



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELANO NERY FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DE PEQUI (*Caryocar brasilienses* Camb.) PARA PRODUÇÃO
SUSTENTÁVEL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES**

FORTALEZA

2019

ELANO NERY FERREIRA

UTILIZAÇÃO DE PEQUI (*Caryocar brasilienses* Camb.) PARA PRODUÇÃO
SUSTENTÁVEL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F44u Ferreira, Elano Nery.
Utilização de Pequi (*Caryocar brasilienses* Camb.) : para produção sustentável de combustíveis e lubrificantes / Elano Nery Ferreira. – 2019.
81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Óleos vegetais. 2. Biodiesel. 3. Biolubrificante. 4. Toxicidade. I. Título.

CDD 540

ELANO NERY FERREIRA

UTILIZAÇÃO DE PEQUI (*Caryocar brasilienses* Camb.) PARA PRODUÇÃO
SUSTENTÁVEL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovado em: 25/07/2019

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Vera Lúcia e Luiz Carlos.

A minha amada esposa, Gizele Almada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por oportunizar momentos memoráveis e experiências as quais me ensinaram sobre o valor da vida, das pessoas e o amor próprio. Todas as minhas conquistas e vitórias foram trilhadas através de Sua condução. A Ele serei sempre grato.

Aos meus valorosos pais, Luiz Carlos e Vera Lúcia por garantirem o melhor estudo para mim. Os grandes valores que hoje estão lapidados em minha personalidade e caráter foram através de seus exemplos como pessoas de grande coração e bondade. A vocês minha eterna gratidão. Ao meu caro irmão Erlano Nery, por todo seu apoio e motivação nessa minha caminhada acadêmica, obrigado por me fazer enxergar que sempre posso alcançar meus objetivos.

A minha companheira e eterna esposa Gizele Almada. Agradeço por engradecer todos os meus dias com seu sorriso, por me ajudar a caminhar quando não consigo, por ser meu sustento nas horas difíceis, pela paciência e por partilhar de todos os momentos durante a minha caminhada nesse Mestrado. Essa conquista também é para você que tanto me ajudou, me impulsionando a lutar por esta realização.

Agradeço enormemente à minha orientadora, Professora Nágila Ricardo, sublime pessoa e profissional, agradeço por me receber como aluno e como filho acadêmico, por toda confiança depositada em mim e no meu potencial para desenvolver esta pesquisa. Obrigado pelo incentivo, pelas contribuições, as conversas e todo apoio oferecido durante toda a caminhada.

Agradeço a Tathilene e ao Professor Eduardo por todo direcionamento ofertado durante esta fase, enriquecendo-me com bastantes contribuições, pelos conselhos, críticas valiosas e as conversas que tornaram o trabalho ainda mais engrandecedor.

Quero agradecer a todos os meus amigos e colegas do Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LabPIM), perante todas as dificuldades surgidas nesta jornada, trabalhar sabendo do apoio de vocês tornou os dias no laboratório mais prazerosos para alcançar o objetivo final desta realização.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo financiamento desta pesquisa.

Aos demais que direta ou indiretamente me auxiliaram com sugestões, críticas e reflexões para a elaboração deste trabalho.

Há um ditado chinês que diz que, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando um pão, ao se encontrarem, eles trocam os pães; cada um vai embora com um. Porém, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando uma ideia, ao se encontrarem, trocam as ideias; cada um vai embora com duas.

Quem sabe, é esse mesmo o sentido do nosso fazer: repartir ideias, para todos terem pão...

Mario Sergio Cortella

RESUMO

As principais fontes de energia global são os combustíveis fósseis e estes configuram como os principais recursos na área industrial. No entanto, os impactos ambientais aumentaram significativamente nos últimos anos devido ao uso intenso desses recursos. Nesse sentido, a pesquisa tem como propósito a produção de derivados químicos sustentáveis a partir do óleo de pequi como alternativa aos recursos minerais. Para isso, a fonte de matéria-prima foi submetida a duas reações sucessivas de transesterificação *via* catálise básica para produzir o biodiesel e o biolubrificante de pequi. A composição química de ácidos graxos do óleo de pequi revelada pela análise de CG-EM foi de 46,6% de ácido linoleico e 34,2% de ácido oleico. O trabalho contou com estudo térmico e cinético de degradação, a fim de obter os parâmetros termodinâmicos para estimar a energia de ativação do biodiesel. Para o biolubrificante, um estudo térmico foi realizado por uso da análise térmica acoplada a espectroscopia de infravermelho (TG-FTIR), uma análise importante que qualifica o comportamento do material frente a muitas aplicações industriais e automotivas. Com o propósito de mensurar a toxicidade do biolubrificante de pequi e avaliar a adição deste material no lubrificante mineral NH10, foi realizado o teste de toxicidade frente as larvas do microcrustáceo *Artemia salina*. A obtenção do biodiesel foi confirmada por RMN ^1H e ^{13}C , caracterizando uma conversão de $88,9 \pm 1,2\%$. Por meio da análise termogravimétrica, o biodiesel apresentou estabilidade térmica de $176,70\text{ }^\circ\text{C}$ à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, evidenciando um perfil termogravimétrico semelhante ao diesel do tipo S10/B0. A média dos valores de energia de ativação obtidos no estudo cinético foi de $67,07\text{ kJ mol}^{-1}$, sendo estes valores similares ao reportado na literatura para amostras de óleo diesel, apontando o biodiesel de pequi como combustível alternativo. A obtenção do biolubrificante de pequi também foi confirmada por RMN ^1H e ^{13}C e apresentou sinais característicos que confirmam a substituição das hidroxilas da molécula do TMP pelas cadeias de ácidos graxos do éster metílico. A análise de TG-FTIR exibiu três eventos de degradação térmica para o biolubrificante de pequi, correlacionado à volatilização, oxidação nas insaturações e combustão ao longo da cadeia da molécula, respectivamente. Os dados do teste de toxicidade frente a *Artemia salina* revelou baixa toxicidade do biolubrificante e o estudo realizado para aplicação deste como aditivo no lubrificante mineral NH10 evidenciou que o aumento da concentração do aditivo reduz os efeitos nocivos das blendas contra o organismo de teste, revelando seu potencial de aplicação.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Biodiesel. Biolubrificante. Toxicidade.

ABSTRACT

The main global energy sources are fossil fuels and these constitute as the main resources in the industrial area. However, environmental impacts have increased significantly in recent years due to the intense use of these resources. In this sense, the research aims to produce sustainable chemical derivatives from pequi oil as an alternative to mineral resources. For this, the raw material source was submitted two successive transesterification reactions *via* basic catalysis to produce biodiesel and pequi biolubricant. The chemical composition of fatty acids of pequi oil revealed by GC-MS analysis was 46.6% linoleic acid and 34.2% oleic acid. The work included a thermal and kinetic study of degradation in order to obtain the thermodynamic parameters to estimate the biodiesel activation energy. For biolubricant, a thermal study was carried out using thermal analysis coupled with infrared spectroscopy (TG-FTIR), an important analysis that qualifies the behavior of the material in the face of the many industrial and automotive applications. In order to measure the toxicity of the pequi biolubricant and to evaluate the addition this material in the NH10 mineral lubricant, the toxicity test was performed against the larvae of the microcrustacean *Artemia salina*. The acquisition of the biodiesel was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR, characterizing a conversion of $88.9 \pm 1.2\%$. Through thermogravimetric analysis, the biodiesel showed thermal stability of $176.70\text{ }^\circ\text{C}$ at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ showing a thermogravimetric profile similar to diesel type S10/B0. The average of the activation energy values obtained from the kinetic study for biodiesel was 67.07 kJ mol^{-1} , these values being similar to those reported in the literature for diesel oil samples, suggesting pequi biodiesel as an alternative fuel. The obtaining of the pequi biolubricant was also confirmed by ^1H and ^{13}C NMR and showed characteristic signs that confirm the replacement of the hydroxyls of the TMP molecule by the fatty acid chains of the methyl ester. The TG-FTIR analysis showed three thermal degradation events for the pequi biolubricant, correlated the volatilization, oxidation in the unsaturation and combustion along molecule chain, respectively. The data from toxicity test against *Artemia salina* revealed low toxicity of the biolubricant and the study carried out to apply it as an additive in the NH10 mineral lubricant showed that the increase in the concentration of the additive reduces the harmful effects of the blends against the test organism, revealing its application potential.

Keywords: Vegetable oils. Biodiesel. Biolubricant. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura hipotética de um triglicerídeo.....	18
Figura 2 –	Produção e Vendas de biodiesel autorizada pela ANP por região no ano de 2018, atualizado em 29 de março de 2019.....	20
Figura 3 –	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no ano de 2018.....	21
Figura 4 –	Esquema reacional da reação de transesterificação.....	22
Figura 5 –	Mecanismo reacional da reação de transesterificação <i>via</i> catálise básica....	23
Figura 6 –	Mecanismo reacional da reação de transesterificação <i>via</i> catálise ácida.....	24
Figura 7 –	Esquema reacional de obtenção de biolubrificantes e os diferentes polios utilizados.....	28
Figura 8 –	Visão geral do fruto – pequi: 1-exocarpo, 2-mesocarpo, 3-endocarpo (polpa), 4-casca da amêndoa, 5-amêndoa.....	30
Figura 9 –	Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de pequi - BP1.....	45
Figura 10 –	Espectro de RMN ¹ H do óleo de pequi (OP) e do biodiesel metílico de pequi (BP1).....	47
Figura 11 –	Espectro de RMN ¹³ C do biodiesel metílico de pequi - BP1.....	49
Figura 12 –	Curvas de TG e DTG para o biodiesel metílico de pequi - BP1 em atmosfera oxidativa.....	50
Figura 13 –	Curvas de TG e DTG para o biodiesel metílico de pequi e diesel do tipo S10/B0 em atmosfera oxidativa.....	52
Figura 14 –	Espectro de RMN ¹ H do biolubrificante de pequi - BP2.....	56
Figura 15 –	Espectro de RMN ¹³ C do biolubrificante de pequi - BP2.....	57
Figura 16 –	Curva de TG/DTG do biolubrificante de pequi - BP2.....	59
Figura 17 –	Diagrama 3D de absorção da espectroscopia de infravermelho da degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.....	60
Figura 18 –	Espectro de infravermelho na temperatura inicial de degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.....	61
Figura 19 –	Espectro de infravermelho do primeiro evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.....	62
Figura 20 –	Espectro de infravermelho do segundo evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.....	63

Figura 21 – Espectro de infravermelho do terceiro evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.....	64
Figura 22 – Espectro de infravermelho dos eventos térmicos obtidos durante a degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.....	65
Figura 23 – Efeito das diferentes composições de óleos lubrificantes e os valores de CL_{50}	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas do óleo de pequi e seus derivados.....	42
Tabela 2 –	Percentagem em massa da composição dos ácidos graxos do óleo de pequi.....	43
Tabela 3 –	Dados representativos da curva de TG/DTG da degradação térmica do biodiesel metílico de pequi - BP1.....	51
Tabela 4 –	Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R) obtido pelo método de Flynn-Wall-Ozawa para o biodiesel metílico de pequi (BP1) em atmosfera oxidativa.....	54
Tabela 5 –	Valores de média e desvio padrão para o parâmetro de toxicidade CL_{50}	67

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BP1	Biodiesel metílico de pequi
BP2	Biolubrificante de pequi
B100	Biodiesel puro
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
E_a	Energia de ativação
EN	Normas Europeias
IA	Índice de acidez
II	Índice de iodo
NC	Número de cetano
OP	Óleo de pequi
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TDSP	Transesterification Double Step Process
TGA	Análise Termogravimétrica
TG-FTIR	Análise Termogravimétrica acoplada a Espectroscopia de Infravermelho
TMP	Trimetilolpropano
α	Taxa de conversão da Análise Cinética
β	Taxa de aquecimento
δ	Deslocamento Químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	Oleoquímica.....	17
2.2	Biodiesel.....	19
2.3	Lubrificantes e Biolubrificantes.....	25
2.4	<i>Artemia salina</i> sp.	28
2.5	Pequi - <i>Caryocar brasilienses</i> Camb.	29
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	Objetivo Geral.....	32
3.2	Objetivos específicos.....	32
4	METODOLOGIA.....	33
4.1	Materiais.....	33
4.2	Parte Experimental.....	33
4.2.1	<i>Extração do óleo de pequi.....</i>	33
4.2.2	<i>Síntese do biodiesel metílico de pequi – BP1.....</i>	33
4.2.3	<i>Síntese do biolubrificante de pequi – BP2.....</i>	34
4.2.4	<i>Análises Físico-químicas.....</i>	34
4.2.4.1	<i>Índice de Acidez.....</i>	34
4.2.4.2	<i>Índice de Iodo.....</i>	35
4.2.4.3	<i>Massa específica a 20 °C.....</i>	36
4.2.4.4	<i>Viscosidade cinemática a 40 °C.....</i>	36
4.2.4.5	<i>Número de cetano.....</i>	37
4.2.5	<i>Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).....</i>	37
4.2.6	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	38
4.2.7	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....</i>	38
4.2.8	<i>Análise Térmica.....</i>	38
4.2.9	<i>Análise térmica acoplada à Espectroscopia de Infravermelho (TG-FTIR).....</i>	39
4.3	<i>Toxicidade frente ao microcrustáceo Artemia salina sp.....</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Biodiesel Metílico de Pequi – BP1.....	41

5.1.1	<i>Análises Físico-químicas</i>	41
5.1.2	<i>Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)</i>	42
5.1.3	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	44
5.1.4	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear</i>	45
5.1.5	<i>Análise Térmica</i>	49
5.1.6	<i>Análise Cinética</i>	53
5.2	Biolubrificante de pequi/TMP – BP2	55
5.2.1	<i>Análises Físico-químicas</i>	55
5.2.2	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear</i>	55
5.2.3	<i>Espectroscopia de infravermelho dos produtos gasosos obtidos durante a análise termogravimétrica do biolubrificante de pequi - BP2</i>	58
5.2.4	<i>Toxicidade frente ao microcrustáceo Artemia salina</i>	65
6	CONCLUSÃO	68
7	TRABALHO PUBLICADO	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Dentre as principais fontes de obtenção de energia, os combustíveis fósseis, incluindo os derivados do petróleo, o gás metano e o carvão mineral, são fontes convencionais de produção de energia para todo o planeta. No entanto, conforme o passar dos anos, torna-se cada vez mais iminente a escassez destes recursos em virtude da natureza não renovável. A procura por recursos sustentáveis e ecologicamente corretos têm despertado interesse na solução da crise energética, pois os mesmos podem contribuir potencialmente para a redução do aquecimento global e da poluição, constituindo um impacto significativo no que concerne à proteção ambiental (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

A alta demanda por energia, oriunda da crescente industrialização e modernização, requer o uso de mais produtos à base de petróleo. Entre os anos de 2010 a 2030, calcula-se que o aumento no consumo mundial total de energia crescerá em torno de 33,5%. Para acompanhar este consumo acentuado das fontes energéticas tradicionais, associado principalmente a utilização dos combustíveis fósseis, além do risco ambiental, diferentes ações foram estabelecidas para minimizar essas ameaças na perspectiva de desenvolver produtos baseados em recursos renováveis como alternativa aos recursos minerais (SYAHIR et al., 2017).

Neste sentido, o gerenciamento adequado de matérias-primas, como a biomassa, para a conversão em produtos de elevado valor é bastante relevante (DEHGHANI SOUFI et al., 2018). Entre as possibilidades de biomassas exploradas como fontes de energias renováveis, encontram-se os óleos vegetais, os quais são alternativas promissoras para a independência de produtos à base de petróleo (DEY; MISRA, 2017). Algumas características como neutralidade de carbono, baixos teores de nitrogênio e enxofre, natureza biodegradável, não tóxico, baixa volatilidade e a própria renovabilidade, tornam a conversão de óleos vegetais e gorduras animais um atrativo para a produção de biocombustíveis (MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013; STEPACHEVA et al., 2019).

Sendo um dos pioneiros mundiais na utilização de biocombustíveis, o Brasil galgou posições destacadas frente aos países que buscam estratégias de produção de energia divergente do petróleo. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos em território brasileiro já são renováveis (ANP, 2019).

Em se tratando de biocombustíveis, o biodiesel é um dos biocompostos mais empregados como substituto renovável ao diesel de petróleo, além de ser um produto

biodegradável e sustentável, é também de interesse econômico no mundo. Do mesmo modo, os biolubrificantes (lubrificantes de base biológica) são materiais de alto valor agregado, são biodegradáveis e liberam menos gases de efeito estufa quando decompostos. Usualmente são misturados aos lubrificantes de base mineral como aditivo, a fim de potencializar seu desempenho, e na esfera do mercado global é um dos ramos mais promissores (DODOS et al., 2015; HOSSAIN et al., 2018a).

A respeito dos produtos à base de petróleo, o conhecimento e a preocupação para evitar os impactos ambientais causados por descarte inapropriado destes produtos, é um fator bastante relevante. Quando acidentalmente despejados, os derivados do petróleo podem afetar ecossistemas, inutilizando suas características, bem como causar a mortalidade de vários organismos (LUNA et al., 2015). Nesse sentido, submete-se estas substâncias nocivas a testes de toxicidade, que são instrumentos úteis na avaliação da carga poluidora de efluentes e da qualidade da água. Alguns organismos como algas, crustáceos, peixes e bactérias podem ser utilizados como teste de toxicidade para avaliar o potencial risco ambiental de contaminantes e substâncias tóxicas sobre sistemas biológicos. Entre os testes utilizados para avaliar a carga de toxicidade, a *Artemia salina* tem se destacado como organismo versátil para teste de toxicidade nas últimas décadas, devido a facilidade de cultura e curto período de crescimento, principalmente quando deseja-se avaliar a toxicidade de efluentes em ambientes de elevada salinidade (COSTA et al., 2008; RAGAVENDRAN et al., 2018).

O pequi (*Caryocar brasilienses* Camb.) é um fruto natural da região do cerrado brasileiro e de significativa importância econômica local. Na literatura é reportado que o óleo extraído do fruto possui algumas atividades, sendo a atividade antioxidante uma das mais pertinentes, devido a presença de carotenoides em sua composição química. Esta característica é bastante relevante no que diz respeito à produção de biodiesel, uma vez que a baixa estabilidade oxidativa é um dos impasses frequentemente relatado para biodiesel proveniente de fontes oleaginosas. Desse modo, oleaginosas ricas em substâncias antioxidantes podem ser utilizadas como fontes de matérias-primas para produção de derivados quimicamente estáveis (SILVA et al., 2014).

Existem poucos relatos na literatura que forneçam esclarecimentos para a obtenção e caracterização de derivados químicos oriundos do óleo de pequi e que apresentem propriedades combustíveis. No estudo realizado por Silva et al., 2014 e por Borges et al., 2012, ambos obtiveram biodiesel de pequi por meio da reação de transesterificação *via* catálise homogênea básica. Foram determinadas algumas das características físico-químicas e estruturais, assim como contribuíram com estudos de estabilidade térmica e oxidativa. No

entanto, ainda não se tem estudos sobre produtos com propriedades lubrificantes derivados do óleo de pequi, evidenciando sua obtenção, caracterização e estabilidade química.

Diante disso, o presente trabalho tem como propósito a obtenção de biodiesel e biolubrificante através da reação de transesterificação homogênea básica, por ser a rota mais utilizada a nível industrial e de menor custo de reagentes. Como fonte de matéria-prima energética, o óleo de pequi será utilizado. Será feito a caracterização estrutural e físico-química dos biocompostos, assim como um estudo de estabilidade térmica para ambos. A fim de compreender mais satisfatoriamente o comportamento de degradação térmica do biolubrificante de pequi, o estudo será conduzido por meio da análise de termogravimetria acoplada com a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (TG-FTIR). Esta análise para a área de biocombustíveis é de caráter inovador e de grande relevância.

Com o propósito de avaliar a redução da toxicidade do lubrificante mineral NH10, o biolubrificante de pequi será empregado como aditivo em blendas, alterando-se sua concentração, a fim de analisar seu efeito na redução da toxicidade, inerente ao lubrificante mineral. Recorrendo ao teste de toxicidade utilizando larvas do microcrustáceo *Artemia salina*, que são organismos bastantes sensíveis a mudanças e adversidades do meio marinho, estes serão manuseados e será possível evidenciar o potencial tóxico do lubrificante NH10 e das blendas, mediante a mortalidade destas espécies após a adição destas amostras em seu ambiente. E no melhor dos esforços em pesquisa, o biolubrificante de pequi é relatado pela primeira vez na literatura.

Os resultados do trabalho demonstraram que a reação proposta para a obtenção dos biocompostos foi eficaz. Os bioprodutos apresentaram bons parâmetros físico-químicos e indicaram boa estabilidade térmica. Dentro das especificações avaliadas, o biodiesel de pequi pode ser utilizado como combustível, apresentando número de cetano e energia de ativação compatíveis com o diesel comercial. No teste de toxicidade, o biolubrificante de pequi atuou satisfatoriamente como aditivo para a redução da toxicidade do lubrificante mineral adotado.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O amplo desenvolvimento do planeta vem acompanhado da utilização de grandes quantidades de energia e de maneira diversificada tem sido a obtenção de recursos para competir no mercado globalizado nos últimos anos. No que tange ao aumento da produção de energia, os avanços em tecnologias são comumente temas de pesquisas, pois possuem papel essencial no crescimento econômico das nações, todavia descomplicam atividades laboriosas nas indústrias reduzindo o consumo de energia e recursos.

Como fontes principais no cumprimento da demanda global por energia, o emprego dos combustíveis fósseis até os dias atuais tem desempenhado papel relevante na industrialização e no crescimento populacional, contudo a escassez destes recursos é preocupante, visto que com o passar dos anos essa limitação ocasionará um impacto negativo na vida humana. Além disso, há a necessidade de se explorar alternativas de obtenção de energia mais limpas a despeito das problemáticas ambientais, assunto cada vez mais alarmante (ZAINAL et al., 2018).

A dependência dos produtos derivados do petróleo causa instabilidade em seu preço de mercado, tornando-o muitas vezes dispendioso. Diante disso os recursos renováveis têm ganhado espaço devido aos menores custos para a produção de novos materiais, geração de energia, menos agressivos ao meio ambiente e com características desejáveis em detrimento aos produtos petroquímicos (GUZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011).

2.1 Oleoquímica

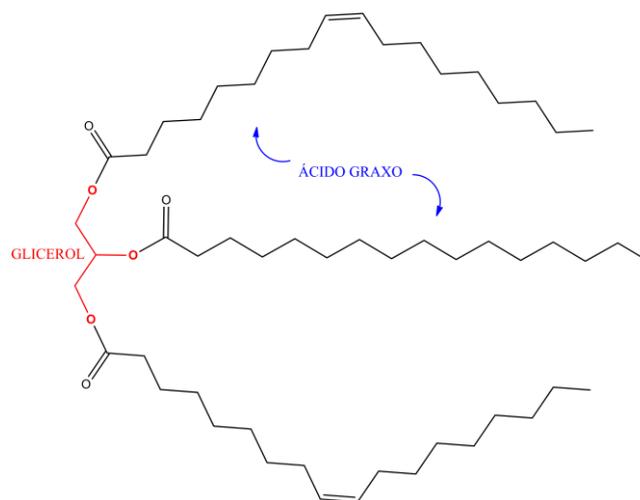
A oleoquímica é responsável por uma vasta gama de aplicações, abrangendo a fabricação de tintas, plásticos, revestimentos para superfícies, cosméticos e surfactantes assim como lubrificantes e biocombustíveis. São produtos derivados de óleos vegetais e gorduras animais sendo os oleoquímicos básicos os ácidos graxos, álcoois graxos, ésteres metílicos e aminas, correspondendo 75% total de produção somente em relação aos dois primeiros materiais supracitados (ADRIO, 2017).

Os óleos vegetais, notáveis fluidos sustentáveis, têm se destacado bastante como substitutos potenciais aos derivados do petróleo, são matérias-primas com alta abundância no planeta, consideradas ecologicamente amigáveis, atóxicas, renováveis e os produtos derivados advindos destes óleos apresentam a biodegradabilidade como forte característica. Nas últimas

décadas o crescimento na produção de óleos vegetais tem sido positivo e vem acompanhado dos progressos agrícolas (JABAL; ANI; SYAHRULLAIL, 2014; SYAHIR et al., 2017). Essa grande relevância tem despertado a atenção na indústria de polímeros, que vem aumentando o emprego de óleos vegetais como matéria-prima. Apesar de que a maior parte seja utilizada na produção de alimentos, cerca de 106 milhões de toneladas em 2012, uma porção expressiva tem sido aplicada na geração de biodiesel, aproximadamente 30 milhões de toneladas em 2012 (CAI et al., 2018).

Os óleos vegetais, sejam eles comestíveis ou não comestíveis, são em sua grande maioria constituídos de misturas de triglicerídeos, o qual é estruturado em três cadeias de ácidos graxos, ligados pelo grupo hidroxila dos referidos ácidos à molécula de glicerol, através de ligações éster. A estrutura do triglicerídeo pode variar no tamanho da cadeia de carbonos (de 8 a 24 átomos de carbonos), na presença de duplas ligações (saturados, insaturados e poliinsaturados) e em alguns casos na presença do grupo hidroxila, tornando as propriedades destes óleos distintas de acordo com sua composição química (QUINCHIA et al., 2010). A estrutura comum de um triglicerídeo pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura hipotética de um triglicerídeo.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Entre outras vantagens, o alto poder de lubrificação, os elevados índices de viscosidade e a baixa volatilidade são fatores positivos e atrativos no que concerne a utilização de óleos vegetais em substituição aos óleos de base mineral. No entanto, apresentam indesejáveis propriedades a baixas temperaturas como a capacidade de escoamento. A presença de componentes insaturados nos óleos vegetais torna-o suscetíveis a

reações de oxidação causando instabilidade química e oxidativa, limitando sua aplicação direta como matéria-prima na área de combustíveis e lubrificantes (CAMPANELLA et al., 2010). Contudo, modificações químicas podem ser empregadas a fim de contornar estas adversidades como as reações de transesterificação, epoxidação e acetilação (SYAHIR et al., 2017).

2.2 Biodiesel

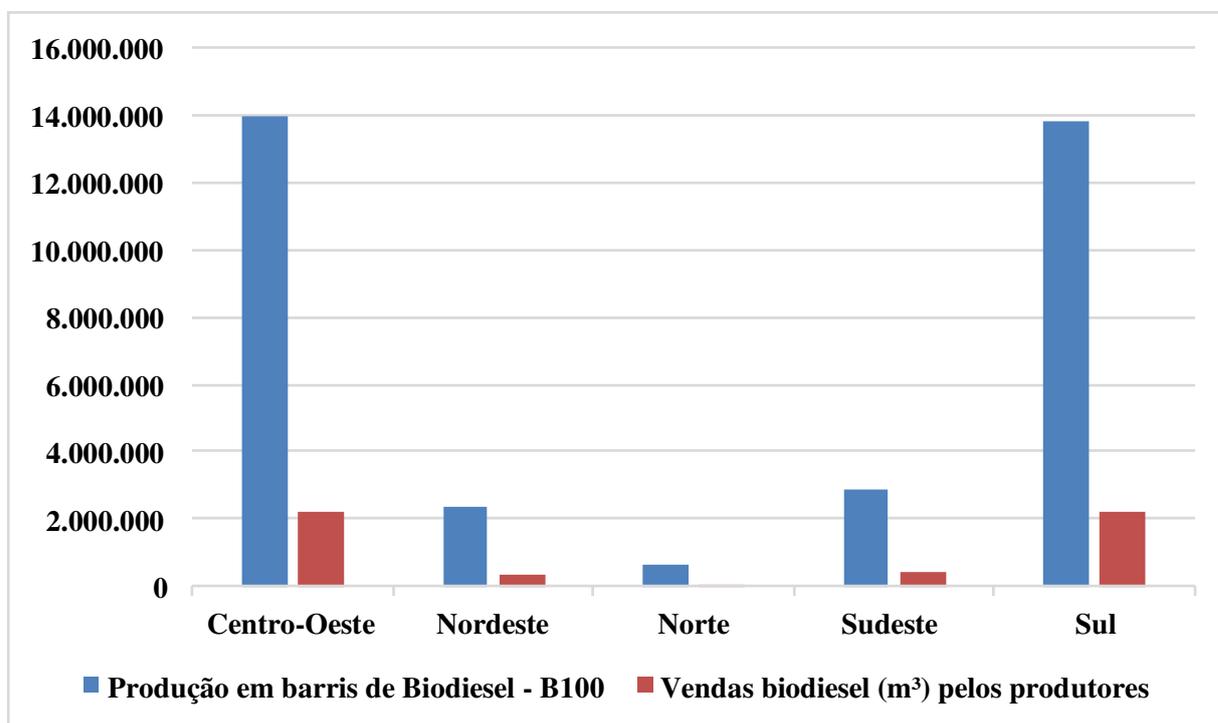
O interesse em identificar alternativas sustentáveis e de baixo custo vem crescendo em virtude dos obstáculos gerados pelos produtos petroquímicos. Muitas pesquisas são desenvolvidas com relação a alternativas de materiais renováveis para geração de energia e como consequência a estas pesquisas, comumente o biodiesel é o mais referido (ASHRAFUL et al., 2014). O uso de biodiesel oferece expressivos resultados no que tange a redução de gases poluentes na atmosfera, mantém o ciclo do carbono e porta-se como recurso energético dentro da gama de materiais de fontes renováveis (ARRUDA et al., 2017). Comparado ao convencional óleo diesel, o biodiesel em sua composição reduz significativamente a emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, compostos sulfurosos e fuligem quando decomposto (DIMITRIOU; TSUJIMURA; SUZUKI, 2019).

Na literatura encontra-se bastante elucidado o uso de biodiesel, sendo suas características similares ao diesel, destacando-se quando queimado nos motores de ignição pelo fato da menor emissão de poluentes gerados na combustão. Monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais, material particulado, compostos aromáticos, glicerídeos e teor de metanol, quando existirem na composição do biodiesel, são inferiores a 2% (KHAN et al., 2014; NAUREEN et al., 2014). Visto que são derivados de produtos agrícolas e/ou animais, diminuem a dependência das importações de petróleo o que representa um fator positivo no cenário econômico (GIAKOUMIS; SARAKATSANIS, 2018).

Óleos vegetais são considerados excelentes fontes de produção de biodiesel, no entanto apresentam elevada viscosidade a temperatura ambiente, são menos eficientes à baixas temperaturas e menos voláteis, o que torna estas características inadequadas para aplicação direta como combustível em motores a diesel. Contudo, a redução da viscosidade e os demais aspectos mencionados, permitidos por modificações químicas para a obtenção do biodiesel, enquadram-se como relevantes particularidades em detrimento a utilização de óleos vegetais puros (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

No contexto global, apenas no ano de 2013, 28,9 bilhões de litros de biodiesel foram produzidos sendo esperado uma estimativa de 39 bilhões de litros para o ano de 2024. Países como EUA, Argentina, Brasil, Indonésia e Tailândia somam juntos com a União Europeia 85% de produção de biodiesel em todo planeta. A União Europeia é o maior produtor e consumidor do biocombustível, estando a Indonésia em segundo, enquanto EUA e Brasil situam-se em terceiro (BUŠIĆ et al., 2018). Na Figura 2 aponta-se alguns dados estatísticos sobre o comportamento do biodiesel no Brasil, ressaltando seu destaque na produção desse biocombustível.

Figura 2 – Produção e Vendas de biodiesel autorizada pela ANP por região no ano de 2018, atualizado em 29 de março de 2019.

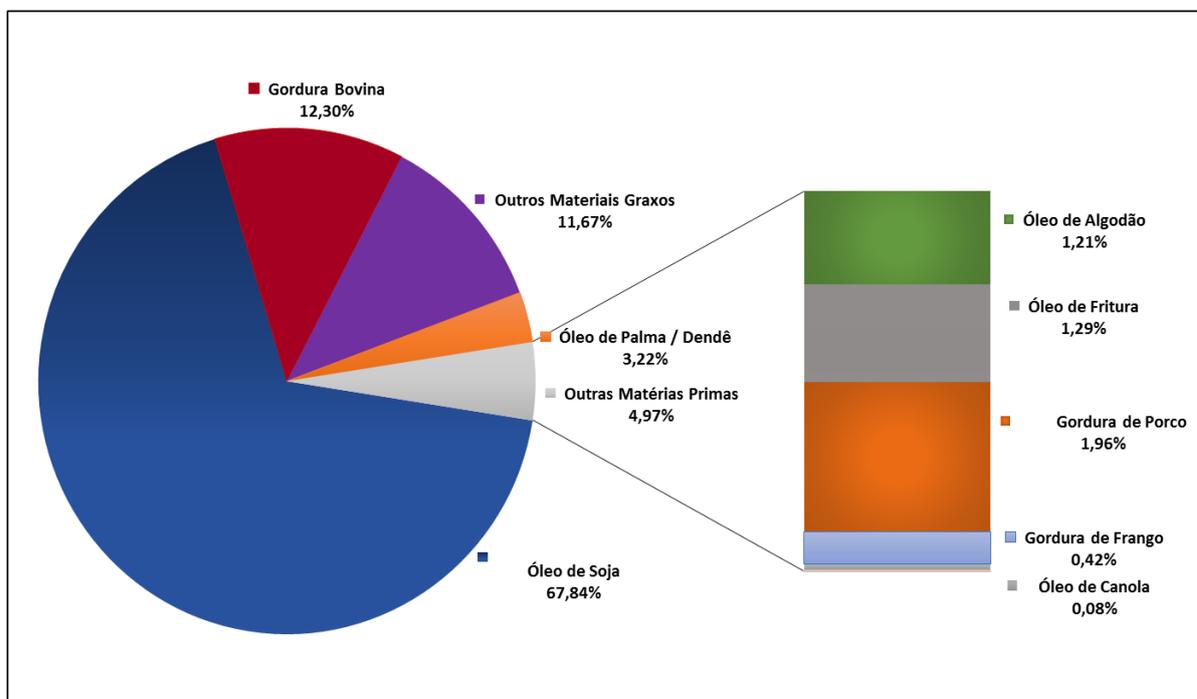


Fonte: ANP, 2019.

Com início em 2008, o Brasil alterou a legislação para a obrigatoriedade da adição de biodiesel puro (B100) ao diesel como mistura. Entre janeiro e junho de 2008 a mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 2% aumentando para 5% entre janeiro de 2010 a junho de 2014. Do ano de 2014 para fevereiro de 2017 o aumento do teor subiu para 7% quando então a partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8% em volume conforme a Lei 13.263/2016. Um ano após, em março de 2018, a obrigatoriedade do teor de biodiesel ficou estabelecido em 10%. Na Figura 3 é possível visualizar o perfil de matéria-prima processada e

extraída do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), utilizada no Brasil para produção de biodiesel, onde o óleo de soja sobressai como matéria-prima majoritária, dando conjuntura para obtenção de novas fontes (ANP, 2019).

Figura 3 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no ano de 2018.



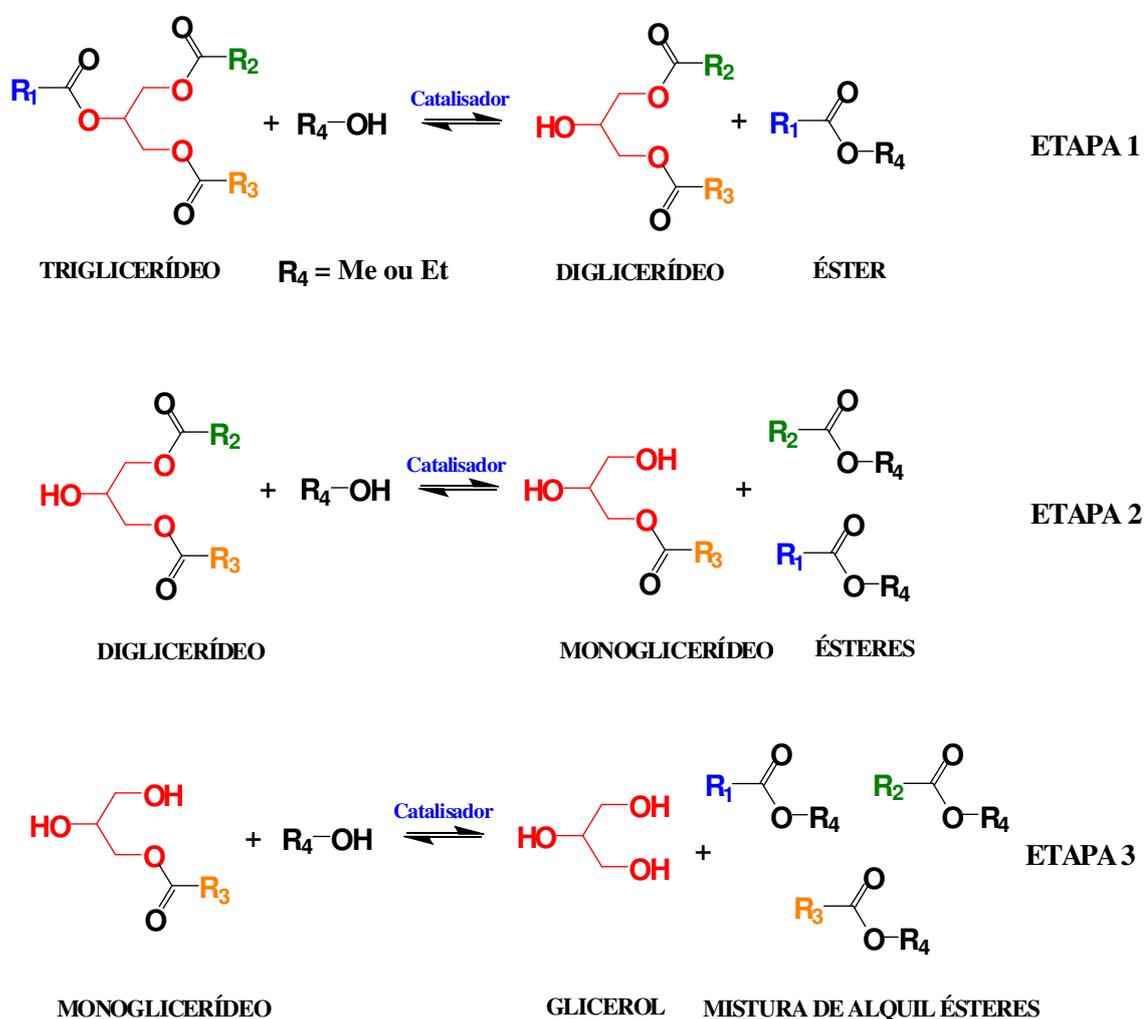
Fonte: ANP, conforme Resolução ANP nº 17/2004 e Resolução ANP nº 734/2018.

Segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), o biodiesel pode ser definido como um combustível composto por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, caracterizado como B100 (HOEKMAN et al., 2012). O método mais comum de obtenção de biodiesel decorre da reação de transesterificação, método bastante utilizado em escala industrial, na qual a fonte de triglicerídeos reage com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, tendo em vista a produção de misturas de ésteres metílicos ou etílicos e glicerol como subproduto (ZHANG, 2012; NAUREEN et al., 2014). O metanol é o álcool mais utilizado devido ao seu menor custo e maior reatividade. A reação de transesterificação, conforme ilustrado na Figura 4, processo também conhecido como alcoólise, consiste em três etapas consecutivas, equivalentes e reversíveis (FONSECA et al., 2019), no qual a fonte de triglicerídeo inicialmente é convertida em um diglicerídeo, em seguida em monoglicerídeo para finalmente

ser transformado em glicerol (SANTOS et al., 2010). A estequiometria de 3 mol de álcool para 1 mol de triglicerídeo é indispensável para a ocorrência da reação, uma vez que esta razão molar deve-se a substituição dos ésteres de ácidos graxos por três hidroxilas do álcool (KUMAR; TIWARI; GARG, 2013).

Para casos em que a fonte de matéria-prima detenha elevada acidez, o processo de transesterificação em duas etapas (TDSP) é o método mais vantajoso a ser adotado, oferecendo a produção de biodiesel com maiores níveis de conversões, elevada qualidade e melhor separação de fases. O método TDSP consiste em uma transesterificação ácida seguida de uma transesterificação básica, alcançando dessa maneira um biodiesel de elevada pureza. Outras vantagens concedidas são a dispensa da utilização de fontes de triglicerídeos de baixa acidez sendo capaz de utilizar materiais residuais, elimina a necessidade de reagentes anidros e supera os impasses na formação de sabão (GUZZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011).

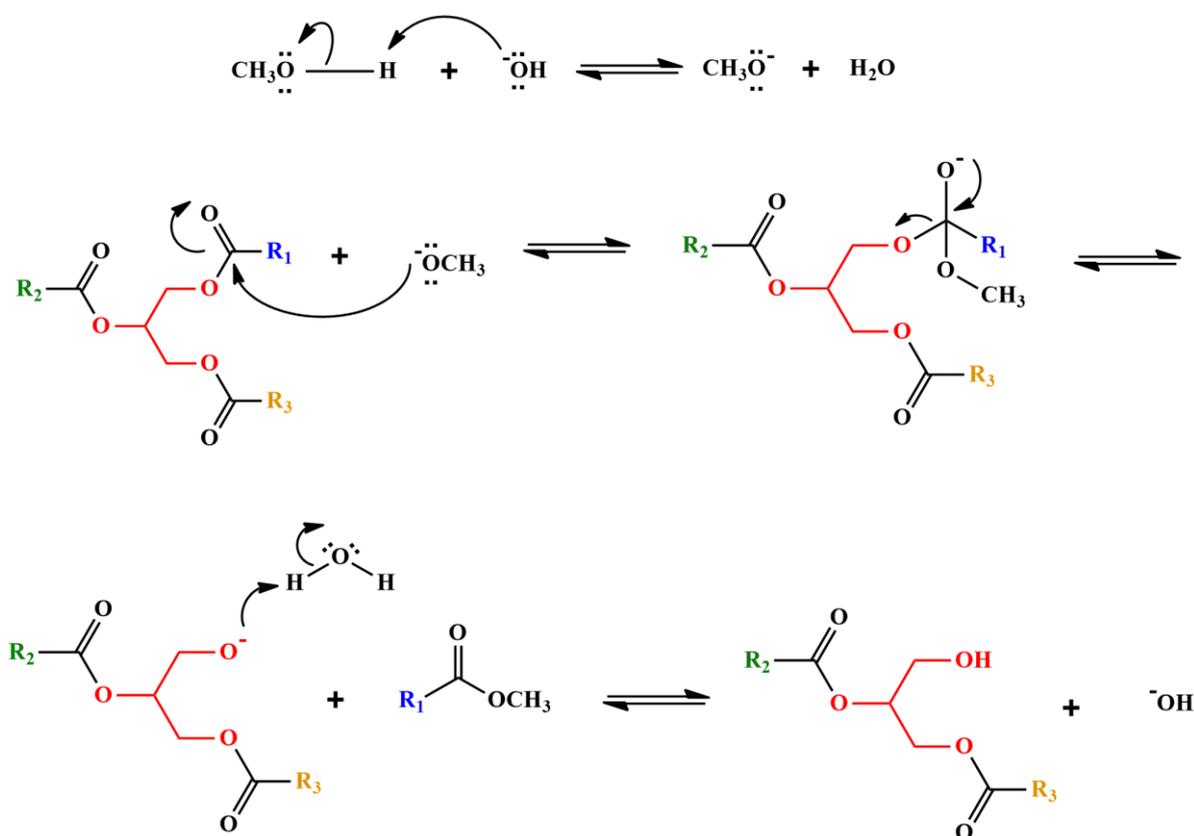
Figura 4 – Esquema reacional da reação de transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Em relação ao processo catalítico, a catálise homogênea básica (FIGURA 5) é a rota mais comum para a reação de transesterificação, pois possui vantagens em relação a outros tipos de catalisadores (ácido e enzimático) tais como: maiores níveis de conversão, menores tempos reacionais, quantidades de catalisador inferiores e temperaturas de reação mais moderadas (KAFUKU et al., 2010), contudo é afetada pelo o aumento do conteúdo de ácidos graxos livres e água, uma vez que a reação de saponificação é indesejada, causando redução no rendimento reacional além da necessidade de processos de purificação e geração de efluentes (GARCÍA-MARTÍN et al., 2019).

Figura 5 – Mecanismo reacional da reação de transesterificação *via* catálise básica.

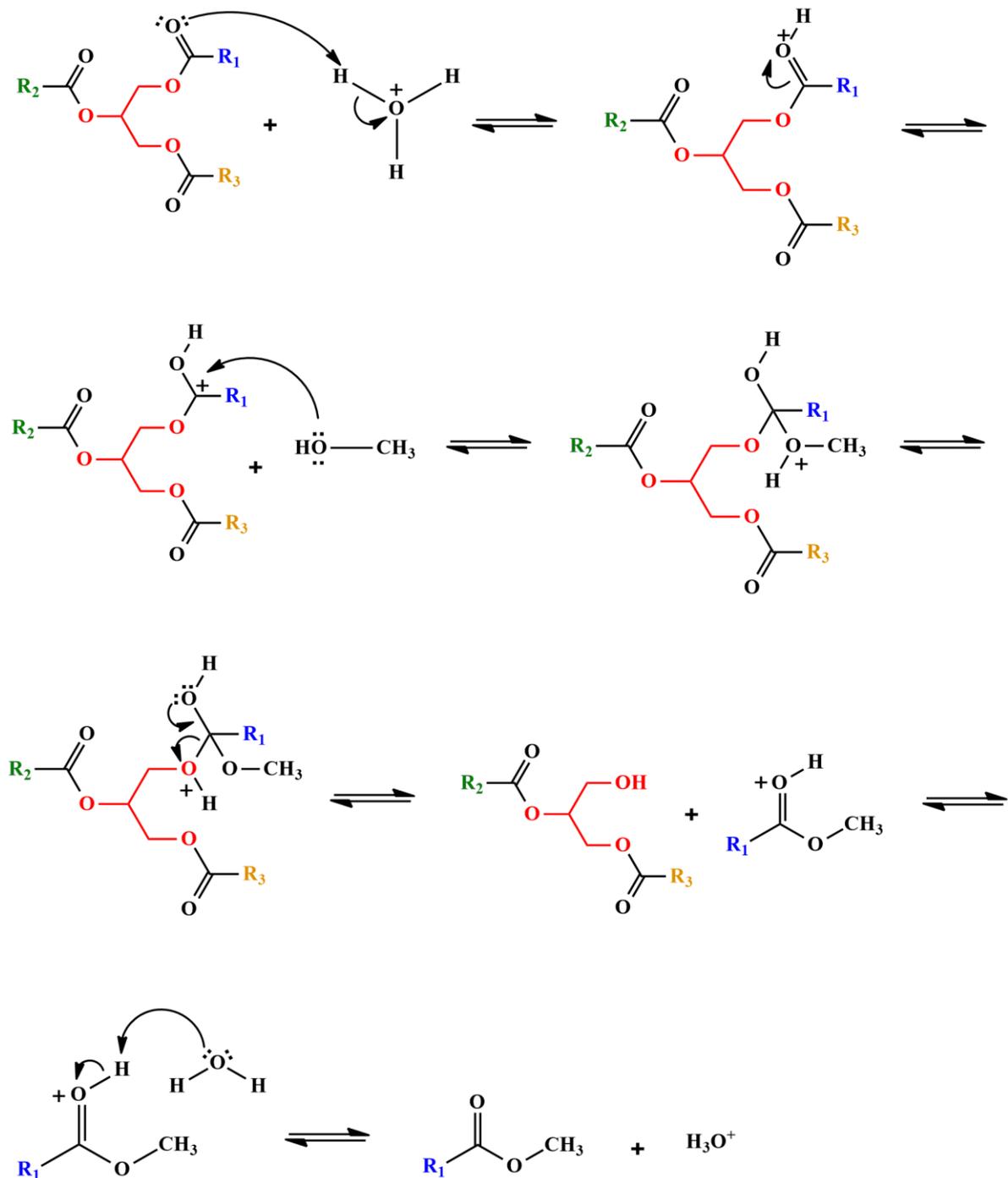


Fonte: Elaborado pelo o autor.

A catálise ácida (FIGURA 6) por sua vez não é afetada pelo conteúdo de ácidos graxos livres, mas exige temperaturas elevadas com tempos de reação mais prolongados e concentrações de catalisador maiores (FONSECA et al., 2019). O uso de lipases imobilizadas ou encapsuladas também se enquadra como rota catalítica mais eficiente e ecologicamente correta para o processo de transesterificação, obtendo-se elevados rendimentos com baixo

consumo de energia, maiores conversões, reutilização do catalisador para contínuos processos e produtos de elevada pureza, porém o custo de produção é oneroso podendo ocorrer também a inibição do catalisador (SEMWAL et al., 2011).

Figura 6 – Mecanismo reacional da reação de transesterificação *via* catálise ácida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A transesterificação por catálise heterogênea também pode ser empregada. Alguns tipos de catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados são: os óxidos de metais (CaO/MgO/SrO), óxidos de metais de transição e seus derivados (TiO/ZnO/TiO₂-SO₄²⁻), elementos do grupo do Boro (Al₂O₃/Al₂O₃ suportado em CaO e MgO), óxidos sulfatados, zeólitas e resinas de troca catiônica (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018). Atendem aos princípios da química verde, compreendendo a reutilização do catalisador, pois o álcool utilizado não se mistura com o mesmo, há menor geração de água residual durante o processo de obtenção do biodiesel e a facilidade de separação da glicerina de melhor qualidade. Estes aspectos quando alcançados diminuem os custos dos produtos finais, tornando o processo de catálise heterogênea atrativo para produção de biodiesel (CHOUHAN; SARMA, 2011).

Outra abordagem é o processo de transesterificação *in situ* onde a extração de óleo e a reação de transesterificação são conduzidas simultaneamente (BI; HE; MCDONALD, 2015). O álcool é utilizado como solvente de extração e ao mesmo tempo como reagente na síntese de biodiesel, o que reduz a extensão e a complexidade na reação, contudo requer quantidades de álcool superiores ao convencional método de transesterificação (KOUTSOUKI et al., 2015; TUNTIWIWATTANAPUN; TONGCUMPOU; WIESENORN, 2016). Em outras palavras o processo *in situ* facilita a conversão direta em ésteres alquílicos, subtraindo a etapa de extração de óleo da matéria-prima empregada em relação ao método convencional.

2.3 Lubrificantes e Biolubrificantes

Lubrificantes são considerados produtos químicos líquidos oriundos da destilação do petróleo e de custo moderado. Estes óleos minerais exibem uma gama de aplicações no campo da indústria automotiva, naval e de aviação (SABOYA et al., 2017). As principais finalidades no uso de lubrificantes são: minimizar o desgaste e reter a perda de calor ocasionada pelo atrito entre superfícies, proteção e redução contra oxidação e corrosão, atuar como fluido isolante em transformadores, agente de vedação em relação a sujeira, água e poeira. Qualquer material com atividade de diminuir a fricção é considerado um material lubrificante (SINGH et al., 2017).

Durante o período compreendido entre os anos de 2016 a 2021 conjectura-se alcançar US\$ 102,55 bilhões com relação ao mercado de lubrificantes, no qual foi avaliado em US\$ 89,76 bilhões somente em 2016. Esta demanda crescerá em 2% por ano totalizando em torno de 45 milhões de toneladas de lubrificantes para o ano de 2020, situando-se

principalmente na esfera da Ásia, América do Norte e Europa Ocidental, locais de maior intensidade de produção e crescimento econômico-industrial (ABD MAURAD et al., 2018; HOSSAIN et al., 2018a). Contudo, a utilização demasiada de lubrificantes à base de combustíveis fósseis gerou a conscientização do planeta em relação a proteção e manutenção de um ambiente livre de poluição, já que o risco de acidentes e vazamentos podem contaminar oceanos, o ar, o solo, produtos agrícolas e até atingir a produção de alimentos. Cerca de 95% dos lubrificantes utilizados são a base de petróleo e o descarte inadequado destes materiais resultou em políticas governamentais mais rigorosas, dando ensejo para o desenvolvimento de novos óleos de base lubrificantes partindo-se de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicas (SHARMA; DALAI, 2013; SYAHIR et al., 2017).

Um fator relevante nos atuais produtos da indústria química é a biodegradabilidade, uma medida com relação ao risco de degradação de materiais quando empregado no meio ambiente. A biodegradação significa que um processo natural de decomposição ocorrerá por agentes biológicos na presença de oxigênio, nitrogênio e minerais, sendo que a biodegradabilidade de formulações lubrificantes baseia-se principalmente na composição do óleo utilizado (LUNA et al., 2015).

Óleos vegetais são promissores substitutos aos produtos derivados do petróleo, não somente por consistirem em matérias-primas renováveis, biodegradáveis e ecologicamente corretas, mas também por apresentarem notáveis propriedades que evidenciam sua utilização como lubrificantes, tais como: altos índices de viscosidade, alta lubricidade, baixa volatilidade, baixa toxicidade, elevado ponto de fulgor e particularmente a elevada biodegradabilidade (QUINCHIA et al., 2010; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). A variabilidade na composição dos ácidos graxos presente nos óleos vegetais levam a alterações nas propriedades de lubrificação (QUINCHIA et al., 2014). No entanto, a utilização de óleos vegetais *in natura* possui limitações no que concerne a suas propriedades a baixas temperaturas, instabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica (QIAO et al., 2017).

Em consonância ao uso desenfreado dos combustíveis fósseis, as questões ambientais de poluição e ao desenvolvimento de novas matérias-primas que atendam as características técnicas de lubrificantes de base mineral, os biolubrificantes apresentam-se como alternativas e tem sido alvo de muitas pesquisas (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Biolubrificantes são sintetizados principalmente por modificações químicas de fontes oleaginosas, destinados para biorrefinarias como produtos sustentáveis e lubrificantes industriais do futuro (DEGHANI SOUFI et al., 2018). São considerados quimicamente como ésteres de álcoois ramificados derivados da biomassa, a qual possuem propriedades

similares aos lubrificantes de base mineral e decorrente disso são ambientalmente privilegiados pois são renováveis, biodegradáveis e menos tóxicos (HEIKAL et al., 2017; SALIH et al., 2017).

Biolubrificantes baseados em oleaginosas apresentam: excelente lubricidade, alto índice de viscosidade, baixa volatilidade, maior estabilidade ao cisalhamento, maior ponto de fulgor, menor compressibilidade, maior resistência a umidade e maior dispersão (MCNUTT; HE, 2016; QIAO et al., 2017). No que tange a legislação para estes bioprodutos, não há muitas especificações, mas suas propriedades devem ser análogas aos lubrificantes de base mineral. A forma de obtenção de biolubrificantes, pode ser realizado por duas rotas comuns, sendo elas a esterificação dos ácidos graxos livres ou a transesterificação direta dos ésteres alquílicos (biodiesel), ambas provenientes de óleos vegetais (OH et al., 2013; MASUDI; MURAZA, 2018).

Conforme encontra-se ilustrado na Figura 7, a utilização de poliois tais como: trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol (PE), neopentilglicol (NPG) e 2-etilhexanol (2-EH) para a formação de ésteres de poliois (FERNANDES et al., 2018; HEIKAL et al., 2017; SINGH et al., 2017), tem significativo aumento na estabilidade térmica e oxidativa (GRECO-DUARTE et al., 2017), boa resistência a ataques por moléculas de água (QIAO et al., 2017), volatilidade reduzida e características lubrificantes aprimoradas (ABD MAURAD et al., 2018).

Dentre os poliois mencionados, o trimetilolpropano é extensivamente utilizado, pois possui características desejáveis para a produção de biolubrificantes, visto que possui ponto de fusão relativamente baixo e preço de mercado inferior quando comparados aos outros tipos de poliois (HAMID et al., 2016; QIAO et al., 2017; CAVALCANTE et al., 2019; FADZEL; SALIMON; DERAWI, 2018; NOR; DERAWI; SALIMON, 2018).

A relevância em usar estes tipos de poliois em substituição ao glicerol na estrutura do triglicerídeo deve-se também à ausência do átomo de hidrogênio na posição β (KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012; SRIPADA; SHARMA; DALAI, 2013; ZAINAL et al., 2018; ZULKIFLI et al., 2016) que contribui para a redução da instabilidade química.

(JUNG et al., 2017; KOUTSAFTIS; AOYAMA, 2007). A variabilidade dos resultados dos testes com estes organismos são bastantes reduzidas, pois os cistos possuem genótipo, condições fisiológicas similares e pouca sensibilidade em ambientes contaminados, oferecendo vantagens em relação a outros métodos. Seus estágios iniciais de desenvolvimento são bastante versáteis para uma gama de testes de produtos químicos (REKULAPALLY et al., 2019), podendo ser empregado em um amplo espectro de substâncias tóxicas, tendo como vantagens a simplicidade, celeridade e não utilização de animais (CORNEJO-GARRIDO et al., 2011; GRAMMOU et al., 2013).

Ensaio utilizando *Artemia salina* tem tido grande potencial na avaliação da toxicidade de nanopartículas de prata (ASADI DOKHT LISH et al., 2019; DEMARCHI et al., 2020), efeito pesticida e citotóxico (DOKUPARTHI et al., 2018), compostos ativos em extratos de plantas (HOSSAIN et al., 2018b; RODRÍGUEZ-MAGAÑA et al., 2019), contaminação por metais pesados (ZULKIFLI et al., 2014), testes de detecção de toxinas fúngicas, citotoxicidade de materiais dentários (ANAYA-ESPARZA et al., 2019) e compostos orgânicos sintéticos (NOVINROOZ et al., 2012).

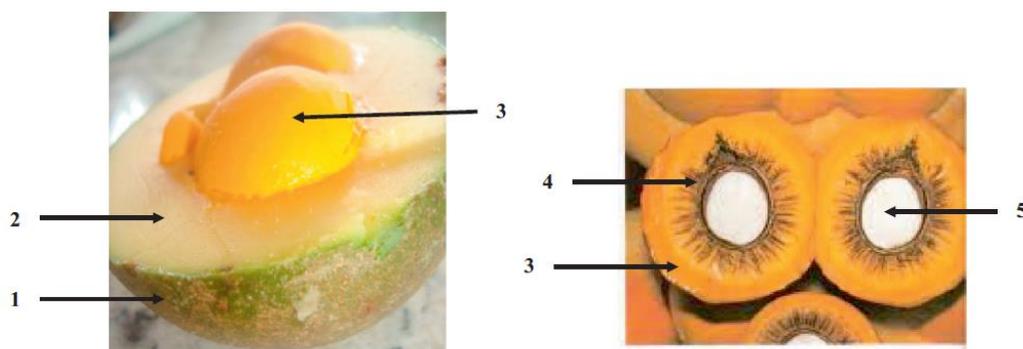
Os ensaios toxicológicos com a *Artemia salina* são realizados com o objetivo de determinar a concentração letal necessária, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, dos compostos ativos que ocasionam a letalidade de 50% (CL_{50}) da população dos organismos submetidos ao teste (ARCANJO et al., 2012; MURCIA; METILLO; UY, 2019).

2.5 Pequi - *Caryocar brasilienses* Camb.

O pequi é um fruto típico e espécie oleaginosa natural do cerrado brasileiro, de elevada incidência e importância econômica para a agricultura da região. Os estados do Mato Grosso, Goiás, Distrito Federal, Minas Gerais, Paraná, Pará, Piauí, Maranhão e Ceará são estados onde pode ser encontrado o fruto. Pertence à família das Caryocaraceae e ao gênero *Caryocar*, o fruto possui entre 1 e 4 caroços, um exocarpo esverdeado e não comestível, possui uma polpa amarelada rica em óleo, envolvendo uma fina camada de espinhos, contendo em sua porção mais interna uma amêndoa de coloração branca também fonte de óleo (FIGURA 8). A amêndoa é tida como subproduto comercial do processamento da polpa, não explorado e de valor agregado, visto que pode ser utilizado para extração de óleo como insumo *in natura* para o preparo de sorvetes, licores, sucos, geleia e pratos populares (PINTO et al., 2018; SILVA et al., 2014; TORRES et al., 2016).

A polpa juntamente com a semente é utilizada para a produção de óleo vegetal e em formulações na indústria de cosméticos, na área fitoterápica as folhas são usadas para o tratamento de gripes, asma e doenças respiratórias. Em estudos de farmacologia, a folha do fruto tem atividade anti-inflamatória e hipocolesterolêmica (TRAESEL et al., 2016, 2017).

Figura 8 – Visão geral do fruto – pequi: 1-exocarpo, 2-mesocarpo, 3-endocarpo (polpa), 4-casca da amêndoa, 5-amêndoa.



Fonte: Adaptado de LEÃO et al., 2017.

Rica em vitaminas, lipídios e proteínas, a polpa do fruto também é repleta de antioxidantes naturais, compostos fenólicos e carotenoides, especialmente os pigmentos xantofila, violaxantina, zeaxantina e luteína, bioativos responsáveis pelo desenvolvimento adequado e a redução de doenças degenerativas. Seu valor nutritivo é justificado pela porção lipídica e a composição de ácidos graxos (MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013; MORENO et al., 2016; PINTO et al., 2018).

O perfil de ácidos graxos constituintes do óleo de pequi pode variar de acordo com a espécie e localização geográfica. Com base em estudos na literatura a composição química dos triglicerídeos referentes aos ácidos graxos são: ácido oleico (47-60%) e o ácido palmítico (31-40%) como componentes majoritários, ao passo que o ácido linoleico (0,96-2,38%) e o ácido esteárico (2,61-4%) são reportados em menor composição (GUEDES; ANTONIASSI; DE FARIA-MACHADO, 2017; JOHNER; HATAMI; MEIRELES, 2018).

A relevância em se utilizar o pequi para a produção de biodiesel e biolubrificantes, decorre da atividade antioxidante permitida por substâncias naturais presente em seu óleo, potencial este bastante reportado na literatura (GUEDES; ANTONIASSI; DE FARIA-MACHADO, 2017; LEÃO et al., 2017; MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013; MONTEIRO et al., 2014; TORRES et al., 2016), a qual contribui para redução do fenômeno

da oxidação, uma limitação comum para óleos vegetais. Este fator é significativamente importante, uma vez que eleva a estabilidade química dos bioprodutos para aplicações específicas. Silva et al., 2014 e Borges et al., 2012 reportaram estudos sobre produção de biodiesel proveniente do óleo de pequi, ao passo que biolubrificantes ainda não se há relatos na literatura. Portanto, o pequi é um fruto que merece destaque e potencial de ser explorado para a área de biocombustíveis.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar biocompostos quimicamente e termicamente estáveis, a partir da modificação química do óleo de pequi (*Caryocar brasilienses* Camb.) como fonte de matéria-prima energética para a área de biocombustíveis.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o biodiesel metílico de pequi;
- Sintetizar o biolubrificante de pequi como derivado do biodiesel metílico de pequi;
- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de pequi e seus derivados;
- Caracterizar os bioprodutos;
- Avaliar o comportamento termogravimétrico dos bioprodutos;
- Realizar o estudo cinético de decomposição térmica do biodiesel de pequi e calcular a energia de ativação;
- Avaliar o comportamento de degradação térmica do biolubrificante de pequi;
- Avaliar a toxicidade do biolubrificante de pequi e de blendas com o lubrificante mineral NH10.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram: Hexano P. A., Álcool metílico P. A., Hidróxido de Potássio em pó (85%), Cloreto de sódio P. A. e Ácido sulfúrico (98%) ambos pela Synth; Sulfato de sódio anidro pela Vetec, Trimetilolpropano (98%) pela Sigma-Aldrich e Metóxido de sódio P. A. pela Merck.

4.2 Parte experimental

4.2.1 Extração do óleo de pequi

Os frutos foram obtidos na cidade de Juazeiro do Norte/CE e para a extração do óleo de pequi os frutos foram triturados. Cerca de 80 g do material triturado foi transferido para um envelope de papel filtro e inserido dentro de um extrator do tipo Soxhlet. Foram adicionados ao sistema de extração 500 mL de hexano grau analítico e mantido sob aquecimento com sistema de refluxo durante um período de 6 horas. Decorrido o tempo estabelecido, foi inserido ao conteúdo da extração sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remoção de água com posterior recuperação do solvente em evaporador rotativo a vácuo com aquecimento aproximado de 40 °C. O óleo obtido, após concentrado, foi mantido em estufa a 105 °C durante 1 hora para retirada de traços de água remanescentes e após o resfriamento foi pesado e calculado o rendimento. O óleo de pequi *in natura* foi obtido sem qualquer tratamento prévio com uma média de rendimento de $31 \pm 2,3\%$ m/m e identificado como OP.

4.2.2 Síntese do biodiesel metílico de pequi – BPI

O biodiesel metílico de pequi foi sintetizado pela reação de transesterificação com metanol utilizando como catalisador hidróxido de potássio. No experimento foram usados 1% m/m de hidróxido de potássio (KOH) e 30% m/m de álcool metílico (CH_3OH), ambos em relação à massa inicial de óleo de pequi empregada. Inicialmente o catalisador foi solubilizado em álcool metílico sob contínua agitação. Após a dissolução do catalisador, a amostra de óleo foi cuidadosamente adicionada ao sistema reacional. O sistema reacional foi

mantido sob agitação contínua à temperatura ambiente por 90 minutos. Ao término do tempo estabelecido a mistura reacional foi adicionada em um funil de decantação a fim de promover a separação de fases (biodiesel-glicerina). Após a remoção da glicerina o biodiesel foi purificado com água destilada até completa neutralização da água residual e seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Em seguida o biodiesel foi mantido em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos para remover os traços de água. A reação foi realizada em triplicata, obtendo-se uma média de rendimento de $87,7 \pm 0,8\%$ m/m. O biodiesel metílico foi identificado como BP1.

4.2.3 Síntese do biolubrificante de pequi – BP2

A fim de obter o biolubrificante de pequi, o biodiesel metílico BP1, previamente preparado, foi utilizado. Um sistema de destilação a vácuo para a condução da reação foi adaptado. As condições da reação foram: razão molar de 4:1 de TMP: derivado metílico e 1% de metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador. Inicialmente o catalisador e o TMP foram adicionados em um balão de duas saídas posto em banho de glicerina a uma temperatura constante de $130\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida a amostra de biodiesel foi adicionada cuidadosamente ao sistema reacional, mantido sob refluxo, vácuo a uma pressão constante de -500 mmHg durante 6 horas e sob contínua agitação. Ao término do tempo estabelecido, o produto reacional foi adicionado em funil de decantação, purificado 2 vezes com 100 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e posto em destilador molecular. A reação de transesterificação foi realizada em triplicata, obtendo-se uma média de rendimento de $84,9 \pm 0,5\%$ m/m. O éster de trimetilolpropano (biolubrificante de pequi) foi identificado como BP2.

4.2.4 Análises Físico-químicas

Os ensaios físico-químicos foram realizados segundo os parâmetros internacionais. Todas as análises foram feitas em triplicata e os valores apresentados são as médias dos valores.

4.2.4.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi conduzido pelo uso de titulação. O índice de acidez é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária à

neutralização dos ácidos graxos livres presentes em 1 g de óleo ou gordura e foi determinado como descrito: uma quantidade de amostra foi pesada e solubilizada em 25 mL de uma solução 2:1 de éter etílico e etanol. Foram adicionadas três gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador e em seguida a amostra solubilizada foi titulada contra uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o surgimento da coloração rósea. O ponto final da titulação foi determinado quando a coloração persistia por mais de 30 segundos. O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 1:

$$IA \text{ (mg de KOH/g de óleo)} = \frac{M * V * f * 56,11}{m} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

V = volume de solução de NaOH gastos na titulação em mL;

M = concentração molar da solução de NaOH;

f = fator de correção;

m = massa da amostra utilizada em gramas.

4.2.4.2 Índice de Iodo

O índice de iodo foi conduzido pelo método EN 14111. O índice de iodo tem como propósito determinar qualitativamente e quantitativamente o grau de insaturação presente em óleos e gorduras. O ensaio conhecido como método de Wijs foi determinado como descrito: 0,05 g de amostra foram pesados em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida foram adicionados aproximadamente 3 mL de clorofórmio. Em outro erlenmeyer repetiu-se o mesmo procedimento, mas sem amostra, constituído assim o ensaio em branco. Em ambos, com auxílio de uma pipeta volumétrica, foram adicionados 10 mL da solução de Wijs (iodo, ácido acético) e após completa homogeneização, os recipientes foram acondicionados em local com ausência de luz e permaneceram em repouso durante 60 minutos. Decorrido o tempo estabelecido, foram adicionados 8 mL da solução de iodeto de potássio 10% e 60 mL de água destilada para titular contra uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 M, até o desaparecimento da coloração da mistura. Neste ponto, foram adicionados aproximadamente 1 mL do indicador amido e a titulação prosseguiu até que a mistura do meio titulado mudasse

sua coloração de róseo para incolor. O índice de iodo foi calculado de acordo com a equação 2:

$$\text{II (mg de Iodo/g de óleo)} = \frac{(\text{Vb} - \text{Va}) * \text{M} * 12,69}{\text{m}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

Vb = volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco em mL;

Va = volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra em mL;

M = concentração molar da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa da amostra utilizada em gramas.

4.2.4.3. *Massa específica a 20 °C*

A massa específica é uma propriedade física que depende da natureza da substância e é fortemente influenciada pela temperatura e pressão, sendo necessário especificar a temperatura na qual é realizada a medida. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será sua densidade, entretanto, esse valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula, pois menos interações ocorrerão entre as moléculas. A massa específica das amostras foi conduzida através de um densímetro, de acordo com o método ASTM D-1298, que se refere a determinação da densidade para amostras de petróleo e seus derivados líquidos.

4.2.4.4 *Viscosidade cinemática a 40 °C*

O método ASTM D-445 foi utilizado na determinação da viscosidade cinemática à 40 °C utilizando aparelho viscosímetro capilar que segue o princípio de Ostwald, da Schott®, modelo AVS 350, com programador de temperatura modelo CT 45, pertencente ao Laboratório de Polímeros e Inovação em Materiais da Universidade Federal do Ceará (LABPIM-UFC). Um volume fixo de amostra foi inserido em um tubo viscosímetro calibrado Cannon Fenske e em seguida adicionado em um banho termostaticado com temperatura controlada a 40 °C. A determinação da viscosidade cinemática foi obtida pelo produto do

tempo em que amostra escoar pelo capilar viscosímetro pela constante de calibração do mesmo.

4.2.4.5 Número de cetano

O número de cetano é um importante parâmetro para a qualidade de um combustível. Esta medida estima a destreza com que o combustível auto inflama quando injetado no motor. Números de cetano elevados melhoram a eficiência da combustão, retarda o atraso na ignição, produzem menos ruídos e emitem menos poluentes como os NOx (GARCÍA-MARTÍN et al., 2019). O número de cetano pode ser expresso utilizando-se o perfil dos componentes dos ésteres metílicos de ácidos graxos de acordo com a equação desenvolvida nos estudos de Bamgboye; Hansen, 2008 conforme a equação 3:

$$\text{NC} = 61.1 + 0.088x_2 + 0.133x_3 + 0.152x_4 - 0.101x_5 - 0.039x_6 - 0.243x_7 - 0.395x_8 \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

x_2 = % do éster metílico do ácido mirístico;

x_3 = % do éster metílico do ácido palmítico;

x_4 = % do éster metílico do ácido esteárico;

x_5 = % do éster metílico do ácido palmitoleico;

x_6 = % do éster metílico do ácido oleico;

x_7 = % do éster metílico do ácido linoleico;

x_8 = % do éster metílico do ácido linolênico.

4.2.5 Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

A composição química de ácidos graxos do óleo de pequi foi identificada utilizando análise de cromatografia gasosa em aparelho SHIMADZU®, modelo QP5050 acoplado à espectrômetro de massas de alta resolução por ionização por eletrospray modelo LCMS-IT-TOF (225-07100-34) SHIMADZU® pertencente ao Laboratório de Espectrometria de Massas do Nordeste (LEMANOR-DQOI/UFC). A análise foi realizada utilizando uma coluna do tipo DB-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), pressão de injeção de 100 kPa,

temperatura inicial de injeção de 25 °C, rampa do forno de 80 °C até 180 °C a 5 °C min⁻¹ e 180 °C até 280 °C a 10 °C min⁻¹, fluxo total de 50 mL min⁻¹, suporte de amostra automática, tempo de equilíbrio de 1 minuto e hélio como gás de arraste. A análise foi conduzida utilizando uma quantidade de amostra de BP1.

4.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro da Perkin Elmer[®] modelo FTIR Spectrum 1000, usando pastilhas de KBr para análise das amostras, realizado em equipamento do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI - UFC). Os espectros foram expressos pela relação número de onda (cm⁻¹) por transmitância (%) sendo a amostra analisada na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.2.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H e ¹³C) foram obtidos em um espectrômetro Bruker[®], modelo DRX-500 operando na frequência de 500 MHz para hidrogênio e 125 MHz para os espectros de carbono. Clorofórmio deuterado (CDCl₃) foi utilizado como solvente na dissolução das amostras e os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão e os sinais referentes ao pico de hidrogênio inerente à fração residual não-deuterada do CDCl₃ (δ 7,27) para o espectro de hidrogênio e pelo pico central de carbono-13 do CDCl₃ (δ 77,23) para o espectro de carbono. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em aparelhos do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN - UFC).

4.2.8 Análise Térmica

Para a amostra de BP1, as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) foram conduzidas através do equipamento de análise termogravimétrica/térmica diferencial modelo Q50 V20 da TA Instruments[®] em fluxo de ar sintético à uma taxa de aquecimento constante até 600 °C e como suporte de amostra um cadinho de alumina, sendo o equipamento

pertencente ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI/UFC). A análise foi conduzida em três diferentes taxas de aquecimento e o método de Flynn-Wall-Ozawa com aproximação proposta por Doyle (DOYLE, 1962; OPFERMANN, KAISERSBERGER, 1992; OZAWA, 1965) em que o gráfico do logaritmo neperiano da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura recíproca permite a determinação da energia de ativação em diferentes graus de conversão para definir o parâmetro termodinâmico da amostra de biodiesel.

4.2.9 Análise térmica acoplada à Espectroscopia de Infravermelho (TG-FTIR)

Para a amostra de BP2, as curvas de TGA/DTG e os espectros de infravermelho obtidos dos produtos gasosos evoluídos da decomposição térmica foram conduzidos em equipamento TG-FTIR com analisador térmico Netzsh® TG 209 F1 acoplado a um espectrômetro FTIR da Bruker®, modelo ALPHA equipado com uma célula de gás TGIR. Foi utilizado suporte de alumina como porta amostra, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 900 °C e ar sintético com fluxo de 20 mL min⁻¹. A entrada do adaptador, a linha de transferência e a célula TG-IR foram mantidas a 200 °C para evitar a condensação dos produtos gasosos. Os espectros de FTIR foram obtidos continuamente durante a medição no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. A caracterização dos produtos gasosos evoluídos durante a decomposição foi conduzida pelo uso do software Opus® (V.7.2). Os dados obtidos da análise térmica acoplada a espectroscopia de infravermelho foram obtidos em equipamento do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

4.3 Toxicidade frente ao microcrustáceo Artemia salina sp.

A toxicidade do biolubrificante de pequi frente *A. salina* foi analisada. Também foi testado o comportamento do biolubrificante de pequi como aditivo em blendas com o óleo básico mineral NH10. O lubrificante NH10 foi testado como referência de óleo mineral.

O ensaio de toxicidade frente *A. salina*, adaptado de Meyer et al., 1982 por Barbosa et al., 2009, foi estabelecido como um teste prático, seguro e econômico. O meio de crescimento das *A. salina* foi preparado com água do mar artificial preparada em laboratório. Colocou-se água salina em um pequeno tanque dividido em dois compartimentos, sendo um

deles opaco. Os cistos foram adicionados ao compartimento do lado opaco e uma lâmpada foi colocada sobre o tanque para atraí-las para o lado não opaco pós-eclosão dos cistos.

As concentrações foram preparadas a partir de 20 mg do extrato bruto e dissolvidos em 2 mL de solvente volátil (10000, 1000, 100 e 10 ppm). Posteriormente adicionou-se 0,5 mL de cada concentração nos frascos de penicilina correspondente a sua concentração, sendo o teste realizado em triplicata. Espera-se a evaporação por completo do solvente volátil de um dia para o outro. Após as 48 horas, os camarões amadurecem como nauplii, estando prontos para o ensaio. Então, adicionou-se 0,1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) e 3,9 mL de água salina a cada frasco de penicilina.

Posteriormente adicionou-se 1 mL de água salina gota-a-gota, contendo 10 *A. salina* para cada frasco de penicilina. As amostras de controle contendo água do mar e DMSO, sob as mesmas condições, não devem causar mortalidades significativas. Após 24 h de incubação sob luminosidade, o número de *A. salina* mortas e em sobrevivência em cada frasco foram contadas. Os valores de CL₅₀ foram calculados por gráficos das concentrações (1000, 100, 10 e 1 ppm) por número de *A. salina* mortas, sendo que apenas as amostras que apresentarem um CL₅₀ ≤ 1000 µg mL⁻¹ irão ter princípios bioativos frente a *A. salina* (MEYER et al., 1982). A análise dos dados foi realizada no Excel 2013.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Biodiesel Metílico de Pequi – BP1

Ao fim da síntese do biodiesel, não houve dificuldades de separação entre as fases biodiesel e glicerina como reportado por Silva et al., 2014 em que utilizaram uma mistura alcoólica entre metanol e etanol a fim de otimizar o processo de separação das fases existentes ao término da reação. Este obstáculo, no entanto, não foi observado para o produto obtido da síntese, o que pode ser explicado devido ao material de partida ser fresco e o óleo extraído do fruto não ter sido submetido a qualquer tratamento químico e térmico antes da reação.

5.1.1 Análises Físico-químicas

As análises físico-químicas do óleo e de seus derivados foram realizadas e encontram-se compiladas na Tabela 1. O índice de acidez representa a quantidade de ácidos graxos livres na amostra, sua elevada concentração pode contribuir para a corrosão de estruturas metálicas do motor e deve ser controlada. Este parâmetro apresentou um valor maior para o óleo de pequi de $3,24 \pm 0,14$ em relação aos seus derivados. Para biodiesel, o valor máximo permitido pelos padrões brasileiros é de 0,5 mg de KOH/g, estando a amostra de BP1 dentro do limite permitido pela legislação o qual apresentou um valor de $0,48 \pm 0,4$ mg de KOH/g.

O índice de iodo não apresenta valor estabelecido nas normas, contudo representa o conteúdo de insaturações que contribui para a instabilidade química dos ácidos graxos, sendo o derivado BP1 o que apresentou o maior valor, de $176,22 \pm 13,68$ mg de I_2/g . Isto deve-se a menor massa molar da molécula de BP1 e por isso há uma maior disposição das insaturações de sua molécula para análise quando comparado com o óleo de pequi e o derivado BP2, que possuem tamanhos de cadeia maiores, onde apresentaram valores de índice de iodo de $71,97 \pm 19,32$ e $86,67 \pm 9,69$ mg de I_2/g respectivamente.

A viscosidade é um parâmetro importante a qual afeta a operação de motores e está intrinsecamente relacionado com as interações intermoleculares e intramoleculares nas cadeias dos ácidos graxos.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do óleo de pequi e seus derivados.

	OP	BP1	BP2
Índice de Acidez (mg de KOH/g)	3,24 ± 0,14	0,48 ± 0,4	0,42 ± 0,09
Índice de iodo (mg de I₂/g)	71,97 ± 19,32	176,22 ± 13,68	86,67 ± 9,69
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	34,61 ± 3,76	5,83 ± 0,52	14,72 ± 0,97
Massa específica a 20 °C (mg cm⁻³)	0,9158 ± 0,0214	0,8979 ± 0,0230	0,9200 ± 0,0306

Fonte: Elaborado pelo o autor.

A viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica e sua redução (derivado BP1) em comparação com viscosidade do óleo é um indicativo de que a reação de transesterificação ocorreu. A viscosidade do óleo de pequi a 40 °C diminuiu de 34,61 ± 3,76 para 5,83 ± 0,52 cSt (biodiesel) o que representa uma redução de aproximadamente 83% na viscosidade cinemática do óleo. Para o biodiesel, a viscosidade cinemática limite estabelecida pela resolução ANP N° 45 de 25/08/2014 é de 3,0 a 6,0 cSt à 40 °C, estando o derivado BP1 dentro da faixa de especificação. Não há padrões de viscosidade para biolubrificantes, no entanto o seu valor é determinante para sua aplicação, onde apresentou um valor de viscosidade de 14,72 ± 0,97 cSt, superior ao do biodiesel.

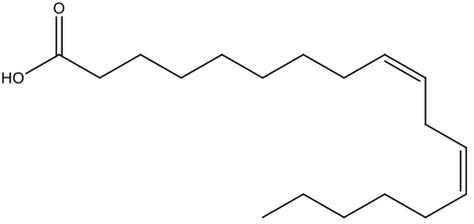
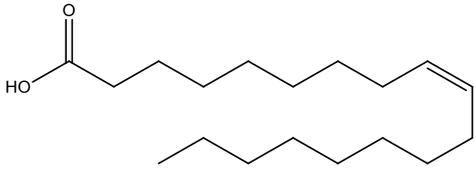
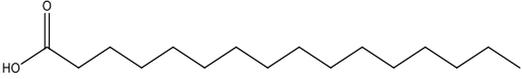
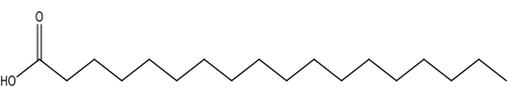
O valor de massa específica é muito relevante para biodiesel, devido ao fato de os motores serem projetados para atuarem com quantidades fixas de volume inserido na bomba injetora. Devido a isto, variações na massa específica levam a alterações na massa de combustível injetado, sendo capaz de ocorrer a combustão incompleta do combustível e conseqüentemente emissão de poluentes. A massa específica do biodiesel à 20 °C foi de 0,8979 mg cm⁻³ e do mesmo modo para outros parâmetros, está dentro das especificações da legislação brasileira para biodiesel (ANP, 2014). Os dados obtidos das análises físico-químicas para o óleo de pequi e o seu biodiesel são semelhantes aos obtidos no estudo de Silva et al., 2014 que também utilizaram a mesma fonte de matéria-prima.

5.1.2 Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

Por análise cromatográfica da amostra de BP1, a composição do óleo de pequi foi determinada e os dados obtidos encontram-se descritos na Tabela 2. O perfil de ácidos graxos do óleo de pequi revelou que o componente majoritário é o ácido linoleico (46,6%). Outros ácidos graxos encontrados foram: ácido oleico (34,2%), ácido palmítico (13,3%) e ácido esteárico (3,9%). Destes, os ácidos oleico e linoleico possuem ligações duplas em suas

cadeias, o que contribuem para a instabilidade química do óleo. Na literatura encontra-se bastante elucidado o perfil de ácidos graxos para o óleo de pequi estando os ácidos oleico e palmítico como os componentes majoritários e os ácidos esteárico e linoleico como minoritários (SILVA et al., 2014; MORENO et al., 2016; TRAESEL et al., 2017; JOHNER; HATAMI; MEIRELES, 2018), no entanto neste estudo a composição do óleo de pequi foi maior para os ácidos graxos insaturados sendo divergente dos estudos reportados na literatura. A diferente composição química do óleo de pequi pode ser explicada por alguns fatores de ambiente de plantação tais como o solo, clima, tempo de colheita, amadurecimento do fruto, localização geográfica, entre outros.

Tabela 2 – Percentagem em massa da composição dos ácidos graxos do óleo de pequi.

Ácido graxo	Nome comum	Composição (%)	Estrutura
Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido linoleico (18:2)	46,6	
Ácido 9-octadecenóico	Ácido oleico (18:1)	34,2	
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico (16:0)	13,3	
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico (18:0)	3,9	
	Total	98	

Fonte: Elaborado pelo o autor.

Utilizando os dados fornecidos do perfil de ácidos graxos, foi possível estimar indiretamente o número de cetano através do método proposto por Bamgboye e Hansen

(2008) e também utilizado por outros estudos (GARCÍA-MARTÍN et al., 2019; GIAKOUMIS; SARAKATSANIS, 2018; RAJKUMAR; THANGARAJA, 2019).

Os componentes saturados na distribuição dos ácidos graxos do óleo original levam o aumento do número de cetano. Esta tendência também é observada com o aumento da cadeia do ácido graxo. Por outro lado, o número de cetano decresce com aumento do número de duplas ligações e os componentes insaturados como dito anteriormente aumentam a instabilidade química. Isto está de acordo com a equação descrita por Bamgboye e Hansen (2008) para o número de cetano, onde os coeficientes dos componentes saturados são positivos e aumentam com o número de carbonos e os coeficientes dos componentes insaturados são negativos revelando o decréscimo do número de cetano e que também aumentam com o comprimento da cadeia e das insaturações.

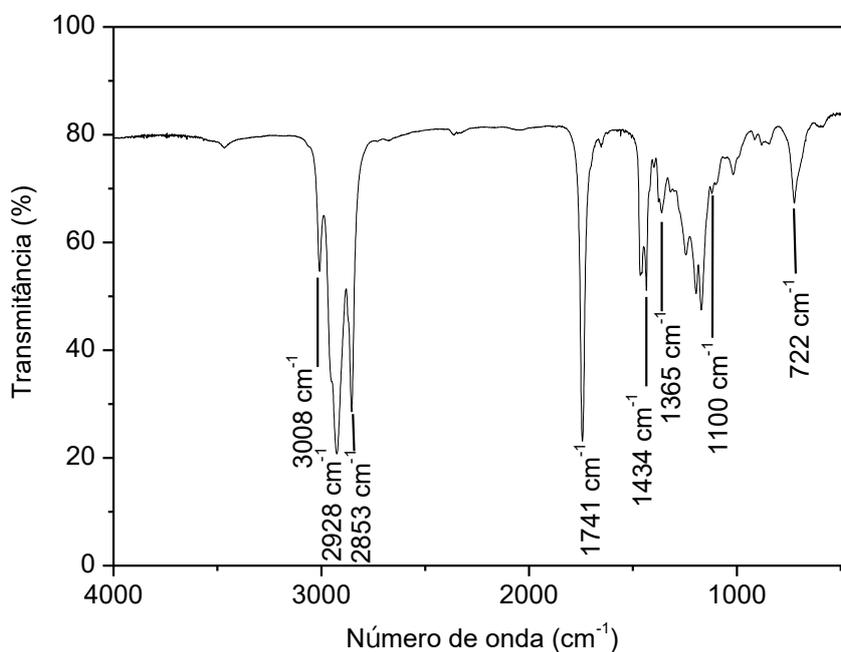
O biodiesel apresenta um número de cetano superior ao do diesel convencional, o que é de extrema relevância para a eficiência da combustão, uma vez que o elevado número de cetano diminui o atraso da ignição. O valor encontrado para o número de cetano da amostra BP1 foi de 50,8. De acordo com a legislação brasileira (Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013) o diesel de uso rodoviário sem adição de biodiesel, deve apresentar um número de cetano de $NC \geq 48$, no entanto, não há legislação de número de cetano para biodiesel (B100) no Brasil, apenas para blends, em que o número de cetano deve ser $NC \geq 42$. Nos estudos reportados por García-Martín et al., 2019 o número de cetano para 50 amostras de biodiesel oriundas de óleos residuais e misturas foi obtido por uso da equação proposta por Bamgboye; Hansen, 2008 e os valores oscilaram na faixa entre 46,8 e $59,8 \pm 4,73$.

5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho propicia a identificação de grupos funcionais existentes na molécula ao analisar as vibrações decorrentes das ligações químicas possibilitando dessa forma a elucidação estrutural e contribuindo com mais uma técnica de caracterização do material produzido. O espectro de infravermelho da amostra de biodiesel de pequi (FIGURA 9) revelou uma intensa banda de absorção a 1741 cm^{-1} , característica de deformação axial de carbonila (C=O) e uma banda característica a 1100 cm^{-1} referente estiramento da ligação C-O-C de éster, indicando que a reação de obtenção do biodiesel não alterou a função éster. Duas bandas de absorção intensas a 2928 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} são características de deformações axiais simétricas de ligação C-H de carbonos sp^3 e a 1434 cm^{-1}

e 1365 cm^{-1} são bandas de deformação angular simétrica da ligação C-H de CH_2 e deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila terminal respectivamente, absorções estas características da cadeia dos ésteres de ácidos graxos.

Figura 9 – Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de pequi - BP1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A 3008 cm^{-1} corresponde a uma banda característica de deformação axial da ligação C-H e uma banda a 722 cm^{-1} característica de dobramento fora do plano dos carbonos olefínicos (C=C) uma vez que não foram realizadas reações a fim de eliminar as duplas ligações presentes na cadeia do biodiesel. Dados da literatura semelhantes a estas atribuições foram obtidos em estudos sobre a produção e caracterização de biodiesel provenientes do óleo de pequi (SILVA et al., 2014), do óleo de girassol (NAUREEN et al., 2014) e do óleo de amendoim (LI et al., 2015).

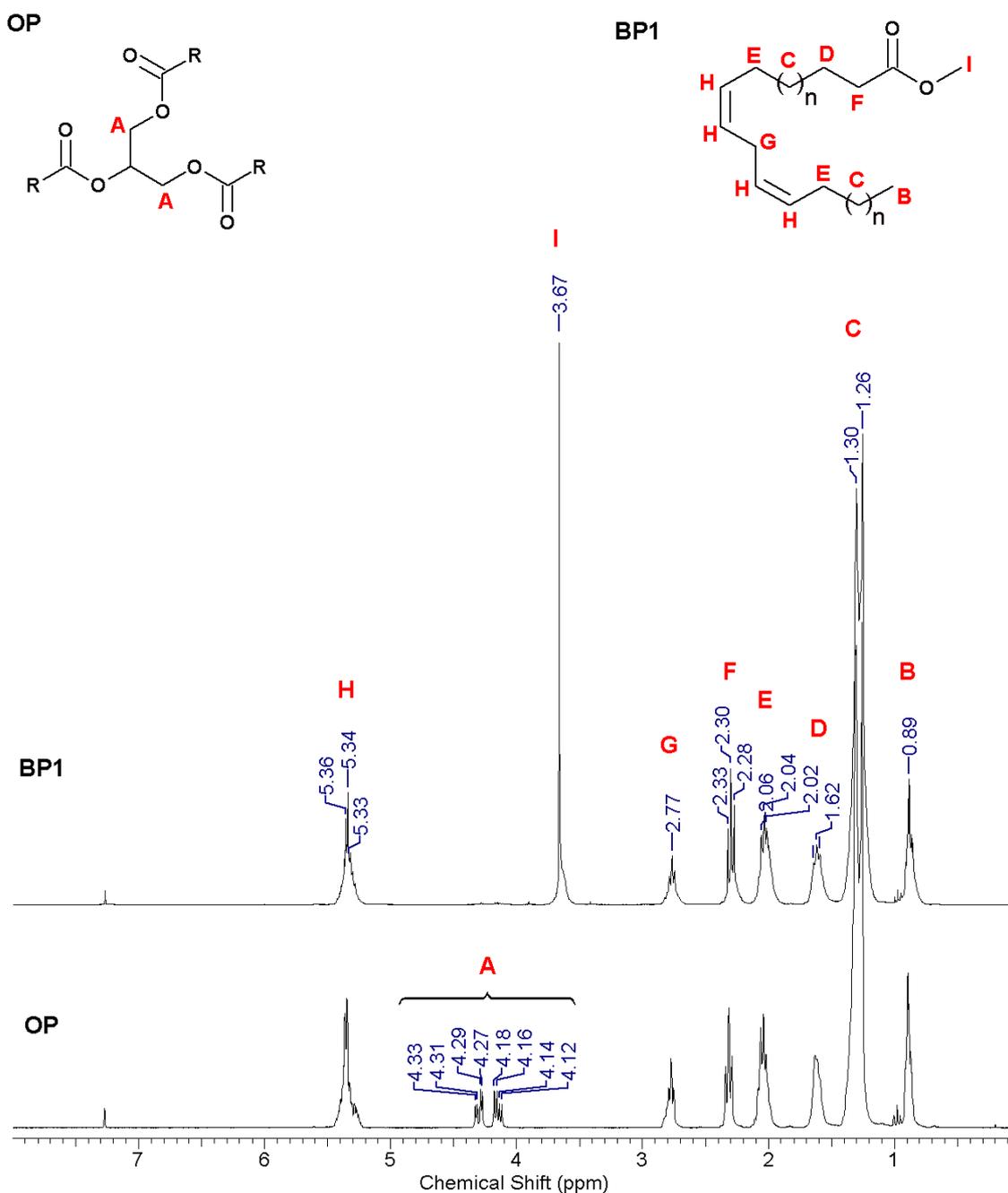
5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Esta técnica tem como objetivo fornecer um esclarecimento por meio da análise dos espectros de ressonância, dados através de atribuições características a qual permitem

elucidar sobre a estrutura química da molécula do biodiesel, considerando os componentes majoritários do óleo original além de constatar a ocorrência da reação proposta. O espectro de RMN ^1H do biodiesel de pequi (FIGURA 10) apresentou um tripleto com deslocamento químico em 0,89 ppm o qual refere-se aos hidrogênios do grupo metila terminal ($-\text{CH}_3$) da cadeia do ácido graxo.

O multipeto com deslocamentos químicos entre 1,2 e 1,4 ppm são decorrentes dos prótons metilênicos da cadeia linear ($-\text{CH}_2-$)_n do ácido graxo. O quinteto em 1,62 ppm é referente aos prótons metilênicos β a carbonila ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-$) e o multipeto entre 2,0 e 2,1 ppm são relacionados aos prótons metilênicos adjacentes as insaturações da cadeia do ácido graxo. O tripleto de média intensidade em 2,30 ppm é referente aos prótons α a carbonila ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-$) e o tripleto de baixa intensidade em 2,77 ppm está relacionado aos hidrogênios compreendidos entre as duplas ligações ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), levando-se em conta o ácido linoleico como componente majoritário do óleo de pequi. O singlete de forte intensidade com deslocamento químico em 3,67 ppm é referente aos prótons do grupo metoxila na molécula do éster metílico ($-\text{O}-\text{CH}_3$), o que confirma que a reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel de pequi ocorreu. O multipeto com deslocamentos químicos entre 5,2 e 5,5 ppm representam os prótons olefínicos das cadeias dos ácidos graxos. Como reportado na literatura (GUZZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011; ARRUDA et al., 2016) a presença de sinais entre 4,0 e 4,5 ppm no espectro de RMN ^1H do óleo de pequi, que é característico dos hidrogênios metilênicos do glicerol e que estão ausentes no espectro de RMN ^1H do biodiesel, exclui possibilidade da presença de triglicerídeo que não sofreu reação. Os deslocamentos químicos atribuídos para o espectro de RMN ^1H de BP1 encontram-se marcados na Figura 10 e corroboram com os dados obtidos na literatura para o éster metílico de pequi (SILVA et al., 2014).

Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do óleo de pequi (OP) e do biodiesel metílico de pequi (BP1).



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O espectro de RMN ^1H também pode ser utilizado a fim de determinar a conversão do óleo vegetal em éster metílico pela reação de transesterificação (HAJAR; VAHABZADEH, 2014; TARIQ et al., 2011; TARIQ; ALI; KHALID, 2012). Os sinais utilizados para determinar a conversão foram os sinais referentes a integração dos sinais dos

hidrogênios do grupo metoxila e a integração dos sinais dos hidrogênios metilênicos α -carbonila. A equação utilizada para o cálculo da conversão foi:

$$\text{Conversão (\%)} = 100 \times \frac{2A(\text{metoxila})}{3A(\alpha - \text{carbonila})} \quad \text{(Equação 4)}$$

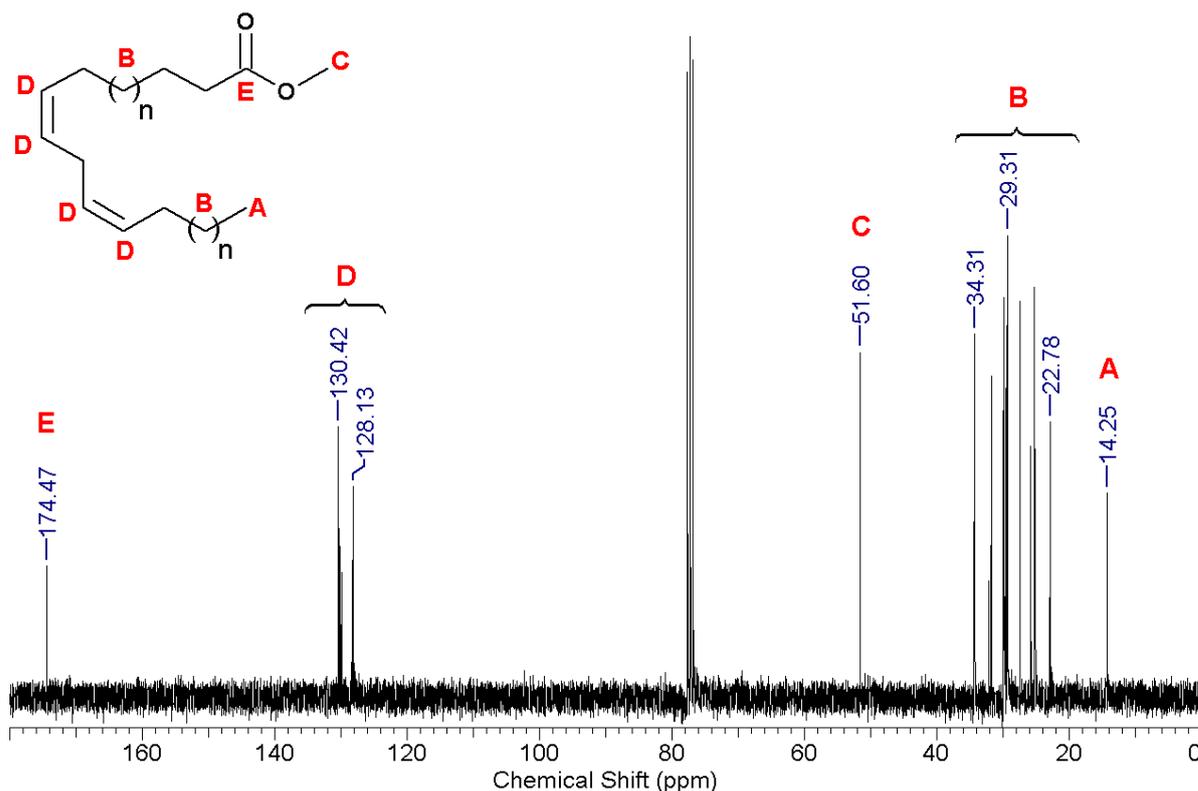
Onde Conversão (%) é a percentagem da conversão da reação de transesterificação, $A_{(\text{metoxila})}$ é o valor de integração dos prótons do grupo metoxila do éster metílico e $A_{(\alpha\text{-carbonila})}$ é o valor de integração dos prótons metilênicos α -carbonila da função éster. A percentagem de conversão de transesterificação calculada pela relação entre a massa de óleo empregada na transesterificação e a massa de biodiesel obtida ao final da reação foi de $88,9 \pm 1,2\%$.

Este valor está de acordo com dados da literatura para rendimento de biodiesel, onde o rendimento em massa calculado para o biodiesel de pequi deste trabalho, pelo uso da equação 5 (TARIQ et al., 2011), foi de $87,7 \pm 0,8\%$ sendo significativamente maior que o valor de rendimento reportado na literatura para o biodiesel metílico de pequi refinado, obtido através de catálise básica por uso de blendas de álcool metílico e etílico, o qual apresentou um rendimento de $74,4 \pm 4\%$ (SILVA et al., 2014).

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times \frac{\text{biodiesel pequi (g)}}{\text{óleo pequi (g)}} \quad \text{(Equação 5)}$$

O espectro de RMN ^{13}C (FIGURA 11) apresentou sinais característicos correlacionados a carbonila de éster ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$) com deslocamento químico a 174,47 ppm e ao átomo de carbono do grupo metoxila ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) a 51,60 ppm. Os sinais entre 22 e 35 ppm são referentes aos carbonos metilênicos ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$)_n ao longo da cadeia do ácido graxo e o sinal em 14,25 ppm está relacionado ao átomo de carbono terminal do grupo metila ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Sinais por volta de 128 e 132 ppm são referentes a presença de carbonos com insaturações ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}-$) na cadeia do éster metílico. As atribuições dos deslocamentos químicos conferidos ao espectro de RMN ^{13}C do biodiesel metílico de pequi encontram-se marcados na Figura 11 e corroboram com estudos reportados na literatura com caracterização de biodiesel através de ressonância magnética nuclear (NAUREEN et al., 2014; ATABANI et al., 2019).

Figura 11 – Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel metílico de pequi - BP1.

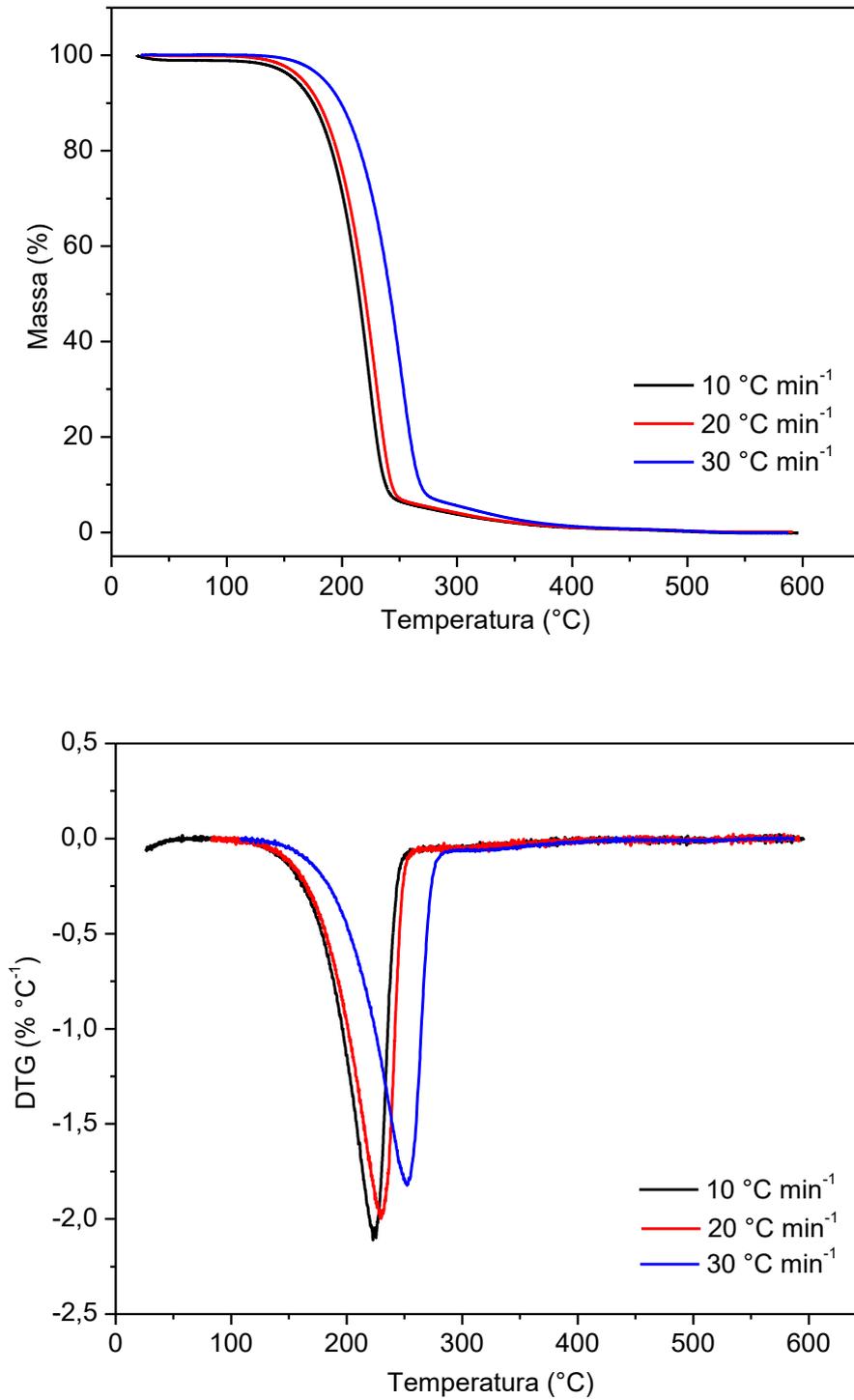


Fonte: Elaborado pelo o autor.

5.1.5 Análise Térmica

A análise termogravimétrica para o biodiesel metílico de pequi mostrou comportamento similar nas três taxas de aquecimento adotadas (FIGURA 12) utilizando atmosfera oxidativa. A temperatura inicial de degradação esteve maior que 100 °C nas três taxas de aquecimentos analisadas e a eventual possibilidade da presença de umidade na amostra foi excluída. Apenas um evento térmico foi observado através da análise das curvas termogravimétricas em que este evento é relacionado a combustão/oxidação dos ésteres metílicos. Esta observação pode ser corroborada pela presença de um único pico nas curvas de DTG nas três taxas de aquecimento, análise esta similar aos estudos reportados na literatura de ensaio térmico (SANTOS et al., 2010; ARRUDA et al., 2016). O comportamento das curvas foram semelhantes e evidenciam que o aumento da taxa de aquecimento influenciou diretamente no evento térmico, de modo que as temperaturas de T_{onset} e de $T_{burnout}$ foram significativamente superior nas maiores taxas. As temperaturas principais observadas para este evento térmico encontram-se compiladas na Tabela 3.

Figura 12 – Curvas de TG e DTG para o biodiesel metílico de pequi - BP1 em atmosfera oxidativa.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Tabela 3 – Dados representativos da curva de TG/DTG da degradação térmica do biodiesel metílico de pequi - BP1.

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{peak} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{burnout}$ ($^{\circ}\text{C}$)	α (%)
10	176,70	223,10	239,88	91,34
20	183,31	231,37	244,84	91,33
30	204,54	251,84	267,98	90,34

Fonte: Elaborado pelo o autor.

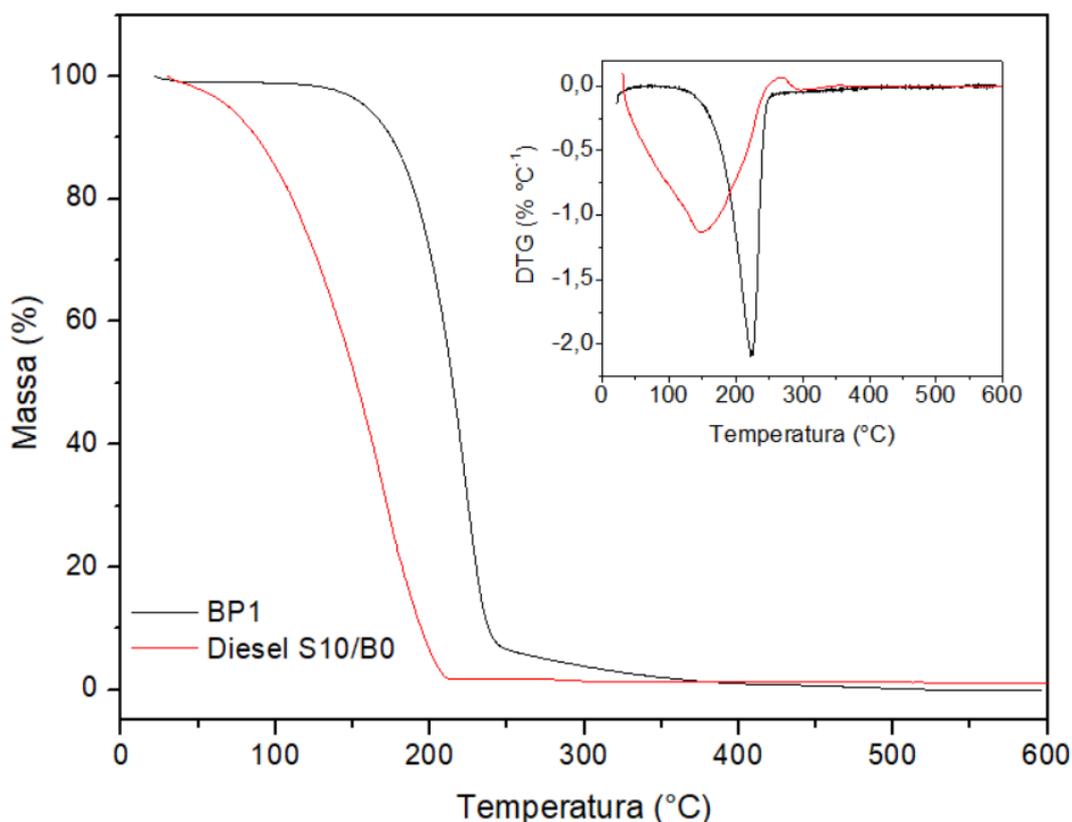
A T_{onset} corresponde a temperatura inicial de degradação do evento térmico analisado na curva termogravimétrica, T_{peak} é referente a temperatura de degradação máxima do evento térmico, $T_{burnout}$ está relacionado a temperatura em que o evento térmico é concluído e α é a percentagem de massa degradada durante o evento térmico. Para o biodiesel, não há valores estabelecidos por legislação para T_{onset} , contudo de acordo com estudos reportado por Kivevele et al., 2011 o biodiesel pode ser considerado estável quando a T_{onset} for superior à 150 $^{\circ}\text{C}$.

A T_{onset} é utilizada para indicar a resistência à degradação térmica (PADMAJA et al., 2012) e o biodiesel metílico de pequi foi mais estável termicamente nas três taxas de aquecimento quando comparado com estudos de Kivevele et al., 2011 e entre as taxas analisadas, na taxa de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi mais estável, que alcançou a temperatura de 204,54 $^{\circ}\text{C}$. No trabalho de Silva e colaboradores (2014), o biodiesel metílico de pequi apresentou uma temperatura T_{onset} de 110 $^{\circ}\text{C}$, inferior ao resultado encontrado neste trabalho de 176,70 $^{\circ}\text{C}$ na menor taxa de aquecimento para BP1. Do mesmo modo, a influência da taxa de aquecimento pode ser observada pela curva de DTG em que a T_{peak} aumentou de 223,10 $^{\circ}\text{C}$ para 231,37 $^{\circ}\text{C}$ quando a taxa de aquecimento aumentou de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e quando a taxa aumentou para 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a T_{peak} alcançou uma temperatura de 251,84 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura $T_{burnout}$ segue a mesma tendência do aumento da taxa de aquecimento em que a temperatura aumentou de 239,88 $^{\circ}\text{C}$ para 267,98 $^{\circ}\text{C}$ quando a amostra de BP1 foi analisada na taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A taxa de aquecimento é um fator relevante que afeta a degradação térmica devido ao limite de transferência de calor para as moléculas na taxa de aquecimento mais alta, isto porque quanto mais alta for a taxa de aquecimento menor é a distribuição de calor nas moléculas e, portanto a degradação térmica experimenta temperaturas T_{onset} mais elevadas (LI et al., 2015).

Foi também observado que nas três taxas de aquecimento analisadas, a amostra de biodiesel de pequi atingiu mais de 90% de massa decomposta, destacando o pequeno resíduo de carbono gerado na combustão/oxidação do éster metílico em virtude de que, o resíduo de carbono para combustíveis é uma característica importante no que diz respeito à formação de depósitos no injetor (BORGES et al.,2012).

As curvas de TG e DTG para as amostras de biodiesel metílico (BP1) e diesel do tipo S10/B0 (sem adição de biodiesel) analisadas na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, encontram-se ilustradas na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de TG e DTG para o biodiesel metílico de pequi e diesel do tipo S10/B0 em atmosfera oxidativa.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O comportamento termogravimétrico para ambas as amostras são semelhantes, pois apresentam apenas um único evento de degradação térmica. A curva de TG para o diesel mineral apresentou temperatura T_{onset} de $109,76\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo significativamente menor em relação a BP1 ($176,70\text{ }^{\circ}\text{C}$), indicando que o biodiesel de pequi é mais estável termicamente

frente a este tipo de diesel. A mesma tendência pode ser observada para a T_{peak} que alcançou a temperatura de 147,75 °C. Com relação a $T_{burnout}$, houve uma menor diferença de temperatura para a amostra de diesel (208,54 °C) quando comparado com o biodiesel (239,88 °C), indicando que o comportamento final de decomposição térmica de ambos é semelhante. A curva de DTG para a amostra de diesel não apresentou um perfil bem definido quando comparado com a curva do biodiesel, pois a complexa composição química e eventos químicos simultâneos (volatilização, oxidação e combustão) ocasionam o alargamento da curva de DTG (DALPASQUALE; LOPES; ANAISSI, 2013). Perante o exposto, em relação ao comportamento termogravimétrico, a possível adição do biodiesel de pequi como aditivo ao diesel do tipo S10/B0 poderia aprimorar sua estabilidade térmica, conduzindo a geração de resíduos semelhante e menor emissão de gases poluentes.

5.1.6 Análise Cinética

Os dados termogravimétricos proporcionaram a determinação dos parâmetros cinéticos da combustão do biodiesel de pequi. A energia de ativação (E_a) está correlacionada com o atraso na ignição (o intervalo de tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão) e sua diminuição contribui para a redução da emissão de poluentes na combustão do diesel (LAKSHMINARAYANAN; AGHAV, 2010). O intervalo de decomposição de massa (α) entre 10% e 90% foi utilizado para estudo. O método proposto por Flynn-Wall-Ozawa com modificação por Doyle é simples e não requer o conhecimento do mecanismo da reação e é dito isoconversional por admitir que o processo obedece integralmente a uma mesma cinética dentro do intervalo conversional de degradação de massa adotado. É largamente aplicado em estudos cinéticos de combustíveis, biocombustíveis e de biomassa (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006; BIANCHI et al., 2010; KOK, 2012).

O valor da energia de ativação é obtido por regressão linear entre o $\ln(\beta)$, onde β é a taxa de aquecimento, contra a temperatura recíproca da conversão considerada, na qual fornece o coeficiente angular a fim de permitir o cálculo da energia de ativação segundo a equação 6:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{(Equação 6)}$$

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que ocorra a quebra das ligações químicas e determina a reatividade a uma taxa de reação estabelecida. Os valores de E_a são importantes e contribuem para mensurar a estabilidade térmica, assim como a qualidade do combustível. Durante todo o processo a energia de ativação manteve-se na faixa de 60 kJ mol^{-1} a 70 kJ mol^{-1} sendo $64,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ o menor valor para taxa de conversão à 15% e $69,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ o maior valor calculado na faixa de conversão à 20%. A média dos valores de energia de ativação calculados para o biodiesel metílico de pequi foi de $67,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ sendo este valor semelhante ao reportado por Dalpasquale et al., 2013 para amostra de diesel mineral do tipo S50 que foi de $65,3 \pm 6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de energia de ativação para o intervalo de 10% a 90% de decomposição da amostra BP1 foram organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R) obtido pelo método de Flynn-Wall-Ozawa para o biodiesel metílico de pequi (BP1) em atmosfera oxidativa.

Perda em massa (%)	Energia de ativação E_a (kJ mol^{-1})	Coeficiente de regressão linear – R	Perda em massa (%)	Energia de ativação E_a (kJ mol^{-1})	Coeficiente de regressão linear – R
10	65,74	0,9765	55	68,52	0,9836
15	64,92	0,9936	60	67,24	0,9862
20	69,37	0,9808	65	67,84	0,9868
25	67,18	0,9782	70	67,49	0,9869
30	67,24	0,9782	75	68,09	0,9906
35	67,40	0,9625	80	67,49	0,9862
40	65,43	0,9691	85	67,32	0,9880
45	67,70	0,9827	90	65,82	0,9766
50	65,44	0,9605			

Fonte: Elaborado pelo o autor.

A redução da viscosidade no biodiesel é um dos indicativos de que a reação de transesterificação ocorreu e da mesma forma as forças intermoleculares diminuirão devido à ausência da porção do triglicerídeo. Diante disso, o menor peso molecular do éster metílico produzido irá requerer menores energias de ativação para ser decomposto na câmara de combustão, tendo como resultado menor atraso na ignição, uma vez que será termicamente degradado mais facilmente. Isto está de acordo com os resultados obtidos na análise térmica, onde foi observado mais de 90% de massa degradada dentro das faixas de conversão

admitidas, corrobora com a análise do número de cetano, em que um maior NC corresponde a um menor atraso na ignição e assegura uma melhor combustão com menores emissões de gases poluentes. Em face do exposto, o biodiesel metílico de pequi enquadra-se como combustível adequado e alternativo ao diesel mineral, já que se apresenta como um biocombustível que pode ser termicamente degradado (LI et al., 2015).

5.2 Biolubrificante de pequi/TMP – BP2

5.2.1 Análises Físico-químicas

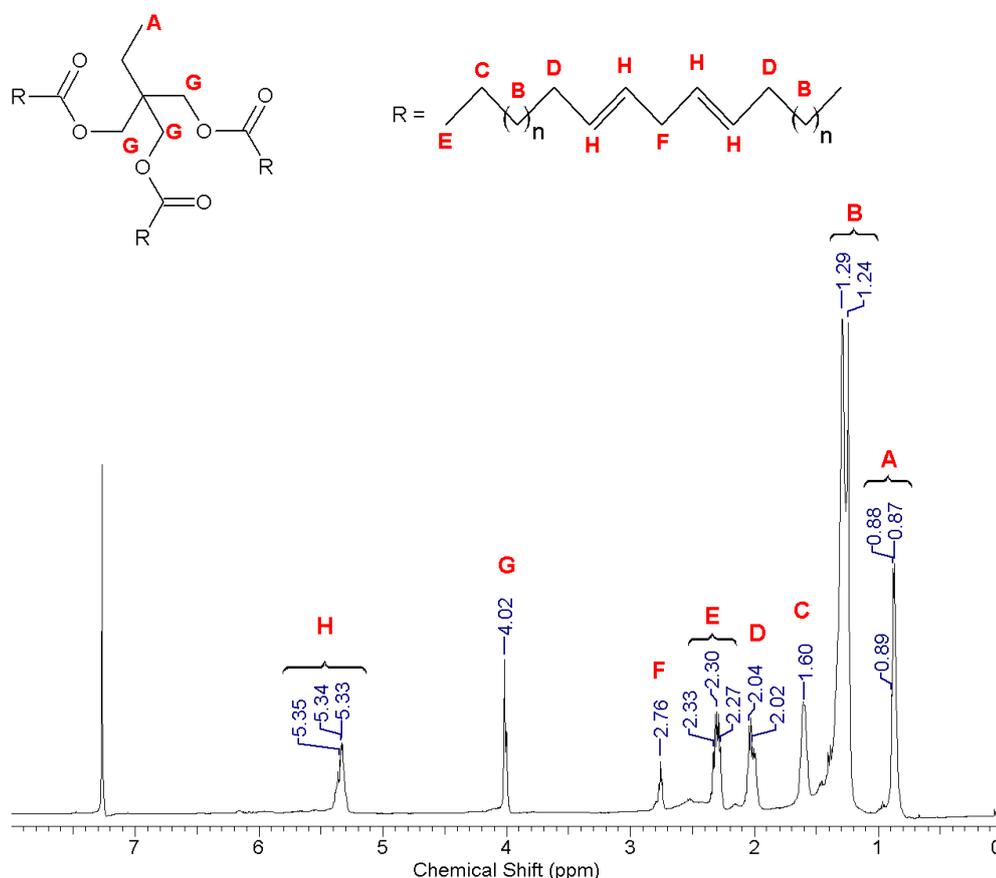
As propriedades físico-químicas para o biolubrificante de pequi estão compiladas na Tabela 1. Dos parâmetros físico-químicos a viscosidade cinemática é a mais importante para biolubrificantes uma vez que este parâmetro determina a futura aplicação para o bioproduto. O valor encontrado para a amostra de BP2 foi de 14,72 cSt, sendo este valor semelhante ao que é preconizado pela legislação brasileira para óleos de bases lubrificantes parafínicos e naftênicos (ANP, 1999) e indica uma futura aplicação para o biolubrificante de pequi em substituição ou como blendas em lubrificantes de base mineral. O índice de acidez do biolubrificante de pequi apresentou um valor de $0,42 \pm 0,09$ mg KOH/g, menor quando comparado ao biodiesel de pequi, o que representa uma ótima característica para lubrificantes, visto que baixos índices de acidez nestes bioprodutos não ocasionarão corrosão em partes mecânicas quando empregado. Contudo, não há resolução própria para biolubrificantes a despeito de índice de acidez, sendo que a resolução da ANP N° 669, de 17.02.2017 estabelece apenas o valor esperado para o derivado do petróleo de 0,05 mg KOH/g. A massa específica foi de $0,9200 \pm 0,0306$ mg cm⁻³, sendo semelhante ao reportado na literatura (PADMAJA et al., 2012; CAVALCANTE et al., 2019). De modo igual para o índice de iodo e massa específica à 20 °C não há legislação vigente, todavia, os valores obtidos foram próximos aos do óleo de partida o que demonstra a integridade em relação as insaturações uma vez que reações com o intuito de eliminar as duplas ligações não foram realizadas.

5.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A obtenção do bioproduto BP2 foi confirmada pela análise do espectro de RMN ¹H e os sinais mais importantes para elucidação da estrutura encontram-se apontados na Figura 14. O tripleto entre 0,87 ppm a 0,89 ppm corresponde aos hidrogênios do grupo metila

(-CH₃) da cadeia do álcool (TMP). O multipeto com deslocamentos químicos correspondidos entre 1,2 ppm e 1,3 ppm são referentes aos hidrogênios metilênicos (-(CH₂)_n-) ao longo da cadeia do ácido graxo. O multipeto em 1,60 ppm é referente aos prótons metilênicos β-carbonila (-CH₂-CH₂-C=O). O multipeto entre 1,9 ppm e 2,1 ppm são referentes aos prótons adjacentes as insaturações (-CH₂-CH=CH-CH₂-) e o triplete correspondido entre 2,2 ppm e 2,4 ppm são relacionados aos prótons α-carbonila (-CH₂-C=O). O triplete em 2,76 ppm está correlacionado aos prótons metilênicos compreendido entre as duplas ligações (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) na cadeia do ácido graxo, considerando o componente majoritário do óleo de partida.

Figura 14 – Espectro de RMN ¹H do biolubrificante de pequi - BP2.

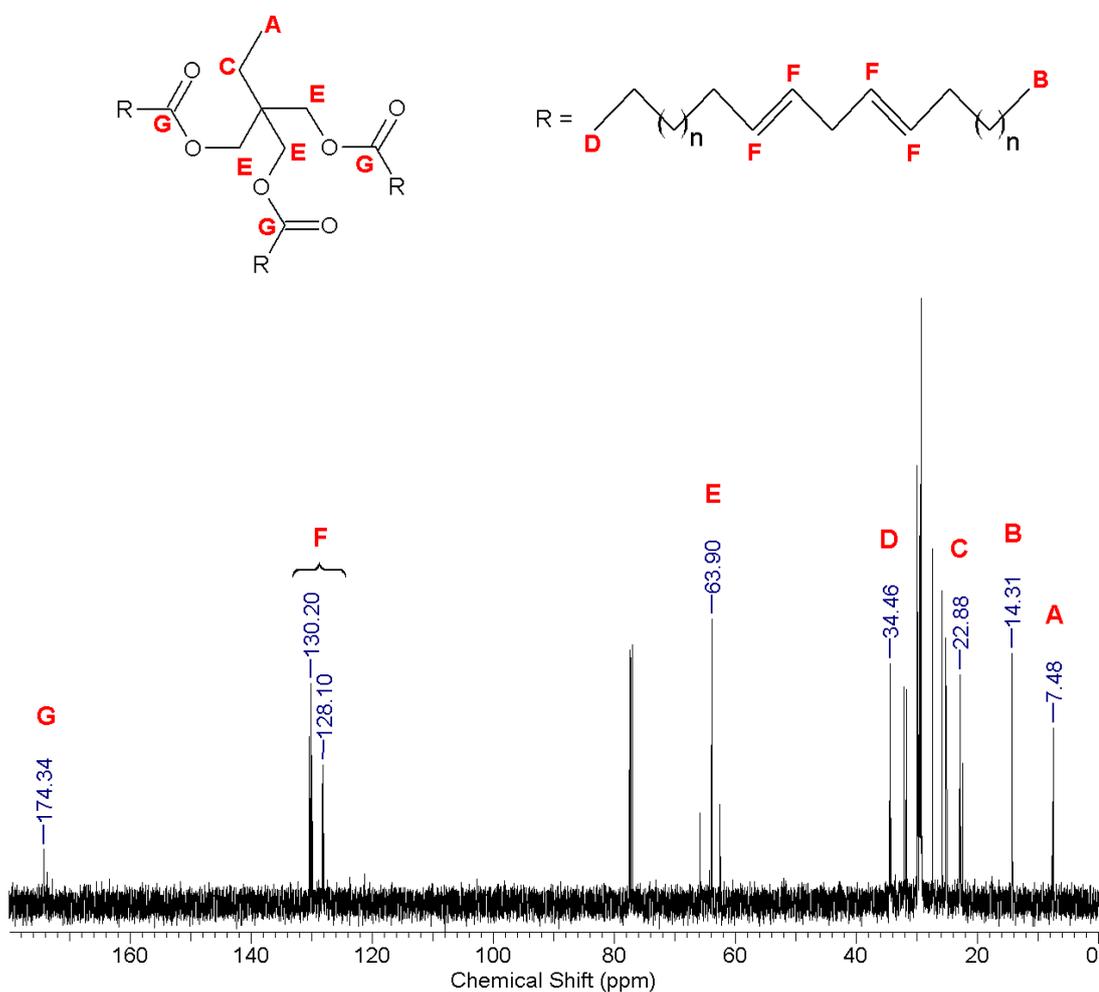


Fonte: Elaborado pelo o autor.

Como reportado na literatura (KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012) a presença de um singlete em 4,02 ppm confirma a substituição das hidroxilas do álcool (-C-CH₂-O-C=O) pelas cadeias de ácidos graxos e a ausência do sinal próximo a 3,6 ppm descarta a possibilidade de biodiesel residual na amostra de biolubrificante. Como observado

no espectro de RMN ^1H do biodiesel de pequi (BP1) um multipeto próximo de 5,3 ppm no espectro de RMN ^1H do biolubrificante está correlacionado com as insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos ($-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$) do óleo de pequi.

Figura 15 – Espectro de RMN ^{13}C do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Sob outra perspectiva, o espectro de RMN ^{13}C (FIGURA 15) apresentou um sinal característico a 174,34 ppm que é atribuído aos carbonos carbonílicos de éster ($\text{C}=\text{O}$). O sinal correspondente a 63,90 ppm é concedido aos carbonos oxigenados ($-\text{CO}-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}-$) ligados diretamente ao carbono quaternário o que confirma a estrutura química do biolubrificante, ao passo que o sinal em 34,46 ppm corresponde aos carbonos não oxigenados ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{O}$) na posição α -carbonila na cadeia do ácido graxo. O sinal em 7,48 ppm é referente ao grupo metila ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$) proveniente do álcool (TMP) e o sinal em 14,31 ppm está

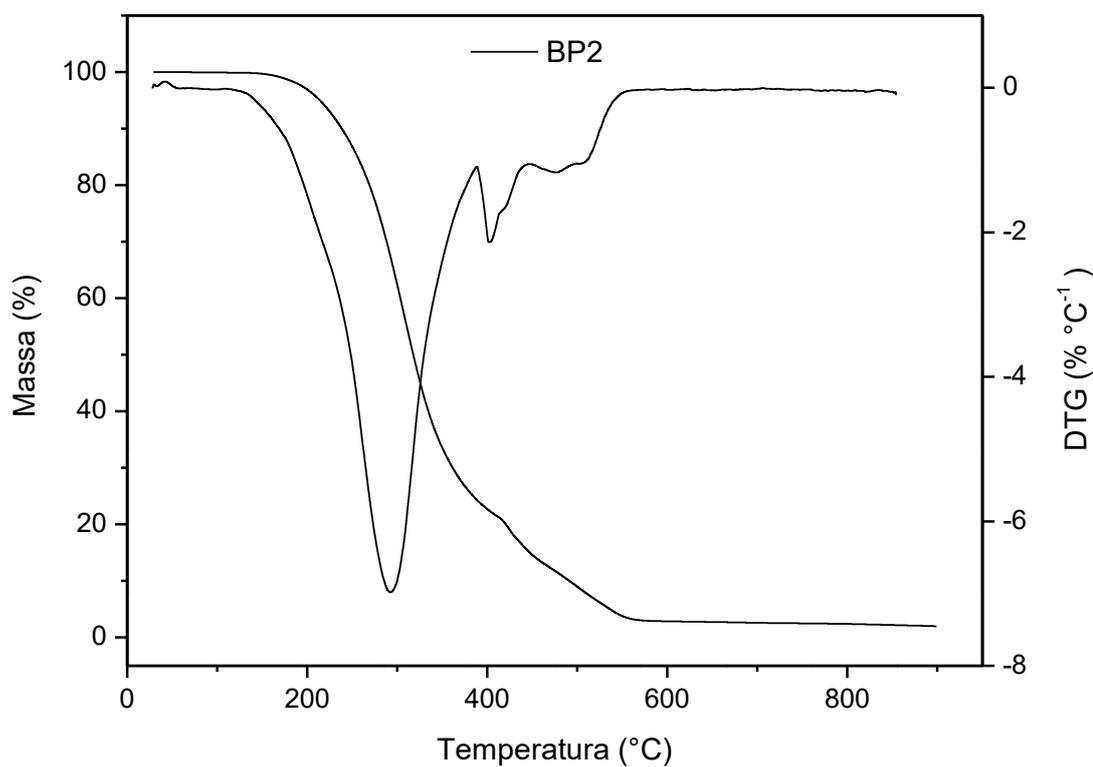
correlacionado ao carbono do grupo metila da cadeia do ácido graxo. O sinal em 22,88 ppm é referente ao átomo de carbono ($\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C-}$) ligado ao carbono quaternário do trimetilolpropano. O multiplete com deslocamentos químicos entre 128 e 131 ppm está correlacionado aos carbonos olefínicos presentes nas cadeias dos ácidos graxos. As atribuições conferidas ao biolubrificante de pequi corroboram com os dados reportados na literatura para produção de biolubrificantes com álcoois ramificados (HAPPE et al., 2012; KAMALAKAR et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2019; FADZEL; SALIMON; DERAWI, 2018; NOR; DERAWI; SALIMON, 2018).

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho dos produtos gasosos obtidos durante a análise termogravimétrica do biolubrificante de pequi - BP2

O comportamento termogravimétrico da decomposição do biodiesel de pequi pode ser facilmente determinado pela análise da curva termogravimétrica, uma vez que apenas um evento de degradação térmica é observado, ocorrendo simultaneamente a volatilização e combustão do biodiesel. Para biolubrificantes, alguns autores na literatura correlacionam a estabilidade térmica de biolubrificantes por uso da análise termogravimétrica (PADMAJA et al., 2012; CAVALCANTE et al., 2014) e seu comportamento térmico é geralmente comparado aos triglicerídeos (DWECK; SAMPAIO, 2004; ARRUDA et al., 2015). Com a finalidade de se ter uma melhor compreensão do comportamento de degradação térmica do biolubrificante, e se esta comparação é válida, a análise de espectroscopia de infravermelho dos produtos gasosos obtidos pela decomposição térmica do biolubrificante foi utilizada para este estudo. A taxa de aquecimento escolhida para a análise foi $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A derivada da curva termogravimétrica (DTG) obtida pela análise de termogravimetria acoplada a espectroscopia de infravermelho exibiu três eventos de degradação térmica (FIGURA 16). O comportamento termogravimétrico, apresentando três eventos, é semelhante ao reportado para triglicerídeos. No entanto apenas a curva termogravimétrica não é suficientemente capaz de descrever o fenômeno que ocorre em cada evento. Então, os espectros de infravermelho dos eventos apresentados foram analisados separadamente.

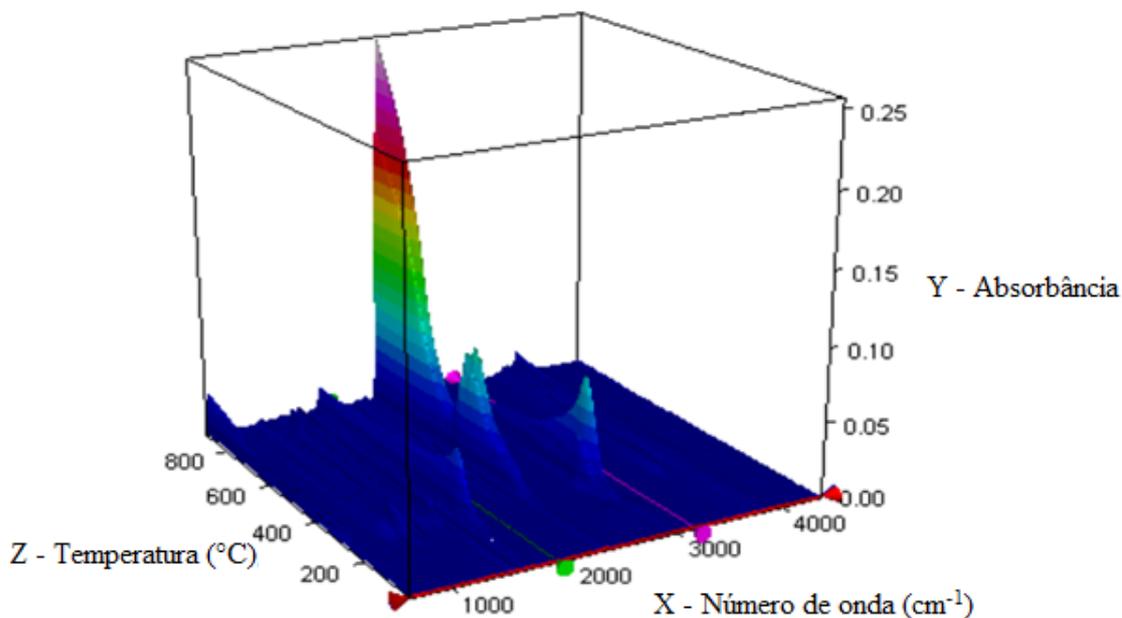
Figura 16 – Curva de TG/DTG do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O diagrama 3D de absorção do infravermelho (FIGURA 17) dos produtos gasosos resultantes da decomposição térmica forneceu uma visão em tempo real e geral do processo, sendo possível observar o aumento da intensidade da banda de dióxido de carbono quando a temperatura excedeu 300 °C. Desta maneira, o primeiro evento térmico que ocorre em temperaturas inferiores a 300 °C está associado principalmente a volatilização do biolubrificante. Os demais eventos térmicos podem ser associados aos fenômenos de combustão e oxidação dos ésteres. Os detalhes sobre cada evento térmico são apresentados a seguir.

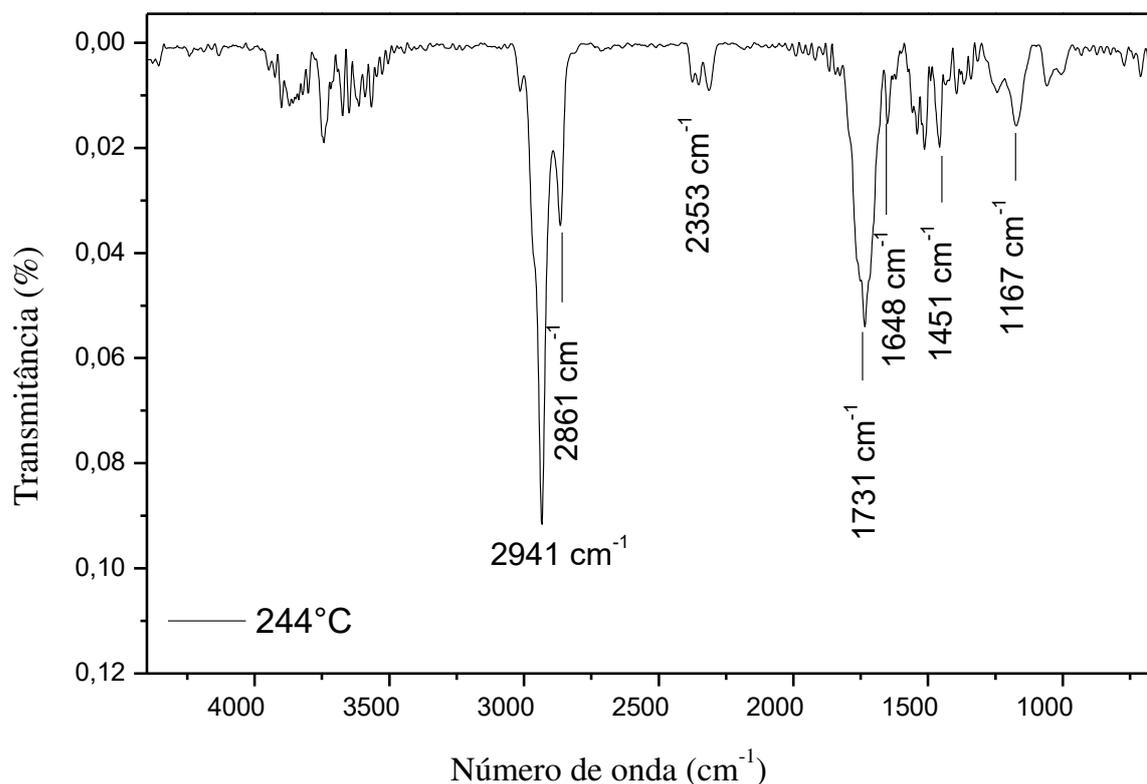
Figura 17 – Diagrama 3D de absorção da espectroscopia de infravermelho da degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O espectro de infravermelho do primeiro evento térmico (FIGURA 18) iniciado em 244°C , compreendido por volta de $240\text{-}300^{\circ}\text{C}$ apresentou bandas intensas a 2941 cm^{-1} e 2861 cm^{-1} características dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de carbono sp^3 respectivamente. Uma banda a 1731 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação C=O de éster e uma banda de baixa intensidade a 2353 cm^{-1} é referente à dióxido de carbono. Os grupos metílicos e metilênicos podem ser constatados pela banda de deformação assimétrica em 1451 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-O-C em 1167 cm^{-1} . O estiramento da ligação C=C pode ser evidenciado pela banda a 1648 cm^{-1} sendo esta correspondente as insaturações das cadeias dos ácidos graxos.

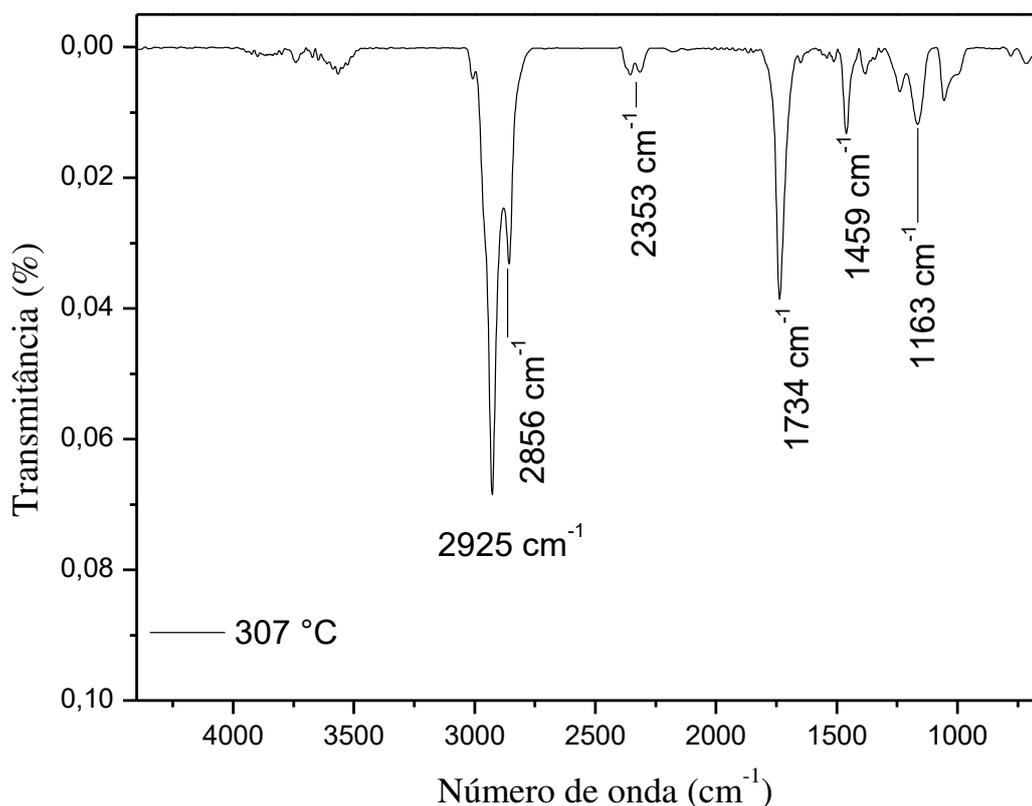
Figura 18 – Espectro de infravermelho na temperatura inicial de degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Quando observado o espectro de infravermelho do primeiro evento térmico na temperatura máxima em torno de 307 °C (FIGURA 19), a intensidade da banda da ligação C=C decresceu significativamente. Este comportamento sugere que o princípio da oxidação ocorre nas insaturações das cadeias dos ácidos graxos. Além desta observação, a baixa intensidade da banda a 2353 cm⁻¹ referente à dióxido de carbono sugere que o principal fenômeno para este evento é a volatilização e possível início da combustão. Estas observações corroboram com o que é observado pela análise do diagrama de absorção 3D de FTIR. Outras absorções características são: bandas intensas a 2925 cm⁻¹ e 2856 cm⁻¹ características dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de carbono sp³ respectivamente. Uma banda a 1734 cm⁻¹ está associada ao estiramento da ligação C=O de éster. Os grupos metílicos e metilênicos podem ser constatados pela banda de deformação assimétrica em 1459 cm⁻¹ e o estiramento da ligação C-O-C em 1163 cm⁻¹.

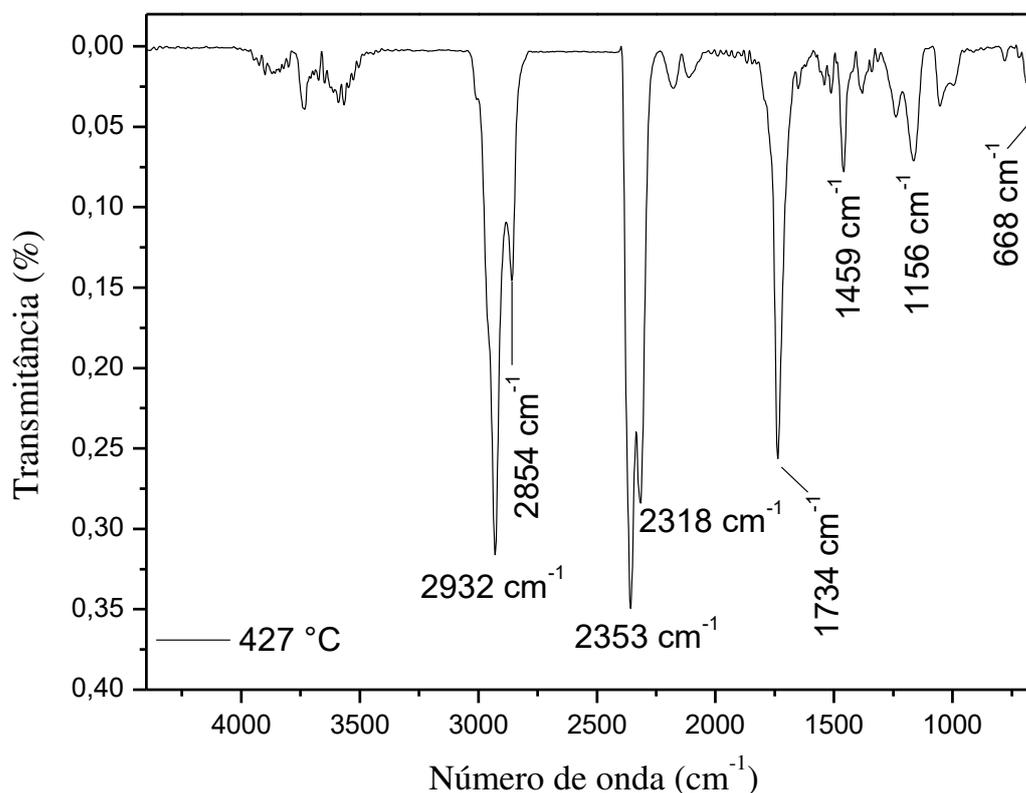
Figura 19 – Espectro de infravermelho do primeiro evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O segundo evento térmico (FIGURA 20) ocorreu entre 400-475 °C e apresentou bandas intensas características de estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H a 2932 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} respectivamente. A banda a 1734 cm^{-1} é atribuída a carbonila de éster neste evento e sua intensidade sugere que a função éster ainda está preservada. O aumento significativo da banda a 2353 cm^{-1} , 2318 cm^{-1} e 668 cm^{-1} corresponde ao dióxido de carbono formado e o desaparecimento da banda a 1648 cm^{-1} , relacionado aos carbonos olefínicos, indicam a ocorrência da oxidação nas ligações C=C como principal fenômeno deste evento, corroborando com as observações sobre o primeiro evento térmico. Os grupos metílicos e metilênicos podem ser constatados pela banda de deformação assimétrica em 1459 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-O-C em 1156 cm^{-1} .

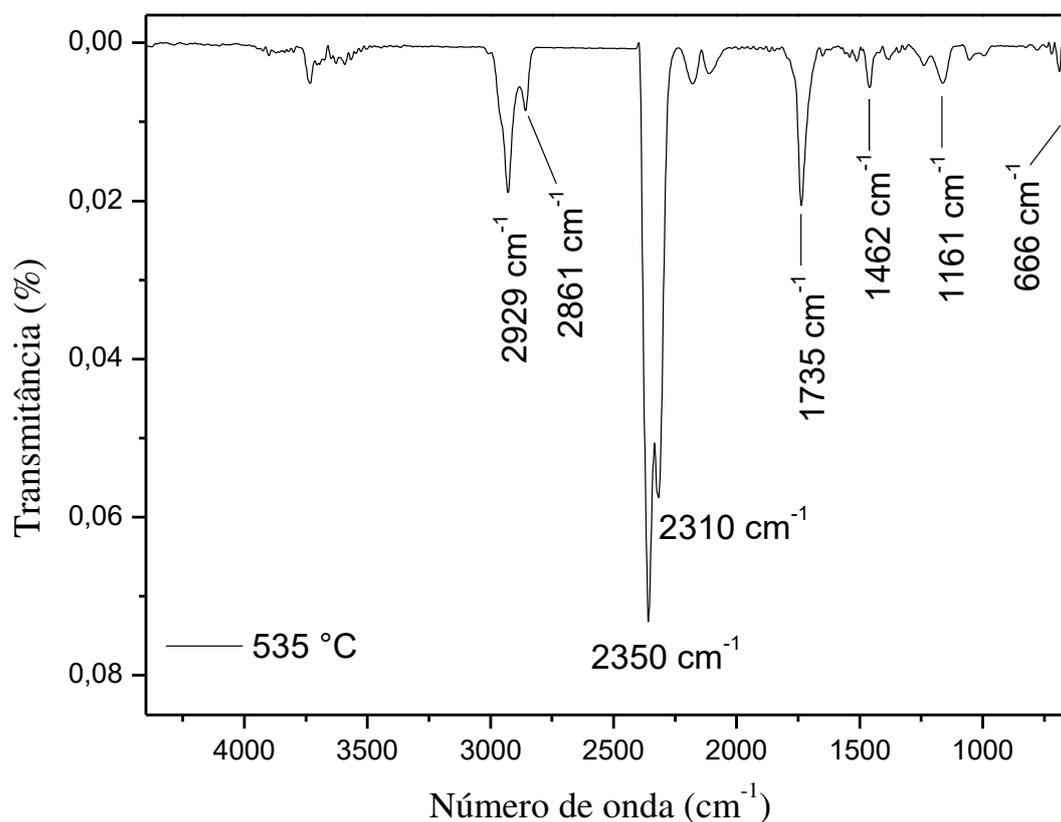
Figura 20 – Espectro de infravermelho do segundo evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

O terceiro evento térmico (FIGURA 21) ocorreu acima da temperatura de 475 °C. Bandas a 2929 cm^{-1} e 2861 cm^{-1} características dos estiramentos das ligações C-H sofreram considerável redução. A banda em 1735 cm^{-1} associada a carbonila da função éster também sofreu discreta redução em comparação à intensidade da banda no espectro de infravermelho do segundo evento térmico. Por sua vez as bandas a 2350 cm^{-1} , 2310 cm^{-1} e 666 cm^{-1} referentes ao dióxido de carbono apresentaram um aumento expressivo. Os grupos metílicos e metilênicos referentes a banda de deformação assimétrica em 1462 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-O-C em 1161 cm^{-1} também sofreram redução em suas intensidades.

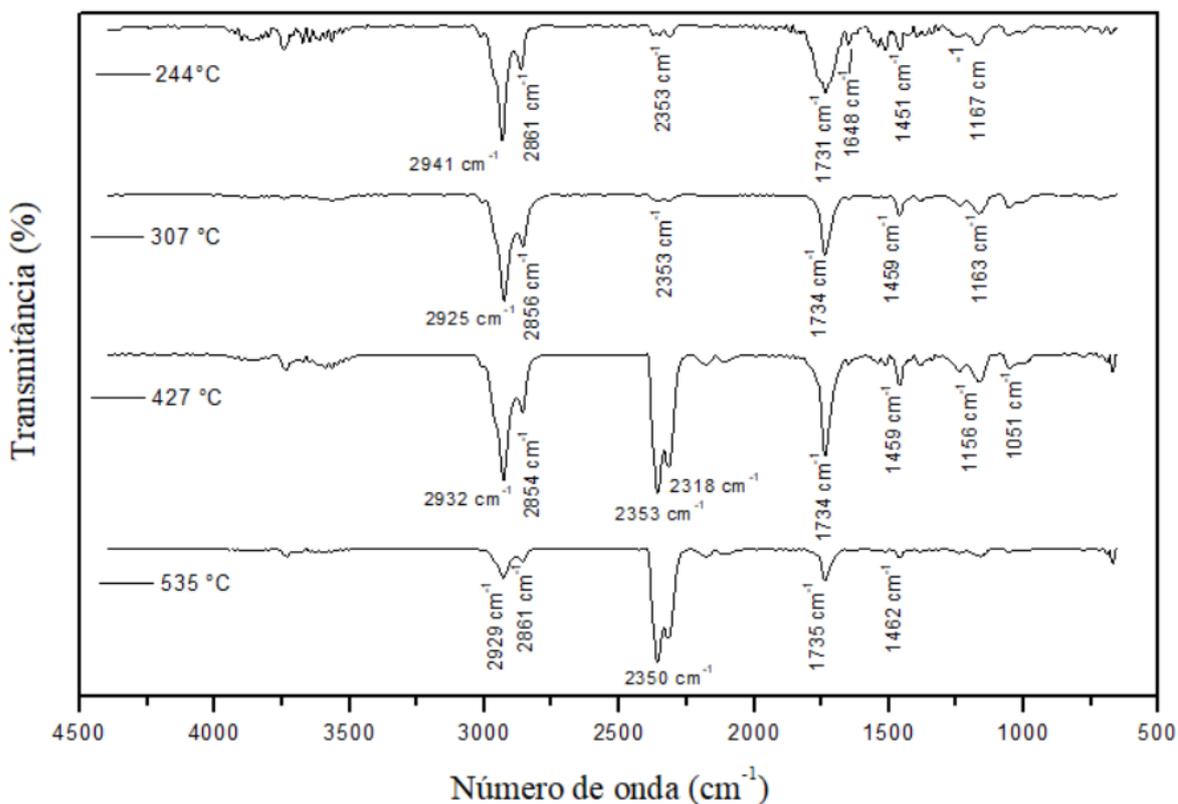
Figura 21 – Espectro de infravermelho do terceiro evento térmico do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

Deste modo, o terceiro evento térmico também pode ser correlacionado a oxidação e combustão conforme o segundo evento térmico, entretanto neste evento, o fenômeno da oxidação ocorre ao longo da cadeia dos ácidos graxos. Na Figura 22 encontram-se ilustrados os espectros dos respectivos eventos térmicos sendo possível acompanhar de maneira mais nítida a evolução dos fenômenos que ocorrem para cada evento térmico descritos anteriormente.

Figura 22 – Espectro de infravermelho dos eventos térmicos obtidos durante a degradação térmica do biolubrificante de pequi - BP2.



Fonte: Elaborado pelo o autor.

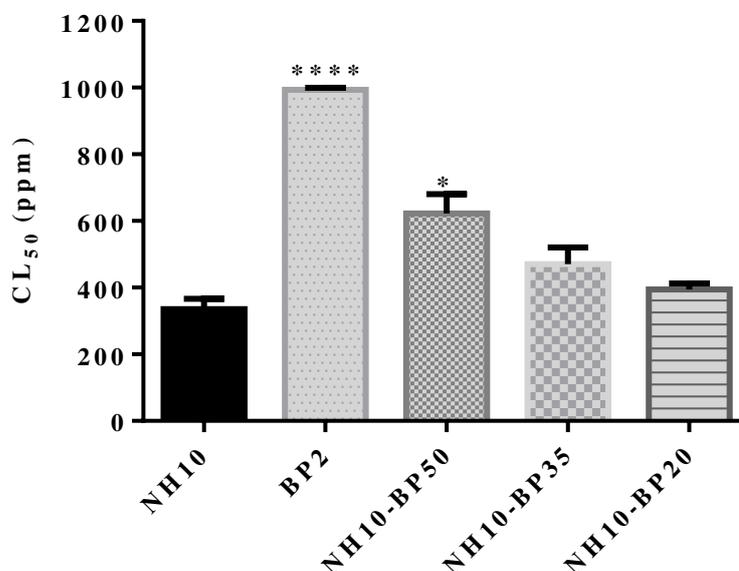
5.2.4 Toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

O teste de toxicidade frente as larvas de *Artemia salina* vem sendo muito utilizado nos últimos anos para avaliar a ecotoxicidade de uma variedade de produtos químicos, isto porque a espécie é fonte de alimento vivo para animais marinhos. Devido ao ciclo de vida reduzido, da adaptação em condições ambientais adversas e do fácil cultivo, a *A. salina* tem sido considerada como a espécie que oferece resultados mais simples para interpretação, confiáveis, econômicos e precisos em relação a testes ecotoxicológicos e citotóxicos, sendo também utilizado como bioensaio na avaliação antifúngica, efeitos teratogênicos e de pesticidas (DOKUPARTHI et al., 2018; RAGAVENDRAN et al., 2018). Neste ensaio, se os valores de CL₅₀, que representa as concentrações letais que causam a mortalidade de 50% dos microcrustáceos de *A. salina*, apresentarem valores inferiores a 1000 µg mL⁻¹, são

classificados como tóxicos. À medida que o valor de CL_{50} reduz, mais tóxico é considerado o produto submetido à análise (RODRÍGUEZ-MAGAÑA et al., 2019).

A Figura 23 apresenta o comportamento das diferentes composições que ocasionaram 50% das mortes dos microcrustáceos de *A. salina* e os valores obtidos encontram-se compilados na Tabela 5. O óleo básico mineral NH10, tido como referência para os demais materiais analisados, apresentou elevada toxicidade. Para BP2 que evidenciou um valor de CL_{50} de $993,07 \pm 7,11 \mu\text{g mL}^{-1}$, significativamente distante do grupo de referência, caracteriza o biolubrificante de pequi de baixa toxicidade, uma vez que considerando seu desvio padrão poder ser julgado como não tóxico.

Figura 23 – Efeito das diferentes composições de óleos lubrificantes e os valores de CL_{50} .



(NH10 = lubrificante mineral; BP2 = biolubrificante de pequi; NH10-BP50 = blenda entre NH10 e 50% de BP2; NH10-BP35 = blenda entre NH10 e 35% de BP2; NH10-BP20 = blenda entre NH10 e 20% de BP2).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A blenda NH10-BP50 também encontra-se distante do grupo de referência e com maior intensidade, apresentando um valor de CL_{50} de $622,85 \pm 58,13 \mu\text{g mL}^{-1}$. Com relação às composições das blendas, todas apresentaram perfis tóxicos frente às larvas de *A. salina*, no entanto é possível observar que com o aumento da proporção de aditivo (BP2), os valores de CL_{50} aumentaram, indicando que o aditivo escolhido reduziu a toxicidade do lubrificante mineral NH10.

Tabela 5 – Valores de média e desvio padrão para o parâmetro de toxicidade CL₅₀.

	CL ₅₀ (µg mL ⁻¹)
NH10	335,76 ± 30,29
BP2	993,07 ± 7,11
NH10-BP20	394,64 ± 18,22
NH10-BP35	470,87 ± 49,18
NH10-BP50	622,85 ± 58,13

Fonte: Elaborado pelo o autor.

Na literatura, o estudo reportado por Cavalcante et al., 2019 atribuiu dados de toxicidade de diferentes biolubrificantes com álcoois ramificados e o ácido undecenóico utilizando o teste com *A. salina*. Os valores de CL₅₀ reportados no estudo foram superiores a 1000 µg mL⁻¹, sendo, portanto, não tóxicos frente *A. salina* e caracterizando-os como lubrificantes potencialmente ecológico. À vista disso o teste de toxicidade empregado apresenta-se como meio eficiente para a determinação da toxicidade de biolubrificantes.

Em face do exposto, os resultados obtidos neste trabalho por meio desta análise, revelam que o biolubrificante de pequi pode ser considerado um aditivo potencialmente ecológico em óleos básicos minerais, visto que apresentou um valor de CL₅₀ bastante próximo de 1000 µg mL⁻¹.

6 CONCLUSÃO

A utilização do óleo de pequi (*Caryocar brasilienses* Camb.) como matéria-prima para a síntese de biocompostos foi satisfatória, sendo a reação de transesterificação homogênea básica para produção de biodiesel de pequi confirmada por uso de técnicas estruturais, obtendo-se um rendimento de $87,7 \pm 0,8\%$ e perfil de ácidos graxos majoritariamente insaturados, sendo o ácido linoleico com maior proporção na composição.

O biodiesel de pequi apresentou bons parâmetros físico-químicos, destacando-se o baixo índice de acidez e a viscosidade cinemática a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, atendendo as exigências da legislação para biocombustíveis. O número de cetano obtido foi de 50,8 valor este que denota sua qualidade como biocombustível em relação ao diesel convencional. Empregando a reação de transesterificação homogênea básica, obteve-se conversões superiores a 85% sem qualquer tratamento prévio. O biodiesel apresentou-se estável termicamente a uma T_{onset} de $176,70\text{ }^{\circ}\text{C}$ com mais de 90% de degradação em massa. O perfil termogravimétrico foi semelhante ao diesel do tipo S10/B0, caracterizando-o dessa forma como um produto amigável ao meio ambiente. Por meio de ensaio cinético, a energia de ativação foi estimada, apresentando um valor médio de $67,07\text{ kJ mol}^{-1}$, evidenciando desta forma que o biodiesel de pequi tem potencial qualidade para ser utilizado como combustível nas câmaras de motores à combustão.

Os biolubrificantes por sua vez ainda são materiais recentes no mercado de lubrificantes, necessitando de uma legislação sólida no Brasil que configure os parâmetros de qualidade em um biolubrificante. No entanto, foi possível fazer um estudo com o bioproduto de forma a obter suas características físico-químicas, térmicas e estruturais. Seu comportamento de degradação térmica foi esclarecido por uso da técnica de TG-FTIR revelando estabilidade térmica acima de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os fenômenos de volatilização, oxidação e combustão, foram evidenciados ao longo da análise, demonstrando as temperaturas em que iniciaram os fenômenos e em que locais ocorreram na estrutura da molécula do biolubrificante. O biolubrificante de pequi sintetizado para o estudo apresentou baixa toxicidade frente às larvas do microcrustáceo *Artemia salina*. Sua aplicação como aditivo em blendas com óleo básico mineral NH10 mostrou como resultado o efeito na redução da carga de toxicidade com o aumento da concentração de aditivo, evidenciando desta maneira seu potencial como um aditivo ecológico.

Com base nos resultados, os bioprodutos sintetizados neste trabalho atenderam

aos princípios de produtos ecologicamente corretos, sendo considerados fontes de energia limpa. Estão dentro do que é preconizado pela legislação brasileira alcançando e até mesmo superando algumas características técnicas em relação aos produtos convencionais à base de petróleo. Nesse sentido, outros estudos que potencializem e ratifiquem a substituição progressiva destes biocompostos como candidatos promissores em relação aos produtos de base mineral são de fundamental importância para um planeta mais sustentável.

7 TRABALHO PUBLICADO

Como resultado do desenvolvimento da pesquisa, o presente trabalho rendeu um artigo publicado (Qualis CAPES-A1).

Fuel 245 (2019) 398–405



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material



Elano Nery Ferreira^a, Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda^{a,*},
Francisco Eduardo Arruda Rodrigues^b, David Thomas Duarte Arruda^a,
Joadir Humberto da Silva Júnior^c, Dayanne Lopes Porto^c, Nágila Maria Pontes Silva Ricardo^{a,*}

^a Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Campus do Pici, Bl – 935, Fortaleza, CE CEP 60455-760, Brazil

^b Instituto Federal do Ceará – IFCE, Campus Caucaia, Caucaia, CE CEP 61609-090, Brazil

^c Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN CEP 59012-570, Brazil

REFERÊNCIAS

ABD MAURAD, Z.; YEONG, S. K.; IDRIS, Z.; ISHAK, S. A. Combined Esterification and Short-Path Distillation for High-Purity Pentaerythritol Ester from Palm Kernel for Biolubricants. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, Malaysia, v. 95, n. 11, p. 1421–1429, 2018.

ADRIO, J. L. Oleaginous yeasts: Promising platforms for the production of oleochemicals and biofuels. **Biotechnology and Bioengineering**, Granada, v. 114, n. 9, p. 1915–1920, 2017.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Mikkeli, v. 90, p. 356-369, 2018.

ANAYA-ESPARZA, L. M.; GONZÁLEZ-SILVA, N.; YAHIA, E. M.; GONZÁLEZ-VARGAS, O. A.; MONTALVO-GONZÁLEZ, E.; PÉREZ-LARIOS, A. Effect of TiO₂-ZnO-MgO mixed oxide on microbial growth and toxicity against artemia salina. **Nanomaterials**, Mexico, v. 9, n. 7, 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Portaria N° 129 – 30.07.1999. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 14 mar. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução N° 45 – 25.08.2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 14 mar. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução N° 669 – 17.02.2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 26 mar. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Portaria N° 50 – 23.12.2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 15 fev. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução N° 17 – 31.08.2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 abr. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Resolução N° 734 – 26.06.2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 abr. 2019.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 10 abr. 2019.

ARCANJO, D.; ALBUQUERQUE, A.; MELO-NETO, B.; SANTANA, L.; MEDEIROS, M.; CITÓ, A. Bioactivity evaluation against Artemia salina Leach of medicinal plants used in Brazilian Northeastern folk medicine. **Brazilian Journal of Biology**, Teresina, v. 72, n. 3, p. 505–509, 2012.

ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; DANTAS, M. B.; QUINTELLA, S. A.; ARRUDA, D. T. D.; CAVALCANTE, C. L.; RICARDO, N. M. P. S. Obtaining Long-Chain Esters with Lubricant Properties from Sesame Biomass (Sesamum indicum). In: **Renewable Energy in the Service of Mankind Vol I**. Springer, Cham, Fortaleza, p. 31-38, 2015.

ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, D. T. D.; RICARDO, N. M. P. S.; DANTAS, M. B.; DE ARAÚJO, K. C. Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*) – An alternative for the Brazilian Northeast. **Industrial Crops and Products**, Fortaleza, v. 91, p. 264–271, 2016.

ARRUDA, T. B. M. G.; DANTAS, M. B.; DE ARAÚJO, K. C.; RODRIGUES, F. E. A.; RICARDO, N. M. P. S.; BITU, S. G. Blends of diesel and biodiesel of cooking oil waste and moringa (*Moringa oleífera* Lam): kinetic and thermal analysis and monitoring during storage. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, Fortaleza, v. 8, n. 2, p. 135–141, 2017.

ASADI DOKHT LISH, R.; JOHARI, S. A.; SARKHEIL, M.; YU, I. J. On how environmental and experimental conditions affect the results of aquatic nanotoxicology on brine shrimp (*Artemia salina*): A case of silver nanoparticles toxicity. **Environmental Pollution**, Kurdistan, v. 255, 2019.

ASHRAFUL, A. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; FATTAH, I. M. R.; IMTENAN, S. I.; SHAHIR, S. A.; MOBARAK, H. M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, Kuala Lumpur, v. 80, p. 202–228, 2014.

ATABANI, A. E.; SHOBANA, S.; MOHAMMED, M. N.; UĞUZ, G.; KUMAR, G.; ARVINDNARAYAN, S.; ASLAM, M.; AL-MUHTASEB, A. H. Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT–IR, TGA, DSC and NMR characterizations. **Fuel**, Vietnam, v. 244, p. 419–430, 2019.

ATES, M.; DANABAS, D.; ERTIT TASTAN, B.; UNAL, I.; CICEK CIMEN, I. C.; AKSU, O.; KUTLU, B.; ARSLAN, Z. Assessment of Oxidative Stress on *Artemia salina* and *Daphnia magna* After Exposure to Zn and ZnO Nanoparticles. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Tunceli, n. xxxx, p. 134869, 2019.

BAMGBOYE, A. I., HANSEN, A. C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. **International Agrophysics**, Ibadan, v. 22, n. 1, p. 21, 2008.

BARBOSA, T. P.; JUNIOR, C. G. L.; SILVA, F. P. L.; LOPES, H. M.; FIGUEIREDO, L. R. F.; SOUSA, S. C. O.; BATISTA, G. N.; SILVA, T. G.; SILVA, T. M. S.; OLIVEIRA, M. R.; VASCONCELLOS, M. L. A. A. Improved synthesis of seven aromatic Baylis–Hillman adducts (BHA): evaluation against *Artemia salina* Leach. and *Leishmania chagasi*. **European Journal of Medicinal Chemistry**, João Pessoa, v. 44, n. 4, p. 1726–1730, 2009.

BI, Z.; HE, B. B.; MCDONALD, A. G. Biodiesel Production from Green Microalgae *Schizochytrium limacinum* via in Situ Transesterification. **Energy and Fuels**, Idaho, v. 29, n. 8, p. 5018–5027, 2015.

BIANCHI, O.; DAL CASTEL, C.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, Porto Alegre, v. 20, n. 5, p. 395–400, 2010.

BORGES, K. A.; BATISTA, A. C. F.; DE SOUZA RODRIGUES, H.; TERRONES, M. H.; VIEIRA, A. T.; DE OLIVEIRA, M. F. (2012). Production of methyl and ethyl biodiesel fuel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, Ituiutaba, v. 48, n. 2, p. 83-89, 2012.

BUŠIĆ, A.; KUNDAS, S.; MORZAK, G.; BELSKAYA, H.; MARĐETKO, N.; ŠANTEK, M. I.; KOMES, D.; NOVAK, S.; ŠANTEK, B. Recent trends in biodiesel and biogas production. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 56, n. 2, p. 152–173, 2018.

CAI, X.; AISSA, K. A.; ESTEL, L.; LEVENEUR, S. Investigation of the Physicochemical Properties for Vegetable Oils and Their Epoxidized and Carbonated Derivatives. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Rouen, v. 63, n. 5, p. 1524–1533, 2018.

CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; BALTANÁS, M. A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, Santa Fe, v. 101, n. 1, p. 245–254, 2010.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, R. N. C.; MAIER, M. E.; DE LIMA, A. P. D.; NETO, D. M. A.; DE BRITO, D. H. A.; PETZHOLD, C. L.; SCHANZ, M. T. G. F.; RICARDO, N. M. P. S. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. **Industrial Crops and Products**, Fortaleza, v. 62, p. 453–459, 2014.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. de C.; DE BRITO, D. H. A.; SCHULLER, A. P. D.; CÂMARA NETO, J. F.; DE MORAIS, S. M.; DE LUNA, F. M. T.; SCHANZ, M. T. G. F.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. Synthesis and Characterization of Novel Polyol Esters of Undecylenic Acid As Ecofriendly Lubricants. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, Fortaleza, v. 96, n. 1, p. 75–82, 2019.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Punjab, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011.

CORNEJO-GARRIDO, H.; KIBANOVA, D.; NIETO-CAMACHO, A.; GUZMÁN, J.; RAMÍREZ-APAN, T.; FERNÁNDEZ-LOMELÍN, P.; GARDUÑO, M. L.; CERVINI-SILVA, J. Oxidative stress, cytotoxicity, and cell mortality induced by nano-sized lead in aqueous suspensions. **Chemosphere**, Mexico, v. 84, n. 10, p. 1329–1335, 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

DALPASQUALE, M.; LOPES, M. C.; ANAISSI, F. J. Análise Térmica Aplicada na Determinação da Energia de Ativação. Um Experimento para o Laboratório Didático de Físico-química. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Guarapuava, v. 5, n. 4, p. 271–278, 2013.

DEGHANI SOUFI, M.; GHOBADIAN, B.; ATASHGARAN, M.; MOUSAVI, S. M.; NAJAFI, G. Biolubricant production from edible and novel indigenous vegetable oils: mainstream methodology, and prospects and challenges in Iran. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Tehran, p. 1–12, 2018.

DEMARCHI, C. A.; DA SILVA, L. M.; NIEDŹWIECKA, A.; ŚLAWSKA-WANIEWSKA, A.; LEWIŃSKA, S.; DAL MAGRO, J.; FOSSÁ CALISTO, J. F.; MARTELLO, R.; RODRIGUES, C. A. Nanoecotoxicology study of the response of magnetic O-Carboxymethylchitosan loaded silver nanoparticles on *Artemia salina*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Santa Catarina, v. 74, n. October 2019, 2020.

DEY, A. R.; MISRA, R. D. Effect of infiltration of bio-lubricant on the performance of a compression ignition engine fuelled with biodiesel blends. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Assam, v. 19, n. 2, p. 553–563, 2017.

DIMITRIOU, P.; TSUJIMURA, T.; SUZUKI, Y. Adopting biodiesel as an indirect way to reduce the NO_x emission of a hydrogen fumigated dual-fuel engine. **Fuel**, Fukushima, v. 244, n. November 2018, p. 324–334, 2019.

DODOS, G. S.; KARONIS, D.; ZANNIKOS, F.; LOIS, E. Renewable fuels and lubricants from *Lunaria annua* L. **Industrial Crops and Products**, Athens, v. 75, p. 43–50, 2015.

DOKUPARTHI, S. K.; LAKSHMI, G.; ANJANA, A.; FATIMA, S. F.; ASHWINI, P.; KANDAGATLA, S.; RAJ, S. Brine shrimp lethality bioassay of *Bougainvillea glabra*. **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**, Telangana, v. 8, n. 4, p. 244–246, 2018.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 6, n. 24, p. 639–642, 1962.

DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S. J. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Rio de Janeiro, v. 75, n. 2, p. 385–391, 2004.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, Stockholm, v. 35, n. 9, p. 3787–3809, 2011.

FADZEL, F. M.; SALIMON, J.; DERAWI, D. Synthesis of TMP-ester biolubricant basestock from palm stearin fatty acids. **AIP Conference Proceedings**, Malaysia, v. 1940, 2018.

FERNANDES, K. V.; PAPADAKI, A.; DA SILVA, J. A. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; KOUTINAS, A. A.; FREIRE, D. M. G. Enzymatic esterification of palm fatty-acid distillate for the production of polyol esters with biolubricant properties. **Industrial Crops and Products**, Rio de Janeiro, v. 116, n. February, p. 90–96, 2018.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, V. C.; DA SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, Maringá, v. 184, n. January, p. 205–218, 2019.

GARCÍA-MARTÍN, J. F.; ALÉS-ÁLVAREZ, F. J.; LÓPEZ-BARREIRA, M. C.; MARTÍN-DOMINGUEZ, I.; ÁLVAREZ-MATEOS, P. Cetane number prediction of waste cooking oil-derived biodiesel prior to transesterification reaction using near infrared spectroscopy. **Fuel**, Seville, v. 240, p. 10–15, 2019.

- GIAKOUMIS, E. G.; SARAKATSANIS, C. K. Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. **Fuel**, Athens, v. 222, p. 574–585, 2018.
- GRAMMOU, A.; SAMARAS, P.; PAPADIMITRIOU, C.; PAPADOPOULOS, A. I. A test for adequate wastewater treatment based on glutathione S transferase isoenzyme profile. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Thessaloniki, v. 90, p. 46–51, 2013.
- GRECO-DUARTE, J.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; DA SILVA, J. A. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; FREIRE, D. M. G. Two-step enzymatic production of environmentally friendly biolubricants using castor oil: Enzyme selection and product characterization. **Fuel**, Rio de Janeiro, v. 202, p. 196–205, 2017.
- GUEDES, A. M. M.; ANTONIASSI, R.; DE FARIA-MACHADO, A. F. Pequi: a Brazilian fruit with potential uses for the fat industry. **Ocl**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 5, p. D507, 2017.
- GUZATTO, R.; DE MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, Porto Alegre, v. 92, n. 10, p. 2083–2088, 2011.
- HAJAR, M.; VAHABZADEH, F. Artificial neural network modeling of biolubricant production using Novozym 435 and castor oil substrate. **Industrial Crops and Products**, Tehran, v. 52, p. 430–438, 2014.
- HAMID, H. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; CHOONG, T. S. Y.; ALI, S.; SYAM, A. M. Synthesis of high oleic palm oil-based trimethylolpropane esters in a vacuum operated pulsed loop reactor. **Fuel**, Selangor, v. 166, p. 560–566, 2016.
- HAPPE, M.; GRAND, P.; FARQUET, S.; AEBY, S.; HÉRITIER, J. C.; CORTHAY, F.; MABILLARD, E.; MARTI, R.; VANOLI, E.; GROGG, A. F.; NUSSBAUM, S.; RODUIT, A.; TIÈCHE, F.; SALEM, S.; CONSTANTIN, C.; SCHMITT, E.; ZAHNO, S.; ELLERT, C.; HABIB, A.; WYSS, J.; FISCHER, F. Microwave barrel reactor use in trimethylolpropane oleate synthesis by *Candida antarctica* lipase in a biphasic non-solvent process. **Green Chemistry**, Switzerland, v. 14, n. 8, p. 2337, 2012.
- HEIKAL, E. K.; ELMELAWY, M. S.; KHALIL, S. A.; ELBASUNY, N. M. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 26, n. 1, p. 53–59, 2017.
- HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Reno, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.
- HOSSAIN, M. A.; IQBAL, M. A. M.; JULKAPLI, N. M.; KONG, P. S.; CHING, J. J.; LEE, H. V. Development of catalyst complexes for upgrading biomass into ester-based biolubricants for automotive applications: A review. **RSC Advances**, Kuala Lumpur, v. 8, n. 10, p. 5559–5577, 2018.
- HOSSAIN, M. M.; MONDAL, M.; MORAD, R. U.; UDDIN, N.; DAS, A.; HOSSAIN, M. S.; KAMAL, M. M.; ISLAM, M. F.; WAHED, T. B.; CHOWDHURY, M. M. H. Evaluation of

bioactivities of methanol and petroleum ether extracts of *Cassia renigera* seed. **Clinical Phytoscience**, Bangladesh, v. 4, n. 1, 2018.

JABAL, M. H.; ANI, F. N.; SYAHRULLAIL, S. The tribological characteristic of the blends of rbd palm olein with mineral oil using four-ball tribotester. **Journal Teknologi (Sciences and Engineering)**, Iraq, v. 69, n. 6, p. 11–14, 2014.

JOHNER, J. C. F.; HATAMI, T.; MEIRELES, M. A. A. Developing a supercritical fluid extraction method assisted by cold pressing for extraction of pequi (*Caryocar brasiliense*). **Journal of Supercritical Fluids**, Campinas, v. 137, n. December 2017, p. 34–39, 2018.

JUNG, S. M.; BAE, J. S.; KANG, S. G.; SON, J. S.; JEON, J. H.; LEE, H. J.; JEON, J. Y.; SIDHARTHAN, M.; RYU, S. H.; SHIN, H. W. Acute toxicity of organic antifouling biocides to phytoplankton *Nitzschia pungens* and zooplankton *Artemia* larvae. **Marine Pollution Bulletin**, Asan, v. 124, n. 2, p. 811–818, 2017.

KHAN, T. M. Y.; ATABANI, A. E.; BADRUDDIN, I. A.; BADARUDIN, A.; KHAYOON, M. S.; TRIWAHYONO, S. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 37, p. 840–851, 2014.

KAFUKU, G.; LAM, M. K.; KANSEDO, J.; LEE, K. T.; MBARAWA, M. Croton megalocarpus oil: A feasible non-edible oil source for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Pretoria, v. 101, n. 18, p. 7000–7004, 2010.

KAMALAKAR, K.; RAJAK, A. K.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L.; Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: A potential source for hydraulic oils. **Industrial Crops and Products**, Hyderabad, v. 51, p. 249–257, 2013.

KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, Pretoria, v. 92, n. 6, p. 1244–1248, 2011.

KOK, M. V. Thermal behavior and kinetics of crude oils at low heating rates by differential scanning calorimeter. **Fuel Processing Technology**, Ankara, v. 96, p. 123–127, 2012.

KOUTSAFTIS, A.; AOYAMA, I. Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*. **Science of the Total Environment**, Okayama, v. 387, n. 1–3, p. 166–174, 2007.

KOUTSOUKI, A. A.; TEGOU, E.; KONTAKOS, S.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; MANOS, G. In situ transesterification of *Cynara cardunculus* L. seed oil via direct ultrasonication for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, Ioannina, v. 134, p. 122–129, 2015.

KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. **Fuel**, Kanpur, v. 104, p. 553–560, 1 fev. 2013.

- LAKSHMINARAYANAN, P. A.; AGHAV, Y. V. Ignition delay in a diesel engine. in: *Modelling Diesel Combustion - Mechanical Engineering Series*. Springer Science+Business Media, Hosur, p. 59-78, 2010.
- LEÃO, D. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BASTOS, R.; COIMBRA, M. A. Physicochemical characterization, antioxidant capacity, total phenolic and proanthocyanidin content of flours prepared from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit by-products. **Food Chemistry**, Belo Horizonte, v. 225, p. 146–153, 2017.
- LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils. **Química Nova**, São Carlos, v. 29, n. 5, p. 940-946, 2006.
- LI, H.; NIU, S.; LU, C.; WANG, Y. Comprehensive Investigation of the Thermal Degradation Characteristics of Biodiesel and Its Feedstock Oil through TGA-FTIR. **Energy and Fuels**, Shandong, v. 29, n. 8, p. 5145–5153, 2015.
- LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE, J. B.; SILVA, F. O. N.; CAVALCANTE JR, C. L. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. **Tribology International**, Fortaleza, v. 92, p. 301–306, 2015.
- MACHADO, M. T. C.; MELLO, B. C. B. S.; HUBINGER, M. D. Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, Campinas, v. 117, n. 4, p. 450–457, 2013.
- MADANKAR, C. S.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, Saskatoon, v. 44, p. 139–144, 2013.
- MASUDI, A.; MURAZA, O. Vegetable Oil to Biolubricants: Review on Advanced Porous Catalysts. **Energy and Fuels**, Kuala Lumpur, v. 32, n. 10, p. 10295–10310, 2018.
- MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Nova Scotia, v. 36, p. 1–12, 2016.
- MEYER, B.; FERRIGNI, N.; PUTNAM, J.; JACOBSEN, L.; NICHOLS, D.; MCLAUGHLIN, J. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, West Lafayette, v. 45, n. 05, p. 31-34, 1982.
- MONTEIRO, S. S.; COPETTI, C.; NOGARA, G.; DALLA NORA, F. M.; PRESTES, R. C.; DA ROSA, C. S. Natural antioxidant from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel in the production of sausage. **International Food Research Journal**, Amazonas, v. 21, n. 5, p. 1963–1970, 2014.
- MORENO, L. G.; OLIVEIRA, L. G.; MELO, D. S.; PEREIRA, L. V. C.; COSTA, K. B.; MIRANDA, J. L.; VIEIRA, E. R.; MAGALHES, F. C.; PEIXOTO, M. F. D.; ESTEVES, E. A. *Caryocar brasiliense* fruit intake ameliorates hepatic fat deposition and improves intestinal structure of rats. **Journal of Medicinal Plants Research**, Brazil, v. 10, n. 37, p. 640–648, 2016.

MURCIA, S. R. S.; METILLO, E. B.; UY, M. M. The brine shrimp toxicity of the philippine marine sponges *Axinyssa* sp., *Plocamionida* sp., *Forcepia* sp., *Pachymatisma* sp., and *Placospongia* sp. **International Journal of Biosciences (IJB)**, Iligan, v. 14, n. 03, p. 30–34, 2019.

NAUREEN, R.; TARIQ, M.; YUSOFF, I.; CHOWDHURY, A. J. K.; ASHRAF, M. A. Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzed methanolysis. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Kuala Lumpur, v. 22, n. 3, p. 332–339, 2014.

NOR, N. M.; DERAWI, D.; SALIMON, J. Synthesis of palm oil fatty acid and trimethylolpropane based ester for biolubricant base stocks. **AIP Conference Proceedings**, Selangor, v. 1940, 2018.

NOVINROOZ, A.; SADRAEE, S.; JALILIAN, A. R.; HEYDARIEH, M.; AKHLAGHI, M. Lethality assay of radiopharmaceutical bis-thiosemicarbazones using brine shrimp (*Artemia salina*) test. **Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences**, Tehran, v. 8, n. 3, p. 197–202, 2012.

OH, J.; YANG, S.; KIM, C.; CHOI, I.; KIM, J. H.; LEE, H. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Seoul, v. 455, p. 164–171, 2013.

OPFERMANN, J.; KAISERSBERGER, E. An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis. **Thermochimica Acta**, Selb, v. 203, p. 167–175, 1992.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, Tokyo, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

PADMAJA, K. V.; RAO, B. V. S. K.; REDDY, R. K.; BHASKAR, P. S.; SINGH, A. K.; PRASAD, R. B. N. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. **Industrial Crops and Products**, Hyderabad, v. 35, n. 1, p. 237–240, 2012.

PINTO, M. R. M. R.; PAULA, D. A.; ALVES, A. I.; RODRIGUES, M. Z.; VIEIRA, E. N. R.; FONTES, E. A. F.; RAMOS, A. M. Encapsulation of carotenoid extracts from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) by emulsification (O/W) and foam-mat drying. **Powder Technology**, Viçosa, v. 339, p. 939–946, 2018.

PRUSIŃSKA, M.; KHUDYI, O.; KOLMAN, R.; KHUDA, L.; DUDA, A.; WISZNIEWSKI, G.; MARCHENKO, M.; KUSHNIRYK, O. Impact of a polyunsaturated fatty acid supplement on enriching the nutritional value of brine shrimp nauplii, *Artemia* sp. **Archives of Polish Fisheries**, Olsztyn, v. 26, n. 3, p. 173–184, 2018.

QIAO, S.; SHI, Y.; WANG, X.; LIN, Z.; JIANG, Y. Synthesis of Biolubricant Trimethylolpropane Trioleate and Its Lubricant Base Oil Properties. **Energy and Fuels**, Chongqing, v. 31, n. 7, p. 7185–7190, 2017.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. **Industrial Crops and Products**, Huelva, v. 32, n. 3, p. 607–612, 2010.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; REDDYHOFF, T.; GALLEGOS, C.; SPIKES, H. A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. **Tribology International**, Huelva, v. 69, p. 110–117, 2014.

RAGAVENDRAN, C.; SRINIVASAN, R.; KIM, M.; NATARAJAN, D. *Aspergillus terreus* (Trichocomaceae): A natural, eco-friendly mycoinsecticide for control of malaria, filariasis, dengue vectors and its toxicity assessment against an aquatic model organism *Artemia nauplii*. **Frontiers in Pharmacology**, Salem, v. 9, n. NOV, p. 1–18, 2018.

RAJKUMAR, S. THANGARAJA, J. Effect of biodiesel, biodiesel binary blends, hydrogenated biodiesel and injection parameters on NO_x and soot emissions in a turbo charged diesel engine. **Fuel**, Tamilnadu, v. 240, p. 101-118, 2019.

REKULAPALLY, R.; CHAVALI, L. N. M.; IDRIS, M. M.; SINGH, S. Toxicity of TiO₂, SiO₂, ZnO, CuO, Au and Ag engineered nanoparticles on hatching and early nauplii of *Artemia* sp. **PeerJ**, Telangana, v. 2019, n. 1, 2019.

RODRÍGUEZ-MAGAÑA, M. P.; CORDERO-PÉREZ, P.; RIVAS-MORALES, C.; ORANDAY-CÁRDENAS, M. A.; MORENO-PEÑA, D. P.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, D. G.; LEOS-RIVAS, C. Hypoglycemic activity of *Tilia Americana*, *Borago officinalis*, *Chenopodium nuttalliae*, and *Piper sanctum* on wistar rats. **Journal of Diabetes Research**, Nuevo León, v. 2019, 2019.

RUDTANATIP, T.; BOONSRI, B.; PRAIBOON, J.; WONGPRASERT, K. Bioencapsulation efficacy of sulfated galactans in adult *Artemia salina* for enhancing immunity in shrimp *Litopenaeus vannamei*. **Fish and Shellfish Immunology**, Khon Kaen, v. 94, n. August, p. 90–98, 2019.

SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; SALES, A. V.; DE LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR, C. L. Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts. **Industrial Crops and Products**, Fortaleza, v. 104, n. March, p. 52–61, 2017.

SALIH, N.; SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; YOUSIF, E. Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants. **Arabian Journal of Chemistry**, Selangor, v. 10, p. S2273–S2280, 2017.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. **Arabian Journal of Chemistry**, Selangor, v. 5, n. 2, p. 193–200, 2012.

SANTOS, A. G. D.; ARAUJO, A. S.; CALDEIRA, V. P. S.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel. **Thermochimica Acta**, Natal, v. 506, n. 1–2, p. 57–61, 2010.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, Dehradun, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

- SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Synthesis of bio-lubricant from epoxy canola oil using sulfated Ti-SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Saskatoon, v. 142–143, p. 604–614, 2013.
- SILVA, T. A.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, A. T.; DE OLIVEIRA, M. F.; BATISTA, A. C. F. Methyl and ethyl biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, Ituiutaba, v. 136, p. 10–18, 2014.
- SINGH, Y.; FAROOQ, A.; RAZA, A.; MAHMOOD, M. A.; JAIN, S. Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, Tainan, v. 111, p. 701–713, 2017.
- SRIPADA, P. K.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, Saskatoon, v. 50, p. 95–103, 2013.
- STEPACHEVA, A. A.; SIDOROV, A. I.; MATVEEVA, V. G.; SULMAN, M. G.; SULMAN, E. M. Fatty Acid Deoxygenation in Supercritical Hexane over Catalysts Synthesized Hydrothermally for Biodiesel Production. **Chemical Engineering & Technology**, Tver, n. 00, p. ceat.201800595, 2019.
- SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L. S.; HARITH, M. H. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, Kuala Lumpur, v. 168, p. 997–1016, 2017.
- TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A. Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, Islamabad, v. 92, n. 3, p. 336–341, 2011.
- TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Islamabad, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, 2012.
- TORRES, L. R. O.; SHINAGAWA, F. B.; SANTANA, F. C.; ARAÚJO, E. S.; OROPEZA, M. V. C.; MACEDO, L. F. L.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; LIMA, H. C.; MANCINI-FLHO, J. Physicochemical and antioxidant properties of the pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) almond oil obtained by handmade and cold-pressed processes. **International Food Research Journal**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 1541–1551, 2016.
- TRAESEL, G. K.; MENEGATI S. E. L. T.; DOS SANTOS, A. C.; SOUZA, R. I. C.; BOAS, G. R. V.; JUSTI, P. N.; KASSUYA, C. A. L.; ARGANDONA, E. J. S.; OESTERREICH, S. A. Oral acute and subchronic toxicity studies of the oil extracted from pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) pulp in rats. **Food and Chemical Toxicology**, Dourados, v. 97, p. 224–231, 2016.
- TRAESEL, G. K.; DE LIMA, F. F.; DOS SANTOS, A. C.; SOUZA, R. I. C.; CANTADORI, D. T.; KRETSCHMER, C. R.; NAVARINI, V. J.; OESTERREICH, S. A. Evaluation of

embryotoxic and teratogenic effects of the oil extracted from *Caryocar brasiliense* Cambess pulp in rats. **Food and Chemical Toxicology**, Dourados, v. 110, n. October, p. 74–82, 2017.

TUNTIWIWATTANAPUN, N.; TONGCUMPOU, C.; WIESENBORN, D. Optimization of alcoholic soybean oil extraction as a step towards developing in-situ transesterification for fatty acid isopropyl esters. **Industrial Crops and Products**, Bangkok, v. 94, p. 189–196, 2016.

YI, X.; ZHANG, K.; LIU, R.; GIESY, J. P.; LI, Z.; LI, W.; ZHAN, J.; LIU, L.; GONG, Y. Transcriptomic responses of *Artemia salina* exposed to an environmentally relevant dose of *Alexandrium minutum* cells or Gonyautoxin2/3. **Chemosphere**, Liaoning, v. 238, p. 124661, 2020.

ZAINAL, N. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; GULZAR, M.; MASJUKI, H. H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 82, n. June 2016, p. 80–102, 2018.

ZHANG, W. B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Fujian, v. 16, n. 8, p. 6048–6058, 2012.

ZULKIFLI, N. W. M.; AZMAN, S. S. N.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; YUNUS, R.; GULZAR, M. Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. **Tribology International**, Kuala Lumpur, v. 93, p. 555–562, 2016.

ZULKIFLI, S. Z.; AZIZ F. Z. A.; AJIS, S. Z. M.; ISMAIL A. Nauplii of brine shrimp (*Artemia salina*) as a potential toxicity testing organism for heavy metals contamination. In: **From sources to solution**. Springer, Singapore, Selangor, p. 233-237, 2014.