



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DÉBORA HELLEN ALMEIDA DE BRITO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DO**  
**DIGLICEROL E TRIGLICEROL E AVALIAÇÃO DE SUAS**  
**APLICAÇÕES EM LUBRIFICANTES**

**FORTALEZA**

**2016**

DÉBORA HELLEN ALMEIDA DE BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DO  
DIGLICEROL E TRIGLICEROL E AVALIAÇÃO DE SUAS APLICAÇÕES  
EM LUBRIFICANTES

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

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Nágila Maria  
Pontes Silva Ricardo.

FORTALEZA

2016

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)

---

- B875s Brito, Débora Hellen Almeida de.  
Síntese e caracterização de ésteres a partir do diglicerol e triglicerol e avaliação de suas aplicações em lubrificantes / Débora Hellen Almeida de Brito. – 2016.  
68 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Lubrificantes. 2. Poliglicerol. 3. Viscosidade. 4. Análise termogravimétrica. I. Título.

CDD 540

---

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Débora Hellen Almeida de Brito  
Débora Hellen Almeida de Brito

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 10/05/2016.

EXAMINADORES:

Nágila M. P. S. Ricardo  
Prof.ª. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Pierre Basílio Almeida Fechine  
Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Antônia Fádá Valentim de Amorim  
Prof.ª. Dra. Antônia Fádá Valentim de Amorim  
Universidade Estadual do Ceará – UECE

Francisco Murilo Tavares Luna  
Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna  
Universidade Federal do Ceará – UFC

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado a oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida com sucesso.

Aos meus pais Humberto e Elizoneuda pelo apoio, carinho, cuidado, amor, dedicação e por serem o meu porto seguro.

Ao meu irmão Diego Henrique, por estar sempre ao meu lado e me apoiar.

A minha sobrinha Larissa, que sem dúvidas foi um dos mais grandiosos presentes que a vida pode me oferecer e a quem eu carrego um amor imensurável.

A minha família pela compreensão por muitos momentos de ausência e pelo carinho e amor.

Aos meus amigos que tornaram a vida mais doce e prazerosa, que são apoio nos dias de dificuldade e com quem posso compartilhar minhas alegrias e tristezas.

A Professora Dra. Nágila Ricardo por acreditar e confiar na minha capacidade.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais pela companhia diária.

Aos companheiros Elenir Ribeiro, Igor Marques, Natália Castro, Kamilla Barreto, Lillian Uchôa, Ana Paula Dantas, Davino Machado, Prof. Danilo Queiroz, Solange Quintella, Camila Peixoto, Ana Rosa, Pedro Henrique, Herbert Magalhães, Ricardo Farias e Fernanda Ribeiro que fizeram parte dessa jornada de forma tão intensa.

A UFC, minha segunda casa e meu incomensurável orgulho pelo formidável auxílio no desenvolvimento de pesquisa.

A banca examinadora pelas palavras de contribuição para o melhor desempenho deste trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente participaram desse momento, deixo aqui meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

O aumento da consciência ambiental dá impulso para o desenvolvimento de novos bioprodutos. Ésteres a partir do diglicerol e triglicerol foram sintetizados e suas propriedades lubrificantes foram avaliadas. O diglicerol linear foi regenerado a partir do diisopropilideno do diglicerol obtido da reação da mistura de poliglicerol com acetona. Nas reações de esterificação e de transesterificação foram usados o ácido oléico (AO) e ácido undecilênico (AU) e os ésteres oleato de metila (OM) e oleato de metila epoxidado (OME), respectivamente, com excesso de 100% em relação ao álcool. Os ésteres foram purificados por cromatografia de coluna e suas estruturas confirmadas por RMN-<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e FTIR. As principais propriedades avaliadas foram viscosidade cinemática a 40 e a 100 °C, o índice de viscosidade, a densidade a 40 °C, a estabilidade termo-oxidativa (por TGA) e o ponto de fusão (por DSC). Todos os ésteres apresentaram altos índices de viscosidade (154–198). O éster do diglicerol com o oleato de metila epoxidado (DGOME) apresentou maior viscosidade e estabilidade termo-oxidativa e o éster do diglicerol com o ácido undecilênico (DGAU), a menor viscosidade e estabilidade termo-oxidativa. O DGOM apresentou o menor ponto de fusão (–44 °C) e o DGOME o maior ponto de fusão (+9 °C). Usando uma concentração de 5%, o aumento no índice de viscosidade do óleo parafínico puro (OPP) foi de até 8,2 com o DGOM. Além disso, os ésteres não modificaram, na concentração de 5% v/v, o ponto de fusão do OPP em valores que os tornem desinteressantes.

**Palavras-chave:** Lubrificantes, poliglicerol, viscosidade, análise termogravimétrica.

## ABSTRACT

The increased environmental conscience gives impetus to the development of new bioproducts. Diglycerol and triglycerol esters were synthesized and its lubricating properties were evaluated. Linear diglycerol was regenerated from the diglycerol isopropylidene obtained by reaction mixture alkaline glycerol polymerization with acetone. In the esterification and transesterification reactions were used oleic acid (OA) and undecylenic acid (UA) and the esters methyl oleate (MO) and epoxidized methyl oleate (EMO), respectively, with 100% excess with respect to alcohol. The esters were purified by column chromatography and their structure confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR. The main properties evaluated were kinematic viscosity at 40 and 100 °C, viscosity index, density at 40 °C, thermo-oxidative stability (by TGA) and pour point (by DSC). All esters showed high viscosity index (154-198). The ester of diglycerol with epoxidized methyl oleate (DGEMO) showed higher viscosity and thermo-oxidative stability and the ester of diglycerol with undecylenic acid (DGUA), lower viscosity and thermo-oxidative stability. The DGMO showed the lowest melting point (-44 °C) and DGEMO the highest melting point (+9 °C). Using a 5% concentration, the increase in the pure paraffinic oil (PPO) viscosity index was up to 8.2 with DGOM. Furthermore, the esters have not changed, in the concentration of 5% v/v, the PPO melting point values that make them dull.

**Keywords:** Lubricants, polyglycerol, viscosity, thermogravimetric analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Degradação dos triglicerídeos via reação de eliminação $\beta$ .	9
Figura 2- Estruturas do a) neopentilglicol, b) trimetilolpropano e c) pentaeritritol.	10
Figura 3- Estrutura da composição dos óleos minerais a) naftênico b)parafínico c) aromático.	12
Figura 4- Principais métodos de obtenção de ésteres de poligliceróis.	17
Figura 5- Eterificação do glicerol a poligliceróis.	18
Figura 6- Produtos cíclicos da desidratação de oligômeros do glicerol.	19
Figura 7- Formação da acroleína pela dupla desidratação do glicerol.	19
Figura 8- Condensação do glicerol para diglicerol linear e ramificado.	19
Figura 9- Esquema da reação de eterificação do glicerol catalisada por ácido.	20
Figura 10- Esquema da reação de eterificação do glicerol catalisada por base.	20
Figura 11- Estrutura química do ácido oléico.	21
Figura 12- Estrutura química do ácido 10-undecenóico.	21
Figura 13- Ilustração do sistema reacional da polimerização do glicerol.	24
Figura 14- Ilustração do sistema reacional da esterificação e transesterificação.	26
Figura 15- Síntese dos isopropilidenos derivados do poliglicerol.	31
Figura 16- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do isopropilideno do glicerol.	32
Figura 17- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do isopropilideno do glicerol.	32
Figura 18- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do diisopropilideno do diglicerol.	33
Figura 19- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do diisopropilideno do diglicerol.	33
Figura 20- Esquema reacional da regeneração do diglicerol.	34
Figura 21- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{DMSO-d}_6$ do diglicerol.	34
Figura 22- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{DMSO-d}_6$ do diglicerol.	35
Figura 23- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{DMSO-d}_6$ do triglicerol.	36
Figura 24- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{DMSO-d}_6$ do triglicerol.	36
Figura 25- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do tetraéster DGAU.	37
Figura 26- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do tetraéster DGAU.	38
Figura 27- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGAU.	39
Figura 28- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do DGOM.	40
Figura 29- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do DGOM.	41
Figura 30- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGOM.	42
Figura 31- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do DGOME.	43
Figura 32- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do DGOME.	44
Figura 33- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGOME.	45
Figura 34- Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ do TGOM.	46
Figura 35- Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ do TGOM.	47
Figura 36- Espectro de absorção na região do Infravermelho do TGOM.	48
Figura 37- Curvas de TG e DTG: a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM.	50
Figura 38- Curva TG e $T_{\text{onset}}$ do DGAU.	52
Figura 39- Curvas de DSC do a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM.	55



Figura 40- Curvas de DSC do a) OPP; b) DGAU + OPP; c) DGOM + OPP; d) DGOME + OPP e e) TGOM + OPP. ....	58
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição (%) de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	13
Tabela 2- Propriedades físico-químicas dos ésteres puros. ....	49
Tabela 3- Dados de TG e DTG dos ésteres puros. ....	53
Tabela 4- Ponto de fusão dos ésteres puros. ....	55
Tabela 5- Dados de viscosidade e índice de viscosidade do óleo puro e do óleo com os aditivos na concentração de 0,5% v/v. ....	57
Tabela 6- Dados de viscosidade e índice de viscosidade do óleo puro e do óleo com os aditivos na concentração de 5% v/v. ....	57
Tabela 7- Pontos de fusão do leo Parafínico Puro (OPP) e com os ésteres na concentração de 5% v/v. ....	58

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
2.1. LUBRIFICANTES .....	11
2.1.1. ÓLEO MINERAL .....	11
2.1.2. ÓLEO VEGETAL .....	12
2.1.3. ÓLEO SINTÉTICO .....	13
2.2. ADITIVOS.....	14
2.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES .....	14
2.3.1. VISCOSIDADE E ÍNDICE DE VISCOSIDADE .....	15
2.3.2. PONTO DE FLUIDEZ.....	15
2.3.3. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA.....	15
2.4. BIOLUBRIFICANTE.....	16
2.5. ÉSTERES DO POLIGLICEROL.....	16
2.6. POLIGLICEROL .....	17
2.7. ÁCIDOS GRAXOS .....	20
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
3.1. OBJETIVO GERAL .....	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
4.1. MATERIAIS.....	23
4.2. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL.....	23
4.3. SEPARAÇÃO DO DIGLICEROL (DG) .....	24
4.3.1. PREPARAÇÃO DOS ISOPROPILIDENOS DERIVADOS DO POLIGLICEROL .....	24
4.3.2. FRACIONAMENTO DOS ISOPROPILIDENOS DERIVADOS DO POLIGLICEROL .....	25
4.3.3. REGENERAÇÃO DO DIGLICEROL (DG) .....	25
4.4. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O ÁCIDO UNDECILÊNICO (DGAU).....	25
4.5. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA (DGOM).....	26
4.6. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA EPOXIDADO (DGOME) .....	27
4.7. SÍNTESE DO PENTAÉSTER DO TRIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA (TGOM) .....	27
4.8. CÁLCULO DO ÍNDICE DE HIDROXILAS .....	27
4.9. CARACTERIZAÇÃO .....	28
4.9.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	28
4.10. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ÉSTERES NO ÍNDICE DE VISCOSIDADE E NO PONTO DE FUSÃO DE UM ÓLEO MINERAL .....	29

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
5.1. DIGLICEROL LINEAR (DG) .....	31
5.2. TRIGLICEROL (TG) .....	35
5.3. SÍNTESE DOS ÉSTERES DO POLIGLICEROL .....	37
5.3.1. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....	37
5.3.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	39
5.4. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS .....	48
5.4.1. VISCOSIDADE .....	48
5.4.2. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA.....	49
5.5. PONTO DE FLUIDEZ.....	54
5.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ÉSTERES NO ÍNDICE DE VISCOSIDADE E NO PONTO DE FUSÃO DE UM ÓLEO MINERAL .....	56
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>

## 1. INTRODUÇÃO

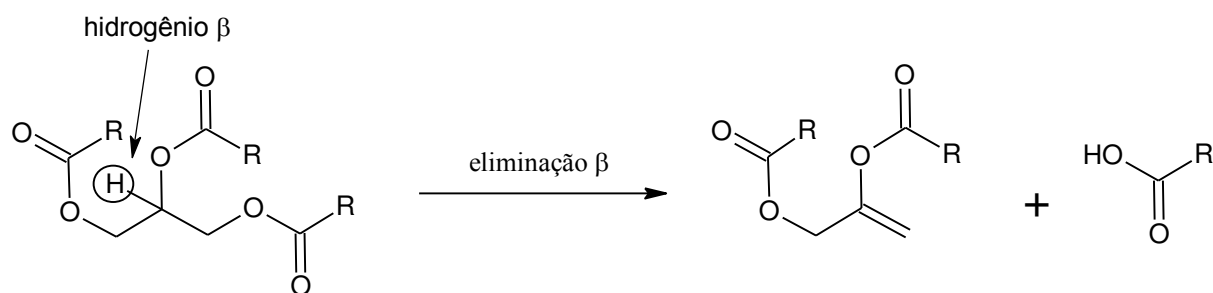
As funções básicas dos lubrificantes são a redução do atrito entre duas superfícies em movimento, a distribuição de calor e a suspensão de contaminantes, melhorando a eficiência e reduzindo o desgaste. Os lubrificantes são formulados através de misturas adequadas de óleo base (entre 70 – 99% do seu volume) e aditivos (entre 1– 30% do seu volume) dependendo da sua aplicação. O óleo base é normalmente óleo mineral, óleo natural, de origem animal ou vegetal, ou óleo sintético. Os aditivos melhoram o desempenho do óleo base como a viscosidade, o índice de viscosidade e o ponto de fluidez e aumentam a resistência à corrosão, à oxidação, ao envelhecimento ou contaminação. Além de importante aplicação em motores de combustão interna, veículos e caixas de engrenagens industriais, compressores, turbinas ou sistemas hidráulicos, há grande número de outras aplicações, que exigem principalmente lubrificantes especificamente adaptados. Projetar um lubrificante para executar determinada função estabelecida em diferentes sistemas, é uma tarefa complexa, envolvendo um cuidadoso equilíbrio de propriedades, tanto do óleo base como do aditivo [Singh, 2002; Salimon; Salih; Yousif, 2010; Salimon; Salih; Yousif, 2012; Rajendiran *et al*, 2016].

Os primeiros óleos lubrificantes conhecidos utilizados pelos seres humanos foram os óleos de origem animal e vegetal. No século XIX, os triglicerídeos naturais foram substituídos por lubrificantes derivados do petróleo, denominados óleos minerais [Silva, 2011]. Em algumas aplicações dos óleos lubrificantes são necessários certos padrões de qualidade (viscosidade, resistência a água, resistência a oxidação e ponto de fluidez), que são cada vez mais rigorosos e nem sempre podem ser atendidos com o uso dos óleos minerais convencionais. Processos alternativos têm sido desenvolvidos para a obtenção de produtos com maior durabilidade e menor impacto ambiental [Silva, 2012].

Os óleos vegetais são formados, predominantemente, de misturas de ésteres de ácidos graxos derivados do glicerol e oferecem vantagens em relação aos óleos minerais: são mais baratos, são obtidos de fontes renováveis, são facilmente degradados no ambiente e apresentam melhores propriedades lubrificantes como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fulgor, que os tornam vantajosos quando há possível risco de acidente [Salimon; Salih; Yousif, 2010; Silva *et al*, 2015].

No entanto, os óleos vegetais puros apresentam algumas desvantagens, como limitações na estabilidade termo-oxidativa e estabilidades hidrolíticas e, em alguns casos, existe séria limitação de fluidez a baixas temperaturas [Salimon; Salih; Yousif, 2012]. A estabilidade termo-oxidativa é devido à facilidade com que o glicerol, um componente da molécula do triglicerídeo, tem de ser degradado a altas temperaturas. Este último depende fortemente da presença de um átomo de hidrogênio na posição  $\beta$  em relação aos grupos éster do triglicerídeo, cuja tendência para a reação de eliminação  $\beta$  (Figura 1) conduz a fragmentação parcial da molécula e formação de compostos insaturados [Zaccheria *et al*, 2016; Gryglewicz; Piechocki; Gryglewicz, 2003; Padmaja *et al*, 2012].

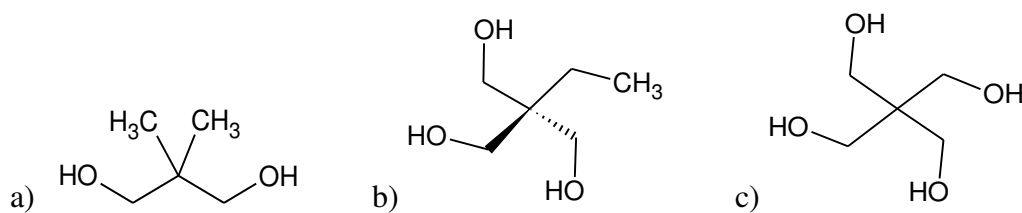
Figura 1- Degradação dos triglicerídeos via reação de eliminação  $\beta$ .



Fonte: Própria.

Estes últimos, por sua vez, estão sendo gradualmente substituídos por óleos sintéticos (obtidos através de reações químicas) devido aos padrões de qualidade cada vez mais rigorosos e aos requisitos mais restritos, impostos por legislações ambientais [Bondioli, 2005]. Alguns trabalhos sintetizaram ésteres substituindo o glicerol por um álcool polihidroxilado com ausência do hidrogênio  $\beta$ , como o neopentilglicol (Figura 2a), trimetilolpropano (Figura 2b) e o pentaeritritol (Figura 2c) [Padmaja *et al*, 2012; Hamid *et al*, 2016; Cavalcante *et al*, 2014]. Embora tais álcoois também se decomponham a altas temperaturas, a sua decomposição térmica tem um caráter radical e prossegue lentamente [Gryglewicz; Piechocki; Gryglewicz, 2003].

Figura 2- Estruturas do a) neopentilglicol, b) trimetilolpropano e c) pentaeritritol.



Fonte: Própria.

Os ésteres de poliglicerol são surfactantes não-iônicos que são usados como emulsificantes em alimentos e produtos de cuidados pessoais [Curschellas *et al*, 2013]. Patentes e artigos descrevem os métodos gerais de produção, bem como algumas das suas propriedades e aplicações [Lemke, 2003; Kondo *et al*, 2007; Flider, 1994].

Nos últimos anos, as crescentes preocupações e regulamentações sobre a poluição e saúde ambiental aumentaram o interesse em utilizar produtos biodegradáveis, não tóxicos e de fontes renováveis.

Com relação aos lubrificantes, a substituição por lubrificantes biodegradáveis é relacionada à grande proporção de fluidos hidráulicos que acabam no meio ambiente devido a aplicações de perdas totais, derrame, evaporação e acidentes, contaminando assim, a água, o solo e o ar [Nagendramma; Kaul, 2012; Zaccheria *et al*, 2016].

O aumento da consciência ambiental dá impulso para os novos desenvolvimentos tecnológicos. Ésteres sintéticos ou derivados de óleos vegetais têm sido utilizados como óleo base de lubrificantes ou aditivos que melhoram as características de óleos base e estão a expandir as suas aplicações devido às suas propriedades e desempenho superiores em relação aos óleos minerais.

Visando agregar valor ao glicerol, esse trabalho propõe a síntese de ésteres do diglicerol e triglicerol através de reações de esterificação ou transesterificação e avaliar suas propriedades para aplicações em lubrificantes.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. LUBRIFICANTES**

#### **2.1.1. ÓLEO MINERAL**

Os óleos minerais podem ser classificados, de acordo com sua origem, em naftênicos, parafínicos e aromáticos.

Os óleos naftênicos são constituídos de hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica (Figura 3a) e apresentam baixo ponto de fluidez, sendo aplicados quando se necessita produzir lubrificantes para baixas temperaturas. A desvantagem dos óleos naftênicos é devido a baixa estabilidade oxidativa e índice de viscosidade [Alves, 2015; Silva, 2012].

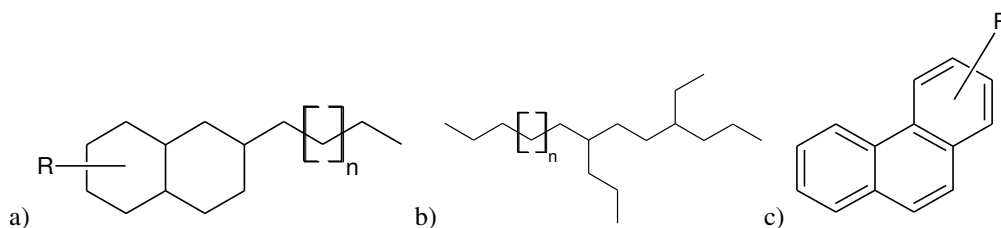
Os óleos parafínicos são os materiais mais utilizados na produção de lubrificantes, sendo constituídos de hidrocarbonetos saturados de cadeia alifática, linear ou ramificada (Figura 3b), com boa resistência, não podendo ser modificados facilmente por influências químicas. Óleos parafínicos apresentam boa estabilidade oxidativa, elevado ponto de fulgor, alto índice de viscosidade. A desvantagem é que possuem elevado ponto de fluidez, dessa maneira, em temperaturas baixas os óleos parafínicos tendem a sedimentar-se formando ceras. Isso pode ser remediado usando aditivos depressores desta propriedade. [Alves, 2015; Silva, 2012].

A associação de óleos parafínicos e naftênicos geram os óleos compostos que apresentam propriedades mais interessantes do que quando empregados isoladamente.

Os aromáticos (Figura 3c) não são adequados para a utilização em óleos lubrificantes e são extraídas no processo de refino para modificar as características do óleo como aditivo, sendo possível, por exemplo, melhorar a resistência à oxidação do lubrificante, aumentar o índice de viscosidade e torná-lo mais claro [Alves, 2015; Silva, 2012].



Figura 3- Estrutura da composição dos óleos minerais a) naftênico b) parafínico c) aromático.



Fonte: Própria

Outra classificação dos óleos minerais é pelo tipo de processo de obtenção. O mais tradicional é a extração por solventes, que é o processo convencional, no qual compostos indesejáveis como os poliaromáticos e os compostos contendo heteroátomos, como o nitrogênio e o enxofre, são removidos, aumentando-se o índice de viscosidade e melhorando-se a estabilidade dos produtos. Este processo também inclui etapas de desparafinação, utilizada para enquadrar o ponto de fluidez, e de hidrotratamento para o enquadramento final do produto nas especificações. Existe também o processo não convencional que inclui etapas mais severas de hidrocraqueamento, onde as moléculas são craqueadas, saturadas e isomerizadas, obtendo-se produtos de elevada estabilidade e índice de viscosidade [Silva, 2012].

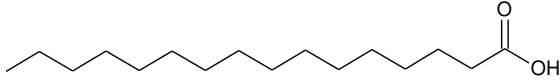
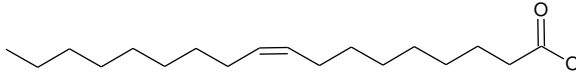
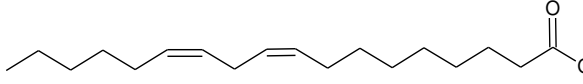
### 2.1.2. ÓLEO VEGETAL

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos e apresentam lubricidade superior, como boas propriedades anticorrosivas, índices de viscosidade elevados e baixa evaporação. Além disso, são obtidos de fontes renováveis, biodegradáveis e ambientalmente seguros.

Os óleos vegetais possuem naturalmente uma elevada atração por superfícies metálicas e isso é devido à polaridade inerente às moléculas de éster, o que contribui para um melhor desempenho de proteção contra desgaste e para uma maior solubilidade nos aditivos presentes [Lazaro, 2009].

A diferença entre os óleos vegetais é a composição de ácidos graxos dos triglicerídeos. Esses ácidos graxos possuem diferentes comprimentos e números de ligações duplas nas cadeias. A Tabela 1 mostra a quantidade de cada um dos cinco ácidos graxos mais comuns encontrados em alguns óleos. As duplas ligações presentes nas cadeias influenciam principalmente nas propriedades de estabilidade termo-oxidativa e no ponto de fluidez do óleo ou seus derivados.

Tabela 1- Composição (%) de ácidos graxos de alguns óleos vegetais [Scherr e Ribeiro, 2009].

Ácido Graxo	Óleo de canola	Óleo de soja	Óleo de algodão	Óleo de mamona
 Ácido palmítico	5,0 ± 0,3	14,1 ± 0,4	6,5 ± 0,4	13,5 ± 0,5
 Ácido oléico	62,2 ± 3,9	23,4 ± 1,7	28,0 ± 2,0	35,3 ± 1,0
 Ácido linoléico	21,4 ± 3,1	53,3 ± 1,1	61,5 ± 1,9	47,6 ± 1,3

A baixa estabilidade termo-oxidativa e seu desempenho ineficiente em baixas temperaturas são desvantagens dos óleos vegetais na indústria dos lubrificantes, contudo pode ser melhorada com a utilização de aditivos ou através de modificações dos óleos.

Existem duas possibilidades distintas para o melhoramento de óleos vegetais para sua aplicação como óleos base em lubrificantes. Os óleos podem ser geneticamente modificados produzindo óleos que possuem um alto teor de ácido oléico que são mais estáveis termicamente do que óleos com ácidos graxos poli-insaturados e por isso são componentes altamente desejáveis nos óleos vegetais. Ou os óleos podem ser quimicamente modificados com a finalidade de melhorar propriedades como estabilidade oxidativa e fluidez a baixas temperaturas [Alves, 2015].

### 2.1.3. ÓLEO SINTÉTICO

Os óleos sintéticos são obtidos através de reações químicas, havendo maior controle em sua produção, permitindo produzir vários tipos de produtos distintos com propriedades adequadas às funções lubrificantes. Estes óleos apresentam excelentes propriedades físico-químicas, mas de custo mais elevado se comparado com os óleos minerais.

Dentre os óleos sintéticos mais utilizados estão as polialfaolefinas, que são polímeros hidrogenados de uma alfaolefina geralmente constituídos de seis a dez átomos de carbono e cadeia linear. Existem vários métodos para a polimerização de

alfaolefinas, os mais importantes envolvendo catálise de Ziegler, processos radicalares e de Friedel-Crafts. Produtos a base de poliolefinas são fluidos de alto desempenho e qualidade muito superior aos óleos de origem mineral. Apresentam altos índices de viscosidade e estabilidade oxidativa, baixa volatilidade e toxicidade e uma boa estabilidade hidrolítica [Brown, 2003].

Outros óleos sintéticos de maior importância são os ésteres orgânicos. Estes ésteres orgânicos são derivados de álcoois e ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtidos através de reações de esterificação ou transesterificação e apresentam propriedades que os tornam uma alternativa para aplicação em lubrificantes. A maioria dos ésteres de cadeia longa apresenta elevada solubilidade em aditivos o que possibilita a formulação do produto final. Os lubrificantes a base ésteres de cadeia longa apresentam boa estabilidade termo-oxidativa, elevados índices de acidez, e propriedade detergente, sendo lubrificantes biologicamente degradáveis.

## **2.2.ADITIVOS**

Os aditivos são compostos químicos usados para melhorar as propriedades lubrificantes dos óleos base, o que torna os lubrificantes mais específicos dependendo da sua aplicação. Os aditivos para óleos lubrificantes foram utilizados pela primeira vez na década de 1920, e seu uso, desde então, aumentou amplamente. Hoje, praticamente todos os tipos de lubrificantes contêm pelo menos um aditivo, e alguns contêm vários tipos de diferentes aditivos. A quantidade de aditivo utilizada varia entre 1 – 30%.

Os aditivos podem ser classificados dependendo de sua contribuição no lubrificante. Eles podem ser considerados antioxidantes, anticorrosivos, antiespumantes, aumentadores do índice de viscosidade, detergentes, dispersantes e de extrema pressão.

## **2.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES**

A qualidade do lubrificante depende de várias propriedades físico-químicas, como viscosidade, estabilidade termo-oxidativa ponto de fluidez, entre outros. Esses parâmetros específicos podem ser atingidos buscando composições de óleo base e aditivos ou mesmo o óleo base puro, dependendo da aplicação.

### **2.3.1. VISCOSIDADE E ÍNDICE DE VISCOSIDADE**

O comportamento viscométrico dos fluidos é caracterizado por viscosidade, índice de viscosidade (IV), fluidez em baixas temperaturas e compressibilidade. A viscosidade dos óleos lubrificantes é a propriedade mais importante desses fluidos, pois está relacionada diretamente à formação da película que irá proteger as superfícies metálicas dos diversos ataques. Em essência, a viscosidade de um fluido é a sua resistência ao escoamento, a qual é função da força necessária para haver deslizamento entre suas camadas internas de moléculas. O IV é um número adimensional arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos (descritos no método ASTM D2270) que levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C [Silva, 2012].

### **2.3.2. PONTO DE FLUIDEZ**

O ensaio para determinar o ponto de fluidez foi por muito tempo o único utilizado para avaliar o comportamento dos óleos lubrificantes quando submetidos a baixas temperaturas. Após aquecimento, a amostra é resfriada a uma velocidade especificada e observada em intervalos de 3 °C para avaliar as características do escoamento. A menor temperatura na qual se observa movimento no óleo é reportada como o ponto de fluidez. Quanto mais baixo, melhor o desempenho do óleo base em temperaturas baixas. Outro método alternativo que se aproxima do ponto de fluidez é o ponto de fusão por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [Silva, 2012].

### **2.3.3. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA**

Os lubrificantes apresentam uma tendência a sofrer oxidação em temperaturas elevadas, o que afeta o seu desempenho. Vários métodos são disponíveis para determinar a estabilidade termo-oxidativa dos lubrificantes como bomba rotatória e o método Rancimat. Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem com rapidez,

dados sobre a estabilidade do óleo, perante o seu comportamento térmico. Encontram-se na literatura estudos sobre estabilidade termo-oxidativa por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) [FARIA *et al*, 2002]. A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medição de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica [Silva, 2012].

## **2.4. BIOLUBRIFICANTE**

O termo "biolubrificante" foi recentemente usado para descrever óleos lubrificantes que não prejudicam o meio-ambiente. A "Total Company", uma empresa internacional de lubrificantes, citou que o termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são facilmente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e os ambientes aquáticos. Um biolubrificante pode ser à base de óleo vegetal (por exemplo, óleo de canola), ou derivado de ésteres sintéticos fabricados a partir de óleos renováveis ou de produtos à base de óleo mineral [Total, 2014].

A Agência de Fontes Renováveis na Alemanha também reconhece essa falta de definição ou norma legal. Porém em outubro de 2011, a DIN SPEC 51523 publicou os requisitos mínimos para biolubrificantes. O grupo de trabalho "TC 19 / WG33Biolubricants" da Comissão de Normalização Européia (CEN) compilou esses requisitos mínimos, sob a forma de um Relatório Técnico. De acordo com essa recomendação, um lubrificante deve ser considerado biolubrificante somente quando todos os três seguintes critérios:

- 1) deve ter em sua composição pelo menos 25% de materiais renováveis;
- 2) deve ser rapidamente biodegradável de acordo com a OCDE 301;
- 3) deve ser ecologicamente não prejudicial, que pode ser demonstrado por um teste e acordo com as orientações da OECD201 / 202/203 [FNR, 2015].

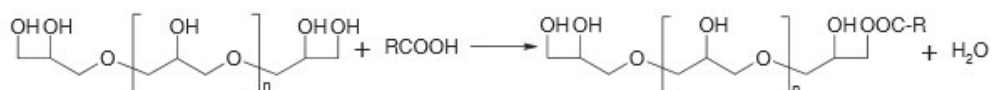
## **2.5. ÉSTERES DO POLIGLICEROL**

Ésteres de poliglicerol podem ser preparados por reação de esterificação com ácidos graxos ou transesterificação com ésteres. Essas reações podem ocorrer em qualquer um ou em todos os grupos hidroxila na cadeia do poliglicerol. O número de

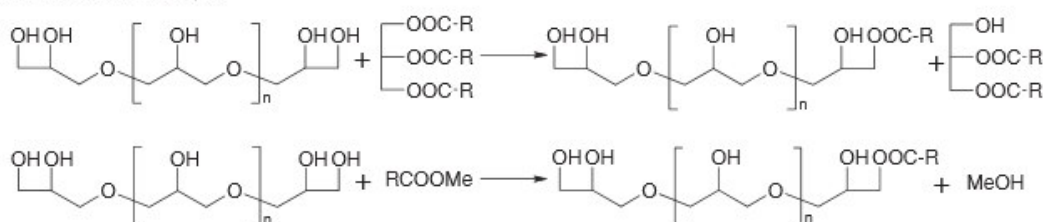
grupos hidroxilas que são esterificados pode variar dependendo das condições de reação e da proporção dos reagentes utilizados em relação ao poliglicerol. Os principais métodos de obtenção de ésteres de poligliceróis são apresentados na Figura 4.

Figura 4- Principais métodos de obtenção de ésteres de poligliceróis.

#### Esterificação



#### Transesterificação



Fonte: Márques-Alvarez *et al*, 2004.

O uso de éster do diglicerol tem aumentado rapidamente, eles estão presentes em misturas de ésteres de poliglicerol são usados como surfactantes, como agentes espumantes e como agentes de coalescência [Boussambe; Valentim; Mouloungui, 2015]. Devido à natureza destes produtos, pesquisas continuam a desenvolver tecnologias que incorporam ésteres de poliglicerol em uma quantidade maior de aplicações. Com seu carácter anfifílico e elevada estabilidade térmica, alguns ésteres de poliglicerol, com um grau elevado de esterificação pode apresentar propriedades lubrificantes.

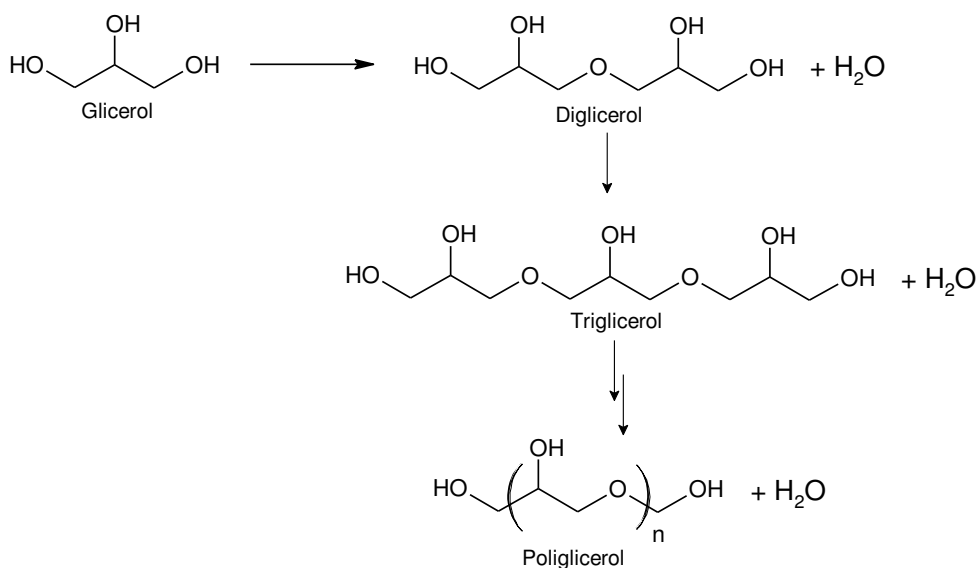
## 2.6. POLIGLICEROL

O glicerol (Figura 5) é predominantemente produzido a partir do processo de transesterificação durante a produção de biodiesel e dos processos de saponificação e hidrólise de ácidos graxos [Anitha *et al*, 2016]. Geralmente, a cada três mol de ésteres metílicos produzidos, 1 mol de glicerol é sintetizado, o que é cerca de 10% em peso do produto total. O superávit de glicerol diminui seu preço e exerce um grande impacto no mercado do glicerol refinado. Por esta razão, o desenvolvimento de formas inovadoras para revalorizar o glicerol e transformar a produtos químicos de alto valor é de

consideravelmente interessante [Quispe *et al.*, 2013]. Aproximadamente 200 milhões de litros por ano foram estimados para ser produzido apenas no Brasil até 2013. Os principais processos geralmente empregados para converter o glicerol em diferentes produtos têm sido pirólise, fermentação, desidratação, oxidação, e a condensação/eterificação [Meideiros *et al.*, 2009; Anitha; Kamarudin; Kofli, 2016].

Poligliceróis são éteres de oligômeros do glicerol obtidos a partir da condensação entre duas ou mais moléculas de glicerol como mostrado na Figura 5.

Figura 5- Eterificação do glicerol a poligliceróis.

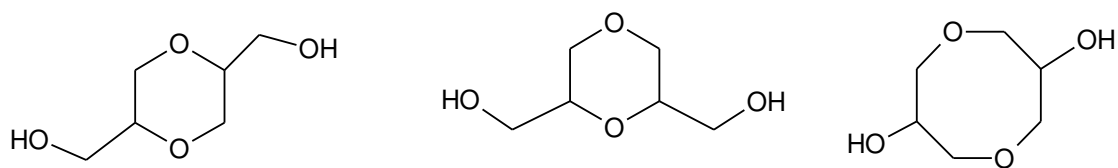


Fonte: Própria

Dependendo do grau de polimerização, o número de hidroxila muda e consequentemente altera a polaridade dos oligômeros. Quanto mais polar for o oligômero, maior sua solubilidade em solventes polares como a água. A viscosidade aumenta com o grau mais elevado de oligomerização, muitas vezes acompanhada de mudanças de cor, de incolor (glicerol) para amarelo escuro, devido a possíveis reações de desidratação [Martin; Richter, 2010].

Meideiros *et al.* (2009) observou que esses oligômeros podem sofrer desidratações para formar uma mistura de produtos, contendo principalmente compostos cíclicos (Figura 6), assim como alcenos e derivados carbonílicos (aldeídos e cetonas).

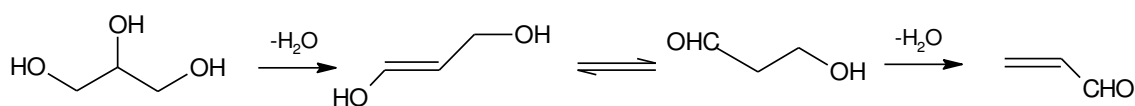
Figura 6- Produtos cíclicos da desidratação de oligômeros do glicerol.



Fonte: Própria.

Um exemplo é a acroleína [Clacens; Pouilloux; Barrault, 2002] (Figura 7) que é uma importante matéria prima na produção de polímeros usados em produtos de higiene, tais como fraldas, detergentes e tintas de parede [Carriço *et al*, 2016], mas é um composto altamente tóxico envolvido nos danos de células e tecidos em diversas doenças [Nakamura *et al*, 2016].

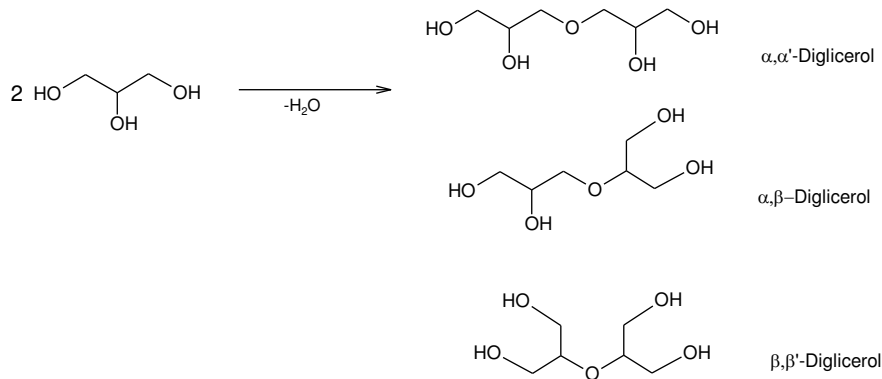
Figura 7- Formação da acroleína pela dupla desidratação do glicerol.



Fonte: Própria.

A condensação de duas moléculas de glicerol pode ocorrer entre hidroxilas primárias ou secundárias para se obter os isômeros do diglicerol linear ( $\alpha,\alpha'$ -diglicerol) e ramificado ( $\alpha,\beta$ -diglicerol;  $\beta,\beta'$ -diglicerol) [Rupert *et al*, 2008], como apresentado na Figura 8.

Figura 8- Condensação do glicerol para diglicerol linear e ramificado.

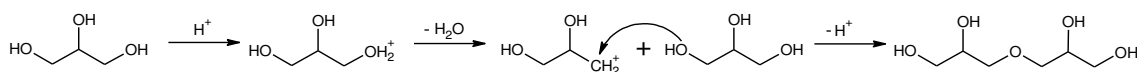


Fonte: Própria.



A esterificação do glicerol pode ser catalisada por ácido ou base. Na presença de um catalisador ácido, o grupo hidroxila do glicerol é protonado, tornando-o um bom grupo de saída. O ataque nucleofílico de um grupo hidroxila de outra molécula de glicerol libera uma molécula de água e o éter formado é desprotonado, obtendo-se o respectivo di- ou poliglicerol (Figura 9).

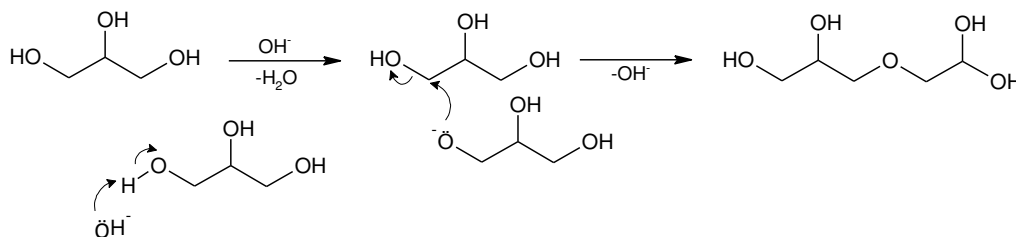
Figura 9- Esquema da reação de esterificação do glicerol catalisada por ácido.



Fonte: Própria.

Em condições básicas, o mecanismo envolve a desprotonação de um grupo hidroxila e o ataque do alcóxido formado no átomo de carbono de outra molécula de glicerol. O NaOH, por exemplo, pode catalisar a reação primeiramente pela desprotonação do álcool para formar um alcóxido. Neste caso, o álcool foi transformado em um melhor nucleófilo. Em seguida, o alcóxido pode atacar uma segunda molécula de glicerol, o eletrófilo (Figura 10). Nesta reação o glicerol é um eletrófilo muito mais fraco do que na via catalisada por ácido. O nucleófilo compensa este fator, mas a velocidade da reação ainda é lenta [Rupert *et al*, 2008]. Portanto, a fim de atingir taxas mais elevadas de reação, a polimerização deve ser realizada em temperatura elevada (230 °C) [Lemke, 2003].

Figura 10- Esquema da reação de esterificação do glicerol catalisada por base.



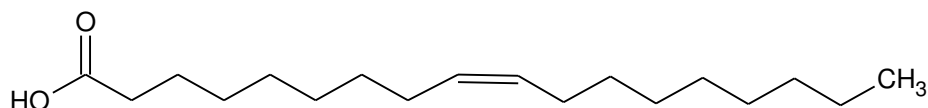
Fonte: Própria

## 2.7. ÁCIDOS GRAXOS

Entre os ácidos graxos de cadeia longa com frequência utilizados em ésteres sintéticos, está o ácido oléico (Figura 11), um ácido monoinsaturado mais abundante dos tecidos vegetais e animais [Christie, 2014] e o componente mais abundante de óleos

vegetais como o azeite (cerca de 80%) e óleo de canola (60-80%), e gorduras como gordura de frango e banha de porco [Bhatti *et al*, 2008; Gryglewicz *et al*, 2003; Neff *et al*, 1994].

Figura 11- Estrutura química do ácido oléico.

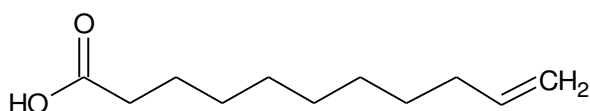


Fonte: Própria.

O oleato de metila usado nas reações de transesterificação pode ser obtido a partir do ácido oleico através de uma esterificação de Fischer [Lucena; Silva; Fernandes, 2008].

O ácido 10-undecenóico (Figura 12) na síntese de ésteres de poliol como potenciais biolubrificantes já foi relatado [Padmaja *et al.*, 2012]. Ácido undecilênico é um ácido graxo derivado da pirólise de ácido ricinoleico [Guobin *et al.*, 1996]. O ácido ricinoleico é o principal ácido graxo de óleo de rícino, que é um óleo não comestível, tornando-se interessante para aplicação na indústria de lubrificantes [Mutlu e Meier, 2010].

Figura 12- Estrutura química do ácido 10-undecenóico.



Fonte: Própria.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Sintetizar e caracterizar ésteres de cadeia longa com diglicerol e triglicerol e avaliar suas propriedades físico-químicas para aplicações em lubrificantes.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Sintetizar o oleato de metila a partir do ácido oléico;

Sintetizar o oleato de metila epoxidado a partir do oleato de metila;

Obter o diglicerol a partir do poliglicerol preparado por eterificação do glicerol via catálise básica;

Sintetizar tetraésteres do diglicerol com o ácido undecilênico, oleato de metila e oleato de metila epoxidado;

Sintetizar pentaéster do triglicerol com o oleato de metila;

Calcular o índice de hidroxilas do diglicerol obtido e do triglicerol usado nas reações;

Caracterizar os produtos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR);

Avaliar as propriedades físico-químicas (viscosidade cinemática, índice de viscosidade, densidade, ponto de fusão (por DSC) e estabilidade termo-oxidativa (por TG)) dos ésteres sintetizados;

Testar os ésteres sintetizados como aditivos que melhoram o índice de viscosidade de um lubrificante de óleo base mineral e avaliar a influência desses aditivos no ponto de fusão do mesmo lubrificante.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

O glicerol (98%) foi fornecido pela Carl Roth, o triglicerol (80%) e o ácido oléico (AO, 90%) foram obtidos da Sigma-Aldrich e o ácido undecilênico (AU, 99%) foi fornecido pela Across.

O oleato de metila (OM) foi obtido pela esterificação de Fischer do ácido oléico com metanol via catálise ácida (razão molar do ácido oléico/metanol 1:10) usando ácido sulfúrico como catalisador por 3 h a 165 °C [Lucena *et al*, 2008]. O produto foi purificado por destilação a vácuo (p.e. 115 °C e 0,08 mbar) e obteve-se um líquido incolor (88%).

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 5,29-5,41 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3,66 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 2,3 (2H, t,  $\text{O}=\text{CCH}_2-$ ), 1,93-2,08 (4H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 1,55-1,67 (2H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,19-1,40 (20H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (3H, t,  $-\text{CH}_3$ ).

RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)  $\delta$  ppm: 14,29 (1C,  $-\text{CH}_3$ ), 22,88-34,28 (14C,  $-\text{CH}_2-$ ), 51,58 (1C,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 129,92 (1C,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 130,16 (1C,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 174,45 (1C,  $-\text{C}=\text{O}$ ).

O oleato de metila epoxidado (OME) foi preparado a partir do oleato de metila, obtido anteriormente, com ácido fórmico e tolueno. Peróxido de hidrogênio foi então adicionado gota a gota. A reação durou 16 h à temperatura ambiente [Bunker; Wool, 2002]. A purificação do produto foi realizada por cromatografia em coluna flash usando éter de petróleo/acetato de etila (95:5) como eluente (83%).

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 3,65 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 2,84-2,92 (2H, m,  $-\text{CH}-\text{O}$ ), 2,29 (2H, t,  $\text{O}=\text{CCH}_2-$ ), 1,18-1,67 (26H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (3H, t,  $-\text{CH}_3$ ).

RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz)  $\delta$  ppm: 14,27 (1C,  $-\text{CH}_3$ ), 22,84-34,23 (14C,  $-\text{CH}_2-$ ), 51,60 (1C,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 57,39 (2C,  $-\text{CH}-\text{O}$ ), 174,41 (1C,  $-\text{C}=\text{O}$ ).

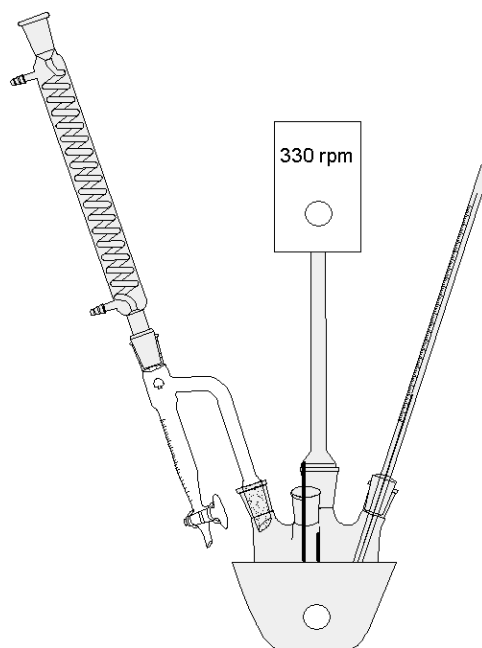
Todos os outros materiais foram utilizados sem purificação adicional.

### 4.2. POLIMERIZAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol (500 g, 5,43 mol) foi aquecido por 30 minutos a 120 °C para garantir a ausência de água. A polimerização foi realizada num reator de cinco bocas, usando um sistema de refluxo por condensação, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), controle de temperatura (230 °C) e agitação mecânica (330 rpm) por 6 h (Figura 13). Como

catalisador básico, utilizou-se hidróxido de sódio (2% m/m). A água formada durante a reação foi continuamente recolhida usando um Dean Stark conectado ao condensador [Garti; Aserin; Zaidman, 1981]. A mistura de poliglicerol foi tratada com uma solução de ácido clorídrico 5% até pH 6 e o glicerol não reagido (300 g) foi destilado a 115 °C e 0.5 mbar.

Figura 13- Ilustração do sistema reacional da polimerização do glicerol.



Fonte: Própria.

### **4.3. SEPARAÇÃO DO DIGLICEROL (DG)**

#### **4.3.1. PREPARAÇÃO DOS ISOPROPILIDENOS DERIVADOS DO POLIGLICEROL**

O poliglicerol (200 g) foi agitado vigorosamente à temperatura ambiente com uma mistura de acetona (1,5 L) e ácido sulfúrico concentrado (8 mL) num balão de fundo redondo de duas bocas com um tubo de proteção contendo cloreto de cálcio. O sistema foi resfriado no início com um banho de água e gelo para controlar o aumento da temperatura. Sulfato de magnésio anidro (300 g) foi adicionado após 1 h de reação. Após 24 h, a mistura reacional foi filtrada e adicionou-se solução metanólica de hidróxido de sódio 0,1 M até pH 7. O sulfato de sódio precipitado foi removido por

filtração e a acetona foi removida por destilação [Kumar; Sastry; Lakshminarayana, 1989].

#### **4.3.2. FRACIONAMENTO DOS ISOPROPILIDENOS DERIVADOS DO POLIGLICEROL**

Os isopropilidenos derivados do poliglicerol foram separados por destilação fracionada utilizando uma coluna de Vigreux (15 cm), sob pressão reduzida. O isopropilideno do glicerol (50 g) foi recolhido a 60 °C e 0,5 mbar. A segunda fração (35 g) recolhida a 88 °C e 0,5 mbar foi uma mistura de glicerol e diisopropilideno do diglicerol. Para caracterizar o diisopropilideno do diglicerol (28 g), a segunda fração foi dissolvida em éter dietílico e a fase orgânica foi lavada com água para remover o glicerol, seca com sulfato de magnésio anidro e concentrada sob pressão reduzida. O resíduo da destilação foi novamente submetido à preparação dos isopropilidenos derivados do poliglicerol descrito anteriormente [Kumar; Sastry; Lakshminarayana, 1989].

#### **4.3.3. REGENERAÇÃO DO DIGLICEROL (DG)**

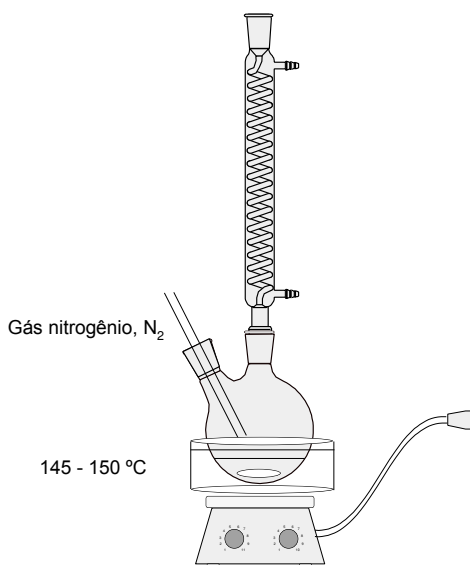
O diglicerol foi regenerado por refluxo do diisopropilideno do diglicerol (28 g) usando uma resina de troca iônica Amberlyst 15 úmida (10% da massa do diisopropilideno do diglicerol) em etanol 95% durante 24 h. Essa resina apresenta característica fortemente ácida devido à presença de grupos sulfônicos ( $R-SO_3H$ ). O diglicerol obtido (28 g, 6,2%) foi purificado por cromatografia em coluna Flash usando como eluente a mistura diclorometano/metanol (8:2) como eluente.

#### **4.4. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O ÁCIDO UNDECILÊNICO (DGAU)**

Diglicerol (1 g, 6,02 mmol, 1eq.) e o ácido undecilênico (8,87 g, 48 mmol, 8eq.) foram agitados na faixa de 145-150 °C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto de estanho (0,1% da massa total de reagente) como catalisador (Figura 14) [Padmaja *et al*, 2012]. A reação foi acompanhada por Cromatografia de Camada Delgada (CCD). Após 16 h de reação, adicionou-se 20 mL de hexano à mistura reacional e lavou-se com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20mL). O produto foi

seco com sulfato de magnésio anidro, filtrado e concentrado sob pressão reduzida. O produto final foi tratado numa colunade alumina básica, usando hexano/acetato de etila (9:1) como eluente. O tetraéster obtido foi um óleo incolor e límpido e sua estrutura foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) e FTIR. (53%) ( $\text{C}_{50}\text{H}_{86}\text{O}_9$ , PM =  $830 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Figura 14- Ilustração do sistema reacional da esterificação e transesterificação.



Fonte: Própria.

#### 4.5. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA (DGOM)

A transesterificação do oleato de metila com o diglicerol foi realizada usando uma adaptação do procedimento do Yunus *et al.* (2005). O diglicerol (1,0 g, 6,02 mmol, 1,0 eq.) e o oleato de metila (14,3 g, 48,0 mmol, 8,0 eq.) foram agitados e aquecidos a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10-15 minutos em um balão de fundo redondo de uma boca seguido pela adição do catalisador metóxido de sódio (2,0% da massa do álcool). A reação permaneceu sob refluxo e um vácuo de 0,3 mbar por mais 6 h a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ao atingir a temperatura ambiente, adicionou-se éter dietílico (10 mL) à mistura reacional e lavou-se com solução de cloreto de sódio saturada até completa neutralização. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrado e concentrado a vácuo. O excesso de oleato de metila foi removido por destilação a vácuo de 0,08 mbar e  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o produto foi purificado por cromatografia em coluna Flash usando éter de petróleo/ acetato de

etila (8:2) como eluente. O tetraéster obtido foi um óleo incolor e límpido e sua estrutura foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) e FTIR. (21%) ( $\text{C}_{78}\text{H}_{142}\text{O}_9$ ,  $\text{PM} = 1.222,922 \text{ g mol}^{-1}$ ).

#### **4.6. SÍNTESE DO TETRAÉSTER DO DIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA EPOXIDADO (DGOME)**

Seguindo o mesmo procedimento da seção 4.5, o diglicerol (1,0 g, 6,02 mmol, 1,0 eq.) reagiu com o oleato de metila epoxidado (15 g, 48 mmol, 8,0 eq.). O produto foi purificado por cromatografia em coluna Flash usando éter de petróleo/acetato de etila (8:2) como eluente. O tetraéster obtido foi um óleo incolor e sua estrutura foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) e FTIR. (33%) ( $\text{C}_{78}\text{H}_{142}\text{O}_{13}$ ,  $\text{PM}=1.287,92 \text{ g mol}^{-1}$ ).

#### **4.7. SÍNTESE DO PENTAÉSTER DO TRIGLICEROL COM O OLEATO DE METILA (TGOM)**

Seguindo o mesmo procedimento da seção 4.5 e 4.6, o triglicerol (2,0 g, 8,03 mmol, 1,0 eq.) reagiu com o oleato de metila (12,35 g, 41,72 mmol, 8,0 eq.). O produto foi purificado por cromatografia em coluna Flash usando éter de petróleo/acetato de etila (8:2) como eluente. O pentaéster obtido apresentou-se como um óleo incolor e sua estrutura foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) e FTIR. (27%) ( $\text{C}_{99}\text{H}_{180}\text{O}_{12}$ ,  $\text{PM} = 1.545 \text{ g mol}^{-1}$ ).

#### **4.8. CÁLCULO DO ÍNDICE DE HIDROXILAS**

O índice de hidroxila é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar o ácido acético a partir da acetilação de um grama de amostra [AATM-111C]. Para o cálculo do índice de hidroxilas uma mistura acilante (60 mL de anidrido acético, 7,2 g de ácido p-tolueno sulfônico e 180 mL de acetato de etila) foi previamente preparada. Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 0,091 g de amostra e 5 mL do agente acilante. A mistura reacional foi agitada, utilizando um sistema de refluxo por condensação, a  $75^\circ\text{C}$ , utilizando um banho de óleo, por uma hora. O balão foi então retirado do banho e resfriado por 10 minutos. Ao balão, foram



adicionados 2 mL de água destilada e 10 mL de uma solução de piridina em água (aproximadamente 3 mL de piridina para 1 mL de água). A mistura foi agitada vigorosamente e o balão foi novamente levado ao banho de óleo por mais 10 minutos para completar a hidrólise do excesso da solução acilante de anidrido acético. Após o resfriamento, 1 mL do indicador fenolftaleína foi adicionado e a mistura titulada com uma solução metanólica 0,5 N de KOH. Um experimento em branco foi conduzido sob as mesmas condições.

O índice de hidroxilas foi então calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Índice de hidroxila} = \frac{(m_{\text{LKOH branco}} - m_{\text{LKOH amostra}}) \times N(\text{KOH}) \times 56,1}{\text{g amostra}} + \text{índice de acidez}$$

Considera-se que o índice de acidez é zero. Esse método permite determinar o número de grupos hidroxila presente em uma amostra que podem ser acetilados sob as condições deste teste. É útil para a determinação de hidroxilas secundárias ou terciárias que não são acetiladas no sistema piridina-anidrido acético descrita no método AATM 111A.

#### 4.9. CARACTERIZAÇÃO

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos usando um Espectrômetro Bruker Avance 400 MHz (400; 100 MHz) usando clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO<sub>4</sub>-d<sub>6</sub>) como solvente e 32 varreduras para o espectro de hidrogênio e 128 para o de carbono. 30 mg da amostra foi dissolvida em 0,5 mL de solvente deuterado. Os espectros foram analisados usando o software ACDLABS 12.0.

Os espectros de infravermelho (IR) foram registrados utilizando um Espectrômetro Bruker Vertex 70v na faixa de varredura de 600 – 4.000 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup> com 64 varreduras.

##### 4.9.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As medidas de viscosidade cinemática foram feitas de acordo com o método DIN51562/ASTM D445 nos laboratórios da Zeller +Gmelin GmbH & Co. KG, 73054 em Eislingen/Fils, na Alemanha. Os testes foram realizados a 40 e 100 °C e o índice de viscosidade foi medido usando o método DIN ISO 2909/ASTM D2270, segundo a equação abaixo:

$$IV = 100 + \left[ \frac{(\text{antilog } N) - 1}{0.00715} \right] \quad N = \frac{\log H - \log U}{\log Y}$$

Onde U e Y são as viscosidades cinemáticas a 40 e 100 °C do óleo, respectivamente, e H é o valor obtido a partir da tabela presente no padrão ASTM D2270. Essa equação é usada quando  $U < H$ .

A densidade foi medida a 20°C, usando o método DIN 51757.

As análises termogravimétricas (TGA) foram obtidas usando um instrumento de TGA Q50 (TA Instruments). Os experimentos foram realizados numa faixa de temperatura de 40 – 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera oxidativa (taxa de gás de purga da amostra: 30 mL min<sup>-1</sup>; taxa de gás de equilíbrio: 70 mL min<sup>-1</sup>), com uma massa inicial de amostra de aproximadamente 10 mg.

As análises de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>, 30 mL min<sup>-1</sup>) foram realizadas num calorímetro Mettler Toledo DSC 823 calorímetro (massa da amostra em torno de 15-23 mg), no laboratório do Max Planck Institut for Polymer Research, Mainz , Alemanha ou num instrumento DSC Q20 da TA Instruments (massa da amostra em torno de 5-10 mg), a fim de avaliar os pontos de solidificação e fusão dos ésteres sintetizados. O programa tinha três corridas: 1) -140 ou -90 °C até 190 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>; 2) 190 para 140 °C ou -90 °C, -10 °C min<sup>-1</sup>) e 3) -140 ou -90 °C a 190 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>). A terceira corrida foi realizada a fim de confirmar os resultados da primeira corrida. A massa das amostras foi cerca de 10-20 mg. O ponto de fusão foi determinado como o pico de temperatura mais alto de um evento intenso e endotérmico durante o aquecimento.

#### **4.10. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ÉSTERES NO ÍNDICE DE VISCOSIDADE E NO PONTO DE FUSÃO DE UM ÓLEO MINERAL**

Os ésteres foram adicionados em um lubrificante de óleo base mineral (óleo parafínico da REDUC). Foram usadas duas concentrações dos ésteres como aditivos, 0,5 e 5% em volume do óleo base. As medidas das viscosidades cinemáticas a 40 e 100°C e os índices de viscosidade foram obtidos num Viscosímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar no Núcleo de Pesquisas e Lubrificantes (NPL) na Universidade Federal do Ceará.

Foram avaliadas também a influência dos aditivos, na concentração de 5% em volume do óleo base, no ponto de fusão através da análise de DSC em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) usando um calorímetro Mettler Toledo DSC Star System no Núcleo de Pesquisas e Lubrificantes (NPL) na Universidade Federal do Ceará. A corrida foi de 20-30 °C,  $1 \text{ °C min}^{-1}$  e a massa das amostras foi cerca de 5 - 10 mg. O ponto de fusão foi determinado como o pico de temperatura mais alto de um evento intenso e exotérmico durante o resfriamento.

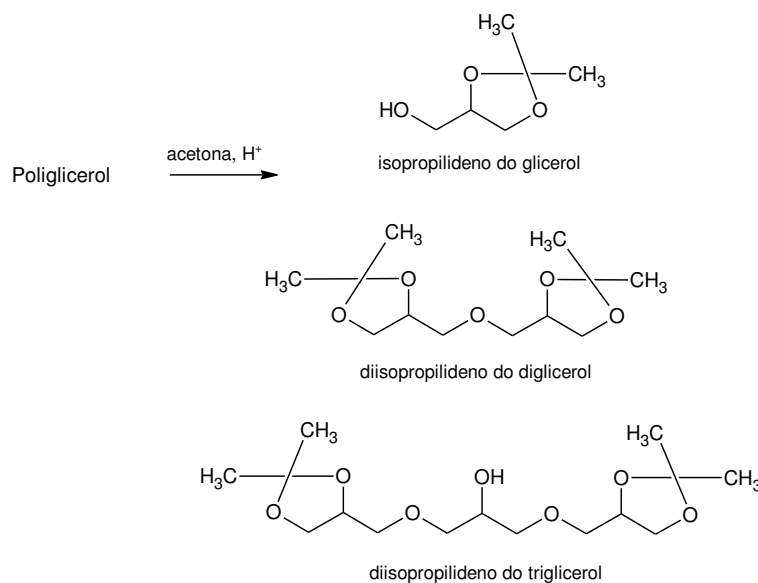
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1.DIGLICEROL LINEAR (DG)

A reação de polimerização do glicerol sob condições alcalinas forma vários oligômeros de elevada massa molecular. O diglicerol linear é formado pela condensação de duas moléculas de glicerol através de suas hidroxilas primárias.

A separação por destilação fracionada da mistura do poliglicerol é difícil devido à alta temperatura de ebulição dos seus componentes. O procedimento de preparar os isopropilidenos derivados do poliglicerol (Figura 15) através de uma reação com acetona foi aplicado para facilitar a separação dos derivados por destilação fracionada visto que estes apresentam pontos de ebulição abaixo de 100 °C sob pressão reduzida [Wittcoff; Oach; Miller, 1947].

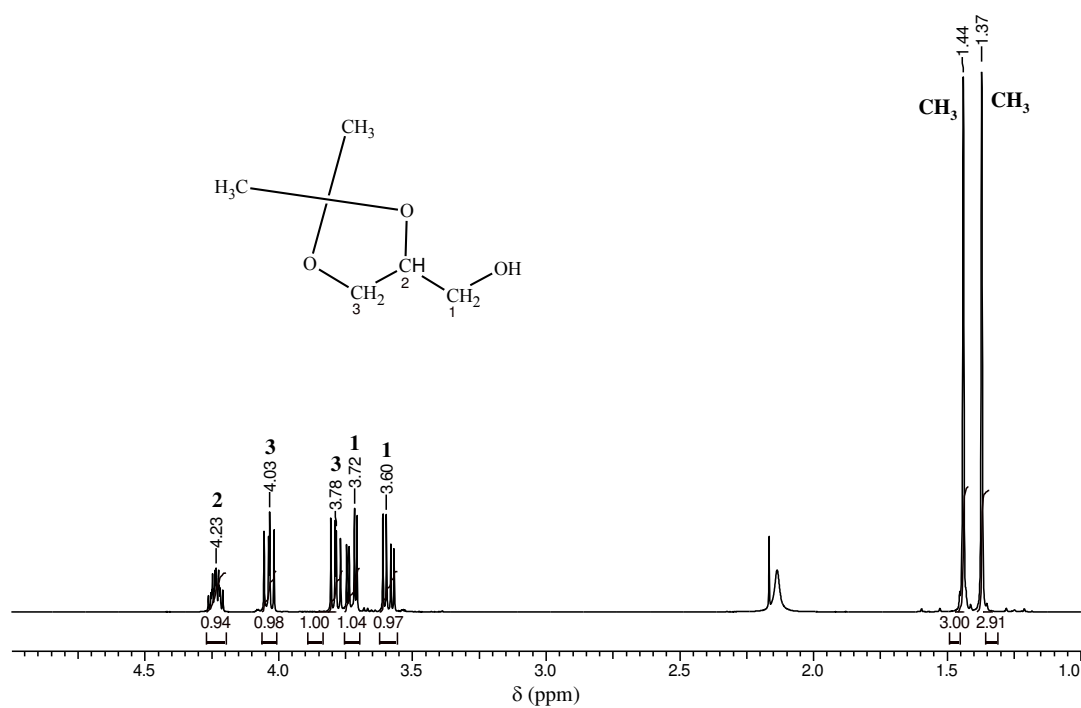
Figura 15- Síntese dos isopropilidenos derivados do poliglicerol.



Fonte:Própria.

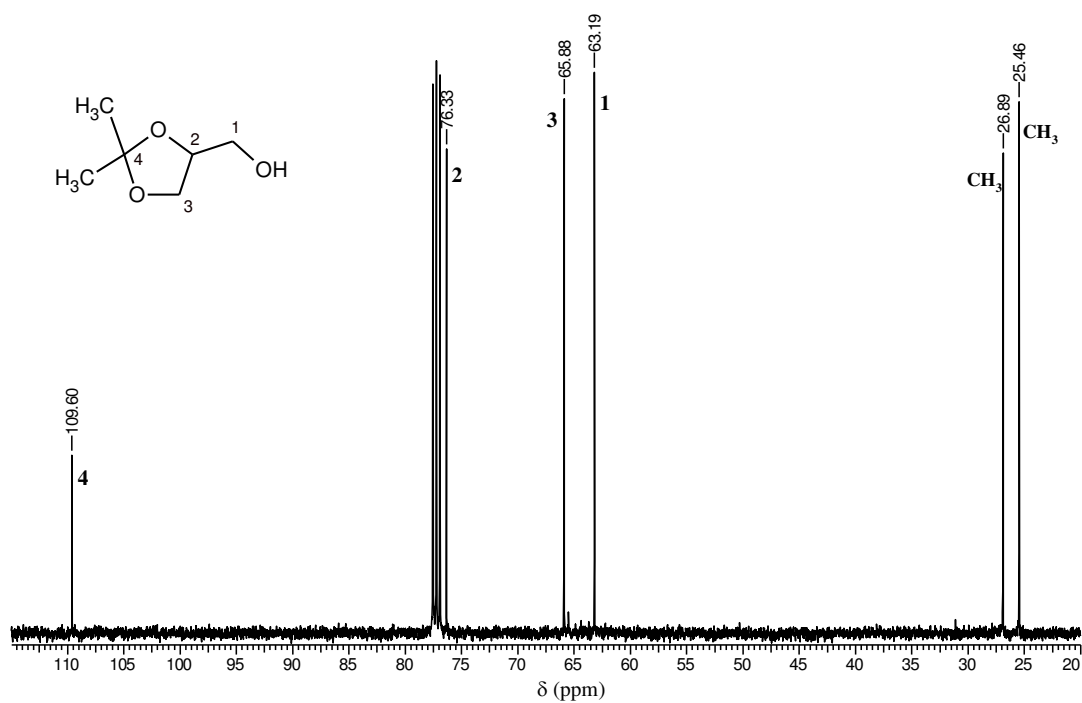
Os derivados são líquidos incolores e a primeira fração foi obtida a 60 °C e 0,5 mbar. A estrutura do isopropilideno do glicerol foi confirmada por RMN<sup>1</sup>H (Figura 16) e <sup>13</sup>C (Figura 17).

Figura 16- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do isopropilideno do glicerol.



Fonte: Própria.

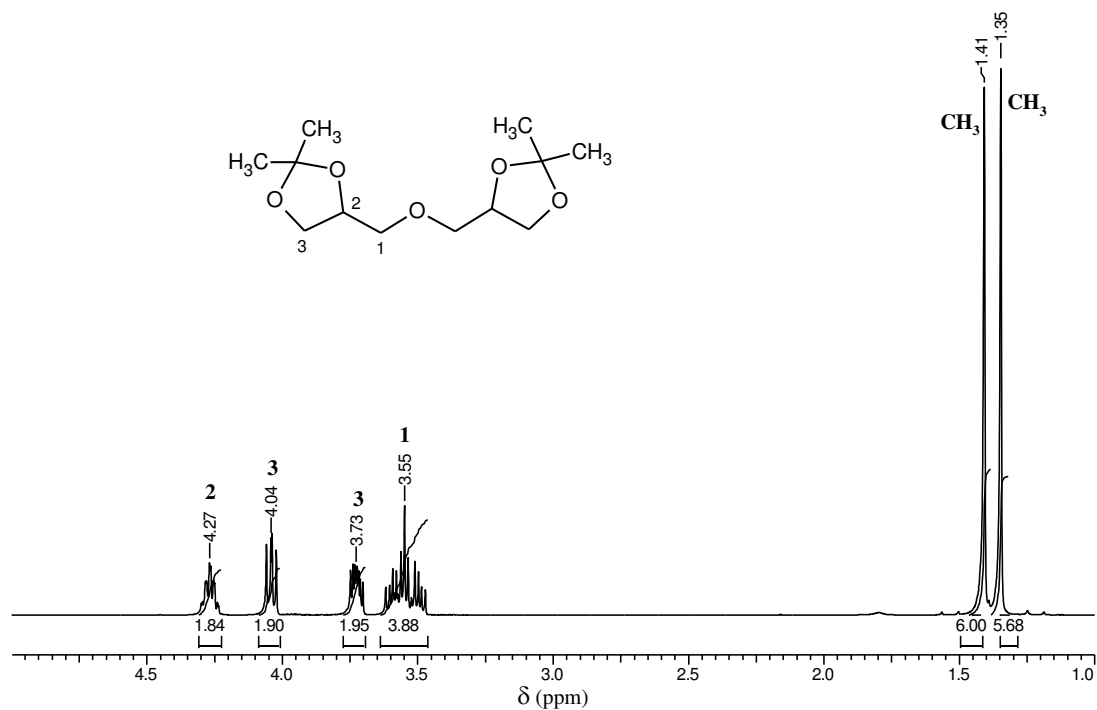
Figura 17- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do isopropilideno do glicerol.



Fonte: Própria.

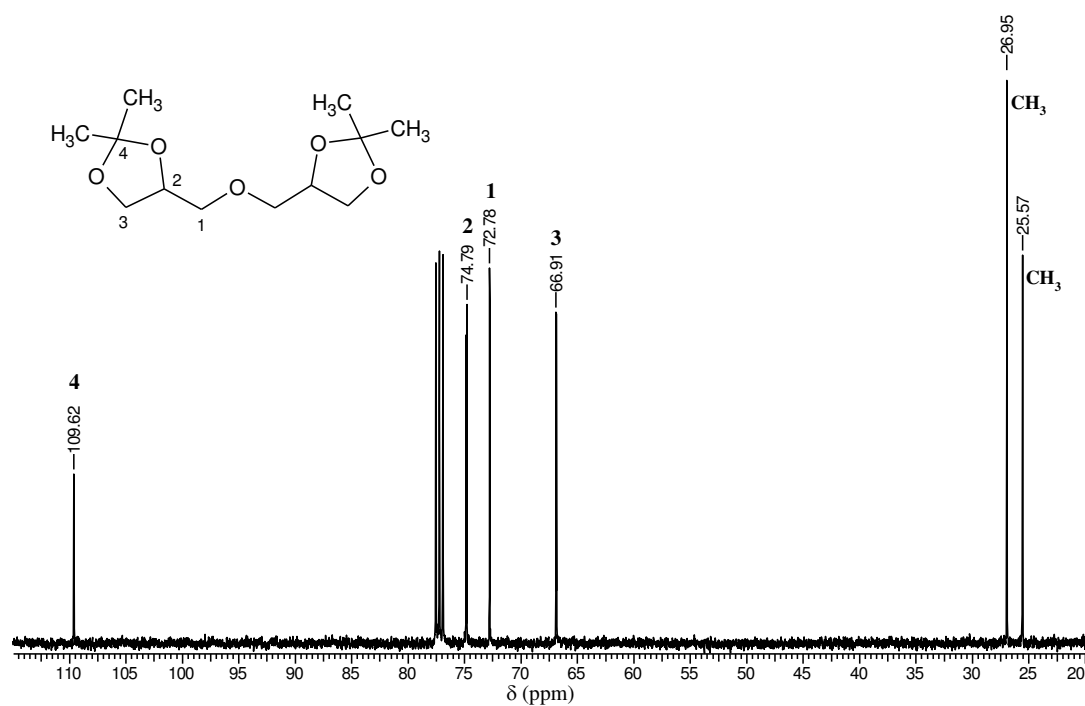
A segunda fração foi obtida a 88 °C e 0,5 mbar. A estrutura do diisopropilideno do diglicerol foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  (Figura 18) e  $^{13}\text{C}$  (Figura 19).

Figura 18- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do diisopropilideno do diglicerol.



Fonte: Própria.

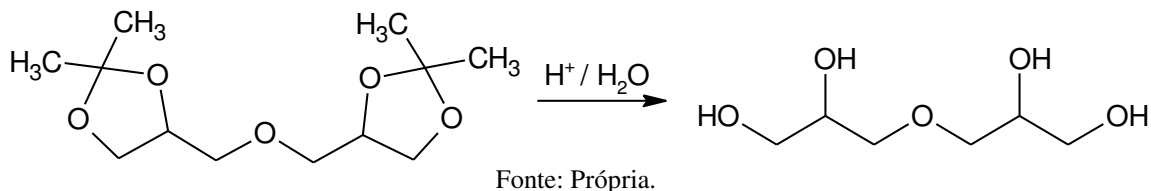
Figura 19- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do diisopropilideno do diglicerol.



Fonte: Própria.

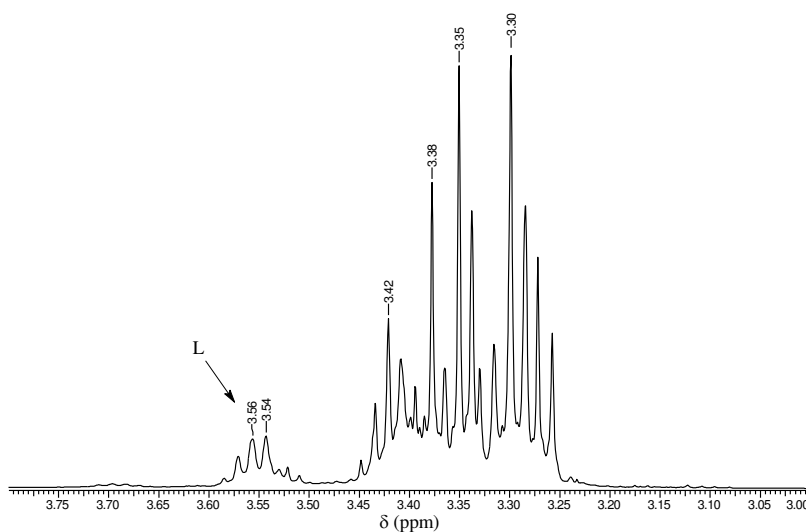
A partir da hidrólise do diisopropilideno do diglicerol puro (Figura 20), o diglicerol pode ser regenerado [Wittcoff; Oach; Miller, 1947].

Figura 20- Esquema reacional da regeneração do diglicerol.



Os prótons de polioli poliéter são visíveis entre 3,3 e 3,8 ppm. No espectro de RMN<sup>1</sup>H do diglicerol isolado (Figura 21), somente hidrogênios metínicos característicos de unidades lineares (L,  $\delta$  3,50 - 3,60 ppm) estão presentes, confirmando sua estrutura linear.

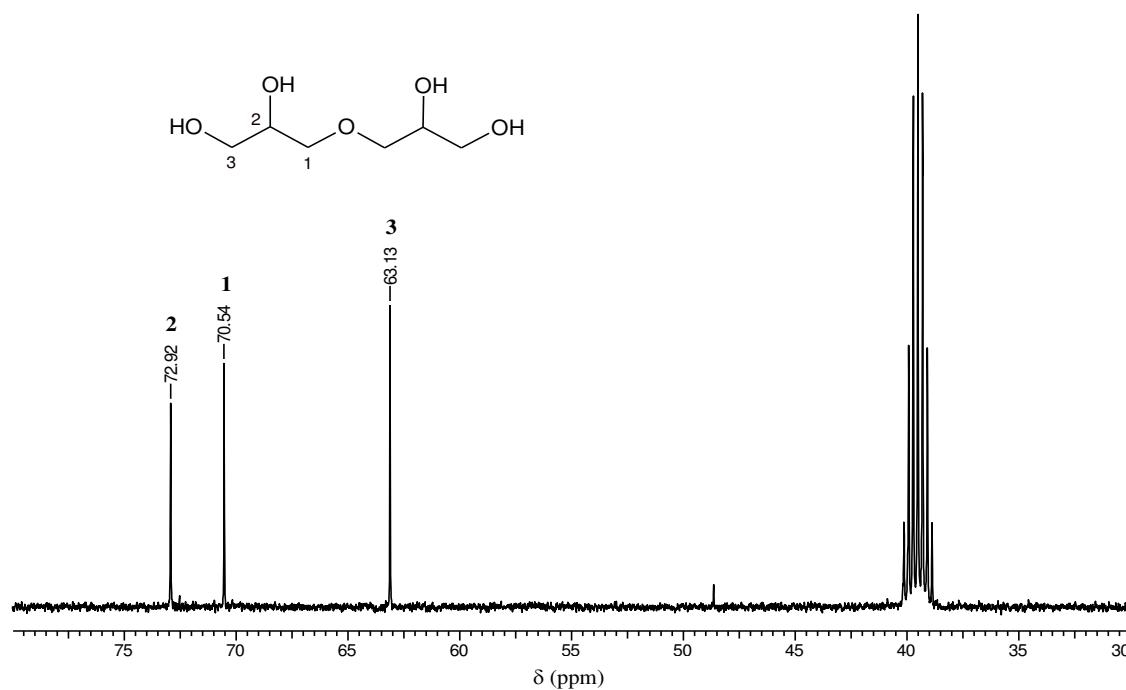
Figura 21- Espectro de RMN <sup>1</sup>H em DMSO-d<sub>6</sub> do diglicerol.



Fonte: Própria.

O diglicerol linear (índice de hidroxila = 1330 mg KOH/ g de amostra) contém seis carbonos, mas como é uma estrutura simétrica, o espectro de RMN <sup>13</sup>C (Figura 22) só apresenta 3 sinais para os diferentes carbonos e confirma que a estrutura é linear e não ramificada. Os sinais característicos aparecem em 63,13 ppm (carbonos ligados a hidroxila primária), 70,54 ppm (carbonos ligados a ligação éter) e 72,5 ppm (carbonos ligados a hidroxila secundária) que estão de acordo com a estrutura simétrica do diglicerol [Kumar; Sastry; Lakshminarayana, 1989].

Figura 22- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em DMSO- $\text{d}_6$  do diglicerol.



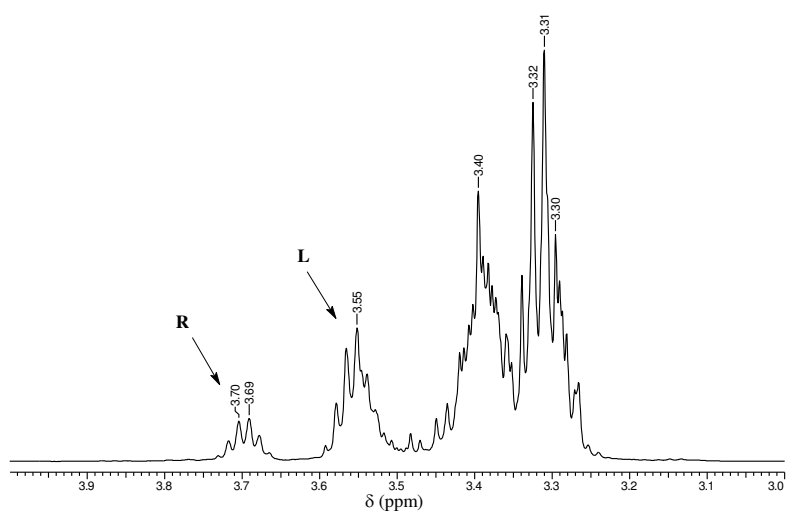
Fonte: Própria.

## 5.2. TRIGLICEROL (TG)

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 23) do triglicerol (índice de hidroxila = 1.127 mg KOH/g de amostra) apresenta sinais correspondentes às unidades lineares (L,  $\delta$  3,50 - 3,60) e sinais que correspondem a unidades ramificadas (R,  $\delta$  3,66-3,73 ppm). Isto pode significar que produtos secundários ramificados estão presentes na amostra de triglicerol.



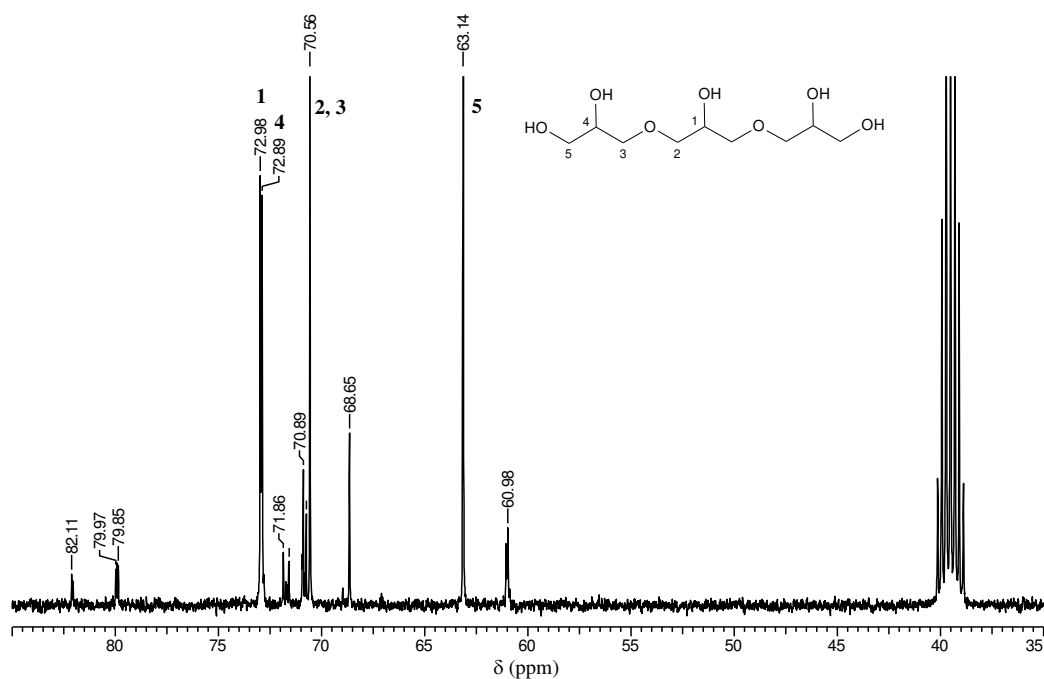
Figura 23- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em DMSO- $\text{d}_6$  do triglicerol.



Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 24) apresenta sinais para os carbonos do triglicerol linear em 63,14 ppm (carbonos secundários hidroxilados), 70,58 ppm (carbonos da função éter) e 72,89 e 72,98 ppm (carbonos ligados a hidroxila secundária) que estão de acordo com a estrutura simétrica do triglicerol. Os outros sinais confirmam a presença de produtos secundários ramificados.

Figura 24- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em DMSO- $\text{d}_6$  do triglicerol.



Fonte: Própria.

### 5.3. SÍNTESE DOS ÉSTERES DO POLIGLICEROL

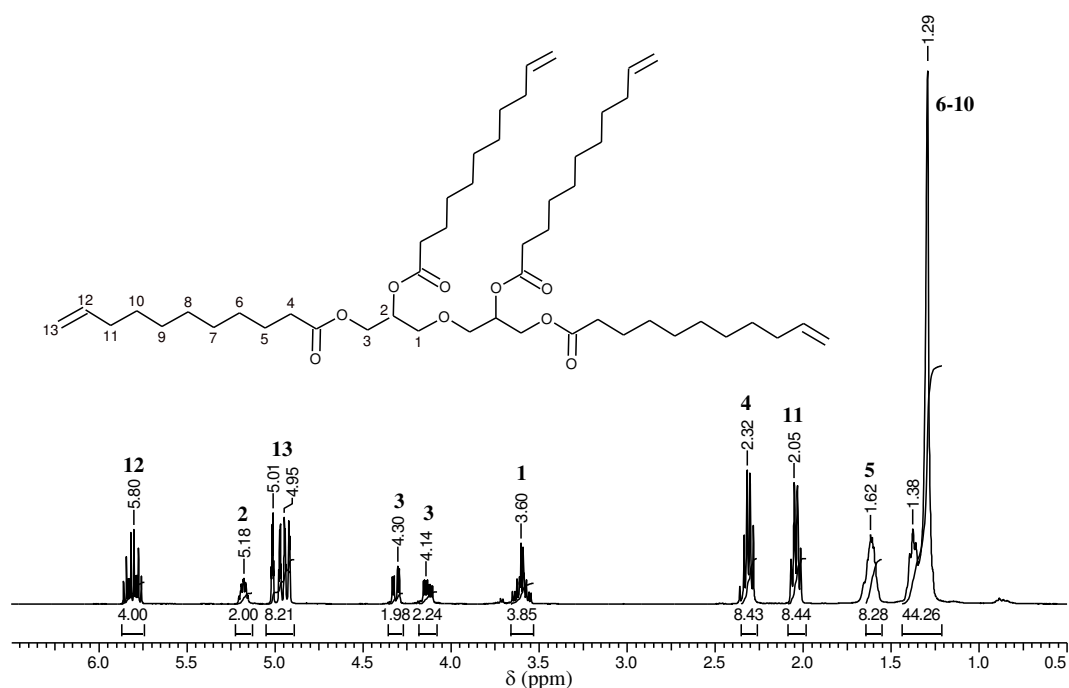
A esterificação e transesterificação do diglicerol ou triglicerol gera uma mistura de diferentes compostos: tanto o poliálcool completamente esterificado como os poliálcoois não completamente esterificados na forma de isômeros. O excesso de ácido graxo é usado para aumentar o rendimento do tetra e pentaéster do di e triglicerol, respectivamente. Os produtos foram purificados a fim de se obter o poliálcool completamente esterificado. Essas reações exigem temperaturas que evitem a polimerização adicional do diglicerol e podem ser realizadas em condições ácidas ou básicas.

#### 5.3.1. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Na reação entre o diglicerol e o ácido undecilênico, o catalisador usado foi o cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2$ ), um ácido de Lewis. Após a purificação, a estrutura do tetraéster DGAU foi confirmada por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e FTIR.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DGAU (Figura 25) mostra as atribuições de cada sinal e a estrutura do tetraéster. Os sinais relativos aos hidrogênios da ligação éster da cadeia do diglicerol aparecem em 4,14 e 4,30 ppm.

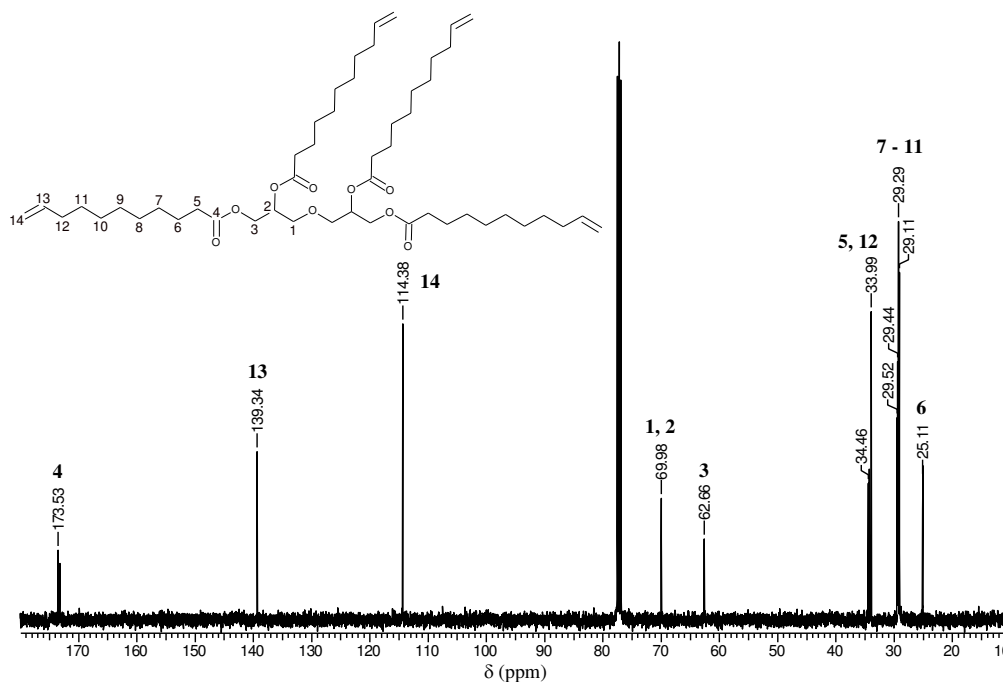
Figura 25- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do tetraéster DGAU.



Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 26) apresenta os sinais dos carbonos metilênicos entre 25,11 – 34,46 ppm, dos carbonos glicerídicos em 62,66 e 69,98 ppm, do carbono carboxílico em 173,53 ppm e dos carbonos da dupla ligação em 114,38 e 139,34 ppm.

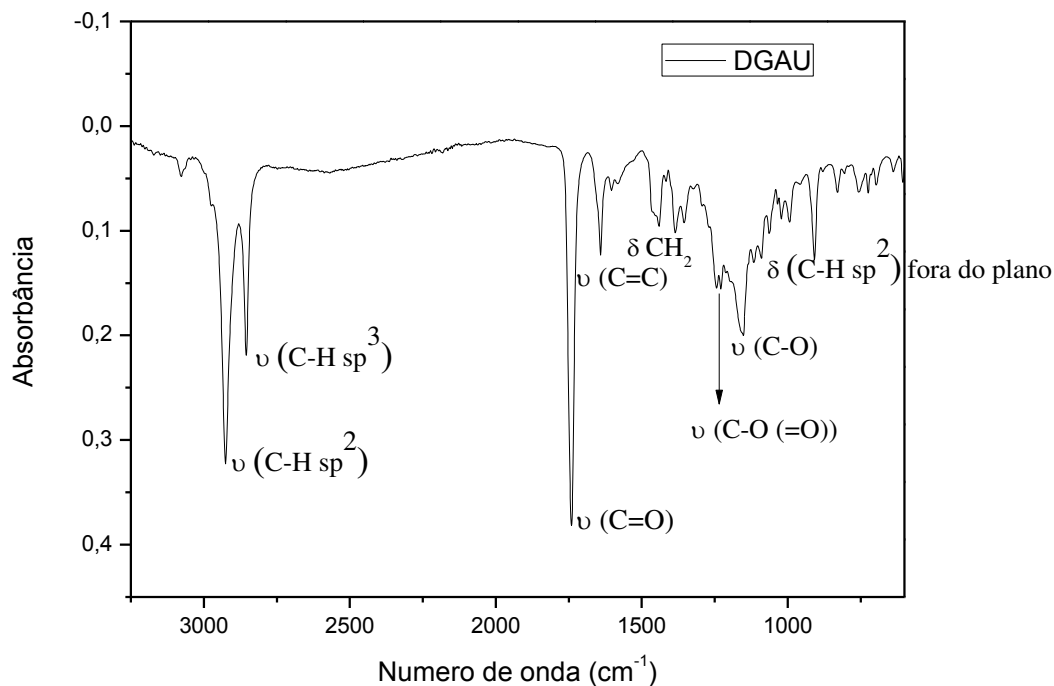
Figura 26- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do tetraéster DGAU.



Fonte: Própria.

O espectro de IR do DGAU (Figura 27) mostra as bandas de estiramento C–H de carbono  $\text{sp}^2$  em  $2929\text{ cm}^{-1}$  e de carbono  $\text{sp}^3$  em  $2850\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C=O do éster aparece em  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1646\text{ cm}^{-1}$ , o sinal é referente ao estiramento C=C. Em  $1447\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado com o dobramento dos grupos metileno. As duas bandas em  $1246$  e  $1232\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento C–O do éster e em  $1153\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento do C–O do éter. A presença do grupo vinil é confirmada com o sinal em  $902\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 27- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGAU.



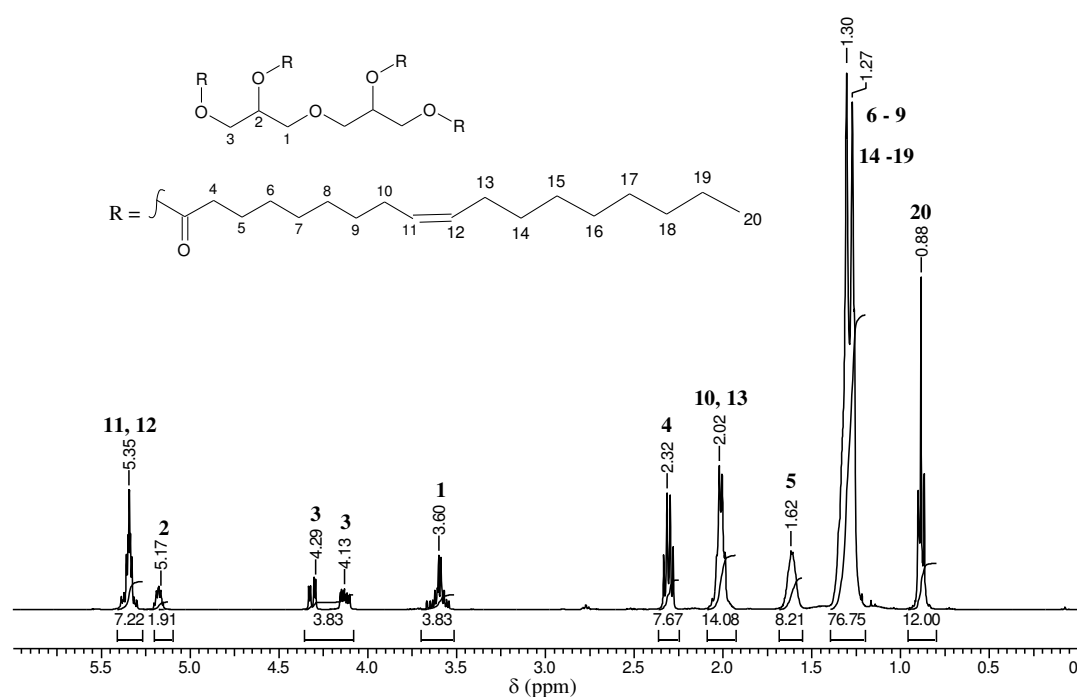
Fonte: Própria.

### 5.3.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação entre diglicerol e oleato de metila ou oleato de metila epoxidado ocorreram usando excesso (1:8 eq.) do éster metílico para obter o tetraéster como produto principal. Na reação entre o triglicerol e o oleato de metila usou-se um excesso (1:10eq) do éster metílico visando um maior rendimento do pentaéster. As reações foram catalisadas com metóxido de sódio. O excesso do éster metílico foi destilado e os ésteres dos poliois foram purificados por coluna flash e foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e FTIR.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DGOM (Figura 28) mostra sinais relativos à cadeia do diglicerol em 3,60; 4,13; 4,29 e 5,17 ppm. Os sinais restantes são referentes à cadeia do éster metílico, sendo os sinais referentes aos hidrogênios da dupla ligação em 5,35 ppm.

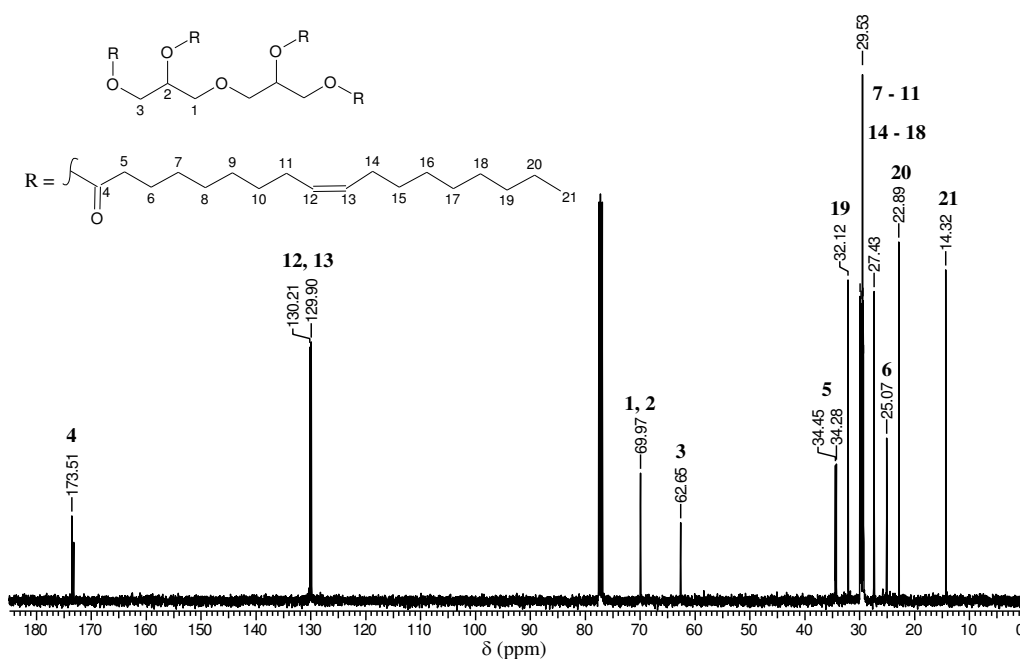
Figura 28- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do DGOM.



Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 29) apresenta os sinais dos carbonos metilênicos entre 14,32 e 34,45 ppm, dos carbonos glicéricos em 62,65 e 69,97 ppm, dos carbonos da dupla ligação em 129,90 e 130,21 ppm e em 173,51 ppm referente ao carbono carboxílico.

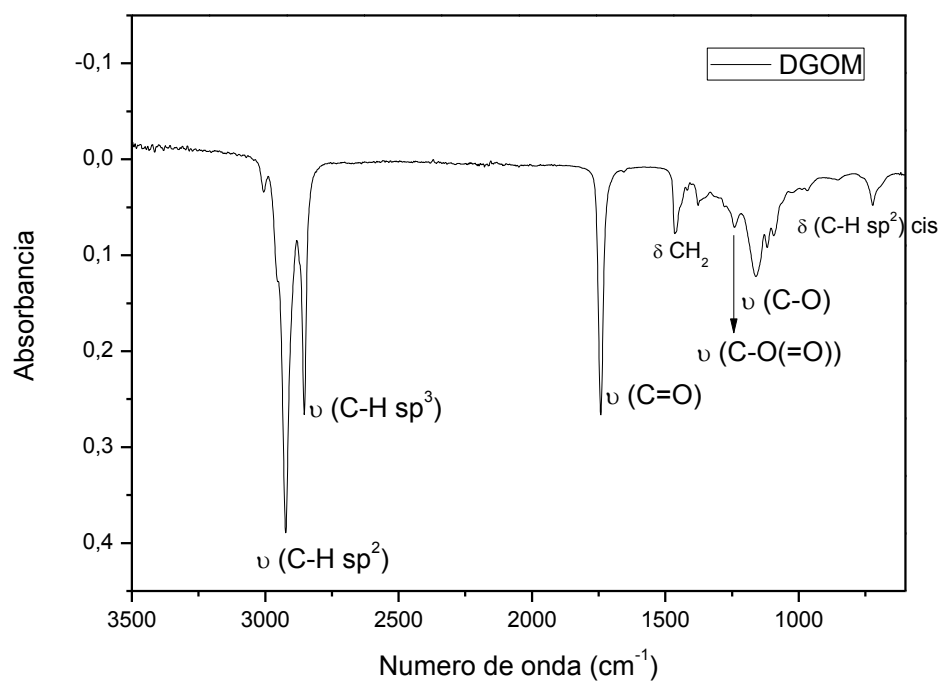
Figura 29- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do DGOM.



Fonte: Própria.

O espectro de IR do DGOM (Figura 30) mostra os modos vibracionais de estiramento C-H de carbono  $\text{sp}^2$  em  $2916\text{ cm}^{-1}$  e de carbono  $\text{sp}^3$  em  $2848\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C=O do éster aparece em  $1745\text{ cm}^{-1}$ . E o dobramento dos grupos metílenos em  $1458\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1243\text{ cm}^{-1}$  é relativa a estiramento C-O do éster e em  $1156\text{ cm}^{-1}$ , a estiramento do C-O do éter. A banda em  $726\text{ cm}^{-1}$  é característica do dobramento de alceno cis-1,2-disubstituído.

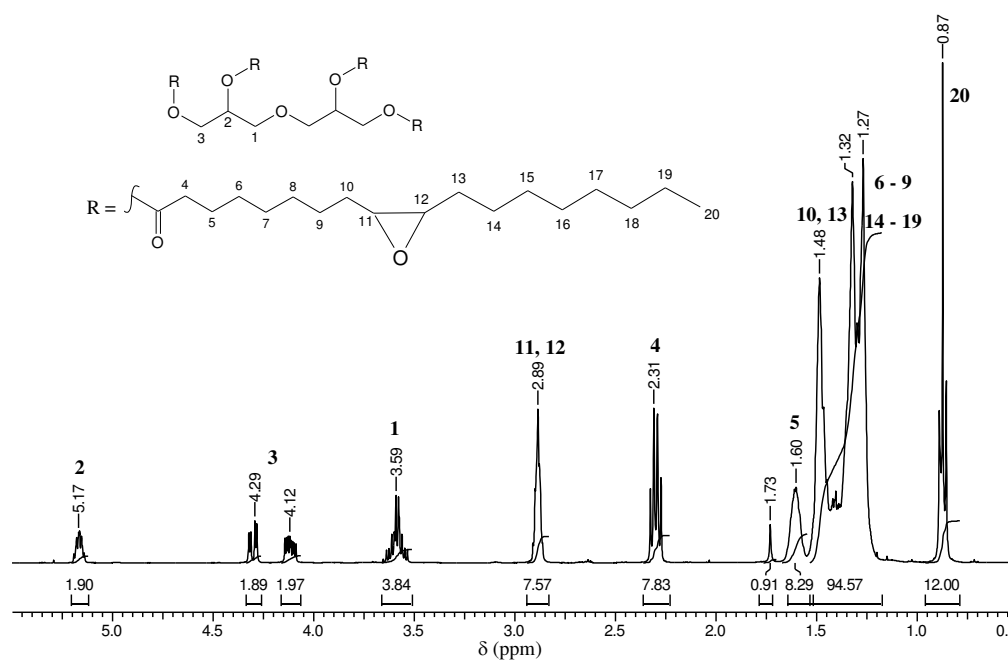
Figura 30- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGOM.



Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DGOME (Figura 31) difere do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DGOM (Figura 28) por apresentar o sinal do epóxido em 2,89 ppm e não apresentar o sinal da dupla ligação em 5,35 ppm.

Figura 31- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do DGOME.

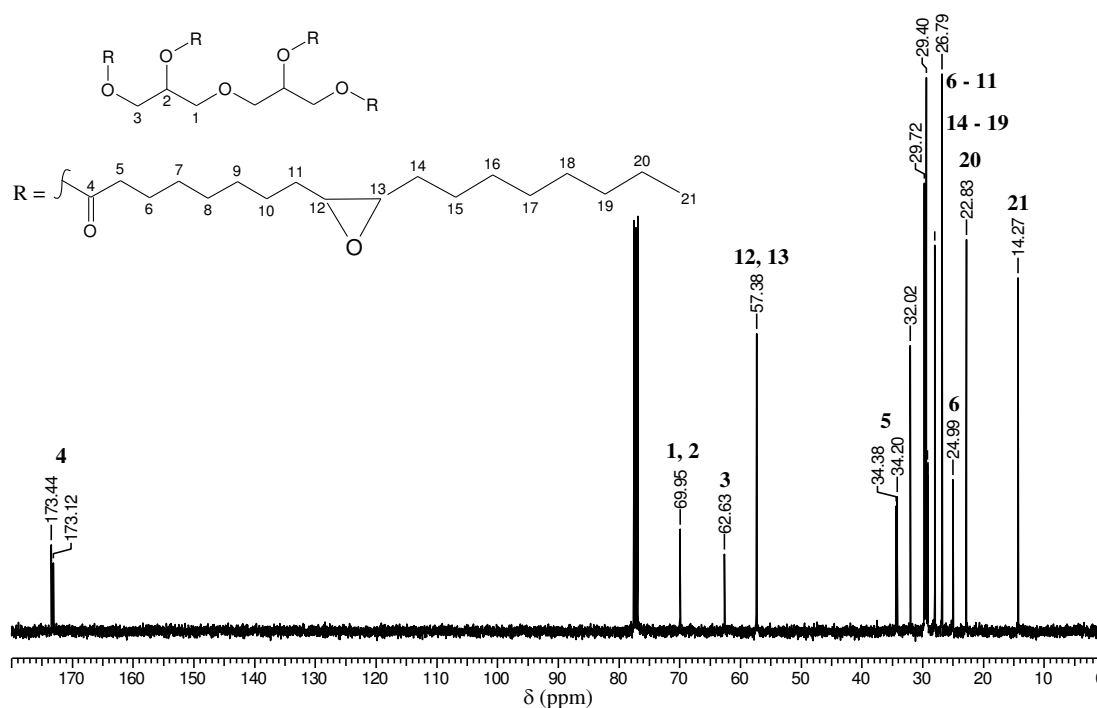


Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DGOME (Figura 32) difere do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DGOM (Figura 29) por apresentar o sinal do epóxido em 57,38 ppm e não apresentar o sinal da dupla ligação em 129,90 e 130,21 ppm.



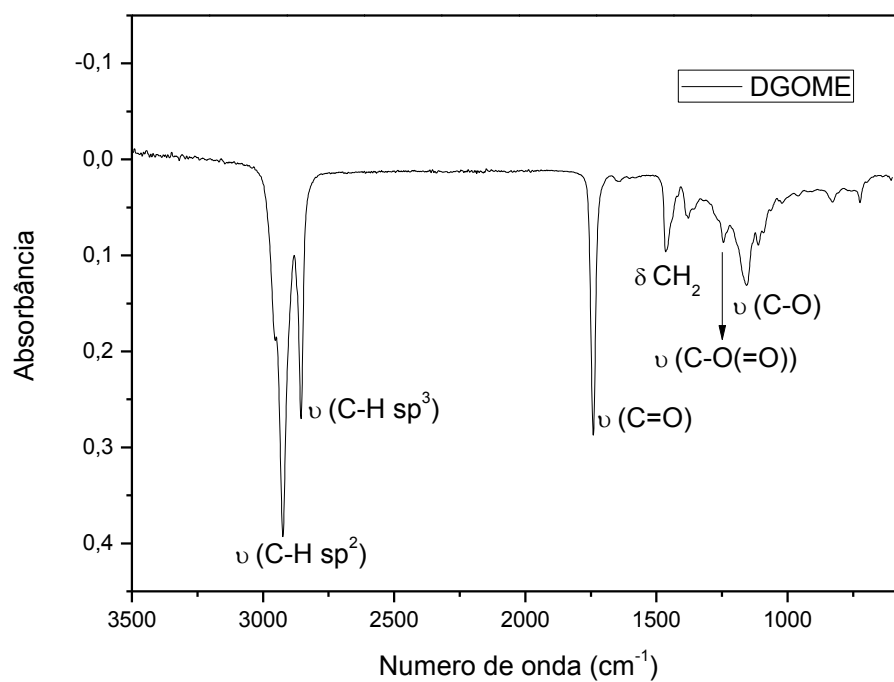
Figura 32- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do DGOME.



Fonte: Própria.

O espectro de IR do DGOME (Figura 33) mostra as bandas de estiramento C–H de carbono  $\text{sp}^2$  em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e de carbono  $\text{sp}^3$  em  $2854\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C=O do éster aparece em  $1741\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1463\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado com o dobramento dos grupos metilênicos. A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  é relativo a estiramento C–O do éster e em  $1155\text{ cm}^{-1}$ , a estiramento do C–O do éter. Os epóxidos geram uma banda de estiramento de anel fraca entre  $1280$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ , na mesma frequência do estiramento C–O do éster e por isso não pôde ser identificada. As outras bandas características do epóxido são de deformação do anel que aparece em  $830\text{ cm}^{-1}$  (assimétrica) e  $720\text{ cm}^{-1}$  (simétrica).

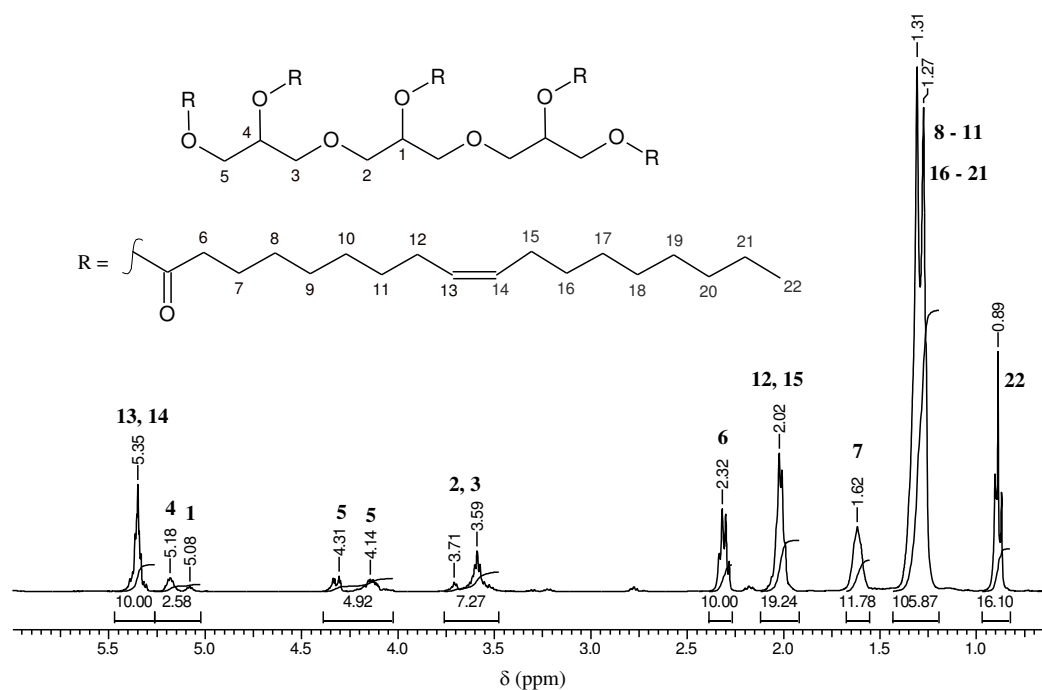
Figura 33- Espectro de absorção na região do Infravermelho do DGOME.



Fonte: Própria.

Os hidrogênios glicerídicos no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do TGOM (Figura 34), aparecem entre 3,59 e 5,18 ppm. Os demais sinais são referentes à cadeia do ácido graxo. Em 5,35 ppm, o sinal é referente aos hidrogênios da dupla ligação.

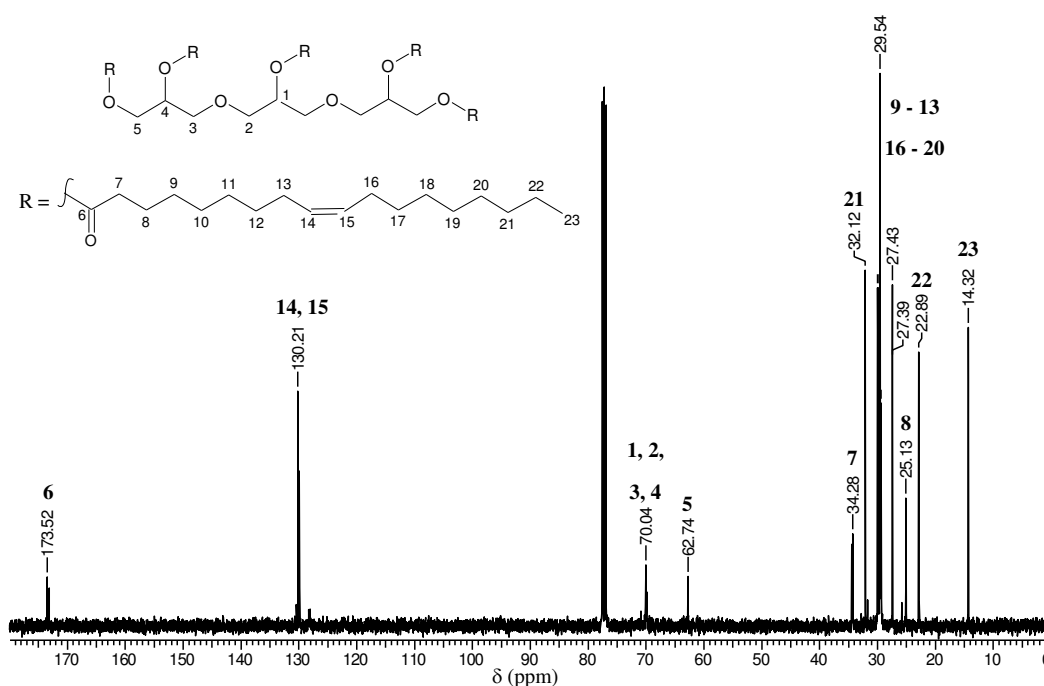
Figura 34- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  do TGOM.



Fonte: Própria.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do TGOM (Figura 35) apresenta os sinais em 62,64 e 70,04 ppm referente aos carbonos glicerídicos, em 130 ppm referente aos carbonos da dupla ligação e em 173,52 ppm referente ao carbono carboxílico. Os demais sinais são atribuídos aos carbonos metilênicos da cadeia do éster metílico.

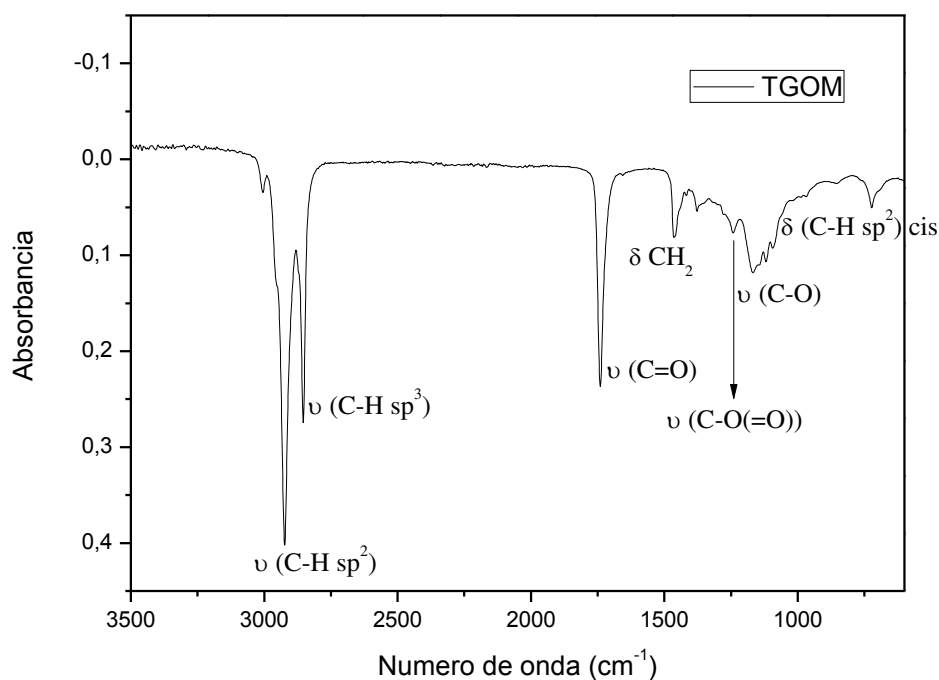
Figura 35- Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  do TGOM.



Fonte: Própria.

O espectro de IR do TGOM (Figura 36) mostra os modos vibracionais de estiramento C–H de carbono  $\text{sp}^2$  em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e de carbono  $\text{sp}^3$  em  $2856\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C=O do éster aparece em  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1464\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado com o dobramento dos grupos metilênicos. A banda em  $1243\text{ cm}^{-1}$  é relativo a estiramento C–O do éster e em  $1172\text{ cm}^{-1}$ , a estiramento do C–O do éter. A banda em  $726\text{ cm}^{-1}$  é característica do dobramento de alceno *cis*-1,2-dissubstituído.

Figura 36- Espectro de absorção na região do Infravermelho do TGOM.



Fonte: Própria.

## 5.4.PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

### 5.4.1. VISCOSIDADE

O índice de viscosidade (IV) é um parâmetro fundamental para um lubrificante em potencial, é um número arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática com a temperatura. Quanto maior for o valor, mais baixa é a variação de viscosidade com a temperatura, e melhor é o desempenho do lubrificante. Muitas máquinas usam lubrificantes sob superfícies de atrito com determinadas cargas, velocidades e temperaturas, então é necessário o uso de um lubrificante específico para uma melhor execução. Se as condições não são constantes (cargas, velocidades e temperaturas variáveis), há a necessidade de um lubrificante com elevado IV. A grande maioria dos lubrificantes no mercado têm IV na faixa de 90 – 160. Os ésteres sintetizados apresentaram IV no intervalo de 154 – 198 (Tabela 2), valores relativamente altos, uma propriedade inerente aos lubrificantes de óleo base vegetal [Yao *et al*, 2014].

Padmaja *et al* (2012) sintetizaram um tetraéster com ácido undecilênico e pentaeritritol (PEAU), um tetraálcool sem hidrogênio  $\beta$ , que apresentou viscosidades e um IV próximos ao DGAU (Tabela 2).

Tabela 2- Propriedades físico-químicas dos ésteres puros.

Amostra	Viscosidade a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade a 100°C (mm <sup>2</sup> /s)	IV	Densidade a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )
DGAU	28,3	6,1	172	0,9539
DGOM	50,5	10,3	198	0,9196
DGOME	144,8	19,5	154	0,9705
TGOM	85,9	13,8	165	0,9388
PEAU*	36,1	7,3	172	-

\*Padmaja *et al*, 2012.

Comparando as viscosidades a 40 °C e a 100 °C dos três ésteres derivados do diglicerol, a ordem de viscosidade foi DGOME > DGOM > DGAU. O tamanho da cadeia do ácido undecilênico justifica a menor viscosidade. O aumento da massa molecular do DGOM, aumenta a força de dispersão entre essas moléculas, aumentando assim a viscosidade. O epóxido torna o DGOME mais viscoso que o DGOM e o DGAU devido a ligação de hidrogênio entre as moléculas de DGOME com a presença do oxigênio. A massa molecular do TGOM é maior que a do DGOM e consequentemente maior é a viscosidade.

#### 5.4.2. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita avaliar a estabilidade térmica dos materiais, quer sob atmosfera inerte ou sob uma atmosfera oxidante. Quanto maior for a temperaturas de *onset* de TG,  $TG_{onset}$ , maior é a estabilidade térmica. Alguns trabalhos relatam o uso de análises de

TG para medir a estabilidade termo-oxidativa de óleos [Padmajaet al, 2012; Cavalcante *et al*, 2014; Debnath; Raghavarao; Lokesh, 2011].

O método padrão ASTM E2550 mostra que a estabilidade térmica dos materiais pode ser avaliada comparando ou as temperaturas de *onset* de TG,  $TG_{onset}$ , que tem um desvio padrão (d.p.) de repetibilidade de 6°C e um d.p. de reprodutibilidade de 54°C, ou as suas temperaturas de *onset* de DTG,  $DTG_{onset}$ , que tem um d.p. repetibilidade de 5°C e um d.p. de reprodutibilidade de 18°C (Figura 37). Estas temperaturas indicam somente a estabilidade térmica do material, uma vez que muitos fatores afetam a existência, a magnitude e a temperatura de início de uma reação particular [ASTM E2550]. De acordo com a norma ASTM, a curva de TG deve ser ampliada para uma escala de 1 a 2% em massa, para a seleção da  $TG_{onset}$ , onde uma deflexão a partir da linha de base estabelecida é observada pela primeira vez.

Figura 37- Curvas de TG e DTG: a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM.

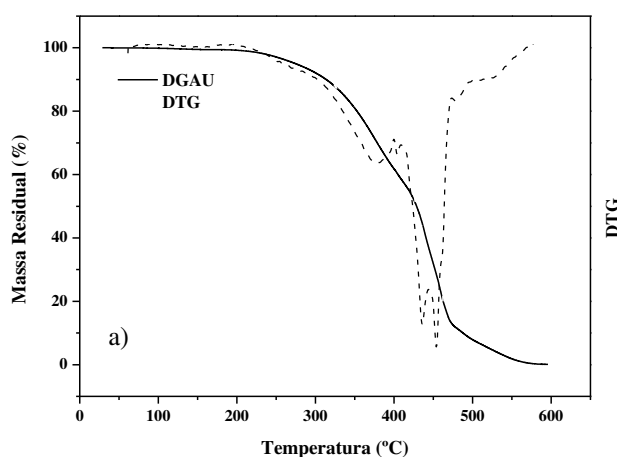
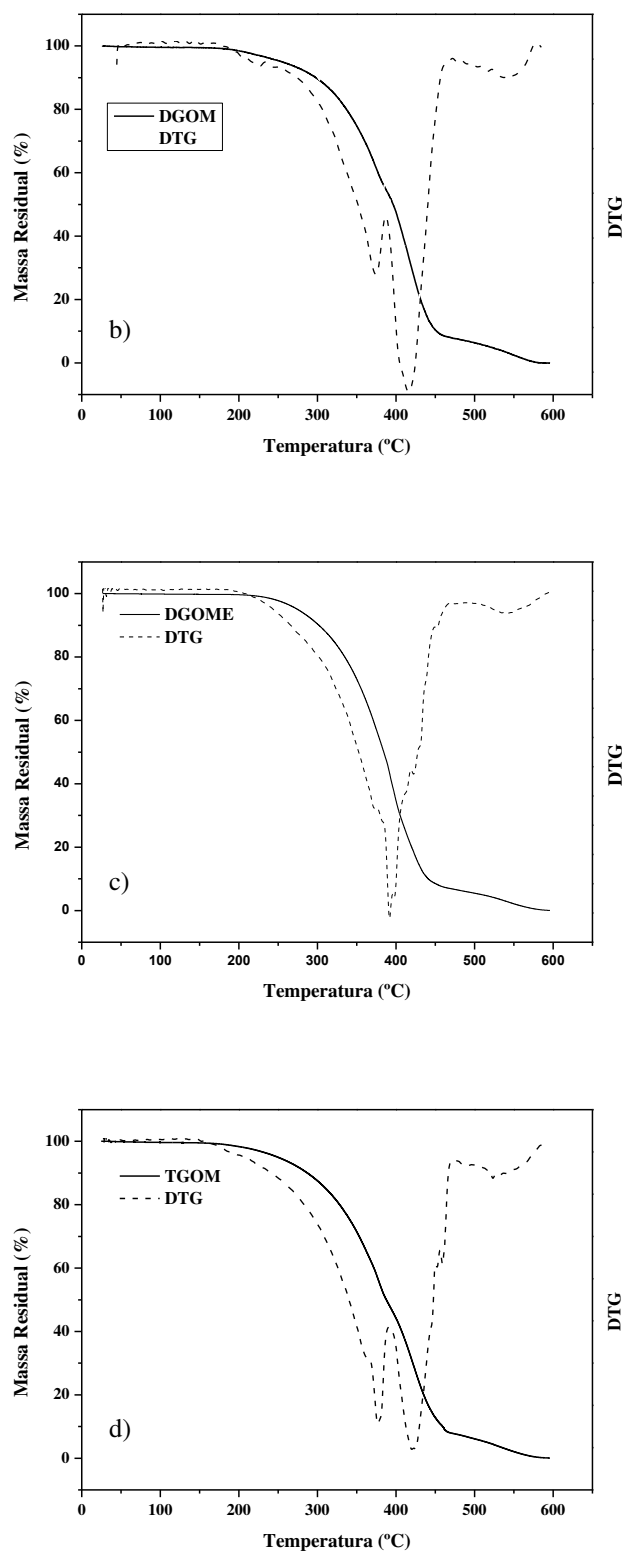


Figura 38- Curvas de TG e DTG: a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM. (continuação)

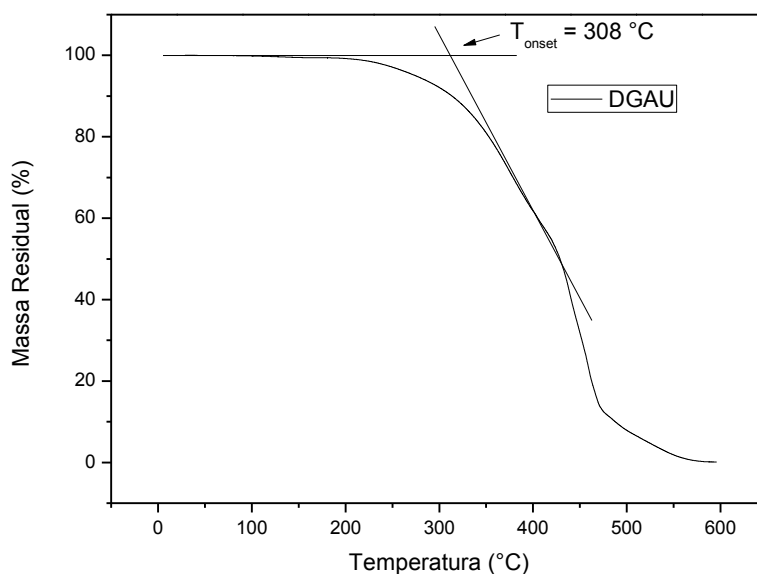


Fonte: Própria.



Outra maneira para determinar a temperatura de *onset* de uma reação é calculando a temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ). A  $T_{onset}$  é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de interseção da linha de base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão (Figura 38) [Canevarolo Jr, 2003]. Este é um parâmetro recomendado porque é um calculo reproduzível de temperatura [Perkin Elmer, 2010].

Figura 39- Curva TG e  $T_{onset}$  do DGAU.



Fonte: Própria.

Observando as temperaturas  $TG_{onset}$  e  $DTG_{onset}$ , a ordem de estabilidade é térmica é  $TGOM < DGOM < DGAU < DGOME$  (Tabela 3). O TGOM apresentou estabilidade termo-oxidativa próxima do DGOM, porém valores menores. Estas amostras diferem em suas massas molares, mas eles têm a mesma composição de ácidos graxos e possuem hidrogênios  $\beta$  na porção glicerídica o que pode afetar essa pequena diferença da estabilidade termo-oxidativa. A amostra DGAU apresentou maior estabilidade que DGOM e TGOM. Isso pode estar relacionado com a posição da dupla ligação. DGOME mostrou uma estabilidade térmica mais elevada do que a das outras amostras. Este resultado confirma a influência da insaturação da porção do ácido graxo. A epoxidação do OM retarda a sua degradação. Epoxidação é eficiente em aumentar a estabilidade termo-oxidativa de óleos [Naidiret *al*, 2012].

Observando as temperaturas  $T_{onset}$ , a ordem de estabilidade térmica das amostras altera,  $DGAU < DGOM = TGOM < DGOME$  (Tabela 3). DGAU apresentou a menor  $T_{onset}$ . TGOM e DGOM apresentaram a mesma  $T_{onset}$ . DGOME mostrou novamente uma estabilidade térmica mais elevada do que a das outras amostras.

Tabela 3- Dados de TG e DTG dos ésteres puros.

Amostra	Etapas	$T_i(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_f(^{\circ}C)$	Massa Perdida (%)	$TG_{onset}$ ( $^{\circ}C$ )	$DTG_{onset}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{onset}$ ( $^{\circ}C$ )
DGAU	I	181	376	404	39,1	181	177	308
	II	404	441, 45	595	60,2			
DGOM	I	156	373	387	44,8	158	156	314
	II	387	418	476	47,0			
	III	476	548	590	7,7			
DGOME	I	191	392	470	92,8	192	191	341
	II	470	541	595	6,9			
TGOM	I	148	377	391	51,0	157	148	314
	II	391	422	476	40,9			
	III	476	534	590	7,5			
TMPOM**	I	170	390	421	58,1	153	170	330
	II	421	447	493	34,3			
	III	493	545	595	7,2			

\*\*Cavalcante et al, 2014.

O éster do trimetilolpropano com o oleato de metila (TMPOM) é avaliado como um poliéster padrão à base de ácido oléico, que é usado como biolubrificante hidráulico [Cavalcante *et al*, 2014]. A sua estabilidade termo-oxidativa foi ligeiramente mais elevado do que os dos ésteres de poliglicerol (por  $TG_{onset}$  e  $DTG_{onset}$ ), mas ainda menor do que a de DGAU e DGOME. Por  $T_{onset}$ , a estabilidade de TMPOM foi menor que DGOME. Sabe-se que os poliésteres sem hidrogênio  $\beta$  são termicamente mais estáveis

do que os seus equivalentes ésteres de glicerol, e este comportamento foi confirmado por estes resultados de TGA.

Visto que essas análises fornecem uma estimativa preliminar da estabilidade térmica de um lubrificante, vamos usar a  $DTG_{onset}$  para fazer posteriores considerações, visto que apresenta um menor d.p. de reprodutibilidade.

## 5.5.PONTO DE FLUIDEZ

Outro parâmetro importante de um lubrificante é o ponto de fluidez, que é a temperatura em que o óleo deixa de fluir quando um frasco é inclinado durante o resfriamento (usualmente medido pela ASTM D97). Lubrificantes com baixo ponto de fluidez são interessantes para utilização em motores e sistemas hidráulicos que funcionam em climas de temperatura fria. Pode-se ter uma aproximação do ponto de fluidez de um óleo observando o seu ponto de fusão medido por DSC [Ajithkumar; Jayadas; Bhasi, 2009]. Yao *et al.* (2010) também estudou as propriedades de baixa temperatura de biolubrificantes utilizando os seus pontos de fusão medidos por DSC.

Um tetraéster sintetizado com ácido oléico (90%) e pentaeritritol apresentou o ponto de fluidez e o ponto de fusão de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente [Nagendramma, 2011; Yao, 2009]. O ponto de fluidez do triéster do trimetilolpropano com o ácido undecilênico foi de  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Padmaja *et al.*, 2012],  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  abaixo do ponto de fusão,  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Cavalcante *et al.*, 2014]. O ponto de fluidez dos ésteres sintetizados são provavelmente mais baixos que seus pontos de fusão medidos [Cavalcante *et al.*, 2014].

Comparando o ponto de fusão do DGAU ( $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) com o DGOM ( $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Figura 39), pode-se notar que ésteres de oleato apresentam melhores propriedades de fluxo a frio que os ésteres de undecilenoato. Esse comportamento pode ser explicado pela posição e configuração da insaturação em ambas cadeias: na cadeia do undecilenoato, a insaturação é posicionada no final da cadeia (cadeia linear) enquanto a insaturação cis do oleato torna a cadeia não linear, dessa forma o empacotamento e a cristalização é mais difícil do que a do undecilenoato, exigindo assim uma temperatura mais baixa. Observando o comportamento do DGOME, a presença do epóxido aumenta o ponto de fusão ( $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se comparado com o DGOM. O aumento da massa molar do TGOM em relação ao DGOM aumenta o ponto de fusão do éster ( $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Tabela 4).

Tabela 4- Ponto de fusão dos ésteres puros.

Amostra	Ponto de fusão (°C)
DGAU	-14
DGOM	-44
DGOME	9
TGOM	-32

Fonte: Própria

Figura 40- Curvas de DSC do a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM.

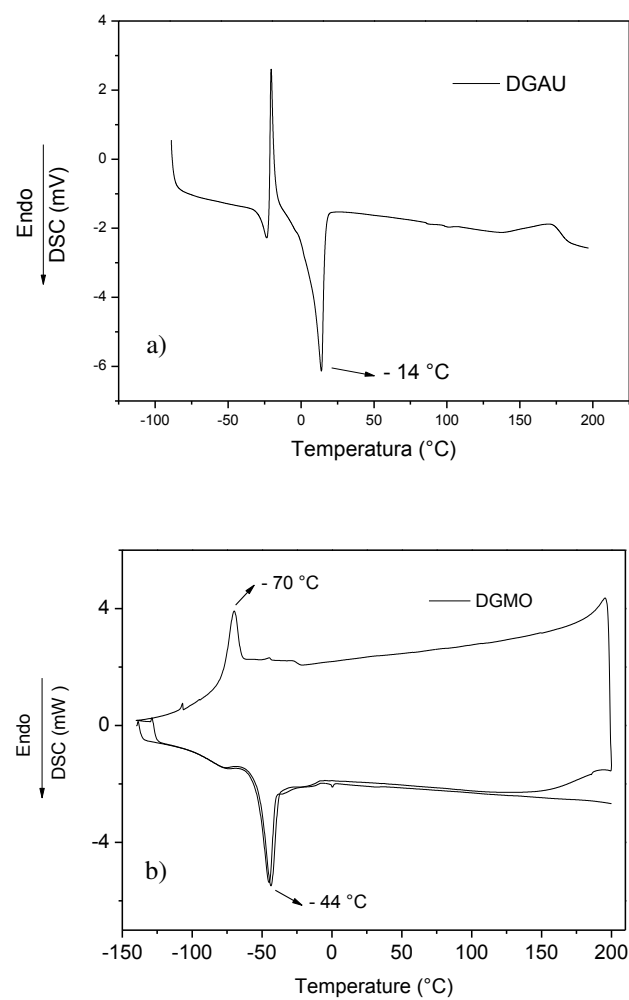
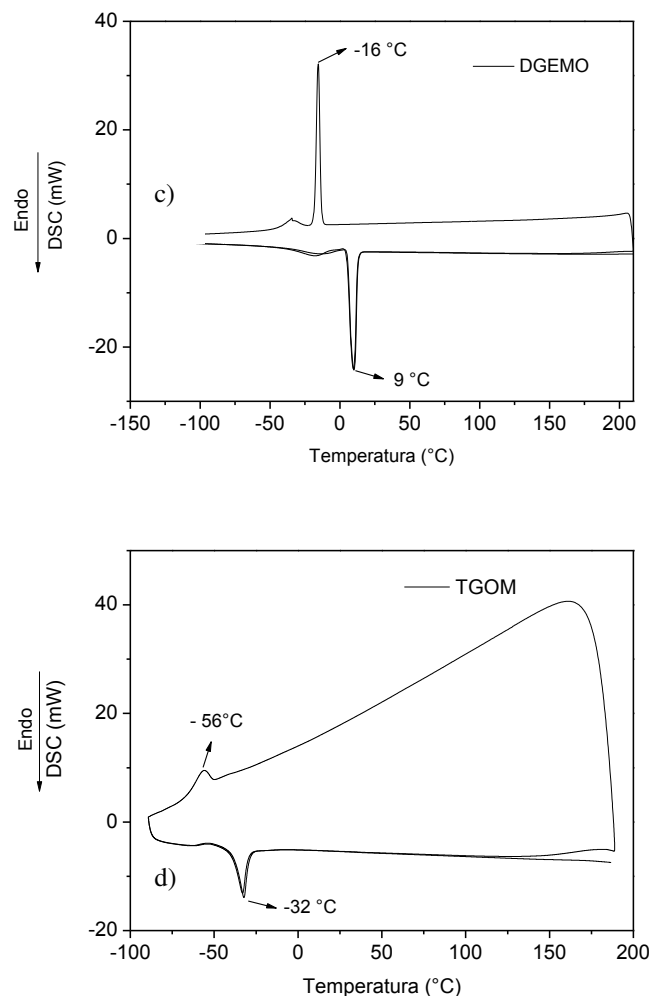


Figura 41- Curvas de DSC do a) DGAU; b) DGOM; c) DGOME e d) TGOM. (continuação)



## 5.6.AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ÉSTERES NO ÍNDICE DE VISCOSIDADE E NO PONTO DE FUSÃO DE UM ÓLEO MINERAL

Os ésteres foram adicionados nas proporções de 0,5 e 5% em volume em relação a um óleo base mineral (parafínico) da REDUC (Refinaria Duque de Caxias). Observando a Tabela 5 e 6, podem-se comparar as viscosidades a 40 e a 100 °C e o índice de viscosidade do óleo puro e do óleo com os ésteres como aditivos na concentração de 0,5% e 5% v/v, respectivamente. As duas tabelas mostram que a viscosidade a 40 °C diminui usando o DGAU como aditivo. A viscosidade a 40°C do DGAU puro é 28,3, viscosidade menor que a do OPP, dessa maneira a viscosidade da mistura também é menor que a do OPP. Já a viscosidade a 100 °C usando o DGAU como aditivo aumentou, assim como o IV aumentou de 102,1 para 107,6, visto que a

viscosidade do DGAU puro a 100 °C é maior que do OPP. Os outros ésteres aumentaram as viscosidades do OPP. O DGOM continuou sendo o que melhor aumenta o IV do OPP e o DGOME o que menos contribui no aumento do índice de viscosidade.

Na concentração de 0,5% v/v, o IV do OPP + DGAU é maior que do OPP + TGOM, a mesma tendência dos ésteres puros. Mas na concentração de 5% v/v, o IV do OPP + DGAU é menor do que do OPP + TGOM.

Tabela 5- Dados de viscosidade e índice de viscosidade do óleo puro e do óleo com os aditivos na concentração de 0,5% v/v.

Amostra	Viscosidade a 40 °C	Viscosidade a 100 °C	IV
Óleo Parafínico Puro (OPP)	30,149	5,202	101,9
OPP + DGAU	30,137	5,210	102,5
OPP + DGOM	30,179	5,217	102,7
OPP + DGOME	30,162	5,207	102,2
OPP + TGOM	30,164	5,209	102,3

Fonte: Própria.

Tabela 6- Dados de viscosidade e índice de viscosidade do óleo puro e do óleo com os aditivos na concentração de 5% v/v.

Amostra	Viscosidade a 40 °C	Viscosidade a 100 °C	IV
Óleo Parafínico Puro (OPP)	30,149	5,202	101,9
OPP + DGAU	29,690	5,243	107,6
OPP + DGOM	30,974	5,427	110,3
OPP + DGOME	31,599	5,445	107,3
OPP + TGOM	31,995	5,516	108,9

Fonte: Própria.

Foi avaliada também a influência dos ésteres no ponto de fusão do OPP da REDUC numa concentração de 5% em volume do óleo base. Observando a Tabela 7 e a Figura 40, o ponto de fusão do óleo parafínico aumentou 1,04 °C com os ésteres DGAU, DGOM e DGOME e 1,56 °C com o TGOM. Mesmo os ésteres puros apresentando valores de ponto de fusão bem diferentes um do outro, não mostraram influência significativa no ponto de fusão do OPP.

Tabela 7- Pontos de fusão do Óleo Parafínico Puro (OPP) e com os ésteres na concentração de 5% v/v.

Amostra	Pontos de Fusão (°C)
Óleo Parafínico Puro (OPP)	-9,94
OPP + DGAU	-8,9
OPP + DGOM	-8,9
OPP + DGOME	-8,9
OPP + TGOM	-8,38

Fonte: Própria.

Figura 42- Curvas de DSC do a) OPP; b) DGAU + OPP; c) DGOM + OPP; d) DGOME + OPP e e) TGOM + OPP.

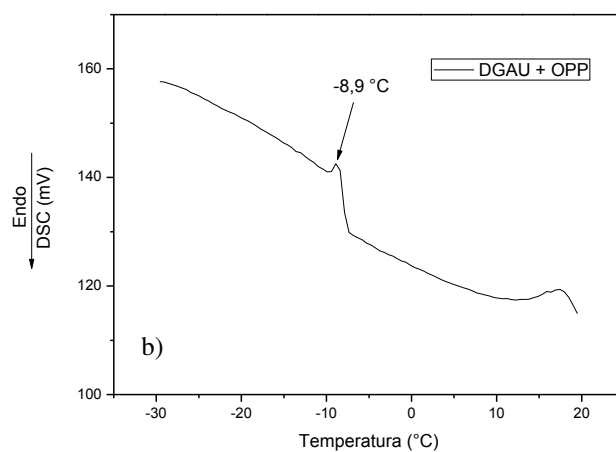
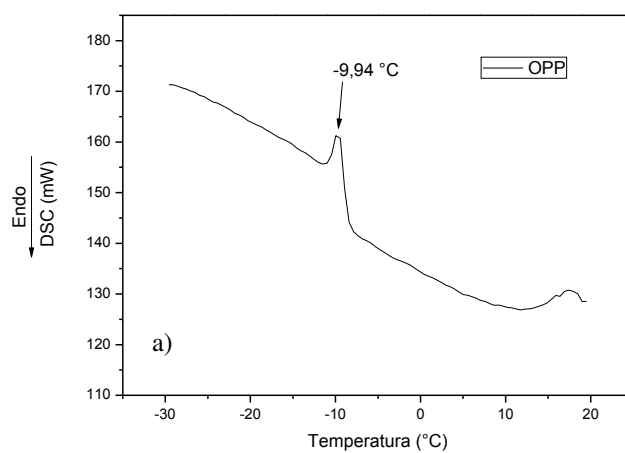
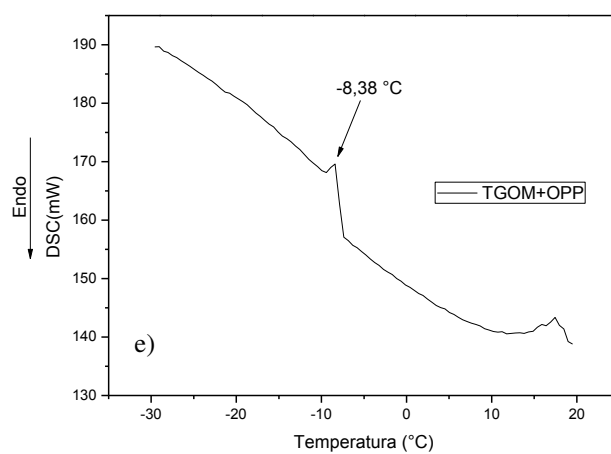
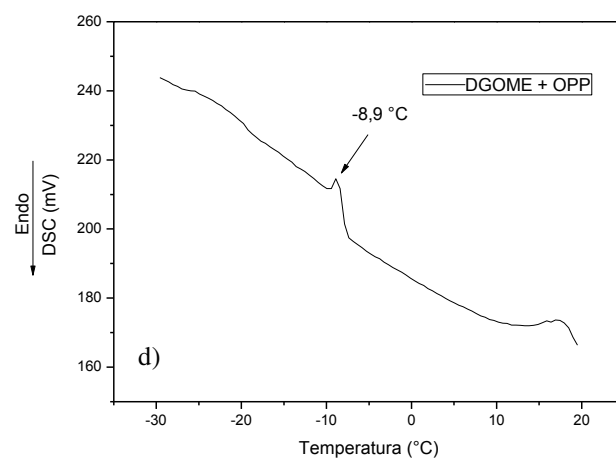
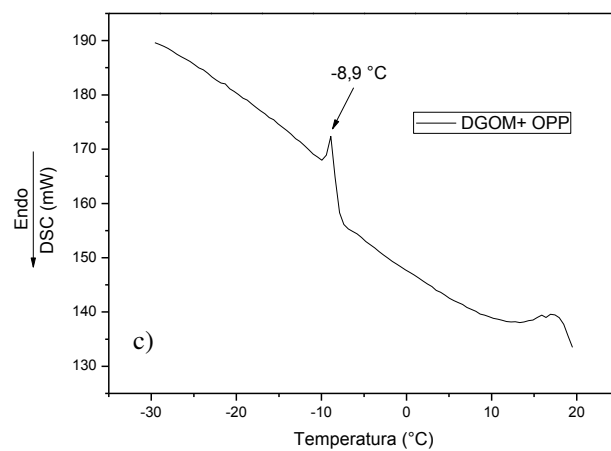


Figura 43- Curvas de DSC do a) OPP; b) DGAU + OPP; c) DGOM + OPP; d) DGOME + OPP e e) TGOM + OPP. (continuação).





## 6. CONCLUSÃO

O diglicerol linear foi obtido a partir da mistura reacional do poliglicerol. Quatro novos ésteres foram sintetizados, três a partir do diglicerol e um a partir do triglicerol. As reações foram efetivas na esterificação completa dos polióis com rendimentos entre 21 e 53%.

Dependendo da aplicação, seja como óleo base de um lubrificante ou como aditivo, um éster específico pode ser escolhido observando suas propriedades. A ordem de viscosidade foi DGOME > TGOM > DGOM > DGAU. As estruturas dos ésteres e a presença do epóxido alteram a viscosidade. Os ésteres apresentaram altos IV no intervalo de 154 – 198.

O éster DGOME apresentou uma maior estabilidade termo-oxidativa em comparação com os outros ésteres devido à presença do epóxido. A estabilidade termo-oxidativa do DGOM e do TGOM foram próximas. O DGAU apresentou maior estabilidade termo-oxidativa que o DGOM e o TGOM.

Apesar de maior viscosidade e maior estabilidade termo-oxidativa, o DGOME apresenta maior ponto de fusão (9 °C). O que não é interessante para aplicações em clima de temperatura fria. A temperatura de fusão do DGAU (– 14 °C) é menor que a do DGOME. Os pontos de fusão do DGOM (– 32 °C) e TGOM (– 44 °C) diferem devido à diferente massa molar. Estes últimos são interessantes para aplicações em clima de temperatura fria.

Usando numa concentração de 0,5% v/v, a influência no índice de viscosidade do OPP foi insignificante. Mas usando uma concentração de 5%, o aumento no índice de viscosidade do OPP foi de até 8,2 com o DGOM. Além disso, os ésteres, apesar de apresentarem pontos de fusão bem diferentes um do outro (puros), na concentração de 5% v/v, não modificaram o ponto de fusão do OPP em valores que os tornem desinteressantes.

## REFERÊNCIAS

- Ajithkumar, G.; Jayadas, N. H.; and Bhasi M. Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry. **Lubrication Science**, v.21, p.13-26, 2009.
- Anitha, M.; Kamarudin, S.K.; Kofli, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v.295, p.119–130, 2016.
- Alves, R. P. **Síntese e caracterização de biolubrificante derivado do óleo de linhaça**, 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
- Bhatti, H; Hanif, M; Qasim, M. Biodiesel Production from Waste Tallow. **Fuel**, v.87, n.13-14, p.2961-2966, 2008.
- Bondioli, P., From Oil Seeds to Industrial Products: Present and Future Oleochemistry, **Journal of Synthetic Lubrication**, v.21, n. 4, p.331-343, 2005.
- Boussambe, G. N. M.; Valentin, R.; Mouloungui, Z. Structural Analysis of Partial and Total Esters of Glycerol Undecenoate and Diglycerol Undecenoate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.92, n.11-12, p.1567-1577, 2015.
- Brown, P. Synthetic Basestocks (Groups IV and V) in Lubricant Applications. **Lubrication Engineering**, v.59, p.20-2, 2003.
- Bunker, S. P.; Wool, R. P. Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.40, p.451-458, 2002.
- Carriço, C. S.; Cruz, F. T.; Santos, M. B.; Oliveira, D. S.; Pastore, H. O.; Andrade, H. M. C.; Mascarenhas, A. J. S. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v.334, p.34-41, 2016.
- Canevarolo Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora Artlibera, 2003.
- Cavalcante, I. M.; Rocha, N. R. C.; Maier, M. E.; Lima, A. P. D.; Neto, D. M. A.; Brito, D. H. A.; Petzhhold, 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**, v.62, p.453-459, 2014.
- Christie, W. W. **Fatty acids: straight-chain monoenoic: Structures, occurrence and biochemistry**, 2014. Disponível em [http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/fa\\_mono/index.htm](http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/fa_mono/index.htm). Acesso em: 10 jan 2016.
- Clacens, J-M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. Synthesis and modification of basic mesoporous materials for the selective etherification of glycerol. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.143, p.687- 694, 2002.

Curschellas, C.; Nagy, K.; Windhab, E.; Limbach, H. J. Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.393, p.182-191, 2013.

Debnath, S., Raghavarao, K.S.M.S., Lokesh, B.R., Hydrodynamic, thermo-analytical and molecular structural investigations of enzyme interesterified oil and its thermo-oxidative stability by thermogravimetric analysis. **Journal of Food Engineering**, v.105, n.4, p.671-679, 2011.

European Patent Application. Flider, F. J. **Polyglycerol esters as functional fluids and functional fluid modifiers**. EP 0625563 A1, 1994.

European Patent Application. Kondo, N.; Uchida, K.; Tekase, Y.; Endo T. **Polyglycerol fatty acid ester and composition containing same**. EP 1 801 096 A1, 2007.

Faria, E. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T. O.; Antoniosi Filho, N.R. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v.27, p.1-9, 2002.

FNR, **Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe**, 2014. Disponível em: <<http://fnr.de/marktanalyse/marktanalyse.pdf>>: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR). Acesso em 15 abril 2016.

Garti, N.; Aserin, A.; Zaidman, B. Polyglycerol Esters: Optimization and Techno-Economic Evaluation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, p.878-883, 1981.

Gryglewicz, S.; Piechocki, W.; Gryglewicz, G. Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats. **Bioresource Technology**, v.87, p.35-39, 2003.

Guobin, H.; Zuyu, L.; Suling, Y.; Rufeng, Y. Study of reaction and kinetics in pyrolysis of methyl ricinoleate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.73, n.9, p 1109-1112, 1996.

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**, v.166, p.560-566, 2016.

Kumar, T. N.; Sastry, Y.S.R.; Lakshminarayana, G. Preparation and Surfactant Properties of Diglycerol Esters of Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.66, n.1, 1989.

Lazaro, L. M. S. M. Óleos vegetais da cozinha para as máquinas. **Lubes em Foco**, n. 15, p. 20-21, 2009. Disponível em <<http://www.lubes.com.br/edicoes/edicao15/index.html>> Acesso em 15 abril 2016.

Lubrizol Test Procedure. **Hydroxyl Value (Hindered Hydroxyls)**. TP-AATM-111C-02, 2006.

Lubrizol Test Procedure. **Hydrolxyl Value**. TP-AATM-111A-02, 2006.

Lucena, I. L.; Silva, G. F.; Fernandes, F. A. N. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 6885-6889, 2008.

Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E.; Perez-Pariente, J. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. **Topics in Catalysis**, v.27, p.105-117, 2004.

Martin, Andreas; Richter, Manfred. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.113, n.1, p.100-117, 2010.

Medeiros, M. A.; Araujo, M. H.; Augusti, R.; De Oliveira; L. C. A.; Lago, R. M. Acid-Catalyzed Oligomerization of Glycerol Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, p.1667-1673, 2009.

Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.112, n.1, p.10-30, 2010.

Nagendramma, P. Study of pentaerythritoltetraoleate ester as industrial gear oil. **Lubrication Science**, 23, p. 355-362, 2011.

Nagendramma, P.; Kaul, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.1, p.764-774, 2012.

Naidir, F., Yunus, R., Rashid, U., Masood, H., Ghazi, T.I.M., Ramli, I., The kinetics of epoxidation of trimethylolpropane ester. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 114, 816-822, 2012.

Nakamura, M.; Uemura, T.; Saiki, R.; Sakamoto, A.; Park, H.; Nishimura, K.; Terui, Y.; Toida, T.; Kashiwagi, K.; Igarashi, K. Toxic acrolein production due to  $\text{Ca}^{2+}$  influx by the NMDA receptor during stroke. **Atherosclerosis**, v. 244, p.131-137, 2016.

Neff, W. E.; Mounts, T. L.; Rinsch, W. M.; Konishi, H.; El-Agaimy, M. A. Oxidative stability of purified canola oil triacylglycerols with altered fatty acid compositions as affected by triacylglycerol composition and structure. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.71, n. 10, p. 1101-1109, 1994.

Padmaja, K. V.; Rao, B. V. S. K.; Reddy, R. K.; Bhaskara, P. S.; Singh, A. K.; Prasad, R. B. N. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. **Industrial Crops and Products**, v.35, n.1, p.237-240, 2012.

PerkinElmer Frequently Asked Questions/Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide, 2010. Disponível em: <[http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde\\_tgabeginnersguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf)>. Acesso em: 12 jan 2016.

Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A., Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

Rajendiran, A.; Sumathi, A.; Krishnasamy, K.; Kabilan, S.; Ganguli, D. Antiwear study on petroleum base oils with esters. **Tribology International**, 99, p. 47-56, 2016.

Ruppert, A. M.; Meeldijk, J. D.; Kuipers, B. W. M.; Ern , B. H.; Weckhuysen B. M. Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 7, p.2016-2024, 2008.

Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and Technology**, p.519-530, 2010.

Salimon, J., Salih, N.; Yousif, E.Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. **Arabian Journal of Chemistry**, 5(2), p. 193-200, 2012.

Scherr, C.e Ribeiro, J. P.**Gorduras em Laticínios, Ovos, Margarinas e  leos: Implicações para a Aterosclerose**. Sociedade Brasileira de Cardiologia, 2009.

Singh, H.; **Lubricants Technology - An Overview**, **Science in Africa**, 2002.

Disponível em: <<http://www.scienceinafrica.co.za/2002/november/lubes.htm>>. Acesso em: 15 março 2016.

Silva, J. A. C. Biodegradable Lubricants and Their Production Via Chemical Catalysis. **Tribology - Lubricants and Lubrication**, p.320, 2011.

Silva, J. A. C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica**, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Silva, J. A. C.; Soares, V. F.; Fernandez- Lafuente, R.; Habert, A. C.; Freire, D. M. G. Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.122, p.323-329, 2015.

Total; Biolubricants, 2014. Disponível em:

<<http://www.lubricants.total.com/pro/environment/sustainable-development/biolubs.html>> Acesso em 11 abril 2016.

United States Patent.Lemke, D. W. **Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters**.US6620904 B2, 2003.

Wittcoff, H.; Oach, J. R.; Miller, S.Polyglycerols. I. The Identification of Polyglycerol Mixtures by the Procedures of Allylation and Acetonation: Isolation of Pure Diglycerol. **Journal Series**, v.69, n. 76, p.2655 – 2657, 1947.

Yao, L., **Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances.** Graduate Theses and Dissertations. Paper 10212., Iowa State University, Ames, 2009.

Yao, L., Hammond, E., Wang, T., Bhuyan, S., e Sundararajan, S. Synthesis and Physical Properties of Potential Biolubricants based on Ricinoleic Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 87, 937-945, 2010.

Yao, L., Hammond, E. G., Wang, T., Bu, W. and Vaknin, D. Physical and monolayer film properties of potential fatty ester biolubricants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p.910-917, 2014.

Yunus, R.; Fakhru'l-Razi, A.; Ooi, T. L.; Omar, R.; Idris, A. Synthesis of Palm Oil Based Trimethylolpropane Esters with Improved Pour Points, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8178-8183, 2005.

Zaccheria, F.; Mariani, M.; Psaro, R.; Bondioli, P.; Ravasio, N. Environmentally friendly lubricants through a zero waste process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p.581-586, 2016.