



**UnB**

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS DA POLPA E DA  
AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. *ex*  
Mart) PARA A OBTENÇÃO DE EPÓXIDOS**

**RODOLFO ANDRADE BREVES**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes**

**Brasília-DF**

**2018**

**RODOLFO ANDRANDE BREVES**

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS DA POLPA E DA  
AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex  
Mart) PARA A OBTENÇÃO DE EPÓXIDOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade de Brasília, como requisito para a  
obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Físico Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Co-orientadora: Profa. Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

**Brasília-DF**

**2018**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Rodolfo Andrade Breves**, matrícula nº **16/0103134**, intitulada “*Modificação química dos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba (Acrocomia aculeata (Jacq.) Lood ex Mart) para a obtenção de epóxidos*”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 28 de fevereiro de 2018.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria José Araújo Sales  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Nizamara Simenremis Pereira  
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Angelo Henrique de Lira  
Machado Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 28 de fevereiro de 2018.

Dedico este trabalho à minha família, às minhas orientadoras, aos meus professores e a todos que me auxiliaram durante toda esta jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, à minha família por terem me apoiado durante todos esses anos, especialmente aos meus pais Mario e Divina por terem me dado a oportunidade de chegar a esse ponto.

À minha orientadora Prof. Dra. Maria José Araújo Sales pelo apoio e por ter me recebido em seu laboratório, por ter me acolhido lá por tantos anos e por ter aceitado de última hora ser minha orientadora.

À minha co-orientadora Prof. Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes pelo seu apoio e paciência incondicionais, tempo e trabalho investidos em mim, na minha formação e na elaboração deste trabalho, pela incansável dedicação e otimismo mesmo quando o trabalho passava por dificuldades.

Ao Prof. Dr. Ângelo Henrique de Lira Machado por todas as vezes que me auxiliou com a reação e a interpretação dos espectros de FT-IR e RMN tão fundamentais para este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi pela ajuda na interpretação de diversos fenômenos físico-químicos envolvidos no trabalho.

Ao Doutorando Paulo Roberto Rodrigues de Matos por ter me sugerido o tema do trabalho, pelos ensaios de viscosidade e estabilidade oxidativa realizados por ele e pelo fornecimento do LCOM.

À graduanda Juliana Nunes Cantuário pela ajuda nas etapas iniciais do trabalho.

Aos demais membros da banca da defesa da minha dissertação pela atenção e por ceder o seu tempo para a avaliação do meu trabalho.

Ao LabPolN e todos os seus membros pelo apoio durante todos esses anos e por ter possibilitado que o trabalho fosse feito.

À ANP por ter viabilizado a realização dos ensaios de estabilidade oxidativa e viscosidade realizados em seus laboratórios e utilizando os seus materiais.

Ao técnico do LRMN MSc. Luiz Eduardo Celino Benedito pelos vários espectros de RMN obtidos por ele.

Aos técnicos da Central Analítica pelas análises de GPC e pela ajuda com o TG/DTG, FT-IR e RMN.

A todos os professores e colegas de classe que estiveram comigo tanto na graduação quanto no mestrado.

Agradeço à CAPES, ao CNPq e ao IQ-UnB pelo apoio e incentivo financeiro.

Por último, agradeço a todos que colaboraram comigo de forma grande ou pequena durante todos esses anos.

## RESUMO

O uso de lubrificantes é essencial para o bom e duradouro funcionamento de todos os tipos de máquinas, o que os torna um fator de grande impacto na economia mundial. A grande importância dos lubrificantes faz com que eles sejam produzidos em larga escala, chegando a 40 milhões de toneladas por ano, das quais, aproximadamente, metade acaba sendo desperdiçada. 90% dos lubrificantes produzidos anualmente, no mundo, são de origem petroquímica, tornando-os muito danosos ao meio ambiente. Para diminuir o impacto ambiental da sua utilização, bem como a dependência de matéria-prima petroquímica, este trabalho tem por objetivo sintetizar epóxidos a partir dos óleos da amêndoa (OAM) e da polpa (OPM) do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart). Os epóxidos sintetizados neste trabalho podem ser usados como lubrificantes, após acrescentar aditivos, ou precursores para a síntese de diésteres, moléculas que têm encontrado aplicabilidade como biolubrificantes. Os óleos e os epóxidos foram caracterizados por FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , GPC, densidade, TG/DTG, estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de viscosidade. As análises espectroscópicas de FT-IR e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e as de GPC realizadas neste trabalho mostraram que houve a transformação de insaturações em epóxido, indicando a ocorrência da reação. As outras análises indicaram que os óleos vegetais apresentaram melhores resultados em comparação aos do lubrificante comercial (LCOM), no que se refere à maioria das propriedades físico-químicas testadas, a exemplo da viscosidade a 100°C, cujos resultados foram de 7,86  $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 6,24  $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , e 5,39  $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  para o OPM, OAM e LCOM, respectivamente. Já, os epóxidos obtidos tiveram melhores resultados das propriedades físico-químicas do que seus óleos precursores, exceto seus índices de viscosidade, sugerindo que a epoxidação é uma reação viável para melhorar as propriedades de óleos vegetais. Apesar dos epóxidos terem apresentado melhores estabilidades oxidativas, 72,33 min para o epóxido sintetizado a partir do OPM (EOPM), o aumento não foi suficiente para se equiparar à estabilidade oxidativa do LCOM, 1205,23 min, sendo necessários mais estudos para aprimorar essa propriedade.

Palavras chave: Química verde, lubrificantes, biolubrificantes, óleos vegetais, macaúba, epóxidos, FT-IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , GPC, TG/DTG, viscosidade, densidade, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa.

## ABSTRACT

The use of lubricants is essential to the good and lasting functioning of all kinds of machines, which makes them an aspect of huge impact in global economy. The great importance of lubricants causes them to be produced in large-scale, to the mark of 40 millions of tons per year, and nearly half of it is wasted. With more than 90% of the lubricants produced annually being of petrochemical origin, they become quite damaging to the environment. To lessen the impact of their use upon the environment, as well as the dependency of petrochemical commodities, this paper aims to synthesize epoxides from the oils of the kernel (OAM) and of the pulp (OPM) of the macauba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart) fruit. The synthesized epoxides can be used either as lubricants, after adding additives or precursors for the synthesis of diesters, molecules applied as biolubricants. The oils and epoxides were characterized by FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, GPC, density, TG/DTG, oxidative stability, viscosity and viscosity index. The spectroscopic and chromatographic analyzes (FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and GPC) performed in this work showed that the transformation of unsaturations into epoxide, indicating the occurrence of the reaction. The other analyzes showed that the vegetable oils presented better results in comparison to the commercial lubricant (LCOM), in relation to the majority of the physical-chemical properties tested, such as the viscosity at  $100^\circ\text{C}$ , whose results were  $7.86\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $6.24\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , and  $5.39\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  for OPM, OAM and LCOM, respectively. On the other hand, the epoxides obtained better physicochemical properties than their correspondent precursors, except for their viscosity indexes, suggesting that epoxidation is a viable reaction to improve the properties of vegetable oils. Although the epoxides have presented better oxidative stabilities, 72.33 min for the epoxide synthesized from OPM (EOPM), the increase was not enough to correspond to the oxidative stability of the LCOM, 1205.23 min, being studies necessary to improve this property.

Key words: Green chemistry, lubricants, biolubricants, vegetable oils, macauba, epoxides, FT-IR, NMR  $^1\text{H}$ , NMR  $^{13}\text{C}$ , GPC, TG/DTG, viscosity, density, thermal stability, oxidative stability.



## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XIII
<i>Capítulo 1</i> .....	1
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	2
1.1. <i>Justificativa</i> .....	3
1.2. <i>Objetivos do Trabalho</i> .....	4
1.2.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	4
<i>Capítulo 2</i> .....	5
<b>2. REVISÃO TEÓRICA</b> .....	6
2.1. <i>Óleos e Gorduras Vegetais</i> .....	7
2.2. <i>Macaúba e Seus Óleos</i> .....	11
2.3. <i>Lubrificantes</i> .....	16
2.4. <i>Biolubrificantes</i> .....	19
2.5. <i>Transferência de massa na reação</i> .....	22
2.6. <i>Epoxidação</i> .....	23
<i>Capítulo 3</i> .....	27
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	28
3.1. <i>Materiais</i> .....	28
3.2. <i>Síntese dos Epóxidos</i> .....	29
3.3. <i>Caracterização dos Materiais Utilizados e Obtidos</i> .....	29
3.3.1. <i>Cálculo da massa molar média e grau de insaturação dos óleos</i> .....	29
3.3.2. <i>Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	30
3.3.3. <i>Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C)</i> .....	31
3.3.4. <i>Cromatografia por permeação em gel (GPC)</i> .....	31

3.3.5.	Densidade.....	31
3.3.6.	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) .....	31
3.3.7.	Estabilidade oxidativa.....	32
3.3.8.	Viscosidade cinemática.....	32
3.3.9.	Índice de viscosidade (IV) .....	32
<b>Capítulo 4.....</b>		<b>34</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1.</b>	<b>Massa Molar Média e Grau de Insaturação .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.</b>	<b>Caracterizações dos Materiais Estudados.....</b>	<b>36</b>
4.2.1.	Análise por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	37
4.2.2.	Ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup> H).....	41
4.2.3.	Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN <sup>13</sup> C) .....	53
4.2.4.	Cromatografia por permeação em gel (GPC) .....	61
4.2.5.	Densidade.....	65
4.2.6.	Termogravimetria(TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) .....	66
4.2.7.	Estabilidade oxidativa.....	69
4.2.8.	Viscosidade e índice de viscosidade.....	71
<b>Capítulo 5.....</b>		<b>733</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
<b>Capítulo 6.....</b>		<b>77</b>
<b>6.</b>	<b>PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>78</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns ácidos graxos encontrados em OV. ....	9
<b>Tabela 2.</b> Teor de óleo das partes do fruto da macaúba.....	12
<b>Tabela 3.</b> Componentes principais dos óleos da macaúba.....	15
<b>Tabela 4.</b> Características físico-químicas dos óleos da macaúba. ....	16
<b>Tabela 5.</b> Proporção dos reagentes utilizados nas reações com o OAM. ....	28
<b>Tabela 6.</b> Proporção dos reagentes utilizados nas reações com o OPM. ....	28
<b>Tabela 7.</b> Materiais estudados e suas respectivas denominações neste trabalho.....	35
<b>Tabela 8.</b> Massa molar e número de insaturações por molécula dos óleos estudados.....	36
<b>Tabela 9.</b> Algumas propriedades físico-químicas do OAM.....	37
<b>Tabela 10.</b> Atribuições relacionadas às principais bandas dos espectros no FT-IR do OAM.....	39
<b>Tabela 11.</b> Bandas referentes ao espectro no FT-IR da amostra de LCOM. ...	411
<b>Tabela 12.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN $^1\text{H}$ do OAM e EPOAM.....	43
<b>Tabela 13.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN $^1\text{H}$ do OPM e EPOPM.....	488
<b>Tabela 14.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN $^1\text{H}$ do LCOM.....	53
<b>Tabela 15.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN $^{13}\text{C}$ do OAM e EPOAM.....	55
<b>Tabela 16.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN $^{13}\text{C}$ do OPM e EPOPM.....	57
<b>Tabela 17.</b> Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar o espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do LCOM.....	61
<b>Tabela 18.</b> Massas molares e distribuição de massas molares das amostras estudadas.....	64
<b>Tabela 19.</b> Dados das massa e densidade das cinco amostras estudadas.....	65
<b>Tabela 20.</b> Dados referentes à $T_{onset}$ , $T_{endset}$ , $T_d$ e perda de massa do OAM.....	68
<b>Tabela 21.</b> Valores da estabilidade oxidativa dos materiais estudados. ....	70
<b>Tabela 22.</b> Valores da viscosidade e IV dos materiais estudados.....	71

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo de vida de produtos renováveis feitos a partir de biomassa. ....	6
<b>Figura 2.</b> Representação de um AG, uma molécula de glicerol e um Tgli constituído de 3 moléculas do AG apresentado e o glicerol.....	8
<b>Figura 3.</b> Representação de sítios reativos de um Tgli com AG insaturados. ....	8
<b>Figura 4.</b> Exemplos de possíveis reações que podem ser realizadas em Tgli....	10
<b>Figura 5.</b> Representação do empacotamento de AG (a) saturados e (b) insaturados. ....	11
<b>Figura 6.</b> Regiões de maior ocorrência da macaúba.....	12
<b>Figura 7.</b> Frutos da macaúba (à esquerda) e um fruto da macaúba aberto (à direita).....	13
<b>Figura 8.</b> Produtos e subprodutos da extração dos óleos da macaúba.....	14
<b>Figura 9.</b> Modelo de um fluido em camadas.. ....	16
<b>Figura 10.</b> Ilustração das estruturas de (a) óleos vegetais e (b) óleos sintéticos. ....	20
<b>Figura 11.</b> Exemplo de um epóxido, onde Gli representa o restante da cadeia de um triglicerídeo.....	21
<b>Figura 12.</b> Ilustração da transferência de massa entre as fases aquosa e orgânica na reação de epoxidação.. ....	23
<b>Figura 13.</b> Esquema de propostas de possíveis mecanismos para a formação do perácido.....	24
<b>Figura 14.</b> Esquema da proposta de mecanismo para a reação de epoxidação de uma insaturação.. ....	25
<b>Figura 15.</b> Esquema da reação de epoxidação da ligação dupla, onde “Gli” representa o restante da molécula de triglicerídeo.....	25
<b>Figura 16.</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN do OPM com picos de interesse identificados.....	29
<b>Figura 17.</b> Imagem das amostras dos materiais estudados neste trabalho.....	35
<b>Figura 18.</b> Espectros no FT-IR do OAM e do EPOAM. ....	38
<b>Figura 19.</b> Espectros no FT-IR do OPM e do EPOPM.....	39
<b>Figura 20.</b> Espectro no FT-IR do LCOM .....	40
<b>Figura 21.</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ do OAM e do EPOAM. ....	422

<b>Figura 22.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do EPOAM, mostrando a região do sinal da hidroxila, antes e depois da adição de D <sub>2</sub> O. ....	455
<b>Figura 23.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do OPM e do EPOPM. ....	47
<b>Figura 24.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do EPOPM, mostrando a região do sinal da hidroxila, antes e depois da adição de D <sub>2</sub> O. ....	50
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de LCOM. ....	52
<b>Figura 26.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do OAM e do EPOAM. ....	54
<b>Figura 27.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do OPM e do EPOPM. ....	56
<b>Figura 28.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do EPOAM e do EPOPM. ....	58
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C da amostra de LCOM. ....	60
<b>Figura 30.</b> Cromatograma de GPC das amostras em estudo. ....	61
<b>Figura 31.</b> Cromatogramas ampliados das amostras de OAM, EPOAM e EPOPM. ....	63
<b>Figura 32.</b> Curvas TG das amostras de OAM, EPOAM e LCOM. ....	67
<b>Figura 33.</b> Curvas DTG do OAM, EPOAM e LCOM. ....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AG – Ácido Graxo/ácidos graxos
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ATR - reflectância atenuada total
- Biolub - biolubrificante/biolubrificantes
- DTG - termogravimetria derivada
- D<sub>2</sub>O - água deuterada
- Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Acrepecuária
- EPLCOM – epóxido do lubrificante comercial
- EPOAM – epóxido do óleo da amêndoa da macaúba
- EPOPM – epóxido do óleo da polpa da macaúba
- FT-IR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- GPC - cromatografia por permeação em gel
- CDM- Curva de distribuição de massas/ curvas de distribuição de massas
- Hform - ácido fórmico
- IV - índice de viscosidade
- LCOM - lubrificante comercial
- $\overline{MM}$  - Massa molar média
- M<sub>n</sub> - massa molecular numérica média
- M<sub>w</sub> - massa molecular ponderada média
- η - viscosidade dinâmica
- OAM - óleo da amêndoa da macaúba
- OPM - óleo da polpa da macaúba
- OV - óleo vegetal/óleos vegetais
- RMN - ressonância magnética nuclear
- RMN <sup>13</sup>C - ressonância magnética nuclear de carbono
- RMN <sup>1</sup>H - ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- S - taxa de cisalhamento
- T<sub>d</sub> - temperatura onde ocorre máxima perda de massa
- T<sub>endset</sub> - temperatura do final da decomposição térmica
- τ - tensão de cisalhamento
- TG - termogravimetria
- TGA - analisador termogravimétrico

Tgli - triglicerídeo/triglicerídeos

THF - tetraidrofurano

T<sub>onset</sub> - temperatura no início da decomposição térmica

$\nu$  - viscosidade cinemática

*Capítulo 1*  
***Introdução***



## 1. INTRODUÇÃO

A substituição de produtos derivados do petróleo pelos de origem renovável é uma grande tendência nos últimos anos. Nesse sentido, a modificação de óleos vegetais (OV) para a obtenção de diversos produtos tem sido uma prática crescente.<sup>1</sup>

A quantidade de lubrificantes produzida anualmente, no mundo, se aproxima de 40 milhões de toneladas. Porém, aproximadamente, metade deste valor é perdida por evaporação, vazamentos ou simplesmente é descartada por perder sua utilidade. Mais de 90% dos lubrificantes produzidos no mundo são de origem petroquímica, tóxica e não renovável, sendo um grande problema ambiental. Uma maneira de minimizar o impacto ambiental causado pelos lubrificantes é o uso de lubrificantes biodegradáveis. OV seriam, em princípio, potenciais substitutos para os óleos petroquímicos, uma vez que apresentam boas propriedades tribológicas, viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fulgor elevados, mas sua baixa resistência à oxidação impossibilita seu uso como óleos base para lubrificantes.<sup>2-5</sup>

Os OV são matérias-primas renováveis e apresentam-se com potencial promissor para síntese de produtos oleoquímicos pelo fato de apresentarem ampla disponibilidade, baixo custo, facilidade de processamento, baixa toxicidade, baixo índice de formação de resíduos durante a produção e, sobretudo, por serem biodegradáveis, acarretando uma menor geração de resíduos no meio ambiente, tanto durante o uso quanto no seu descarte.<sup>6,7</sup> O uso de OV tem aumentado em escala mundial e em vários ramos da indústria, principalmente, na química, na farmacológica, cosmética e no de biocombustíveis.

No Brasil, são crescentes as pesquisas com OV de diferentes espécies, a exemplo da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart), que é uma palmeira típica do Cerrado, sendo abundante principalmente nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, ela se destaca por possuir frutos frescos com teores de óleo na faixa de 50-60%.<sup>8</sup> Desses frutos são extraídos dois tipos de óleo, o da amêndoa e da polpa (OAM e OPM, respectivamente), que podem ser utilizados para a geração de energia, produção de alimentos, cosméticos, fármacos e outros. O ácido graxo (AG) mais abundante na composição do OAM é o ácido láurico, compondo aproximadamente 40% do óleo, porém há uma quantidade considerável de ácido oleico,

aproximadamente 25% que, por sua vez, é o componente majoritário do OPM, sendo cerca de 50% da sua composição.<sup>9</sup>

O processo de obtenção de biolubrificantes (Biolub) a partir de OV visa manter a estrutura do OV, que está associada a vários de seus benefícios, além de ser ambientalmente amigável e, ao mesmo tempo, permitir a remoção das insaturações nas cadeias dos AG, tornando-os mais resistentes à oxidação.<sup>2</sup>

Uma maneira de se remover insaturações dos OV envolve a epoxidação das insaturações por perácido, gerado *in situ*, pela reação do peróxido de hidrogênio com o ácido fórmico (Hform) da mistura reacional. O epóxido formado pode, então, ser utilizado como lubrificante, com a adição de aditivos, ou pode sofrer modificações químicas posteriores, a exemplo da abertura do anel epóxido com anidrido, para gerar diésteres que podem ser utilizados como Biolub.<sup>2,10</sup> A epoxidação dos óleos, que tem a vantagem de poder ser realizada em condições de reação amenas, leva ainda à adição de grupos eletronegativos à cadeia do OV, garantindo-lhes maior interação com superfícies metálicas, tornando-os potencialmente úteis para o uso como lubrificantes para componentes metálicos.<sup>11-13</sup>

### **1.1. Justificativa**

Os lubrificantes têm grande impacto na economia, uma vez que sua aplicação reduz gastos com reparo e substituição de peças, além de reduzir o gasto energético total de maquinários em até 10%. O departamento do meio ambiente dos Estados Unidos estima que a economia gerada pelo uso de lubrificantes apropriados em sistemas de transportes ferroviários chega a 120 milhões de dólares por ano.<sup>14</sup>

Apesar do crescente interesse na substituição de produtos petroquímicos por produtos ambientalmente amigáveis, apenas 2%, aproximadamente, do lubrificante produzido no mundo pode ser considerado Biolub, sendo que os OV apresentam-se promissores para auxiliar na inserção de Biolub no mercado.<sup>1,14</sup>

O fruto da macaúba produz, principalmente, dois tipos de óleo, o OAM e o OPM, que têm composição e propriedades físico-químicas diferentes e, portanto, podem ser utilizados para diferentes finalidades.<sup>15</sup> Além disso, os frutos também produzem subprodutos de valor agregado que contribuem para custear a produção dos óleos. A macaúba apresenta, ainda, alto potencial como sequestradora de carbono.<sup>16</sup>

A alta adaptabilidade da macaúba facilita o seu cultivo e o fato de seus frutos e óleos não serem comumente utilizados para alimentação, deixando uma parcela maior de sua produção para uso industrial, fazem do seu fruto uma opção promissora para o uso como matéria prima no preparo de Biolub.<sup>15,17</sup>

Tendo em vista as vantagens e benefícios que a macaúba e seus óleos apresentam, essa cultura torna-se interessante com a utilização de seus óleos para a modificação química e obtenção de epóxidos. Além disso, trata-se de uma cultura rentável que contribuirá para minimizar os efeitos causados pelos produtos petroquímicos.

## **1.2. Objetivos do Trabalho**

### **1.2.1. Objetivo geral**

O presente trabalho tem por objetivo geral a síntese e caracterização de epóxidos obtidos a partir de OAM e OPM, a partir daqui denominados EPOAM e EPOPM, respectivamente.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

Obter os óleos da amêndoa e da polpa da macaúba e caracterizá-los por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear de próton e de carbono (RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, respectivamente), cromatografia por permeação em gel (GPC), densidade, termogravimetria e termogravimetria derivada (TG e DTG), estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de viscosidade.

Sintetizar o EPOAM e caracterizá-lo por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, GPC, densidade, TG e DTG, estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de viscosidade.

Sintetizar o EPOPM e caracterizá-lo por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, GPC, densidade, TG e DTG, estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de viscosidade.

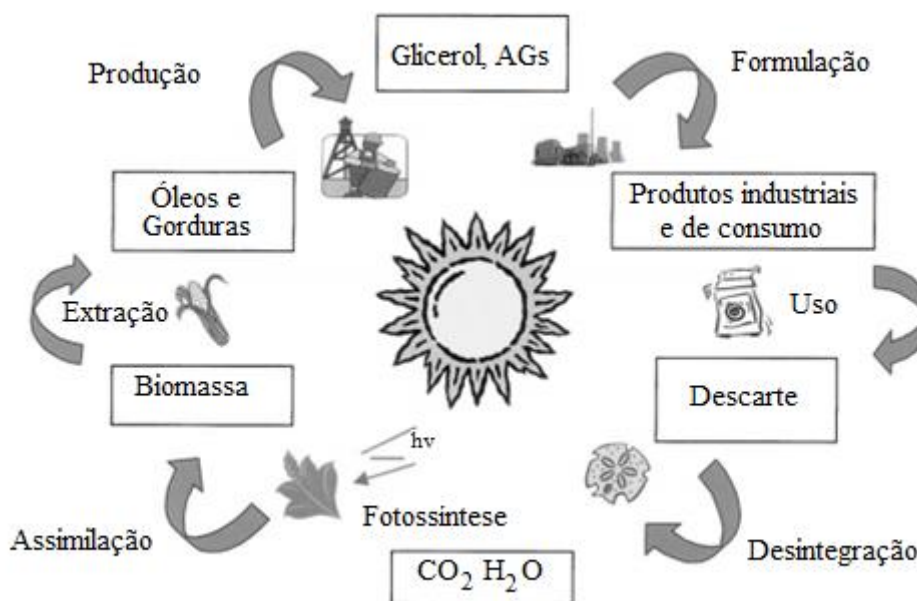
Obter e caracterizar o fluido hidráulico comercial (LCOM) por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, GPC, densidade, TG e DTG, estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de viscosidade.

*Capítulo 2*  
***Revisão Teórica***

## 2. REVISÃO TEÓRICA

Em função da crescente preocupação com o meio ambiente, governos e empresas têm buscado fontes de matéria-prima renováveis, menos tóxicas e de fácil obtenção como alternativas ao uso do petróleo.<sup>1</sup>

Neste cenário, os OV apresentam-se como potenciais substitutos de óleos petroquímicos, pois podem ser repostos em poucos meses ou anos, enquanto que o petróleo leva milhões de anos para ser produzido. Adicionalmente, cada mol de carbono liberado no meio ambiente devido aos OV foi antes removido da atmosfera para que a própria biomassa do vegetal se formasse, resultando em um saldo de carbono nulo. A Figura 1 ilustra o ciclo de vida de materiais renováveis feitos a partir de biomassa.<sup>14,18</sup>



**Figura 1.** Ciclo de vida de produtos renováveis feitos a partir de biomassa.<sup>18</sup> Figura traduzida.

Uma maneira de diminuir a dependência de produtos petroquímicos é aumentar a eficiência de maquinários que utilizam combustíveis feitos à base de petróleo, utilizando, por exemplo, lubrificantes adequados, pois eles diminuem a perda de energia causada por fricção entre peças, além de aumentarem a sua vida útil, o que diminui o gasto de energia com a produção de novas peças e equipamentos. Estima-se que, no

mundo, a perda de energia gerada apenas por fricção equivale a aproximadamente um milhão de barris de petróleo por dia.<sup>18,19</sup>

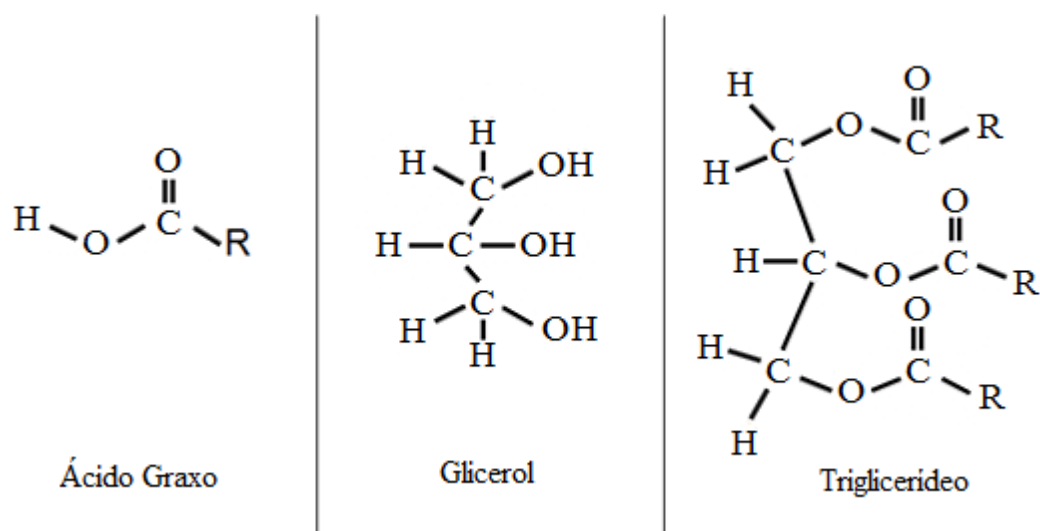
Os lubrificantes utilizados são, majoritariamente, obtidos a partir de produtos originados do refino do petróleo, sendo, então, interessante a criação de lubrificantes feitos a partir de recursos renováveis, como OV.<sup>14</sup> Os OV, porém, sofrem oxidação facilmente, devido às insaturações de seus AG constituintes. Por isso, um óleo com baixo grau de insaturação é mais adequado para esta finalidade.

O OAM é composto principalmente de AG saturados, contendo ainda uma boa quantidade de AG monoinsaturados, cujas insaturações podem ser alvo de modificações químicas de interesse. Em função disso, seu uso como matéria-prima para síntese de Biolubs pode ser favorável.<sup>18,20</sup>

Ainda que os Biolubs apresentem algumas vantagens sobre os lubrificantes petroquímicos, eles apresentam desvantagens a serem consideradas, por exemplo, o ponto de fluidez alto, devido à linearidade de suas cadeias e ao alto peso molecular.<sup>2,20</sup> Um lubrificante comercial comum é composto em sua maior parte pelo seu óleo base, ao qual são adicionadas quantidades variáveis de aditivos específicos para melhorar propriedades como viscosidade, ponto de fluidez, formação de filme, entre outras, a fim de adequá-los ao uso como lubrificante para tarefas específicas.<sup>21</sup>

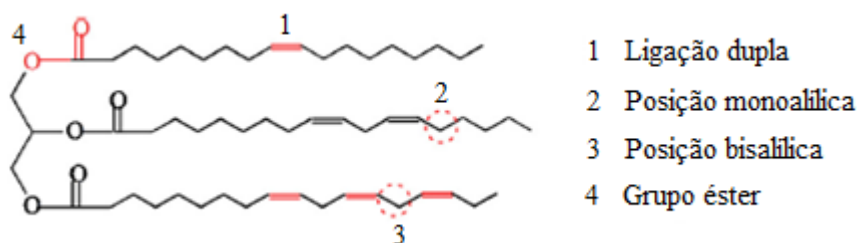
## **2.1. Óleos e Gorduras Vegetais**

Os OV são, em geral, encontrados em grãos e sementes, podendo também ocorrer em polpas e cascas de frutos. Estes óleos são tipicamente extraídos por prensagem mecânica e/ou por extração por solvente. São classificados como lipídios, que são compostos hidrofóbicos menos densos que a água. São constituídos majoritariamente de triacilglicerídeos ou triglicerídeos (Tgli), que são formados pela esterificação de três cadeias de AG com uma molécula de glicerol, contendo também quantidades pequenas de corantes, hidrocarbonetos, tocoferóis, esteroides e álcoois graxos. Diferenciam-se de gorduras por se apresentarem na fase líquida em temperatura ambiente, podendo ainda ser chamados de azeite, caso seja extraído da polpa de um fruto. A Figura 2 representa a estrutura comum aos AG, bem como a molécula do glicerol e um Tgli formado pelo glicerol e o AG.<sup>21</sup>



**Figura 2.** Representação de um AG, uma molécula de glicerol e um Tgli constituído de 3 moléculas do AG apresentado e o glicerol. R representa cadeias carbônicas lineares saturadas ou insaturadas.<sup>21</sup> Figura traduzida.

AG são ácidos monocarboxílicos alifáticos, presentes em suas formas esterificadas em óleos, gorduras e ceras animais e vegetais.<sup>22</sup> Eles podem ser saturados, caso não possuam ligações duplas, ou insaturados, caso as possuam. Na natureza, os AG insaturados são encontrados apenas na forma de seu isômero *cis*. Nos Tgli que contém AG insaturados, o grupo éster, as insaturações e os carbonos vizinhos às insaturações são sítios reativos onde se pode realizar alguma modificação química.<sup>23,24</sup> A Figura 3 representa sítios reativos de um triglicerídeo composto de ácidos graxos insaturados.<sup>24</sup>



**Figura 3.** Representação de sítios reativos de um Tgli com AG insaturados.<sup>24</sup> Figura traduzida.

AG podem variar em número de carbono e de insaturações, sendo que ambos os fatores têm grande influência em suas propriedades físicas e químicas. A Tabela 1 lista alguns AG comumente encontrados em OV.<sup>25</sup>

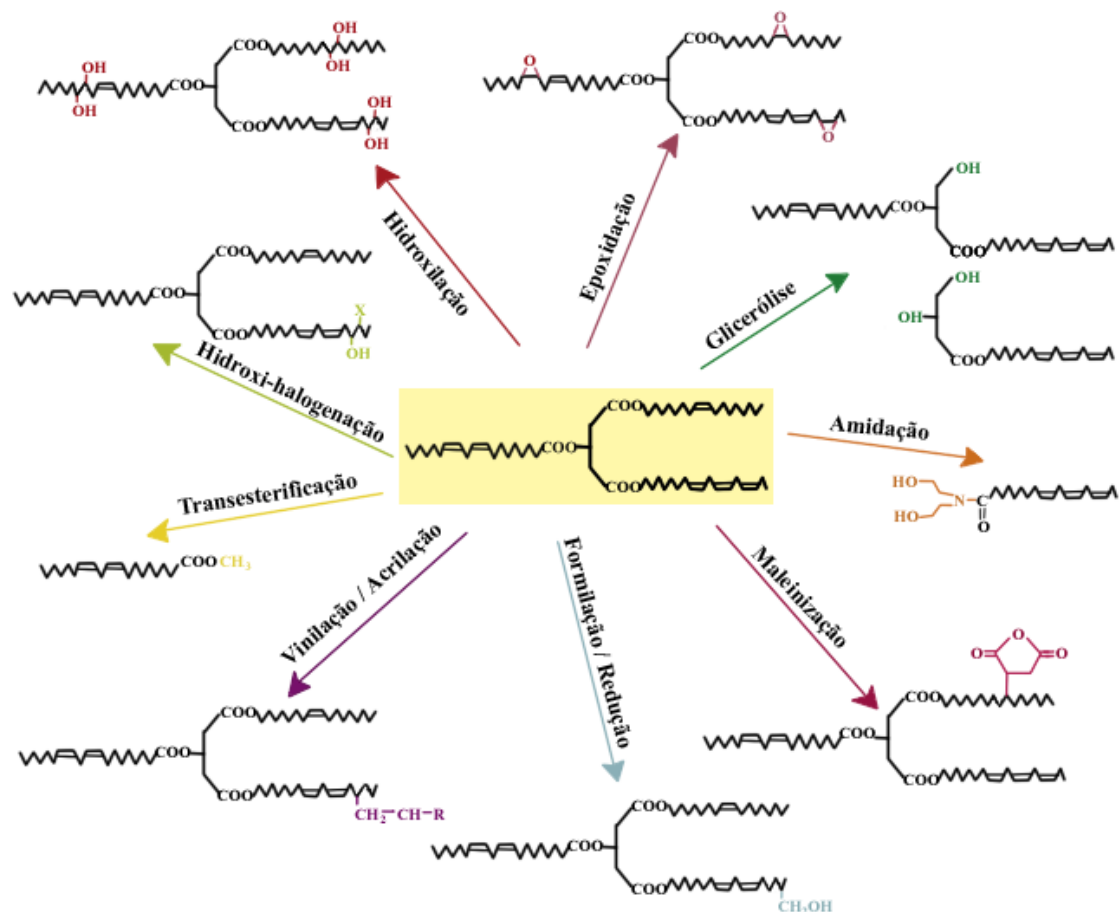
**Tabela 1.** Alguns ácidos graxos encontrados em OV.<sup>25</sup>

Símbolo	Nome comum	Fórmula estrutural	T <sub>fusão</sub> (°C)
<b>Ácidos Graxos Saturados</b>			
12:0	láurico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44,2
14:0	mirístico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	52,0
16:0	palmitico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63,1
18:0	esteárico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	69,1
20:0	araquídico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	75,4
22:0	beênico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	81,0
24:0	lignocérico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	84,2
<b>Ácidos Graxos Insaturados</b>			
16:1	palmitoléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-0,5
18:1	oléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	13,2
18:2	linoléico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-9,0
18:3	α-linolénico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )(CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	-17,0
20:4	araquidônico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	-49,5
24:5	nervônico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COOH	39,0

Os símbolos dos AG presentes na Tabela 1 representam o número de carbonos e o número de insaturações presentes nos ácidos, de modo que o ácido oléico, por exemplo, cujo símbolo é 18:1 possui 18 carbonos e uma insaturação.<sup>25</sup>

Entre os fatores que têm atraído a atenção de pesquisadores para os óleos vegetais, destaca-se a sua versatilidade. A reatividade dos grupos ésteres, insaturações e carbonos alílicos permite aos OV sofrerem diversas modificações químicas que podem torná-los adequados a várias aplicações.<sup>26</sup> A Figura 4 mostra algumas reações que podem ser realizadas em Tgli.

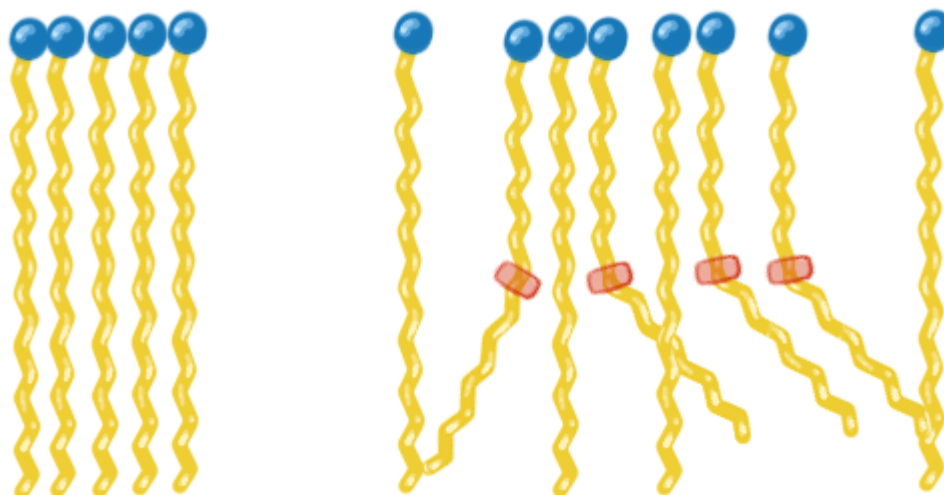




**Figura 4.** Exemplos de possíveis reações que podem ser realizadas em Tgli.<sup>26</sup> Figura adaptada.

Uma vez que tanto as insaturações quanto os carbonos vizinhos a elas são propícios às reações de oxidação, quanto maior o número de insaturações do AG mais susceptível ele será à oxidação.<sup>27</sup>

As propriedades físico-químicas dos Tgli dependem das propriedades dos AG que os compõem. O ponto de fusão, a fluidez e a viscosidade são afetados pelos mesmos fatores, pois dependem do grau de empacotamento das moléculas e da intensidade das interações intermoleculares entre elas. Fatores que aumentam o grau de empacotamento das moléculas, como a ausência de ramificações e insaturações *cis*, elevam o ponto de fusão e a viscosidade, mas diminuem a fluidez. Aumentar o tamanho da cadeia carbônica contribui para o aumento da intensidade das interações de *van der Waals* entre as moléculas, elevando sua viscosidade e seu ponto de fusão, mas diminuindo sua fluidez.<sup>20,27</sup> A diferença entre o empacotamento de AG insaturados e saturados está representada na Figura 5.

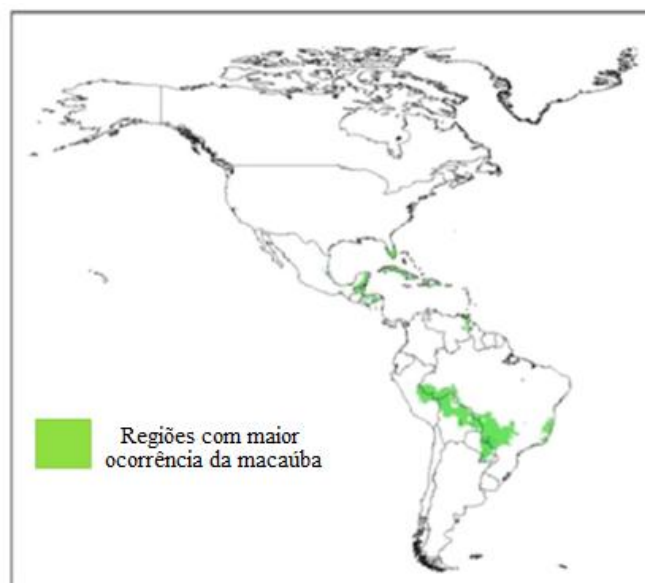


**Figura 5.** Representação do empacotamento de AG (a) saturados e (b) insaturados.<sup>20</sup> Figura adaptada.

A Figura 5 ilustra o efeito que a presença de insaturações *cis* causa no grau de empacotamento das moléculas, de modo que quanto maior o número de insaturações *cis* presentes em um Tgli, mais baixos serão o seu ponto de fusão e viscosidade e mais alta será a sua fluidez.<sup>20</sup>

## 2.2. Macaúba e Seus Óleos

A macaúba é uma palmeira nativa das Américas dotada de grande adaptabilidade, podendo ser plantada em áreas tropicais, subtropicais e semiáridas.<sup>15</sup> Sua grande adaptabilidade a torna possível de ser encontrada em toda a América Central e do Sul e até no México e na Flórida, sendo que o Brasil é o seu maior produtor.<sup>28</sup> A Figura 6 mostra as regiões de maior ocorrência de macaúba na América.<sup>17</sup>



**Figura 6.** Regiões de maior ocorrência da macaúba.<sup>17</sup> Figura traduzida.

A macaúba é capaz de atingir até 16 m de altura e produzir cachos com até 25 kg de frutos que podem render de 1500 kg a 5000 kg de óleo por hectare por ano. Sua alta produtividade tem atraído o interesse de indústrias que buscam por matérias-primas e fontes de energia mais verdes. Estima-se que o maior estudo sobre o cultivo da macaúba pode levar ao aumento o seu rendimento médio para até 6000 kg por hectare por ano.<sup>15,29</sup>

Dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) revelaram que a soja oleaginosa, a mais produzida no Brasil, apresentou produtividade média em 2017 de 3,362 kg·ha<sup>-1</sup> no ano passado no Brasil e de 3,501 kg·ha<sup>-1</sup> nos Estados Unidos, o maior produtor de soja no mundo.<sup>31</sup>

A Tabela 2 apresenta os componentes do fruto da macaúba, bem como o teor de óleo de cada parte.

**Tabela 2.** Teor de óleo das partes do fruto da macaúba.<sup>32</sup>

Componente	Teor de óleo (%)
Casca (epicarpo)	6,5
Polpa (mesocarpo)	59,8
Castanha (endocarpo)	---
Amêndoa	55,6

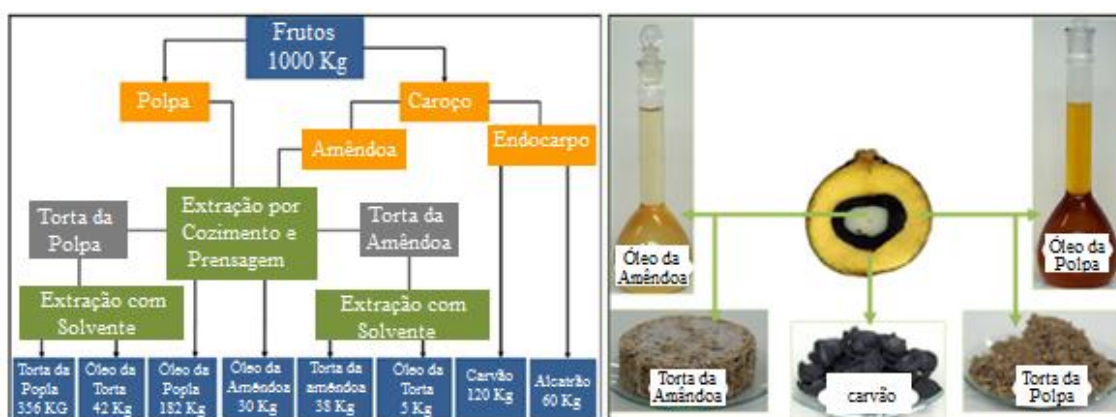
A comparação da produtividade das duas oleaginosas revela que a soja, apesar de ser a oleaginosa mais produzida no Brasil, apresenta teor de óleo e produtividade total por hectare por ano menor do que a macaúba. A maior produtividade da macaúba em relação à soja é um dos fatores que tem atraído interesse para a sua produção.<sup>14, 29,32</sup>

A macaúba apresenta frutos drupáceos encontrados em grandes cachos, conteúdo tipicamente de 300 a 600 frutos com diâmetro de 25 mm a 60 mm que são compostos de casca, ou epicarpo (23%); polpa ou mesocarpo (46,7%); endocarpo (23,8%) e amêndoa (6,3%). Os frutos apresentam dois tipos de óleo que têm se mostrado economicamente importantes: o óleo da amêndoa e da polpa. O OAM apresenta um percentual em AG saturados superior ao óleo da polpa, a exemplo do ácido láurico, que é o seu constituinte mais significativo, no entanto, o OPM é rico em AG insaturados, sendo o ácido oléico o seu constituinte majoritário. Enquanto o ácido oleico é o único ácido graxo insaturado do OAM, o OPM contém diversos AG insaturados em sua composição.<sup>15,32-34</sup> Os frutos da macaúba e também um fruto da macaúba aberto são mostrados na Figura 7.<sup>35,36</sup>



**Figura 7.** Frutos da macaúba (à esquerda)<sup>35</sup> e um fruto da macaúba aberto (à direita).<sup>36</sup> Figura traduzida.

O processamento da macaúba gera também, além do OAM e do OPM, produtos de valor agregado que podem ser vendidos para custear a própria produção dos óleos, produzindo, inclusive, carvão, que pode ser utilizado para gerar a energia a ser utilizada no processo.<sup>16</sup> A Figura 8 apresenta os principais produtos e subprodutos da produção dos óleos da macaúba.<sup>16</sup>

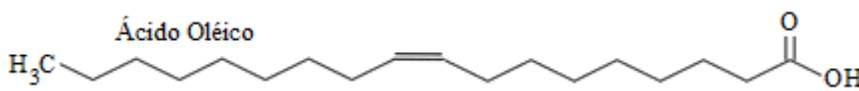
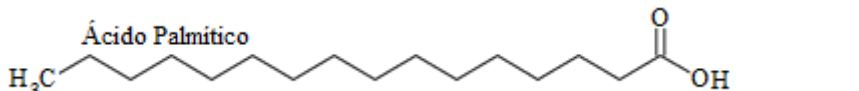
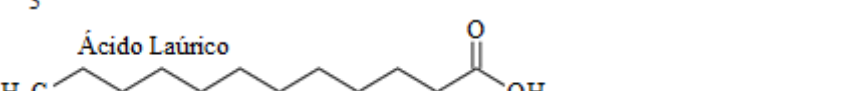
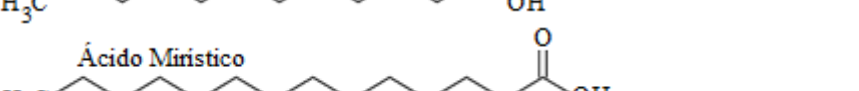

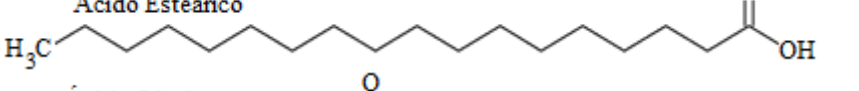
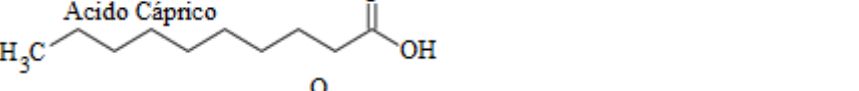
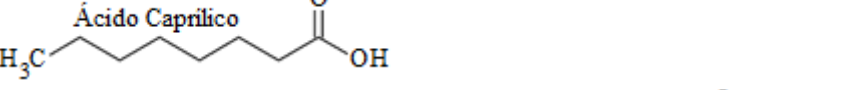
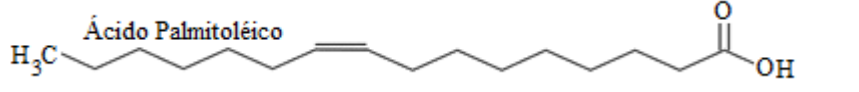
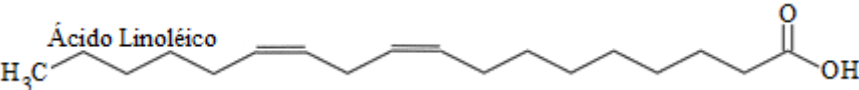


**Figura 8.** Produtos e subprodutos da extração dos óleos da macaúba.<sup>16</sup> Figura traduzida.

Apesar do crescente interesse na produção da macaúba, sua coleta ainda é muito rudimentar. Os frutos usualmente são catados do chão, após caírem da planta, podendo ser expostos a microrganismos que podem contaminá-los. Também existe pouca informação sobre o período ideal de maturação dos frutos, tornando as propriedades dos óleos menos reprodutíveis. A extração de óleo é, geralmente, mecânica, gerando uma torta com alto teor de óleo, diminuindo o rendimento da produção. Nesse caso, a inserção da macaúba no mercado de óleos vegetais depende de estudos mais aprofundados sobre a sua produção.<sup>28,34,37</sup>

Os principais componentes do OAM e do OPM estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Componentes principais dos óleos da macaúba.<sup>38</sup>

Fórmula estrutural do AG	Porcentagem no óleo	
	Polpa	Amêndoa
<p>Ácido Oléico</p> 	53%	23%
<p>Ácido Palmítico</p> 	22%	17,5%
<p>Ácido Láurico</p> 	2,9%	39%
<p>Ácido Mirístico</p> 	2,0%	11%
<p>Ácido Estearico</p> 	6,0%	4,5%
<p>Ácido Cáprico</p> 	-	4,0%
<p>Ácido Caprílico</p> 	-	2,0%
<p>Ácido Palmitoléico</p> 	5,5%	-
<p>Ácido Linoléico</p> 	5,0%	-
<p>Ácido Margárico</p> 	4,5%	-

Por ser principalmente composto de ácidos graxos saturados, especialmente ácido láurico, o OAM apresenta menor grau de instauração quando comparado com o OPM. O grau de insaturação dos OV é medido pelo índice de iodo do óleo. Nesse caso, o menor índice de iodo garante ao OAM maior estabilidade oxidativa. Por outro lado, o maior índice de iodo do OPM permite a realização de um maior número de modificações químicas de interesse, além disso, o maior peso molecular dos componentes do OPM pode levar a produtos mais viscosos e menos voláteis, caso suas insaturações sejam substituídas por outros grupos funcionais.<sup>27</sup> A média de algumas características físico-químicas do OAM e do OPM são comparadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Características físico-químicas dos óleos da macaúba.<sup>32</sup>

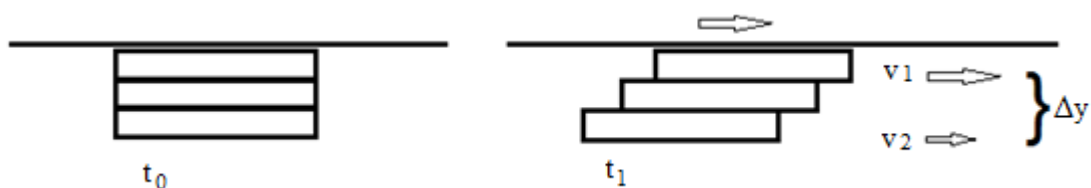
Características físico-químicas	OAM	OPM
Teor de AG livres (oléico, %)	0,2 – 0,7	0,3 – 1,0
Densidade a 25°C (cm <sup>3</sup> )	0,9176	0,9256
Índice de saponificação (mg KOH/g)	221	192
Índice de iodo (g/100g W'js)	20	84
Índice de peróxido (meq.g <sup>-1</sup> )	9,4	8,0

O baixo índice de iodo do OAM, somado à grande produtividade da macaúba fazem desse óleo um bom candidato à matéria-prima para a produção de biodiesel. Para uso industrial e em pesquisa, a macaúba leva vantagem sobre outras oleaginosas por ser muito produtiva e por não ser muito utilizada para alimentação, deixando uma parcela maior para o seu uso industrial, por exemplo, lubrificantes.<sup>38-40</sup>

### 2.3. Lubrificantes

Entende-se por lubrificante um material que forma um filme sobre uma superfície, impedindo ou minimizando o atrito dele com outra superfície.<sup>41</sup> Além de reduzir o contato entre superfícies, um lubrificante também tem as funções de minimizar desgastes causados pelo atrito, resfriar, proteger contra corrosão e de manter as superfícies limpas sobre as quais ele se encontra.<sup>42</sup>

Uma propriedade básica para um lubrificante é a sua viscosidade. A viscosidade de fluidos pode ser vista como o atrito entre as suas camadas infinitesimais. Este atrito faz com que o deslocamento das camadas do fluido, uma em relação à outra, seja mais difícil, o que as torna resistentes ao cisalhamento. A Figura 9 ilustra o deslocamento das camadas de um fluido.<sup>42</sup>



**Figura 9.** Modelo de um fluido em camadas.<sup>42</sup> Figura adaptada.

A Figura 9 representa o fluido em repouso em  $t_0$ , porém no tempo  $t_1$  há uma força aplicada para a direita. Sob ação dessa força, as camadas do fluido se deslocam no mesmo sentido, sendo que as camadas superiores se deslocam mais rapidamente do que as inferiores. Essa diferença de velocidade acontece por causa da ação das forças intermoleculares que agem no fluido.<sup>42</sup>

A relação entre a diferença de velocidade entre duas camadas de um fluido ( $v_1$  e  $v_2$ ) e o deslocamento linear ( $\Delta y$ ) é conhecida como taxa de cisalhamento ( $S$ ). A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é proporcional à taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade é a viscosidade dinâmica ( $\eta$ ), conforme mostrado nas seguintes Equações.<sup>42</sup>

- Tensão de cisalhamento ( $S$ ):

$$S = \frac{v_1 - v_2}{\Delta y}, \quad S = \frac{d_v}{d_y},$$

$$S = \frac{d_v}{d_y} \left[ \frac{m}{s \cdot m} \right]. \quad (1)$$

Em que a unidade de  $S$  é  $s^{-1}$ .

Tendo em mãos os valores de  $S$  e de  $\tau$ , o valor de viscosidade dinâmica pode ser calculado.

- Viscosidade dinâmica ( $\eta$ ):

$$\tau \propto S, \quad \tau = \eta \cdot S,$$

$$\eta = \frac{\tau}{S}. \quad (2)$$

É possível, então, manipular as unidades de  $\tau$  e  $S$  na Equação 2 para obter a unidade da viscosidade dinâmica, o *Poise*.

$$\eta = \frac{\tau}{S}, \quad \tau \left[ \frac{N}{m^2} \right], \quad \eta = \frac{\tau}{S} \left[ \frac{N}{m^2 \cdot s^{-1}} \right], \quad \eta = \frac{\tau}{S} \left[ \frac{Pa}{s^{-1}} \right],$$



$$\eta = \frac{\tau}{S} [Pa \cdot s],$$

$$\eta = \frac{\tau}{S} [Poise].$$

A razão entre a viscosidade dinâmica, calculada pela Equação 2, e a densidade do fluido é conhecida como viscosidade cinemática ( $\nu$ ), conforme apresentado pela Equação 3.

- Viscosidade cinemática ( $\nu$ ):

$$\nu = \frac{\eta}{d} \quad (3)$$

A manipulação das unidades dá a viscosidade cinemática em *Stoke*.

$$\nu = \frac{\eta}{d}, \nu = \frac{\eta}{d} \left[ \frac{N \cdot s \cdot m^3}{Kg \cdot m^2} \right], \nu = \frac{\eta}{d} \left[ \frac{Kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot s \cdot m^3}{Kg \cdot m^2} \right],$$

$$\nu = \frac{\eta}{d} \left[ \frac{m^2}{s} \right],$$

$$\nu = \frac{\eta}{d} [Stoke]$$

Além da viscosidade, é interessante avaliar o índice de viscosidade (IV) de um lubrificante. O índice de viscosidade mede o quão estável a viscosidade de um líquido é em relação à sua temperatura. Sendo que quanto maior o índice de viscosidade, mais estável ela será.<sup>43</sup> Um índice de viscosidade alto é sempre desejado. A equação para o cálculo do índice de viscosidade será mostrada na seção 3.3.9 deste trabalho.

Outra propriedade de fundamental importância para um lubrificante, sobretudo para aplicações a altas temperaturas, é o seu ponto de fulgor, que corresponde à menor temperatura na qual um material se torna inflamável em presença do ar. A escolha de um lubrificante com o ponto de fulgor apropriado à temperatura na qual ele será utilizado é vital para o seu bom funcionamento.<sup>21</sup>

Desde a pré-história, são utilizados óleos e gorduras vegetais e animais como lubrificantes.<sup>44</sup> O rápido aumento da indústria do petróleo no começo dos anos 1900 fez

com que produtos petroquímicos dominassem o mercado mundial de lubrificantes. Atualmente, das 40 milhões de toneladas de lubrificante produzidas no mundo por ano, menos de 10% podem ser consideradas como renovável.<sup>14</sup>

Um lubrificante é, em geral, composto em sua maior parte pelo seu óleo base, ao qual são adicionados aditivos para melhorar ou adicionar propriedades de interesse a ele. A proporção de óleo base e aditivos varia de acordo com a aplicação do produto final sendo que, em média, esta proporção é de 93% de óleo base para 7% de aditivos.<sup>21,45</sup>

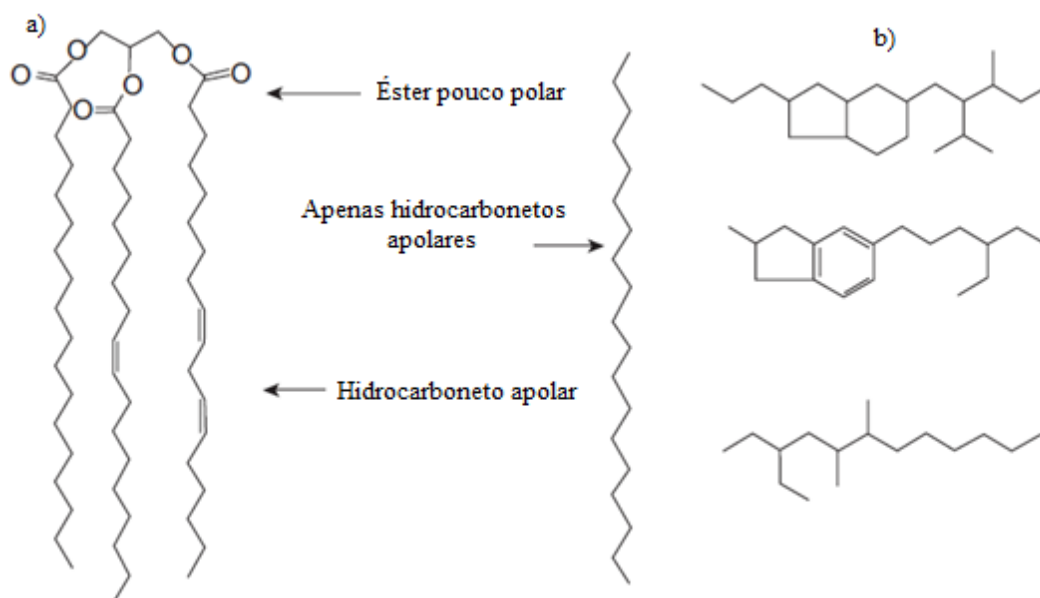
As aplicações de lubrificantes podem ser divididas entre aplicações em sistemas abertos e em sistemas fechados, sendo que cada uma requer propriedades específicas para o seu uso. Os dois tipos de sistema apresentam razões diferentes para a perda de lubrificante que devem ser levadas em consideração. Devido à grande quantidade de lubrificante que é perdida para o ambiente anualmente, o uso de lubrificantes mais tóxicos pode se tornar um problema ambiental sério. Dados indicam que a porcentagem de lubrificante utilizada como fluido hidráulico perdido para o meio ambiente seja de 70% a 80%, por exemplo.<sup>14,18</sup> A energia perdida por fricção, apenas em automóveis por dia, é estimada em valor equivalente a mais de um milhão de barris de petróleo por dia. Por isso o aperfeiçoamento dos lubrificantes é essencial para a diminuição do consumo de petróleo, pois além de ajudarem a diminuir a quantidade de lixo gerado anualmente, permitem que peças, máquinas e maquinários inteiros tenham vidas úteis mais longas.<sup>19</sup>

#### **2.4. Biolubrificantes**

Na literatura, há inconsistências sobre o uso do termo “biolubrificante”. Enquanto alguns autores usam o termo para indicar quaisquer lubrificantes que sejam biodegradáveis, outros dizem que o termo se refere apenas a lubrificantes biodegradáveis que foram produzidos a partir de fontes renováveis, o que dificulta uma estimativa precisa da quantidade que é produzida.<sup>14</sup> Neste trabalho, o termo “biolubrificante” será utilizado apenas para designar lubrificantes que se enquadram no segundo caso.

Os lubrificantes minerais são compostos, principalmente, de hidrocarbonetos e o componente principal dos OV são os triglicerídeos. Devido à composição de seu óleo base, os óleos minerais puros não apresentam função como lubrificantes, sendo fundamental o uso de aditivos para torná-los adequados ao uso. Por outro lado, os OV

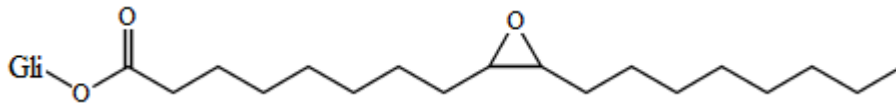
puros apresentam melhor lubrificidade, viscosidade e volatilidade, devido ao tamanho e massa molar média das cadeias de triglicerídeos e à presença de grupos ésteres polares, que aumentam a viscosidade e a tendência de formação de filme sobre superfícies metálicas. Além disso, eles são livres de compostos aromáticos tóxicos e são biodegradáveis.<sup>45-47</sup> Na Figura 10, são mostradas as estruturas de uma molécula de Tgli e as de hidrocarbonetos presentes em lubrificantes minerais, para serem comparadas.<sup>43</sup>



**Figura 10.** Ilustração das estruturas de (a) óleos vegetais e (b) óleos sintéticos<sup>42</sup> Figura traduzida.

Os OV têm desvantagens em relação aos lubrificantes petroquímicos que são intrínsecas aos triglicerídeos. Essas desvantagens devem ser superadas, pois a aceitação de um Biolub no mercado depende dele ser, no mínimo, eficiente quanto aos lubrificantes petroquímicos, tendo ainda que ser menos agressivo ao meio ambiente.<sup>45,48</sup>

A epoxidação das insaturações diminui o número de insaturações presentes no óleo, aumentando a sua estabilidade oxidativa, e, ainda, acrescenta grupos funcionais eletronegativos à molécula, aumentando a tendência de formação do filme sobre uma superfície metálica que já é presente nos OV. O resultado da epoxidação da insaturação é um epóxido,<sup>1,2</sup> ilustrado em uma cadeia de Tgli na Figura 11.



**Figura 11.** Exemplo de um epóxido sintetizado a partir de OV, onde Gli representa o restante da cadeia de um triglicerídeo.<sup>2</sup> Figura traduzida.

O grupo epóxido mantém a rigidez estrutural que a molécula possuía devido à presença de insaturações *cis*, de forma que a presença de um maior número de átomos de oxigênio na molécula é o principal fator para a modificação de propriedades que dependem do grau de empacotamento das moléculas, por exemplo, viscosidade, volatilidade e propriedades de baixa temperatura.<sup>20</sup>

Em função da menor toxicidade e maior biodegradabilidade, os Biolub são mais indicados em situações nas quais uma grande perda de lubrificante é esperada, como o uso em sistemas abertos; quando o uso é em áreas ambientalmente sensíveis, como em plantações ou próximo a corpos d'água e quando o seu uso é necessário na produção de alimentos. Devido à grande perda de lubrificante utilizado como fluido hidráulico, os Biolub têm se mostrado promissores nesta área.<sup>14</sup>

Um dos fatores que influenciam a má aceitação dos Biolubs no mercado é o seu preço elevado. No entanto, isso é compensado pela menor volatilidade dos Biolub, pois não é necessário fazer sua reposição com frequência. Adicionalmente, apresentam melhor viscosidade e lubricidade que prolongam a vida útil das peças que lubrificam.<sup>14</sup>

Adhvaryu *et al* (2002)<sup>10</sup> estudaram as propriedades de óleo de soja epoxidado como lubrificante, após a adição de aditivos antioxidantes comerciais em diferentes concentrações. O estudo mostrou que o óleo de soja epoxidado apresenta maior viscosidade a 40°C do que o óleo soja e também apresentou ganhos significativos de estabilidade oxidativa com quantidades pequenas de aditivo. O óleo de soja epoxidado, porém, apresenta alto índice de formação de resíduos durante sua decomposição térmica e oxidativa.<sup>10</sup>

Além de serem utilizados puros como óleos base para lubrificantes, epóxidos são comumente utilizados como material de partida para a síntese de diésteres, que têm encontrado aplicabilidade como Biolub. Erhan *et al.* (2008),<sup>2</sup> realizaram a síntese de diésteres de óleo de soja em uma etapa utilizando trifluoreto de boro dietil eterato como catalisador. Os referidos pesquisadores explicaram que, antes da formação do diéster, há

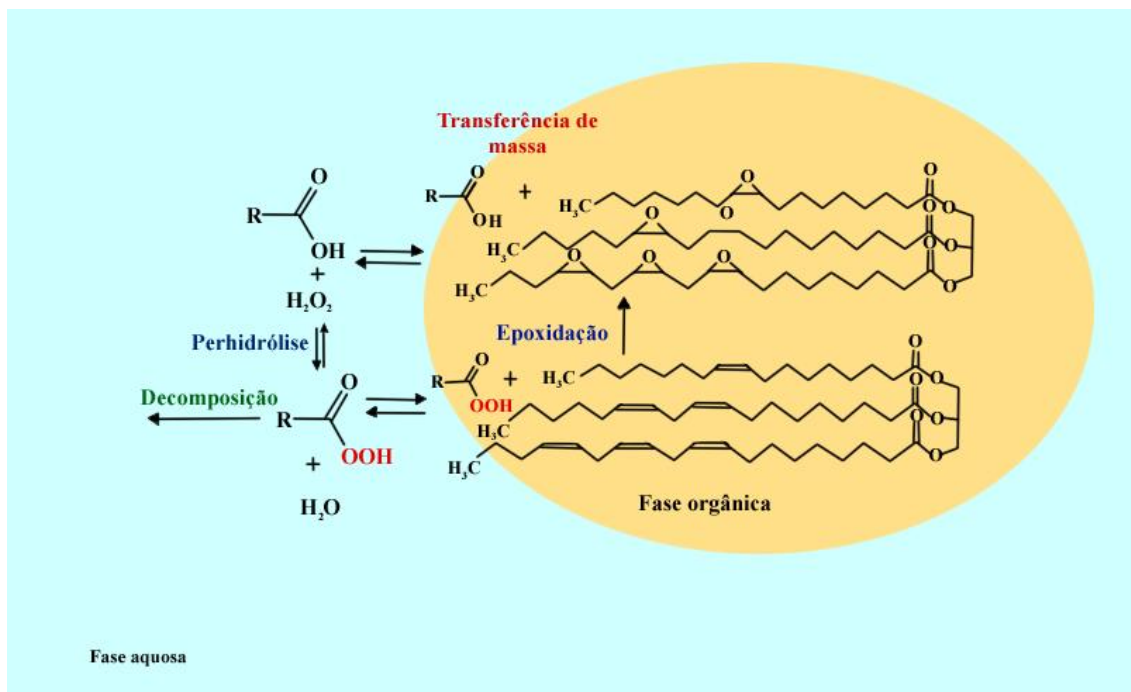
a formação do epóxido, que é quebrado pela reação com um anidrido com auxílio do catalisador. A reação ocorreu a 50°C por 3 h, utilizando diversos tipos de anidridos lineares. O produto resultante puro apresentou valores mais elevados de estabilidade oxidativa e atingiu algumas das especificações exigidas para lubrificantes.<sup>2</sup>

O uso de epóxidos para a síntese de diésteres possibilita o uso de diferentes anidridos para a abertura do anel epóxido, permitindo a síntese de diferentes diésteres para diferentes aplicações.

Oliveira (2013)<sup>49</sup> estudou o grau de conversão de instaurações em grupos ésteres do biodiesel de óleo de soja utilizando anidrido cloroacético, trimetilacético e maleico para abrir o anel epóxido. A reação de epoxidação foi realizada sob agitação por 20 h, em seguida o anidrido foi adicionado e a reação ocorreu em tempos e temperaturas variados. O trabalho mostrou a grande influência dos efeitos estéreos na reação. O anidrido maléico, por exemplo, apresentou maior taxa de conversão (100%) do que o anidrido trimetilacético (79,5%) e o anidrido cloroacético (11,3%).<sup>49</sup>

## **2.5. Transferência de massa na reação**

A reação de epoxidação do estudo aqui apresentado ocorre em um sistema bifásico, onde parte dos reagentes, peróxido de hidrogênio e ácido fórmico (Hform), está na fase aquosa e o óleo vegetal se encontra na fase orgânica. Para que a reação ocorra, é necessário o contato entre as duas fases, a fim de que haja a transferência de massa entre elas.<sup>50</sup> A Figura 12 esquematiza essa transferência, bem como as reações de interesse que ocorrem na mistura reacional. Outras reações podem ocorrer, mas não foram representadas na Figura 12.



**Figura 12.** Ilustração da transferência de massa entre as fases aquosa e orgânica na reação de epoxidação.<sup>50</sup> Figura adaptada.

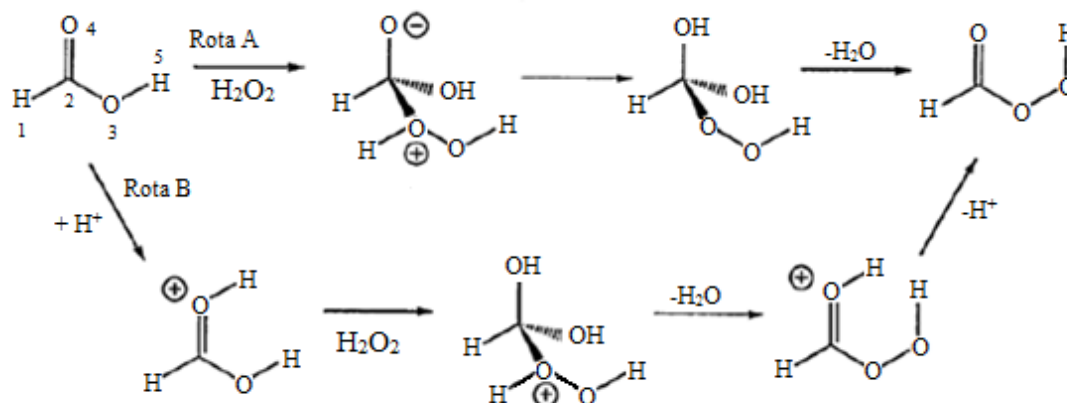
A formação de perácido ocorre exclusivamente na fase aquosa, uma vez que a solubilidade de peróxido do hidrogênio na fase orgânica é desprezível. O perácido, então, é transferido para a fase orgânica, onde acontece a epoxidação das insaturações do óleo.<sup>50</sup>

Como a reação depende da superfície de contato entre as duas fases, é necessário que haja agitação eficiente para o bom rendimento da reação. O aumento da velocidade de agitação aumentaria, a princípio, o rendimento da reação, mas estudos mostraram que para velocidades de agitação acima de 500 rpm, o aumento na velocidade de agitação não leva a aumentos consideráveis no rendimento da reação.<sup>50</sup>

## 2.6. Epoxidação

Um agente epoxidante se faz necessário para a transformação de uma insaturação em um epóxido. O peróxido de hidrogênio sozinho, porém, não é reativo o suficiente para reagir com eficiência com a insaturação, tornando necessária a sua ativação de alguma forma. Um modo usual de se ativar o peróxido de hidrogênio é a sua reação com um ácido orgânico para gerar um perácido. Tipicamente, são utilizados para

esse fim, Hform ou ácido acético.<sup>51</sup> Dois mecanismos diferentes são sugeridos para a formação do perácido, ambos são mostrados na Figura 13.



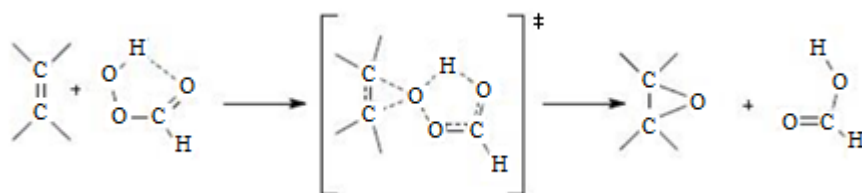
**Figura 13.** Esquema de propostas de possíveis mecanismos para a formação do perácido.<sup>51</sup> Figura adaptada.

No esquema acima duas rotas são representadas.

- Rota A. Rota não catalítica. O peróxido de hidrogênio realiza um ataque nucleofílico à carbonila, formando um intermediário tetraédrico. Ocorre, então, uma transferência de próton do oxigênio com carga positiva para o que está com carga negativa. Por fim, acontece uma eliminação intramolecular de água e o perácido é formado.<sup>51</sup>

- Rota B. Ocorre a protonação do oxigênio da carbonila, ativando, assim, o carbono a ele ligado. A carbonila ativada é, então, atacada pelo peróxido de hidrogênio, sua ligação dupla é quebrada e o par de elétrons que a mantinha neutraliza a carga positiva do oxigênio da carbonila que estava ativada, formando o intermediário tetraédrico com um oxigênio com carga positiva. O oxigênio que antes formava uma dupla ligação com o carbono, então, refaz a ligação dupla com a eliminação intramolecular de água, formando um perácido com uma carbonila protonada. Por fim, o próton ligado à carbonila é liberado e o perácido é formado.<sup>51</sup>

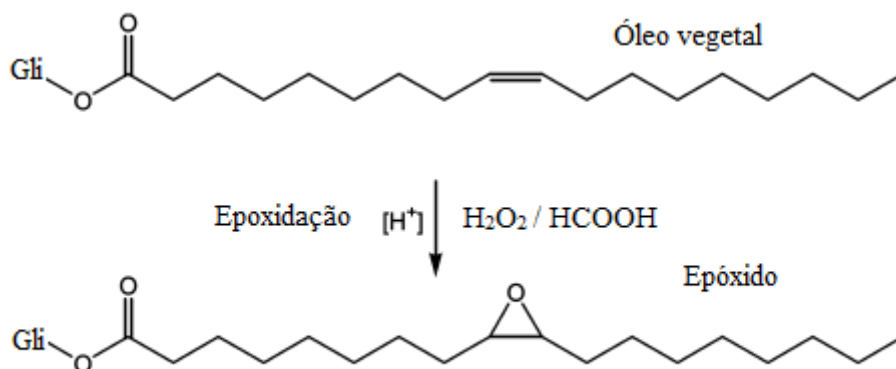
Após a formação do perácido, ocorre a epoxidação da ligação dupla. Uma proposta mecanística para a epoxidação é sugerida na Figura 14.<sup>51</sup>



**Figura 14.** Esquema da proposta de mecanismo para a reação de epoxidação de uma insaturação.<sup>51</sup> Figura adaptada.

Como pode ser vista no esquema da Figura 14, a ativação do perácido ocorre pela formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular. A insaturação, então, ataca o perácido ativado, resultando em um estado de transição que se decompõe em um epóxido e uma molécula de ácido, nesse caso, o Hform.<sup>51</sup>

A Figura 15 mostra o resultado da reação de epoxidação da ligação dupla.<sup>2</sup> A modificação química representada é feita no óleo de soja, mas a reação é válida para qualquer óleo insaturado.



**Figura 15.** Esquema da reação de epoxidação da ligação dupla, onde “Gli” representa o restante da molécula de triglicerídeo.<sup>2</sup> Figura traduzida.

Musik *et al.*, (2017)<sup>52</sup> sintetizaram epóxidos de óleo de gergelim pela reação com perácido acético, em uma reação catalisada por ácido sulfúrico, gotejando peróxido de hidrogênio a uma mistura de óleo e ácido acético sob constante agitação em diferentes temperaturas e tempos de reação, acompanhando a taxa de formação de epóxido a cada hora da reação, determinando o valor do índice de iodo do produto. Esse



estudo mostrou a influência do tempo de reação e da temperatura na reação, sendo que as maiores taxas de epoxidação resultaram das reações de 6 a 7 h a 90°C.

Silva *et al.*, (2015)<sup>53</sup> sintetizaram epóxidos a partir do óleo de maracujá e testaram quanto às suas aplicabilidades como biolubrificantes com e sem adição de aditivos para melhorar seu desempenho. A reação foi realizada em um balão de três bocas com refluxo e banho térmico de água, a 30°C, durante 3 h. Eles observaram que o OV epoxidado sofreu aumento de viscosidade, estabilidade oxidativa e melhora de suas propriedades tribológicas, apresentando melhor lubricidade do que óleos minerais, após adição dos aditivos.

*Capítulo 3*  
***Metodología Experimental***

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

Os óleos utilizados foram adquiridos da empresa Mundo dos óleos. O peróxido de hidrogênio, 30% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi obtido da empresa MERK, o Hform a 85% foi adquirido da Vetec. O LCOM HERKON AW com grau SAE/ISSO/NLGI 32, produzido pela Packblend Indústria e Comércio de Lubrificantes Ltda foi adquirido da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os reagentes foram utilizados na proporção mássica de 1:1:4 de insaturações no óleo, Hform e peróxido de hidrogênio respectivamente. As quantidades molares de reagentes utilizadas nas reações são apresentadas nas Tabelas 5 e 6, bem como as quantidades em massas e volumes de reagentes utilizados nas reações.

As quantidades de reagentes foram calculadas com base nos resultados obtidos na seção 3.3.1 deste trabalho, onde são calculadas as massas molares dos óleos e também o número de insaturações por mol de cada um.

**Tabela 5.** Proporção dos reagentes utilizados nas reações com o OAM.

	OAM	Hform	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Número de mols (mol)	1,43	19,20	123,66
Quantidade	27,15 g	13,57 mL	119,75 mL

**Tabela 6.** Proporção dos reagentes utilizados nas reações com o OPM.

	OPM	Hform	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Número de mols (mol)	0,26	6,49	34,55
Quantidade	25,32 g	21,10 mL	92,00 mL

A grande diferença na quantidade molar de reagentes utilizados se deve ao fato da quantidade de insaturações por mol no OPM ser maior do que no OAM, fazendo com que uma quantidade menor de óleo seja necessária para obter um mol de insaturações.

Os cálculos que levaram à massa e ao número de insaturações por mol de óleo estão descritos nas Equações 4 e 5, na seção 3.3.1 deste trabalho.

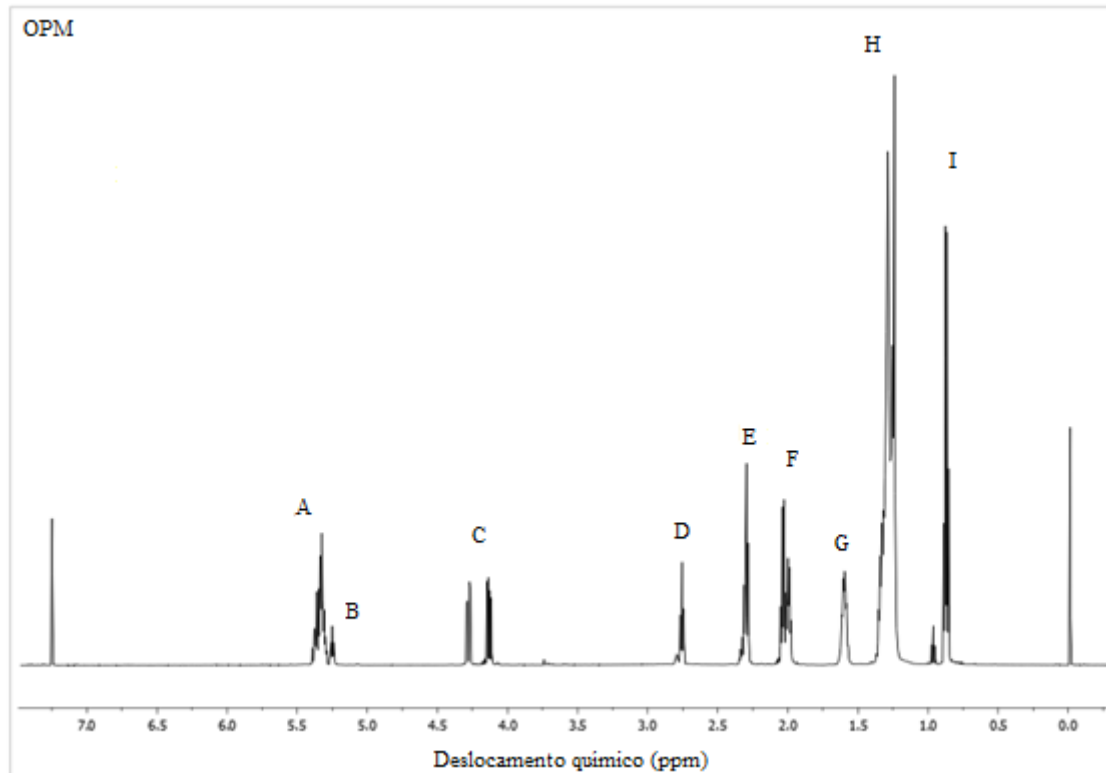
### 3.2. Síntese dos Epóxidos

O OAM e o Hform foram adicionados ao balão de três bocas antes do começo da agitação, enquanto que o peróxido de hidrogênio foi gotejado na mistura por 45 min sob agitação. Ao fim do gotejamento de peróxido, a mistura foi aquecida até 60°C e foi mantida a agitação por duas horas, com a temperatura entre 60°C e 65°C. Ao término dessas duas horas, o produto foi transferido para um funil de decantação e foram feitas duas extrações com solução salina, sendo a primeira imediatamente após a transferência do produto para o funil de decantação. Após as extrações, o produto foi neutralizado com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% m/v. Ao final da neutralização o produto foi filtrado.

### 3.3. Caracterização dos Materiais Utilizados e Obtidos

#### 3.3.1. Cálculo da massa molar média e grau de insaturação dos óleos

A massa molecular dos óleos foi calculada pelo método descrito por Miyake *et al.* (2001)<sup>54</sup> com base em um espectro integrado de RMN <sup>1</sup>H do óleo em questão. A Figura 16 representa o RMN de próton do OPM, onde também estão indicados os sinais relevantes para o cálculo da massa molar média ( $\overline{MM}$ ) e grau de insaturação dos OV.



**Figura 16.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do OPM obtido para este trabalho utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtido a 600 MHz.

Sendo que o significado de cada uma das letras de “A” a “I” é listado a seguir.

A – prótons olefínicos

B – prótons unitários do glicerol;

C – prótons metilênicos do glicerol;

D – prótons bisalílicos;

E – prótons  $\beta$  à carbonila do grupo éster;

F – prótons  $\alpha$ -metilênicos adjacentes da carbonila;

G – prótons alílicos;

H – prótons metilênicos de cadeias alifáticas;

I – prótons terminais.

Com base nos tipos de prótons indicados acima, a  $\overline{MM}$  e o número de insaturações por mol foram calculados pelas seguintes equações:

- Massa molar média ( $\overline{MM}$ ):

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

- Número de insaturações por mol:

$$\text{Insaturações por mol} = \frac{(A + B) - \frac{C}{4}}{2 \cdot \frac{C}{4}} \quad (5)$$

Para a resolução dessas equações, utiliza-se a área integrada dos sinais correspondentes a cada letra.<sup>54</sup>

### 3.3.2. Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros no FT-IR das amostras foram obtidos em um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier Varian 640 pelo método de reflectância atenuada total (ATR), com janela espectral de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram

obtidos com 16 scans, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e realizados na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) – UnB.

### **3.3.3. Ressonância magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ e RMN $^{13}\text{C}$ )**

Os espectros de RMN, tanto de  $^1\text{H}$  quanto de  $^{13}\text{C}$  foram adquiridos em um espectrômetro Bruker, modelo *Magneto Ascended 600 Console Advanced III HD*, 600 MHz, com clorofórmio deuterado como solvente e tetra metil silano como referência. O espectrômetro foi equipado com uma sonda ATB 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos com 16 transientes e feitos na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) – UnB.

### **3.3.4. Cromatografia por permeação em gel (GPC)**

As amostras estudadas foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando um aparelho *Malvenr Inrtument* modelo *Viscotec RImax*, usando as colunas cromatográficas KF805L KF804L + KF802.5 em série. As corridas cromatográficas foram realizadas com o solvente tetraidrofurano (THF), com taxa de injeção de  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram executadas na CAIQ – UnB.

### **3.3.5. Densidade**

Todas as amostras tiveram suas densidades analisadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPolN), em um picnômetro de 25 mL, utilizando água destilada a  $27^\circ\text{C}$  para padronização do picnômetro. As medidas foram feitas em triplicata e o picnômetro foi lavado com etanol e seco entre cada medida.

### **3.3.6. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)**

As curvas TG/DTG foram adquiridas em um analisador termogravimétrico (TGA) *Shimadzu*, Modelo DTG-60H, na CAIQ – UnB, utilizando aproximadamente 7 mg de cada amostra, em cela de platina. As análises foram realizadas em atmosfera e ar sintético ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $25^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ . As curvas DTG das amostras, bem como os valores quantitativos referentes à análise das curvas TG, foram calculados pelo programa TA-60WS.

### **3.3.7. Estabilidade oxidativa**

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados seguindo a norma ISO 6886. Um fluxo de ar sintético a uma temperatura específica foi passado através da amostra com o intuito de oxidá-la. O processo de oxidação libera gases que são arrastados pelo ar até um frasco de água desmineralizada no qual há um eletrodo que mede a condutividade dessa água. A estabilidade oxidativa de uma amostra é o ponto no qual há um aumento abrupto de condutividade da água, causado pelos gases de oxidação nela dissolvidos.<sup>55</sup>

O ensaio foi realizado na ANP, em um equipamento *Metrohm Rancimat 743*, a 110°C, fluxo de ar de 10 L·h<sup>-1</sup>, com eletrodos para leituras de 0 μS·cm<sup>-1</sup> a 300 μS·cm<sup>-1</sup>. Foram utilizados 50 mL de água desmineralizada e 3 g de produto para a análise.

### **3.3.8. Viscosidade cinemática**

A viscosidade foi calculada de acordo com a norma NBR 10441, na qual é medida, em segundos, o tempo que um volume fixo de líquido leva para escoar por gravidade pelo capilar do viscosímetro a uma temperatura controlada. A viscosidade cinemática é o produto da constante do viscosímetro pelo tempo de escoamento do líquido.<sup>56</sup>

Neste ensaio, foi utilizado o viscosímetro automático *Herzog HVU 490*, na ANP. O tempo de escoamento foi calculado a 40°C e 100°C, com a temperatura sem variar mais que 0,02°C, utilizando 20 mL de amostra em cada medida e utilizando acetona para lavar o viscosímetro entre cada medida.

### **3.3.9. Índice de viscosidade (IV)**

Este ensaio também foi realizado na ANP, com base na norma NBR 43581, utilizando como padrão os óleos crus da Pensilvânia e de Golfo do México, com valores de IV de 100 e 0, respectivamente.

Há dois métodos para o cálculo do IV: um para IV com valores superiores ou iguais a 100 e um para IV com valores inferiores ou iguais a 100. O valor do IV sempre é um número inteiro, sendo arredondado para o inteiro inferior mais próximo no caso de o resultado ser decimal. As Equações 6, 7 e 8, são as equações utilizadas para o cálculo do IV.

- Para valores de IV menores ou iguais a 100, o cálculo é o seguinte:

$$IV = \left[ \frac{(L-U)}{L-H} \right] \cdot 100 \quad (6)$$

em que L e H são valores tabelados que dependem da viscosidade do produto testado e U é o valor da viscosidade do produto a 40°C.

- Para valores de IV maiores ou igual a 100, o cálculo é o seguinte:

$$IV = \left\{ \frac{[(-\log N) - 1]}{0,0075} \right\} + 100 \quad (7)$$

Em que

$$N = \frac{(\log H - \log U)}{\log Y} \quad (8)$$

onde, H é um valor tabelado, U é a viscosidade do produto a 40°C e Y é a viscosidade a 100°C.

Esses cálculos são aplicáveis para viscosidades entre 2 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> e 100 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> a 100°C.<sup>57</sup>



*Capítulo 4*  
***Resultados e Discussão***

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 17 apresenta amostras dos óleos estudados, neste trabalho, dos seus respectivos epóxidos e do LCOM e, para facilitar a leitura dos resultados e discussões, as denominações dadas aos materiais estudados estão listadas na Tabela 7.

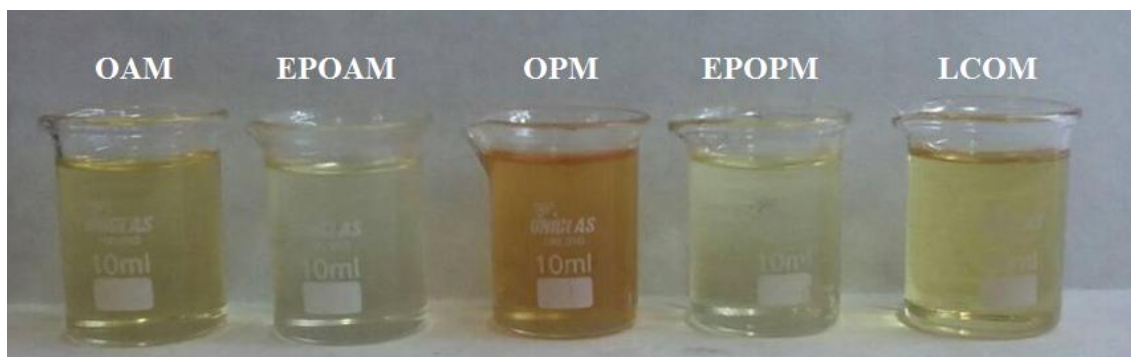


Figura 17. Imagem das amostras dos materiais estudados neste trabalho.

Tabela 7. Materiais estudados e suas respectivas denominações neste trabalho.

Material	Denominação
Óleo da amêndoa da macaúba	OAM
Óleo da polpa da macaúba	OPM
Epóxido do óleo da amêndoa da macaúba	EPOAM
Epóxido do óleo da polpa da macaúba	EPOPM
Lubrificante comercial	LCOM

Nota-se, pela Figura 17, que a coloração dos óleos muda com a formação dos epóxidos para, praticamente, incolores, sendo apenas levemente amarelado no caso do EPOPM. Essa mudança de cor dos produtos finais das reações de epoxidação pode indicar que a reação ocorreu.

##### 4.1. Massa Molar Média e Grau de Insaturação

Usando as Equações 4 e 5 descritas na seção 3.3.1 deste trabalho, as massas molares e graus de insaturação do OAM e do OPM foram calculados e os valores obtidos são dados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Massa molar e número de insaturações por mol dos óleos estudados.

Óleo	$\overline{MM}$ (g·mol <sup>-1</sup> )	Insaturações por mol (mol)
OAM	608,35	0,7
OPM	1.112,13	3,8

Como a macaúba é uma oleaginosa pouco estudada, não foram encontrados dados referentes à  $\overline{MM}$  e grau de insaturação de seus óleos. Os resultados obtidos, porém, condizem com os dados sobre a composição dos óleos obtidos na literatura, conforme mostrado na Tabela 3, na qual se percebe a maior massa molar dos componentes do OPM, levando à formação de um óleo de maior massa. O OPM, ainda apresenta diversos AG insaturados em sua composição, como o ácido oleico, que está presente em grande quantidade, o ácido palmitoléico e o ácido linolênico, que é poli-insaturado, contribuindo para o maior grau de insaturação do OPM. O OAM, por outro lado, é constituído principalmente de ácidos graxos leves, como o ácido láurico, seu principal constituinte. Além do ácido láurico, o OAM apresenta ainda uma maior quantidade de AG pequenos e saturados em sua composição, comparado ao OPM, como o ácido cáprico e o caprílico, resultando em uma menor  $\overline{MM}$ . O AG insaturado mais significativo na composição do OAM, o ácido oleico, também é o seu único AG insaturado, contribuindo para o baixo grau de insaturação deste óleo.<sup>37</sup>

Como os dados calculados pelas Equações 5 e 6 condizem com o que seria esperado pela composição dos óleos, assume-se que os valores calculados podem ser confiáveis e podem ser utilizados como base para o cálculo da quantidade de reagentes utilizados nas reações de epoxidação dos óleos, mostrada na seção 3.1 deste trabalho.

#### 4.2. Caracterizações dos Materiais Estudados

Para preparação de Biolub que sejam à base de OV, é importante o conhecimento de algumas propriedades do óleo em questão. Porém, em função do tempo dedicado às reações de obtenção dos Biolub, não foi possível realizar essas análises. No entanto, as propriedades físico-químicas do OAM foram fornecidas pela empresa produtora e encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9.** Algumas propriedades físico-químicas do OAM.

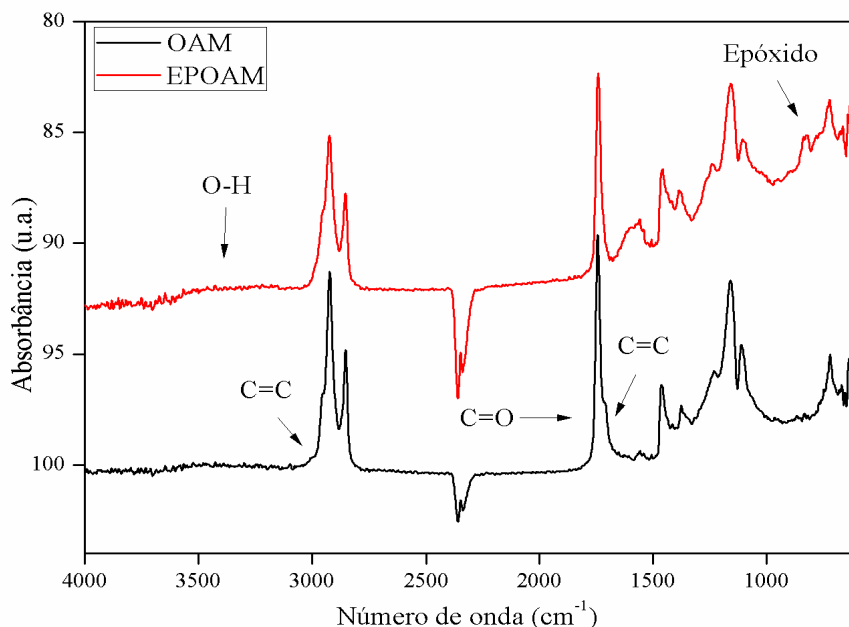
<b>Característica</b>	<b>Padrão</b>	<b>Resultado</b>
Cor	Amarelada	ok
Odor	Característico	ok
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,900 - 0,950	0,920
Índice de Iodo (g/100g W'js)	20 – 60	54,05
Índice de saponificação (mgKOH/g)	220 – 260	258
Índice de acidez	Máx. 8,0	ok
Índice de peróxido	<10	ok
Solubilidade em água	Insolúvel	ok

A Tabela 9, fornecida pelo fabricante do óleo, atesta a qualidade do mesmo quanto às propriedades avaliadas, pois todas elas apresentaram resultados satisfatórios, indicando se tratar de um óleo com qualidade adequada para ser usado na síntese do EPOAM. Nos óleos em geral, os Tgli correspondem a 98% e podem ser separados nas fases saponificáveis dos óleos. Os 2% remanescentes correspondem à matéria insaponificável, onde podem ser encontrados esteróis e tocoferóis.<sup>59,60</sup>

A empresa não forneceu as propriedades físico-químicas do OPM.

#### **4.2.1. Análise por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

A Figura 18 apresenta os espectros no FT-IR do OAM e do EPOAM, onde são identificadas as bandas de estiramento da ligação C-H, em 2800 cm<sup>-1</sup>, e de estiramento da carbonila de éster, em 1700 cm<sup>-1</sup>, como era esperado para um Tgli. Estas bandas também estão presentes no espectro do EPOAM, indicando que a reação realizada não mudou a estrutura dos Tgli do óleo.<sup>61</sup>



**Figura 18.** Espectros no FT-IR do OAM e do EPOAM, obtidos por ATR.

O espectro do OAM apresenta, ainda, uma banda muito discreta em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-H de carbono  $\text{sp}^2$ , mas, devido à sua pequena intensidade e à sua proximidade da banda em  $2800\text{ cm}^{-1}$ , ela não aparece muito evidente. Além disso, há também outra banda em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C=C *cis*, que também é de difícil identificação, devido ao baixo grau de instauração do OAM. Ambas as bandas estão ausentes no espectro do EPOAM, indicando ausência das insaturações, consequentemente ocorrência da reação de epoxidação.<sup>61</sup>

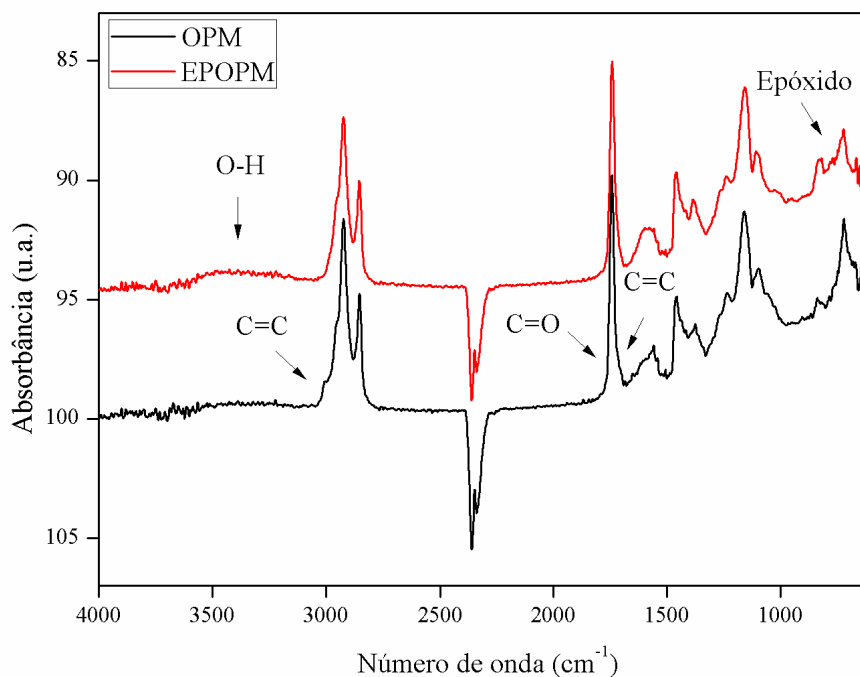
As bandas em  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  presentes no espectro do EPOAM são referentes ao grupo epóxido, como descrito por Arjuran *et al.* (2017),<sup>62</sup> que realizaram simulações computacionais de epóxidos aromáticos e não aromáticos, obtendo espectros teóricos de FT-IR e também de outras técnicas espectroscópicas. É possível identificar ainda um pequeno aumento na região dos  $1090\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C–O, como descrito por Sideridou *et al.* (2016)<sup>63</sup> em seu trabalho sobre caracterização de epoxipolímeros, no qual também foram encontradas as duas bandas de epóxido mencionadas anteriormente. Estas bandas não estão presentes no espectro do OAM, indicando que o epóxido foi formado pela reação de epoxidação. Além disso, pode-se se notar, no espectro do EPOAM, uma banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento

da ligação O-H, indicando que, além da reação de epoxidação, houve também uma reação paralela de hidroxilação das insaturações.<sup>61</sup> As atribuições das principais bandas dos espectros no FT-IR do OAM e do EPOAM estão indicadas na Tabela 10. Os dois espectros apresentaram bandas em, aproximadamente, 2400 cm<sup>-1</sup> referentes a gás carbônico, que não são relevantes para a análise dos espectros, portanto não incluídas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Atribuições relacionadas às principais bandas dos espectros no FT-IR do OAM e do EPOAM.<sup>61</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1700	Estiramento C=O
1200	Estiramento C-O
1090	Estiramento C-O
3000	Estiramento CH sp <sup>2</sup>
1660	Estiramento C=C <i>cis</i>
3400	Estiramento O-H
960	Estiramento assimétrico epóxido
750	Estiramento epóxido

A Figura 19 apresenta os espectros no FT-IR do OPM e do EPOPM.



**Figura 19.** Espectros no FT-IR do OPM e do EPOPM, obtidos por ATR.

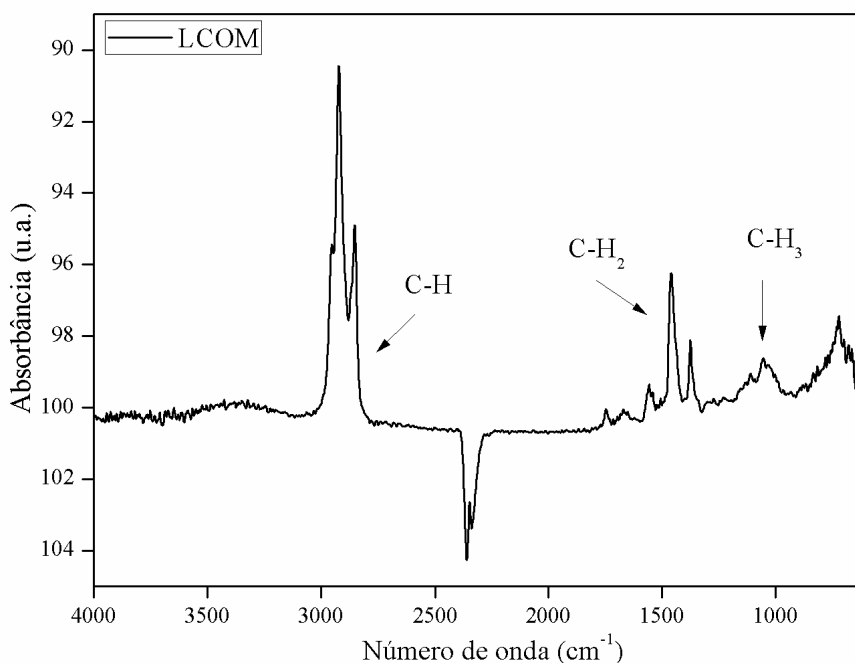
Devido à natureza da informação dada pelos espectros no FT-IR, os dois espectros da Figura 19 são semelhantes aos dois espectros apresentados na Figura 18, de modo que a análise de ambas as figuras pode ser feita com os dados fornecidos pela Tabela 10. A principal diferença entre os espectros no FT-IR do OAM e do OPM é a maior intensidade da banda referente à ligação C-H de carbono  $sp^2$ , em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , no espectro do OPM, devido ao maior grau de instauração deste óleo.<sup>61</sup>

Como a diferença entre os espectros dos dois óleos é a intensidade da banda referente à ligação C-H de carbono  $sp^2$ , os espectros no FT-IR dos epóxidos dos dois óleos são semelhantes, pois as insaturações presentes nos óleos são quebradas durante a reação de epoxidação.<sup>61-63</sup>

Tal como ocorreu na epoxidação do OAM, também houve reação paralela de hidroxilação na epoxidação do OPM, evidenciada pela banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  no espectro FT-IR do EPOPM, que é referente ao estiramento da ligação O-H.<sup>61</sup>

Os dois espectros apresentados na Figura 19 também apresentaram bandas em  $2400\text{ cm}^{-1}$  referentes a gás carbônico.

Para fins de comparação de estruturas moleculares, o espectro no FT-IR do LCOM é apresentado na Figura 20.



**Figura 20.** Espectro no FT-IR do LCOM, obtido por ATR.

O espectro no FT-IR do LCOM apresenta apenas bandas características de hidrocarbonetos, com uma banda dupla intensa em, aproximadamente, 2800  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-H de carbono  $\text{sp}^3$ . Em 1460  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se a banda referente ao dobramento de grupos  $\text{CH}_2$  e, em 1375  $\text{cm}^{-1}$ , a ocorrência da banda que representa o dobramento de grupos  $\text{CH}_3$ . O espectro indica que o LCOM é um lubrificante composto principalmente de hidrocarbonetos, sendo que a banda em 700  $\text{cm}^{-1}$  indica que os hidrocarbonetos que o compõem são hidrocarbonetos de cadeia longa. Uma cadeia longa de hidrocarbonetos em lubrificantes minerais é algo comum, pois elas apresentam maior viscosidade e menor volatilidade do que cadeias curtas.<sup>42,61,64</sup> A lista de bandas utilizadas para a interpretação deste espectro é apresentada na Tabela 11. Este espectro também apresentou a banda em, aproximadamente, 2400  $\text{cm}^{-1}$  referente a gás carbônico. Como esta banda não é relevante para a análise deste espectro ela não foi incluída na Tabela 11.

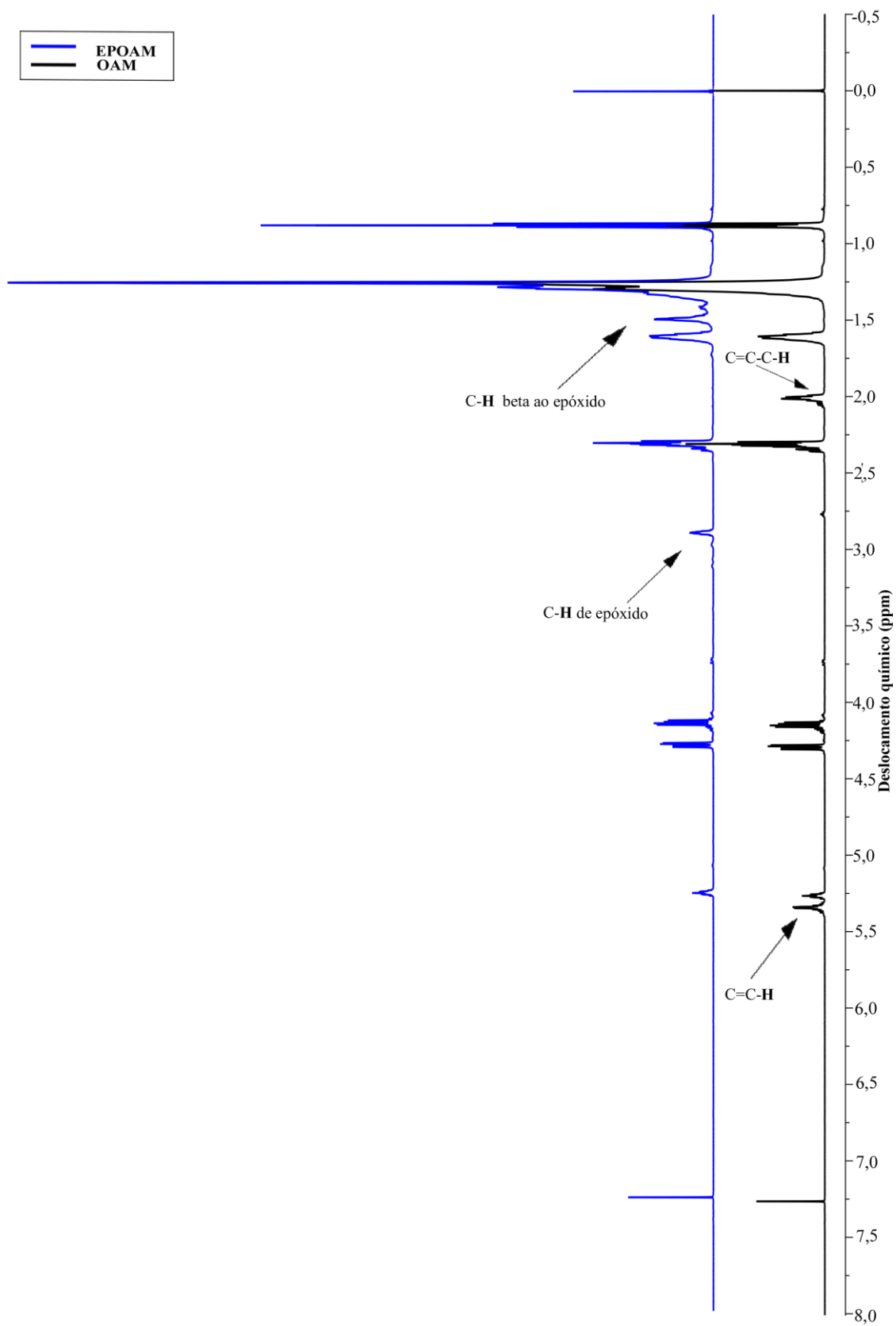
**Tabela 11.** Bandas referentes ao espectro no FT-IR da amostra de LCOM.<sup>61</sup>

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
2800	Estiramento C-H de carbono $\text{sp}^3$
1460	Dobramento $\text{CH}_2$
1375	Dobramento $\text{CH}_3$
700	Banda de cadeia longa

#### 4.2.2. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN $^1\text{H}$ )

A Figura 21 apresenta os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM e do EPOAM.





**Figura 21.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H do OAM e do EPOAM utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 600 MHz.

A Tabela 12 apresenta os sinais identificados na análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM e do EPOAM e seus respectivos deslocamentos químicos.

**Tabela 12.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM e EPOAM.<sup>61,65,66</sup>

Deslocamento químico (ppm)	Ligação
1,50	C–H beta ao epóxido
2,00	C=C–C–H
2,30	C–H ligado à carbonila do éster
2,76	C–H do epóxido
3,75*	O–H*
4,25	CH <sub>2</sub> do glicerol
5,25	CH do glicerol
5,35	C=C–H

\*A identidade do sinal não pode ser confirmada, mas é provável que se trate de uma hidroxila.

Comparando os dois espectros de RMN  $^1\text{H}$ , observa-se o sinal em 2,00 ppm, referente à ligação C=C–C–H, que está praticamente ausente no espectro do EPOAM, mas a integração foi de 0,04 no espectro do OAM. Houve também o desaparecimento do sinal em 5,35 ppm, relacionado à ligação C=C–H com integração de 0,02 no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OAM. O desaparecimento dos sinais mencionados indica que houve, como esperado, a conversão de insaturações no OAM.

Além disso, o aparecimento de sinais em 1,50 ppm e 2,76 ppm no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do EPOAM, referentes à ligação C–H beta e alfa do epóxido, respectivamente, indicam que a reação de epoxidação realmente ocorreu. O valor da integração destes sinais foi de 0,08 e 0,02, respectivamente.

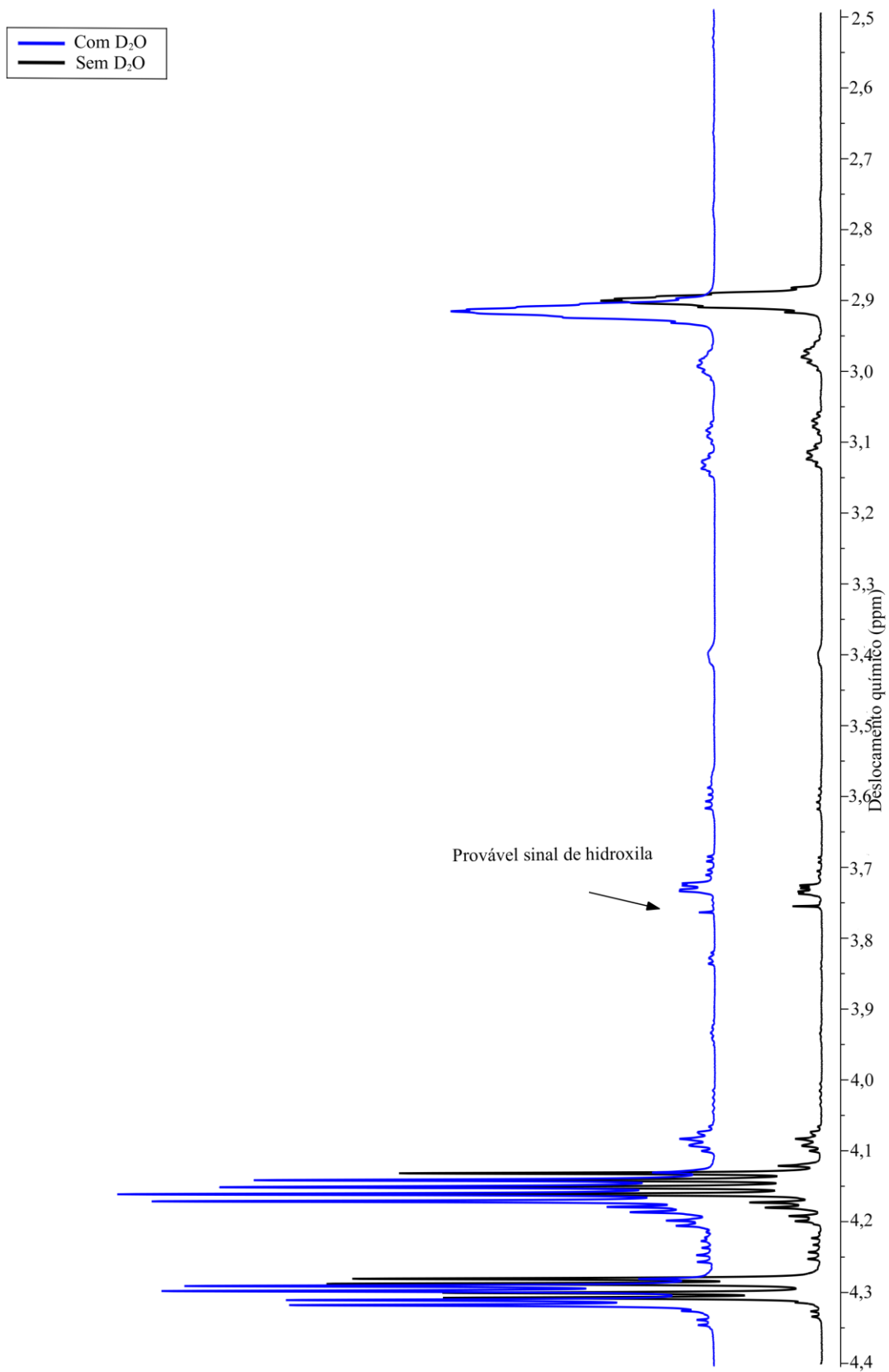
A integrais desses espectros foram calculadas tendo como referência os sinais em, aproximadamente, 1,26 ppm nos dois espectros.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  apresentaram os sinais que eram esperados para os OV, de acordo com Popescu *et al.* (2015),<sup>65</sup> e também os sinais referentes a epóxidos, conforme citado por Ehman *et. al*<sup>2</sup> sobre a epoxidação de óleo de soja, sugerindo a formação de epóxido.

O sinal referente à hidroxila foi identificado com o auxílio de um teste. Nesse teste, foi realizado um RMN de próton da amostra em questão com a adição de uma gota de água deuterada (D<sub>2</sub>O) à amostra. A adição de água deuterada leva à troca de

hidrogênio entre a hidroxila e o D<sub>2</sub>O. Uma vez que o deutério não é lido pelo RMN de próton, isso faz com que a intensidade do sinal referente à hidroxila diminua.<sup>61</sup> O sinal da hidroxila é, então, o sinal que perde intensidade, após a adição de água deuterada.

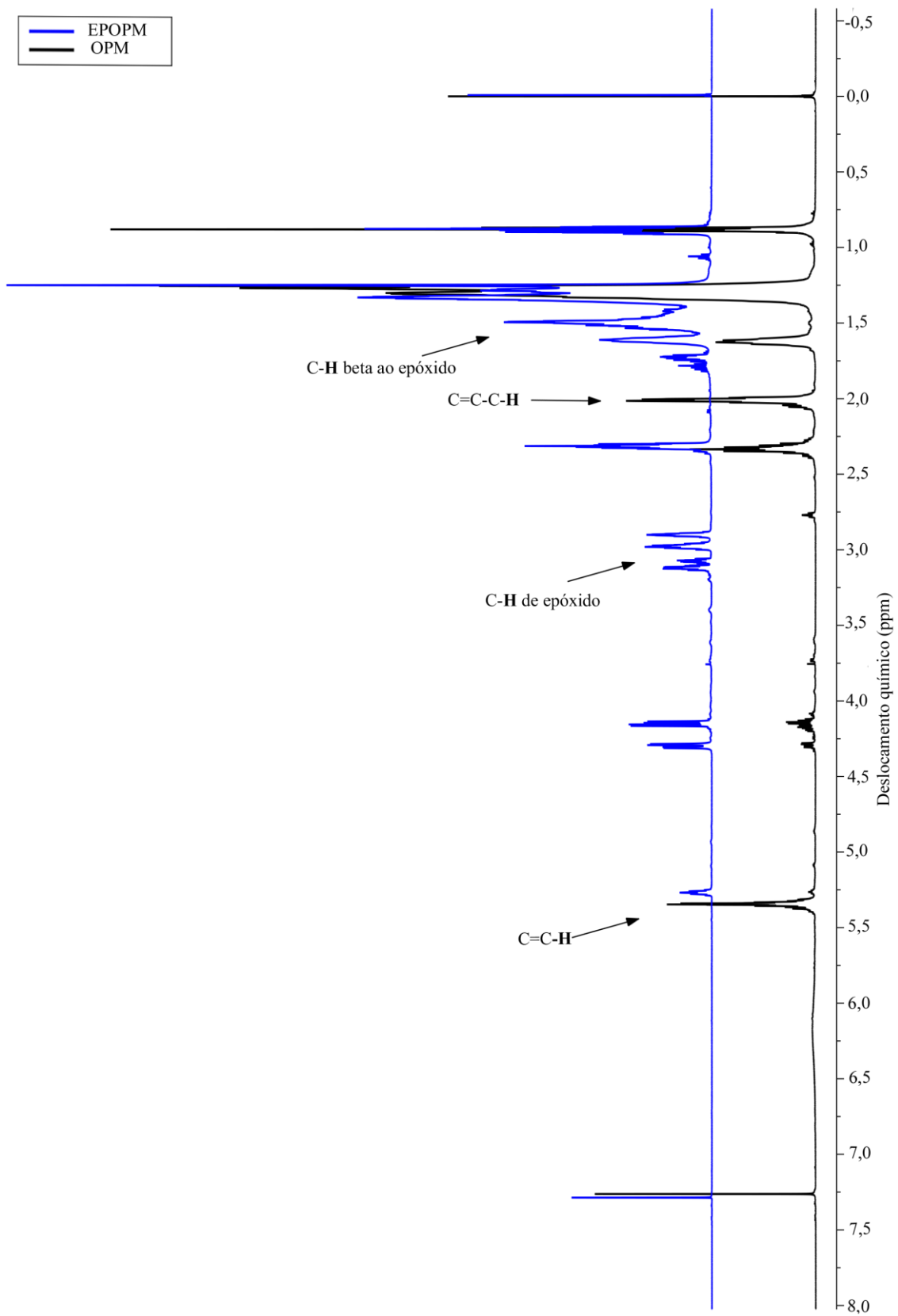
A Figura 22 representa os espectros de RMN <sup>1</sup>H do EPOAM, destacando sinal relacionado à hidroxila e que, apesar da sua baixa intensidade no espectro de RMN <sup>1</sup>H do EPOAM sem adição de D<sub>2</sub>O, percebe-se a diminuição do sinal em questão no espectro de RMN <sup>1</sup>H do EPOAM com adição de D<sub>2</sub>O.



**Figura 22.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do EPOAM, mostrando a região do sinal da hidroxila, antes e depois da adição de D<sub>2</sub>O utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 600 MHz.

Por ser um simpleto, é provável que o sinal em 3,75 ppm seja de hidroxila. O cálculo das integrais dos sinais mencionados seria necessário para confirmar a diminuição da identidade desse sinal. Entretanto, a hidroxilação é apenas uma reação paralela e o sinal em 3,75 ppm é tão fraco que a sua integral, nos dois espectros, resultou em 0,00. A diminuição do sinal em relação ao sinal vizinho pode indicar que sua intensidade foi de fato diminuída, sugerindo que ele se trata de um sinal de hidroxila. Apesar de não ser possível confirmar a identidade desse sinal, com o valor do seu deslocamento químico, o fato dele ser um simpleto e o resultado do teste, pode-se inferir que ele se refere a um sinal de hidroxila.<sup>61</sup>

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H das amostras do OPM e do EPOPM estão apresentados na Figura 23.



**Figura 23.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OPM e do EPOPM utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 600 MHz.

Os sinais utilizados para a análise desses dois espectros são os mesmos destacados na Figura 21, mas, como há uma pequena diferença de deslocamento químico de alguns sinais dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM e do EPOAM (Figura 21), a lista de sinais e seus deslocamentos químicos utilizados, para analisar os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OPM e do EPOPM (Figura 23), é apresentada na Tabela 13. Portanto, a análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OPM e do EPOPM é análoga à análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM e do EPOAM, de modo que serão discutidas apenas as diferenças importantes entre os espectros dos dois óleos e seus respectivos epóxidos.

**Tabela 13.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OPM e EPOPM.<sup>61</sup>

Deslocamento químico (ppm)	Ligação
1,50	C– <b>H</b> beta ao epóxido
2,00	C=C–C– <b>H</b>
2,30	C– <b>H</b> ligado à carbonila do éster
3,00	C– <b>H</b> do epóxido
3,76*	O– <b>H</b> *
4,25	CH <sub>2</sub> do glicerol
5,20	CH do glicerol
5,30	C=C– <b>H</b>

\*A identidade do sinal não pode ser confirmada, mas é provável que se trate de uma hidroxila.

Antes de analisar a reação em si, é possível notar que, conforme esperado, o OPM apresenta maior número de insaturações por mol do que o OAM (Tabela 4).<sup>37</sup> A integração dos sinais referentes a C=C–**H** e C=C–C–**H** do OPM resultou em 0,14 e 0,18, respectivamente, valores maiores do que os da integração dos mesmos sinais para o OAM (0,02 e 0,04, respectivamente).

As integrais destes dois espectros foram calculadas tendo como referência o sinal em, aproximadamente, 1,26 ppm nos dois espectros.

O duplo duplete em 3,00 ppm sugere que houve epoxidação em mais de uma insaturação do OPM. A grande intensidade do sinal em 1,5 ppm, referente à ligação C–**H** beta ao epóxido, pode também indicar que a reação de epoxidação ocorreu, de acordo com estudos de Lopes *et al.* (2009)<sup>66</sup>, que realizou a epoxidação do óleo de maracujá, a fim de transformá-lo em um polioli. O óleo de maracujá que, semelhante ao OPM, apresenta alto grau de insaturação e também diversos AG insaturados em sua

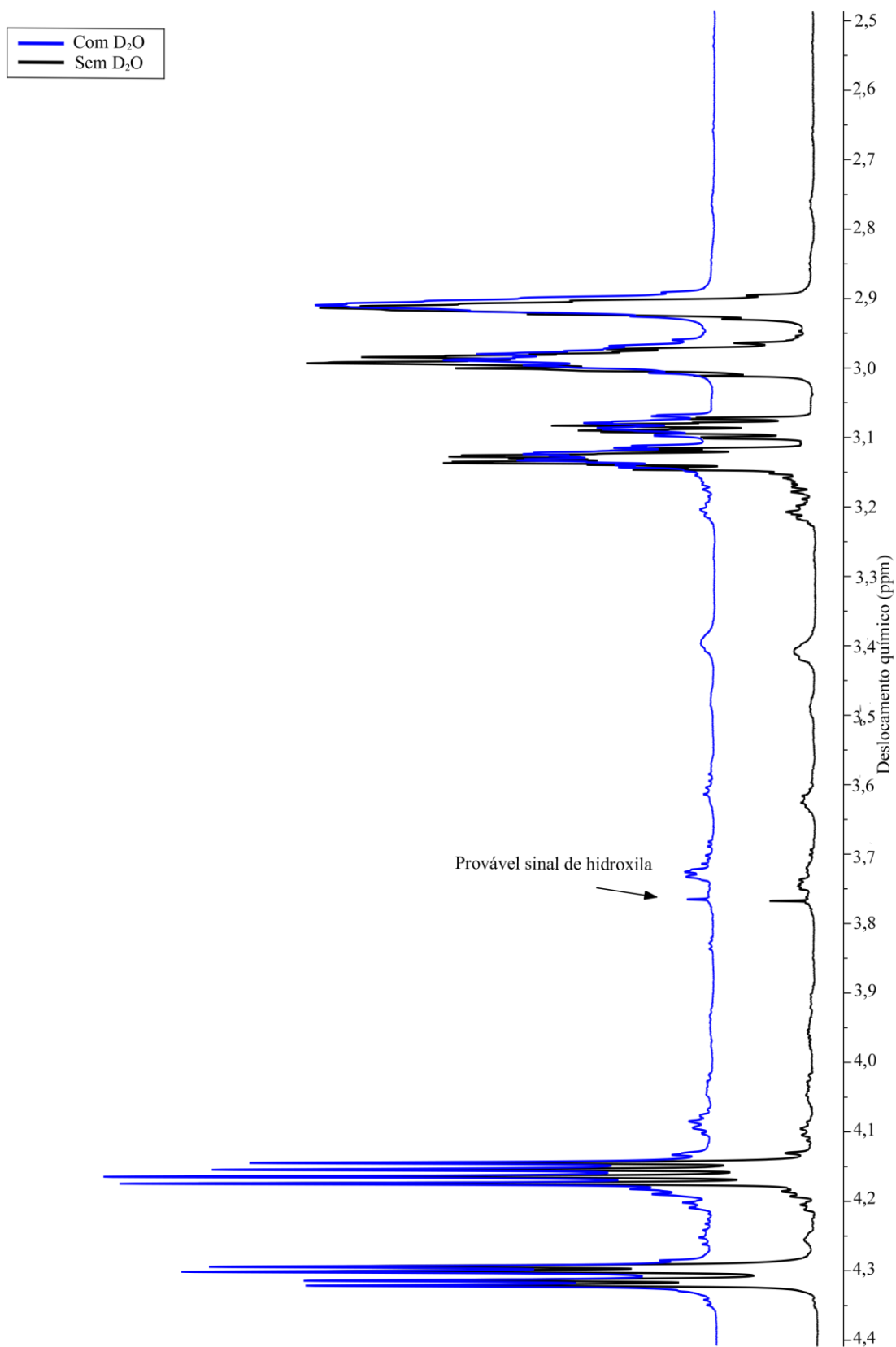
composição. Outra indicação da formação do EPOPM é a presença de um multipletto, referente à ligação C-H de epóxido.<sup>66</sup>

As áreas destes sinais, 0,06 e 0,09, respectivamente, confirmam que houve maior formação do EPOPM do que do EPOAM, cujo sinal de epóxido apresentou área de 0,02. O maior número de grupos epóxidos já era esperado, uma vez que o OPM apresenta elevado número de insaturações que podem ser convertidas em epóxidos.

O mesmo teste realizado para identificar o sinal de hidroxila no espectro de RMN <sup>1</sup>H do EPOAM foi realizado no espectro de RMN <sup>1</sup>H do EPOPM.

A Figura 24 apresenta os espectros de RMN de próton do EPOPM antes e após a adição de D<sub>2</sub>O.





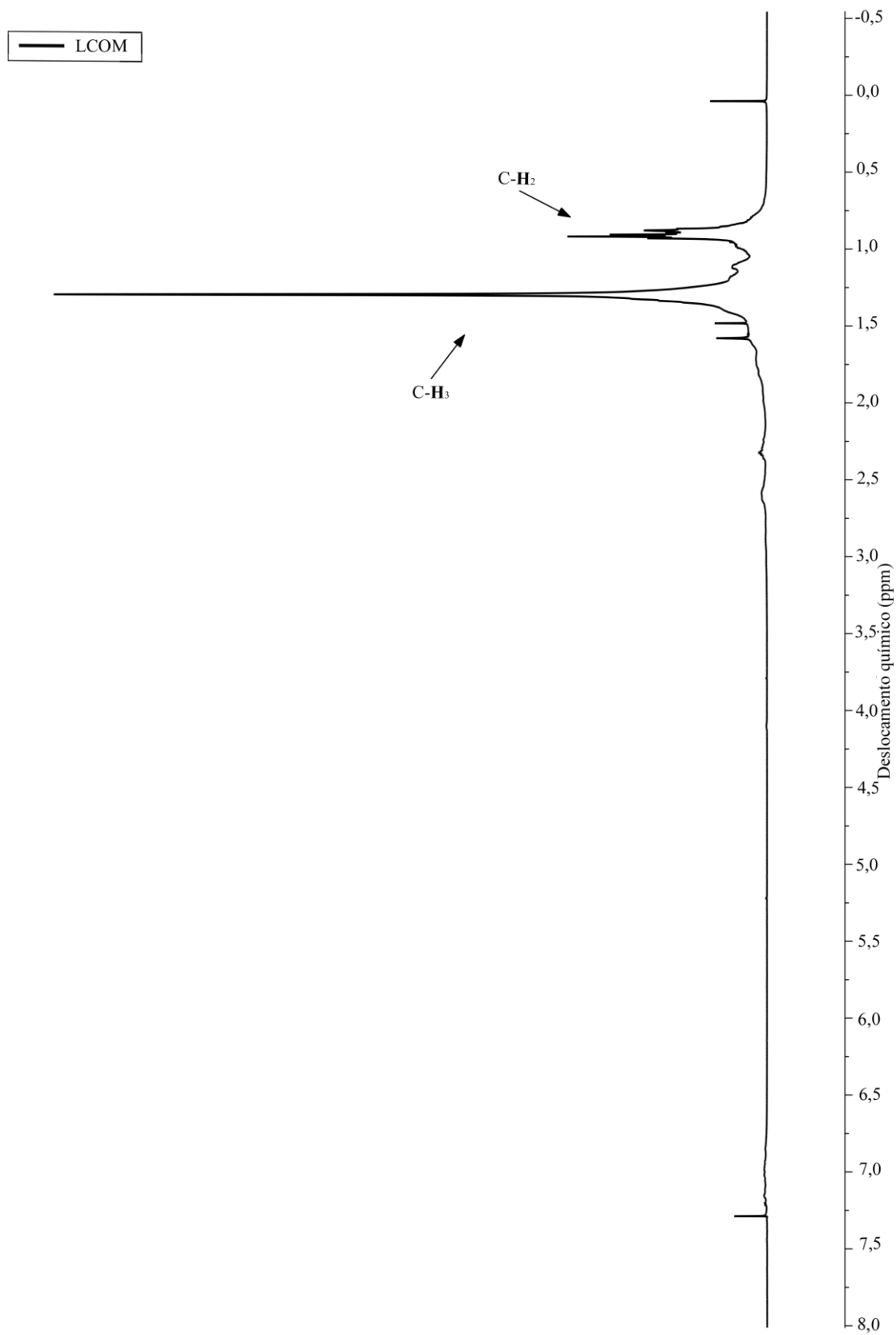
**Figura 24.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do EPOPM, mostrando a região do sinal da hidroxila, antes e depois da adição de D<sub>2</sub>O utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 600 MHz.

Da mesma forma do teste realizado com o EPOAM, a integral do provável sinal de hidroxila também foi nula para o EPOPM, dificultando a sua identificação. O deslocamento químico do sinal (3,76 ppm), bem como o seu perfil e a sua diminuição em relação ao sinal vizinho, indicam que ele pode, de fato, se tratar do sinal de hidroxila.<sup>61</sup>

Os resultados obtidos pelos espectros de RMN <sup>1</sup>H são semelhantes aos obtidos pelos espectros de FT-IR. Entretanto, o RMN <sup>1</sup>H permite maior visualização de alguns resultados difíceis de identificar nos espectros no FT-IR, por exemplo, a diminuição do sinal de hidrogênio olefínico, em 5,30 ppm, que é evidente, após comparar as integrais desse sinal nos espectros de RMN <sup>1</sup>H dos dois óleos com os seus respectivos epóxidos.

Lubrificantes comerciais são, em sua maior parte, petroquímicos, contendo apenas hidrocarbonetos na composição de seu óleo base. Esses hidrocarbonetos podem ser aromáticos ou não e são, em geral, compostos de hidrocarbonetos de cadeias longas e saturadas e, usualmente, obtidos do refino do petróleo.<sup>14</sup>

No sentido de ter uma comparação das estruturas dos epóxidos obtidos com um lubrificante comercializado, foi obtido o espectro de RMN <sup>1</sup>H do LCOM (Figura 25).



**Figura 25.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de LCOM utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtido a 600 MHz.

Os deslocamentos químicos dos sinais importantes, neste trabalho, para a interpretação desse espectro de RMN  $^1\text{H}$  estão listados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do LCOM.<sup>61</sup>

<b>Deslocamento químico (ppm)</b>	<b>Ligação</b>
0,80	$\text{CH}_3$ terminal
1,26	$\text{C-H}_2$

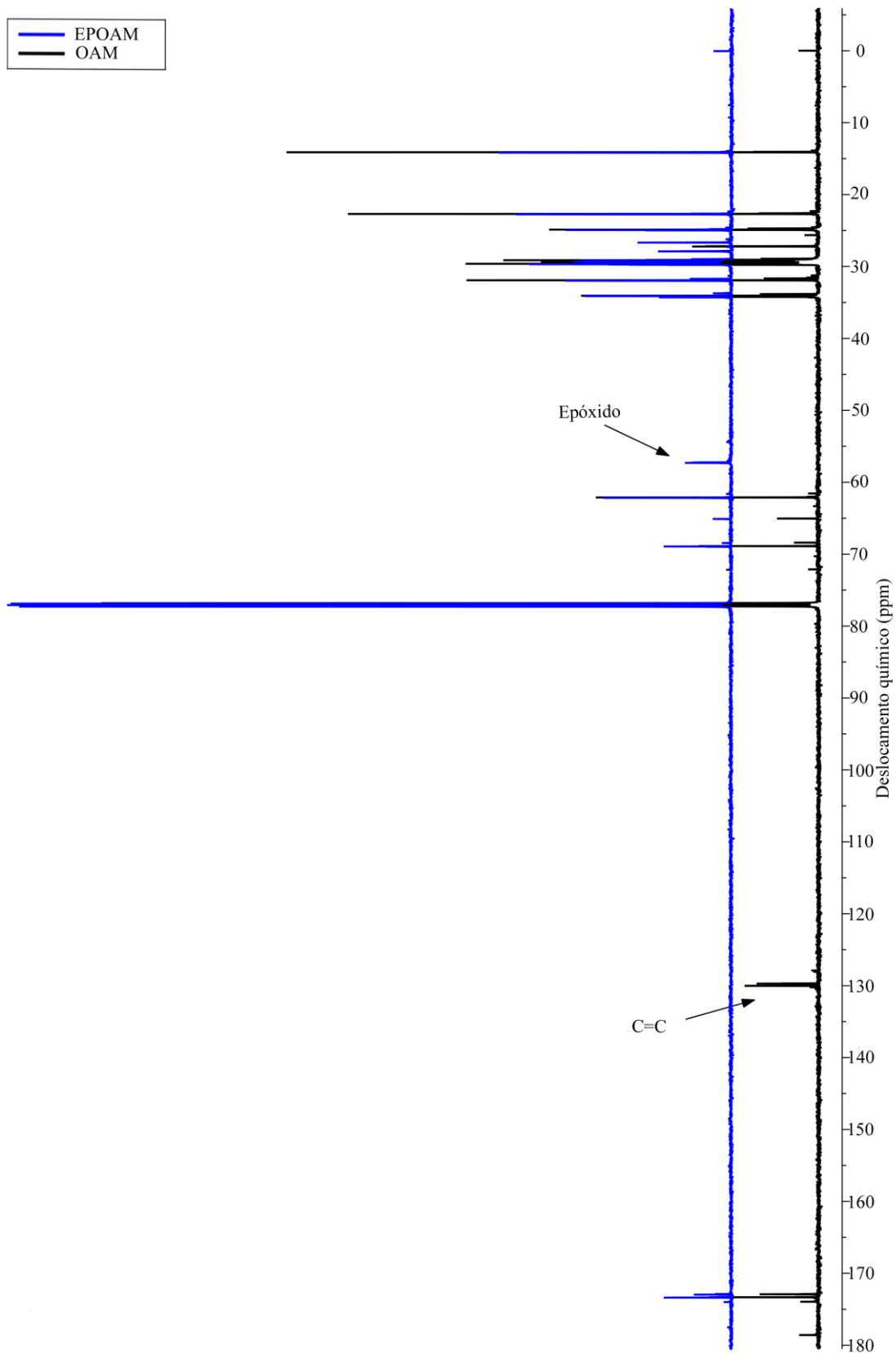
É possível notar a maior simplicidade desse espectro de RMN  $^1\text{H}$  em comparação com os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do OAM, EPOAM, OPM e EPOPM, indicando que o LCOM é composto de moléculas mais simples do que os materiais utilizados neste trabalho, que contêm Tgli e Tgli modificados. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do LCOM contém apenas sinais referentes a hidrocarbonetos, uma vez que se trata de um lubrificante mineral.<sup>42</sup>

É comum que lubrificantes minerais apresentem compostos aromáticos, mas, como pode ser visto pelos espectros de FT-IR e RMN  $^1\text{H}$ , este não é o caso do LCOM.<sup>42,61</sup>

#### **4.2.3. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN $^{13}\text{C}$ )**

Além dos resultados obtidos por RMN  $^1\text{H}$ , foram realizadas análises de RMN  $^{13}\text{C}$ , no sentido de se conseguir mais informações dos materiais em estudo.

A Figura 26 apresenta os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e do EPOAM.



**Figura 26.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e do EPOAM utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 150 Mz.

Os deslocamentos químicos dos sinais utilizados para a interpretação dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e do EPOAM são listados na Tabela 15.<sup>61,67</sup>

**Tabela 15.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e EPOAM.<sup>61,67</sup>

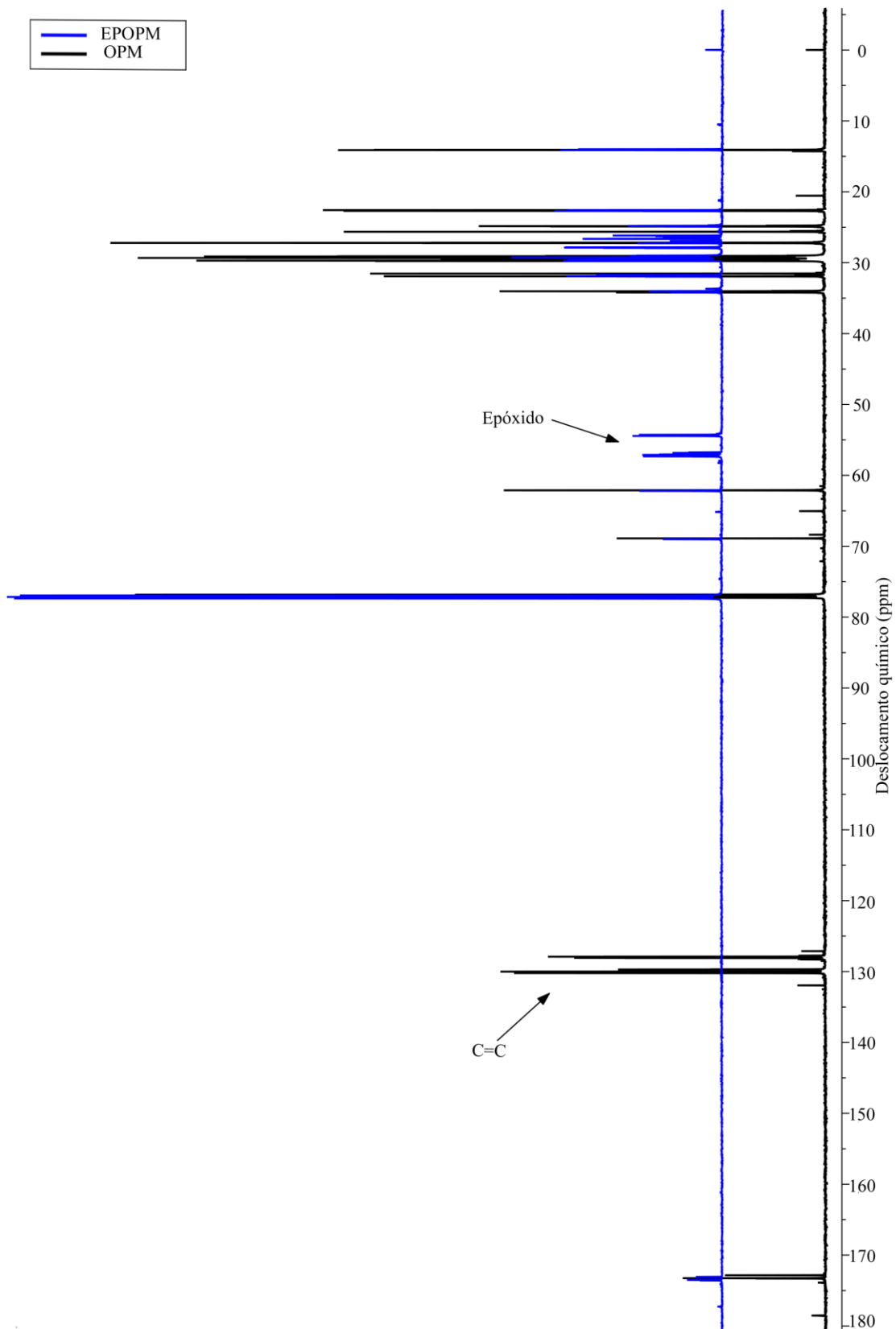
Descolamento químico (ppm)	Ligação
57,0	C–O (epóxido)
77,0	Clorofórmio
130,0	C=C
174,0	Carbono da carbonila do éster

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e do EPOAM (Figura 26) apresentam diversos sinais referentes a hidrocarbonetos entre 10,0 ppm e 35,0 ppm, além de sinais relacionados a ésteres, em 174,0 ppm. Como estes sinais estão presentes tanto no espectro do OAM quanto no do EPOAM, eles não contribuem para verificar a ocorrência da reação de epoxidação.

No entanto, o desaparecimento do sinal em 130,0 ppm, referente ao carbono  $\text{sp}^2$  no espectro do EPOAM, juntamente com o aparecimento do sinal em 57,0 ppm, associado ao carbono de epóxido, conforme estudos de Doll *et al.* (2017),<sup>67</sup> indicam que a reação de epoxidação realmente ocorreu. Diferente dos espectros no FT-IR e de RMN  $^1\text{H}$  do EPOAM, não há nenhum sinal de hidroxila de fácil detecção no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOAM. Isso ocorre devido a hidroxilação ser apenas uma reação paralela à de epoxidação, não havendo formação de hidroxila suficiente para o aparecimento de algum sinal forte ou de fácil identificação no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOAM.<sup>61,67</sup>

As análises dos espectros no FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , tanto do OAM quanto do EPOAM, confirmam que a reação de epoxidação do OAM ocorreu com sucesso, com a formação de uma pequena quantidade de hidroxila.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM e do EPOPM foram também obtidos e estão mostrados na Figura 27.



**Figura 27.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM e do EPOPM utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 150 Mz.

A Tabela 16 apresenta os deslocamentos químicos dos sinais utilizados para a interpretação dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM e do EPOPM.

**Tabela 16.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM e EPOPM.<sup>61,67</sup>

<b>Descolamento químico (ppm)</b>	<b>Ligação</b>
57,0 e 54,0	C–O (epóxido)
77,0	Clorofórmio
130,0	C=C
173,0	Carbono da carbonila do éster

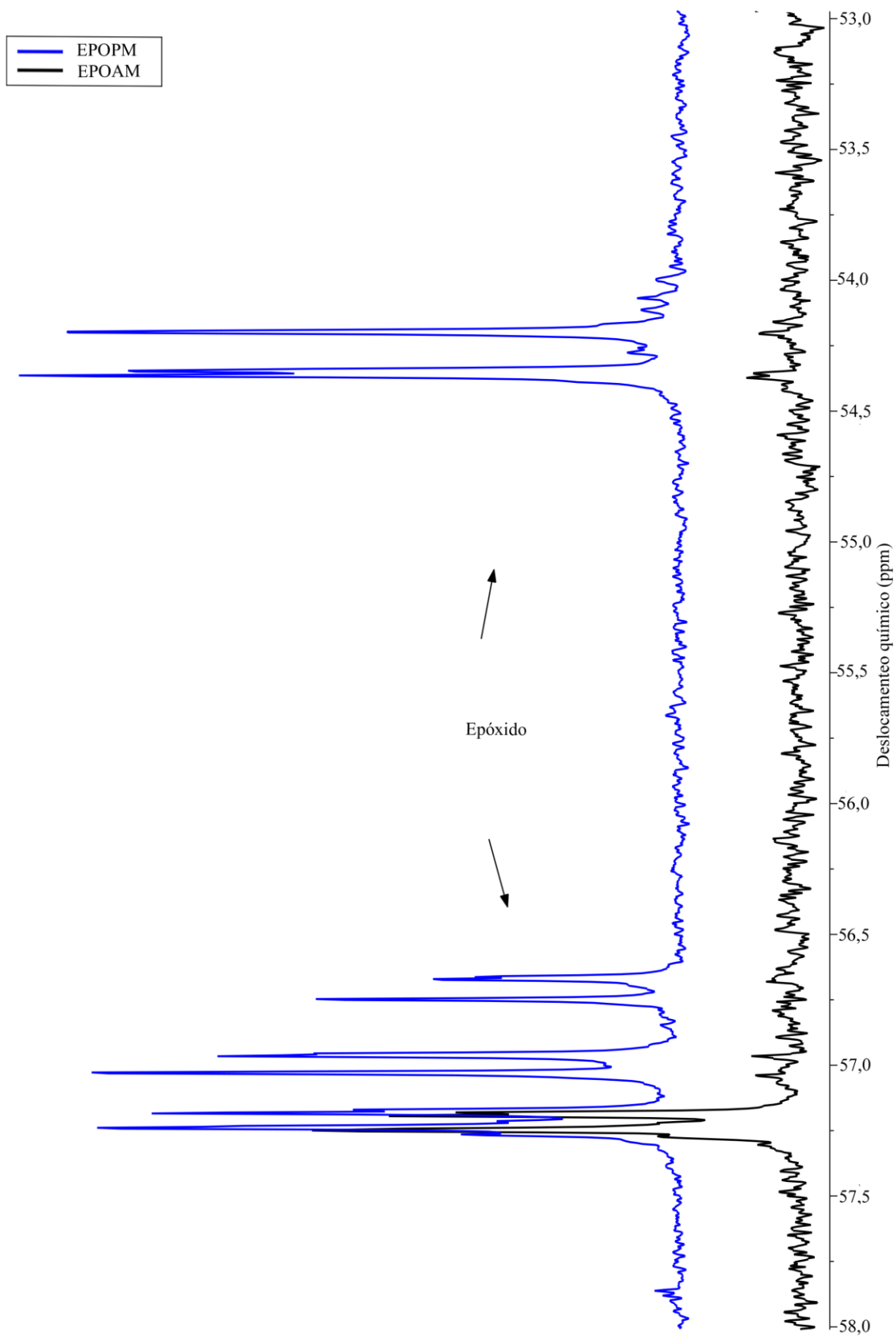
A análise dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM e do EPOPM (Figura 27) é praticamente análoga à dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do OAM e do EPOAM (Figura 26), embora existam alguns sinais diferentes. Por isso, serão analisadas apenas as diferenças entre eles.

À semelhança dos espectros no FT-IR e de RMN  $^1\text{H}$ , o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do OPM indica uma maior quantidade de insaturações, em relação ao OAM. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de OPM apresenta ainda maior número de sinais referentes a hidrocarbonetos, devido o OPM ser formado de AG maiores do que o OAM.<sup>37</sup> Essa característica do OPM foi mais difícil identificar nos espectros no FT-IR e de RMN  $^1\text{H}$ .<sup>61</sup>

Da mesma forma que no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOAM, o desaparecimento do sinal em 130 ppm e o aparecimento dos sinais em 54,0 ppm e 57,0 ppm no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOPM indicam que a reação de epoxidação no OPM ocorreu, corroborando os resultados das análises espectroscópicas já mencionadas.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOPM também indica que foi formado mais de um epóxido por molécula de triglicérideo do óleo, confirmando os resultados mostrados do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Isso acontece devido ao maior número de insaturações por mol do OPM, como já foi dito. A formação de mais epóxidos no OPM é melhor observada, comparando os sinais de epóxido nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOAM e EPOPM (Figura 28).

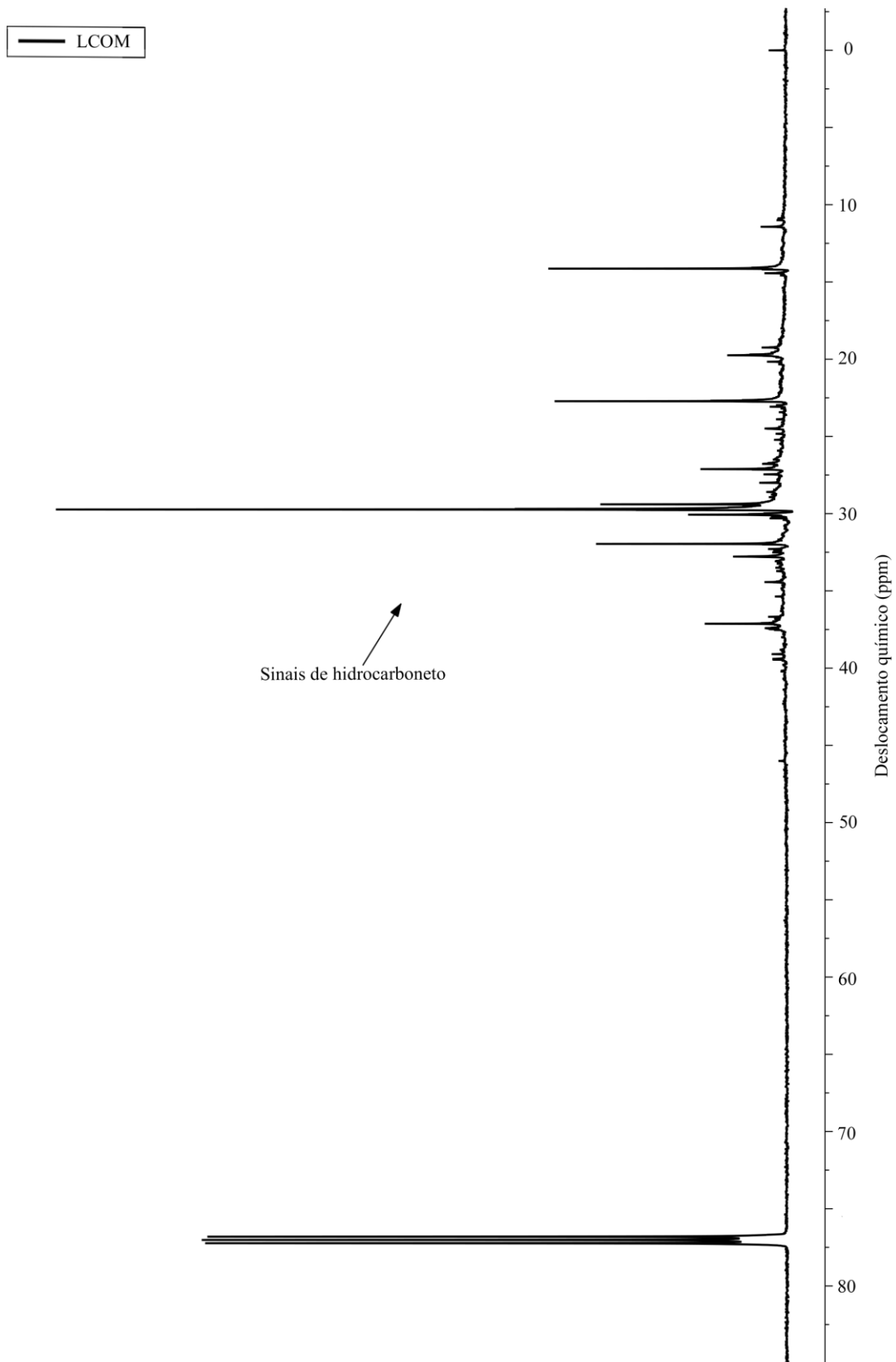




**Figura 28.** Sinais referente ao epóxido nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do EPOAM e do EPOPM utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtidos a 150 Mz.

Para entender a maior formação de epóxido na reação com o OPM, vale salientar que o único ácido graxo insaturado presente na composição do OAM é o ácido oléico, enquanto no OPM, além do ácido oleico, existem os ácidos palmitoléico e linoleico (Tabela 3).<sup>37</sup> Essa maior quantidade de ácidos graxos insaturados presentes no OPM e a presença do ácido linoléico, que é poli-insaturado, além de não existir um controle da seletividade na reação, permite a formação de diversos tipos de epóxidos a partir do OPM.

Da mesma forma que foi feita na análise de RMN <sup>1</sup>H, as estruturas dos epóxidos obtidos foram comparadas também com a do LCOM por RMN <sup>13</sup>C e seu espectro é mostrado na Figura 29.



**Figura 29.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra de LCOM, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e com os sinais de interesse identificados, obtido a 150 Mz.

Os deslocamentos químicos utilizados para a interpretação do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do LCOM estão listados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Deslocamentos químicos dos sinais utilizados para interpretar o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do LCOM.<sup>61</sup>

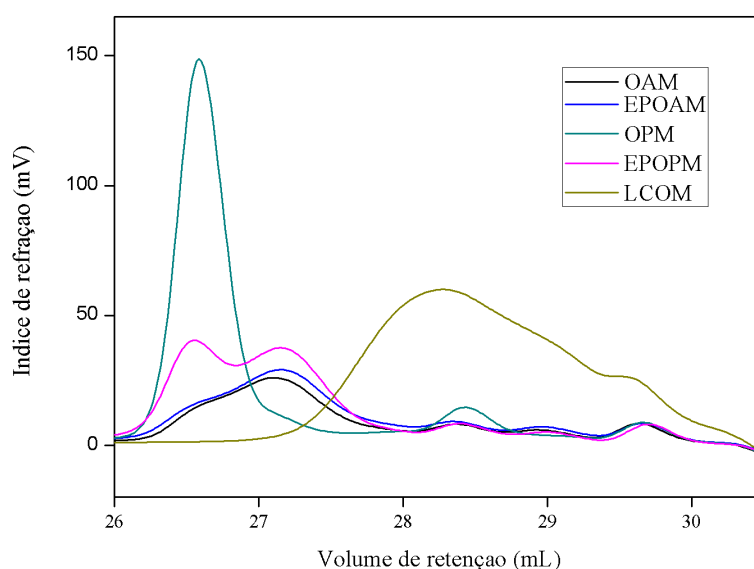
Deslocamento químico (ppm)	Ligação
10,0 a 40,0	CH de hidrocarboneto
77,0	Clorofórmio

Semelhante aos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do LCOM, o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  apresentou apenas sinais de alcanos, além do sinal do solvente, corroborando que esse lubrificante é composto de hidrocarbonetos saturados de cadeia razoavelmente longa.

#### 4.2.4. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

A massa molar de uma substância é fundamental para inferir a maioria das suas propriedades físico-químicas e, se tratando de lubrificantes, a viscosidade e o índice de viscosidade são determinantes na sua qualidade.

Nesse sentido, foram determinadas as massas molares das substâncias em estudo, por GPC, e seus cromatogramas (curvas GPC) estão apresentados na Figura 30.



**Figura 30.** Cromatogramas de GPC das amostras em estudo, obtidos utilizando THF como solvente.

O GPC é uma técnica que separa moléculas de uma amostra com base em seus tamanhos, de modo que quanto maior o volume de retenção de um sinal, menores são as moléculas que a constituem.<sup>66</sup>

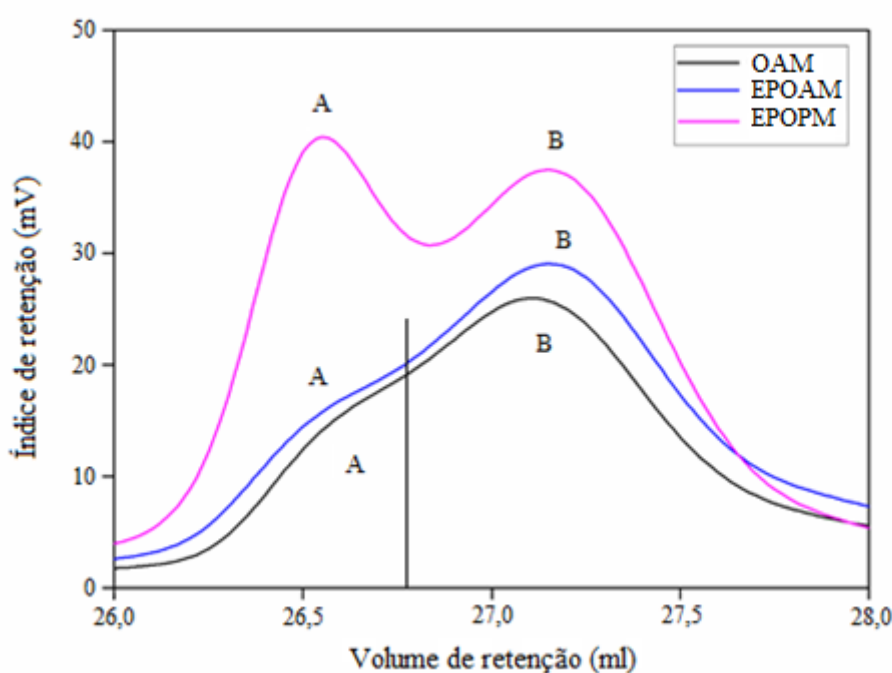
Os lubrificantes comerciais apresentam, principalmente, hidrocarbonetos em sua composição e os Biolub contêm triglicerídeos, conforme estruturas mostradas na Figura 10, sugerindo que as curvas de distribuição de massa (CDM) principais dos cromatogramas referentes às amostras oleoquímicas aparecessem em volumes de retenção menores do que os picos da curva do LCOM, o que, de fato, aconteceu (Figura 30).<sup>42,66</sup> Na Figura 30, nota-se que os picos principais das CDM das amostras oleoquímicas estão concentrados em volumes de retenção inferiores a, aproximadamente, 27,6 mL, enquanto a CDM do LCOM está localizada em valores de volumes de retenção superiores a esse valor. Há ainda CDM a volumes de retenção superiores a 28 mL. Essas CDM são, provavelmente, devido à presença de compostos menores nas amostras, tais como AG ou hidrocarbonetos pequenos.

É interessante analisar o perfil de cada cromatograma antes de se fazer uma análise quantitativa deles. Os cromatogramas do OAM e do EPOAM são muito semelhantes, sendo que a única diferença entre eles é um aumento sutil na área e intensidade da curva GPC do EPOAM. A grande semelhança entre esses dois cromatogramas é esperada, uma vez que na composição do OAM há apenas um AG insaturado, o ácido oléico, indicando que existe apenas um sítio para epoxidação.<sup>37</sup> Além disso, já foi dito aqui que o OAM apresenta baixo grau de instauração, reduzindo o número de anéis epóxidos formados. A presença de apenas um AG insaturado e em pequena proporção (23%) na composição do OAM não viabiliza a formação de epóxidos diferentes, tornando o perfil dos cromatogramas desses dois materiais semelhantes. Esse resultado de GPC corrobora os dados obtidos por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C para o EPOAM.

No cromatograma do OPM (Figura 30), nota-se um pico intenso e estreito entre 26 mL e 27 mL, indicando que esse óleo é constituído por uma grande proporção de Tgli de moléculas maiores e tamanhos semelhantes. Observa-se ainda no cromatograma do OPM um pequeno pico entre 28 mL e 29 mL, indicativo de uma pequena quantidade de moléculas com tamanho muito inferior ao das moléculas retidas nos volumes menores. Essas moléculas correspondem a AG mais leves, que são uma minoria na composição do OPM.<sup>37</sup>

Ao contrário da semelhança dos cromatogramas do OAM e do EPOAM, o cromatograma do EPOPM é bastante diferente do cromatograma do OPM (Figura 30).

A ampliação dos cromatogramas do OAM, EPOAM e EPOPM na Figura 31 destaca a separação entre os lados “A” e “B” dos picos destes cromatogramas entre 26 ml e 28 ml dos cromatogramas. A menor parte de composição do OAM, lado “A”, é relativa aos AG mais pesados, incluindo o ácido oleico, seu único AG insaturado.<sup>37</sup> O lado “B” do cromatograma do OAM, que tem a maior área, é relacionado a mais de 50% de ácido láurico e dos outros AG pequenos a exemplo dos ácidos cáprico e caprílico (Tabela 3), os constituintes em maior proporção no OAM.



**Figura 31.** Cromatogramas ampliados das amostras de OAM, EPOAM e EPOPM, obtidos utilizando THF como solvente.

O cromatograma do EPOAM pode ser interpretado da mesma maneira que o do OAM. Porém, o pico do lado “A” está em um valor de volume de retenção ligeiramente menor, indicando que a epoxidação ocorreu neste lado da curva, região correspondente à presença do ácido oleico. O pico do lado “A” do cromatograma do OAM ocorreu em 27,42 mL, enquanto que o do EPOAM ocorreu a 27,18. A pequena diferença entre os volumes de retenção destes dois pontos é, provavelmente, causada pela baixa quantidade de ácido oleico presente no OAM.<sup>37</sup>

O cromatograma do EPOPM é o que apresenta maior separação entre os seus dois lados, de modo que os dois picos podem ser vistos distintamente. Percebe-se que a epoxidação do OPM provocou um pequeno deslocamento do pico dos AG pesados (lado “A”) para a esquerda, confirmando a presença da maior proporção dos AG insaturados no OPM, nesta região de retenção de volume. O pico relacionado aos AG mais leves do OPM, ficou mais evidente e bastante deslocado para valores de volumes de retenção maiores, depois da reação de epoxidação, sugerindo uma nova conformação das moléculas depois da reação e confirmando os dados obtidos por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C para o EPOPM.

Os valores da massa molar ponderada média ( $\overline{M}_w$ ), da massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) e da distribuição de massa molar ou polidispersividade ( $DMM = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) dos materiais estudados estão apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18.** Massas molares médias e distribuição de massas molares das amostras estudadas.

	OAM	EPOAM	OPM	EPOPM “A”	EPOPM “B”	LCOM
$\overline{M}_w$ (Da)	981	961	1.212	1.272	846	405
$\overline{M}_n$ (Da)	918	901	1.191	1.244	824	335
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1,068	1,067	1,017	1,014	1,207	1,208

A análise da Tabela 18 revela que as DMM do OPM e do EPOPM do lado “A” são as menores dentre as amostras estudadas. Este fato sugere uma maior uniformidade no tamanho das moléculas que constituem estas duas amostras. A causa dessa maior uniformidade no tamanho das moléculas pode ser causada, devido ao OPM ser composto de aproximadamente 53% de ácido oleico e, por conseguinte, uma maior quantidade de grupos epóxidos no EPOPM. O LCOM apresentou a maior DMM dentre todas as amostras, indicando uma menor uniformidade no tamanho das moléculas dos seus constituintes.<sup>66</sup>

As massas molares médias do OAM determinadas por GPC apresentaram valores distintos dos valores calculados pela Equação 5 (Tabela 8). Isso se deve, provavelmente, ao fato da sua  $\overline{MM}$  estar muito abaixo da curva de calibração do GPC, levando à imprecisão na análise quantitativa dos cromatogramas. Além disso, o GPC é, normalmente, utilizado para o estudo de polímeros que possuem massas molares acima

de 10.000,<sup>68</sup> ou seja, valores muito mais altos do que o das amostras estudadas neste trabalho. Ainda existe a possibilidade da sua coluna cromatográfica não ser adequada para a separação de moléculas menores, como as de OV.<sup>66</sup> No entanto, a baixa precisão quantitativa do método, não prejudica a análise qualitativa do perfil dos cromatogramas.

Embora os demais valores determinados por GPC, para as outras substâncias, tenham sido satisfatórios e coerentes, foram utilizadas, nesse trabalho, as massas molares dos óleos obtidas pela Equação 5 para os cálculos das reações.

#### 4.2.5. Densidade

As medidas de densidade dos materiais deste trabalho foram realizadas usando um picnômetro de 25 mL e massa de 14,7660 g. A calibração com água destilada a 27°C resultou em um volume total de 25,1342 mL. Os dados de massa líquida da amostra bem como sua densidade média e desvio padrão das densidades estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Dados das massa e densidade das cinco amostras estudadas.

	OAM	EPOAM	OPM	EPOPM	LCOM
<b>m<sub>1</sub> (g)</b>	22,9466	23,3716	22,9202	23,6977	21,8218
<b>m<sub>2</sub> (g)</b>	22,9934	23,3807	22,9555	23,7415	21,8387
<b>m<sub>3</sub> (g)</b>	22,9992	23,4254	22,9764	23,7689	21,8598
<b>d (g·mL<sup>-1</sup>)</b>	0,914283	0,930708	0,913127	0,944373	0,868914
<b>Desvio padrão</b>	± 0,001147	±0,001146	±0,001130	±0,001429	±0,000757

A literatura indica maior valor de densidade para o OPM do que para o OAM (Tabela 4),<sup>32</sup> mas, nesse ensaio, a densidade do OPM foi ligeiramente menor que a do OAM. Isso ocorreu, provavelmente, ao fato já mencionado de que a produção da macaúba não é bem estabelecida quanto a de outras oleaginosas, havendo em seu cultivo diversas variáveis que podem afetar a reprodutibilidade das propriedades do produto final.<sup>28,32</sup>

Além dos seus ácidos graxos constituintes serem maiores (Tabela 3),<sup>32</sup> resultando em uma maior  $\overline{MM}$ , o OPM também apresentou grau de insaturação maior do que o do OAM, calculado pela Equação 6, resultando em um maior afastamento entre suas moléculas em comparação às do OAM, o que pode proporcionar menor densidade do OPM em relação ao OAM.<sup>20,32</sup>



Porém, como a diferença de densidade entre o OAM e o OPM é muito pequena, também é possível que ela se trate apenas de um erro instrumental.

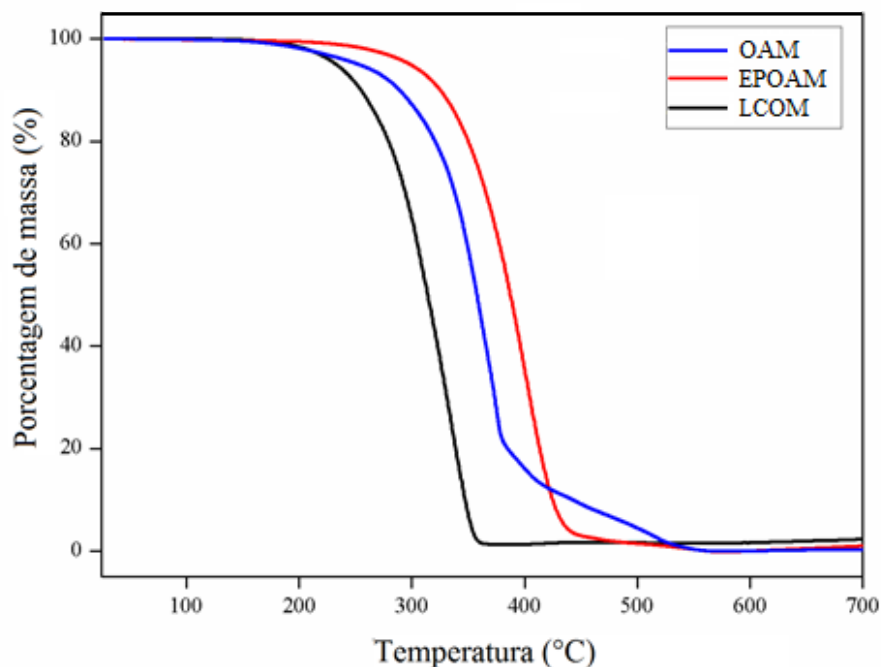
Os dois epóxidos sintetizados apresentam maior densidade do que os óleos a partir dos quais eles foram sintetizados. Apesar do anel epóxido não ser mais flexível do que insaturações *cis* presentes nos OV, o oxigênio no epóxido causa um aumento na polaridade das moléculas, intensificando as interações intermoleculares dos epóxidos, propiciando uma maior aproximação entre as moléculas, resultando em valores maiores de densidade.<sup>63</sup> Conforme mostrado pelas análises espectroscópicas, o EPOPM apresenta maior quantidade de anéis epóxidos do que o EPOAM, portanto maior polaridade. Daí, o aumento de densidade que ocorre no OPM durante a epoxidação, indicando que a polaridade dos anéis epóxidos é forte o bastante para superar os efeitos estéreos causados pelas suas insaturações *cis*.

O LCOM foi a amostra que apresentou menor densidade. Esse resultado era esperado, uma vez que ele é constituído de hidrocarbonetos que, além de serem mais leves do que os óleos e os epóxidos, conforme dados obtidos por GPC, também não apresentam grupos polares em suas moléculas, fazendo com que suas interações intermoleculares sejam mais fracas.<sup>42,64</sup>

As densidades tanto dos produtos oleoquímicos quanto do LCOM estão dentro do intervalo de densidades indicado por Singh *et al.* (2017),<sup>69</sup> que é de 0,89 g·mL<sup>-1</sup> a 0,97 g·mL<sup>-1</sup> para OV e de 0,84 g·mL<sup>-1</sup> a 0,92 g·mL<sup>-1</sup> para óleos minerais.

#### **4.2.6. Termogravimetria(TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

É fundamental que a estabilidade térmica de um lubrificante seja conhecida a depender da sua aplicação. Por isso, foram realizadas análises da decomposição térmica dos materiais estudados, em atmosfera de ar sintético, por TG e DTG. A Figura 32 mostra as curvas TG das amostras de OAM, EPOAM e LCOM.



**Figura 32.** Curvas TG das amostras de OAM, EPOAM e LCOM, obtidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e em atmosfera de ar sintético.

Observa-se que a curva TG do OAM apresenta uma etapa de decomposição térmica bastante pronunciada, entre  $340^{\circ}\text{C}$  e  $398^{\circ}\text{C}$ , com 99% de perda de massa e a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima ( $T_d$ ) é  $359^{\circ}\text{C}$ . A curva TG do OAM apresenta ainda um princípio discreto de uma segunda etapa de decomposição. De acordo com a literatura<sup>70</sup> a única etapa de decomposição do OAM se deve, provavelmente, à decomposição das cadeias carbônicas do OAM. Muitos OV apresentam uma etapa de decomposição anterior à apresentada pelo OAM, referente à decomposição dos AG insaturados. No entanto, como o OAM possui baixo grau de insaturação, é possível que a pequena quantidade de AG insaturados presentes no OAM tenha iniciado a sua decomposição térmica em temperatura menor do que a do EPOAM.<sup>70</sup>

Com relação à curva TG do EPOAM, nota-se que ela apresenta uma única e bem definida etapa de decomposição térmica entre  $351^{\circ}\text{C}$  e  $432^{\circ}\text{C}$ , associada à decomposição das cadeias carbônicas do EPOAM.<sup>70</sup> Percebe-se um aumento de, aproximadamente,  $12^{\circ}\text{C}$  na temperatura do início da decomposição ( $T_{onset}$ ), comparando com o OAM, indicando que o EPOAM é mais estável termicamente do que o seu óleo de origem.

Outra diferença entre as curvas TG das duas amostras é que a do OAM apresenta um princípio de uma segunda decomposição, enquanto que na do EPOAM essa decomposição não é percebida. Isso ocorre, provavelmente, em função dos epóxidos serem menos estáveis termicamente do que o OAM nesta faixa de temperatura e sua decomposição ocorre rápida e simultaneamente durante a decomposição das cadeias carbônicas.<sup>66</sup>

O LCOM, também, apresenta uma única etapa de decomposição que ocorre entre 286°C e 354°C, com  $T_d$  em 338°C. Como o LCOM é constituído apenas de hidrocarbonetos,<sup>42</sup> essa etapa de decomposição é exclusivamente de suas cadeias carbônicas. Em função da uniformidade, polaridade, pequeno tamanho das moléculas, baixa  $\overline{MM}$  e interações intermoleculares fracas de seus constituintes, o LCOM é menos estável termicamente do que o OAM e o EPOAM.<sup>24,42,64</sup>

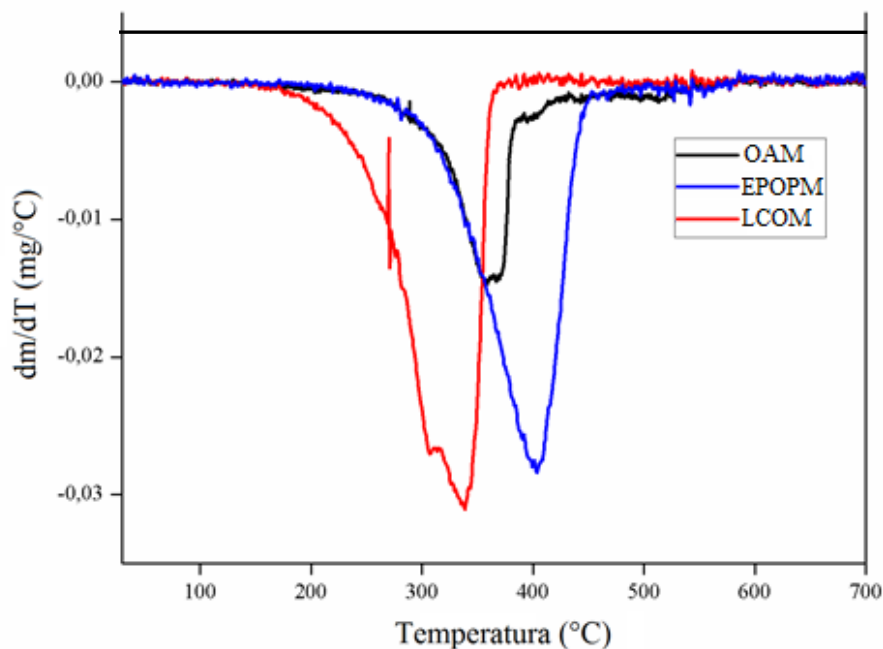
Os dados de  $T_{onset}$ ,  $T_d$  e perda de massa obtidos das curvas TG da Figura 32 estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Dados referentes à  $T_{onset}$ ,  $T_d$  e perda de massa do OAM, LOAM e LCOM.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
<b>OAM</b>	339	359	99
<b>EPOAM</b>	351	405	100
<b>LCOM</b>	286	338	96

A comparação dos dados de  $T_{onset}$  referente às curvas TG das três amostras indica que a reação de epoxidação das ligações duplas do OAM proporciona um aumento na estabilidade térmica e que o LCOM apresenta estabilidade térmica bem menor do que o OAM e o EPOAM, como já mencionado. O LCOM apresenta, ainda, maior formação de resíduos, indicando que seu uso, em relação ao OAM e EPOAM, não favorece ao meio ambiente.

Para observar melhor as etapas de decomposição térmica das curvas TG da Figura 32, foram obtidas as curvas DTG das amostras do OAM, EPOAM e LCOM (Figura 33).



**Figura 33.** Curvas DTG do OAM, EPOAM e LCOM, obtidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e em atmosfera de ar sintético.

A curva DTG do OAM deixa mais evidente que a segunda etapa de decomposição mencionada na análise da sua curva TG não se caracteriza como uma nova decomposição térmica e sim uma decomposição simultânea à etapa principal.

A curva de DTG do EPOAM mostra claramente a sua maior estabilidade térmica, com o deslocamento da  $T_d$  para temperaturas maiores, e a curva DTG do LCOM, deslocada para temperaturas inferiores às das curvas DTG do OAM e EPOAM, confirma o que foi observado pela sua curva TG.

Até o momento, não foi possível realizar os estudos de estabilidade térmica do OPM e EPOPM, devido a problemas no equipamento DTG-60H da CAIQ-UnB. No entanto, espera-se complementar esta análise logo que a manutenção do equipamento seja feita.

#### 4.2.7. Estabilidade oxidativa

Adicionalmente à estabilidade térmica, outra análise importante ao se tratar de lubrificantes é a estabilidade oxidativa. Essas análises foram realizadas na ANP e a Tabela 21 apresenta os valores de estabilidade oxidativa dos materiais estudados.

**Tabela 21.** Valores da estabilidade oxidativa dos materiais estudados.

<b>Amostra</b>	<b>Estabilidade oxidativa (min)</b>
<b>OAM</b>	41,35
<b>EPOAM</b>	72,33
<b>OPM</b>	16,36
<b>EPOPM</b>	65,61
<b>LCOM</b>	1205,23

Os dados apresentados na Tabela 21 evidenciam que o LCOM, um lubrificante petroquímico, apresenta estabilidade oxidativa muito superior aos demais materiais, sendo essa uma das suas principais vantagens em relação aos lubrificantes oleoquímicos.<sup>24</sup>

A grande estabilidade oxidativa dos lubrificantes petroquímicos é devida à sua composição, que é majoritariamente de hidrocarbonetos, moléculas resistentes à oxidação, pois não possuem sítios reativos susceptíveis à oxidação e apresentam, em sua composição, aditivos antioxidantes. Entretanto, os lubrificantes oleoquímicos, formados por Tgli, possuem vários sítios reativos susceptíveis à oxidação, conforme representado na Figura 3. A presença de múltiplos sítios reativos à oxidação faz com que a estabilidade oxidativa dos OV seja acentuadamente menor do que a dos óleos petroquímicos.<sup>24</sup>

Comparando a estabilidade oxidativa do OAM e do OPM, nota-se que a do OPM é bastante inferior à do OAM. Isso se deve ao maior número de insaturações por molécula de triglicerídeo no OPM (cinco vezes mais do que no OAM). Esses dados corroboram os resultados obtidos pelas análises de FT-IR, RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

Os dois epóxidos obtidos apresentam estabilidades oxidativas superiores a de seus respectivos óleos, em função das insaturações serem quebradas e transformadas em anéis epóxidos que são mais resistentes à oxidação.<sup>2,42</sup> O aumento de estabilidade do EPOPM em relação ao OPM foi maior do que o do EPOAM em relação ao OAM. Sugere-se que isso acontece porque um maior número de insaturações, na epoxidação do OPM, é convertido em epóxidos do que na reação de epoxidação do OAM.

Observa-se ainda que, tanto o OPM quanto o EPOPM apresentaram estabilidade oxidativa inferior à do OAM e do EPOAM, respectivamente. Esses dados estão de

acordo com os resultados espectroscópicos e de GPC. Pode-se inferir que, apesar da redução na quantidade de ácido oléico, que é o principal AG insaturado tanto no OAM quanto no OPM, causada pela epoxidação nos dois óleos, ainda existem AG insaturados no EPOPM e a quantidade de AG saturados no OAM é maior que no OPM, consequentemente no EPOAM.

A adição de subatâncias antioxidantes às amostras oleoquímicas pode elevar os valores das suas estabilidades oxidativas para valores comparáveis aos dos lubrificantes comerciais.

#### 4.2.8. Viscosidade e índice de viscosidade

Não se pode estudar sobre lubrificantes sem mencionar viscosidade, propriedade fundamental na sua qualidade e funcionamento.

Neste trabalho, a viscosidade dos materiais estudados foi medida a 40°C e 100°C e os valores obtidos, bem como os do IV, estão apresentados na Tabela 22. Essas análises foram realizadas também na ANP.

**Tabela 22.** Valores da viscosidade e IV dos materiais estudados.

Amostra	40°C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	100°C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	IV
OAM	28,96	6,24	173
EPOAM	41,17	7,53	152
OPM	34,73	7,83	208
EPOPM	155,00	18,83	137
LCOM	31,00	5,39	113

Os resultados mostram que a viscosidade do OPM é maior que a do OAM, nas duas temperaturas analisadas. A maior viscosidade do OPM se deve ao fato dele ser composto de AG maiores, como descrito na literatura.<sup>37</sup> O maior tamanho das cadeias de seus AG constituintes aumenta a área de contato entre as moléculas, resultando em interações de *van der Waals* mais fortes entre elas, que compensam seu maior número de insaturações que, em princípio, o fariam ter menor viscosidade.<sup>64</sup> Por serem triglicerídeos, tanto o OAM quanto o OPM apresentam grupos ésteres, que são polares, mas parece que eles não são um fator diferencial na comparação das viscosidades do OAM e do OPM, talvez pela quantidade deles, existente nos dois óleos, ser semelhante.<sup>20,64</sup>

A viscosidade a 40°C do EPOAM é, aproximadamente, 44% maior do que a do OAM, enquanto a viscosidade do EPOPM é cerca de 440% maior que a do OPM. O maior aumento da viscosidade do OPM, após a epoxidação, pode ser explicado pelo maior número de anéis epóxidos presentes no EPOPM em relação ao EPOAM, conforme mostrado nos espectros de RMN <sup>13</sup>C (Figura 28), no qual o EPOPM apresenta quatro sinais de epóxido, enquanto o EPOAM apresenta apenas um. Como cada oxigênio pode interagir simultaneamente com vários oxigênios das outras moléculas, o maior número de átomos de oxigênios adicionados ao OPM gera um aumento de viscosidade não linear.<sup>64</sup>

A maior viscosidade dos epóxidos em relação aos OV era prevista, uma vez que a epoxidação se trata da inserção de átomos eletronegativos em suas moléculas,<sup>64</sup> e está de acordo com resultados obtidos no trabalho de Singh *et al.* (2017).<sup>68</sup>

Os OV apresentam IV maiores do que seus respectivos epóxidos. Isso acontece, provavelmente, porque os epóxidos têm todas as interações intermoleculares dos OV e, adicionalmente, as interações intermoleculares polares causadas pelos oxigênios dos anéis epóxidos. Como resultado, um número maior de interações intermoleculares é enfraquecido durante o aquecimento do epóxido do que durante o aquecimento dos OV. Portanto, como a diminuição da quantidade de interações intermoleculares é maior nos epóxidos, os seus IV se tornam menores do que os dos seus respectivos OV.

O EPOPM apresenta o menor índice de viscosidade relacionada às outras amostras oleoquímicas, mas apresentou maior viscosidade nas duas temperaturas, sendo ele a amostra com o melhor resultado quanto à viscosidade. Isso pode ser explicado usando o mesmo raciocínio do parágrafo anterior.

Com exceção da viscosidade a 40°C do OAM todas as amostras apresentaram melhores resultados que o LCOM em todas as propriedades apresentadas na Tabela 22. Este resultado está de acordo com a literatura e é explicado pelo fato dos lubrificantes petroquímicos serem compostos apenas por hidrocarbonetos, que não se sobressaem muito quanto a viscosidade em comparação com os triglicerídeos.<sup>42</sup> Em adição, os materiais oleoquímicos apresentaram maiores IV que o LCOM, indicando que as suas viscosidades são mais estáveis em relação à sua temperatura do que as do LCOM, fato desejável para a aplicação dos epóxidos como lubrificantes.

*Capítulo 5*  
***Conclusões***



## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a obtenção e caracterização de epóxidos a partir dos óleos OAM e OPM e comparados ao LCOM. Com os resultados dessa pesquisa podem ser destacadas as seguintes conclusões.

A descoloração dos OV com suas reações de epoxidação pode ser um indicativo de que as reações ocorrem com sucesso.

As análises espectroscópicas dos OV, bem como as propriedades físico-químicas do OAM indicam que os óleos estudados apresentam as características esperadas para um OV; e o grau de insaturação dos dois óleos apresenta-se de acordo com a literatura.

As análises espectroscópicas de FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  indicam que a epoxidação ocorre tanto para no OAM quanto no OPM, existindo uma discreta reação paralela de hidroxilação. A quantidade de hidroxila formada é pequena, sendo provável que não interfira nas propriedades dos epóxidos obtidos.

O EPOPM apresenta, conforme os resultados das análises espectroscópicas, maior quantidade de anéis epóxidos do que o EPOAM. A quantidade de anéis epóxidos é um fator preponderante nas propriedades do EPOPM.

A elucidação da estrutura molecular das amostras oleoquímicas não foi possível apenas por FT-IR, mas ela indicou a quebra das ligações duplas e a formação de epóxidos e hidroxilas.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  mostram com mais evidência as informações obtidas por FT-IR, sendo a determinação do maior número de anéis epóxidos presentes no EPOPM, em relação ao EPOAM, a mais importante.

Devido à  $\overline{MM}$  relativamente baixa do OAM e do OPM, a análise por GPC não é adequada para o seu cálculo. Então, suas massas molares e índice de insaturação foram calculados pelos seus espectros de RMN  $^1\text{H}$  e resultou em valores de acordo com a literatura. A análise de GPC foi útil para confirmar a composição química dos óleos. Os cromatogramas de GPC mostraram, também, que o OAM e o OPM têm maiores massas molares em relação às do LCOM. O OPM apresenta maiores  $\overline{MM}$  e grau de insaturação do que o OAM, sendo essa diferença um fator fundamental nas propriedades dos óleos e dos seus respectivos epóxidos.

A reação de epoxidação provoca um aumento na densidade nos óleos, sendo que ambos os epóxidos apresentaram densidades superiores às de seus respectivos óleos. As quatro amostras oleoquímicas apresentam densidades superiores à do LCOM.

O OPM apresenta densidade inferior à do OAM, o que está em desacordo com os dados da literatura, mas pode ser explicado pela baixa reprodutibilidade das propriedades dos óleos da macaúba originada pela falta de padrão em sua produção.

A estabilidade térmica do EPOAM é maior que a do OAM, apresentando  $T_{onset}$  e  $T_d$  superiores às do OAM e gerando menos resíduos. A estabilidade térmica do OAM é superior à do LCOM, apresentando  $T_{onset}$  e  $T_d$  maiores e menor formação de resíduo.

A estabilidade oxidativa do OAM e o OPM é, consideravelmente, inferior à do LCOM, motivo que impossibilita o uso dos OV puros como lubrificantes. Devido ao maior índice de insaturação do OPM, sua estabilidade oxidativa é inferior à do OAM.

Os epóxidos obtidos apresentam melhor estabilidade oxidativa do que os seus respectivos óleos, indicando que a epoxidação proporciona maior estabilidade oxidativa dos OV insaturados. O EPOPM apresenta estabilidade mais baixa do que o EPOAM.

Houve maior aumento de estabilidade oxidativa do EPOPM em relação ao OPM do que do EPOAM em relação ao OAM. Porém, este aumento causado pela epoxidação não foi o suficiente para alcançar valores próximos ao da estabilidade do LCOM. Mas, são valores aceitáveis dependendo da aplicação pretendida e considerando que as substâncias estudadas não têm qualquer aditivo.

A viscosidade a 40°C e 100°C do OPM e seu IV são maiores do que a do OAM. Exceto a viscosidade a 40°C do OAM, o LCOM apresenta o pior resultado quando à viscosidade. O OPM apresenta o maior IV dentre os materiais estudados.

As viscosidades dos epóxidos obtidos são superiores às dos seus respectivos OV, sendo que as do EPOPM são maiores que as do EPOAM. Os IV dos epóxidos, porém, são inferiores aos de seus respectivos óleos. A reação de epoxidação do OAM e do OPM propicia uma melhora em todas as propriedades estudadas, exceto o IV.

Em geral, as propriedades do OAM, EPOAM, OPM e EPOPM são superiores às do LCOM para o uso como lubrificantes, exceto a estabilidade oxidativa e a viscosidade do OAM a 40°C. A utilização de oleoquímicos como óleo base para lubrificantes

necessita do uso de aditivos ou modificações químicas para torná-los adequados a uma maior gama de aplicações e melhorar suas estabilidades oxidativas.

*Capítulo 6*  
*Perspectivas para Trabalhos Futuros*

## **6. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com o objetivo de aperfeiçoar a pesquisa e, conseqüentemente, o trabalho final da dissertação, algumas perspectivas são apresentadas.

- Analisar a estabilidade térmica do OPM e do EPOPM.
- Estudar a estabilidade oxidativa do EPOAM e do EPOPM, após a adição de aditivos antioxidantes.
- Fazer ensaios de ponto de fulgor em todas as amostras estudadas.
- Realizar modificações químicas posteriores nos epóxidos, como a quebra dos anéis epóxidos em diésteres, para melhorar suas propriedades físico-químicas, sobretudo suas estabilidades oxidativas.
- Analisar outras propriedades dos OV e dos epóxidos, como volatilidade, biodegradabilidade e ponto de fluidez.
- Realizar epoxidação de outros OV.
- Testar os epóxidos sintetizados em sistemas reais, em vez de apenas em testes de laboratório.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Perez-Cisneros, E. S.; Sales-Cruz, A. M.; Lobo-Oehmichen, R.; Viveros-García, T. A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petrodiesel blends to produce green diesel fuel. *Computers and Chemical Engineering*, 105, 105-122, 2017.
2. Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A. Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetable Oils. *Journal of the Agricultural Food Chemistry*, 56, 8919–8925, 2008.
3. Politi, J. R. S.; Matos, P. R. R.; Sales, M. J. A. Comparative study of oxidative and thermal stability of vegetable oils to be used as lubricant bases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 1437-1442, 2013.
4. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, 32, 639-648, 2009.
5. O' Brien, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Second edition, CRC Press: New York, 2009.
6. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils. *Journal of the American Oil Chemical Society*, 84, 55–63, 2007.
7. Głowińska, E.; Datta, J. Chemical modifications of natural oils and examples of their usage for polyurethane synthesis. *Journal Elastomers Plastics*, 46, 33–42, 2014.
8. Souza, F. G. Extração Artesanal e Caracterização do Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em dois Estágios de Maturação. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, 2013.
9. Pimenta, T. V. Extração, Neutralização e Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba (*Acrocomia aculeata*). Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
10. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. Epoxidized soybean oil as potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, 15, 247-254, 2002.

11. Weissermel, K.; Arpe, H. Industrial Organic Chemistry, Third Edition, VCH Wiley Company, Germany, 1997.
12. Green, M.; Wittcoff, H. A. Organic Chemistry Principles and Industrial Practice, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany, 2003.
13. Akerman, C. O.; Gaber, Y.; Ghani, N. A.; Lämsä, M.; Hatti-Kaul, R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 72, 263– 269, 2011.
14. Bart, J. C. J.; Cavallaro, S.; Gucciardi, E. Biolubricants, Science and Technology. A volume in Woodhead Publishing Series in Energy, 2013.
15. del Río, J. C.; Evaristo, A. B.; Marques, G.; Martíns-Ramons, P.; Martíns-Gil, J.; Guítez, A. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oil from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. *Industrial Crops and Products*, 84, 294-304, 2016.
16. Pires, T. P.; Souza, E. S.; Kuki, K. N.; Motoike S. Y. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards domestication of a novel oil crop. *Industrial Crops and Products*, 48, 200-210, 2013.
17. César, A. S.; Almeida, F. Z.; de Souza, R. P.; Silva, G. C.; Atabani, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 1213-1220, 2015.
18. Willing, A. Lubricant based on renewable resources - An Environmentally compatible alternative to mineral oil. *Chemosphere*, 43, 89-98, 2001.
19. Jeong, S. H.; Kim, S. H.; Kim, T. H.; Cho, S. H.; Gyawali, G.; Lee, S. W. Effects of solid lubricant and laser surface texturing on frictional performance of pulse electric current sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>. *Ceramics international*, 42, 7830 - 7836, 2016.
20. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Princípios de Bioquímica*, 4ª edição, Savier, São Paulo, 2016.
21. Matos, P. R. R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

22. <https://goldbook.iupac.org/html/F/F02330.html> 11/09/2017), acessado em 11/09/2017.
23. Rustan, A. C.; Drevon, C. A. Fatty Acids: Structure and Properties. Encyclopedia of Life Sciences. 2005.
24. Noreen, A.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Zahoor, A. F. Bio-Based Polyurethane: An efficient and Environmentally friendly coating system: A review. Progress in Organic Coatings, 91, 25-32, 2016.
25. Voet, D.; Voet, J. D.; Pratt, C. W. Fundamentos de Bioquímica, Trad. Fetteceto, A. G. et al. Artmed Editora. Porto Alegre, 2000.
26. Sharmin, E.; Zafar, F.; Arkam, D.; Alam, M.; Ahmad, F. Recent advances in vegetable oils based environmentally friendly coatings: A review. Industrial Crops and Products, 76, 215-229, 2015.
27. McNutt, J.; He, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 36, 1-12, 2016.
28. Silva, L. N.; Fortes, I. C. P.; Sousa, F. P.; Pasa, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. Fuel, 164, 329-338, 2016.
29. Navarro-Díaz, H. J.; Gonzalez, S. L.; Irigaray, B.; Vieitez, I.; Jachmanián, I.; Hence, H.; Oliveira, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by supercritical method. The Journal of Supercritical Fluids, 93, 130-137, 2014.
30. <https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/3344909/artigo-materias-primas-oleaginosas-para-a-producao-de-bioquerosene--oportunidades-e-desafios>, acessado em 14/09/2017.
31. <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>, acessado em 05/03/2018
32. Amaral, F. P. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]. 2007. Dissertação de mestrado -Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/90468>>.



33. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J. Pyrolysis Cg-MS studies of vegetable oils from macauba fruit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 103-111, 2004.
34. Evaristo, A. B.; Grossi, J. A. S.; Pimentel, L. D.; Goulart, S. D.; Martins, A. D.; dos Santos, V. L.; Motoike, S.; Harvest and Post-Harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Industrial Crops and Products*, 8, 63-73, 2016.
35. [http://www.infobibos.com/Artigos/2013\\_1/macauaba/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2013_1/macauaba/index.htm), acessado em 10/06/2017.
36. <https://www.macaubabrasil.com/o-fruto.php>, acessado em 10/06/2017.
37. Penha, F. M.; Rezzadori, K.; Proner, M. C.; Zin, G.; Fogaça, L. A.; Petrus, J. C. C.; de Oliveira, J. V.; Di Luccio, M. Evaluation of permeation of macauba oil and n-hexane mixtures through polymeric commercial membranes subjected to different pre treatments. *Journal of Food Engineering*, 155, 79-86, 2015.
38. Melo, P. G. Produção e caracterização de biodiéseis a partir da oleaginosa macaúba (*acrocomia aculeatta*). Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia 2012.
39. Evaristo, A. B.; Grossi, J. A. S.; Carneiro, A. C. O.; Pimentel, L. D.; Motoike, S. Y.; Kuki, K. N. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel products from residues. *Biomass and Energy*, 85, 12-24, 2016.
40. Silva, L. N.; Cardoso, C. C.; Pasa, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, 166, 453-460, 2015.
41. Carreiro, R. P.; Belmiro, P. N. A. *Lubrificantes & lubrificação*. Editora Interciência. Rio de Janeiro 2008.
42. Dresel, W.; Mang, T. *Lubrication and Lubricants*. 2nd Ed. Wiley-VCH, Verlag VmbH & Co. KGaA. 2007.
43. Yu, Q.; Hwang, G.; Cai, M.; Zhou, F.; Liu, W. In situ zwitterionic supramolecular Gel for significantly improved tribological properties. *Tribology International*, 95, 55-65, 2016.

44. Dr. Kodali. *Advances in Biorefineries Biomass and Waste Suply Chain Exploitation*. Woodhead Publishing. 2014. DOI : 10.1533/9780857097385.2.556.
45. Rodrigues, L. K. O. *Utilização do éster de joga como biolubrificante*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.
46. Atkins, P. W.; Jones, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
47. Shanazar, S.; Bagheri, S.; Hamid, S. B. A. *Enhancing lubricant properties by nanoparticles aditives*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3153-3170, 2016.
48. Silva, J. A. C. *Obtenção de lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidade oxidativa e térmica*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.
49. Oliveira, R. S. *Conversão catalítica heterogênea de biodiesel de soja epoxidado via reação de acetoxilação: Síntese e caracterização de novos produtos com potencial aplicação como aditivos*. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2013.
50. Leveneur, S.; Zheng, J.; Taouk, Bechara.; Burel, F.; Warna, J.; Salmi, T. *Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid*. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 45, 144-91458, 2014.
51. Rubio, M.; Ramírez-Galicia, G.; López, L. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 726, 261–269, 2005.
52. Muzik, M.; Milchert, E. *Selective epoxidation of sesame oil with peracetic acid*. *Molecular Catalysis*, 433, 170-174, 2017.
53. Silva, M. S.; Foletto, E. L.; Alves, S. M.; Dantas, T. N. C.; Neto, A. F. D. *New hydraulic Biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy*. *Industrial crops and products*, 96, 362 – 370, 2015.
54. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. *Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1091-1094, 1998.
55. *International Standard. ISO 6886: Animal and vegetable fats and oils - determination of oxidative stability (accelerated oxidation test)*. 2006.

56. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10441: Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 1998.
57. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14358: Cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática. Rio de Janeiro, 2005.
58. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11341: Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto. Cleveland, Rio de Janeiro, 1998.
59. Schneider, R. C. S. Extração, Caracterização e Transformação do Óleo de Rícino. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
60. Costa, H. M.; Ramos, V. D.; Abrantes, T. A. S.; Castro, D. F.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R.C.R.; Furtado, C.R.G. Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. *Polímeros*, 14, 46-50, 2004.
61. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. Editora Cengage Learning, 2010.
62. Arjunan, V.; Anitha, R.; Thirunarayanan, S.; Mohan, S. Simulations on Structure, vibrations, an electronic properties of 1,2-epoxy-3phenoxy propane and 1,2-epoxy-3-(p-Tolyloxy)propane by FT-IR, FT-RAMAN, FT-NMR AND DFT methods, *Chemical Data Collections*, 11-12, 139-167, 2017.
63. Sideridou, I. D.; Vouvoudi, E. C.; Papadopoulos, G. D. Epoxy polimer Hxtal NYL-1TM used in restoration and vonversion. Irradiation with short and long wavelenghts and study of photo-oxydation by FT-IR spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage* 18, 279-289, 2016.
64. McMurry, J. Química orgânica, Combo. Trad. 7ª ed. Norte Americana. Editora Cengae Learning, 2011.
65. Popescu, R.; Costinel D.; Dinca O. R.; Marinescu, A.; Stefanescu I.; Ionete, R. E. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics, *Food Control*, 48, 84-90, 2015.

66. Lopes, R. V. V. Poliuretanas Obtidas a partir de Óleos de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e Maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener) - Preparação e Caracterização. Tese de doutorado. Universidade de Brasília. 2009.
67. Doll, K. M.; Cermak, S. C.; Kenar, J. A.; Walter, E. L.; Isbell, T. A. Derivatization of castor oil based estolide esters: Perparation of epoxides and cyclic carbonates, *Industrial Crops & Products*, 104, 269-277, 2017.
68. Lucas, E. F.; Soares, B.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso molecular e Análise Térmica, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
69. Singh, Y.; Farooq, A.; Raza, A.; Mahmood, M. A.; Jain, S. Sustainability of non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 701-713, 2007.
70. Lopes, R. V. V.; Loureiro, N. P. D.; Zamian, J. R.; Fonseca, P. S.; Macedo, J. L.; Santos, M. L.; Sales, M. J. A. Synthesis and Characterization of Polymeric Materials from Vegetable Oils, *Macromolecular Symposia*, 286, 89-94, 2009.