230	Deformação de CH ₂
1163	Deformação assimétrica C-O
700	Deformação de cadeia carbônica longa

Na Figura 39 são apresentados os espectros de FT-IR de diversos óleos vegetais estudados neste trabalho.

São observadas as bandas características dos óleos vegetais canola, girassol, milho, soja, amêndoa da macaúba e polpa de macaúba. Vale destacar a similaridade dos espectros dessas diversas oleaginosas, devido à composição preponderante de triglicérides formados por ácidos graxos em suas composições. Na Figura 40 consta o espectro de FT-IR para os óleos da polpa e da amêndoa da macaúba, óleos utilizados para modificações químicas nesta pesquisa.

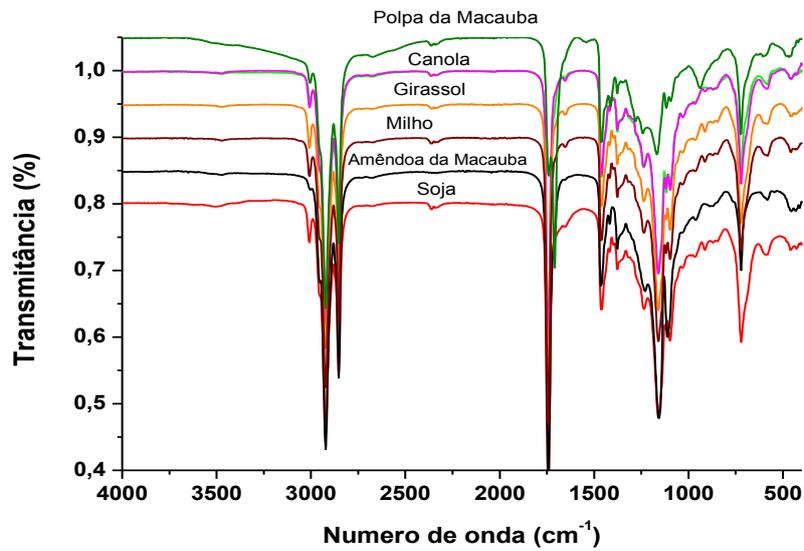


Figura 39 - Espectros de FTIR de diversos óleos vegetais

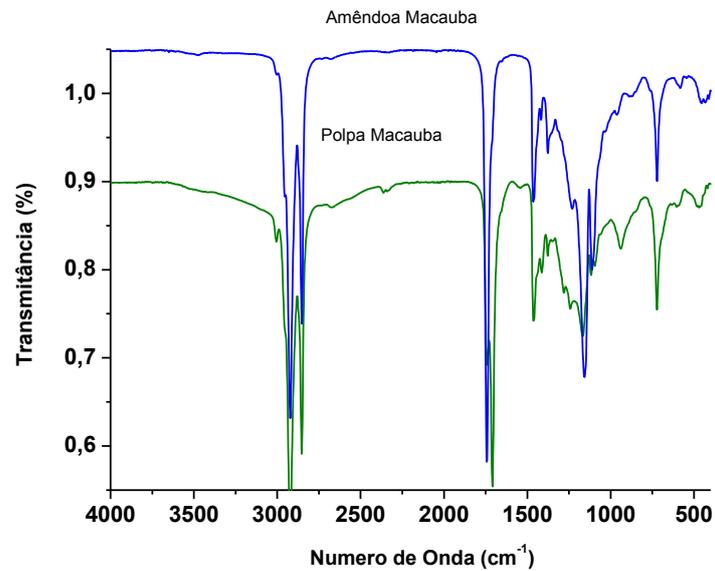


Figura 40 - Espectro de FTIR dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba.

É observado que os espectros apresentam semelhança, havendo pequenas diferenças descritas a seguir: estiramento da ligação dupla em 3000 cm^{-1} para o óleo da polpa da macaúba e quase ausente para o óleo da amêndoa. A deformação de CH_2 é mais intensa para o

óleo da amêndoa em 1230 cm^{-1} . Por volta de 850 cm^{-1} identifica-se uma pequena banda para a polpa relativa à deformação fora do plano dos carbonos sp^2 .

Após oito horas de reação para obtenção do epóxido, conforme procedimento B, foi obtido o espectro de FT-IR da Figura 41.

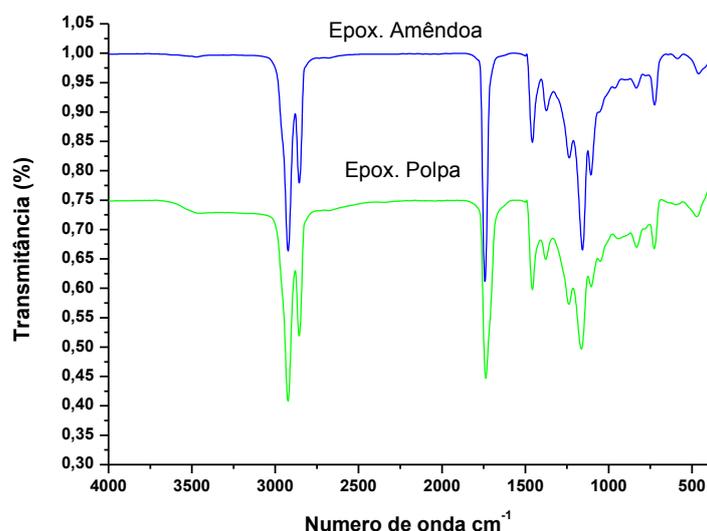


Figura 41 - Espectro de FTIR dos epóxidos do óleo da amêndoa e polpa da macaúba

Nos espectros dos epóxidos dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba, observa-se o desaparecimento do estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ em 3000 cm^{-1} , uma pequena banda relativa ao alongamento do anel oxirano em 1280 cm^{-1} e no epóxido da polpa podemos notar, mais claramente, duas pequenas bandas em 910 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , devido ao alongamento simétrico do epóxido. As demais bandas características dos óleos em estudo permaneceram, tais como: estiramento do grupo éster e deformação assimétrica de $\text{C}-\text{O}$. A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR dos dióis obtidos, a partir dos epóxidos formados.

Após a reação para formação do diol, identificamos a formação de uma intensa banda por volta de 3300 cm^{-1} relativa à banda de estiramento OH , que demonstra a presença do grupo álcool. Nota-se também a diminuição da banda por volta de 3000 cm^{-1} relativa aos carbonos sp^2 contidos nos óleos e o aumento da intensidade do estiramento assimétrico CH_2 . Por volta de 1150 cm^{-1} , observa-se um aumento na intensidade da deformação assimétrica $\text{C}-$

O, comparativamente aos espectros dos epóxidos. A Figura 43 apresenta os espectros dos diésteres obtidos a partir dos epóxidos e dióis, conforme procedimentos B e C.

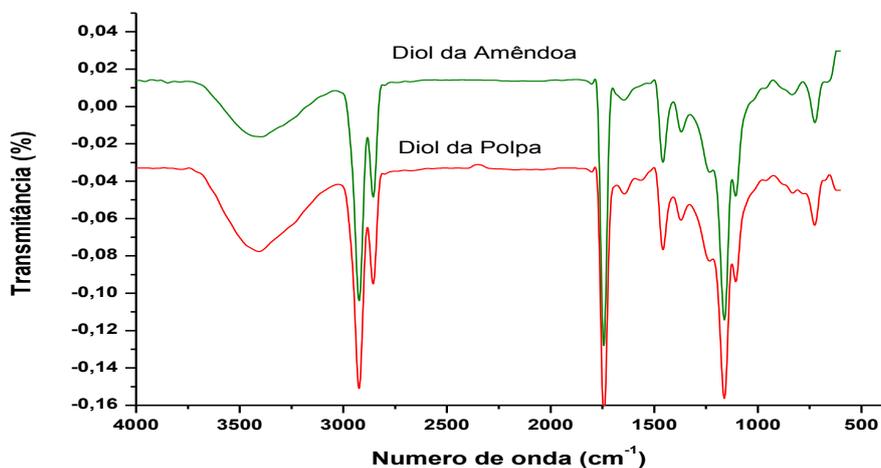


Figura 42 - Espectro de FTIR dos dióis dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba

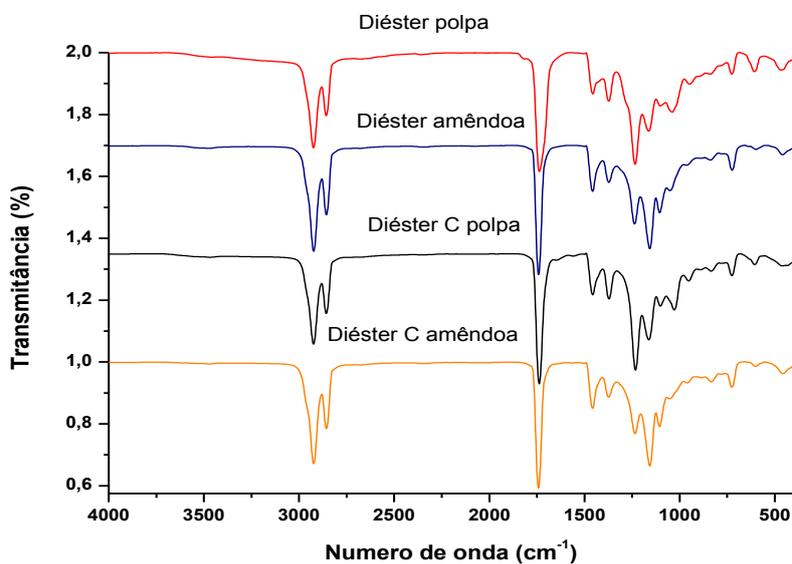


Figura 43 - Espectro de FTIR dos diésteres dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba

Nos espectros dos diésteres, observa-se um aumento da intensidade da banda relativa ao estiramento do éster, próxima de 1750 cm^{-1} . Por volta de 1200 cm^{-1} , nota-se duas bandas relativas à deformação assimétrica de C-O e em 1500 cm^{-1} , o aumento na intensidade da deformação de alifáticos. A Figura 44 apresenta os espectros de FT-IR das hidroxilaminas obtidas a partir dos epóxidos.

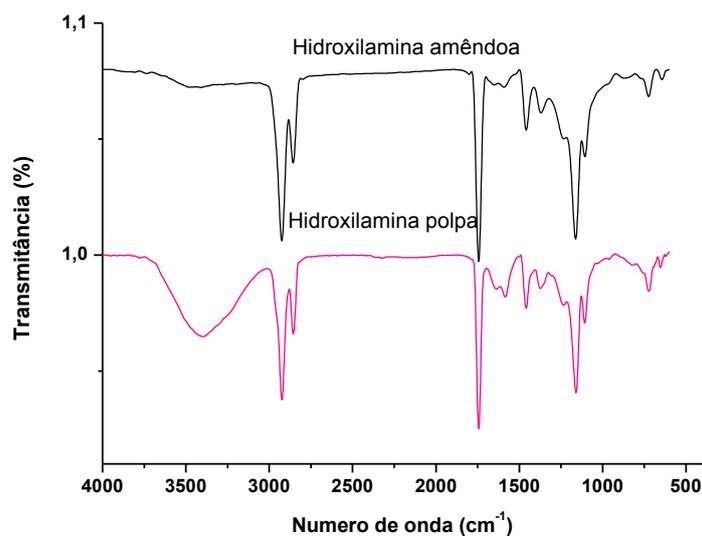


Figura 44 - Espectro de FTIR das hidroxilaminas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba.

Pelo espectro da Figura 44 é identificada a formação da hidroxilamina, uma banda entre 3800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , relativas ao estiramento OH e NH secundários. Para o óleo da amêndoa, a banda observada tem uma menor intensidade devido ao menor número de duplas ligações do óleo vegetal *in natura*. Outras bandas características estão em 1500 cm^{-1} , devido à deformação do NH, além da deformação assimétrica C-O em 1200 cm^{-1} .

4.3 Resultados físico-químicos dos óleos vegetais modificados

4.3.1 Estabilidade oxidativa dos derivados da amêndoa e polpa da macaúba

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios físico-químicos, tipicamente aplicados às bases lubrificantes, realizados nos derivados obtidos da amêndoa da macaúba.

Tabela 13 - Comparativo entre os resultados dos óleos da amêndoa da macaúba e os óleos vegetais modificados

Produto	Visc40 (mm²·s⁻¹)	Visc100 (mm²·s⁻¹)	IV	Estabilidade oxidativa (min)	IAT*
Amêndoa da macaúba	28,96	6,24	173	41,35	1,42
Hidroxilamina da amêndoa B	39,68	7,384	154	75,25	0,31
Diol da amêndoa B	150,6	32,45	259	69,15	0,49
Diéster da amêndoa B	69,16	13,99	211	135,75	0,46
Diéster da amêndoa C	32,36	8,94	277	478,30	0,98

* unidade: massa de KOH em mg por massa de amostra em g

Os valores do índice de viscosidade dos derivados, diol e dos dois diésteres, do óleo de amêndoa de macaúba foram maiores que do óleo *in natura*, melhorando ainda mais esta propriedade, em comparação aos óleos minerais e sintéticos convencionalmente utilizados. A hidroxilamina obtida foi o único derivado que apresentou um índice de viscosidade menor que a do óleo, mas, ainda assim, o seu valor manteve-se bem superior que o dos óleos minerais e sintéticos medidos. Os altos valores do índice de viscosidade permitem imaginar uma ampla faixa de aplicação para esses óleos vegetais modificados.

No caso da estabilidade oxidativa, nota-se um aumento considerável do tempo do ensaio para todos os quatro produtos sintetizados. Os valores refletem a maior estabilidade do éster e da amina, em relação aos álcoois, à oxidação. Em relação ao diol B, temos um incremento de 67% no valor da estabilidade oxidativa, para a hidroxilamina B, 81,9%; para o diéster B, 130% e para o diéster C, de 1056%.

A Figura 45 ilustra o comportamento dos produtos em relação ao ensaio de estabilidade oxidativa. Pode-se notar a grande estabilidade do diéster C em relação aos demais compostos.

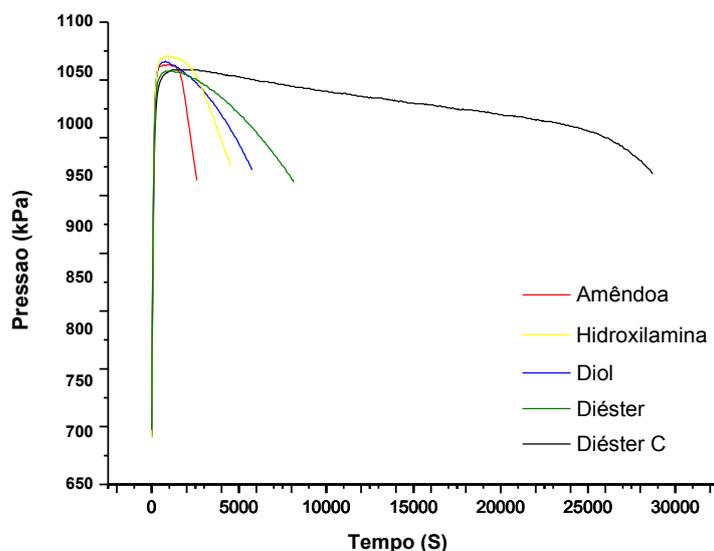


Figura 45 - Gráfico da estabilidade oxidativa para derivados da amêndoa da macaúba

No caso do índice de acidez total, nota-se uma redução para todos os produtos obtidos. O melhor resultado obtido foi para a hidroxilamina e como o valor para o diéster C foi mais elevado, verifica-se a efetividade da neutralização e purificação na qual o composto foi submetido.

A Tabela 14 apresenta os resultados dos ensaios físico-químicos selecionados dos derivados obtidos da polpa da macaúba.

É observado uma maior viscosidade para os óleos vegetais modificados comparados com o óleo da polpa da macaúba. Vale destacar, a maior viscosidade do óleo da polpa frente ao da amêndoa da macaúba, devido às maiores cadeias dos ácidos graxos em sua composição e o número de insaturações dos óleos *in natura*. As viscosidades do diol, tanto a 40 °C quanto a 100 °C, obtidas são altas, ficando entre a viscosidade do óleo neutro pesado e bright stock; já para o diéster B, tem-se uma viscosidade próxima à do óleo neutro pesado enquanto que para o diéster C sua viscosidade é similar a do óleo mineral neutro médio. A hidroxilamina obtida do óleo da polpa da macaúba tem estado sólido com aspecto de uma pasta.

Tabela 14 - Comparativo entre os resultados dos óleos da polpa da macaúba e os óleos vegetais modificados.

Produto	Visc40 (mm ² ·s ⁻¹)	Visc100 (mm ² ·s ⁻¹)	IV	Estabilidade oxidativa (min)	IAT*
Polpa	40,48	7,97	174	12,55	7,38
Hidroxilamina da polpa B	Sólido	Sólido	Sólido	56,11	0,43
Diol da polpa B	223,2	36,40	214	50,61	0,73
Diéster da polpa B	122,10	24,80	237	55,25	1,09
Diéster da polpa C	54,05	12,30	233	208,41	1,07

* unidade: massa de KOH em mg por massa de amostra em g

Os índices de viscosidade dos derivados apresentaram valores maiores que do óleo vegetal da polpa da macaúba e, conseqüentemente, muito maiores que as bases lubrificantes convencionalmente utilizadas.

A Figura 46 ilustra o comportamento dos derivados da polpa da macaúba no ensaio de estabilidade oxidativa. Novamente, pode-se notar a maior estabilidade oxidativa do diéster C em relação aos demais produtos. Os valores percentuais dos incrementos são: para o diol, 303%; para a hidroxilamina, 347%; para o diéster B, 498% e para o diéster C, 1560%.

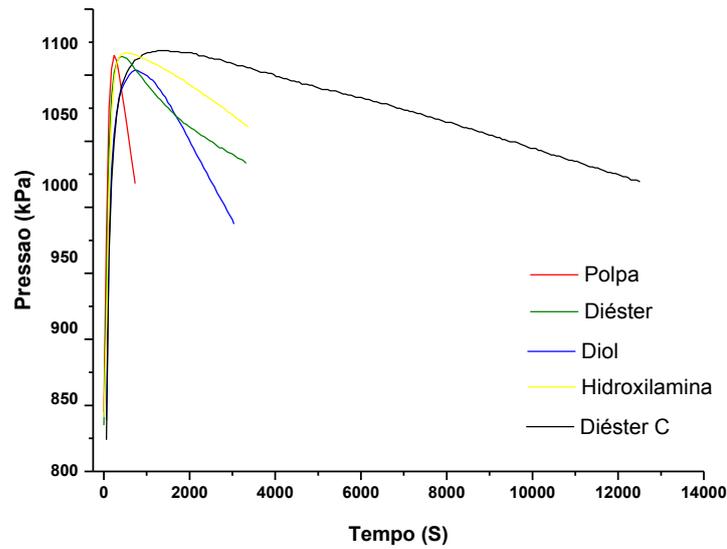


Figura 46 - Gráfico da estabilidade oxidativa para derivados da polpa da macaúba.

Em relação ao índice de acidez total, observa-se uma queda significativa para todos os quatro produtos obtidos.

No gráfico da Figura 47, é feita uma comparação da estabilidade oxidativa dos diésteres (polpa e amêndoa da macaúba) produzidos com o procedimento C e o óleo mineral parafínico.

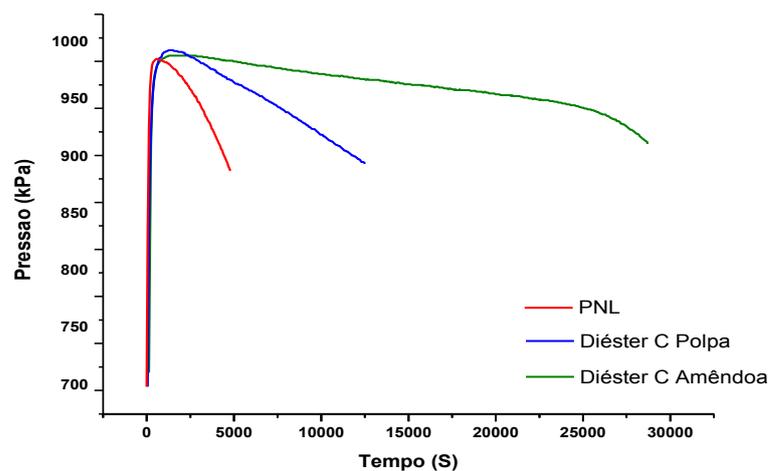


Figura 47 - Gráfico da comparativo de estabilidade oxidativa entre diésteres e óleo mineral parafínico.

Nota-se o incremento da estabilidade oxidativa do diésteres obtidos com o comparativo com o óleo mineral de maior estabilidade oxidativa utilizado neste trabalho.

4.3.2 Óleos vegetais modificados aditivados

Com intuito de verificar o comportamento dos óleos vegetais modificados com o uso de aditivos melhoradores de estabilidade oxidativa, desenvolvidos para óleos minerais e sintéticos, foi acrescentado ao diol B e ao diéster B obtidos da amêndoa da macaúba, 1% em volume de aditivo antioxidante fenólico/amínico LZ 7652^a. Foi feito esse mesmo acréscimo ao óleo mineral parafínico (PNL) e ao sintético (Etro 6). Como padrão de comparação, foi adquirido um óleo lubrificante acabado, com aplicação hidráulica, composição mineral, viscosidade ISO 32 e número de registro na ANP 8930. Os óleos vegetais modificados aditivados, mineral aditivado, sintético aditivado e óleo hidráulico adquirido foram submetidos ao ensaio de estabilidade oxidativa, conforme ASTM 7545. Os resultados são reportados na Tabela 15.

Tabela 15– Comparativo entre a estabilidade oxidativa de óleos aditivados e óleo mineral acabado.

Produtos	Estabilidade oxidativa (min)
Diol amêndoa +1% aditivo	1389,25
Diéster amêndoa +1% aditivo	1360,18
Etro 6 +1% aditivo	1264,33
Óleo Hidráulico Acabado	1205,23
PNL +1% aditivo	1140,46

O produto que apresentou a menor estabilidade oxidativa foi o óleo mineral aditivado, seguido pelo óleo hidráulico e pelo óleo sintético aditivado. As espécies que apresentaram maior estabilidade foram os dois derivados da amêndoa de macaúba, diol B e

diéster B, o que demonstra a aplicabilidade destes derivados como bases lubrificantes. Cabe ressaltar que, devido à maior polaridade dos derivados da oleaginosa, a mistura com o aditivo ocorreu de maneira mais rápida com esses produtos.

Ressalta-se que o teste foi realizado com o diol da amêndoa B e diéster da amêndoa B devido aos seus valores serem mais próximos das bases minerais e sintéticas testadas. No caso dos diésteres obtidos com o procedimento C, estes já apresentavam valores muito superiores às bases convencionais.

4.4 Análise termogravimétrica

As técnicas de análise térmica têm sido aplicadas em diversas áreas do conhecimento, inclusive para caracterização de óleos e gorduras, fornecendo informações sobre as propriedades termo-oxidativas e de decomposição térmica. A degradação térmica ocorre quando existem rupturas das ligações químicas, ou seja, a estabilidade térmica de um material depende da natureza dos grupos químicos presentes, pois esses regem a energia de dissociação do composto.^{30,83}

4.4.1 Atmosfera oxidante

De acordo com Eychenne *et. al.*⁸⁴ a decomposição térmica de óleos vegetais em atmosfera oxidante pode ocorrer em dois ou três estágios e está intimamente relacionada com o grau de insaturação dos óleos. Na primeira etapa de degradação térmica oxidativa, são formados radicais alquil que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos e peróxidos. A formação destes compostos altera as propriedades dos óleos, tais como: cor, viscosidade e odor. Essa reação está ligada diretamente ao grau de insaturação dos ácidos graxos, pois a reação ocorre no sítio da ligação π das moléculas. Na segunda etapa, ocorre a maior perda de massa devido à degradação das cadeias carbônicas. Uma terceira etapa acontece em temperaturas superiores, por volta de 450 °C, e está relacionada aos resíduos carbonáceos dos óleos.³⁰ A Figura 48 apresenta o gráfico com a análise térmica do óleo da amêndoa da macaúba.

O óleo da amêndoa da macaúba se decompõe em três etapas, conforme curva de DrTGA. A primeira ocorreu entre as temperaturas 250 °C a 390 °C, com T_d igual a 370 °C e características exotérmicas. Essa etapa está relacionada com a formação de radicais alquil, ocorrendo reações com oxigênio e consequente geração de peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 380 °C a 455 °C, com T_d de 410 °C, relacionada à degradação das cadeias carbônicas do óleo vegetal e com características endotérmicas. A terceira etapa ocorreu entre as temperaturas de 480 °C a 540 °C, com T_d de 528 °C e com características exotérmicas. Essa etapa está relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de 98,1%.

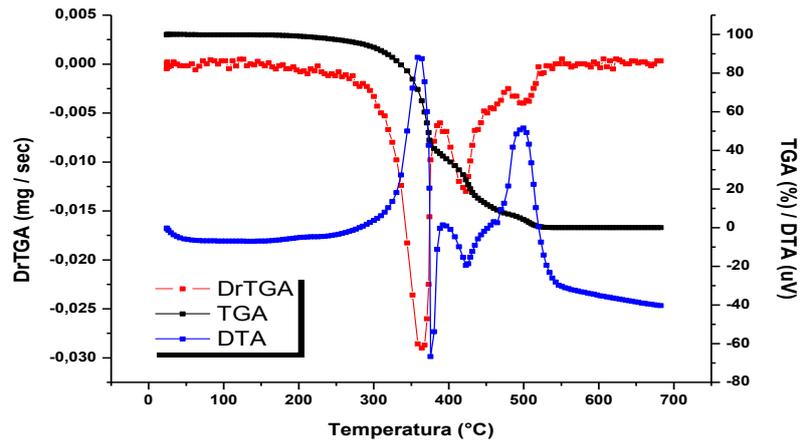


Figura 48 - Gráfico da análise térmica do óleo da amêndoa de macaúba.

A Figura 49 apresenta o gráfico com a análise térmica do óleo da polpa da macaúba.

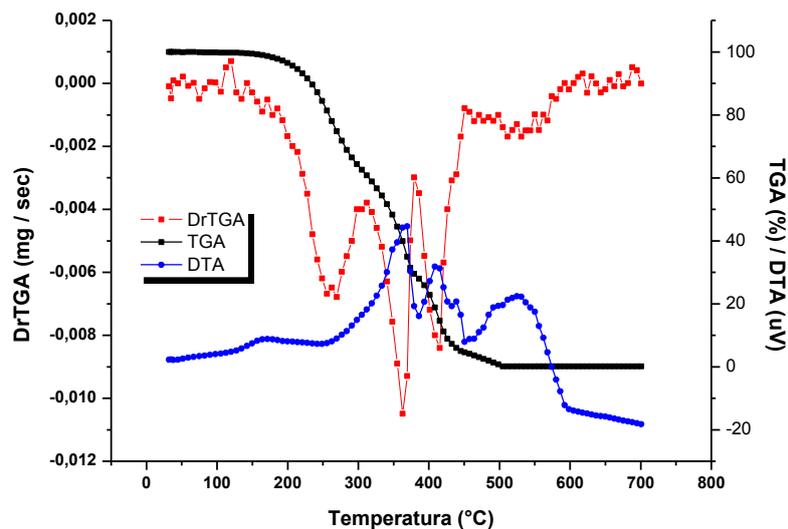


Figura 49 - Gráfico da análise térmica do óleo da polpa de macaúba.

O óleo da polpa da macaúba se decompõe em quatro etapas, conforme curva DrTGA. A primeira ocorre entre as temperaturas 166 °C e 310 °C, com T_d igual a 273 °C e com perda de massa de 33,1%. Essa etapa está relacionada com a formação de radicais alquil, ocorrendo reações com oxigênio e conseqüente geração de peróxidos e hidroperóxidos.

A segunda e terceira etapas ocorreram entre as temperaturas 321 °C e 420 °C, com perda de massa acumulada de 83,1% e com T_d igual a 365 °C. Essas observações sugerem a decomposição das ligações contendo oxigênio e cadeias carbônicas do óleo vegetal.

A quarta etapa, ocorreu após a temperatura de 480 °C. Nota-se uma reação com características exotérmicas que pode ser relacionada à policondensação e carbonização dos compostos formados, totalizando uma perda de massa 99,8%. Os gráficos dos demais óleos vegetais modificados estão no apêndice deste trabalho. Abaixo são reportados gráficos com comparativos entre os produtos *in natura* e modificados.

A Figura 50 apresenta o gráfico com o comportamento termogravimétrico do óleo vegetal da amêndoa da macaúba, dos seus derivados obtidos neste trabalho, dos óleos minerais PNL e NH e do óleo sintético Etro.

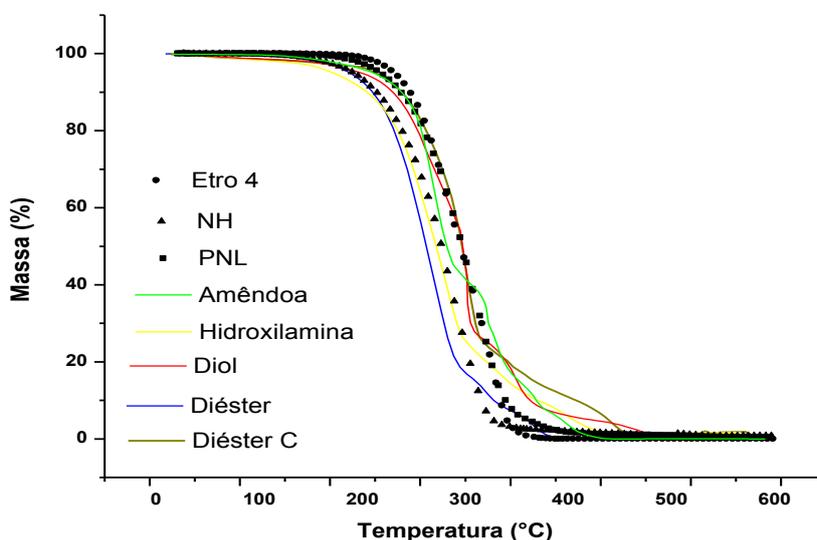


Figura 50 - TGA dos derivados da amêndoa da macaúba, óleos minerais e sintéticos.

Os comportamentos termogravimétricos dos produtos sintetizados são próximos dos óleos minerais e sintético. Além disso, é possível verificar um pequeno incremento na

estabilidade térmica do diol e diéster C, comparativamente ao óleo da amêndoa da macaúba *in natura*.

A Figura 51 mostra o comportamento termogravimétrico dos derivados da polpa da macaúba em relação aos óleos básicos convencionalmente utilizados, em atmosfera oxidante.

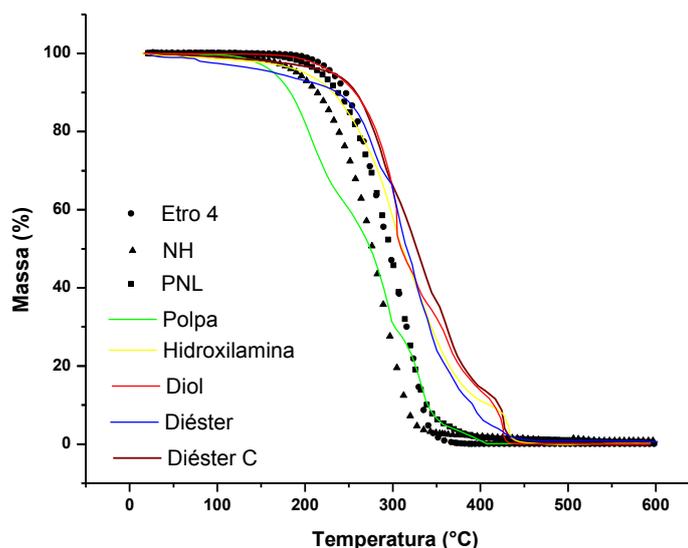


Figura 51 - TGA dos derivados da polpa da macaúba, óleos minerais e sintéticos.

Em relação aos derivados da polpa, observamos um maior incremento na estabilidade oxidativa em relação ao óleo vegetal *in natura*. A presença dos grupos oxigenados e nitrogenados, em substituição às duplas ligações, dificultaram a ocorrência de oxidação. Nota-se a menor estabilidade do óleo da polpa em relação ao óleo básico com menor estabilidade térmica (naftênico). Em relação aos derivados, temos a estabilidade térmica do diol e diéster C superiores ao do óleo mineral parafínico e do óleo sintético Etro 4.

A Tabela 16 exhibe os valores de T_d , T_{onset} , T_{end} e perda de massa total para os óleos vegetais da polpa e amêndoa da macaúba, seus derivados e para os óleos derivados do petróleo.

Em relação ao óleo da amêndoa e seus derivados, os resultados evidenciaram a elevada termoestabilidade do óleo da amêndoa, com base nos resultados de T_d , o que pode ser explicado pelo alto teor de ácidos graxos saturados na sua composição. Pode-se observar um aumento na estabilidade do diol B e do diéster C em relação ao óleo da amêndoa. Para estes

dois produtos, é possível notar uma maior termoestabilidade em relação aos óleos Etro e NH e semelhante ao óleo PNL. Considerando o T_{onset} , eles são ainda mais estáveis que o PNL.

Tabela16 – Resultados de T_d , T_{onset} , T_{end} e perda de massa total para óleos vegetais, minerais e sintéticos.

Produtos	$T_{d1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d4}/^{\circ}\text{C}$	Perda Total de massa/% [massa perdida por estágio]
	[T_{onset} - T_{end}]				
Amêndoa	334 [317-362]	408 [405-464]	528 [571-542]		98 [78-17-3]
Diol da Amêndoa B	346 [326-354]	410 [398-424]	562 [556-599]		99 [70-23-6]
Diéster da Amêndoa C	348 [332-358]	406 [398-448]			97 [71-26]
Diéster da Amêndoa B	336 [299-347]	383 [373-398]	499 [483-517]		94 [66-16-12]
Hidroxilamina da Amêndoa B	337 [323-352]	411 [395-430]	510 [494-522]		97 [71-26]
Polpa	237 [225-283]	417 [397-421]	352 [345-371]	523 [444-524]	95 [40-25-24-10]
Diol da Polpa B	357 [356-410]	486 [479-524]	526 [517-538]		98 [78-13-7]
Diéster da Polpa C	346 [342-462]	423 [421-456]			96 [79-17]
Diéster da Polpa B	345 [329-378]	483 [481-429]			95 [79-16]
Hidroxilamina da Polpa B	345 [305-387]	503 [496-508]			97 [82-15]
PNL	350 [257-395]				92 [92]
Etro 4	324 [235-388]	-	-		100 [100]
NH	297 [227-352]	-	-		90 [90]

*os resultados apresentados para os óleos PNL, Etro e NH foram retirados da dissertação de mestrado de Matos (2011).⁷⁸

Observa-se também que a degradação da amêndoa, do seu diol B e hidroxilamina B ocorreu em três estágios, de forma semelhante. Essas etapas podem ser atribuídas à formação de compostos oxigenados, à degradação das cadeias de carbono e, mais tarde, à carbonização e à policondensação dos compostos formados. Vale mencionar que os álcoois em ambientes

oxidativos podem levar à formação de compostos com maiores estados de oxidação, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Para o diéster, são identificados apenas dois estágios relacionados com a degradação das cadeias de carbono e a carbonização dos compostos formados.

Com relação ao óleo da polpa e seus derivados, a menor estabilidade oxidativa da polpa de macaúba pode ser observada em comparação com os demais óleos. Este fato pode estar relacionado ao grau de insaturação contido neste óleo. O diol e diésteres apresentaram valores semelhantes ao melhor óleo de base comercialmente analisado (PNL). Estes óleos derivados da polpa mostraram um aumento de T_d superior a 100 °C, em comparação com o óleo vegetal *in natura*. Os valores obtidos para os dióis e diésteres foram próximos, este fato pode estar relacionado à hidrólise do diéster sob condições oxidativas, o que leva à redução da formação do éster para diol com formação de ácido acético e água, conseqüentemente, levando a um comportamento térmico semelhante ao do diol.

De acordo com Politi *et al.*³⁰, a degradação térmica de óleos minerais e sintéticos ocorre em um único passo e com picos DTG bem definidos. Isto é devido à homogeneidade da composição destes óleos. Para os óleos convencionalmente utilizados como bases lubrificantes, foram obtidos os melhores resultados para o óleo parafínico, seguidos pelos óleos Etra e naftênicos.

Observa-se que a degradação do óleo da polpa da macaúba ocorreu em quatro estágios: o primeiro está relacionado à formação de peróxidos e hidroperóxidos. O segundo e o terceiro correspondem à degradação das cadeias dos compostos oxigenados e das cadeias de carbono, respectivamente. O quarto refere-se à policondensação e carbonização dos compostos formados. Para a formação de diol, são observadas apenas três estágios. Suas degradações são semelhantes às do óleo da polpa. Para os diésteres e hidroxilamina, nota-se dois estágios relacionados à degradação da cadeia de carbono e à policondensação e carbonização dos compostos formados.

Assim como observado no ensaio de estabilidade oxidativa, os resultados da estabilidade térmica mostraram um bom incremento nos valores do diéster C. Os valores dos dióis foram semelhantes ou superiores as do diéster, o que pode ser explicado pela hidrólise do diéster sob condições oxidativas, que gera a formação do diol e, conseqüentemente, um comportamento térmico semelhante entre os produtos.

4.4.2 Atmosfera inerte

Algumas aplicações dos óleos lubrificantes ocorrem em atmosfera praticamente inerte, como caixas de transmissão, compressores de refrigeração, entre outros. Para verificar o comportamento dos óleos vegetais e seus derivados sob estas condições, foi feita a análise térmica sob atmosfera inerte - N_2 .

De acordo com Eychenne *et al.*⁸⁴, em uma atmosfera com ausência de oxigênio, o número de ligações duplas não afeta predominantemente a degradação, mas sim o comprimento das cadeias de carbono. A Figura 52 exibe o gráfico da estabilidade térmica do óleo da amêndoa da macaúba em atmosfera inerte.

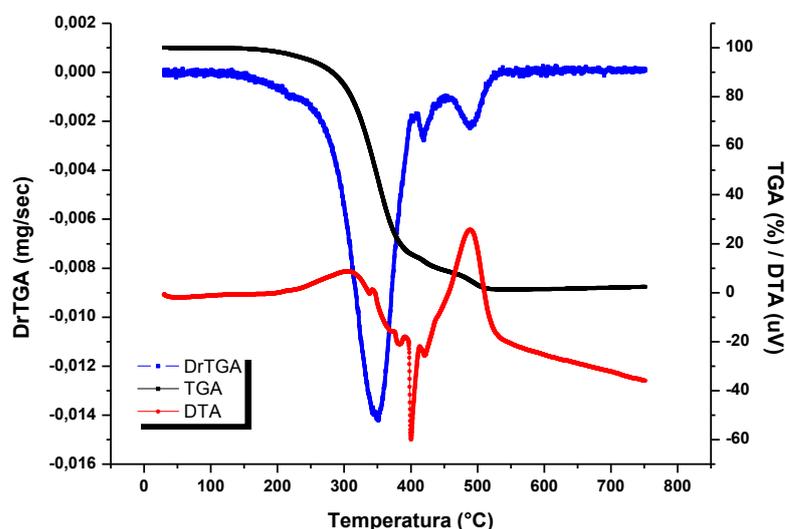


Figura 52 - Gráfico da análise térmica da amêndoa de macaúba em atmosfera inerte.

O óleo da amêndoa da macaúba se decompõe em duas etapas em atmosfera inerte, conforme curva de DrTGA. A primeira ocorreu entre as temperaturas 215 °C a 390 °C, com T_d igual a 341 °C e características exotérmicas e endotérmicas. A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 420 °C a 540 °C, com T_d de 482 °C e características exotérmicas. A perda de massa total do produto foi de 97,8%.

A Figura 53 mostra o gráfico da estabilidade térmica do óleo da polpa da macaúba em atmosfera inerte.

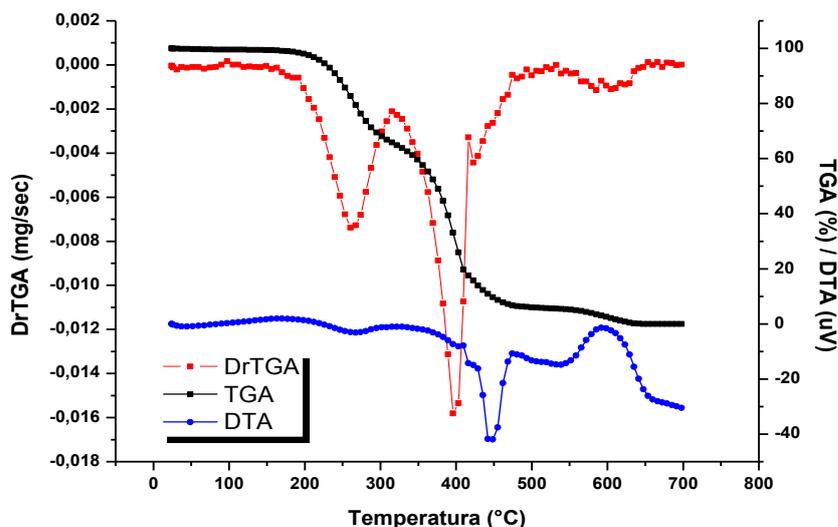


Figura 53 - Gráfico da análise térmica da polpa da macaúba em atmosfera inerte.

O óleo da polpa da macaúba se decompõe em três etapas em atmosfera inerte, conforme curva de DrTGA. A primeira ocorreu entre as temperaturas 215 °C a 310 °C, com T_d igual a 273°C e características exotérmicas e endotérmicas. A segunda etapa da reação ocorreu entre as temperaturas 325 °C a 415 °C, com T_d de 399 °C e características endotérmicas. A terceira etapa da reação ocorreu de 520 °C a 615 °C, com características exotérmicas e perda de massa total do produto foi de 98,1%.

Nas Figuras 54 e 55 é apresentado o comportamento termogravimétrico dos derivados da amêndoa e da polpa da macaúba, respectivamente.

Os derivados possuem maior estabilidade térmica que o óleo da amêndoa da macaúba. Destaca-se os grandes incrementos que foram obtidos para os diésteres. Este fato pode estar atrelado ao aumento da cadeia carbônica neste grupo químico, o que está de acordo com o descrito por Eychenneet *al*⁸⁴, em que a estabilidade térmica em atmosfera inerte é proporcional ao tamanho das cadeias carbônicas.

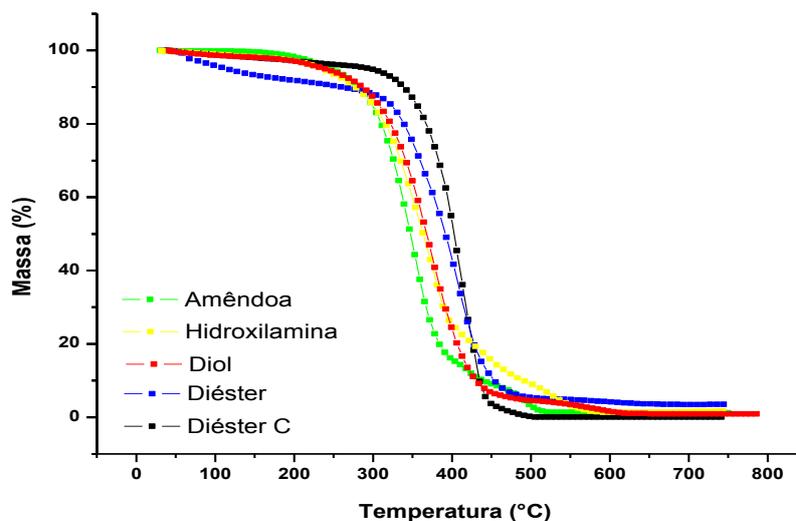


Figura 54 - TGA dos derivados da amêndoa da macaúba em atmosfera inerte.

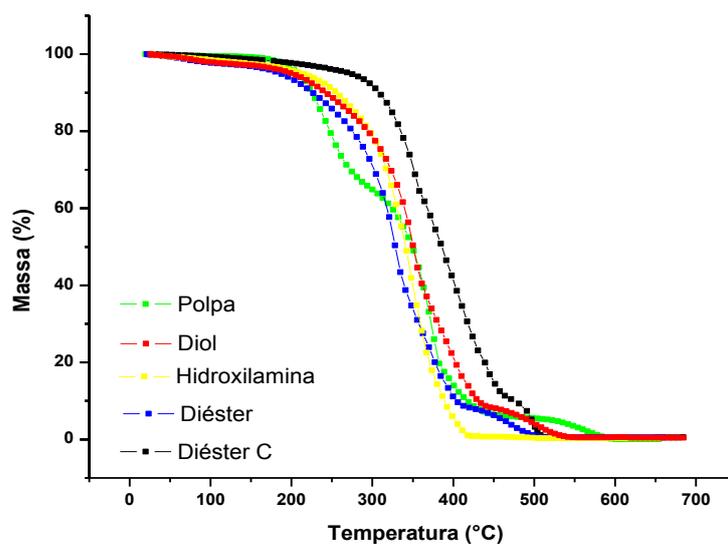


Figura 55 - TGA dos derivados da polpa da macaúba em atmosfera inerte.

Em relação à curva termogravimétrica dos derivados da polpa da macaúba, notamos o incremento na termoestabilidade para todos os produtos sintetizados, em especial para o diéster C.

A Tabela 17 exhibe os valores de T_d , T_{onset} , T_{end} e perda de massa total para os óleos vegetais da polpa e amêndoa da macaúba e seus derivados em atmosfera inerte.

Tabela 17 - Resultados de T_d , T_{onset} , T_{end} e perda de massa total para óleos vegetais *in natura* e modificados em atmosfera inerte

Produtos	$T_d1/^\circ\text{C}$ [$T_{onset}-T_{end}$]	$T_d2/^\circ\text{C}$ [$T_{onset}-T_{end}$]	$T_d3/^\circ\text{C}$ [$T_{onset}-T_{end}$]	Massa Total Perdida% [Massa perdida por estágio]
Amêndoa	344 [262-379]	482 [447-530]		98 [73-15]
Diol Amêndoa	348 [338-382]	438 [387-448]		97 [88-9]
Diéster C Amêndoa	378 [344-413]			96 [96]
Diéster Amêndoa	359 [341-375]			95 [95]
HidroxilaminaAmêndoa	348 [337-367]	423 [374-453]		95 [79-16]
Polpa	263 [227-288]	399 [373-407]	447 [410-457]	97 [33- 49-15]
Diol Polpa	362 [212-382]	421 [407-442]	507 [444-514]	96 [61-26-9]
Diéster C Polpa	412 [359-419]	469 [448-489]		99 [81-18]
Diéster Polpa	290 [275-319]	415 [390-429]		99 [80-19]
HidroxilaminaPolpa	363 [340-395]			98 [98]

Em relação à amêndoa e seus derivados, o comportamento térmico do óleo vegetal foi semelhante ao comportamento térmico do diol e hidroxilamina. Os diésteres tiveram um aumento importante na termoestabilidade que pode estar relacionado com o comprimento de cadeia mais longo deste óleo vegetal modificado.

A degradação dos óleos da amêndoa, diol e hidroxilamina ocorreram em duas etapas, relacionadas à degradação das cadeias carbônicas e policondensation/carbonização das cadeias carbônicas. Já a degradação dos diésteres ocorreu em apenas uma etapa.

O óleo de polpa de macaúba apresentou a menor resistência térmica em uma atmosfera inerte, o que indica que a degradação das ligações π ocorreu a temperaturas mais baixas do que as das σ , diminuindo a estabilidade térmica do óleo. O diéster C da polpa mostrou a maior termoestabilidade sob atmosfera inerte, o que pode ser explicado pelo aumento da cadeia de carbono na formação deste composto. Os resultados destes dois produtos indicam que, conforme o trabalho de Eychenne *et al.*⁸⁴, a estabilidade térmica, em

atmosfera inerte, é diretamente proporcional ao tamanho das cadeias carbônicas. Porém, nota-se, pela análise do óleo da polpa da macaúba, que as ligações π influem na estabilidade térmica dos produtos em atmosfera inerte.

A degradação do óleo de polpa da macaúba e do seu diol ocorreu em três etapas sob atmosfera inerte. Esses estágios distintos podem indicar degradação de π ligações, σ ligações e carbonização, respectivamente. Para os diésteres, foram observadas duas etapas e para hidroxilamina apenas uma.

4.5 Cálculos computacionais

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

4.5.1 Ácidos graxos

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente da esterificação entre glicerol e ácidos graxos chamados de triglicerídeos. Em relação à massa total do óleo, os ácidos graxos são o seu principal constituinte, podendo corresponder a 90 %.²⁶ Devido a isso, o estudo molecular desses ácidos, pode permitir relacionar as propriedades eletrônicas e físico-químicas dos materiais estudados. Com isso, foram realizados cálculos computacionais dos ácidos esteáricos, oleicos, linoleico, linolênico e ricinoleico. Estes ácidos fazem parte da composição de diversas oleaginosas cultivadas no Brasil, tais como: macaúba, babaçu, mamona, soja, buriti, palma etc.^{26,29}

A otimização dos ácidos graxos foi feita com o programa *Material Studio*, utilizando a ferramenta *Forcite* e campo de força *Compass*. Para considerar o efeito da temperatura na conformação molecular, foi feita a dinâmica molecular a partir das estruturas otimizadas, a uma temperatura de 350 K e como tempo de 100 ps. Foram obtidos 100 confôrmeros, dos quais os seis energeticamente mais estáveis foram selecionados, com intuito de se obter um universo representativo das estruturas dos ácidos graxos estudados. A partir dos resultados obtidos, foram determinadas as variações de energia (ΔE) entre os confôrmeros e a distribuição de Boltzmann, na temperatura de 25 °C (composição), com intuito de avaliar a

estabilidade e predominância dos confôrmeros. Os confôrmeros obtidos para o ácido esteárico são apresentados na Figura 56, com suas respectivas energias em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

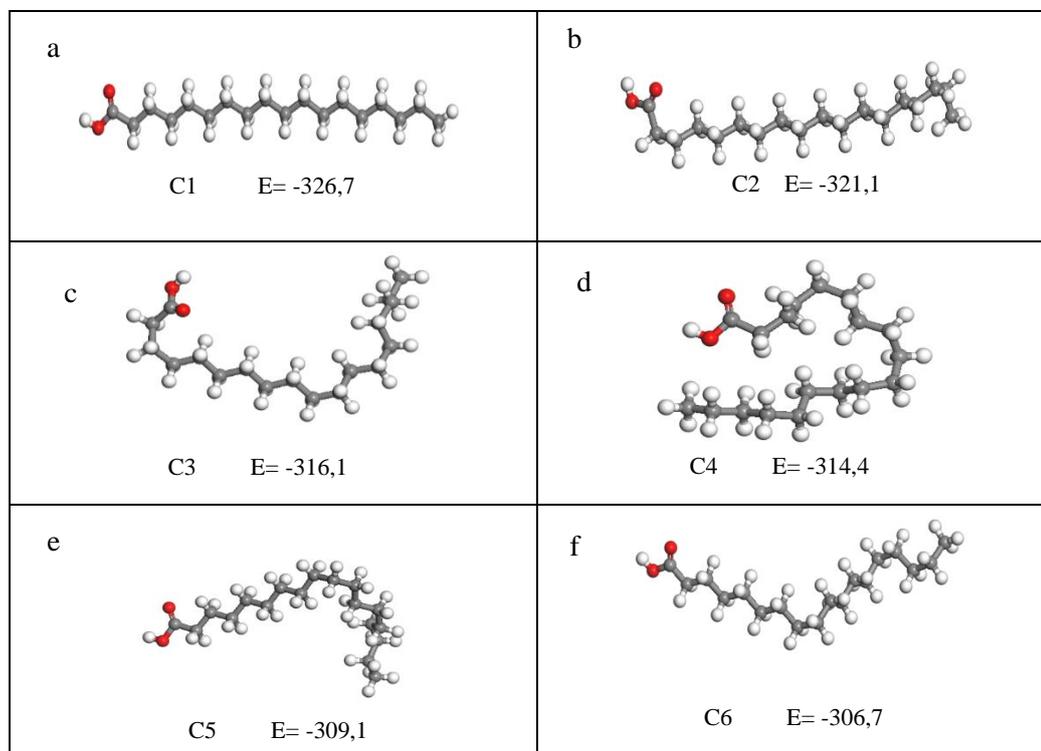


Figura 56 - Confôrmeros obtidos para o ácido esteárico.

O confôrmero mais estável obtido para o ácido esteárico (C1) apresenta uma estrutura em zig-zag e com o hidrogênio terminal interagindo com a carbonila. As figuras com os confôrmeros selecionados após a dinâmica molecular dos demais ácidos graxos estão no Apêndice A deste trabalho. O procedimento metodológico de cálculo empregado para os ácidos oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico incluiu, inicialmente, os isômeros geométricos (Cis/Trans), devido ao carbono sp^2 destes ácidos graxos. A Tabela 18 apresenta os valores energéticos dos isômeros geométricos do ácido oleico. Os isômeros mais estáveis encontrados foram utilizados para os cálculos de dinâmica molecular.

Tabela 18 – Isômeros geométricos para o ácido oleico.

Confôrmero	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>
Energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-295,06	-293,67
Composição a 25°C (%)	61,64	38,36

As tabelas com os valores energéticos dos isômeros geométricos dos ácidos linoleico, linolênico e ricinoleico estão no apêndice B. Os valores energéticos, variações de energia e a distribuição de Boltzmann (composição) encontrados para os ácidos graxos estão na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores energéticos e composição para os ácidos graxos estudados.

Ácidos Graxos	Propriedades	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Estearico	E (kJ·mol ⁻¹)	-326,73	-321,12	-316,06	-314,43	-309,11	-306,73
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	5,61	10,67	12,30	17,61	20,00
	Composição (%)	84,09	12,25	2,15	1,23	0,20	0,09
Oleico	E (kJ·mol ⁻¹)	-299,11	-293,67	-292,34	-284,76	-276,73	-275,10
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	5,44	6,78	14,35	22,38	24,02
	Composição (%)	79,39	12,25	7,73	0,57	0,04	0,02
Linoleico	E (kJ·mol ⁻¹)	-265,22	-261,12	-256,10	-254,43	-253,38	-244,93
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	4,10	9,12	10,79	11,84	20,29
	Composição (%)	75,17	18,37	3,27	1,84	1,28	0,07
Linolênico	E (kJ·mol ⁻¹)	-235,56	-226,77	-226,10	-224,47	-213,89	-206,02
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	8,79	9,46	11,09	21,67	29,54
	Composição (%)	90,06	4,40	3,49	1,99	0,05	0,01
Ricinoleico	E (kJ·mol ⁻¹)	-378,23	-359,41	-352,29	-357,31	-344,34	-329,28
	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	18,83	25,94	20,92	33,89	48,95
	Composição (%)	96,31	2,65	0,97	0,07	0,00	0,00

Com os dados da composição obtida via distribuição de Boltzmann, pode-se notar a estabilidade dos confôrmeros C1, que apresentam porcentagens superiores a 90 % no caso dos ácidos linolênico e ricinoleico e superior a 70% para os ácidos estearico, oleico e linoleico. A partir dos confôrmeros mais estáveis, foram feitos cálculos com o método AM1 e DFT para obtenção da estrutura otimizada e suas propriedades eletrônicas, tais como: energia dos orbitais, hiperpolarizabilidade, momento dipolo e polarizabilidade. A Figura 57 mostra as estruturas dos ácidos graxos otimizados e a interação de duas moléculas de um ácido interagindo no vácuo.

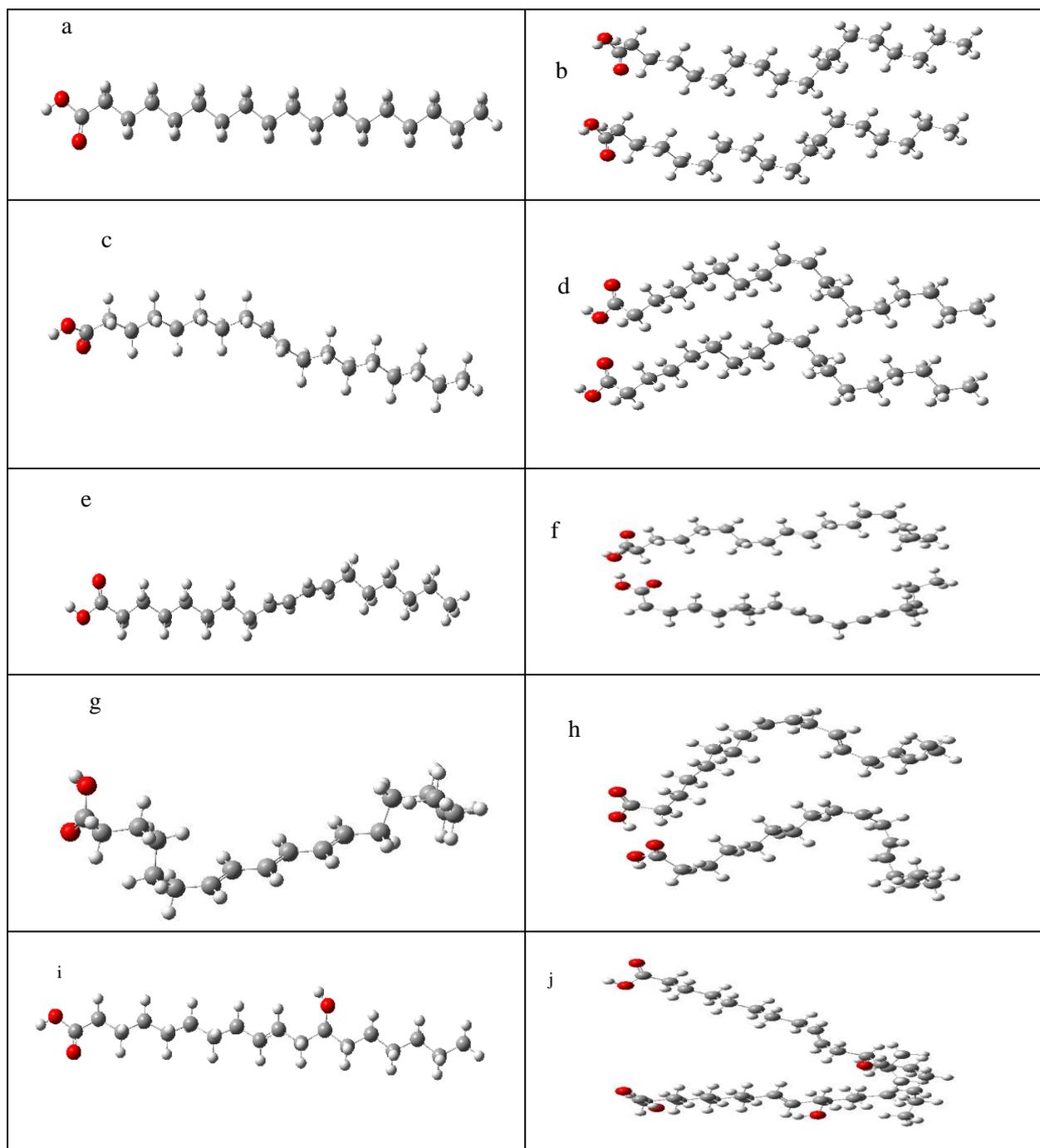


Figura 57 - Ácidos graxos otimizados no nível de cálculo B3LYP/6-311G* (a) esteárico (b) interação entre esteáricos (c) oleico (d) interação entre oleico (e) linoleico (f) interação entre linoleico (g) linolênico (h) interação entre linolênicos (i) ricinoleico (j) interação entre ricinoleicos.

O ácido esteárico possui 18 carbonos em sua cadeia e nenhuma insaturação (C18:0). Para esse ácido observamos uma cadeia orientada em zig-zag e com a interação do hidrogênio terminal com a carbonila vizinha. Após a interação dos ácidos no vácuo, nota-se uma aproximação das cadeias, ocorrendo uma sobreposição das cadeias, o que indica uma forte interação de intermolecular do tipo *van der Waals*.

O ácido oleico é composto por uma cadeia com 18 carbonos e uma insaturação no nono carbono da cadeia (C18:1). Para esse ácido, observa-se a torção gerada no nono carbono (sp^2) da cadeia. Esse não tem a mesma rotação dos demais carbonos (sp^3), o que gera a formação de dois segmentos na cadeia do ácido graxo, acarretando, com isso, um menor empacotamento das cadeias carbônicas. Isto é observado em todos os ácidos graxos que possuem duplas ligações. Em relação à interação das moléculas de ácido oleico, notamos a aproximação das cadeias após a interação e, ao contrário dos demais ácidos graxos, este apresenta a conformação Cis como a mais estável em sua estrutura. Assim como no ácido esteárico, verifica-se uma sobreposição das cadeias.

O ácido linoleico é composto por uma cadeia com 18 carbonos e insaturações no nono e décimo segundo carbono da cadeia (C18:2). A sua cadeia apresenta uma estrutura linear/conjugada em seus carbonos sp^2 , gerando dois segmentos de cadeia voltados para direções opostas. Com a interação, nota-se que houve uma aproximação dos hidrogênios da hidroxila com a carbonila da outra cadeia, com isso aconteceu um espelhamento das cadeias e com a interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio.

O ácido linolênico é composto por uma cadeia com 18 carbonos e três insaturações, localizadas no nono, décimo segundo e décimo quinto carbonos da cadeia (C18:3). A estrutura encontrada após a otimização tem uma estrutura linear/conjugada em seus carbonos sp^2 e dois segmentos de cadeia formados, voltados para a mesma direção. As interações intermoleculares são identificadas entre o hidrogênio de uma cadeia e a carbonila da outra e, assim como no linoleico, observamos um espelhamento entre as cadeias.

O ácido ricinoleico é composto por uma cadeia com 18 carbonos, uma insaturação no nono carbono da cadeia e uma hidroxila no décimo segundo carbono da cadeia (C18:1:OH). Essa hidroxila confere, a este ácido, propriedades peculiares em relação aos demais ácidos. Nele, pode-se observar a torção a partir do nono carbono, com a geração de dois segmentos na cadeia. Diferentemente dos demais ácidos, a interação ocorre na hidroxila de décimo segundo

carbono e não na parte terminal do ácido carboxílico e, além disso, a estrutura final das cadeias após a interação não guardou qualquer relação com a cadeia isolada.

4.5.1.1 Propriedades moleculares dos ácidos graxos

A partir do cálculo de mecânica molecular, foi possível extrair as contribuições para a energia potencial total do sistema: 1- contribuições mecânicas diretas (ligação, ângulo de valência, ângulos de torção e inversão) e contribuições mecânicas de termos cruzados (deformações de ligações, deformações dos ângulos de valência e deformações dos ângulos dos diedros etc) e 2 - interações interatômicas (*van der Waals* e eletrostática). Essa análise foi realizada para os cinco ácidos graxos estudados, conforme demonstrado na Tabela 20.

Tabela 20 – Contribuições para energia total dos ácidos graxos.

Contribuições Totais	Estearico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)	Ricinoleico (C18:1:OH)
Contribuições mecânicas diretas (%)	61	51	32	36	38
Termos Cruzados (%)	4	6	12	13	6
Energia de interação* (%)	35	43	45	51	56
1) <i>van der Waals</i> (%)	17	2	14	14	6
2) eletrostática (%)	83	98	86	86	94

*A energia de interação é o somatório das contribuições percentuais de *van der Waals* e eletrostática.

Observa-se que as contribuições mecânicas para os ácidos são maiores para aqueles que possuem um menor número de carbonos sp^2 . Já para as contribuições de interação intermoleculares ocorre o oposto, sendo o ácido linolênico, com três insaturações, e o ácido ricinoleico, com a hidroxila no décimo segundo carbono, as espécies que apresentaram os maiores valores.

É possível realizar um comparativo dos dados de contribuições totais para energia dos ácidos graxos com os dados físico-químicos da Tabela 8 (Visc40, Visc100, IV, Fulgor e Fluidéz) e as composições do óleo e com isso nota-se que para os óleos vegetais com maior número de insaturações tem-se um maior índice de viscosidade, com exceção, ao óleo da polpa da macaúba e um maior ponto de fulgor. Isto pode estar atrelado à maior interação entre

as cadeias carbônicas insaturadas, o que gera uma oposição ao movimento laminar entre as cadeias no caso da viscosidade e uma menor pressão de vapor no ponto de fulgor.

Foi realizada também a dinâmica molecular de 20 moléculas de um mesmo ácido graxo, confinados em uma caixa. Foram obtidos valores de contribuição energética (diretas e de interação) para cada conjunto de ácido. A Figura 58 representa os confôrmeros finais de cada ácido no interior da caixa.

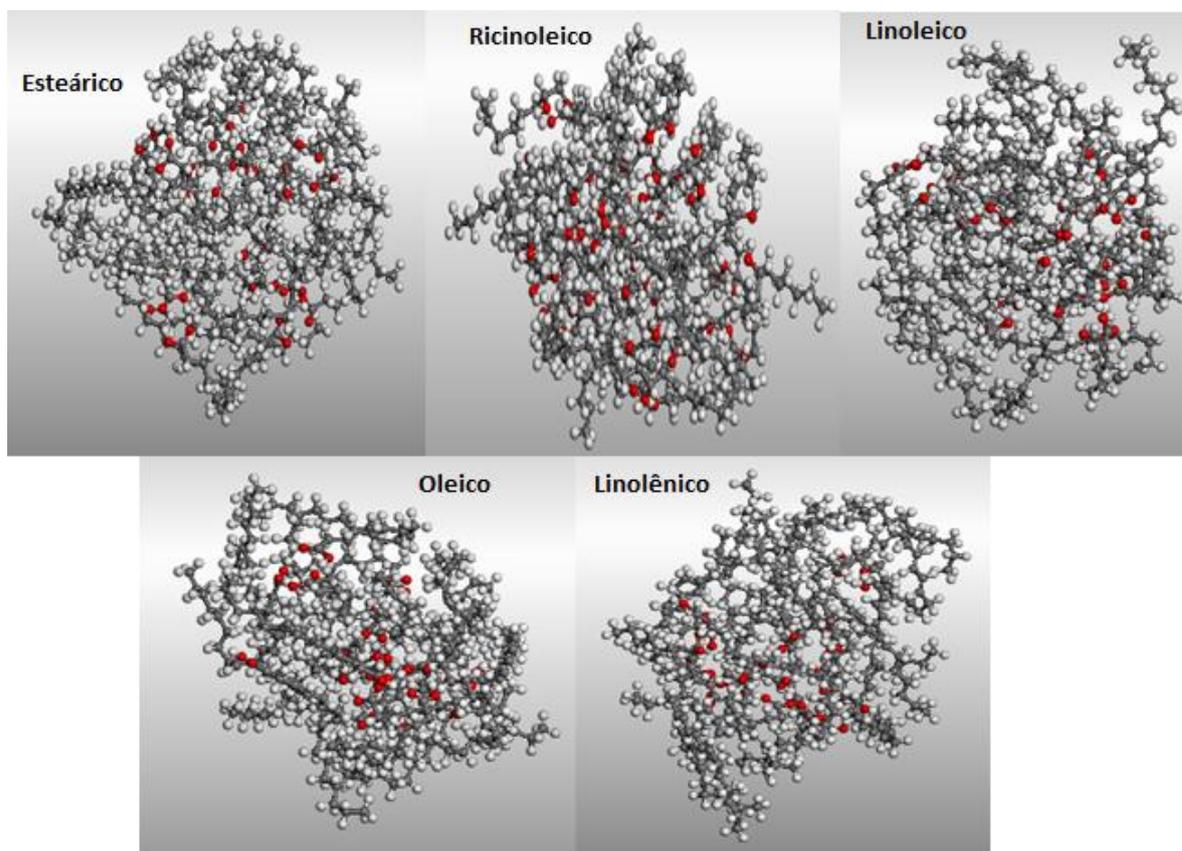


Figura 58 - Confôrmeros finais da caixa com ácidos graxos.

Em relação à otimização das caixas com ácidos graxos, nota-se para o ácido oleico, uma distribuição com grande concentração de oxigênios no centro da caixa e com as cadeias carbônicas voltadas para o lado externo; para os ácidos linoleico e linolênico esse agrupamento de oxigênios foi diminuindo conforme com o aumento do número de carbonos sp^2 . Os ácidos ricinoleico e esteárico não apresentaram uma única região com atração entre as cadeias. A Tabela 21 apresenta a distribuição da energia potencial para as caixas estudadas.

Tabela 21 - Contribuições para energia total das caixas com os ácidos graxos.

Contribuições Totais	Estearico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)	Ricinoleico (C18:1:OH)
Contribuições mecânicas diretas (%)	46	19	34	28	35
Termos Cruzados (%)	3	9	7	9	5
Energia de interação (%)	51	72	59	63	60
1) <i>van der Waals</i> (%)	28	5	24	23	20
2) eletrostática (%)	72	95	76	77	80

Os dados das contribuições energéticas das caixas evidenciam a maior energia de interação do ácido oleico em relação aos demais ácidos. Salienta-se o alto valor encontrado para a contribuição eletrostática, que pode ser explicado pela alta concentração de oxigênios no centro da caixa (Figura 55). Ressalta-se também a proximidade dos valores de energia de interação entre os ácidos linoleico e linolênico, mesmo a diferença no número de carbonos sp^2 dessas moléculas.

4.5.1.2 Comparativo entre as caixas dos óleos da macaúba

Nessa etapa, realizou-se a dinâmica molecular de caixas contendo ácidos graxos dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba. Esses foram acrescentados conforme as composições apresentadas na Tabela 5. A Figura 59 apresenta os confôrmeros finais das caixas dos óleos da macaúba, nesta os ácidos são representados por cores: oleico=marrom, verde=linoleico e palmítico=amarelo etc.

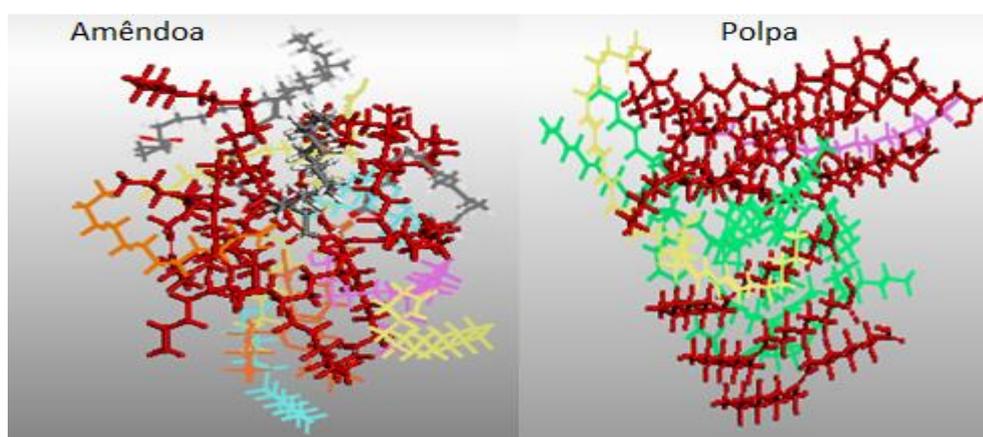


Figura 59 - Caixas com os ácidos graxos dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba.

Em ambas as caixas, nota-se uma forte interação entre os ácidos oleicos, o que está de acordo, com os dados da Tabela 21, que apresentam elevada energia de interação para este ácido. No caso da amêndoa, observa-se uma distribuição mais heterogênea entre os ácidos e no da polpa, os oleicos interagindo entre si e os demais ácidos no centro da caixa.

A Tabela 22 apresenta os resultados de contribuições energéticas para as caixas do óleo da amêndoa e da polpa da macaúba.

Tabela 22 - Contribuições para energia total das caixas com os ácidos graxos da amêndoa e polpa da macaúba.

Contribuições Totais	Amêndoa	Polpa
Contribuições mecânicas diretas (%)	41	13
Termos Cruzados (%)	4	11
Energia de interação (%)	55	76
1) van der Waals (%)	27	24
2) eletrostática (%)	73	76

Para o óleo da polpa da macaúba, nota-se uma maior interação intermolecular entre as cadeias, este fato pode ser explicado pela maior concentração dos ácidos oleicos e linoleicos em sua composição.

4.5.1.3 Propriedades eletrônicas dos ácidos graxos

A partir dos cálculos com o método DFT foi possível obter propriedades eletrônicas dos ácidos e com isso correlacioná-las com os resultados laboratoriais dos óleos vegetais *in natura*, conforme Tabela 23.

Pelas energias dos orbitais moleculares dos ácidos graxos pode-se observar a maior diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO do ácido esteárico, em relação aos demais ácidos, o que indica sua maior barreira energética para reações. O ácido oleico é aquele que apresenta a menor barreira energética entre os orbitais HOMO e LUMO e a maior para o LUMO e LUMO +1. Os ácidos linoleico e linolênico apresentam energia muito semelhante entre seus orbitais, mesmo com um número diferentes de carbonos sp^2 . O ácido ricinoleico, mesmo com apenas uma insaturação, apresenta valores energéticos de orbitais, próximos a do ácido linolênico, devido a hidroxila em sua cadeia carbônica.^{85,86}

Tabela 23 – Propriedades eletrônicas dos ácidos graxos.

Ácido Graxo	Estearíco	Oleico	Linoleico	Linolênico	Ricinoleico
LUMO + 1 (kJ·mol ⁻¹)	204,97	76,09	51,38	51,80	38,46
LUMO (kJ·mol ⁻¹)	169,87	-243,91	-23,76	-28,97	-26,26
HOMO (kJ·mol ⁻¹)	-734,67	-614,18	-612,11	-612,98	-635,29
HOMO-1 (kJ·mol ⁻¹)	-768,85	-735,01	-628,76	-617,70	-702,01
ΔE interação das moléculas no vácuo (kJ·mol ⁻¹)	-15,75	-21,27	-25,73	-26,25	-26,28
Polarizabilidade (Bohr ³)	223,99	227,19	228,97	230,37	234,28
Hiperpolarizabilidade (Debye·Å ²)	57,54	108,14	48,55	41,07	204,8
Momento Dipolo (Debye)	1,28	1,57	1,51	1,52	2,56

É possível observar que à medida que ocorreu o aumento de duplas ligações nos ácidos graxos, maior foi a interação entre as suas cadeias. O ácido ricinoleico, por ter uma hidroxila em sua estrutura, foi o que apresentou maior interação energética entre suas cadeias. Com estes valores é possível concluir que quanto maior o percentual de ácidos insaturados na composição dos óleos maior será a sua interação intermolecular. Está observação se relaciona com os dados das Tabelas 8 e 10, nos quais, os óleos com insaturações apresentam alto ponto de fulgor, alto índice de viscosidade e baixa volatilidade.

A polarizabilidade dos ácidos graxos apresentou uma relação direta com o número de duplas ligações. O ácido ricinoleico foi o ácido graxo que apresentou o maior valor, devido à presença da hidroxila. Quanto maior essa propriedade, maior será a capacidade em gerar dipolos e com isso aumentar a interação intermolecular. Estes resultados são semelhantes aos das interações entre as cadeias.

Por sua vez, a 1ª hiperpolarizabilidade foi cada vez menor quanto maior foi a torção da cadeia carbônica (linoleico e linolênico). O ácido oleico mostrou um valor muito superior ao de ácidos graxos com cadeias semelhantes, tais como, o estearíco e linoleico. Esta

propriedade explica os resultados obtidos para os óleos de canola e buriti, no ensaio de volatilidade.

Os ácidos oleico, linoleico e linolênico apresentaram valores muito próximos para o momento de dipolo, à medida que ocorreu um aumento das ligações π , menor foi o valor dessa propriedade, isto está relacionado com a estrutura otimizada encontrada. Já o ácido esteárico, que não possui insaturações, apresentou o menor valor para essa propriedade e o ricinoleico o maior, devido à hidroxila em sua cadeia carbônica.

4.5.2 Óleos vegetais *in natura* e modificados

Para correlacionar os resultados experimentais com as propriedades eletrônicas, foram construídas a partir dos ácidos graxos otimizados, as moléculas de triglicerídeos e a partir dessas, os óleos modificados (diol, diéster e hidroxilamina). A construção seguiu os dados de composição dos óleos vegetais *in natura*, conforme a Tabela 5, do capítulo dois deste trabalho.

Inicialmente foi feita a otimização dos triglicerídeos da amêndoa e da polpa com campo de força Compass. Em seguida, foi feita a dinâmica molecular com temperatura de 350 K e 100 ps. Desse procedimento, foram obtidos 1001 confôrmeros, dos quais seis foram selecionados para a continuidade do trabalho. Os confôrmeros obtidos para o triglicerídeo da amêndoa são apresentados na Figura 60.

Podemos notar que para os confôrmeros mais estáveis, temos as três cadeias carbônicas voltadas para uma mesma direção, havendo interação intermolecular, do tipo *van der Waals* entre elas. Os valores entre os dois primeiros são próximos, porém identifica-se uma grande flutuação com aqueles que possuem as cadeias carbônicas mais abertas.

Os confôrmeros do triglicerídeo da polpa e dos demais óleos modificados são apresentados no apêndice A deste trabalho. A Tabela 24 reporta os valores energéticos, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, as suas variações (ΔE) e a distribuição de Boltzmann (composição) os óleos vegetais *in natura* e modificados.

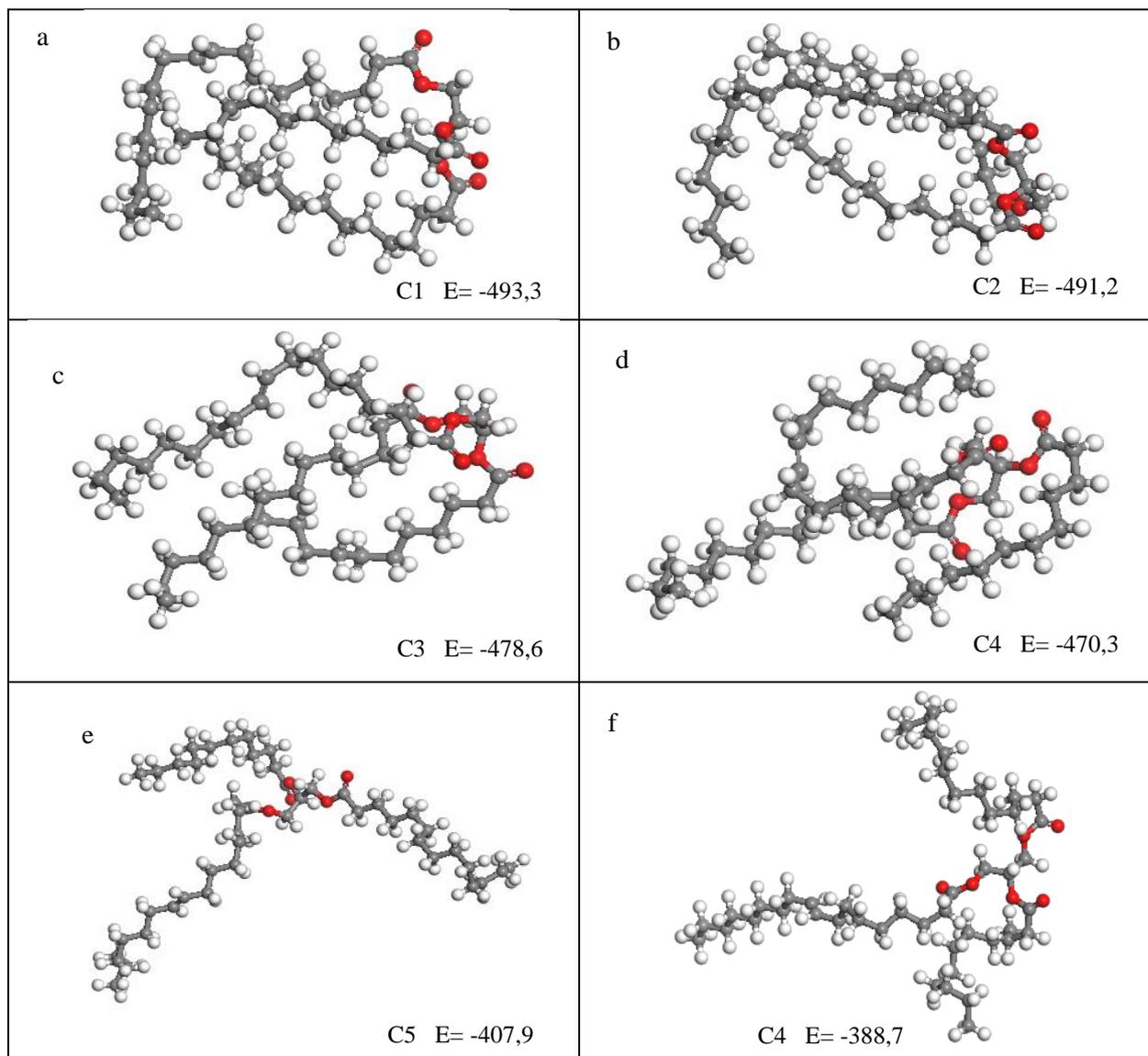


Figura 60 - Confôrmeros obtidos para o triglicerídeo da amêndoa da macaúba.

Tabela 24 - Valores energéticos e distribuição de Boltzmann para os ácidos graxos estudados

Ácidos Graxos	Propriedades	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	E (kJ·mol ⁻¹)	-493,3	-491,2	-478,6	-470,3	-407,9	-388,7
Amêndoa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0	2,1	14,7	23	85,4	104,6
	Composição (%)	95,3	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0
	E (kJ·mol ⁻¹)	-583,3	-533,9	-491,6	-494,6	-498,3	-508,7
Polpa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	-49,4	-74,9	-84,9	-88,7	-91,6
	Composição (%)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	E (kJ·mol ⁻¹)	-748,9	-720,9	-716,3	-712,9	-618,4	-589,1
Diéster Amêndoa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,0	28,0	32,6	35,9	130,5	159,8
	Composição (%)	99,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	E (kJ·mol ⁻¹)	-775,3	-756,1	-753,9	-704,5	-614,2	-543,1
Diéster Polpa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,0	19,3	21,3	70,7	161,1	232,2
	Composição (%)	99,7	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
	E (kJ·mol ⁻¹)	-555,2	-536,8	-536,4	-526,6	-480,3	-410,9
Diol Amêndoa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,0	18,4	18,8	28,9	74,8	144,3
	Composição (%)	99,6	0,3	0,1	0,00	0,00	0,00
	E (kJ·mol ⁻¹)	-729,3	-728,4	-725,9	-722,6	-707,5	-574,0
Diol Polpa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,00	0,84	3,35	6,69	21,76	155,23
	Composição (%)	46,14	34,61	14,60	4,62	0,03	0,00
	E (kJ·mol ⁻¹)	-594,1	-566,5	-544,3	-526,8	-512,9	-405,4
Hidroxilamina Amêndoa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,0	27,6	49,8	67,4	81,2	188,7
	Composição (%)	99,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	E (kJ·mol ⁻¹)	-756,9	-710,0	-640,9	-586,6	-529,7	-444,7
Hidroxilamina Polpa	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	0,0	46,8	115,9	170,3	227,2	312,1
	Composição (%)	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Para todos os produtos apresentados na Tabela 24, observa-se uma ocorrência superior a 95% de C1 na composição. A exceção foi o diol da polpa, que apresentou valores próximos entre C1 e C2. A partir dos confôrmeros mais estáveis, foram realizados cálculos de otimização em AM1 e posteriormente DFT, com intuito de obter estruturas otimizadas e as propriedades eletrônicas. A Figura 61 apresenta as estruturas dos triglicerídeos, seus derivados otimizados e a interação de duas moléculas idênticas interagindo no vácuo.

A construção do triglicerídeo do óleo da amêndoa da macaúba foi feita com os ácidos oleico, palmítico e mirístico, que são majoritários em sua composição. Após a otimização, nota-se na cadeia carbônica do ácido oleico uma torção relativa ao carbono que possui a ligação π , gerando dois segmentos. Já as cadeias dos ácidos saturados permaneceram próximas, havendo interação intermolecular.

O óleo da polpa da foi construído com duas cadeias carbônicas do ácido oleico e uma do linoleico. Estes ácidos são majoritários em sua composição. O triglicerídeo obtido com o método *abinitio* apresentou duas cadeias carbônicas interagindo, estas possuem torções a partir do carbono sp^2 e a terceira com um ângulo de aproximadamente 90° graus em relação aos carbonos metínicos do glicerol, mantendo-se distante das demais. Destaca-se que, no caso do óleo da amêndoa da macaúba, tem-se uma insaturação por molécula de triglicerídeo e no óleo da polpa da macaúba quatro.

O diéster da amêndoa apresentou a interação entre duas cadeias carbônicas, com o surgimento de dois segmentos, a partir do carbono sp^2 e a terceira com um ângulo de quase 90° graus em relação aos carbonos metínicos do glicerol, mantendo-se com uma maior distância, em relação às demais. O diéster da polpa ficou com suas cadeias laterais abertas e no mesmo sentido, já a cadeia central dobrou-se cerca de 90° .

O diol da amêndoa apresentou uma aproximação entre as três cadeias carbônicas próximas. A cadeia carbônica do ácido oleico teve uma torção a partir do carbono sp^2 , voltada para as cadeias dos ácidos mirístico e palmítico. De todos os produtos otimizados, este foi o que apresentou as cadeias mais próximas. Já o diol da polpa teve duas de suas cadeias dobradas no mesmo sentido e a terceira cadeia dobrando em sentido oposto.

A hidroxilamina da amêndoa apresentou as três cadeias carbônicas próximas e voltadas para mesma direção. A cadeia carbônica nitrogenada do ácido oleico teve uma torção a partir do carbono sp^2 e ficou distante das demais cadeias carbônicas da molécula. As cadeias

não nitrogenadas (ácido palmítico e mirístico) se aproximaram, indicando uma interação entre elas. No caso da hidroxilamina da polpa, nota-se duas cadeias próximas e uma terceira voltada em sentido oposto.

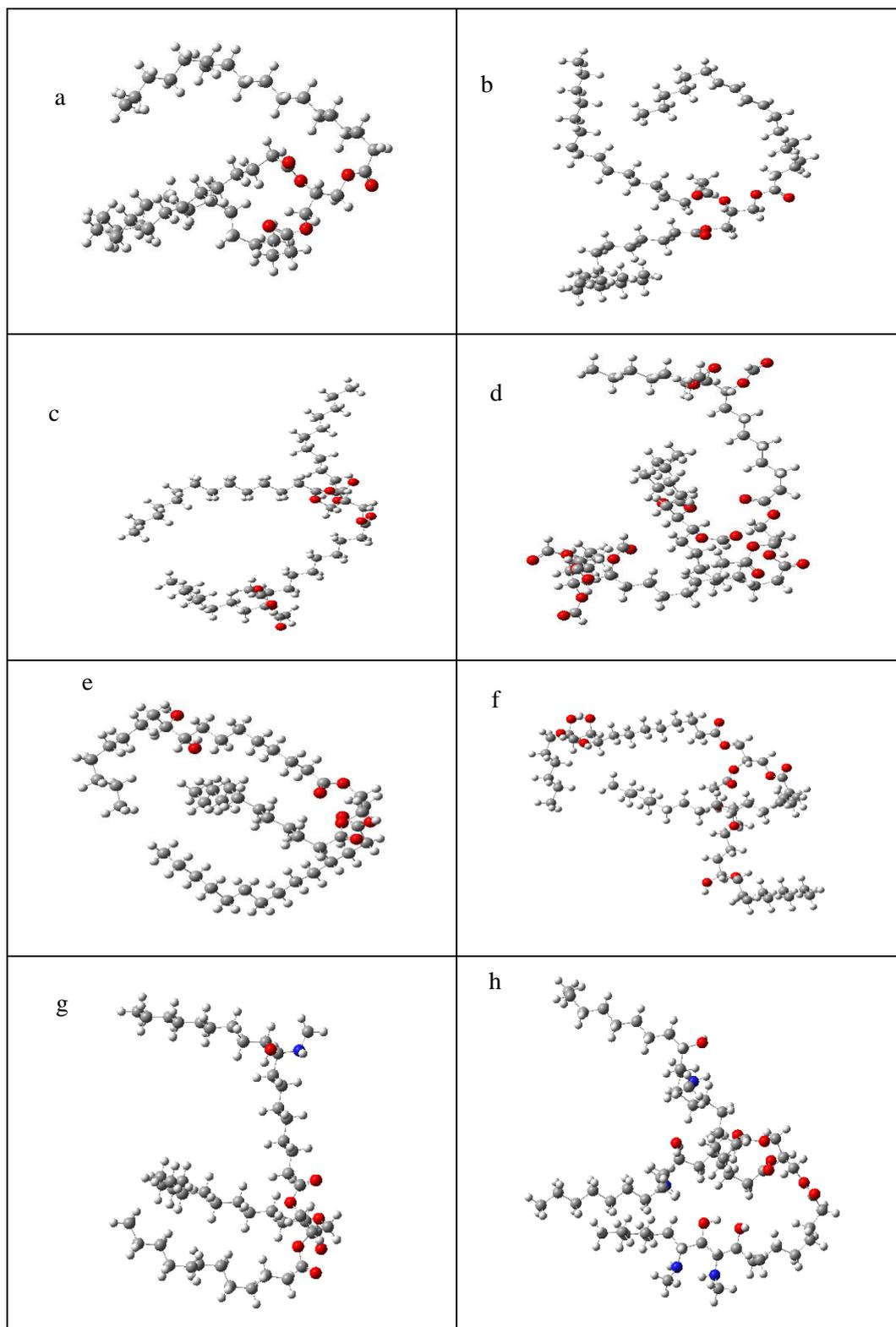


Figura 61 – Triglicerídeos otimizados com DFT (a) amêndoa (b) polpa (c) diéster amêndoa (d) diéster polpa (e) diol amêndoa (f) diol polpa (g) hidroxilamina amêndoa (h) hidroxilamina polpa.

4.5.2.1 Comparação entre as caixas com moléculas de óleos vegetais *in natura* e modificados

Para se verificar a distribuição e interação dos óleos vegetais *in natura* e modificados fez-se cálculos de dinâmica molecular, com nove moléculas confinadas em caixas. A partir disso, obteve-se a distribuição da energia potencial desses produtos para avaliação do tipo de interação presente. Esses dados são reportados na Tabela 25.

Tabela 25 – Contribuições totais para óleos vegetais *in natura* e modificados.

Contribuições Totais	trig. amêndoa	trig. polpa	diéster amêndoa	diéster polpa	diol amêndoa	diol polpa	hidrox amêndoa	hidrox polpa
Contribuições mecânicas diretas (%)	61	58	48	36	70	77	78	85
Termos Cruzados (%)	8	11	8	17	9	11	8	7
Energia de interação (%)	31	31	44	47	21	12	14	8
1) <i>van der Waals</i> (%)	87	90	51	60	95	69	69	34
2) eletrostática(%)	13	10	49	40	5	31	31	66

Pelos resultados percebeu-se a distribuição próxima entre os óleos dois triglicerídeos, mesmo que o óleo de polpa da macaúba apresente mais ácidos graxos com insaturações. Os diésteres apresentam a maior porcentagem de energia de interação, o que está alinhado com os valores obtidos para índice de viscosidade nas Tabelas 13 e 14. Os dióis mesmo com as hidroxilas contidas nas cadeias carbônicas, apresentaram um baixo valor de energia eletrostática. As hidroxilaminas apresentaram valores de energia de interação inferiores aos dos óleos vegetais da macaúba, este valor está de acordo com o menor valor do índice de viscosidade obtido para este óleo.

4.5.2.2 Propriedades eletrônicas de óleos vegetais *in natura* e modificados

A partir das estruturas otimizadas com a metodologia DFT dos óleos vegetais *in natura* e modificados foram calculadas as hiperpolarizabilidades, momentos de dipolo e polarizabilidades dessas espécies. A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para essas propriedades eletrônicas.

Tabela 26 – Propriedades eletrônicas dos óleos vegetais in natura e modificados.

Produto	Polarizabilidade (bohr³)	Hiperpolarizabilidade (debye·Å²)	Momento Dipolo (debye)
Amêndoa	18,53	137,52	0,99
Diol Amêndoa	21,26	46,34	1,59
Diéster Amêndoa	117,70	216,69	1,65
Hidroxilamina Amêndoa	27,87	61,64	2,06
Polpa	17,73	173,4	0,99
Diol Polpa	20,66	263,72	1,71
Diéster Polpa	352,33	879,84	1,80

Em relação às propriedades eletrônicas dos derivados da amêndoa, podemos relacionar os valores da polarizabilidade e hiperpolarizabilidade aos dados experimentais do índice de viscosidade e estabilidade oxidativa. Os resultados da Tabela 26 estão alinhados aos das Tabelas 13 e 14, e com isso, pode-se estabelecer uma relação entre as características oxidativas do óleo e sua polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, no qual, um maior valor dessas propriedades eletrônicas gerará resultados positivos para estas propriedades físico-químicas. A capacidade de gerar dipolos instantâneos favorece a interação entre as cadeias e dificulta o acesso do oxigênio as mesmas, aumentando a estabilidade oxidativa dos produtos.

Já os resultados do momento de dipolo total tiveram resultados diferentes das outras duas propriedades eletrônicas, com a seguinte ordem: hidroxilamina (OH – C-NH₂), diéster (COOH) e diol (OH). Não foi possível estabelecer uma relação entre as propriedades físico-químicas obtidas e propriedade eletrônica.

Para os derivados da polpa, observa-se, novamente, a relação dos resultados da polarizabilidade e hiperpolarizabilidade com os resultados dos ensaios de estabilidade oxidativa e índice de viscosidade, exceção para hidroxilamina, em que não se obteve resultado para a viscosidade cinemática. A relação obtida foi que, quanto maior forem estas

propriedades eletrônicas, maiores serão a estabilidade oxidativa e o índice de viscosidade do óleo.

Os resultados para o momento dipolo total dos derivados da polpa macaúba apresentaram a seguinte ordem: diéster, diol e com o menor valor o triglicerídeo da polpa.

Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

A parte inicial do trabalho, com a aplicação de ensaios físico-químicos empregados na avaliação e caracterização de óleos lubrificantes nas bases vegetais, serviu para verificar o potencial dos óleos vegetais estudados de serem utilizados como bases lubrificantes. Esta análise se baseou nos altos índices de viscosidade, baixa volatilidade e altos pontos de fulgor. Porém, ficou evidente a grande variação do ponto de fluidez das oleaginosas e sua baixa estabilidade oxidativa.

O óleo da amêndoa da macaúba apresentou uma viscosidade cinemática com valores próximos a do óleo mineral, neutro leve. O índice de viscosidade foi superior a todos os óleos minerais e sintéticos estudados neste trabalho. Em relação ao seu ponto de fulgor, esse foi comparável às bases minerais mais leves, tais como o neutro leve. Já o seu ponto de fluidez foi alto, em relação aos óleos convencionalmente utilizados e demais óleos vegetais. Este fato está atrelado ao percentual de ácidos graxos saturados em sua composição.

Para o óleo da polpa da macaúba obtive-se valores de viscosidade cinemática comparáveis aos do óleo mineral, neutro médio e do sintético, entre 6. Seu índice de viscosidade foi superior ao dos óleos minerais e sintéticos estudados, porém mais baixo do que o dos demais óleos vegetais estudados. Em relação ao seu ponto de fulgor, observou-se valores comparados aos de óleos minerais leves e da própria amêndoa da macaúba, o que remete a um baixo valor, pois ao analisarmos sua composição com cadeias carbônicas mais longas, em relação ao óleo da amêndoa, esperava-se um resultado superior. Já o seu ponto de fluidez, apresentou uma temperatura negativa, sendo comparado aos óleos minerais parafínicos, convencionalmente utilizados.

Por meio da análise dos espectros de FTIR e RMN ^1H e RMN ^{13}C foi possível confirmar a obtenção dos epóxidos, diésteres, dióis e hidroxilaminas com os procedimentos B e C desse trabalho.

O estudo da análise térmica dos óleos vegetais de macaúba e dos seus derivados modificados, em atmosfera oxidante, mostrou a maneira em que a decomposição térmica ocorre em atmosfera oxidante e como a substituição de sítios oxidativos pode aumentar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais modificados. Em relação à amêndoa da macaúba e seus derivados, obteve-se resultados comparáveis aos dos óleos minerais e sintético

estudados. Os maiores incrementos de estabilidade térmica ocorreram para o diéster C e diol B que obtiveram valores superiores aos óleos derivados do petróleo. Destaca-se ainda, que o óleo da amêndoa da macaúba *in natura* apresentou valores superiores aos dos óleos NH e etro 6. Já para a polpa da macaúba e seus derivados, obteve-se incrementos de estabilidade térmica superiores aos derivados da amêndoa, com destaque para o diol da polpa B e diéster da polpa C. O óleo da polpa da macaúba foi espécie estudada com menor estabilidade térmica, devido ao número de ligações π da oleaginosa.

Já o estudo da análise térmica dos óleos vegetais de macaúba e dos seus derivados modificados, em atmosfera inerte, evidenciou a maior estabilidade do diésteres C, em relação aos óleos *in natura*, dióis e hidroxilaminas. Este fato está atrelado ao maior comprimento da cadeia carbônica dessa espécie. Destaca-se também, a menor estabilidade do óleo da polpa da macaúba em relação aos demais óleos estudados, o que demonstra que as ligações π influenciam a estabilidade dos óleos, mesmo em atmosfera inerte.

Os derivados dos óleos vegetais apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes, e em alguns casos até mesmo superiores, aos das bases minerais convencionalmente utilizadas. A viscosidade cinemática aumentou para todos os derivados obtidos, devido ao aumento da polaridade das cadeias carbônica. O índice de viscosidade aumentou, substancialmente, para os diésteres C e dióis B; já para a hidroxilamina houve uma diminuição dessa propriedade, em relação aos óleos vegetais *in natura*. Quanto à estabilidade oxidativa, que é o principal empecilho para a utilização dos óleos vegetais como bases lubrificantes, foi obtida uma significativa melhora em relação aos valores dos óleos vegetais *in natura*. Os resultados mais expressivos foram para o diésteres da amêndoa e da polpa da macaúba obtidos no procedimento C, que superaram os resultados de bases minerais e sintética, em mais de 1000%. Foi identificada uma queda no índice acidez dos compostos obtidos, em relação aos óleos vegetais de macaúba, o que evita que, em uma possível aplicação, as peças sejam atacadas por ácidos contidos nos óleos.

Em relação à mistura dos óleos vegetais modificados com o aditivo antioxidante fenólico/amínico, os resultados foram superiores aos das bases minerais aditivadas, sintética aditivada e ao óleo hidráulico comercial. Tal fato demonstra o potencial de aplicabilidade dos óleos vegetais obtidos.

Na parte teórica do trabalho foram calculadas algumas propriedades moleculares dos óleos, a partir, dos ácidos graxos que compõem estas oleaginosas. Com isso, foram obtidas as energias de interação (*van de Waals* + eletrostática), composição e variação energética para estes ácidos, e com essas informações, foi possível obter as relações entre as composições dos óleos e os resultados físico-químicos de ponto de fulgor, volatilidade e índice de viscosidade.

No tocante às propriedades eletrônicas, verifica-se uma relação entre a polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade, dos triglicerídeos e dos seus derivados com os resultados de estabilidade oxidativa e índice de viscosidade e para a variação energética (ΔE) com os ensaios de volatilidade e ponto de fulgor. Esta correspondência permite estimar o comportamento dos triglicerídeos e de seus derivados quanto a essas propriedades físico-químicas.

Portanto, fica evidenciado o grande potencial de uso do óleo da amêndoa e da polpa da macaúba como base lubrificante. Esses óleos possuem baixa volatilidade, alto índice de viscosidade e ponto de fulgor, qualidades desejadas para uma base lubrificante. Além disso, são capazes de satisfazerem às exigências ambientais, uma vez que são recursos abundantes e biodegradáveis. Ademais, a partir dos derivados produzidos (com destaque para os diésteres C), estes apresentaram alta estabilidade oxidativa e térmica e altíssimo índice de viscosidade, superando as bases lubrificantes minerais e sintéticas utilizadas atualmente.

5.2 Perspectivas para trabalhos futuros

- Estudos da aplicação como biolubrificantes de novas oleaginosas abundantes em solo brasileiro, tais como: babaçu, palma, pataúá, mamona etc.
- Devido à semelhança de composição, as pesquisas realizadas com a oleaginosa *Lesquerella* poderão ser realizadas na mamona.
- Proposições de novos tipos de reações para eliminar os sítios oxidativos dos óleos vegetais.
- Síntese de novos aditivos, a partir, de óleos vegetais, que sigam as novas diretrizes ambientais europeias.
- Realizar misturas dos óleos vegetais modificados com antioxidantes naturais/sintéticos (tanino, BHT etc) e verificar possíveis incrementos na estabilidade oxidativa dos produtos.

- Novos cálculos computacionais para se determinar os intermediários das reações estudadas nesse trabalho.
- A partir do estudo das propriedades eletrônicas dos ácidos graxos, tais como: polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, obter um estudo para previsão de propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, baseado em suas composições.
- Estudar o particionamento da energia com a metodologia SAPT.
- A partir das propriedades eletrônicas e físico-químicas obtidas, realizar misturas entre óleos vegetais para se otimizar características físico-químicas.

6. Referências Bibliográficas

1. Daila, M. *Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade*; Qualitymark, **1996**.
2. Plano Nacional de Eficiência Energética - Premissas e Diretrizes Básicas **2016**, 156.
3. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/importacao-e-exportacao/importacao/lubrificantes-importacao>, acessado em outubro de 2017.
4. Energy, B. & C. Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira - Relatório 3 – Óleos lubrificantes **2014**, 33.
5. <https://ihsmarkit.com/products/global-lubricants-service.html>, acessado em novembro de 2016.
6. http://www.fuchsoil.de/fileadmin/fuchs_upload/pdf_addons/finanzpraesentation/Base%20oils%20and%20lubricants%20conference.pdf, acessado em outubro de 2016.
7. Nelson, P. lubes em Foco. *57* **2016**.
8. European Commission ;*Rep. TASKFORCE BIO-BASED Prod. Compos. Prep. Commun. "A Lead Mark. Initiat. Eur. {COM(2007) 860 Final. EN 2007*.
9. Honary, L.; Richter, E. *Bio-Based Lubricants and Greases*; John Willey and Sons Ltd, **2013**.
10. Sharma, B. K.; Biresaw, G. *Environmental Friendly and Biobased Lubricants*; 1 edition.; CRC Press: London, **2017**.
11. Erhan, Sevim, Z.; Brajendra, S.; LIU, Z.; Adhvaruy, A. ;*J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 8919.
12. Kulkarni, R. D.; Deshpande, P. S.; Mahajan, S. U.; Mahulikar, P. P. ;*Ind. Crop. Prod.* **2013**, *49*, 586.
13. Aravind, A.; Joy, M. L.; Nair, K. P. ;*Ind. Crop. Prod.* **2015**, *74*, 14.
14. Nagendramma, P.; Kaul, S. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 764.
15. OECD 301 - Guideline for Testing of Chemicals - Ready Biodegradability **1992**, 1–62.
16. Mobarak, H. M.; Niza Mohamad, E.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Al Mahmud, K. A. H.; Habibullah, M.; Ashraful, A. M. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *33*, 34.
17. Lazzeri, L.; Mazzoncini, M.; Rossi, A.; Balducci, E.; Bartolini, G.; Giovannelli, L.; Pedriali, R.; Petroselli, R.; Patalano, G.; Agnoletti, G.; Borgioli, A.; Croce, B.; D'Avino, L. ;*Ind. Crops Prod.* **2006**, *24*, 280.
18. Soares, R, M. Avaliação Técnica, Mercadológica e de Tendências da Utilização de Óleos Lubrificantes de Base Vegetal, dissertação de mestrado, UFRJ, **2013**.
19. *Environmentally Acceptable Lubricants*; United States Environmentally Protection Agency, **2011**.
20. <http://www.vgbio.com.br/>, acessado em janeiro de 2017.
21. <http://www.clarilub.com.br/filtragem-de-oleo-corte>, acessado em janeiro de 2017.
22. Cavalcanti, C. *Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável*;

- Ministério da Educação, **1994**.
23. Perez, J. M.; Erhan, Sevim, Z. *Biobased Industrial Fluids and Lubricants*; AOCS Press: Pennsylvania, **2002**.
 24. Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryi, A. ;*J Agric Food Chem* **2008**, *56*, 8919.
 25. Cermak, S. C.; Brandon, K. B.; Isbell, T. A. ;*Ind. Crops Prod.* **2006**, *23*, 54.
 26. O'Brien, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*; **2004**.
 27. Canakci, M.; Sanli, H. ;*Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 431.
 28. Nelson, D, L.; Cox, M, M. *Principios de Bioquímica de Lehninger*; 4^a.; Ed. Savier: São Paulo, **2006**.
 29. Lutz, A. In *Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*; **2008**; p. 589–625.
 30. Politi, J, R, S.; Matos, P, R, R.; Sales, M, J, A. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111*, 1437.
 31. Quirino, R. L.; da Silva, T. F.; Payne, A.; Lopes, R. de V. V; Paterno, L. G.; Sales, M. J. A. ;*Coatings* **2015**, *5*, 527.
 32. Almeida, F, H, L. Desenvolvimento, acúmulo de óleo e armazenamento de coco macaúba, Unimontes, **2014**.
 33. <http://www.oilworld.biz/app.php>, acessado em novembro de 2016.
 34. Nobre, D. A. C.; Trogello, E.; Borghetti, R. A.; David, A. M. S. de S. ;*Colloq. Agrar.* **2014**, *10*, 92.
 35. Dresel, W.; Mang, T. *Lubricants and Lubrication*; Second.; Wiley-VCH, **2007**.
 36. Hall, Jenifer, D. In *Lubrication Engineering*; **2000**.
 37. Stipanovic, A. J. ASTM International Standards Worldwide, **2003**; p. 119–126.
 38. ACEA European Oil Sequences with Exhaust Aftertreatment Devices **2016**, 1–15.
 39. Haycock, R.; Caines, A.; Hillier, J. *Automotive lubricants reference book*; SAE International, **2004**.
 40. Group, K. Overview of the European Lubricant Demand **2014**, 23.
 41. Belmiro, Pedro, N.; Carreteiro, R. *Lubrificantes e Lubrificação Industrial*; Interciência, **2006**.
 42. Budinski, K. G. *Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing*; **2007**.
 43. Rudnick, L. *Lubricant Additives*; Second.; CRC PRESS, **2009**.
 44. Cochrac, G. J.; Rizvi, S. Q. A. ASTM International Standards Worldwide, **2009**.
 45. Lopes, R. V. V. Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça e maracujá - preparação e caracterização, Universidade de Brasília, **2009**.
 46. Lie Ken Jie, M. S. F.; Lam, C. K. ;*Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, S11.

47. Oyama, S. T. ;*Mech. Homog. Heterog. Epoxidation Catal.* **2008**, 3.
48. Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. ;*Chem. Eng. J.* **2008**, 144, 466.
49. Fringuelli, F.; Germani, R.; Pizzo, F.; Savelli, G. ;*Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1427.
50. Monteavaro, L, L.; Silva, E, O.; Costa, A, P, O.; Samios, D.; Gerbase, A, E.; Petzhold, C, L. ;*Am. Oiol Chem Soc* **2005**, 82, 365.
51. McMurry, J. *Química Orgânica*; 9^a.; Ed. Norte-Americana.
52. Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O. ;*Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, 107, 330.
53. 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, tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, **1996**.
54. Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. ;*Tribol. Int.* **2009**, 42, 353.
55. Isbell, T. a. ;*Grasas y Aceites* **2011**, 62, 8.
56. Morgon, Nelson, H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Editora da Física: São Paulo, **2007**.
57. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, **1999**.
58. Leach, R, A. *Molecular Modeling - principles and applications*; 2nd ed; Pearson Education: Edinburgh, **2001**.
59. Sharma, B. K.; Perez, J. M.; Erhan, S. Z. ;*Energy and Fuels* **2007**, 21, 2408.
60. Iswas, A. T. B.; Dhvaryu, A. T. A.; Ordon, S. H. H. G.; Rhan, S. E. Z. E.; Illett, J. U. L. W. ;*Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 9485.
61. Standard Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by the Noack Method 1 **2015**, 19.
62. Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels — Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) 1 **2016**, 1–7.
63. ASTM D445: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). *Annu. B. ASTM Stand.* **2010**, i, 1–10.
64. ASTM D2270: Standard Practice for Calculating Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C. *Annu. B. ASTM Stand.* **2004**, 97, 1–7.
65. D02:07, S. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products **2017**.
66. D02:08, S. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester **2016**.
67. Schlici, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guid*; 2nd ed; Springer: New York, **2010**.
68. Hinchliffe, A. *Molecular Modelling for Beginners*; 2nd ed; WILEY: Manchester, **2008**.

69. Bastos, D. A estrutura do Mycobacterium Tuberculosis Catalase-Peroxidase e os Mecanismos de ação da Isoniazuda: um estudo para novos ligantes, Universidade de Brasília, **2006**.
70. Soares, Ricardo, O. Dinâmica Molecular de Proteínas: estabilidade e renaturação térmica, Universidade de São Paulo, **2009**.
71. Zheng, X. Molecular dynamics simulation of boundary lubricated contacts, Wollongong Thesis Collections, **2014**.
72. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z.; Perez, J. M. ;*Wear* **2004**, 257, 359.
73. Custodio, R.; Morgon, N. H. The Density-Functional Theory. *Quim. Nova* **1995**, 18, 44–55.
74. Roothaan, C, C, J. ;*Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 21.
75. Frisch, M, J.; Trucks, G, W.; Schlegel, H, B.; Scuseria, G, E.; Robb, M, A.; Cheeseman, J, R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G, A.; Nakatsuji, H.; Caricato, X, L.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B, G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H, P.; Ortiz, J, V.; Izmaylov, A, F.; Sonnenberg, J, L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V, G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Llang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Thossell, K.; Montgomery, A.; Peralta, J, E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyrd, J, J.; Brothers, E.; Kudin, N, K.; Staroverov, V, N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J, C.; Iyengar, S, S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J, M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J, W.; Martin, R, L.; Morokima, K.; Farkas, O.; Foresman, J, B.; Fox, D, J. Gaussian 09 Revision D 01 **2016**.
76. Schmidt, M, W.; Baldrige, K, K.; Boatz, J, A.; Elbert, S, T.; Gordon, M, S.; Jensen, J, H.; Koseke, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K, A.; Su, S, J.; Windus, T, L. ;*J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
77. Gunter, P. (ed) *Nonlinear Optical Effects and Materials*; Springer: Berlin, **2012**.
78. Matos, Paulo, Roberto, R. Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes, Universidade de Brasília, **2011**.
79. Einholm, E. J. *Introduction to Spectroscopy*; 1996; Vol. 121.
80. Silverstein, R. M.; Bassler, C.; Terence, M. *spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons Ltd, **1991**.
81. Schlemmer, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes, Universidade de Brasília, **2011**.
82. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. ;*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 1091.
83. Santos, A. G. D.; Caldeira, V. P. S.; Souza, L. D.; Oliveira, D. S.; Araujo, A. S.; Luz, G. E. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, 123, 2021.
84. Eychenne, V.; Mouloungui, Z.; Gaset, A. ;*Thermochim. Acta* **1998**, 320, 201.
85. Duarte, H, A. ;*Quim. Nova* **2001**, 24, 501.
86. Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. ;*Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1691.

87. Silva, M. C. D.; Da Silva, L. M.; Brandão, K. S.; Souza, A. G.; Cardoso, L. P.; Dos Santos, A. O. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 635.
88. Madankar, C. S.; Dalai, A. K.; Naik, S. N. ;*Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 139.
89. Navarro-Díaz, H. J.; Gonzalez, S. L.; Irigaray, B.; Vieitez, I.; Jachmanián, I.; Hense, H.; Oliveira, J. V. ;*J. Supercrit. Fluids* **2014**, *93*, 130.
90. Souza, G. K.; Scheufele, F. B.; Pasa, T. L. B.; Arroyo, P. A.; Pereira, N. C. ;*Fuel* **2016**, *165*, 360.
91. Nadkarni, R. A. K. *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*; **2011**.
92. ASTM D974: Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. *Annu. B. ASTM Stand.* **2010**, *i*, 1–7.

Apêndice A: Figuras

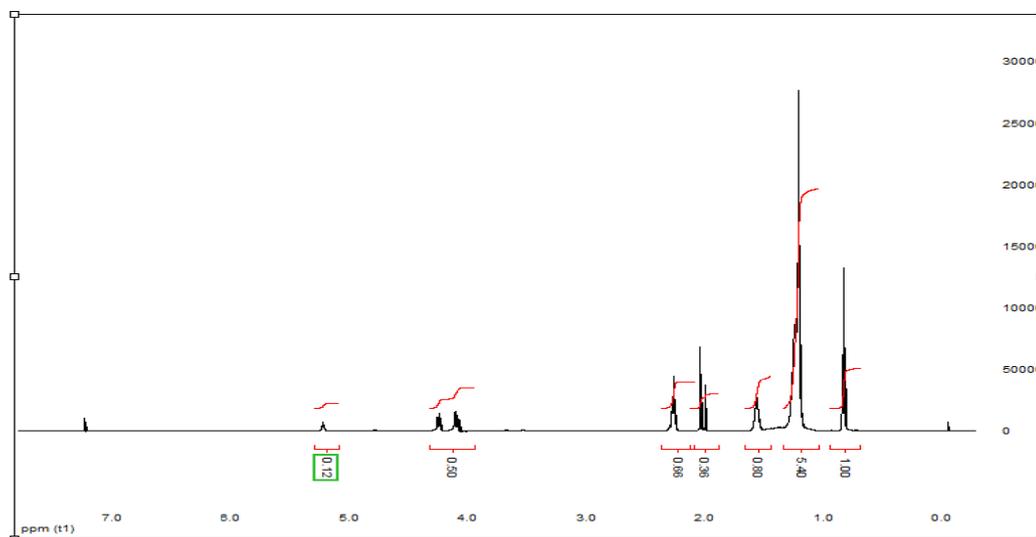


Figura A1 - Espectro de RMN ^1H integrado do diéster da amêndoa B.

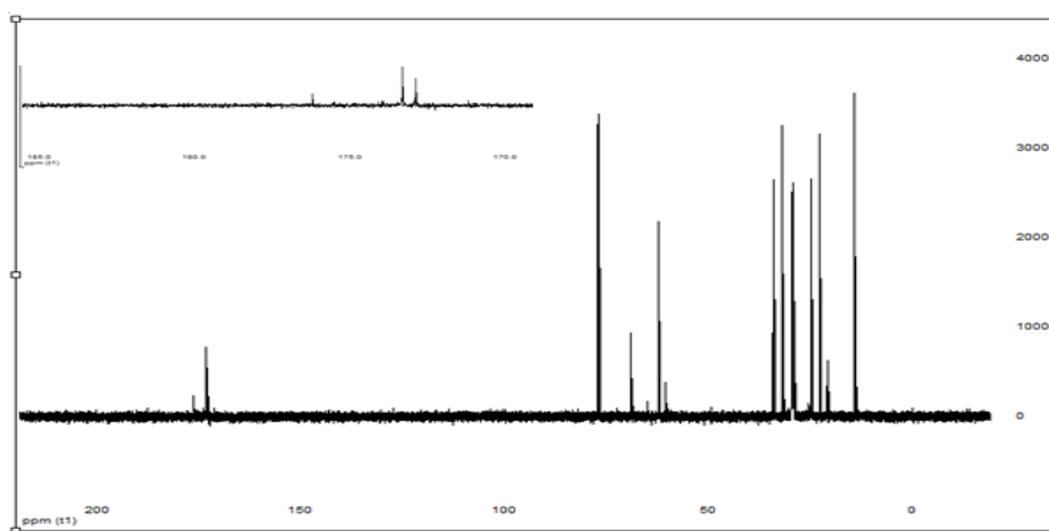


Figura A2 - Espectro de RMN ^{13}C do diéster da amêndoa B.

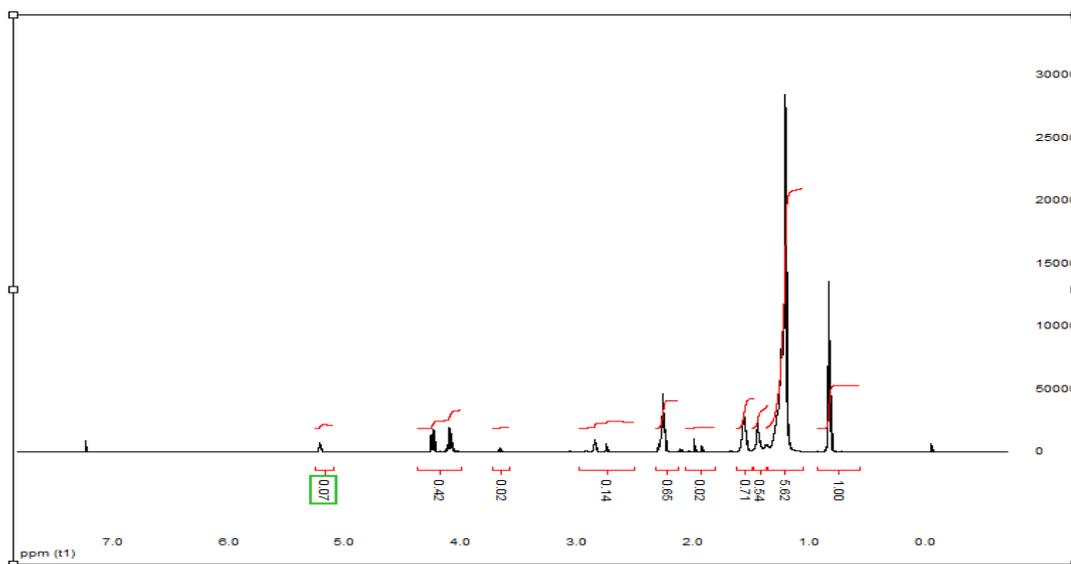


Figura A3- Espectro de RMN ^1H integrado da hidroxilamina da amêndoa B.

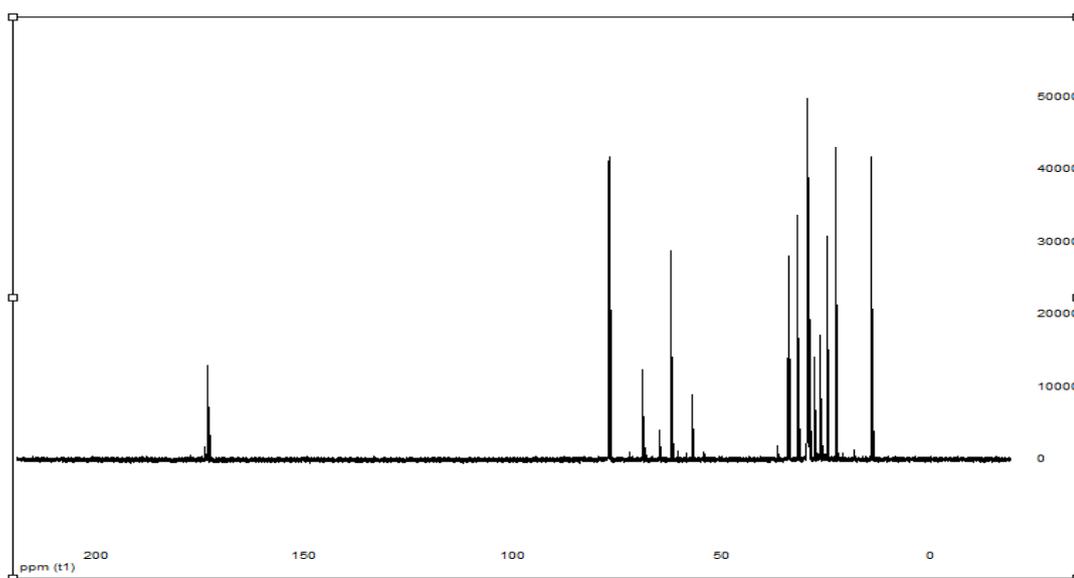


Figura A4- Espectro de RMN ^{13}C da hidroxilamina da amêndoa B.

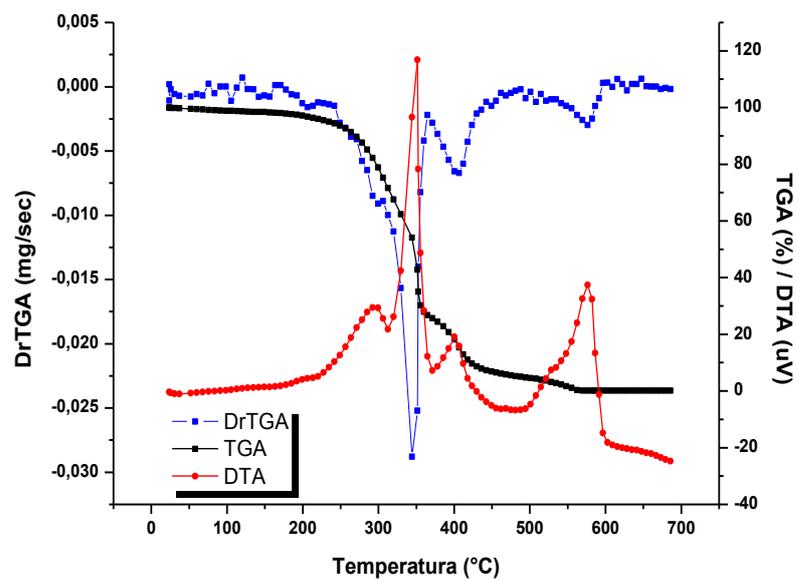


Figura A5 - Gráfico da estabilidade térmica do diol da amendoa B.

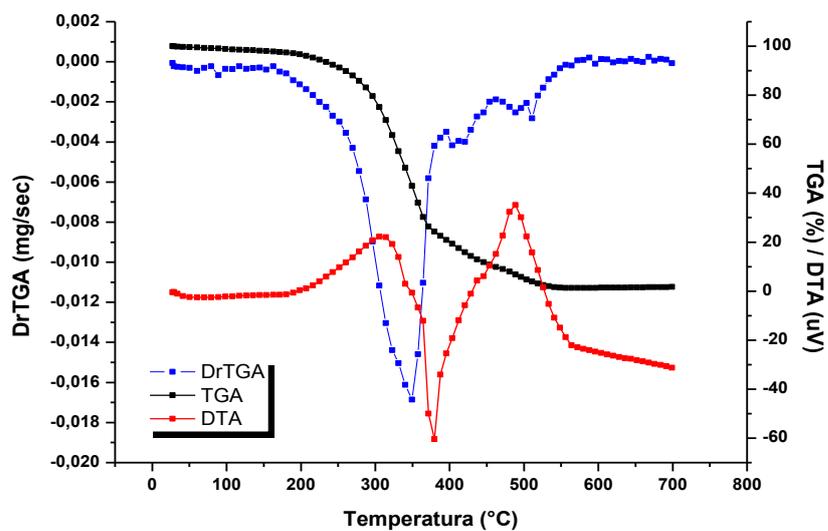


Figura A6 - Gráfico da estabilidade térmica da hidroxilamina da amendoa B.

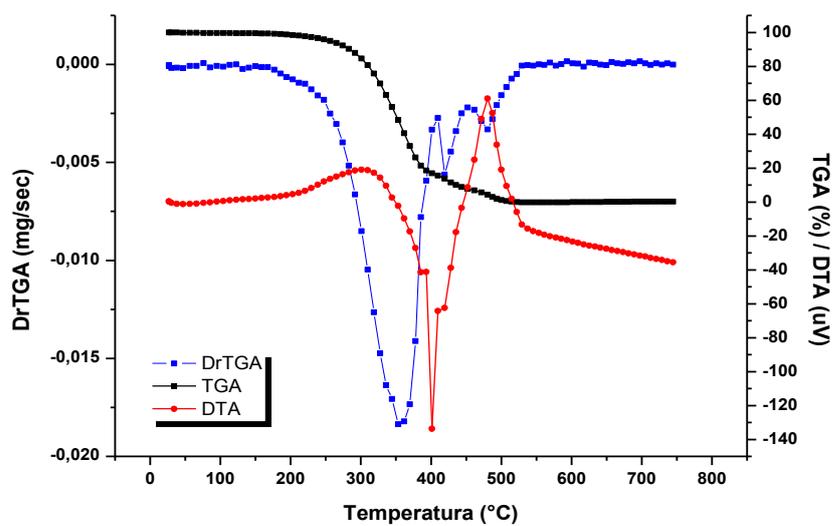


Figura A7 - Gráfico da estabilidade térmica do diéster da amêndoa B.

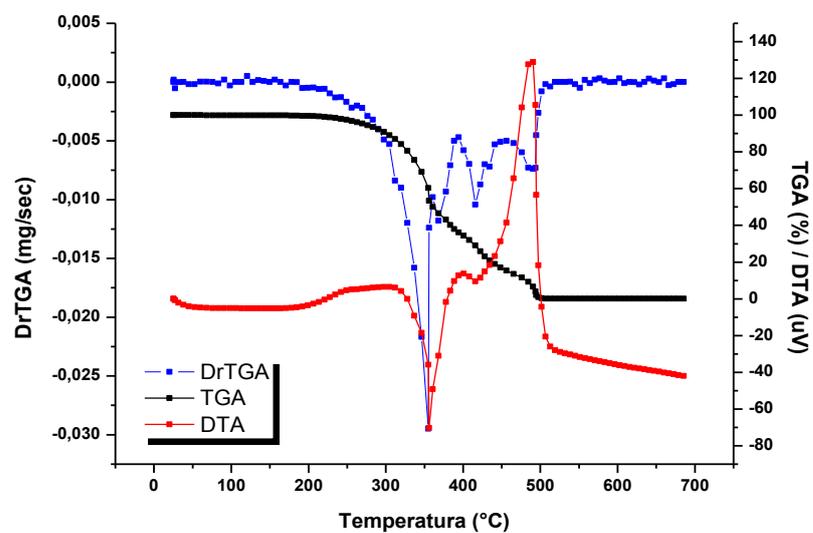


Figura A8 - Gráfico da estabilidade térmica do diol da polpa B.

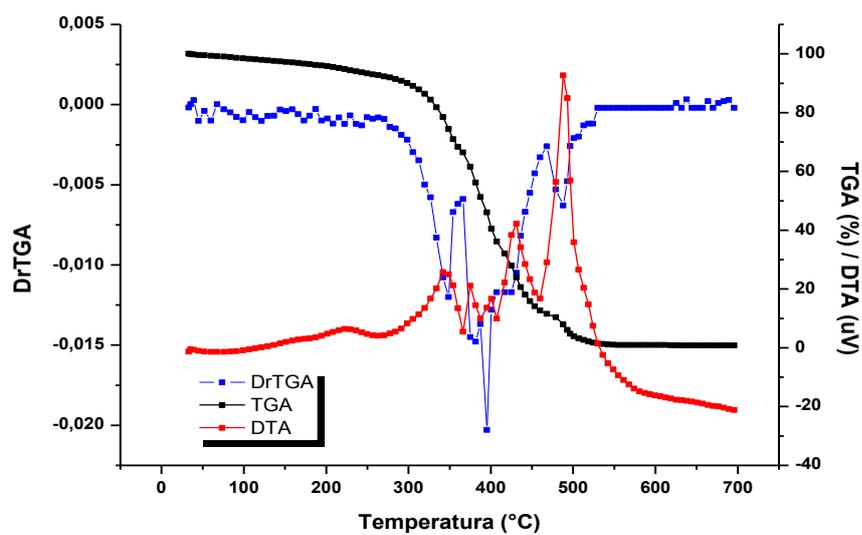


Figura A9 - Gráfico da estabilidade térmica diéster da polpa B.

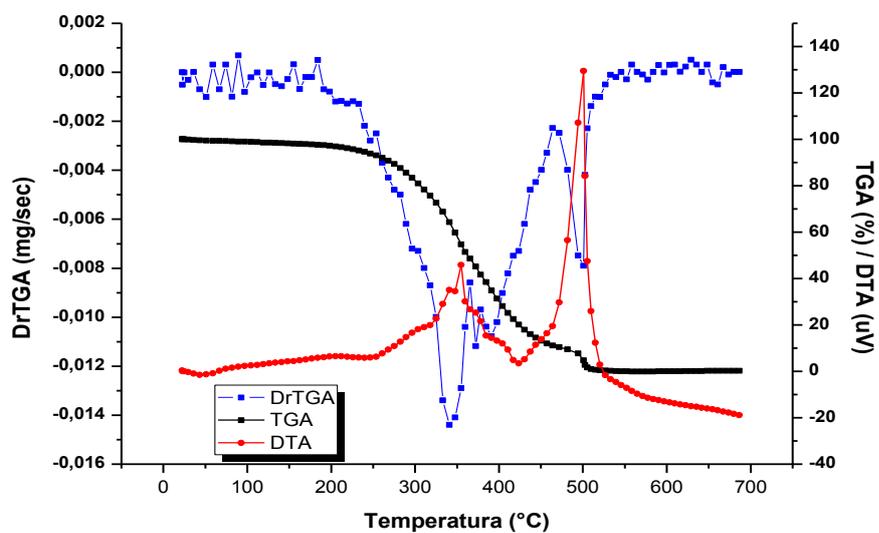


Figura A10 - Gráfico da estabilidade térmica da hidroxilamina da polpa B.

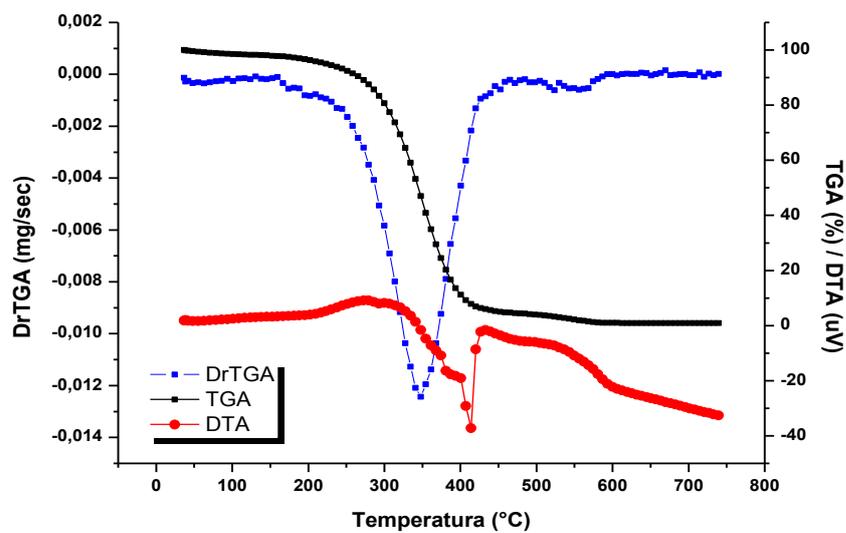


Figura A11 - Gráfico da estabilidade térmica do diol da amêndoa B em atmosfera inerte.

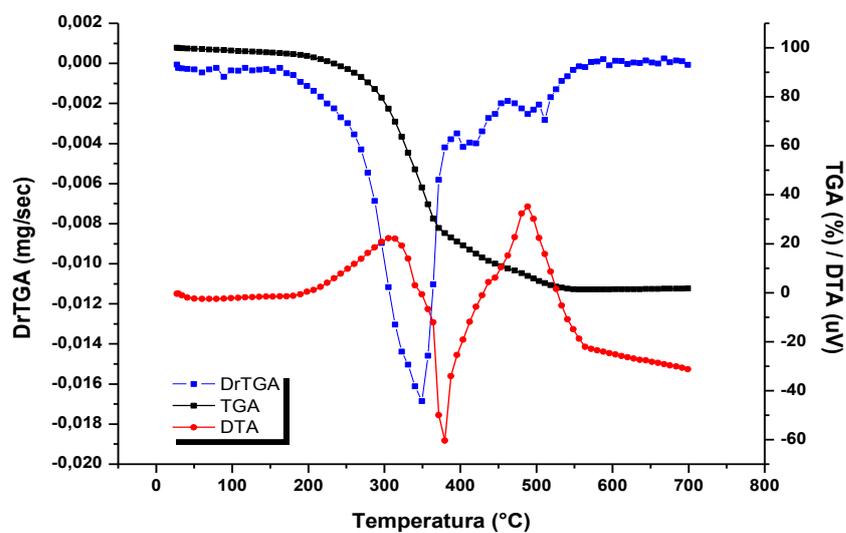


Figura A12 - Gráfico da estabilidade térmica da hidroxilamina da amêndoa B em atmosfera inerte.

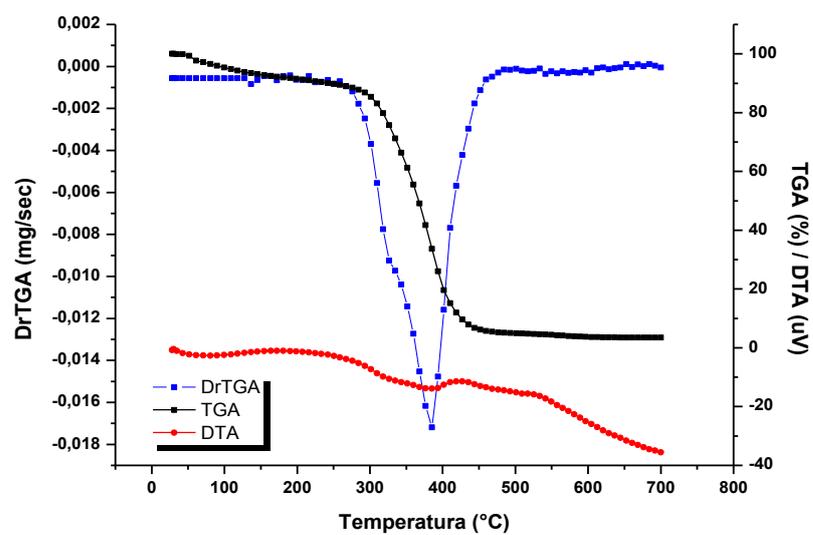


Figura A13 - Gráfico da estabilidade térmica do diéster da amêndoa B em atmosfera inerte.

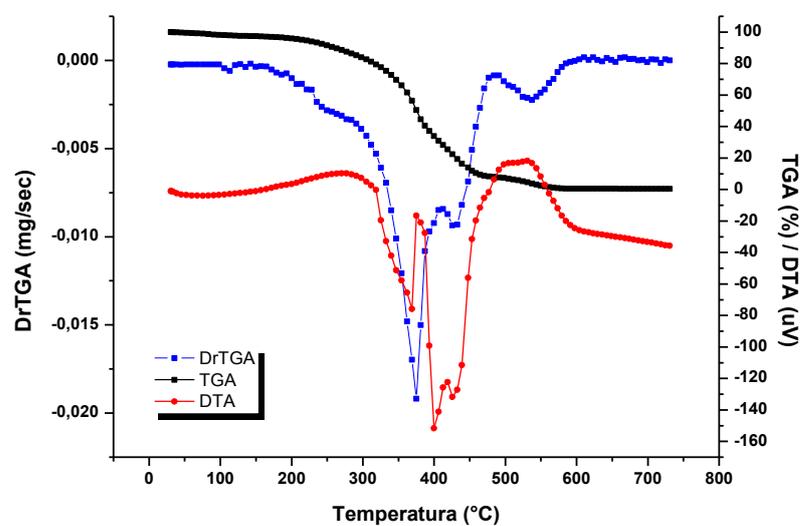


Figura A14 - Gráfico da estabilidade térmica do diol da polpa B em atmosfera inerte.

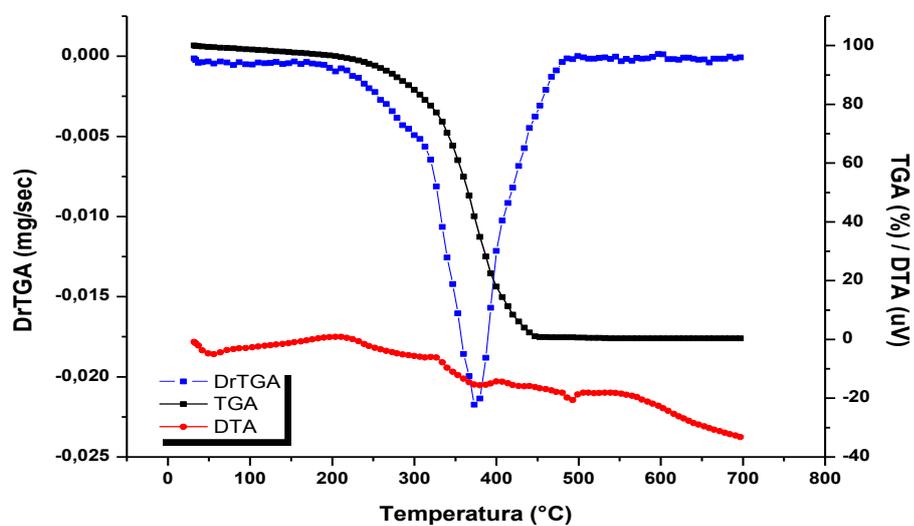


Figura A15 - Gráfico da estabilidade térmica da hidroxilamina da polpa B em atmosfera inerte.

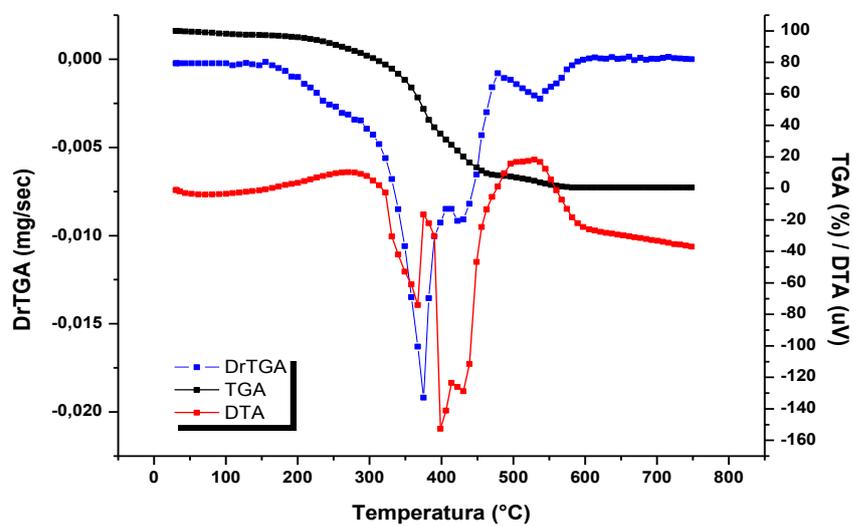


Figura A16 - Gráfico da estabilidade térmica do diéster da polpa B em atmosfera inerte.

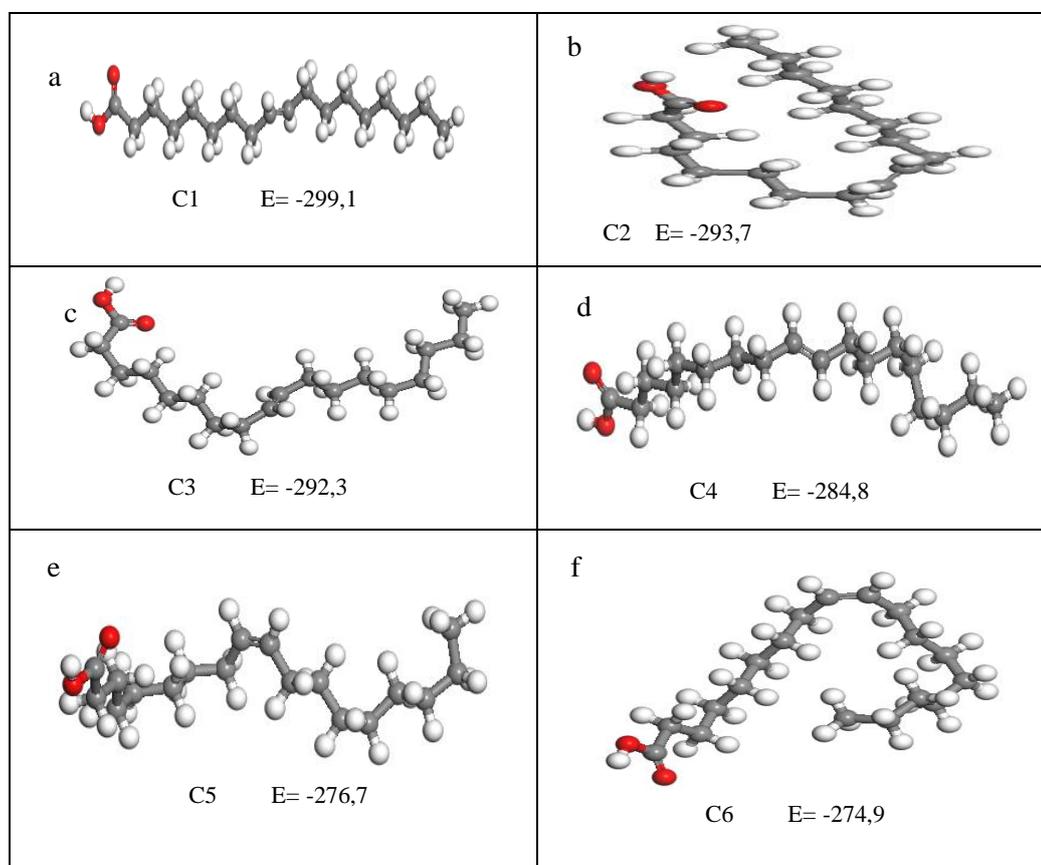


Figura A17 - Confôrmeros obtidos para o ácido oleico.

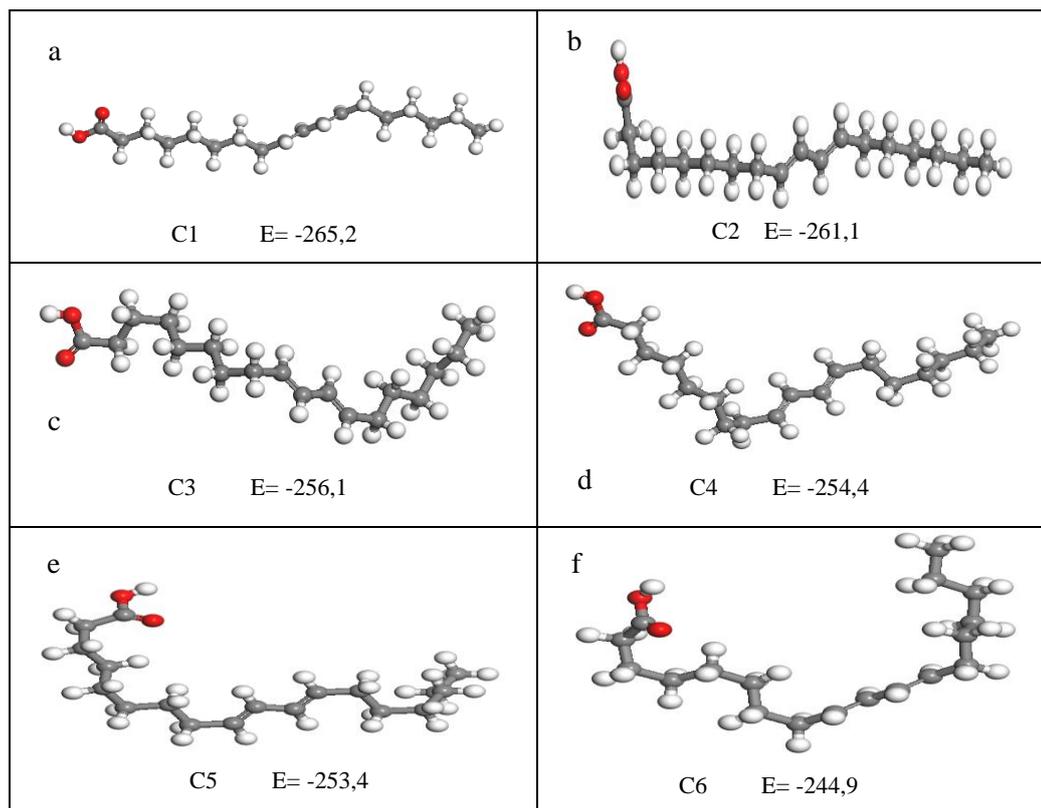


Figura A18 - Conformêros obtidos para o ácido linoleico.

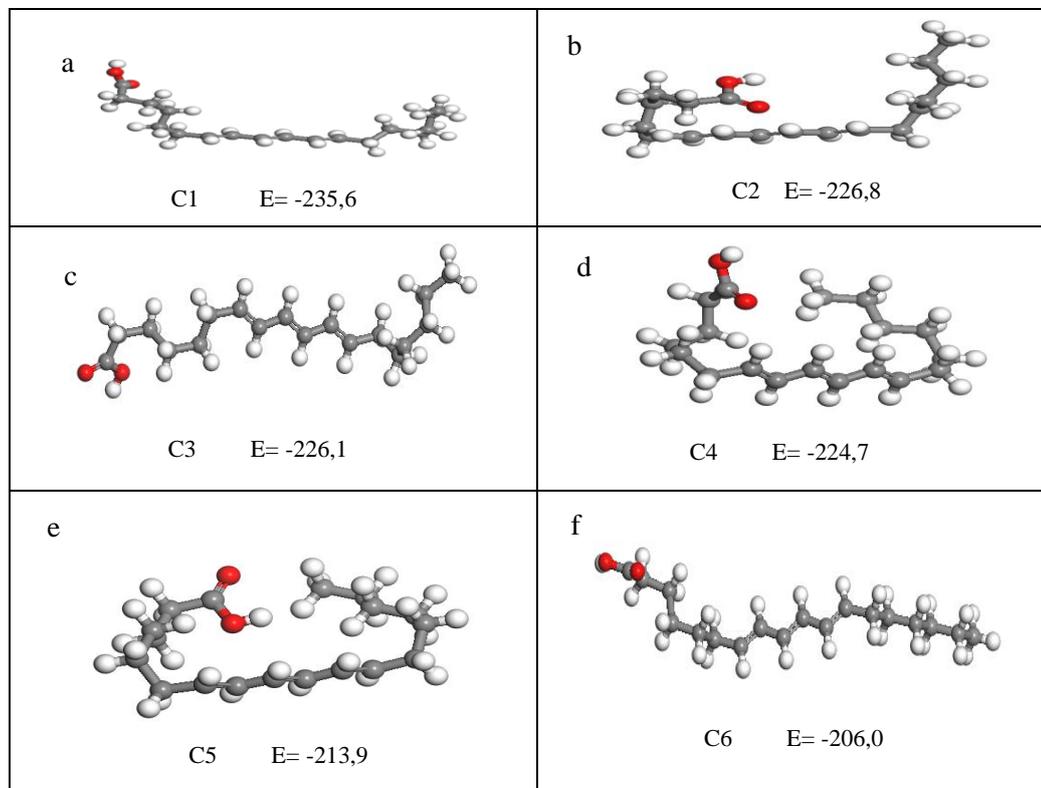


Figura A19 - Conformêros obtidos para o ácido linolênico.

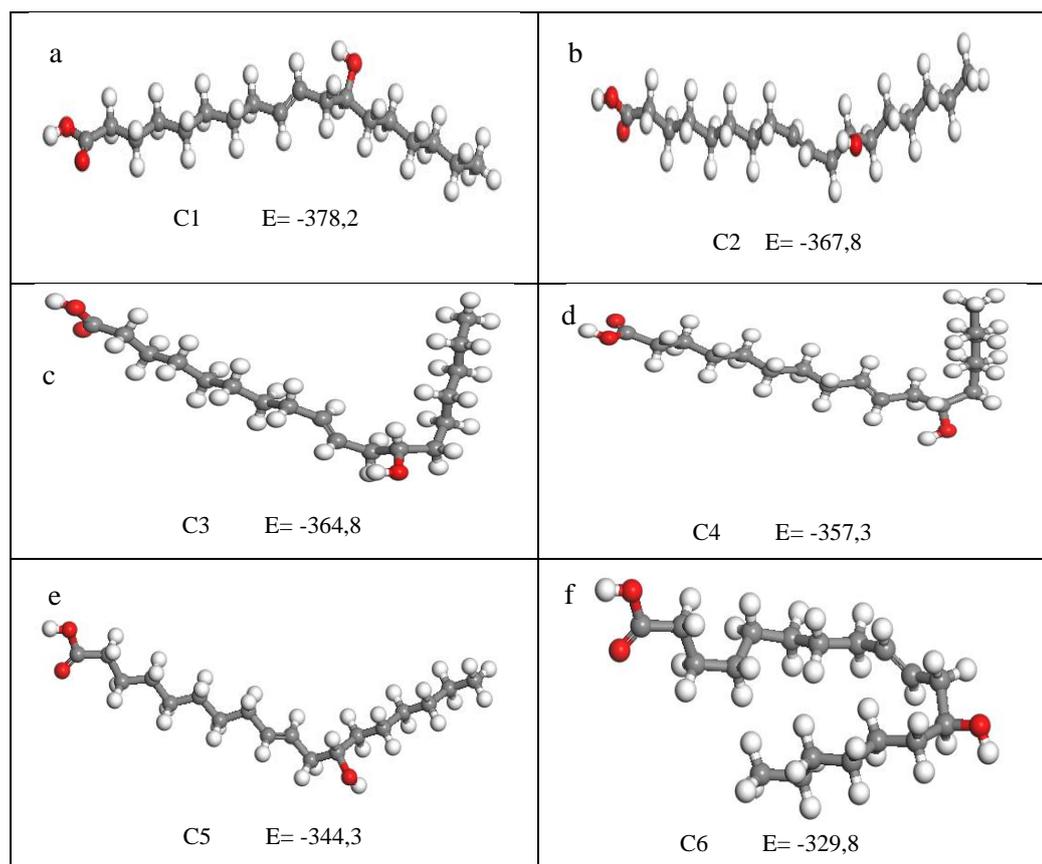


Figura A20 - Confômeros obtidos para o ácido ricinoleico.

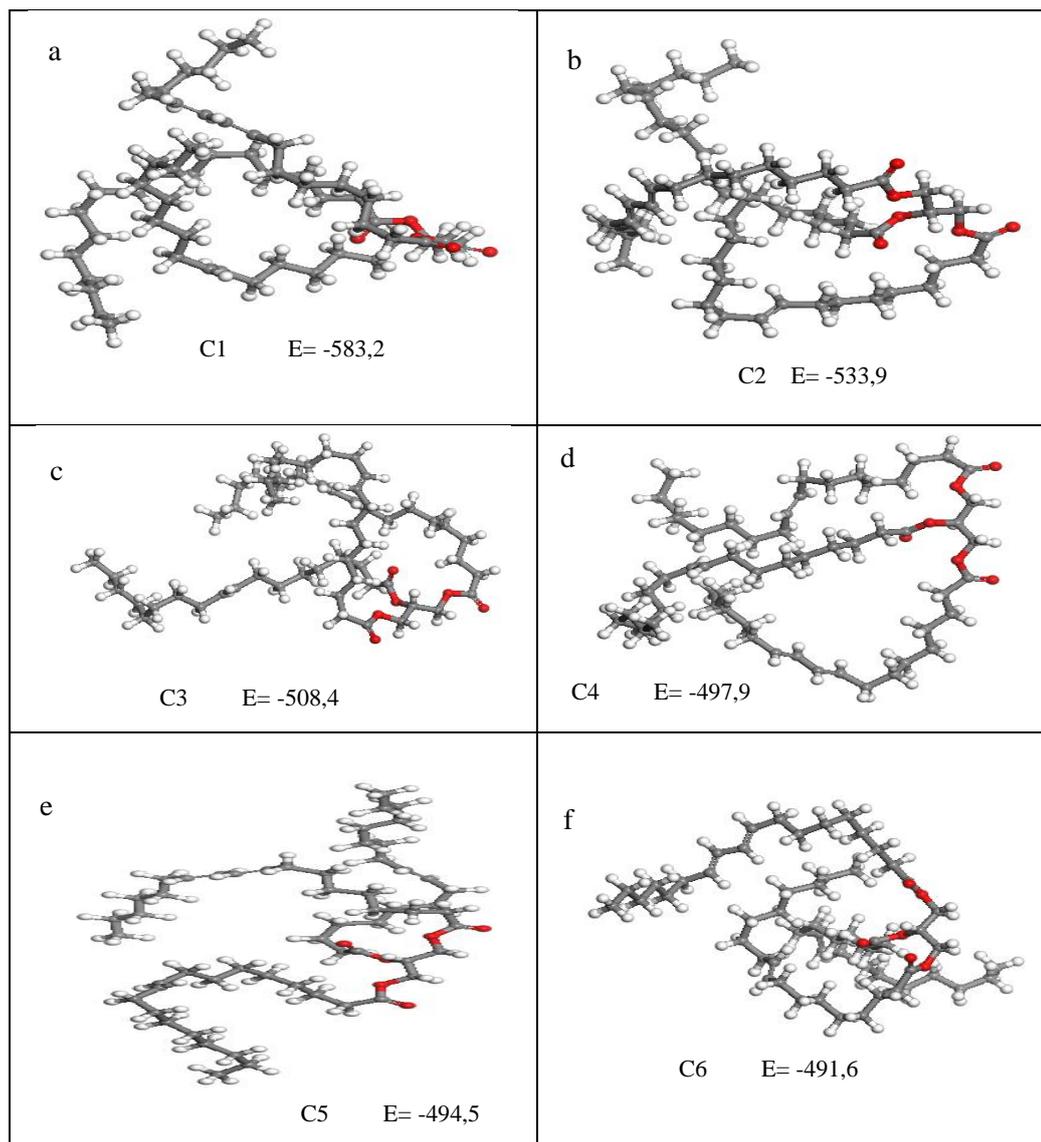


Figura A21 - Confôrmeros obtidos para o triglicerídeo da polpa.

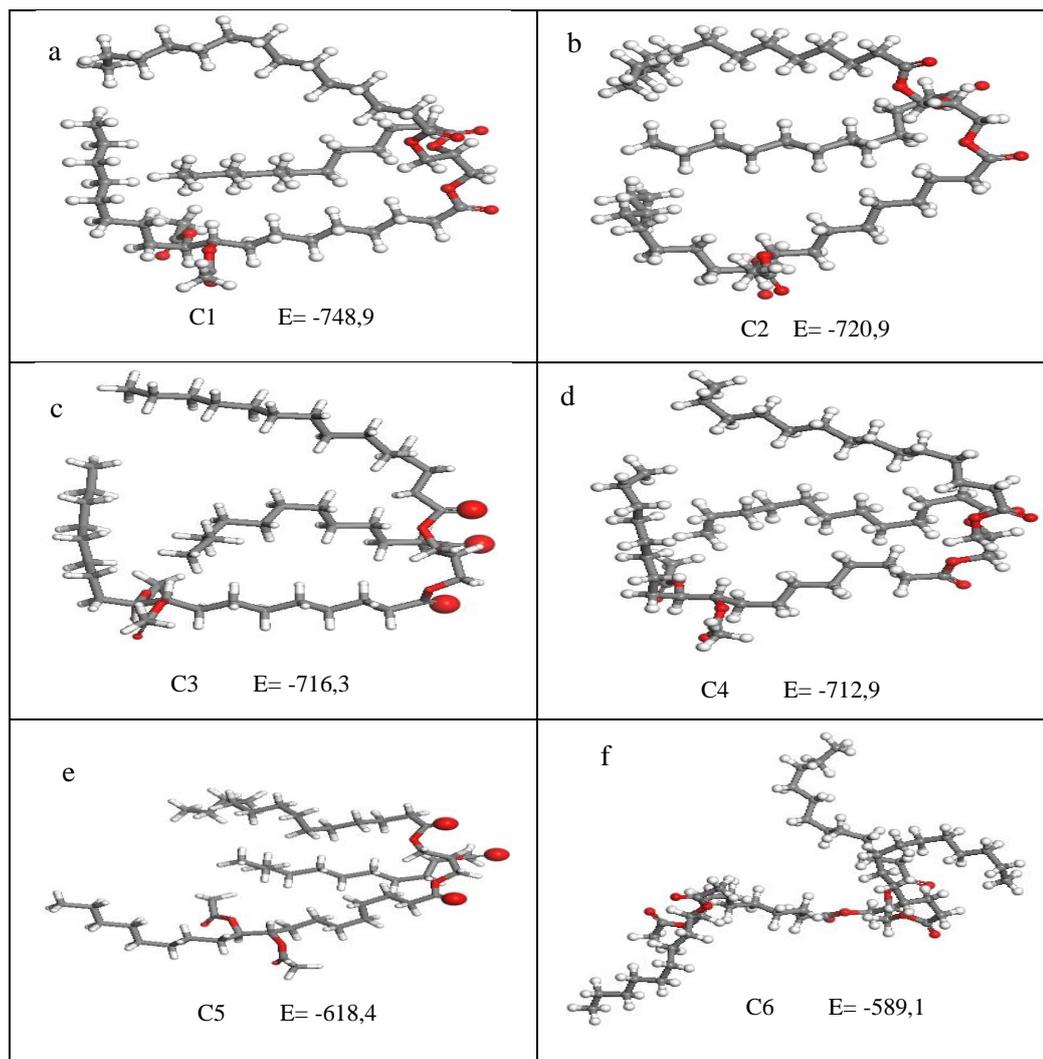


Figura A22 - Confôrmeros obtidos para o diéster da amêndoa.

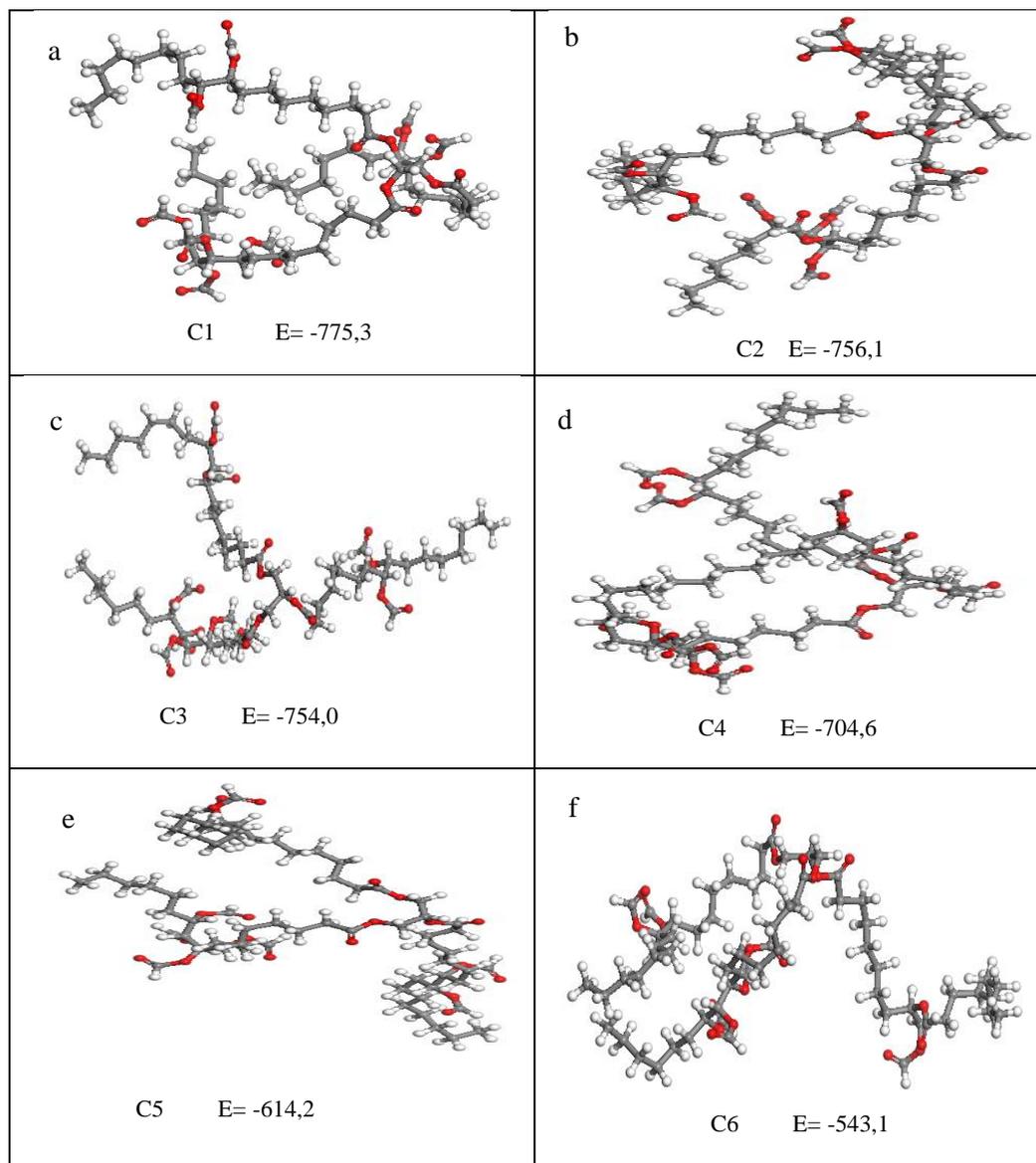


Figura A23 - Conformeros obtidos para o diéster da polpa.

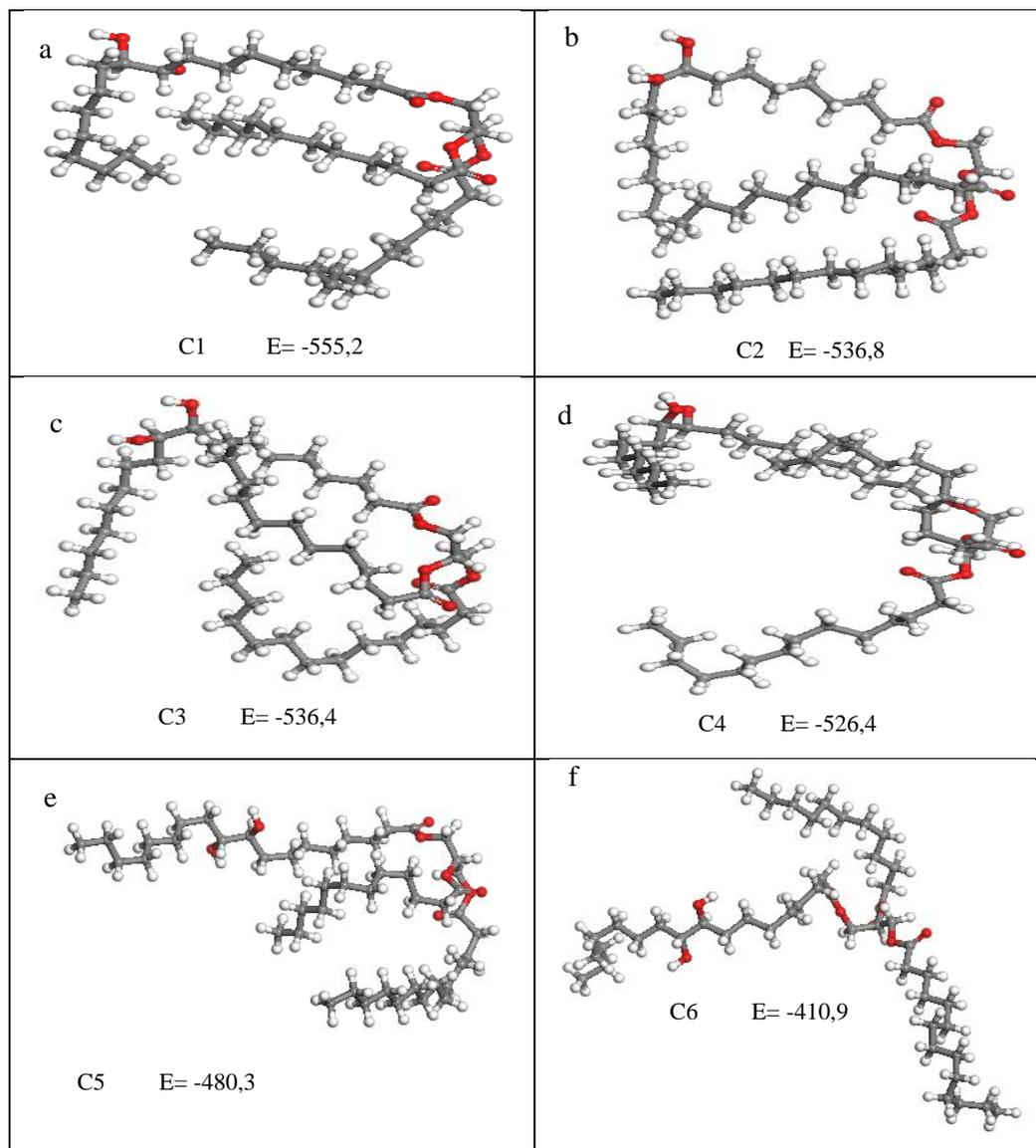


Figura A24 - Conformeros obtidos para o diol da amêndoa.

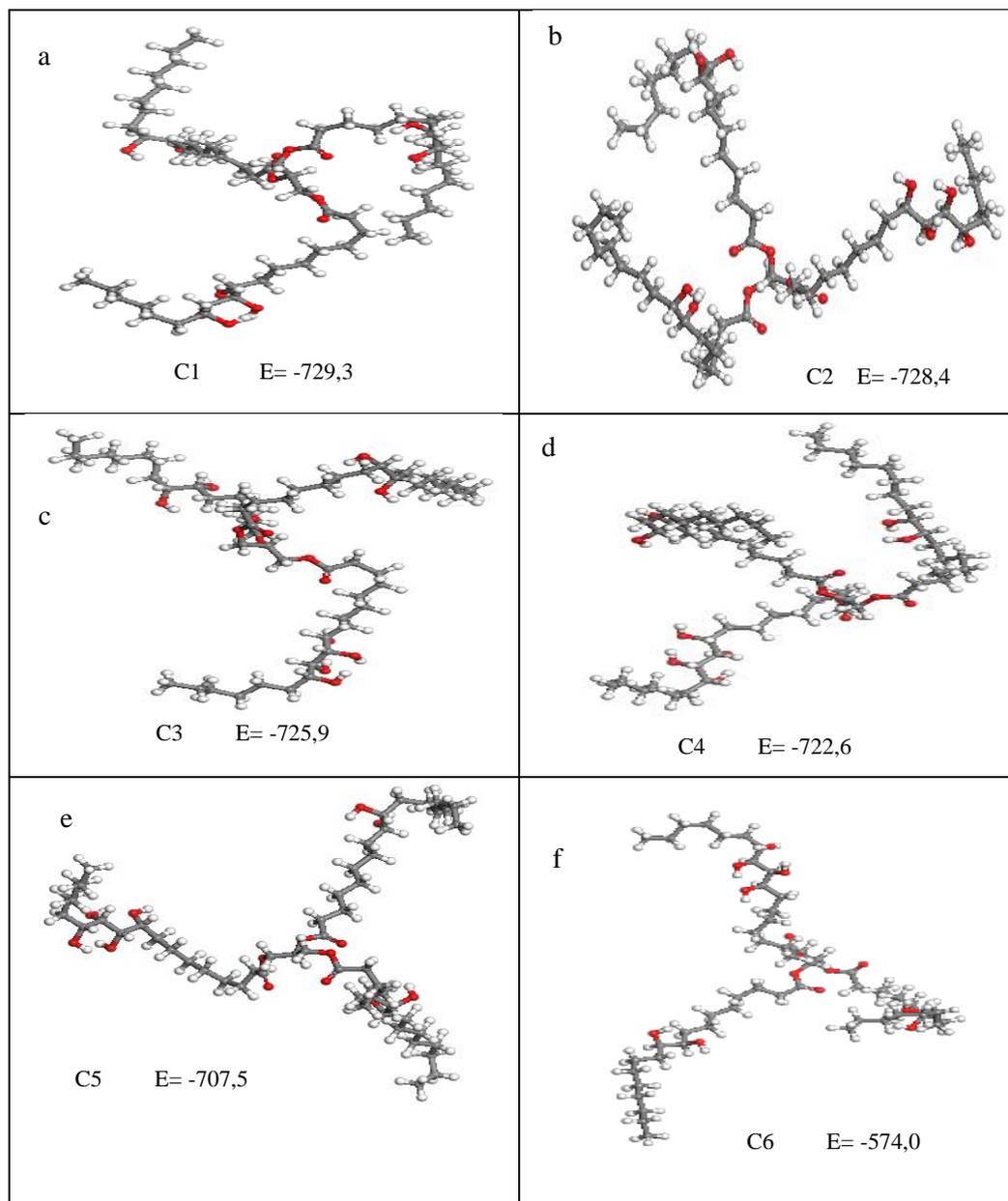


Figura A25 - Confômeros obtidos para o diol da polpa.

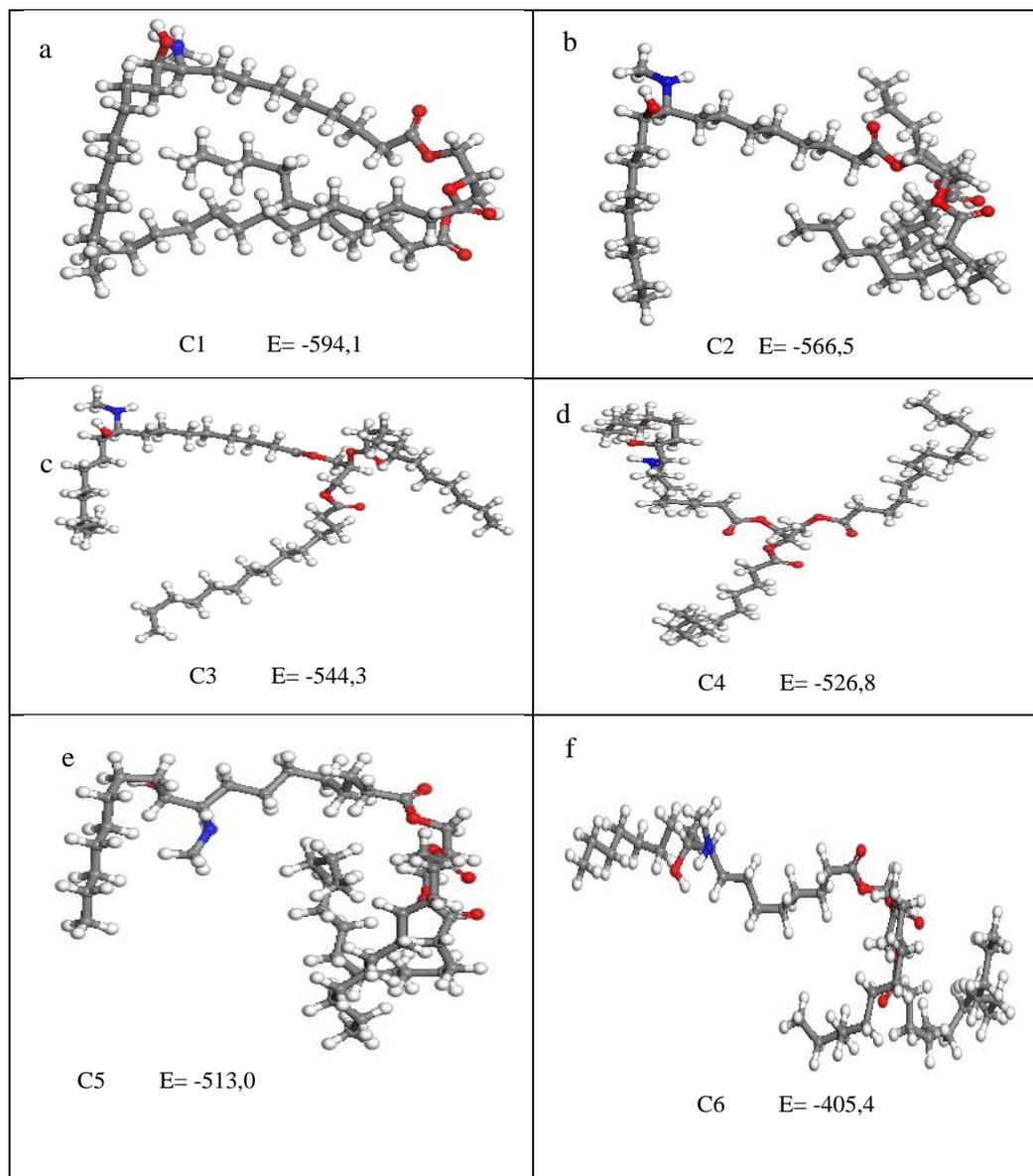


Figura A26 - Conformêros obtidos para hidroxilamina da amêndoa.

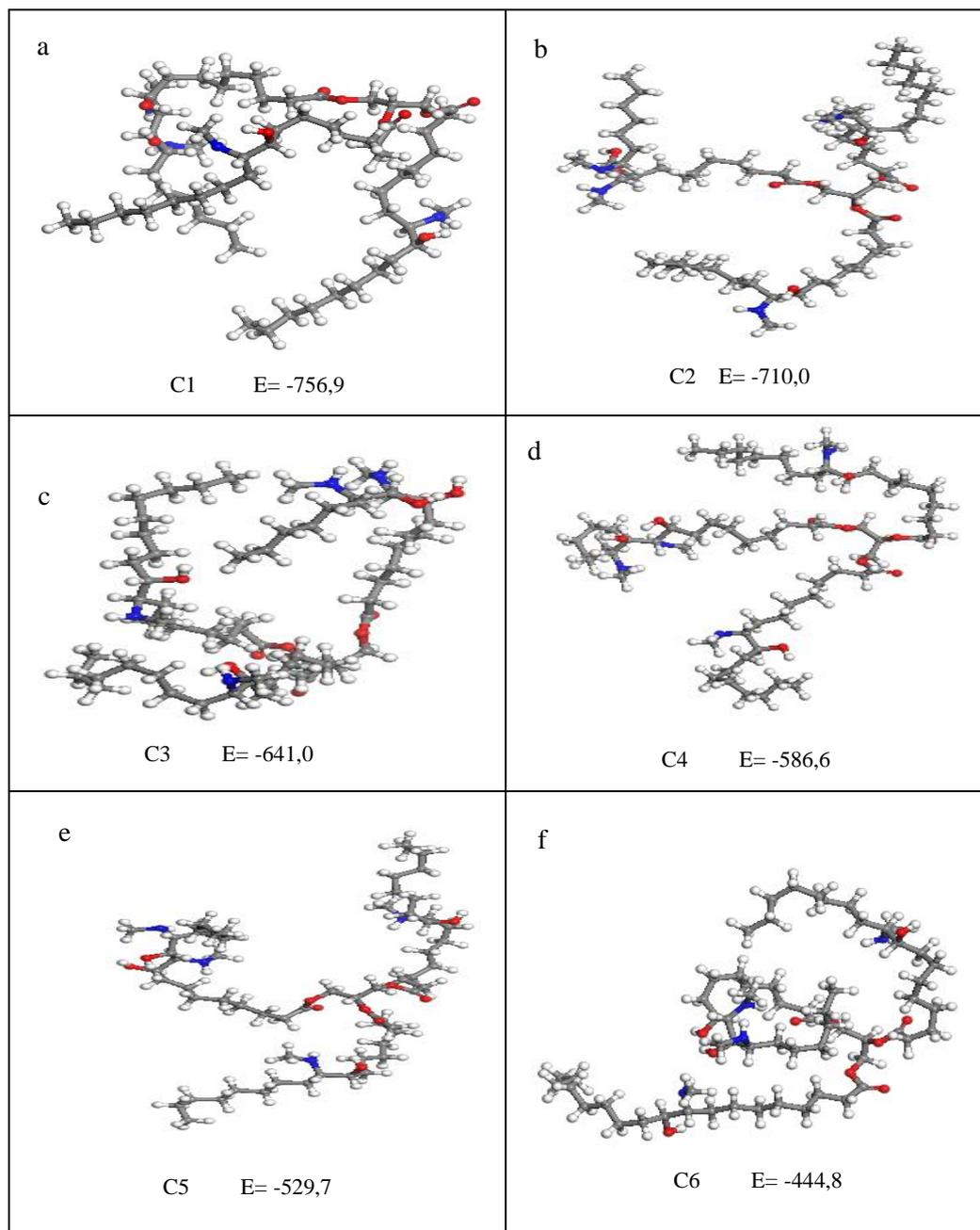


Figura A27 - Confômeros obtidos para hidroxilamina da polpa.

Apêndice B: Tabelas

Tabela B1 – classificação SAE J 300 para óleos automotivos

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a baixas temperaturas, mPa.S, °C	Viscosidade a altas temperaturas, mm²/S, °C
0w	6200 a -35	> 3,8
5w	6600 a -30	> 3,8
10w	7000 a -25	> 4,1
15w	7000 a -20	> 5,6
20w	9500 a -15	> 5,6
25w	13000 a -10	> 9,3
8	-	4,0 a 6,1
12	-	5,0 a 7,1
16	-	6,1 a 8,2
20	-	5,6 a 9,3
30	-	9,3 a 12,5
40	-	12,5 a 16,3
50	-	16,3 a 21,9
60	-	21,9 a 26,1

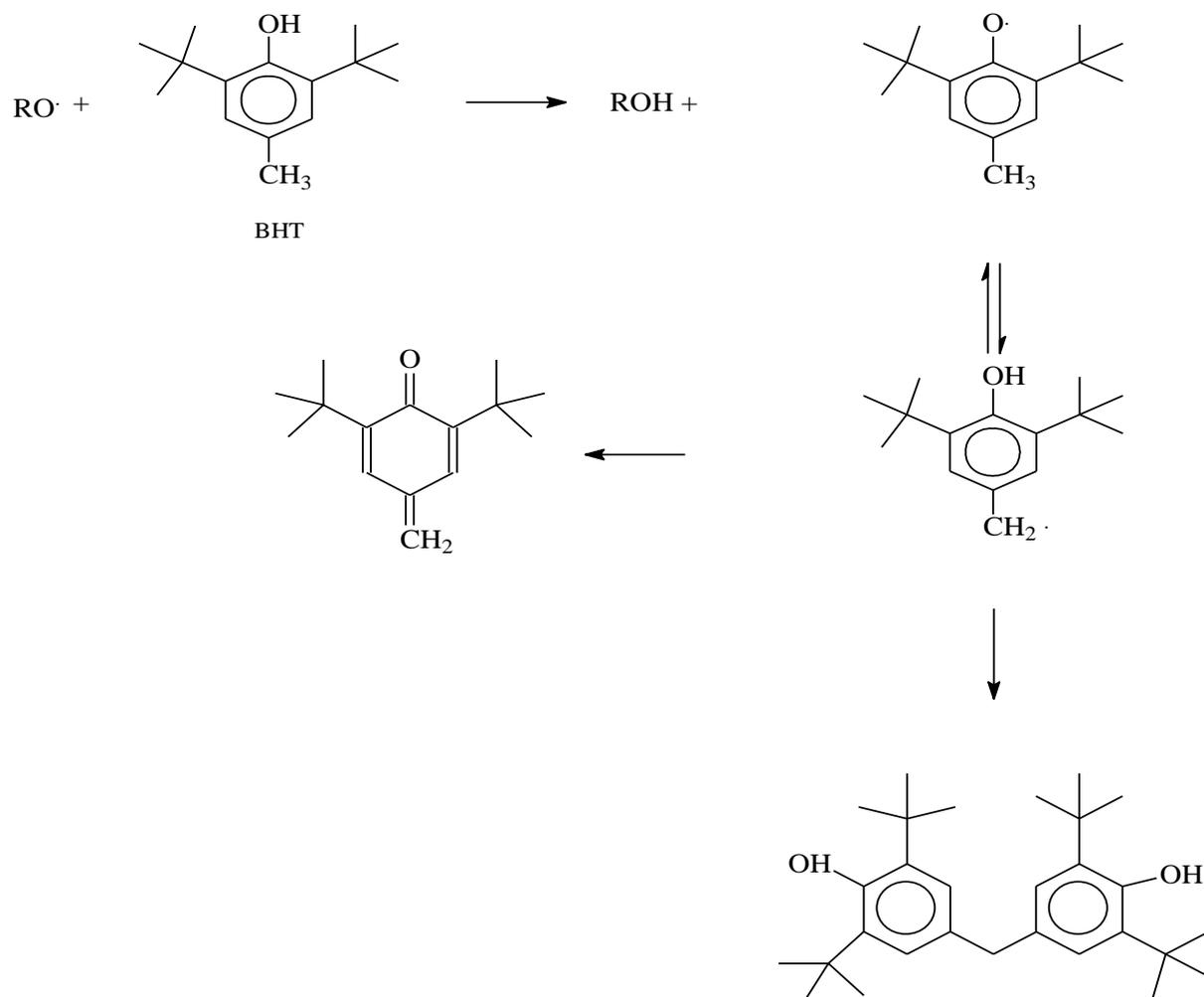
Tabela B2 – classificação ISO para óleos industriais

Grau ISO	Valor médio, mm ² /S a 40°C	Limites	
		Mínimo	Máximo
2	2,2	1,98	2,42
3	3,2	2,88	3,52
4	4,6	4,14	5,06
6	6,8	6,12	7,48
10	10	9	11
15	15	13,5	16,5
22	22	19,8	24,2
32	32	28,8	35,2
46	46	41,4	50,6
68	68	61,2	74,8
100	100	90	110
150	150	135	165
220	220	198	242
320	320	288	352
460	460	414	506
680	680	612	748
1000	1000	900	1100

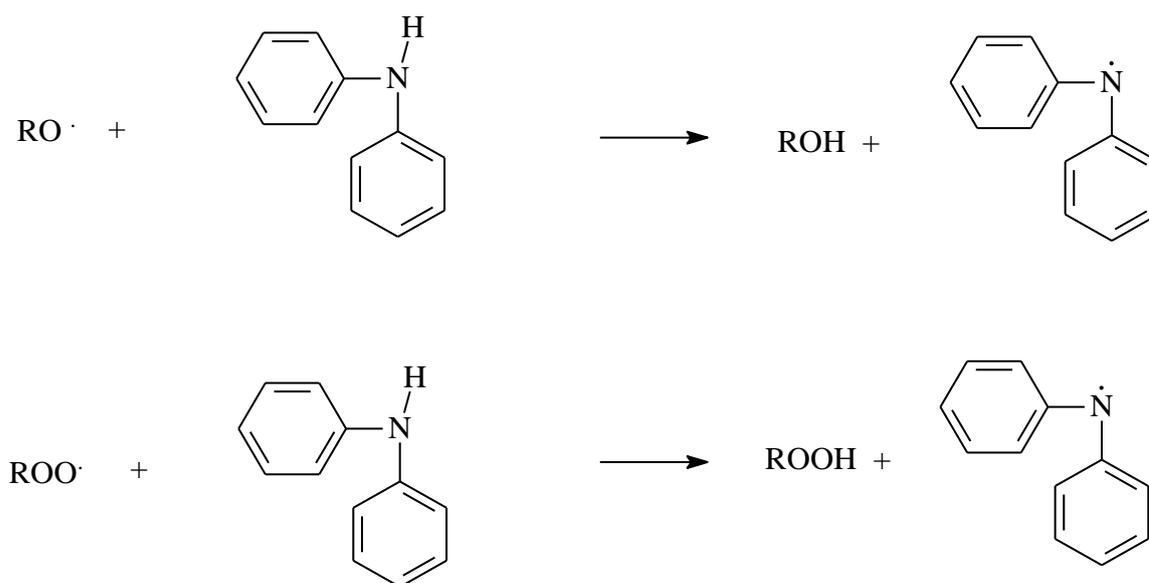
Tabela B3 – classificação SAE J306 para óleos de transmissão

GRAU SAE Viscosidade	Temperatura máxima para viscosidade de 150.000 mPa.S, °C	Viscosidade à 100°C, mm ² /S
70w	-55	4,1
75w	-40	4,1
80w	-26	7
85w	-12	11
80	-	7 a 11
85	-	11 a 13,5
90	-	13,5 a 18,5
110	-	18,5 a 24
140	-	24 a 32,5
190	-	32,5 a 41
250	-	> 41

Apêndice C: Esquemas



Esquema C1- Inibição de oxidação pelo BHT.



Esquema C2 - Proposta de reação para antioxidantes amínicos

Apêndice D: Artigo aceito em revista internacional

Assunto:JTAC: Your manuscript entitled Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base

Data:2017-11-30 19:03

De:Imre Miklós Szilágyi <em@editorialmanager.com>

Para:José Roberto dos Santos Politi <politi@unb.br>

Responder para:Imre Miklós Szilágyi <imre.szilagyi@mail.bme.hu>

Ref.: Ms. No. JTAC-D-17-00669R1

Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Dear Dr. Politi,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Thank you for submitting your work to this journal.

Since the international reputation of our Journal is crucial for both the Authors and producers, it would be advantageous if you were so kind and cited your work in another international journal in your future publications.

With kind regards,

Imre Miklós Szilágyi
Editor-in-Chief
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Reviewer #1: The authors have revised the paper according to the review comments well. It is recommended to publish at Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Reviewer #2: The manuscript can be accept.

Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base

Paulo Roberto Rodrigues de Matos^{1,2*}, Carlos Kleber Zago de Andrade³, Jéssica Delavechia Oliveira Rodrigues⁴, Maria José de Araújo Sales⁴, Amanda de Sousa Almeida¹, Jose Roberto dos Santos Politi^{1*}

¹Laboratório de Química Computacional (LQC) – Instituto de Química - Universidade de Brasília – C.P 4478, Brasília, DF, 70910900, Brazil.

²Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Brasília, DF, 70830902, Brazil.

³Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética (LQMOS) – Instituto de Química - Universidade de Brasília – C.P 4478, Brasília, DF, 70910900, Brazil.

⁴Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) – Instituto de Química - Universidade de Brasília – C.P 4478, Brasília, DF, 70910900, Brazil.

* corresponding authors: Tel:+55(61)3107-3885, fax:+55(61)3107-3900. e-mail: politi@unb.br, pmatos@unb.br

Keywords

Biolubricants, Base oil, Vegetable Oil, Thermal Analysis, Macauba oil.

Abstract

Nowadays, the search for enforcement actions that are aligned with the concept of sustainable development is noted in various areas of knowledge. In lubricants, there is an increase in the number of researchers applying vegetable oils in many areas of lubrication. Nevertheless, the exploitation of the potential of several Brazilian oils has not been explored. The macauba tree is abundant in many regions of Brazil and has good oil productivity per hectare when compared to soybean, for example. This study evaluates the ability of macauba seed oils, extracted from pulp and almond, and some chemically modified products derived from them, as lubricants. The chemical modifications were carried out mainly in order to improve the thermostability of the extracted oils. Physicochemical tests required to commercial lubricant

oils were applied to the extracted oils and their derivatives, such as kinematic viscosity, viscosity index and total acidity number. The results were compared to the mineral and synthetic bases conventionally used. From this comparison, it was possible to identify the positive and negative physical and chemical characteristics of these products in relation to basic oils derived from petroleum.

Introduction

There is now a huge worldwide effort to reduce the dependence on petroleum products, due to the reduction of oil reserves and the negative impacts on the environment of its derivatives. Brazil has been contributing to this worldwide effort by using biofuels, such as biodiesel and ethanol. However, this has not been the case for the market of lubricating oils, where the use of basic oils derived from petroleum is still prevailing. [1–3]

The scenario above can be modified using vegetable oils as basic lubricating oils and lubricating additives. Biolubricants can be defined as lubricants having in their composition vegetable oils *in natura* or modified, and with high biodegradability and low ecotoxicity. The percentage of oleaginous can be integral or partial, varying according to the type of application of the product. [4–6]

There is a trend of increasing demand for biolubricants due to environmental demands and population awareness of their benefits. Several studies already indicate the gains of the use of vegetal bases in comparison to minerals considering the smallest impact on the environment. Vegetable bases generally have superior lubricity, biodegradability, and volatility when compared to mineral oils. However, vegetable oils have less oxidative stability and they degrade when used as lubricants, generating insoluble compounds, which increases the viscosity and acidity of the product. [7–9]

Macauba (*Acrocomia aculeata*) is a palm tree of the genus *Acrocomia* and it is characterized by a wide geographic distribution, extending from Mexico to Argentina, with greater abundance in Costa Rica, Paraguay and Brazil. The productivity of macauba is 15 tons per hectare, reaching the value of 4 tons per hectare of oil, while the same amount of soybean is around 1 ton per hectare of oil extracted. [10–12] Table 1 shows the composition of the oils of the almond and the pulp of macauba tree. The values were provided by the oils suppliers and they were obtained by gas chromatography analysis.

Table 1- Fatty acid composition of macauba oils

Composition(FattyAcids)	MacaubaAlmond/%	MacaubaPulp/%
CaprylicC8:0	5	-
CaproicC10:0	2	-
LauricC12:0	13	-
Myristic C14:0	10	-
PalmiticC16:0	12	17
PalmitoleicC16:1	2	3
StearicC18:0	6	2
OleicC18:1	42	57
LinoleicC18:2	3	17
LinolenicC18:3	-	2
Other	5	2

The need of a detailed study on the viability of the application of vegetable oils as lubricating bases and the abundance and productivity of macauba tree have encouraged this research. Therefore, this work aims to study the physicochemical properties of oils extracted from the pulp and almond of macauba seeds and to obtain diols and diesters of these oils to improve the thermostability without disturbing other physicochemical properties, which are essential in a lubricant evaluation.

Experimental

2.1 Materials

In this work, we used macauba pulp oils from the Central do Cerrado company and the macauba almond oil from Mundo dos Óleos company. The mineral oils medium neutral paraffinic (PNM) and hydrogenated naphthenic (NH) were donated by Petróleo Brasileiro S.A., the synthetic oil Etro was donated by Petronas Lubrificantes Brasil S.A and the additive LZ 7652^a was donated by the company Lubrizol do Brasil Aditivos S.A.

The reagents for chemical reactions and physicochemical tests were: formic acid (85%, Dynamic), hydrogen peroxide (30%, Vetec), acetic anhydride (97%, Vetec), methylamine (Vetec), sodium acetate (Vetec), ethyl acetate (99%), triethylamine (97%, Sigma-Aldrich), dimethylaminopyridine (5%, Sigma-Aldrich), dichloromethane (Vetec), sodium sulfate (Vetec), sodium bicarbonate (Vetec), hydrochloric acid (Dynamics), sodium hydroxide (Vetec), phenolphthalein (Merck) and potassium biphthalate (Vetec). In addition to the reagents, a rotary evaporator Laborata 4000 and an analytical balance Precisa XT 220 were employed.

2.2 Calculations of the molar mass and the unsaturation index of the macauba oils

The reaction stoichiometry, the molar mass and the number of moles of unsaturation in the triglyceride of the macauba almond oil and pulp were calculated by means of their ^1H NMR spectra, according to Miyake *et al.* (1997), using the integration of the peaks related to the integrations of the carbons that compose the oleaginous ones. [13]

2.3 Diol synthesis

The methodology of Okiemen *et al.* (2005) was used to obtain the diol in which an equimolar amount of formic acid and double bonds of the oils were mixed under stirring at room temperature, followed by addition of an excess peroxide (4 equivalents). Then, the temperature of the medium reaction was raised to 80 °C and the reaction mixture was kept under stirring for 14 h. The isolation step was carried out by extracting the organic material from the aqueous phase using ethyl acetate. The collected organic phases were washed with water (3x) and dried over sodium sulfate, followed by solvent evaporation using a rotary evaporator. [14]

2.4 Diester synthesis

The diester was obtained by reacting the diol with an equimolar amount of acetic anhydride in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.1 equivalents) and triethylamine (1 equivalent) at room temperature and stirring for 30 minutes, using dichloromethane as solvent. The collected organic phases were washed with water (3x) and dried over sodium sulfate, followed by solvent evaporation using a rotary evaporator

2.5 Characterization of the modified vegetable oils

Vegetable oils derivatives were characterized by infrared, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic techniques. [15,16]

2.5.1 Fourier transform infrared spectroscopy

The infrared spectra (from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1}) of the samples were obtained on a Perkin Elmer-Spectrum One spectrophotometer - coupled to the Universal ATR Sampling Accessory. The samples were in liquid form and were measured in ATR with a resolution of 4 cm^{-1} and 16 scans.

2.5.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

The ^1H (600 MHz) and ^{13}C (150 MHz) NMR spectra were obtained using a Bruker Ascend 600 - Console III HD spectrometer, referenced to TMS (SiMe_4 , $\delta = 0.0$ ppm) and deuterated chloroform (CDCl_3 , $\delta = 77.0$ ppm), respectively. The ^1H spectra were obtained with pulses of 1.0 s and 16 scans while the ^{13}C spectra were run with 1024 scans. The data obtained were treated with Master C program.

2.6 Thermostability and other physicochemical analysis

2.6.1 Thermostability

The thermostability of the vegetable oils was investigated using thermogravimetry (TG)/derivative thermogravimetry (DTG) curves obtained in a thermogravimetric analyzer, model DTG - 60H/Shimadzu. For this, masses between 5.0 mg and 10.0 mg of each sample were weighed and then heated in a platinum crucible, from room temperature to 600 °C, at 10 °C.min⁻¹, under an oxidizing atmosphere with synthetic air (30 mL.min⁻¹) and under an inert atmosphere with nitrogen (30 mL.min⁻¹). TG curves were used to determine the percentage of mass loss. The decomposition temperature (Td) of the oil corresponds to the temperature of the maximum decomposition per degradation step and it is directly related to thermostability. Graphically, Td is the temperature associated to the minimum points in DTG.

2.6.2 Kinematic Viscosity

The procedures indicated by ASTM D445 were used for this test. The time, in seconds, is determined by a fixed volume of liquid to flow by gravity through the capillary of a calibrated viscometer, at a controlled temperature. The kinematic viscosity is the product of the flow time measured by the viscometer constant. The equipment used for this test was the automatic viscometer CAV 2200 - CANON. The measurements were carried out at temperatures of 40 °C and 100 °C for all vegetable, mineral and synthetic oils. [17]

2.6.3 Viscosity Index (IV)

From the results of the kinematic viscosity at 40 °C and 100 °C and the equations described in standard ASTM 2270, the values of the viscosity index of the oils studied were calculated.[18]

2.6.4 Total Acidity Number (TAN)

The procedures indicated by ASTM D974 were used for this test; the total acid number can be understood as the amount of potassium hydroxide, in milligram, required to neutralize one gram of sample, by titration. [19]

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the obtained products

3.1.1 FTIR

The FTIR spectra of the oils of the almond and pulp are very similar (Figure 1), with some small differences: the stretch of the double bond around 3000 cm⁻¹ for the oil of the macauba pulp is almost absent for almond oil; at about 850 cm⁻¹, a small band relative to off-plane deformation of the sp² carbons is observed for the pulp oil.

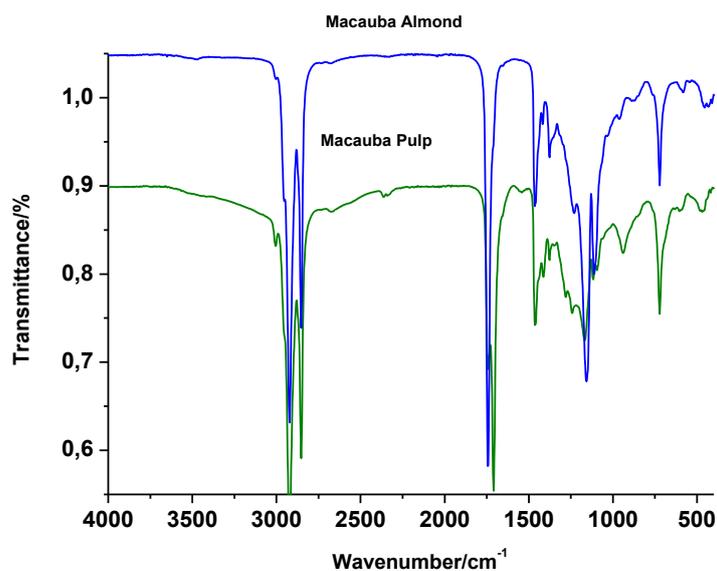


Figure 1 – FTIR spectra of the macauba oils (almond and pulp)

After diol formation, the appearance of an intense band around 3300 cm⁻¹ relative to the OH stretch demonstrates the existence of the hydroxyl group. There is also an increase in the intensity of asymmetric deformation C-O, around 1150 cm⁻¹, compared to the spectra of vegetable oils. In addition, it is observed the decrease of the band around 3000 cm⁻¹, relative to the stretch of the double bond. (Figure 2).

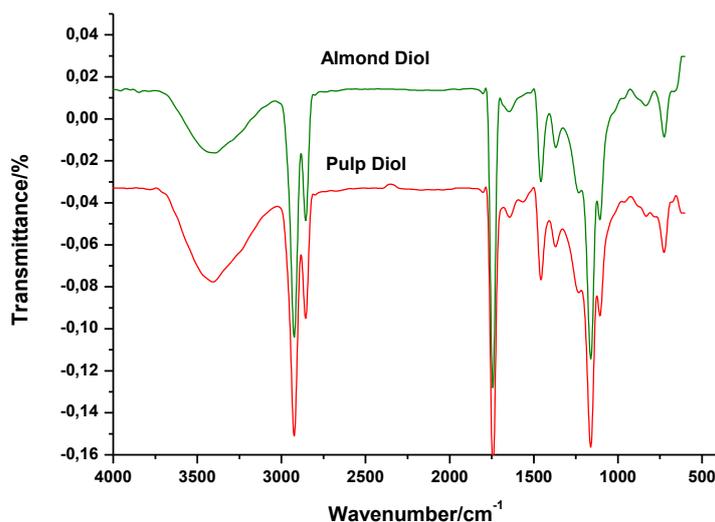


Figure 2 – FTIR spectra of the diols of the macauba oils.

Compared to the spectra of the diols, one can see, in the spectra of the diesters, the disappearance of the OH stretch band around 3300 cm^{-1} and an increase in band intensity concerning carbonyl stretching, near 1750 cm^{-1} . (Figure 3).

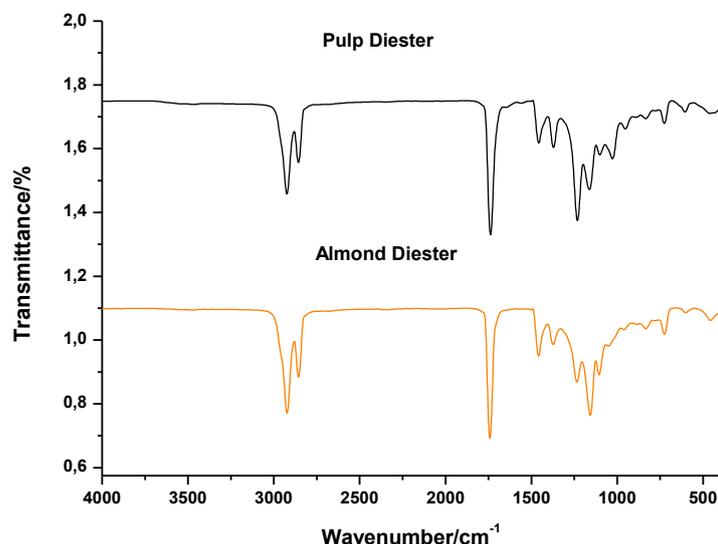


Figure 3 – FTIR spectra of the diester of the macauba oils.

To support the observations made with the FTIR, NMR analyzes were performed.

3.1.2 ^1H and ^{13}C NMR

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the macauba oils and their derivatives (diols and diesters) are shown in the supplemental material. The main difference between ^1H and ^{13}C NMR spectra of the pulp and the almond oils is the presence of the bis-allylic hydrogens in the first (at 2.8 ppm) and in the second (at 135 ppm) due to the presence of linoleic and linolenic esters in the pulp oil.

For the diols formed, the following was observed in the ^1H NMR spectra: the appearance of a new peak near 3.0 ppm relative to the O-H bond; the decrease in intensity of the peaks relative to the olefinic hydrogens and the increase in the intensity of the hydrogen peaks of aliphatic carbons (CH_3 and CH_2). In the ^{13}C NMR spectra, the appearance of a peak around 70 ppm relative to carbinolic carbon and vanishing of peaks close to 135 ppm related to the sp^2 carbons confirmed the formation of the diol.

For the diesters formed, worthy of note is the decrease of the signals of the olefinic hydrogens that are located around 5.2 ppm. This is followed by an increase in the signal of the methylene hydrogens of glycerol and an appearance of a signal at about 2.0 ppm, related to the methyl singlet. In the ^{13}C NMR spectra, the appearance of new peaks relative to the

carbonyl ester groups, between 172 ppm and 173 ppm and the disappearance of the peaks relative to the sp^2 carbons close to 135 ppm were observed.

3.2 Thermal Analysis

3.2.1 Oxidative Atmosphere

Much of the applications of lubricating oils occur at elevated temperatures and oxidizing atmosphere, such as lubrication of automotive engines, cutting machines, bearings, etc. The thermal analysis gives us important information about the behavior of oils at high temperatures and how and when their degradation occurs under oxidizing atmosphere [20].

According to Eychenne *et al.* [21], the thermal decomposition of a vegetable oil can occur in two or three stages and it is related to the degree of unsaturation of oilseeds. In the first step, the alkyl radicals react with oxygen forming peroxides and hydroperoxides. These reactions occur at the site of the π bonds of the molecules. The second stage will have the greatest mass loss because the degradation of the carbonic chains will occur. The third stage occurs at temperatures above 720 K and it is linked to the polycondensation and carbonization of the formed compounds. Since the formation of peroxides and hydroperoxides occurs relatively at low temperatures, the thermostability in the oxidizing atmosphere is expected to occur at lower temperatures, according to the inert atmosphere (nitrogen).

Table 2 shows information about each degradation stage of the oils: T_d , initial (T_{onset}) and final (T_{end}) temperatures and mass losses (total and by stages).

Table 2 –TG/DTG measurements in oxidizing atmosphere

Product	T _{d1} /K	T _{d2} /K	T _{d3} /K	T _{d4} /K	Total mass loss/%
	[T _{onset} -T _{end}]	[mass loss by stage]			
Almond	607	681	801		98
	[590-635]	[678-737]	[790-815]		[78-17-3]
Almond Diol	619	683	835		99
	[599-627]	[671-697]	[829-872]		[70-23-6]
Almond Diester	621	679			97
	[605-631]	[671-721]			[71-26]
Pulp	510	694	625	796	99
	[498-556]	[670-694]	[618-644]	[717-796]	[40-25-24-10]
Pulp Diol	630	759	799		98
	[629-683]	[752-797]	[790-811]		[78-13-7]
Pulp Diester	619	696			96
	[615-735]	[694-729]			[79-17]
PNM	623				92
	[530-668]				[92]
Etro	597				100
	[508-661]	-	-		[90]
NH	570				90
	[435--625]	-	-		[90]

The results evidenced the high thermostability of the oil of the almond, based on T_d results, which can be explained by the high content of saturated fatty acids in its composition. One can see an increase in the thermostability of the diol and diester in relation to the oil of the almond. For all these, it is possible to observe a higher thermostability in relation to the Etro and NH oils and similar to that of the PNM oil. Considering the T_{onset}, they are even more stable than PNM.

In relation to pulp oil, the lower oxidative stability of the macauba pulp can be observed in comparison to the other oils. This fact can be related to the degree of unsaturation contained in this oil. It is worth noting that their diol and diester presented values similar to the best commercially analyzed basic oil (PNM). These two oils derived from the pulp showed an increase in T_d higher than 100 °C, compared to the vegetable oil *in natura*. The values obtained for the diols and diesters were close, this fact may be related to ester hydrolysis under oxidative conditions, which leads to the reduction of the ester to diol formation with the formation of acetic acid and water, consequently, a thermal behavior similar to the diol.

According to Politi *et al.* [9], the thermal degradation of mineral and synthetic oils occurs in one step, in a small temperature range and with well-defined DTG peaks. This is due to the homogeneity of the oils composition. For the oils conventionally used as

lubricating bases the best results were obtained for the paraffinic oil, followed by the Etro and naphthenic oils.

It can be noticed by the TG analysis (Figure 4) that the vegetable oil of the macauba almond and its derivatives (diol and diester) have similar thermostability compared to the PNM oil and it is superior to the Etro and NH oils.

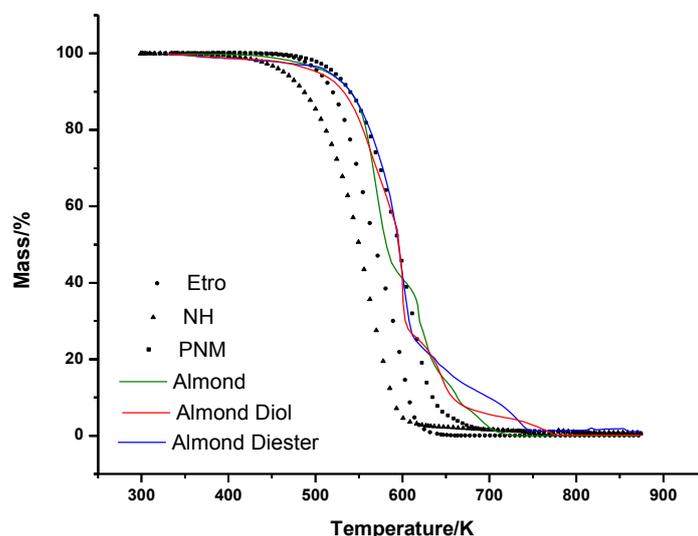


Figure 4 – TG curves of commercial lubricants, almond oil and derivatives.

DTG curves obtained for the almond oils in this study are shown in Figure 5. It can be observed that the degradation of the almond and diol occurs in three stages, in a similar way. These stages can be attributed to the formation of oxygenated compounds, the degradation of the carbon chains and, later, the carbonization and polycondensation of the formed compounds. It is worth mentioning that alcohols in oxidative environments can lead to compounds with higher oxidation states, such as aldehydes, ketones and carboxylic acids. For the diester, only two stages were noted, which are related to the degradation of the carbon chains and the carbonization of the formed compounds.

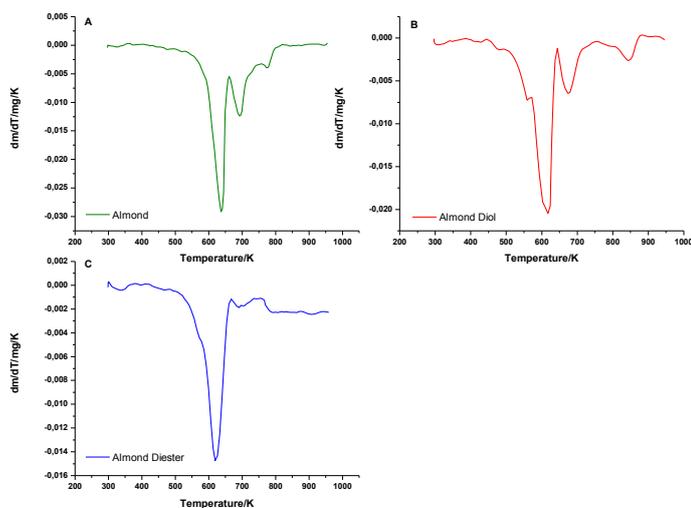


Figure 5 – DTG curves of macauba almond oil and its derivatives. (a) macauba almond oil; (b) diol from macauba almond oil; (c) diester from macauba almond oil.

According to Figure 6, a lower thermostability of the macauba pulp oil in relation to the mineral and synthetic oils and also in relation to the macauba almond oil can be noticed. This lower stability may be attributed to the higher degree of unsaturation in the macauba pulp oil (3.5 per molecule of triglyceride) compared to the macauba almond oil (0.7 per molecule of triglyceride). It should be pointed out, notwithstanding, that the diol and diester obtained from the pulp have a greater increase in their thermostability, presenting better results than the conventionally used basic oils.

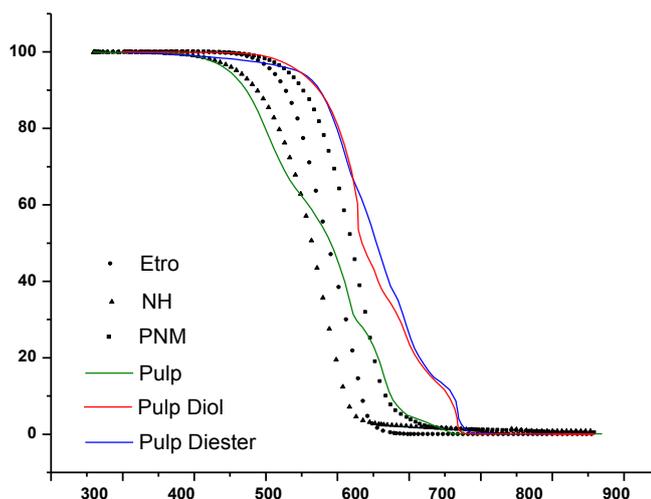


Figure 6 - TG curves of the derivatives of the macauba pulp oil.

Figure 7 shows the DTG curves of macauba pulp oil and its derivatives where four stages of degradation are observed. The first is related to the formation of peroxides and hydroperoxides. The second and third correspond to degradation of the chains of the oxygenated compounds and of the carbon chains, respectively. The fourth refers to polycondensation and carbonization of the compounds formed. For the diol formed we observed only three stages. Their degradations are similar to those of the macauba pulp oil except for the stage related to the formation of peroxides and hydroperoxides. For the diester we observed two stages, related to carbon chain degradation and the polycondensation and carbonization of the compounds formed.

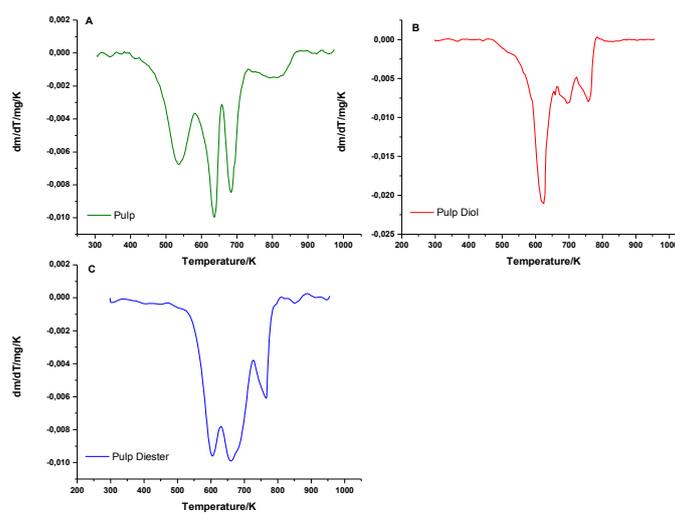


Figure 7 – DTG curves of macauba pulp oil and its derivatives: (a) macauba pulp oil (b); diol from macauba pulp oil; (c) diester from macauba pulp oil.

3.2.2 Inert Atmosphere

Some applications of lubricating oils occur in practically inert atmosphere, such as step-type transmission boxes and refrigeration compressors, among others. In order to verify the behavior of the vegetable oils and their derivatives under these conditions, thermal analysis tests were carried out under inert atmosphere – N_2 . [20]

According to Eychenne *et al.* [21], in an atmosphere with the absence of oxygen, the number of double bonds do not affect preponderantly, but rather the length of the carbon chains.

Table 3 shows T_d , T_{onset} and T_{end} by stages of degradation of the oils and mass losses.

Table 3 – TG/DTG measurements in inert atmosphere.

Products	T_{d1}/K [T _{onset} -T _{end}]	T_{d2}/K [T _{onset} -T _{end}]	T_{d3}/K [T _{onset} -T _{end}]	Total mass loss/% [mass loss by stage]
Almond	617 [535-652]	755 [720-803]		98 [73-15]
Almond Diol	621 [611-655]	711 [660-721]		97 [88-9]
Almond Diester	651 [617-686]			96 [96]
Pulp	536 [500-561]	672 [646-680]	720 [683-730]	97 [33- 49-15]
Pulp Diol	635 [485-655]	694 [680-715]	780 [717-787]	96 [61-26-9]
Pulp Diester	685 [637-692]	742 [721-762]		99 [81-18]

In relation to the almond and its derivatives, an highest increase of the thermostability for the diester in comparison to the diol is noticed. This fact may be related to the increase of the carbon chain of the diester. For the pulp and its derivatives, a great increase of the thermostability was observed and, as the same as for the almond, it was higher for the diester than the diol.

The thermal behavior of the macauba almond oil was similar to the diol thermal behaviour obtained in an inert atmosphere according to Figure 8. The diester had a major increase in thermostability, which may be related to the longer chain length of this modified vegetable oil.

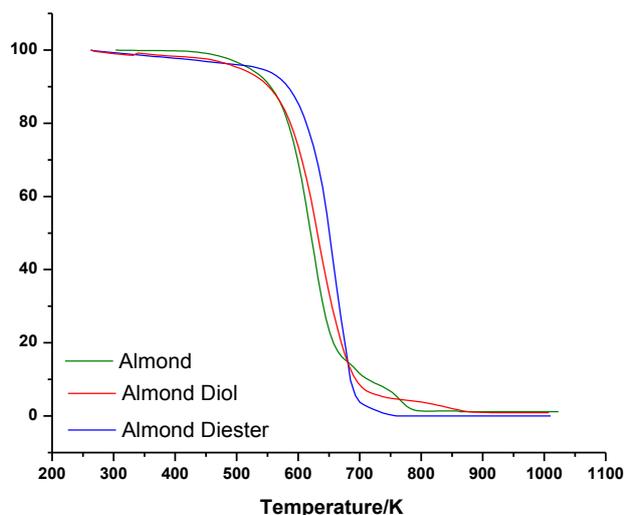


Figure 8 – TG curves of macauba almond oil derivatives.

As shown in Figure 9, the thermal degradations of the almond oil and of the diol occur in two stages, related to the degradation of the carbon chains and polycondensation and carbonization of the chains, whereas for the diester, only one step was observed.

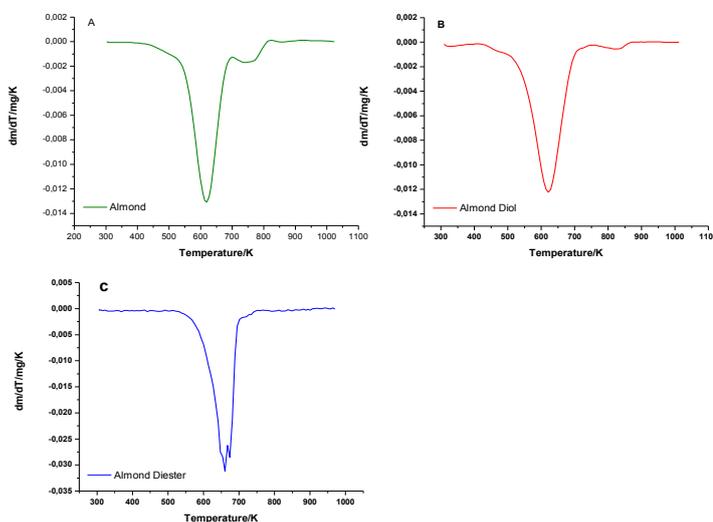


Figure 9 – DTG curves of the macauba almond oil and its derivatives: (a) macauba almond oil; (b) diol from macauba almond oil; (c) diester from macauba almond oil.

The macauba pulp oil (Figure 10) presented the lowest thermostability in an inert atmosphere, which shows that even occurring in a single step the degradation of the π bonds occurs at lower temperatures than those of the σ bonds, decreasing the thermostability of the oil. The diol had a very small increment in its T_d and the pulp diester showed the greater

thermostability under inert atmosphere, which can be explained by the increase of the carbon chain in the formation of this compound. Unlike in oxidizing atmosphere in which several reactions occur, the thermostability in inert atmosphere is related to the breakdown of the bonds of the carbonic chains.

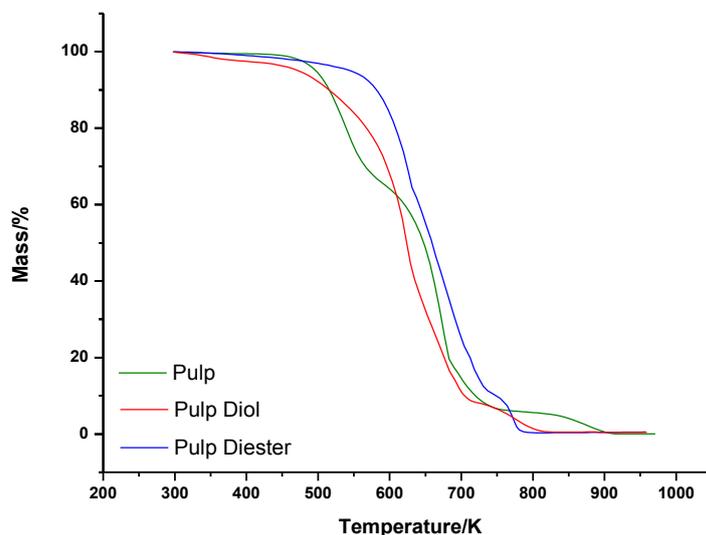


Figure 10 – TG curves of the macauba pulp oil and its derivatives.

The degradation of the macauba pulp oil and its derivatives under inert atmosphere occur in three steps (Figure 11). For the pulp, in three separate and distinct stages, which may indicate degradation of π bonds, σ bonds and carbonization, respectively. For its derivatives (diol and diester), two very close peaks and a third at a much higher temperature was seen, which indicates the degradation of the bonds and its carbonization, respectively.

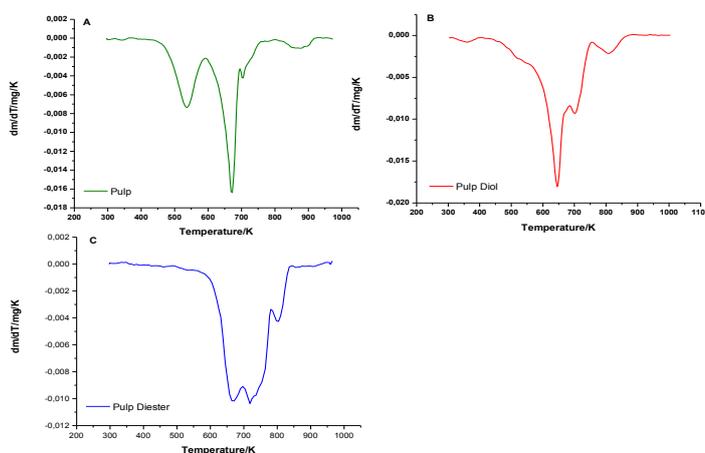


Figure 11 – DTG curves of the macauba pulp oil derivatives: (a) macauba pulp oil; (b) diol from macauba pulp oil; (c) diester from macauba pulp oil.

3.3 Other physicochemical results

As shown in Table 4, the diols and the diesters have higher kinematic viscosities than their precursors – pulp and almond oils, especially the diol. These observations can be justified due to the higher polarity of the derivatives and, possibly, because of the formation of hydrogen bonds in the diol, which should increase the intermolecular interaction between the carbon chains.

Table 4 – Kinematic viscosities of macauba oils and their derivatives.

Product	Viscosity₄₀ /mm².s⁻¹	Viscosity₁₀₀ /mm².s⁻¹
Pulp	40.48	7.97
Pulp Diester	54.05	12.30
Pulp Diol	223.20	36.40
Almond	28.33	6.45
Almond Diester	32.36	8.94
Almond Diol	150.60	32.45

According to Table 5, the viscosity indexes of the vegetable oils are higher than those of the synthetic bases and paraffinic or naphthenic minerals. This is an essential property for a good lubricating oil since the temperature variation in several areas of the lubrication is high (for instance, a car engine heats from room temperature to 200 °C in a few minutes). It is possible to explain this high viscosity index of vegetable oils due to their linear carbon chains, which facilitates the van der Waals interactions. In addition, it is worth mentioning that the viscosity index has become even higher for the diols and diesters, which increases the potential of using these products as lubricating bases.

Table 5 – Viscosity indexes of mineral and vegetable oils.

Product	VI
Pulp	174
Pulp Diol	214
Pulp Diester	233
Almond	201
Almond Diol	259
Almond Diester	277
PNM	97
Etro	131
NH	3

In relation to the total acidity number, a significant decrease was observed for all four products obtained, in relation to macauba oils (Table 6). It should be noted that a high acidity can lead the lubricating oil to promote rust in metal parts.

Table 6 – Total acidity number of *in natura* and modified vegetable oils.

Product	TAN/mg.g ⁻¹
Pulp	7.38
Pulp Diol	0.73
Pulp Diester	0.77
Almond	1.42
Almond Diol	0.49
Almond Diester	0.48

Conclusions

We have been able to demonstrate the applicability of macauba oils and their derivatives in three important aspects for lubrication: thermostability, viscosity index and total acidity number. The thermal analysis of macauba vegetable oils and their modified derivatives (diols and diesters) demonstrated how thermal decomposition takes place under inert or oxidizing atmosphere and how the degree of unsaturation and the increase in the polarity of the triglycerides increased their thermostabilities. The diols and diesters produced from macauba almond and pulp oils showed thermostability under oxidizing atmosphere close to the mineral bases commercially used. The most expressive results were observed for the diester produced from almond macauba, a diol of the pulp macauba that surpassed the results of base oils derived from petroleum. It is clear that for the oxidizing atmosphere, the number of π bonds is determinant for the stability of the compounds, due to the formation of peroxides and hydroperoxides at low temperature. It was also possible to note the similarity in

the behavior of the diesters and diols in the oxidizing atmosphere, which may be related to ester hydrolysis. Furthermore, it can also be noted that the introduction of oxygen groups (diols and diesters) increased the stability of the modified oils.

Under inert atmosphere, the gain in relation to the thermostability was higher for the diester. As the double bonds are not the predominant fact for stability under this atmosphere it is possible to infer that the gain was due to the increase of the carbon chain. It is worth mentioning that even with higher chain fatty acids, the macauba pulp oil showed lower thermostability values both under inert and oxidizing atmospheres, which leads to the instability of vegetable oils with a higher degree of unsaturation, regardless of the atmosphere.

This study also evidences the applicability of macauba vegetable oils, due to their high viscosity indexes, superior to those of mineral and synthetic bases. In relation to the diols and diesters, the viscosity indexes were even higher, probably due to the greater polarity of the compounds and consequently the greater interaction of the carbon chains. This makes possible the increase in the working temperature range. In addition, the decrease of the TAN value after the chemical reactions increases the applicability of these oils.

Acknowledgements

The authors are grateful to the financial support from: ANP, CNPq and IQ-UnB; and to the following companies for donating the oils used in this research: Petrobras. Lubrizol and Petronas.

References

1. Daila, M. *Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade*; Qualitymark, 1996.
2. Plano Nacional de Eficiência Energética - Premissas e Diretrizes Básicas **2016**, 156.
3. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/importacao-e-exportacao/importacao/lubrificantes-importacao>.
4. Energy, B. & C. Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira - Relatório 3 – Óleos lubrificantes **2014**, 33.
5. <https://ihsmarkit.com/products/global-lubricants-service.html>.
6. http://www.fuchsoil.de/fileadmin/fuchs_upload/pdf_addons/finanzpraes.english/ntation/Base%20oils%20and%20lubricants%20conference.pdf.
7. Nelson, P. lubes em Foco. 57 **2016**.
8. European Commission ;*Rep. TASKFORCE BIO-BASED Prod. Compos. Prep. Commun. "A Lead Mark. Initiat. Eur. {COM(2007) 860 Final. EN 2007*.

9. Honary, L.; Richter, E. *Bio-Based Lubricants and Greases*; John Willey and Sons Ltd, 2013.
10. Sharma, B. K.; Biresaw, G. *Environmental Friendly and Biobased Lubricants*; 1 edition.; CRC Press: London, 2017.
11. Erhan, Sevim, Z.; Brajendra, S.; LIU, Z.; Adhvaruy, A. ;*J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 8919.
12. Kulkarni, R. D.; Deshpande, P. S.; Mahajan, S. U.; Mahulikar, P. P. ;*Ind. Crop. Prod.* **2013**, *49*, 586.
13. Aravind, A.; Joy, M. L.; Nair, K. P. ;*Ind. Crop. Prod.* **2015**, *74*, 14.
14. Nagendramma, P.; Kaul, S. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 764.
15. OECD 301 - Guideline for Testing of Chemicals - Ready Biodegradability **1992**, 1–62.
16. Mobarak, H. M.; Niza Mohamad, E.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Al Mahmud, K. A. H.; Habibullah, M.; Ashraful, A. M. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *33*, 34.
17. Lazzeri, L.; Mazzoncini, M.; Rossi, A.; Balducci, E.; Bartolini, G.; Giovannelli, L.; Pedriali, R.; Petroselli, R.; Patalano, G.; Agnoletti, G.; Borgioli, A.; Croce, B.; D'Avino, L. ;*Ind. Crops Prod.* **2006**, *24*, 280.
18. Soares, R, M. Avaliação Técnica, Mercadológica e de Tendências da Utilização de Óleos Lubrificantes de Base Vegetal, UFRJ, 2013.
19. *Environmental Acceptable Lubricants*; United States Environmentally Protection Agency, 2011.
20. <http://www.vgbio.com.br/>.
21. <http://www.clarilub.com.br/filtragem-de-oleo-corte>.
22. Cavalcanti, C. *Desenvolvimento e natureza : estudos para uma sociedade sustentável*; Ministério da Educação, 1994; Vol. 53.
23. Perez, J. M.; Erhan, Sevim, Z. *Biobased Industrial Fluids and Lubricants*; AOCS Press: Pennsylvania, 2002.
24. Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvary, A. ;*J Agric Food Chem* **2008**, *56*, 8919.
25. Cermak, S. C.; Brandon, K. B.; Isbell, T. A. ;*Ind. Crops Prod.* **2006**, *23*, 54.
26. O'Brien, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*; 2004.
27. Canakci, M.; Sanli, H. ;*Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 431.
28. Nelson, D, L.; Cox, M, M. *Principios de Bioquímica de Lehninger*; 4^a.; Ed. Savier: São Paulo, 2006.
29. Lutz, A. In *Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*; 2008; p. 589–625.

30. Politi, J, R, S.; Matos, P, R, R.; Sales, M, J, A. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111*, 1437.
31. Quirino, R. L.; da Silva, T. F.; Payne, A.; Lopes, R. de V. V; Paterno, L. G.; Sales, M. J. A. ;*Coatings* **2015**, *5*, 527.
32. Almeida, F, H, L. Desenvolvimento, acúmulo de óleo e armazenamento de coco macaúba, Unimontes, 2014.
33. <http://www.oilworld.biz/app.php>.
34. Nobre, D. A. C.; Trogello, E.; Borghetti, R. A.; David, A. M. S. de S. ;*Colloq. Agrar.* **2014**, *10*, 92.
35. Dresel, W.; Mang, T. *Lubricants and Lubrication*; Second.; Wiley-VCH, 2007.
36. Hall, Jenifer, D. In *Lubrication Engineering*; 2000.
37. Stipanovic, A. J. ASTM International Standards Worldwide, 2003; p. 119–126.
38. ACEA European Oil Sequences with Exhaust Aftertreatment Devices **2016**, 1–15.
39. Haycock, R.; Caines, A.; Hillier, J. *Automotive lubricants reference book*; SAE INTERNATIONAL, 2004.
40. Group, K. Overview of the European Lubricant Demand **2014**, 23.
41. Belmiro, Pedro, N.; Carreteiro, R. *Lubrificantes e Lubrificação Industrial*; Interciência, 2006.
42. Budinski, K. G. *Guide to Friction, Wear, and Erosion Testing*; 2007.
43. Rudnick, L. *Lubricant Additives*; Second.; CRC PRESS, 2009.
44. Cochrac, G. J.; Rizvi, S. Q. A. ASTM International Standards Worldwide, 2009.
45. Lopes, R. V. V. Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça e maracujá - preparação e caracterização, Universidade de Brasília, 2009.
46. Lie Ken Jie, M. S. F.; Lam, C. K. ;*Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, S11.
47. Oyama, S. T. ;*Mech. Homog. Heterog. Epoxidation Catal.* **2008**, *3*.
48. Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. ;*Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 466.
49. Fringuelli, F.; Germani, R.; Pizzo, F.; Savelli, G. ;*Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1427.
50. Monteavaro, L, L.; Silva, E, O.; Costa, A, P, O.; Samios, D.; Gerbase, A, E.; Petzhold, C, L. ;*Am. Oiol Chem Soc* **2005**, *82*, 365.
51. McMurry, J. *Química Orgânica*; 9^a.; Ed. Norte-Americana.
52. Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O. ;*Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 330.

53. 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.
54. Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. ;*Tribol. Int.* **2009**, *42*, 353.
55. Isbell, T. a. ;*Grasas y Aceites* **2011**, *62*, 8.
56. Morgon, Nelson, H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Editora da Física: São Paulo, 2007.
57. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, 1999.
58. Leach, R, A. *MOLECULAR MODELING - principles and applications*; 2nd ed; Pearson Education: Edinburgh, 2001.
59. Sharma, B. K.; Perez, J. M.; Erhan, S. Z. ;*Energy and Fuels* **2007**, *21*, 2408.
60. Iswas, A. T. B.; Dhvaryu, A. T. A.; Ordon, S. H. H. G.; Rhan, S. E. Z. E.; Illett, J. U. L. W. ;*Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 9485.
61. Standard Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by the Noack Method 1 **2015**, 19.
62. Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels — Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) 1 **2016**, 1–7.
63. ASTM D445: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). *Annu. B. ASTM Stand.* **2010**, *i*, 1–10.
64. ASTM D2270: Standard Practice for Calculating Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C. *Annu. B. ASTM Stand.* **2004**, *97*, 1–7.
65. D02:07, S. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products **2017**.
66. D02:08, S. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester **2016**.
67. Schlici, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guid*; 2nd ed; Springer: New York, 2010.
68. Hinchliffe, A. *Molecular Modelling for Beginners*; 2nd ed; WILEY: Manchester, 2008.
69. Bastos, D. A estrutura do Mycobacterium Tuberculosis Catalase-Peroxidase e os Mecanismos de ação da Isoniazida: um estudo para novos ligantes, Universidade de Brasília, 2006.
70. Soares, Ricardo, O. Dinâmica Molecular de Proteínas : estabilidade e renaturação térmica, Universidade de São Paulo, 2009.
71. Zheng, X. Molecular dynamics simulation of boundary lubricated contacts,

- Wollongong Thesis Collections, 2014.
72. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z.; Perez, J. M. ;*Wear* **2004**, 257, 359.
 73. Custodio, R.; Morgon, N. H. The Density-Functional Theory. *Quim. Nova* **1995**, 18, 44–55.
 74. Roothaan, C, C, J. ;*Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 21.
 75. Frisch, M, J.; Trucks, G, W.; Schlegel, H, B.; Scuseria, G, E.; Robb, M, A.; Cheeseman, J, R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G, A.; Nakatsuji, H.; Caricato, X, L.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B, G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H, P.; Ortiz, J, V.; Izmaylov, A, F.; Sonnenberg, J, L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V, G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Llang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, A.; Peralta, J, E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyrd, J, J.; Brothers, E.; Kudin, N, K.; Staroverov, V, N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J, C.; Iyengar, S, S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J, M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J, W.; Martin, R, L.; Morokima, K.; Farkas, O.; Foresman, J, B.; Fox, D, J. Gaussian 09 Revision D 01 **2016**.
 76. Schmidt, M, W.; Baldridge, K, K.; Boatz, J, A.; Elbert, S, T.; Gordon, M, S.; Jensen, J, H.; Koseke, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K, A.; Su, S, J.; Windus, T, L. ;*J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
 77. Gunter, P. (ed) *Nonlinear Optical Effects and Materials*; Springer: Berlin, 2012.
 78. Matos, Paulo, Roberto, R. Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes, Universidade de Brasília, 2011.
 79. Einholm, E. J. *Introduction to Spectroscopy*; 1996; Vol. 121.
 80. Silverstein, R. M.; Bassler, C.; Terence, M. *spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons Ltd, 1991.
 81. Schlemmer, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes, Universidade de Brasília, 2011.
 82. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. ;*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 1091.
 83. Santos, A. G. D.; Caldeira, V. P. S.; Souza, L. D.; Oliveira, D. S.; Araujo, A. S.; Luz, G. E. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, 123, 2021.
 84. Eychenne, V.; Mouloungui, Z.; Gaset, A. ;*Thermochim. Acta* **1998**, 320, 201.
 85. Duarte, H, A. ;*Quim. Nova* **2001**, 24, 501.
 86. Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. ;*Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1691.
 87. Silva, M. C. D.; Da Silva, L. M.; Brandão, K. S.; Souza, A. G.; Cardoso, L. P.; Dos

- Santos, A. O. ;*J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 635.
88. Madankar, C. S.; Dalai, A. K.; Naik, S. N. ;*Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 139.
89. Navarro-Díaz, H. J.; Gonzalez, S. L.; Irigaray, B.; Vieitez, I.; Jachmanián, I.; Hense, H.; Oliveira, J. V. ;*J. Supercrit. Fluids* **2014**, *93*, 130.
90. Souza, G. K.; Scheufele, F. B.; Pasa, T. L. B.; Arroyo, P. A.; Pereira, N. C. ;*Fuel* **2016**, *165*, 360.
91. Nadkarni, R. A. K. *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*; 2011.
92. ASTM D974: Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. *Annu. B. ASTM Stand.* **2010**, *i*, 1–7.

Supplemental Material

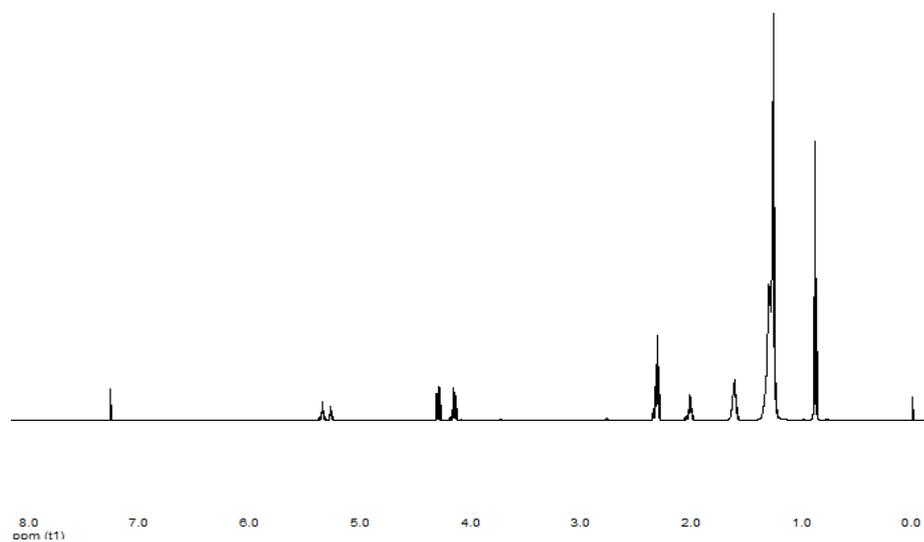


Figure 12 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the macauba almond

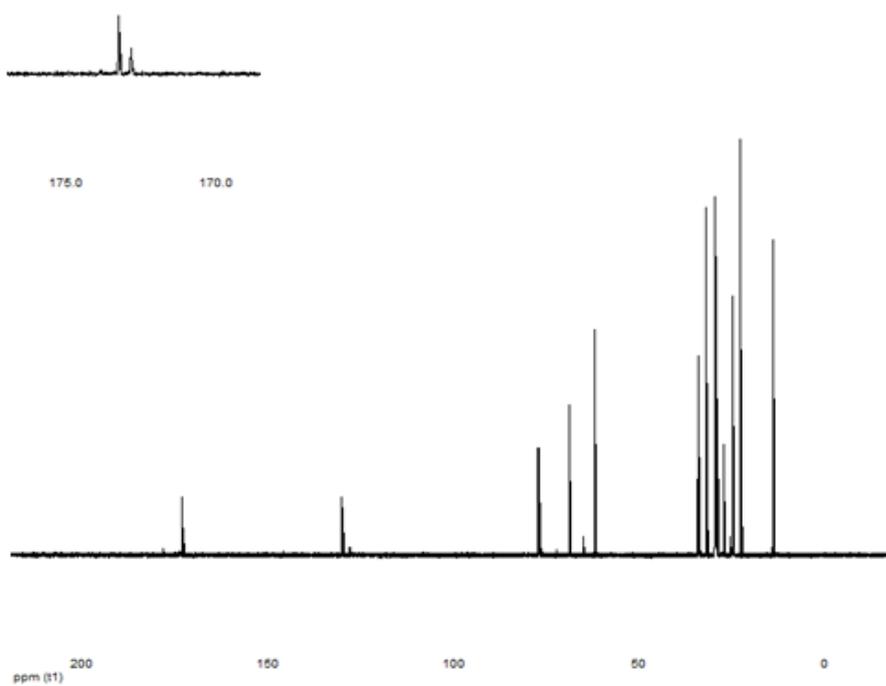


Figure 13 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the macauba almond

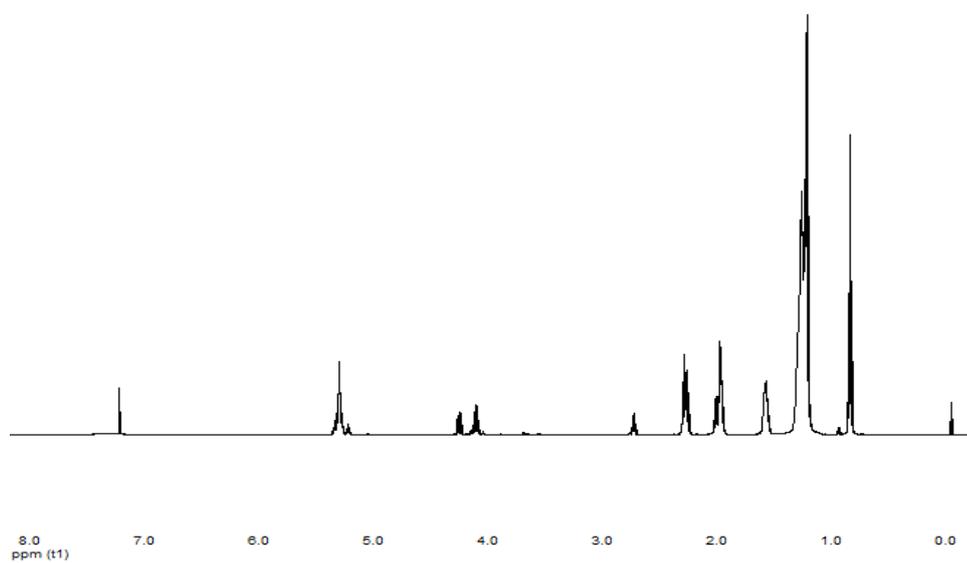


Figure 14 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the macauba pulp

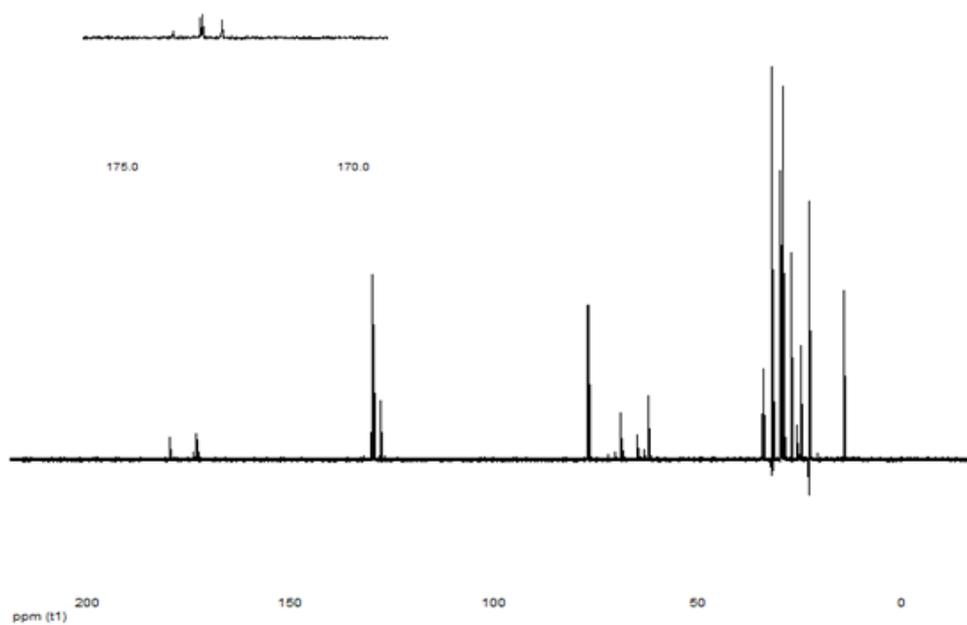


Figure 15 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the macauba pulp

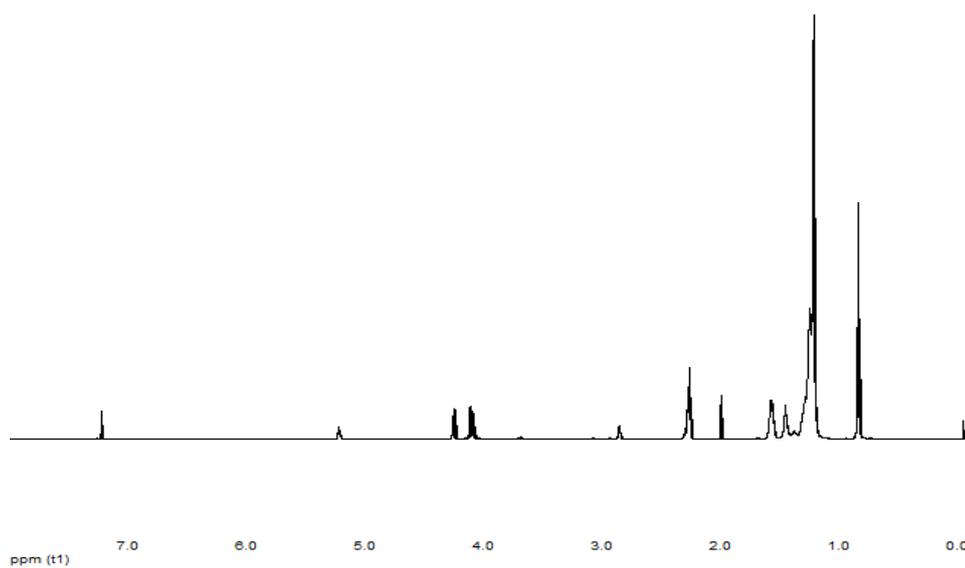


Figure 16 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the diol almond

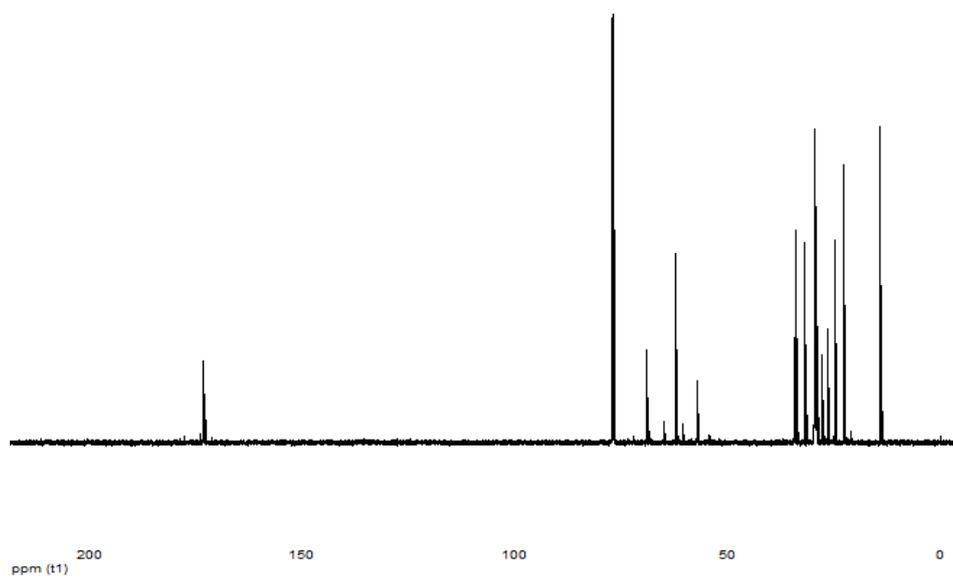


Figure 17 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the diol almond

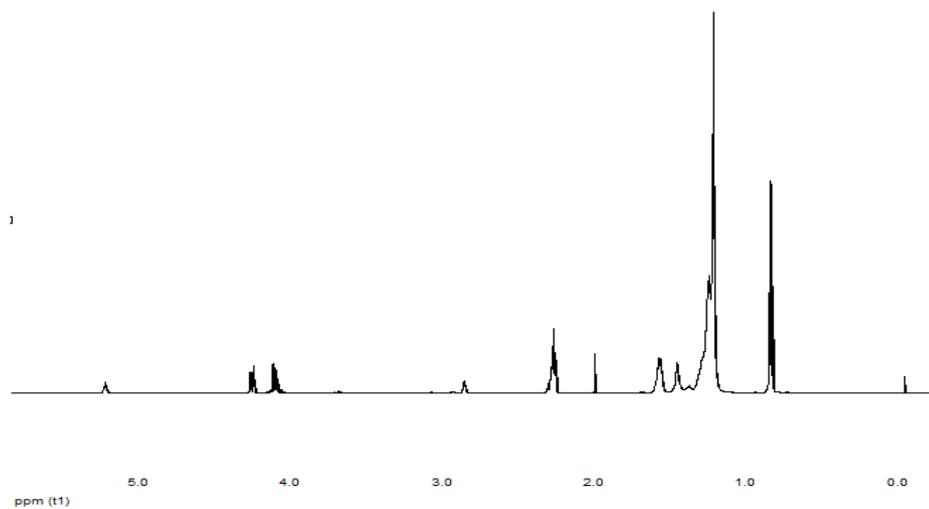


Figure 18 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the diol pulp

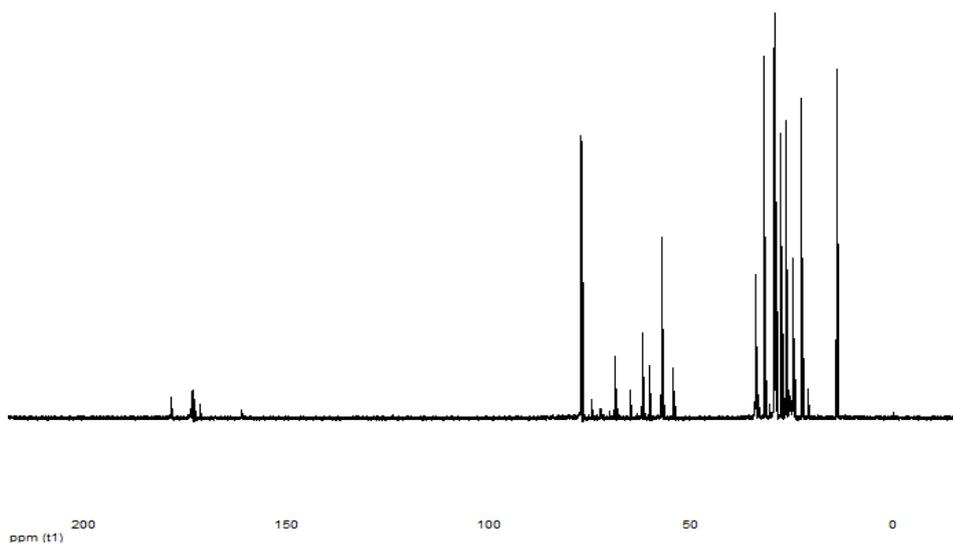


Figure 19 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the diol pulp

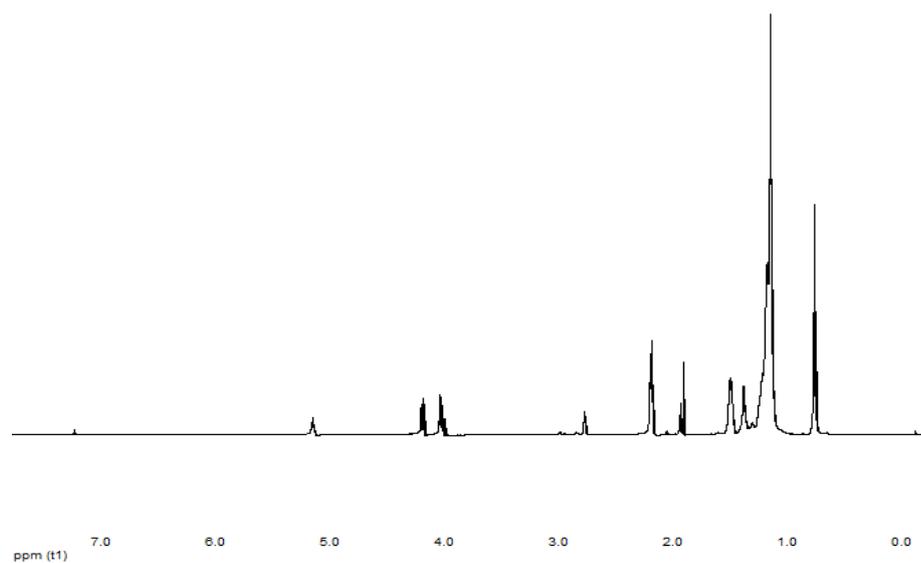


Figure 20 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the diester almond

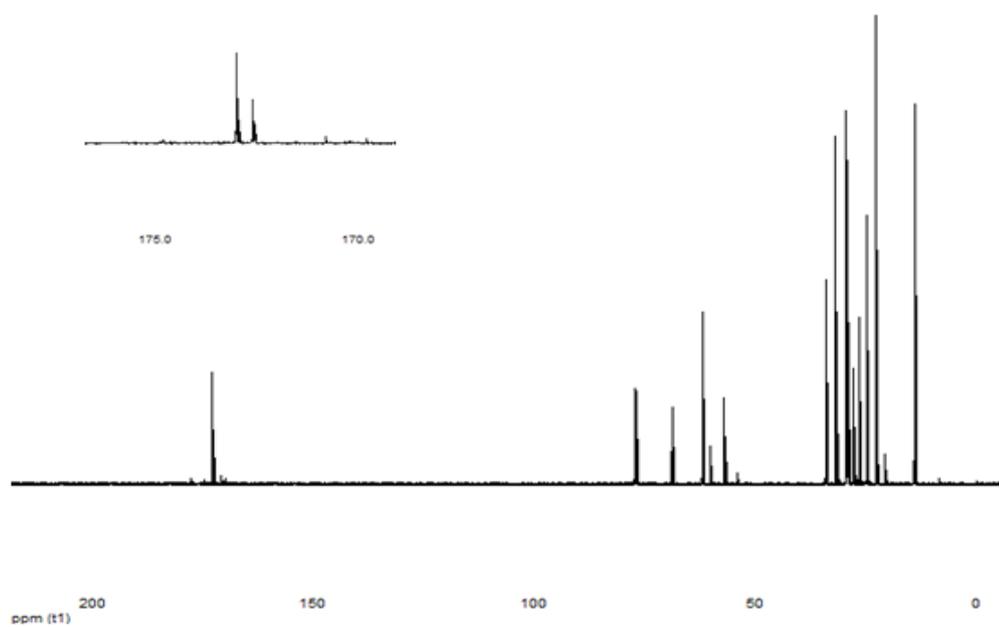


Figure 21 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the diester almond

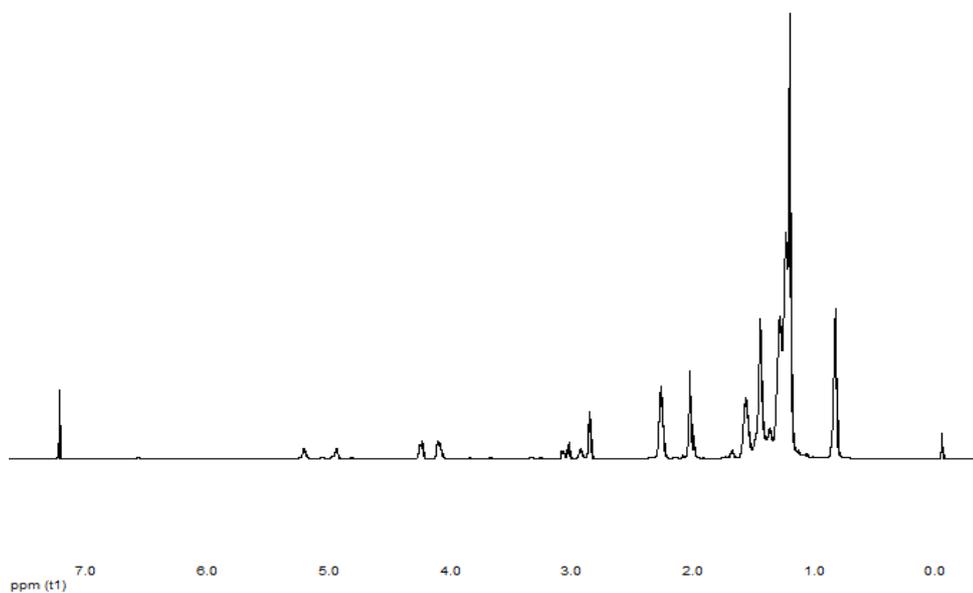


Figure 22 – ^1H NMR spectrum (600 MHz, CDCl_3) of the diester pulp

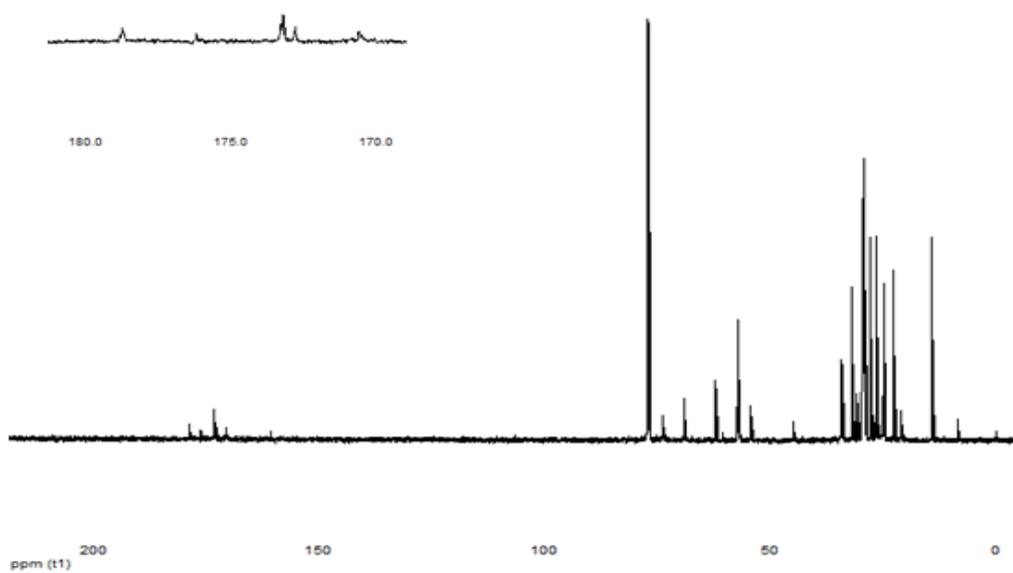


Figure 23 – ^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CDCl_3) of the diester pulp

