



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

ÍTALO CASTRO RIOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS MOLÉCULAS DERIVADAS DA
MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus Communis L.*)
PARA APLICAÇÃO EM BIOLUBRIFICANTES**

FORTALEZA

2020

ÍTALO CASTRO RIOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS MOLÉCULAS DERIVADAS DA
MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus Communis l.*) PARA
APLICAÇÃO EM BIOLUBRIFICANTES

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

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

FORTALEZA

2020

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)

- R453s Rios, Ítalo Castro.
Síntese e caracterização de novas moléculas derivadas da mistura de ácidos graxos do óleo da mamona (*ricinus communis* L.) para aplicação em biolubrificantes / Ítalo Castro Rios. – 2021.
118 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profª. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Óleo da Mamona. 2. . Biolubrificantes. 3. Biodegradabilidade. 4. Antioxidante. I. Título.

CDD 540

ÍTALO CASTRO RIOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS MOLÉCULAS DERIVADAS DA
MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA MAMONA (*Ricinus Communis l.*) PARA
APLICAÇÃO EM BIOLUBRIFICANTES

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

Aprovada em: 03/07/2020

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Sandra de Aguiar Soares
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Raimundo Rafael de Almeida
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE)

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE)

Primeiramente a Deus, aos meus Pais, Afonso e Terezinha que de uma forma presente em minha vida sempre me ajudaram nos meus objetivos, e a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para o sucesso deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois o Senhor é o melhor amigo que se pode ter. Sem sua ajuda nada disso seria possível, sua força foi essencial para conseguir seguir em frente com a certeza que de uma forma ou de outra sempre iria dar certo.

Aos meus pais, Terezinha e Afonso que sempre me ensinaram valores éticos e morais, mostrando carinho, amor e respeito. Pais, vocês são pessoas incríveis, obrigado por sempre estarem comigo, mostrar a importância dos estudos e por sonhar os meus sonhos.

Ao João Paulo, por ter sido mais que um colega de trabalho, mas um ótimo amigo que me auxiliou nos momentos mais difíceis. A jornada não foi fácil, mas sempre demos força um ao outro. Agradeço por tudo que passamos lado a lado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Obrigado.

A Profa. Dra. Nágila, por acreditar no trabalho e fornecer a ferramentas necessárias para o desenvolvimento do mesmo. Agradeço de todo o coração por ter aberto as portas do laboratório no momento mais difícil da minha jornada dentro da UFC. No Labpim pude me sentir acolhido e feliz novamente para realizar a pesquisa, nunca vou esquecer tamanha generosidade.

Ao professor Eduardo e a sua esposa Tathilene, que foram peças importantes na elaboração dos artigos e na finalização da tese.

Ao LABPIM (Laboratório de Polímeros e Inovação de Material), por ser um ambiente completo em pesquisa e por ser um ambiente familiar.

Ao NPL (Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes), por abrir as portas tanto na participação do Grupo como para o conhecimento.

Ao CENAUREM (Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear), em especial ao Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira, que forneceu solícitamente as análises dos espectros de RMN das amostras.

“ Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda”.
(Paulo Freire

RESUMO

O frequente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamentos das reservas vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustíveis e derivados, como os lubrificantes alternativos baseados em diferentes óleos vegetais e/ou animais. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo: um estudo comparativo entre os catalisadores PTSA e Amberlyst-15 dry, produzir 26 amostras de biolubrificantes a partir da mistura dos ácidos graxos do óleo da mamona, modificando-os estruturalmente através de reações orgânicas, tais como: esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos, estudar os aditivos antioxidantes TBHQ, XTREN 8 e 12, NAUGALUBE® e ácido ascórbico, em diferentes concentrações para avaliar a influência destes nos valores de estabilidade oxidativa, estudar a taxa de biodegradabilidade das amostras de óleo mineral, óleo vegetal, mistura de ácidos graxos e biolubrificantes pelo método da bio-cinética e avaliar a degradação térmica de amostras biolubrificantes com diferentes polaridades. O estudo realizado entre os catalisadores apresentou o catalisador PTSA mais eficiente. Em seguida, os álcoois metanol, etanol, propanol, 3-metil-1-butanol, butanol, terc-butanol, hexanol, ciclohexanol, octanol e 2-etilhexanol foram utilizados na reação de esterificação para avaliar a influência estrutural nas propriedades físico-químicas dos ésteres, com isso os ésteres produzidos a partir dos álcoois 3-metil-1-butanol, 2-etilhexanol e propanol foram escolhidos para dar continuidade no processo de modificação estrutural da mistura dos ácidos graxos do óleo de mamona. Em seguida, realizou-se uma reação de epoxidação, medindo também as propriedades físico-químicas. Em seguida, os ésteres epoxidados foram submetidos a reações de abertura dos anéis oxiranos, com os reagentes água, 3-Metil-1-Butanol, Butanol, 2-Etilhexanol, Ácido Iso-Butírico e Ácido Butírico, para produção dos biolubrificantes com diferentes polaridades. Através da avaliação dos parâmetros físico-químicos, pôde-se concluir que os materiais obtidos possuem alto potencial de aplicação industrial como biolubrificantes, sobretudo por possuir excelentes propriedades a frio e por atenderem as classificações de viscosidade SAE e ISO. Já o teste dos aditivos antioxidantes e o teste de blenda de aditivos, primários e removedor de oxigênio, em uma amostra de biolubrificante, permitiu observar que, quanto maior a concentração de antioxidante, maior o tempo de estabilidade oxidativa e que a composição dos antioxidantes influencia diretamente nesse parâmetro físico-químico. O estudo de biodegradabilidade, sem uso de microrganismos, entre as amostras avaliadas demonstrou que o óleo vegetal possuiu o menor tempo de meia vida, 12 dias, e a maior taxa de biodegradabilidade, 65%, diferentemente do seu análogo mineral que apresentou um tempo de meia vida de 222 dias e uma baixa taxa de

biodegradabilidade. O estudo de análise térmica demonstrou que diferentes polaridades dos biolubrificantes influencia diretamente nos valores de energia de ativação, no caso, o biolubrificante mais polar, que apresenta maior quantidade de hidroxila em sua estrutura, apresentou valores superiores do que aquele mais apolar. Os resultados são animadores para aplicação industrial dos materiais sintetizados, pois os diferentes reagentes utilizados nas sínteses dos materiais atendem a uma ampla faixa de utilização dos mesmos no cenário industrial.

Palavras-chave: Óleo da Mamona; Biolubrificantes; Biodegradabilidade; Antioxidante.

ABSTRACT

The frequent rise in the oil price and the possibility of depletion reserves have been motivated the researchers to search for fuels and derivatives, like alternative lubricants based on different vegetable oils and/or animals. Thus, the present work aimed to: a comparative study between PTSA and Amberlyst-15 dry catalysts, produce 26 samples of biolubricants from mixture castor oil fatty acids, structurally modifying them through organic reactions, such as: esterification, epoxidation and oxirane rings opening, study the antioxidant additives TBHQ, XTREN 8 e 12, NAUGALUBE® and ascorbic acid, in different concentrations to evaluate their influence on oxidative stability values, study the biodegradability rate from the samples mineral oil, vegetable oil, mixture of fatty acids and biolubricants, using the bio-kinetics method and evaluate the biolubricant samples thermal degradation with different polarities. The study carried out between the catalysts showed that PTSA catalyst was the most efficient. Then, the alcohols methanol, ethanol, propanol, 3-methyl-1-butanol, butanol, tert-butanol, hexanol, cyclohexanol, octanol and 2-ethylhexanol were used in the esterification reaction to evaluate esters physicochemical properties structural influence, with this, the esters produced from the 3-methyl-1-butanol, 2-ethylhexanol and propanol alcohols were chosen to continue the structural modification process of mixture castor oil fatty acid. Then, an epoxidation reaction was carried out, also measuring the physical-chemical properties. Then, the epoxidized esters were subjected to oxirane rings opening reactions with the reagents water, 3-Methyl-1-Butanol, Butanol, 2-Ethylhexanol, Iso-Butyric Acid and Butyric Acid, for the production of biolubricants with different polarities. The physical-chemical parameters were analyzed and it was possible to conclude that the obtained materials have a high potential for application as biolubricants, mainly for having excellent cold properties and for meeting the SAE and ISSO viscosity classifications. The antioxidant additives test and the blend additives test, primary and oxygen remover, in a biolubricant sample, allowed us to observe that the antioxidant concentration higher, the longer the oxidative stability time and that the antioxidants composition influences directly in this physical-chemical parameter. The biodegradability study, without microorganisms use, among the samples evaluated showed that the vegetable oil had the shortest half-life, 12 days, and the highest biodegradability rate 65%, unlike its mineral analog, which showed a half-life of 222 days and a low biodegradability rate. The thermal analysis study showed that different polarities of the biolubricants directly influence the activation energy values, in this case, the more polar biolubricant, which has a greater amount of hydroxyl in its structure, presented higher values than the apolar biolubricant. The results are

encouraging for the synthesized materials industrial application, since the different reagents used in the materials synthesis serve a wide range in the industrial scenario use.

Keywords: Castor Oil; Biolubricants; Biodegradability; Antioxidant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Estruturas dos óleos minerais em: (a) parafínicos, (b) naftênicos, (c) aromáticos.....	21
Figura 2	- Estudo de mercado de lubrificantes.....	22
Figura 3	- Demanda global de lubrificantes por região e por produto.....	22
Figura 4	- Consumo nacional de lubrificante.....	23
Figura 5	- Estrutura de um triglicerídeo.....	26
Figura 6	- Representação estrutural dos ácidos graxos mais comuns.....	27
Figura 7	- Estrutura do Ácido graxos presente no Óleo da mamona.....	30
Figura 8	- Área plantada, colhida e produção de mamona no Brasil e por região.....	30
Figura 9	- Mecanismo reacional de esterificação.....	31
Figura 10	- Mecanismo reacional de epoxidação.....	32
Figura 11	- Mecanismo reacional de abertura dos anéis oxiranos catalisada por ácido.....	33
Figura 12	- Etapas do processo de auto-oxidação.....	36
Figura 13	- Mecanismo de atuação de um antioxidante primário no processo de oxidação.....	38
Figura 14	- Esquema das reações de esterificação.....	44
Figura 15	- Esquema das reações de epoxidação.....	45
Figura 16	- Esquema das reações de abertura dos anéis oxirano.....	46
Figura 17	- Esquema de empacotamento das colunas cromatográficas.....	49
Figura 18	- Estrutura do ácido ricinoléico e seu respectivo espectro de RMN ¹ H.....	52
Figura 19	- Conversão catalítica PTSA vs Amberlyst 15.....	56
Figura 20	- Estrutura da Amberlyst 15 (A) e do p-toluenosulfônico (B).....	56
Figura 21	- Estruturas químicas dos ésteres e suas respectivas siglas.....	58
Figura 22	- Estrutura do produto 3M1B e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	63
Figura 23	- Estrutura do produto 2E1H e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	63
Figura 24	- Estrutura do produto P e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	64
Figura 25	- Estrutura do produto E3M1B e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	65
Figura 26	- Estrutura do produto E2E1H e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	65
Figura 27	- Estrutura do produto EP e seu respectivo espectro RMN ¹ H.....	65
Figura 28	- Estruturas químicas dos ésteres epoxidados e suas respectivas siglas.....	68
Figura 29	- Estruturas químicas dos biolubrificantes e suas respectivas siglas.....	71

Figura 30	- Estrutura do produto B1 e seu respectivo espectro RMN.....	71
Figura 31	- Estrutura do produto B2 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	72
Figura 32	- Estrutura do produto B3 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	73
Figura 33	- Estrutura do produto B4 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	73
Figura 34	- Estrutura do produto B5 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	73
Figura 35	- Estrutura do produto B6 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	73
Figura 36	- Estrutura do produto B7 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	74
Figura 37	- Estrutura do produto B8 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	74
Figura 38	- Estrutura do produto B9 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	75
Figura 39	- Estrutura do produto B10 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	75
Figura 40	- Estrutura do produto B11 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	75
Figura 41	- Estrutura do produto B12 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	76
Figura 42	- Estrutura do produto B13 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	76
Figura 43	- Estrutura química dos aditivos NAUGALUBE® e XTREN.....	88
Figura 44	- Estrutura do produto OCT e seu respectivo espectro RMN 1H.....	91
Figura 45	- Estrutura do produto EOCT e seu respectivo espectro RMN 1H.....	91
Figura 46	- Estrutura do produto B14 e seu respectivo espectro RMN 1H.....	91
Figura 47	- Taxa de biodegradabilidade das amostras em função do tempo.....	95
Figura 48	- Curvas de TGA sob atmosfera oxidativa para B7.....	97
Figura 49	- Curvas de TGA sob atmosfera oxidativa para B9.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição de óleos vegetais e respectivas estruturas dos ácidos graxos.....	27
Tabela 2	- Composição dos ácidos graxos presente no óleo da mamona.....	29
Tabela 3	- Composição dos ácidos graxos presente no óleo da mamona.....	37
Tabela 4	- Diferentes métodos de ensaio de biodegradabilidade.....	40
Tabela 5	- Coeficiente composição efetiva para biodegradação ECB de diversas amostras.....	51
Tabela 6	- Propriedades físico-químicas dos ácidos graxos do óleo da mamona.....	53
Tabela 7	- Siglas e nomenclaturas dos álcoois.....	59
Tabela 8	- Propriedades físico-químicas dos ésteres.....	59
Tabela 9	- Parâmetros físico-químicos dos ésteres epoxidados.....	68
Tabela 10	- Informações da produção dos biolubrificantes.....	70
Tabela 11	- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir da amostra E3M1B.....	77
Tabela 12	- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir da amostra E2E1H.....	80
Tabela 13	- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir do EP.....	83
Tabela 14	- Classificação ISO 3448.....	85
Tabela 15	- Classificação SAE J300.....	85
Tabela 16	- Classificação dos biolubrificantes.....	86
Tabela 17	- Diferentes tipos e concentrações de aditivos.....	87
Tabela 18	- Frações médias das amostras eluídas.....	92
Tabela 19	- Coeficiente ECB e tempo de meia-vida das amostras.....	94
Tabela 20	- Temperaturas de início, pico e burnout observadas para B7 e B9.....	98
Tabela 21	- Energia de ativação determinada para B7 e B9.....	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Lubrificantes	20
3.2	Biolubrificantes	23
3.3	Óleos vegetais para produção de biolubrificantes	26
3.3.1	<i>Óleo de mamona</i>	28
3.4	Reações orgânicas	31
3.4.1	<i>Reação de esterificação</i>	31
3.4.2	<i>Reação de epoxidação</i>	32
3.4.3	<i>Reação de abertura dos anéis oxirano</i>	33
3.5	Propriedades Físico-Químicas	34
3.6	Aditivos	36
3.7	Biodegradabilidade	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.2	Síntese dos biolubrificantes	42
4.2.1	<i>Reação de esterificação</i>	43
4.2.2	<i>Reação de epoxidação</i>	44
4.2.3	<i>Reação de abertura dos anéis oxirano</i>	45
4.3	Ressonância magnética nuclear (RMN)	46
4.4	Ensaio físico-químico	46
4.4.1	<i>Índice de acidez</i>	46
4.4.2	<i>Estabilidade oxidativa - Método Rancimat</i>	47
4.4.3	<i>Viscosidade cinemática e Índice de viscosidade</i>	47
4.4.4	<i>Massa específica</i>	47
4.4.5	<i>Ponto de fluidez</i>	48
4.4.6	<i>Análise termogravimétrica</i>	48
4.5	Biodegradabilidade	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1	Síntese dos biolubrificantes.....	52
5.1.1	Ácidos graxos do óleo da mamona.....	52
5.1.1.1	<i>Análise de RMN ¹H dos ácidos graxos do óleo da mamona.....</i>	52
5.1.1.2	<i>Caracterização físico-química dos ácidos graxos do óleo da mamona.....</i>	58
5.1.2	Reação de esterificação.....	55
5.1.2.1	<i>Comparação catalítica para a produção do portfólio de biolubrificantes.....</i>	55
5.1.2.2	<i>Influência estrutural na caracterização físico-química dos ésteres.....</i>	63
5.1.2.3	<i>Análise de RMN ¹H dos ésteres.....</i>	63
5.1.3	Reação de Epoxidação.....	65
5.1.3.1	<i>Análise de RMN ¹H dos ésteres epoxidados.....</i>	65
5.1.3.2	<i>Caracterização físico-química dos ésteres epoxidados.....</i>	68
5.1.4	Reação de abertura dos anéis oxiranos (formação dos biolubrificantes).....	70
5.1.4.1	<i>Análise de RMN ¹H dos biolubrificantes.....</i>	71
5.1.4.2	<i>Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do E3M1B.....</i>	77
5.1.4.3	<i>Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do E2E1H.....</i>	80
5.1.4.4	<i>Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do EP.....</i>	83
5.1.5	Classificação dos biolubrificantes.....	84
5.2	Estudo de aditivos antioxidantes.....	87
5.3	Ensaio de Biodegradabilidade.....	90
5.4	Estudo de Análise Termogravimétrica.....	96
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100
	REFERÊNCIAS.....	102
	APÊNDICE A - PATENTE REGISTRADA NO INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL INPI.....	112
	APÊNDICE B - ARTIGO PUBLICADO COMO AUTOR PRINCIPAL NA REVISTA INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS.....	113
	APÊNDICE C - ARTIGO PUBLICADO COMO AUTOR PRINCIPAL NA REVISTA BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY.....	114
	APÊNDICE D - ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA JOURNAL AMERICAN OIL CHEMICAL SOCIETY.....	115

APÊNDICE E - ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH.....	116
APÊNDICE F - ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN.....	117
APÊNDICE G - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REACIONAIS DO TRABALHO.....	118

1 INTRODUÇÃO

O mercado de lubrificantes, proveniente das indústrias de petróleo, vem crescendo nos últimos anos (AMIRIL et al., 2018). Estima-se que em 2017 a produção mundial de lubrificantes tenha sido de aproximadamente 39 milhões de toneladas, sendo o setor automotivo responsável por 60% de seu consumo (HAMDAN et al., 2018). O grande uso de produtos derivados do petróleo pode resultar em problemas ambientais, como poluição dos oceanos e aumento da concentração de dióxido de carbono. Isso ocorre, entre outros fatores, devido ao processo de extração e refino desses materiais (FERNANDES et al., 2018). Além disso, o aumento do preço do óleo mineral e a possibilidade de esgotamento das reservas (MOBARAK et al., 2014) são outros fatores que vêm recebendo crescente atenção dos pesquisadores para encontrar fontes alternativas de energia renovável, sendo os óleos vegetais a principal matéria-prima em investigação. (HARO et al., 2018).

Os óleos vegetais são uma mistura de triglicerídeos, moléculas de glicerol com três longas cadeias de diversas moléculas de ácidos graxos ligadas ao grupo hidroxila por ligações éster (QUINCHIA et al., 2010). Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais podem ter diferentes tamanhos de cadeia de carbono (4-26 carbonos), além do número de insaturação (MANNEKOTE et al., 2018), sendo o ácido oleico (C18: 1) o ácido graxo mais comum e representativo dos óleos vegetais.

No século XIX, os óleos vegetais já eram usados na produção de biolubrificantes (DELGADO et al., 2014). Isso se deve ao fato de os óleos vegetais terem se mostrado uma boa alternativa para a produção de biolubrificantes, não apenas por possuírem longas cadeias de carbono, como os lubrificantes minerais (HEIKAL et al., 2017), mas também por terem a vantagem de apresentar uma alta taxa de biodegradabilidade (DIAZ et al., 2017). Além disso, eles exibem alta lubrificação (ARAVIND et al., 2015), alto índice de viscosidade (VI), têm maior ponto de inflamação e menores perdas evaporativas que o óleo mineral (MOBARAK et al., 2014), além de bom ponto de fluidez. Como desvantagem, apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa (CAVALCANTI et al., 2018). Alguns óleos, como o óleo de mamona, podem conter ácidos graxos de diferentes tipos, o que torna uma matéria-prima desejável para diversas aplicações industriais.

No Brasil, cerca de 45% da matriz energética é composta por fontes de energia renováveis, bem acima da média global, que é de apenas 14%. Diferentemente dos países europeus, o Brasil possui grandes campos de produção agrícola, o que viabiliza economicamente o negócio de agroenergia (CÉSAR et al., 2010). A região Nordeste do Brasil

é a principal responsável pela produção de mamona no país. Isso se deve à fácil adaptação do vegetal nessa condição climática, tornando o cultivo da mamona uma fonte de renda para muitas famílias da região (CONEJERO et al., 2017).

A produção mundial de mamona é estimada em aproximadamente 1,8 milhão de toneladas por ano, sendo o Brasil, Índia e China os maiores produtores (AZAD et al., 2016). Por outro lado, os EUA, a Comunidade Econômica Européia e o Japão são os principais importadores de óleo de mamona (SUJATHA et al., 2008). Ao longo dos anos, o Brasil experimentou oscilações na produção de mamona. No entanto, em 2018 houve um crescimento na produção de mamona, atingindo um valor de 19.314 toneladas (IBGE, 2018). Como o óleo da mamona não compete com a indústria alimentícia, é de grande valia destinar essa matéria prima para uso industrial, como uso em lubrificação por exemplo. Para isso, é importante melhorar as propriedades físico-químicas desse óleo.

Modificações químicas podem ser feitas para melhorar o desempenho de um lubrificante obtido a partir de óleos vegetais. Como exemplo, a reação de esterificação e epoxidação podem ser mencionadas. O primeiro permite um aumento da estabilidade térmica (MCNUTT e HE, 2016), devido a inserção de uma cadeia de carbonos e substituição de um grupo ácido, enquanto o segundo melhora a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais (KANIA et al., 2015) devido à substituição de uma ligação dupla por um anel de oxirano (AGUILERA et al., 2019). Finalmente, para melhorar as propriedades finais do lubrificante, uma alternativa seria uma reação de abertura do anel de oxirano (KULKARNI et al., 2013).

O termo "biolubrificante" refere-se a todos os lubrificantes, que podem ser facilmente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente, (SALIMON et al., 2010). Por sua vez, uma substância para ser biodegradável precisa ter a capacidade de ser decomposta, em um intervalo de até 1 ano, em produtos como CO₂ e água (SILVA, 2012). Os biolubrificantes são usados entre duas superfícies em movimento relativo para formar entre elas um filme líquido que reduz o atrito (KANIA et al., 2015) e, conseqüentemente, aumenta a longevidade dos equipamentos, pois o uso desses materiais favorece o processo de dissipar calor. (SRIPADA et al., 2013).

No Brasil, embora os biolubrificantes sejam produzidos em baixa escala, existem empresas que investem nesses produtos, principalmente aqueles à base de óleo de mamona. A modificação química dessa matéria prima tem como finalidade de uso em fluidos de corte para retificação, processo de corte de ferramentas especiais que atua em metais, agindo na lubrificação e refrigeração ao mesmo tempo (SOARES, 2013).

O trabalho visou contribuir no cenário da química verde, pela preocupação ambiental em substituir matéria-prima de origem mineral por matéria-prima de origem vegetal, obtendo assim produtos mais amigáveis ao meio ambiente. Além disso, contribuiu na química de obtenção de biolubrificantes, tanto na escolha da rota química, devido a sequência inédita de reações orgânicas utilizada para obtenção dos mesmos, como na síntese de diversas moléculas biolubrificantes inéditas a partir de diferentes reagentes com diferentes grupos funcionais. A sequência e os reagentes utilizados possibilitaram estudos paralelos, tais como: avaliar a influência de diferentes arranjos estruturais nas propriedades físico-químicas e na biodegradabilidade das moléculas biolubrificantes; e avaliar a influência de diferentes polaridades na degradação térmica das moléculas biolubrificantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um portfólio de novas moléculas biolubrificantes, com diferentes grupos funcionais e polaridades, a partir da mistura dos ácidos graxos do óleo da mamona.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar ésteres a partir da mistura dos ácidos graxos do óleo da mamona com diferentes álcoois;
- Comparar PTSA e Amberlyst 15 - dry na reação de esterificação;
- Sintetizar biolubrificantes com diferentes estruturas químicas e polaridades;
- Classificar os biolubrificantes de acordo com os graus ISO e SAE.
- Avaliar os antioxidantes TBHQ puro, XTREN 8, XTREN 12 e Naugalube®, por meio do tempo de estabilidade oxidativa em uma amostra de biolubrificante sintetizado;
- Avaliar a sinergia entre antioxidantes primários TBHQ puro, XTREN 8, XTREN 12 e a sinergia entre um antioxidante primário (TBHQ puro) e um removedor de oxigênio (ácido ascórbico);
- Avaliar a biodegradabilidade das amostras de: mistura dos ácidos graxos do óleo da mamona, óleo da mamona, óleo mineral naftênico e diferentes amostras de biolubrificantes;
- Avaliar a influência da polaridade na degradação termo oxidativa nas amostras sintetizadas de biolubrificantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lubrificantes

A procura por material que facilite o transporte de um objeto é alvo de investigação desde os tempos mais remotos da humanidade. É relatado por Anderson et al. (1991) que o homem primitivo provavelmente notou como era mais fácil transportar toras que haviam sido arrancadas de casca por causa da lubrificação fornecida pela seiva que escorria da madeira. Outros lubrificantes pré-históricos eram lama ou juncos esmagados, colocados sob trenós arrastados para transportar caça ou pedras para construção civil.

É de conhecimento de uma grande parte da parcela populacional, que o petróleo bruto tenha se tornado a comódite mais comercializada desde início do século. Com isso, é de se esperar que, os lubrificantes minerais, aqueles derivados do petróleo, sejam dentre todos os tipos de lubrificantes os mais utilizados atualmente. O mesmo também exerce uma grande influência na economia mundial e nas economias de cada país. Os preços do petróleo além de afetar as economias de cada país de forma individual, afeta também os mercados financeiros e os preços das ações negociadas por esses mercados (CEVIK et al., 2020).

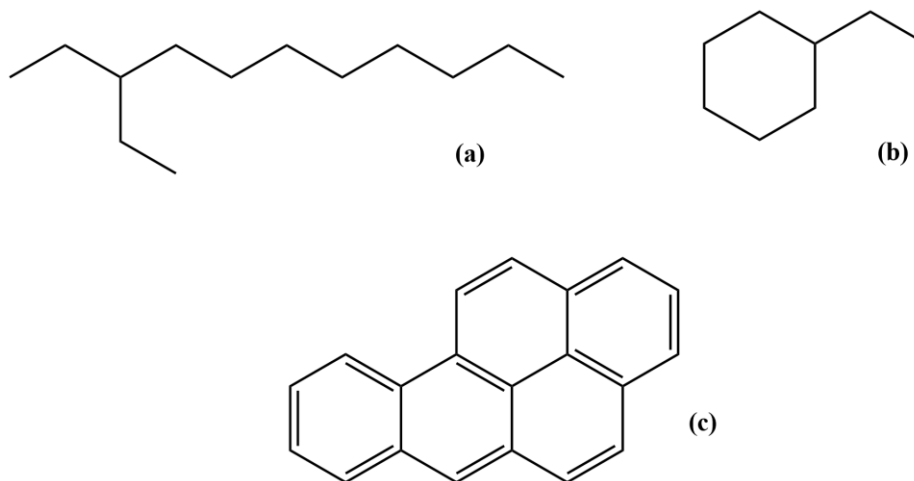
Os lubrificantes são utilizados em todos os setores da indústria com a finalidade de reduzir a fricção e evitar o desgaste entre máquinas e materiais (SHOMCHOAM e YOOSUK, 2014). Os óleos base constituem a maior parcela na formulação final de um lubrificante, com valores variando entre 80 a 90% do volume total (FLORES-CASTAÑEDA et al., 2015). Existem três formas de classificação em relação aos óleos base, podendo ser consideradas como: naturais, minerais ou sintéticos. Os óleos minerais são obtidos diretamente do petróleo, onde inicialmente é tratado por processos de destilação e refino. Por sua vez, os sintéticos são aqueles produzidos através de modificações químicas (SILVA, 2015), e os naturais são aqueles de origem animal ou vegetal (SINGH et al., 2017).

Inicialmente, os primeiros óleos lubrificantes usados em máquinas, no século XIX, foram principalmente baseados em fontes vegetais ou animais, porém o advento do lubrificante mineral, à base do petróleo, produziu avanços rápidos na tecnologia de lubrificação, que culminou em um domínio em relação aos outros óleos (REEVES et al., 2015).

Os lubrificantes minerais podem ser do tipo parafínicos, naftênicos, ou ainda em menor grau, aromáticos, de acordo com o tipo de hidrocarboneto presente em sua composição (ZZEYANI et al., 2017). Estes possuem em média 20 a 50 átomos de carbono por molécula, dos quais, parafínicos são constituídos de alcanos lineares ou ramificados, os naftênicos são

cicloalcanos com cadeias laterais, e os aromáticos são principalmente alquil benzenos, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Estruturas dos óleos minerais em: (a) parafínicos, (b) naftênicos, (c) aromáticos

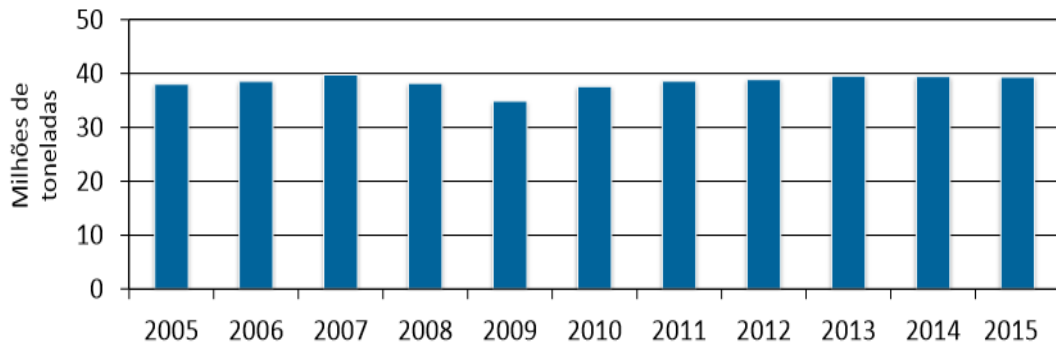


Fonte: Autor.

Os óleos parafínicos são frequentemente usados em cremes hidratantes, espessantes, e solubilizantes hidrofóbico em aplicações de cuidados pessoais (KOH; GROSS, 2016). Esses óleos apresentam altos ponto de fluidez, elevados índices de viscosidades e uma alta resistência a oxidação. Já os naftênicos apresentam valores mais negativos de ponto de fluidez, um grande teor de óleo e são corriqueiramente utilizados como emulsificantes (MUNIZ, 2008), podendo ser utilizados nas formulações de óleos de corte, óleos para amortecedores e como óleo isolante para transformadores elétricos. Os óleos de característica aromática encontram aplicações como óleos extensores na indústria de borracha (BRASIL, 2011).

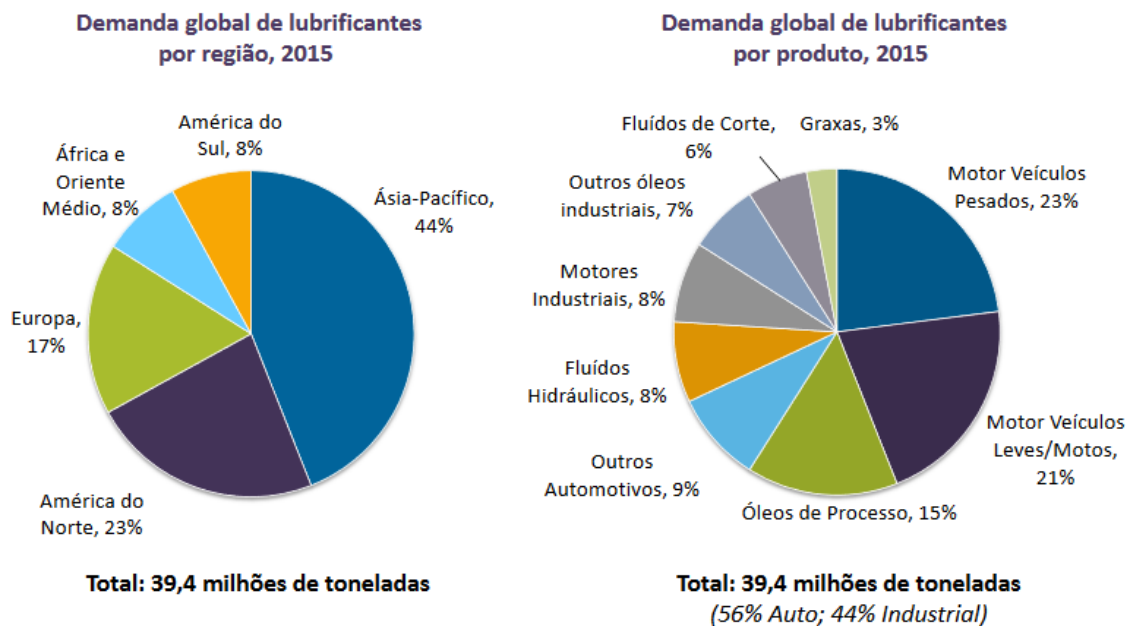
Os lubrificantes ocupam uma importante posição de mercado no cenário mundial. Seu consumo foi estimado em valores maiores que 30 milhões de toneladas por ano (ÅKERMAN et al., 2011) entre os anos de 2005 a 2011. A Figura 2 mostra um perfil do mercado em um intervalo de dez anos e a Figura 3 mostra a demanda global desse material.

Figura 2 – Estudo de mercado de lubrificantes



Fonte: Factor-Kline (2016).

Figura 3 – Demanda global de lubrificantes por região e por produto

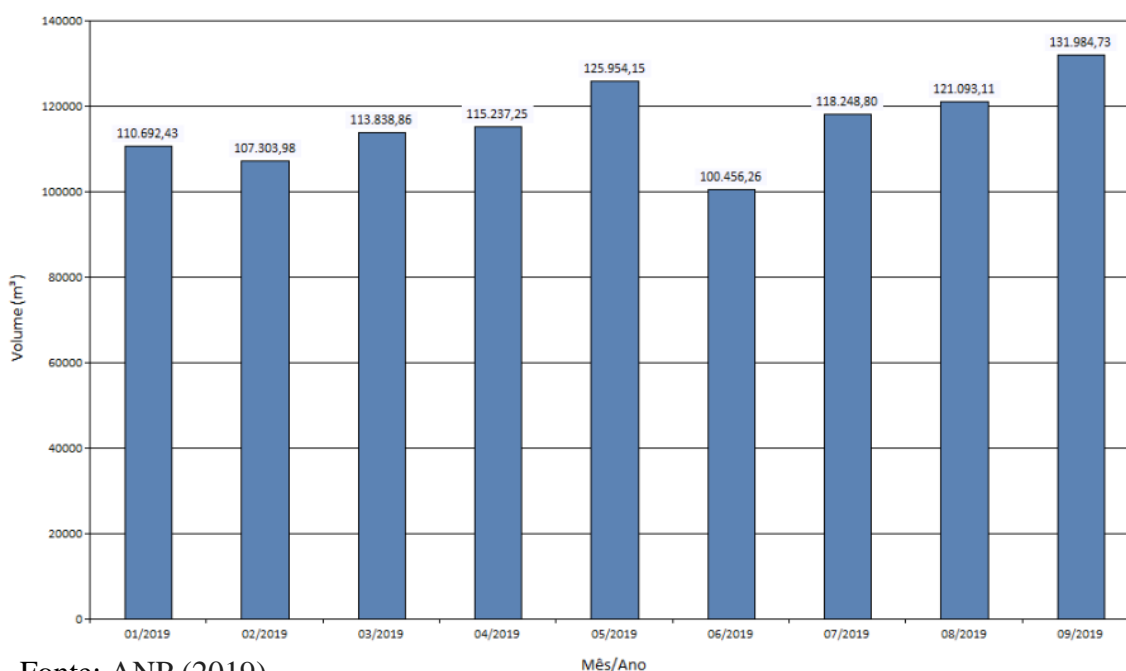


Fonte: Factor-Kline (2016).

Um fator alarmante do uso de lubrificantes, é que, 20% dos 5,2 milhões de toneladas consumidos por ano na Europa são descartados no meio ambiente, e que apenas uma pequena quantidade de óleo mineral pode poluir um milhão de litros de água (MCNUTT; HE, 2016). Problemas ambientais, como a poluição, têm ganhado repercussão devido suas consequências a curto e longo prazo, por isso, há regulamentos crescentes sobre a contaminação ambiental, que requerem lubrificantes de origem renovável, e que sejam biodegradáveis (SRIPADA et al., 2013).

Tratando-se do cenário nacional de consumo de lubrificantes, a Figura 4 apresenta o consumo de lubrificante das mais variadas aplicações, onde podemos destacar os lubrificantes dos tipos: engrenagens e sistemas circulatórios, isolante tipo A, isolante tipo B, motores 2 tempos, óleos lubrificantes ferroviários, óleos lubrificantes marítimos, óleos lubrificantes para aviação, transmissões e sistemas hidráulicos, outros óleos lubrificantes acabados.

Figura 4 – Consumo nacional de lubrificante



Fonte: ANP (2019).

Além do alto risco de contaminação que o uso desse material pode ocasionar, o aumento dos preços do petróleo, base mineral, e a possibilidade de esgotamento de reservas, são outros fatores que motivam muitos pesquisadores (MOBARAK et al., 2014) a buscar o desenvolvimento de novos combustíveis que possam substituir derivados de petróleo, como lubrificantes produzidos a partir de óleos vegetais ou animais (ARUMUGAM et al., 2014). É neste contexto que surgem outras formas de busca de energia, especialmente as que derivam de fontes renováveis (ARBAIN; SALIMON 2010).

3.2 Biolubrificantes

Geralmente, o termo "biolubrificante" refere-se a produtos para formulação com aplicação em lubrificação, que podem ser facilmente biodegradáveis e não tóxicos para seres humanos e o meio ambiente (SALIMON et al., 2010; LUNA et al., 2015).

Os biolubrificantes são frequentemente baseados em óleos vegetais ou animais, porém, podem ser obtidos também a partir de ésteres sintéticos, os quais podem ser parcialmente derivados de recursos renováveis (SILVA, 2015). O uso desses materiais vem sendo considerado uma alternativa para reduzir os problemas derivados dos lubrificantes minerais, como: poluição do solo e contaminação de corpos hídricos, tendo como principal vantagem a rápida biodegradabilidade (DIAZ et al., 2017).

Os biolubrificantes agem como agentes antifricção que reduzem os riscos associados às falhas da máquina e mantêm as operações ideais. Eles são essenciais para transferência de calor, transmissão de energia, lubrificação e inibição de corrosão em máquinas (OWUNA et al., 2020). Esses Bioprodutos são utilizados entre duas superfícies em movimento relativo, formando uma película entre elas, que reduz o atrito e conseqüentemente a geração de calor, aumentando a vida útil de seus componentes. No entanto, dependendo de sua aplicação, podem exercer também a função de refrigeração, limpeza de partes móveis, vedação, isolamento, proteção, transmissão de força mecânica e até transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos (SALIMON et al., 2011).

As bases utilizadas para as formulações de lubrificantes, em especial, aquelas utilizadas para aplicação em óleo de motor, são comumente classificadas de acordo com o licenciamento do American Petroleum Institute (API), consistindo em 5 grupos. De acordo com o trabalho de Ho et al. (2019), esses grupos são: grupos I -III são os óleos refinados a partir do petróleo, onde os mesmos são classificados pela quantidade de saturações presentes em suas moléculas. O grupo IV compreendem as polialfaolefinas saturadas, que são lubrificantes sintéticos, que apresentam bons desempenhos em uma faixa ampla de temperaturas operacionais. O grupo V, correspondem aos óleos que não se adequam aos demais grupos, incluindo óleos de base sintética, como: polialquileno, glicóis, monoésteres, diésteres, ésteres de poliol e ésteres complexos, tendo os biolubrificantes uma maior característica desse grupo.

A demanda do mercado por biolubrificantes vem sendo motivada por diversos fatores, que incluem: conscientização ambiental, diretrizes governamentais e demanda global por lubrificantes. É de conhecimento que o grande uso de produtos derivados do petróleo, como os lubrificantes de base mineral, resulta em problemas ambientais, como poluição dos oceanos e aumento da concentração de dióxido de carbono. Isso ocorre, entre outros fatores devido ao processo de extração e refino desses materiais (FERNANDES et., 2018). Portanto, a poluição causada por lubrificantes de origem mineral demonstra ser um problema atual para os governos, já que os mesmos também podem contaminar o solo diretamente e poluir o ar devido à sua volatilidade (MCNUTT e HE, 2016).

De fato, é bem atestado que cerca da metade da produção total de lubrificantes no mundo se acumula no meio ambiente todos os anos. Esforços contínuos foram feitos para combater esta crise por meio de várias diretrizes governamentais e legislação ambiental. No cenário atual, o mercado global de lubrificantes está crescendo aproximadamente 2% ao ano; totalizando aproximadamente 144,45 bilhões de dólares em 2015. De fato, o mercado global de biolubrificantes sempre tem aumentado constantemente a 10% ao ano, apesar de constituir apenas cerca de 1% do mercado total de lubrificantes (CHAN., 2018).

Apesar do bom funcionamento dos biolubrificantes em relação aos lubrificantes minerais, os de origem vegetais apresentam propriedades que devem ser melhoradas, tais como: baixa estabilidade oxidativa e baixas propriedades a frio. Esses exemplos são os fatores que limitam todo o potencial dos biolubrificantes. Existem vários métodos que podem ser implementados para aprimorar essas propriedades indesejadas, como a adição de aditivos (antioxidantes e depressores do ponto de fluidez), emulsificação e modificação química. Entre esses métodos, a modificação química tem o potencial de melhorar as propriedades físicas e a estabilidade à oxidação dos óleos vegetais para uma ampla faixa de temperatura (SYAHIR et al., 2017)

Compromissos contínuos entre fabricantes, organizações ambientais e órgãos governamentais vem resultando em protocolos para o desenvolvimento e implementação de biotecnologias de maneiras socialmente benéficas, ecologicamente sustentáveis e economicamente viáveis. Tais esforços fazem com que aconteçam, de forma contínua, uma avaliação e gerenciamento ambiental adaptável que podem impulsionar o uso de biotecnologias no futuro próximo (SYAHIR et al., 2017).

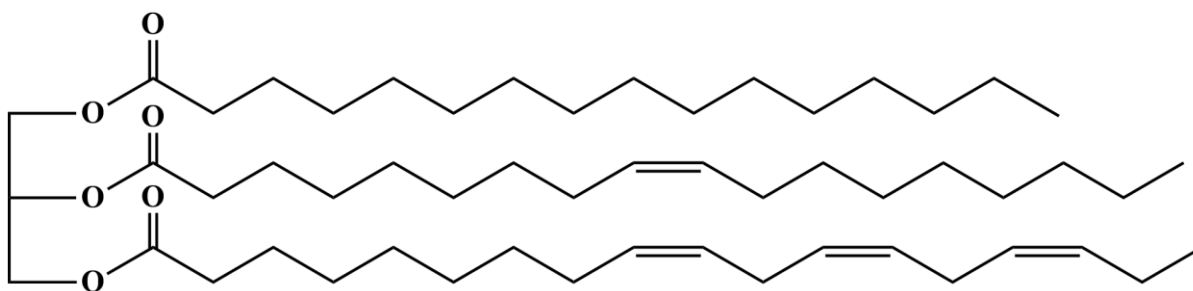
As biorrefinarias são sistemas industriais emergentes que visam a utilização sustentável e eficiente da biomassa, valorizam os potenciais presentes nos recursos de biomassa e fornecem várias bioenergias e bioprodutos úteis. As biorrefinarias são, portanto, mais complexas que as refinarias de petróleo convencionais, que principalmente fracionam o petróleo em combustíveis de transporte comercializáveis, enquanto os produtos petrolíferos são frequentemente obtidos em instalações separadas. As biorrefinarias integrarão várias indústrias atuais, por exemplo combustível, produtos químicos e energia, mas utilizará a biomassa como matéria-prima renovável específica. Sua principal vantagem é que eles são adequados para maximizar a valorização dos potenciais estruturais e energéticos da biomassa (BUDZIANOWSKI et al., 2017).

3.3 Óleos vegetais para produção de biolubrificantes

Os óleos derivados de plantas têm conquistado cada vez mais espaço no mercado, pois possuem um grande potencial como matéria prima para substituir os óleos minerais convencionais para uso na produção de lubrificantes (HAJAR; VAHABZADEH, 2014; OWUNA et al., 2020). De acordo com Muhammad et al. (2018) óleos vegetais provenientes de origem vegetal, retiram mais CO₂ da atmosfera, por fotossíntese, do que fornece esse gás ao ser queimado e ainda possuem uma taxa de degradação de 20-30% mais rápido que os análogos de origem mineral. Além disso, os Óleos vegetais vêm obtendo cada vez mais destaque no mercado, por serem considerados bio bases que podem atuar em diversas aplicações tecnológicas. Características como preço, disponibilidade e serem de fontes renováveis, tornam esses óleos um componente primordial para a química verde (FERNANDES et al., 2017).

A maioria dos óleos vegetais são uma mistura de triglicerídeos, por sua vez, estes são moléculas de glicerol unidas pelo grupo hidroxila à três cadeias longas de diversas moléculas de ácidos graxos, por meio de uma ligação éster (QUINCHIA et al., 2010), como mostra a Figura 5. Estes triglicerídeos são mais polares que os óleos minerais, portanto, possuem uma maior atração pela superfície metálica, logo, diminuindo ainda mais o atrito, que por consequência aumenta a vida útil do equipamento (ATTIA et al., 2020).

Figura 5 – Estrutura de um triglicerídeo



Fonte: Autor.

Estes óleos vegetais são compostos de ácidos graxos que diferem entre si no comprimento da cadeia de carbono e no número de ligações duplas. Essas cadeias carbônicas podem geralmente não conter nenhuma, uma (cadeia insaturada), duas ou três insaturações (cadeias poli-insaturadas) (MANNEKOTE et al., 2018) e o tamanho da cadeia variando entre seis a vinte e dois átomos de carbono. O ácido graxo mais comum e representativo na maior parte do óleo vegetal é o ácido oleico, com dezoito carbonos e uma ligação dupla (SALIH et al,

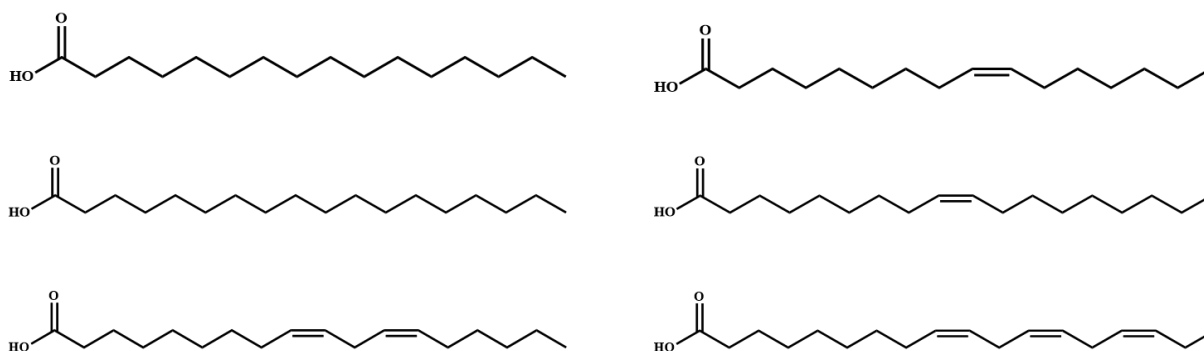
2011). A Tabela 1 apresenta os diversos tipos de óleos vegetais, tais como sua composição e a Figura 6 apresenta as estruturas dos ácidos graxos.

Tabela 1 – Composição de óleos vegetais e respectivas estruturas dos ácidos graxos

Óleo	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Oliva	13,8	1,4	2,8	71,6	9,0	1,0
Girassol	5,2	0,1	3,7	33,7	56,5	0,0
Dendê	44,8	0,0	4,6	38,9	9,5	0,4
Soja	10,1	0,0	4,3	22,3	53,7	8,1
Milho	11,6	0,0	2,5	38,7	44,7	1,4

Fonte: Adaptada de Carvalho (2019).

Figura 6 – Representação estrutural dos ácidos graxos mais comuns



Fonte: Autor.

Além dessas vantagens, os óleos vegetais podem ser estruturalmente modificados por reações químicas, se assemelhando ainda mais a hidrocarbonetos de cadeia longa presente nos óleos minerais, apresentando as vantagens de serem não tóxicos (KOH et al., 2014), alta biodegradabilidade e bom desempenho tribológico (WANG et al., 2014). Em comparação com os óleos minerais, os lubrificantes à base de óleo vegetal geralmente exibem alta lubricidade (ARAVIND et al., 2015), bem como, alto índice de viscosidade (VI), um ponto de inflamação mais alto e menos perdas evaporativas (MOBARAK et al., 2014).

Dentre os diversos tipos de óleo existente, o óleo da mamona (*Ricinus communis L.*) vem recebendo grande atenção da comunidade científica, pois o mesmo apresenta um ácido

graxo incomum, quando comparado aos demais óleos vegetais. O mesmo apresenta um ácido graxo hidroxilado. Esse grupo funcional é responsável por propriedades muito atípicas do óleo de mamona, quando comparado a outros óleos de origem vegetal e animal, logo, a mesma tem sido cada vez mais estudado como material de partida para a síntese de biolubrificantes (SUN et al., 2018; SABOYA et al., 2017; MALHOTRA et al., 2015; LUNA et al., 2015; SÁNCHEZ-CANTÚ et al 2013).

3.3.1 Óleo de mamona

O nome “*Ricinus*” é originado do carrapato europeu *Ixodes ricinus* e “*communis*” tem sua origem no latim, que significa comum, já que é a única espécie do gênero. Essa planta é da família *EUPHORBIACEAE*, e apesar de ser conhecido como mamona, aqui no Brasil, recebe diversos nome mundo a fora, como: Castor oil plant, Varena, Castorbean, Févé castor, *Christupalme*, *Mufuta*, dentre outros (AZAD et al., 2016).

A mamona é originalmente uma árvore ou arbusto que pode crescer acima de 10 m de altura, atingindo uma idade de cerca de 4 anos. Atualmente, as variedades cultivadas crescem a uma altura de 60-120 cm em 1 ano e vários metros no cultivo perene. A mamona cresce nos trópicos úmidos até as zonas secas subtropicais (precipitação ideal 750-1000 mm, temperatura 15-38 ° C) e também pode ser cultivada no sul da Europa (SCHOLZ et al., 2008).

Uma grande proporção de óleo da mamona é produzida em países com climas tropicais, como Brasil, China e Índia. A sua produção máxima foi de 705 Mt em 2016, todavia deverá sofrer uma redução para 655 Mt, pois Brasil e Índia mostraram um déficit na produção (OMONOV et al., 2017).

O Brasil é um dos principais produtores mundiais de biodiesel, até por isso muitas plantas recebem atenção do governo brasileiro, como: amendoim, girassol, palmeiras, entre outras, mas a mamona, *Ricinus communis*, tem recebido atenção diferenciada devido às suas boas características, como alta resistência ao estresse hídrico, capacidade de crescer sob adversidade, condições climáticas e do solo e baixo custo de produção (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2013). Por essas propriedades, o óleo da mamona tem sido usado como material de partida para a síntese de biolubrificantes (MALHOTRA et al., 2015).

O óleo de mamona pode ser obtido por meio de técnicas de prensagem mecânica e extração por solvente (OGUNNIYI et al., 2006). Este óleo é inodoro, possui uma cor amarelo claro (TORRENTES-ESPINOZA et al., 2017) e sua ingestão pode levar a problemas de saúde (HONG et al., 2011). O óleo de mamona é constituído aproximadamente por ácido ricinoleico

(+/- 90% p / p), um ácido graxo insaturado e hidroxilado (C18: 1-OH) (LI et al., 2017). Este grupo hidroxila confere propriedades incomuns ao óleo de mamona, como alta viscosidade, alta gravidade específica e solubilidade em álcool (ZAINAL et al., 2018). O óleo da mamona se mostra versátil para uma ampla gama de aplicações industriais. Além da produção do biodiesel, este óleo é utilizado na fabricação de produtos cosméticos, cuidados pessoais, desenvolvimento de próteses ósseas, fabricação de tintas, vernizes e, acima de tudo, lubrificantes (TORRENTES-ESPINOZA et al., 2017).

Alguns ácidos graxos atípicos podem ser encontrados em óleos especiais, como no óleo da mamona, que é composto principalmente por ácido ricinoléico que é estruturalmente semelhante ao ácido oleico, porém com uma hidroxila ligada ao carbono 12 (ARMENDARIZ et al., 2015). Essa hidroxila confere ao óleo da mamona propriedades singulares quando comparado aos outros óleos de base naturais. Por esta razão, a procura por essa matéria prima ter aumentado no Brasil e em outros países industrializados.

O óleo de mamona e o ácido ricinoleico são matérias-primas importantes para a obtenção de lubrificantes de base renovável (RIOS et al., 2020). Vários estudos relataram as rotas sintéticas, novos catalisadores e a melhoria das propriedades físico-químicas de diferentes biolubrificantes usando óleo de mamona ou ácido ricinoléico (LUNA et al., 2011; GARCÍA-SANCHO et al., 2017; SALIMON et al., 2012; SABOYA et al., 2016, SALIH et al., 2017; LUNA et al., 2019). O ácido ricinoléico também tem a vantagem de ser um óleo vegetal não comestível e a mamona (*Ricinus communis*) é abundante na maioria dos países tropicais, sendo conhecida por tolerar condições climáticas variadas (OGUNNIYI et al., 2006; SINGH et al., 2011).

A Tabela 2 e a Figura 7 apresentam a composição e as estruturas dos ácidos graxos presentes no óleo da mamona respectivamente.

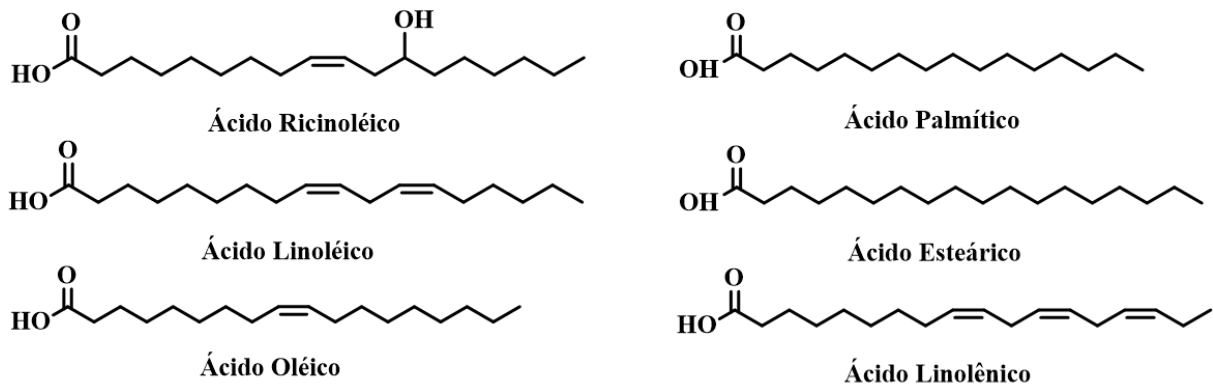
Tabela 2- Composição dos ácidos graxos presente no óleo da mamona

Ácido Graxo	Composição %
Ácido Ricinoleico C18:1-OH	86-92
Ácido Linoléico C18:2	2,8-6
Ácido Oléico C18:1	2.5-4
Ácido Palmítico C16:0	1-1,5

Ácido Esteárico C18:0	0,5-1,5
Ácido Linolênico C18:3	0,2-0,8

Fonte: Adaptado de Scholz et al. (2008).

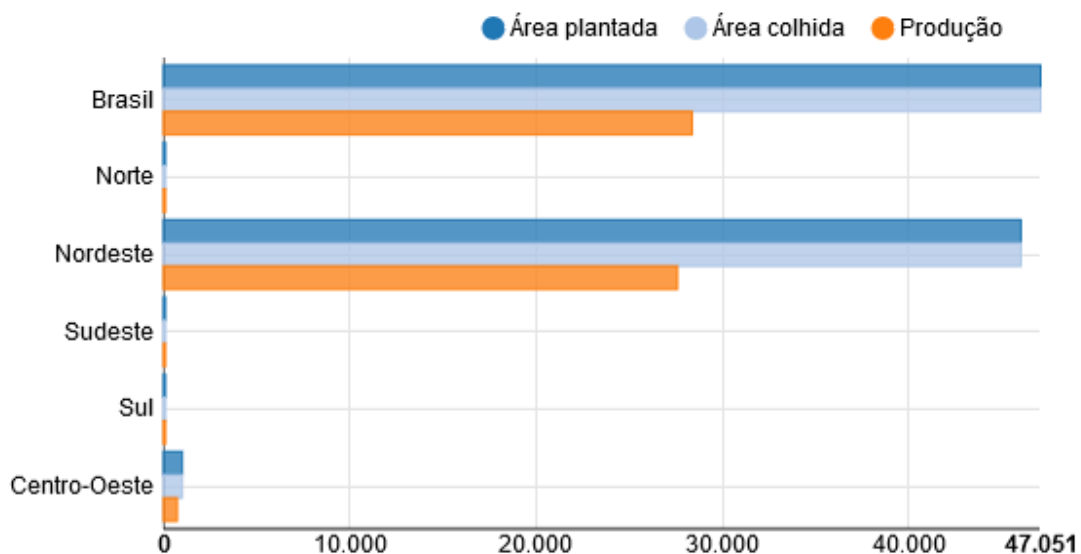
Figura 7 – Estrutura do Ácido graxos presente no Óleo da mamona



Fonte: Autor.

É de se esperar que cada região do território brasileiro tenha suas singularidades no cultivo de diferentes tipos de commodities. A Figura 8 apresenta o cultivo da mamona no território nacional no ano de 2019.

Figura 8 – Área plantada, colhida e produção de mamona no Brasil e por região.



Fonte: IBGE – Levantamento sistemático da produção agrícola (2018).

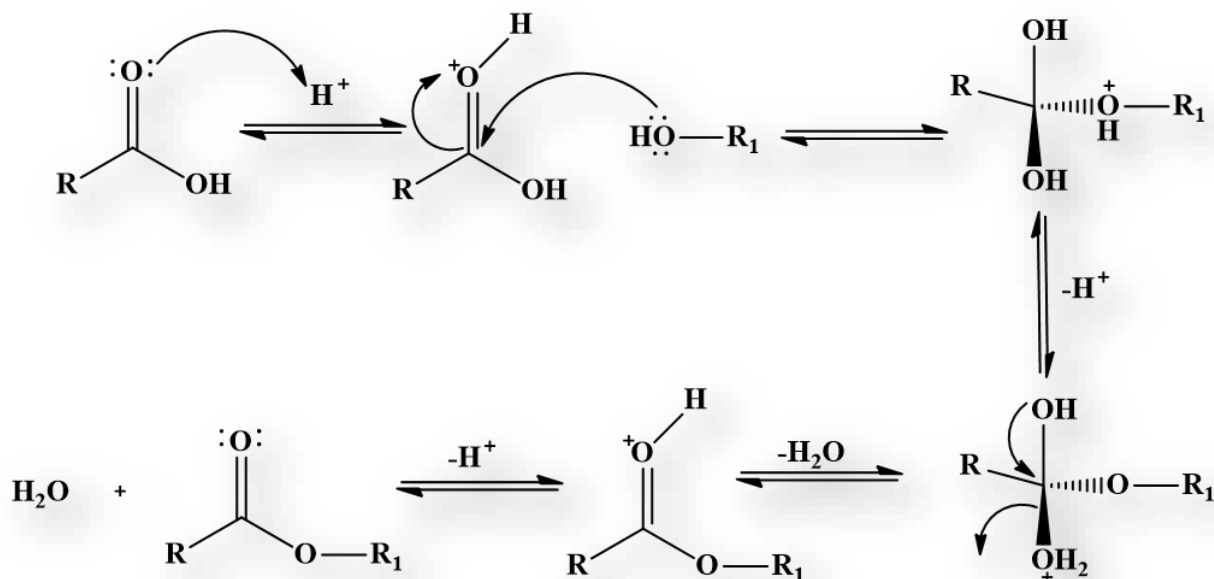
O nordeste brasileiro é reponsável por quase toda produção de óleo no país, influenciando na economia, uma ves que esta materia prima, óleo de mamona e seus derivados, podem ser utilizados na produção de tintas, vernizes, outros revestimentos de proteção, lubrificantes, graxas, fluidos hidráulicos, sabões, tintas de impressão e como matéria-prima na fabricação de diversos produtos químicos como ácido sebácico e ácido undecilênico, utilizados na produção de plastificante e nylon (JIMOH et al., 2006)

3.4 Reações orgânicas

3.4.1 Reação de esterificação

Os ésteres são formados a partir da substituição de uma hidroxila (OH) do grupo ácido carboxílico por um radical alcoxila (OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água, de acordo com a Figura 9.

Figura 9 - Mecanismo reacional de esterificação



Fonte: Autor.

A reação de esterificação catalisada por um ácido é o método mais convencional utilizado para a produção de éster. A preocupação ambiental tem sido tema cada vez mais debatido mundialmente, com isso, a química verde busca processos mais amigáveis ao meio ambiente. A grande vantagem desses catalisadores ácidos é o fato de poderem ser removidos do meio reacional por filtração e assim aplicados à produção em larga escala.

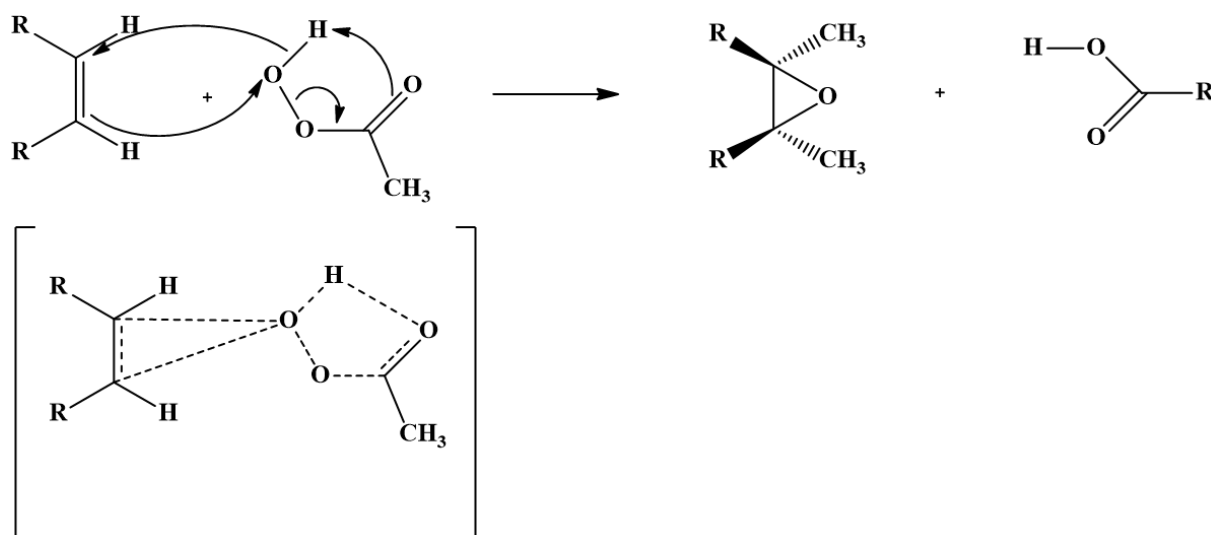
Inicialmente, há o ataque ao próton, pelo par de elétron não ligante do oxigênio do grupo carboxila, em seguida a ligação entre carbono – oxigênio, desse mesmo grupo, torna-se ainda mais polarizada, tornando o carbono um sitio ainda mais eletrofílico e conseqüentemente mais susceptível ao ataque dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio do álcool, que por sua vez é um nucleófilo. Após as saídas de um próton e da molécula de água, há a formação do éster.

3.4.2 Reação de epoxidação

A reação de epoxidação consiste em uma reação de adição à dupla ligação, produzindo em seu lugar um anel oxirano. Em razão à polaridade e tensão do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes

A epoxidação, *in situ*, ocorre com duas reações simultâneas: primeiramente, há a formação de perácidos, a partir de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, e em seguida a epoxidação do composto insaturado, como mostra a Figura 10. As ligações duplas são convertidas em grupos epóxido como o produto principal, mas hidroxilas também podem ser obtidas quando o anel de oxirano é aberto na presença de água em meio ácido, como reação indesejada (HARO et al., 2016).

Figura 10 - Mecanismo reacional de epoxidação



Fonte: Autor.

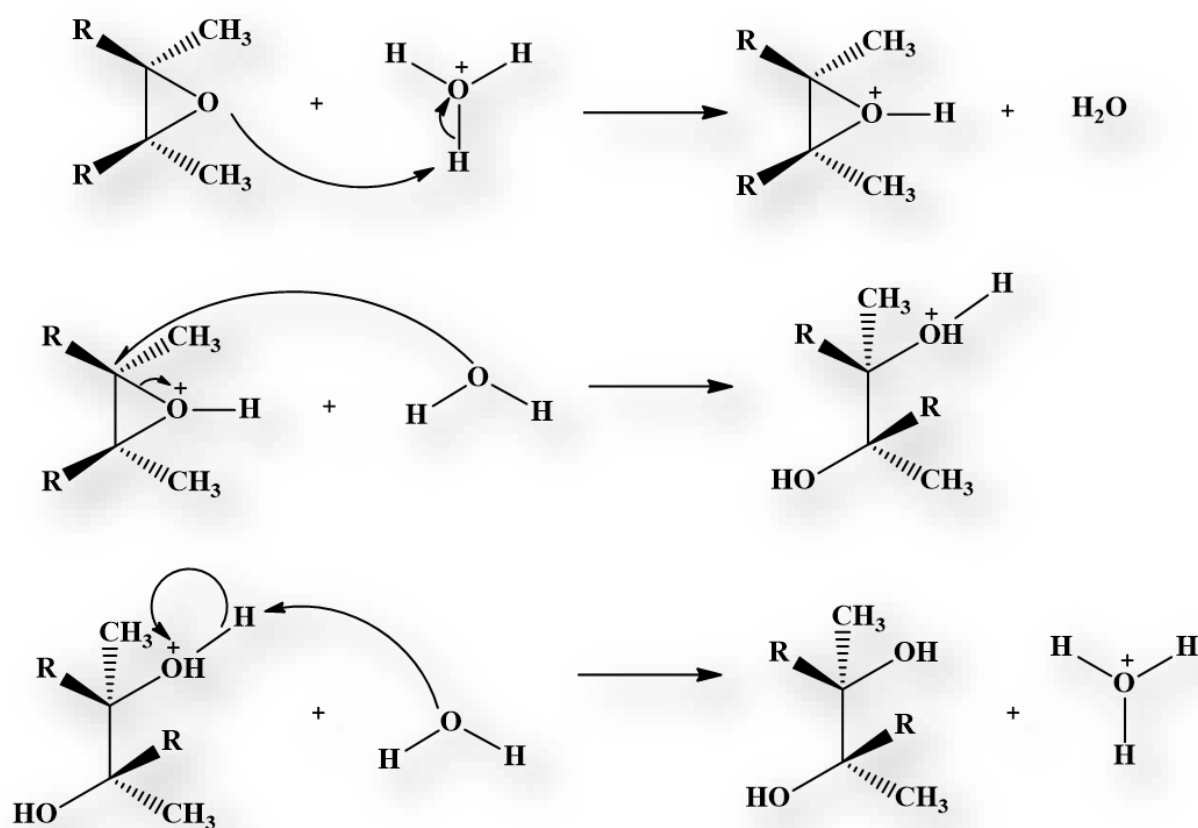
Os epóxidos são uma classe importante de compostos orgânico, pois apresentam uma ampla versatilidade, conseqüentemente, a reação seletiva de alcenos é uma área importante de

pesquisa que ganha cada vez mais atenção. Os epóxidos podem ser transformados em uma variedade de produtos funcionalizados, como álcoois, dióis, aminoalcoóis, álcoois alílicos, cetonas, poliésteres, rearranjo ou abertura do anel com diferentes tipos de nucleófilos (KRISHNAN et al., 2016).

3.4.3 Reação de abertura dos anéis oxiranos

É reportado na literatura duas formas distintas de abertura dos anéis oxiranos. A primeira é uma reação catalisada por ácido, como mostra a Figura 11, e outra com uma reação catalisada por base. A abertura do anel de oxirano pode ser realizada com vários nucleófilos, água, álcoois, aminas, ácidos carboxílicos, dentre outros grupos funcionais. A mesma é considerada uma importante transformação sintética na química orgânica (YOUNES et al., 2001).

Figura 11 - Mecanismo reacional de abertura dos anéis oxiranos catalisada por ácido



Fonte: Autor.

A reação de abertura dos anéis oxiranos, catalisada por ácido, é dada inicialmente pela protonação do oxigênio do grupo epóxido. Em seguida, o nucleófilo, que é o reagente utilizado para a abertura dos anéis oxiranos, ataca o carbono mais reativo do grupo epóxido, adicionando outros grupos funcionais na estrutura do material. Esses nucleófilos podem ser: água, álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, entre outros.

3.5 Propriedades Físico-Químicas

A acidez do óleo e/ou gordura é um outro parâmetro importante a analisar a qualidade do material, sendo a mesma expressa pela quantidade de ácidos graxos livres AGL. A presença de AGL indica que o óleo/gordura foi exposto a água, ácidos ou enzimas. O aumento significativo de AGL pode influenciar a qualidade do óleo/gordura devido ao aumento da possibilidade de ocorrer a hidrólise, por isso deve-se produzi-los com presença mínima de água (CORREIA., 2016). Logo, a importância do parâmetro índice de acidez, que é o resultado da técnica de titulação que pode ser usado para medir a conversão de ácidos carboxílicos em ésteres.

Podemos destacar a viscosidade como umas das propriedades mais importantes para um lubrificante. A mesma pode ser definida como a resistência que um líquido exerce ao deslocamento ou escoamento, em um movimento relativo entre suas partes. A viscosidade está diretamente relacionada as variáveis temperatura, pressão e espessura do filme lubrificante formado. Pode ser feita a associação que quanto maior os valores de viscosidade, maior a película de proteção lubrificante, de maneira análoga, baixos valores de viscosidade sugerem um filme de proteção menos espesso, ou seja, mais fino, sendo normalmente mensurado nas temperaturas de 40 °C e 100 °C (KANIA et al., 2015).

O ponto de fluidez é uma propriedade importante para uso de biolubrificantes em países com clima de baixas temperatura. Pode ser definida como a temperatura mais baixa na qual o óleo pode ser escoado sem perder seu movimento. É uma indicação da temperatura mais baixa na qual o lubrificante pode ser bombeado (ATTIA et al., 2020).

Lubrificantes com alto ponto de fluidez não são adequados para uso em ambientes de baixa temperatura, caso contrário, eles podem bloquear o caminho de onde passa o óleo. Ácidos graxos insaturados modificados com epoxidação e seguidos de reações de abertura do anel oxirano podem introduzir cadeias ramificadas nas moléculas. Esse tipo de alteração na estrutura é responsável por modificar a simetria da estrutura, do arranjo molecular, inibindo assim o acúmulo de moléculas empacotadas uma nas outras, fazendo com que cristalização do

lubrificante seja diminuída. Enquanto isso, quando o grau de ramificação atinge um certo nível, o peso molecular da cadeia ramificada aumenta, a força de van der Waals entre as moléculas aumenta, o que torna o ponto de fluidez cada vez mais negativo. (ZHANG et al., 2020).

Outras propriedades importantes para o desempenho de um biolubrificante são as relacionadas com a degradação pela alta temperatura, como a estabilidade oxidativa e a degradação térmica. É reportado que a oxidação, de óleos lubrificantes, podem causar polimerização e conseqüentemente o aumento da viscosidade (KANIA et al., 2015). Compostos que apresentam hidrogênios alílicos, são susceptíveis a ataques radiculares, fazendo com que haja um prejuízo na estabilidade desse material (SALIMON et al., 2012). Dentre os vários tipos de processo oxidativos, vale destacar o processo de auto-oxidação, já que este é o mais comum dentre eles. A Figura 12 apresenta as etapas que ocorrem durante esse processo.

O método Rancimat consiste em colocar o material sobre uma temperatura com fluxo de ar. conhecida como iniciação, ocorre uma cisão homolítica na ligação carbono – hidrogênio, formando compostos com carbonos radiculares. Esses radicais ao entrarem em contato com o oxigênio do ar atmosférico formam os radicais peróxidos. Na segunda etapa, chamada de propagação, os radicais formados na etapa anterior reagem com a amostra inicial, onde são formados compostos orgânicos voláteis, principalmente os de baixo peso molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, onde a presença dos ácidos orgânicos é detectada, pelo o aumento da condutividade no sistema. Após uma variação de 50 μ S o tempo de detecção é chamado de tempo de estabilidade.

A estabilidade oxidativa dos derivados de óleos vegetais pode ser melhorada através da seleção de espécies que ocasionam a redução de ácidos graxos insaturados no óleo. Essa redução de insaturações pode ser efetuada através de modificações na estrutura do óleo como reações de hidrogenação e epoxidação. Entretanto após ou sem essas modificações, a estabilidade pode ser incrementada com a adição de antioxidantes (LUNA et al., 2019).

Figura 12 - Etapas do processo de auto-oxidação

Estágio	Reações
Início	$RH \longrightarrow \dot{R} + H$
Propagação	$\dot{R} + O_2 \longrightarrow ROO$ $ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R}$
Ramificação	$ROOH \longrightarrow RO\dot{O} + \cdot OH$ $RO\dot{O} + RH + O_2 \longrightarrow ROH + ROO$ $\cdot OH + RH + O_2 \longrightarrow OH + ROO\cdot$
Terminação	$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOH + O_2$ $ROO\cdot + \dot{R} \longrightarrow ROOH$ $\dot{R} + \dot{R} \longrightarrow R-R$
Decomposição do peróxido	$ROOH \longrightarrow$ compostos de baixo peso molecular
Polimerização	$ROOH \longrightarrow$ compostos de alto peso molecular

Fonte: Modificado de Luna (2012).

A estabilidade térmica é crucial para a aplicação de lubrificante à base de óleo vegetal em condições de alta temperatura, onde a temperatura onset é usada para definir a temperatura na qual um lubrificante começa a se decompor. A estabilidade térmica do óleo vegetal é afetada predominantemente pela estrutura química de sua composição de ácidos graxos. Os ácidos graxos com diferentes comprimento da cadeia de carbono, ramificação e grau de insaturação influencia diretamente a estabilidade térmica do óleo vegetal (CHEAH et al., 2019).

3.6 Aditivos

Aditivos são compostos químicos adicionados aos lubrificantes para melhorar suas características existentes. Os aditivos podem ser utilizados para minimizar as propriedades indesejáveis e intensificar as características desejáveis do lubrificante final (TRAJANO, 2013). O volume total de aditivo aplicado na formulação final de um material lubrificante pode variar de 0,5 a 30% (CHAN et al 2018). Existem diversos tipos de aditivos utilizados atualmente, sendo que as funções mais aplicadas são: agentes antidesgastante, antioxidante, detergente/dispersante, antiespumante, aditivos de extrema pressão e abaixadores do ponto de fluidez. A Tabela 3 apresenta a composição dos principais aditivos e suas respectivas funções.

Tabela 3 - Composição dos ácidos graxos presente no óleo da mamona

Tipos de aditivos	Componentes principais	Funções
Melhorador do índice de viscosidade	Polialquimetacrilato, Copolímero de olefinas	Reduzir a variação da viscosidade com temperatura
Abaixador do ponto de fluidez	Polimetacrilato, poliacrilamida	Impedir que óleos congelem sob baixas temperaturas
Antiespumante	Siliconas, Polímeros sintéticos	Minimizar a formação de espuma
Antioxidante	Ditiofosfato de Zinco, Fenóis	Retardar a oxidação dos óleos lubrificantes
Detergente/dispersante	Sulfonatos, Fosfonatos	Impedir a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação
Anticorrosivo	Ditiofosfato de Zinco, Sulfonatos	Neutralizar os ácidos que se formam durante o processo de oxidação

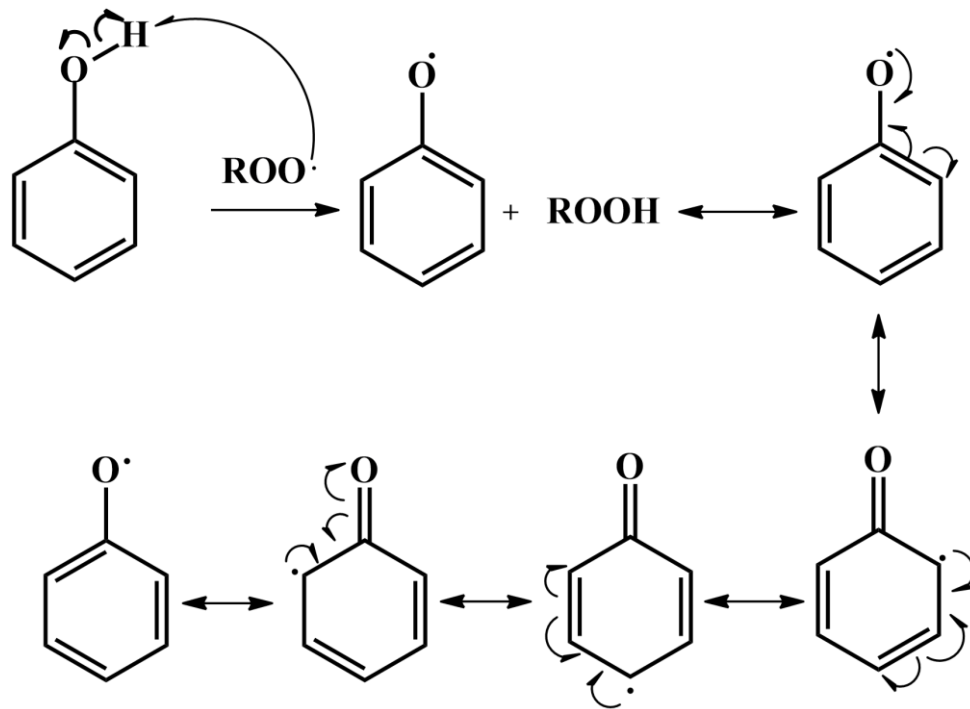
Fonte: Adaptado de Lima (2016).

Dentre as classes mencionadas de aplicação para um aditivo lubrificante, vale destacar os antioxidantes, que foi alvo de um dos estudos ao longo desse trabalho. Embora muitos lubrificantes de base vegetal apresentem propriedades superiores aos de origem mineral, uma grande barreira em termos de aplicação industrial seja a estabilidade oxidativa. Reportado por Nath et al. (2018), o processo oxidativo causa a formação de produtos ácidos, compostos insolúveis, prejudicando a viscosidade do material, ocasionando em problemas diretos para as máquinas durante o seu uso. Logo, antioxidante de alta eficiência deve ser utilizado na formulação de um biolubrificante para evitar a degradação precoce e aumentar a vida útil do equipamento.

Os antioxidantes são uma classe de aditivos utilizados na formulação de um produto lubrificante para melhorar o seu desempenho, podendo ainda serem classificados como

antioxidante primários ou secundários, de acordo como atuam no processo de oxidação (NATH et al., 2018). Fazem parte dos antioxidantes primários aquelas moléculas que possuem a capacidade de doação de um hidrogênio para o radical livre formado no processo oxidativo. Um bom exemplo são os compostos fenólicos, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - mecanismo de atuação de um antioxidante primário no processo de oxidação



Fonte: Autor.

As moléculas antioxidantes, apesar de formarem também radicais, são mais estáveis devido a uma diminuição da densidade eletrônica promovida pela deslocalização de elétrons em torno do anel fenólico, pelo processo de ressonância. Com isso, inibem o processo de propagação dos radicais peróxidos com os ácidos graxos, fazendo com que o processo oxidativo seja retardado.

Os antioxidantes secundários não quebram a cadeia dos radicais livres ou convertem os radicais livres em moléculas mais estáveis. Essa classe de antioxidante atua através de vários mecanismos para diminuir as taxas das reações de oxidação, com redutores e quelantes de íons metálicos redutores, fornecendo átomos de H a antioxidantes primários para decompor os hidroperóxidos em espécies não radicais, desativar o oxigênio singlete, absorver radiação

ultravioleta no caso das reações foto-oxidativas provocadas pela luz ou atuar como eliminador de oxigênio (SILVA, 2019).

Dentre os antioxidantes secundários, podemos destacar ainda dois tipos, que são os removedores de oxigênio e os sinergistas. Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis, tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da auto oxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo.

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. O ácido ascórbico pode atuar também como sinergista na regeneração de antioxidantes primários.

3.7 Biodegradabilidade

Podemos definir o termo biodegradabilidade como a capacidade de degradação biológica de materiais orgânicos por organismos vivos até as substâncias básicas, como água, dióxido de carbono, metano, elementos básicos e biomassa.

Nos últimos anos, a ênfase na substituição de lubrificantes não biodegradáveis por produtos ecológicos e seguros para o ambiente vem aumentando significativamente, com isso o crescimento de óleos lubrificantes naturais derivados da biomassa. Embora sejam mais caros que os lubrificantes tradicionais derivados do petróleo, os biolubrificantes, são conhecidos por possuir melhor desempenho e características desejáveis, como renovabilidade, baixa toxicidade e boa biodegradabilidade para uso em inúmeras aplicações. (VALLE et al., 2018) (NAGENDRAMMA e KAUL, 2012).

Na tentativa de impulsionar o uso de produtos biodegradáveis, são necessários incentivos governamentais e regulamentações obrigatórias para pressionar as indústrias que produzam lubrificantes, que tenha o risco de contaminação com o meio ambiente. Vários países estão concedendo selos ambientais, que são rótulos ecológicos de aceitabilidade ambiental. O primeiro selo foi concedido pela Alemanha pelo nome de "Bue Angel". Da mesma forma, "White Swan", "Green Cross" e "Ecomark" são os selos ambientais da Escandinávia, EUA, Japão e Índia, respectivamente. Esses esquemas de rotulagem ecológica incluem requisitos de testes ecológicos, proibições e declarações de fabricação que frequentemente diferem e estão sendo continuamente atualizados (NAGENDRAMMA e KAUL, 2012).

Portugal foi o primeiro país a instituir um mandato exigindo que os motores de dois tempos utilizasse lubrificante biodegradável. Na Áustria, o uso de lubrificantes à base de plantas para óleos de motosserras é determinado por regulamentação federal. Nos Estados Unidos, o USDA estabeleceu a preferência de compra federal para os lubrificantes com rótulo ecológico. Atualmente, a seleção de lubrificantes é baseada no preço, no desempenho e, finalmente, na consideração ambiental. Pressão legislativa e incentivos econômicos podem trazer lubrificantes ecológicos para a vanguarda da indústria de lubrificação (MANNEKOTE et al., 2018). A Tabela 4 apresenta alguns ensaios de biodegradabilidade.

Tabela 4- Diferentes métodos de ensaio de biodegradabilidade

Nome do teste	Parâmetro e comentário
COD – teste de evaporação	(OECD 301 A) Análise de carbono orgânico dissolvido – adequado para compostos que são absorvidos pela natureza
Teste de evolução de CO₂	CO ₂ (OECD 301 B) Avalia a concentração de CO ₂ e é adequado para compostos pouco solúveis e adsorventes.
Ministério internacional do comércio e indústria	DBO (OECD 301 C) - Avalia o consumo de oxigênio e é útil para a maioria dos compostos.
Teste de garrafa fechada	DBO / COD (OECD 301 D) - Avalia o oxigênio dissolvido e é útil para a maioria dos compostos.
Teste de monitoramento OCDE Modificado	DOC (OECD 301 E) - Analisa o carbono orgânico dissolvido (DOC) e é adequado para os compostos que são adsorvidos na natureza
Teste de respirometria manométrica	BOD / COD (OECD 301 F) - Avalia o consumo de oxigênio e é útil para a maioria dos compostos.
Modelo de bio-cinética	ASTM D 7373 – baseia-se no tempo de meia vida

Fonte: Adaptado de Mannekote et al (2018); Luna (2012).

Sobre a biodegradabilidade dos produtos para aplicação como biolubrificante industrial, podemos retirar algumas características do trabalho publicado por Mannekote et al. (2018), que são: Os constituintes de produtos vegetais ou derivados de animais são geralmente facilmente biodegradáveis, compostos aromáticos são resistentes à biodegradação, os compostos de

hidrocarbonetos de cadeia linear se degradam mais facilmente do que os compostos de hidrocarbonetos ramificados, a presença de grupos estereoquimicamente impedidos diminui a biodegradabilidade, a biodegradabilidade dos produtos com óleos vegetais diminui com o comprimento da cadeia carbônica.

Dentre os métodos de análise listados na Tabela 4, o modelo de bio-cinética vem ganhando cada vez mais adeptos ao uso. Além de ser um método que não se usa microorganismo, esse método, desenvolvido por Rhee (2005), obteve respostas satisfatórias quando comparado com o método ASTM D 5865, sendo o mesmo baseado no tempo de meia vida e o cálculo da biodegradação cumulativa. O método proposto obteve tanta notoriedade, que a partir dos resultados de seu trabalho, foi criado um método para avaliação de óleos básicos lubrificantes, a ASTM D 7373, *Standart Test Method for Prodicting Biodegradability of Lubricants Using a Bio-kinetic Model*, (LUNA et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os procedimentos experimentais realizados durante o desenvolvimento deste trabalho, seguiu-se o manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada), as normas da ASTM (American Society for Testing and Materials), EN (European Standards), AOCS (American Oil Chemists Society) e da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), desde o preparo das amostras, bem como, para as caracterizações físico-químicas do material de partida, e dos produtos sintetizados.

4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados na elaboração dos procedimentos experimentais foram de pureza analítica (P.A), da marca VETEC[®], Dinâmica[®] e Sigma-Aldrich[®]. Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada ou Mili-Q. O material de partida, ácidos graxos do óleo da mamona, utilizado na produção dos biolubrificantes, foi adquirido da empresa Miracema-Nuodex Indústria Química, com a seguinte composição: ácido ricinoléico (82-90%), ácido oleico (2-7%), ácido esteárico (2%) e ácido palmítico (2%). As amostras de antioxidantes XTREN 8, XTREN 12 e NAUGALUBE[®] foram adquiridas da empresa Chemtura indústria química do Brasil. O gás utilizado no Trabalho foi o N₂ (99,999%) fornecido pela White Martins Praxair (Brasil).

4.2 Síntese dos biolubrificantes

Para a obtenção do portfólio de biolubrificantes sintetizados nesse trabalho, foram realizadas modificações estruturais nos ácidos graxos do óleo da mamona, por meio de reações químicas, como podem ser observadas nas Figuras 14, 15 e 16. As reações de esterificação, epoxidação, abertura dos anéis oxiranos foram escolhidas para tornar o material de partida apto ao uso de lubrificação.

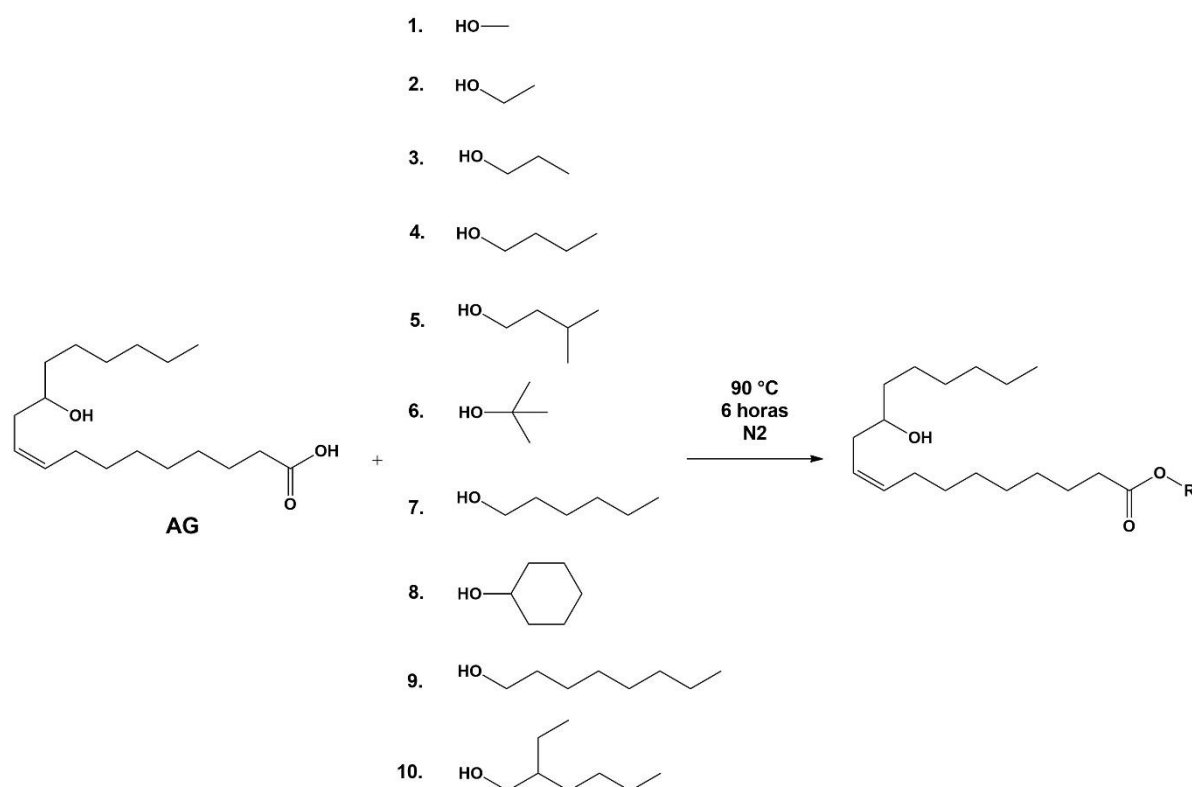
A reação de esterificação foi utilizada em duas partes distintas. A primeira parte, correspondeu ao estudo da escolha do catalisador apropriado, Amberlyst 15 - dry ou p-toluenosulfônico (PTSA), com diferentes tipos de álcoois (metanol, etanol, propanol, 3-metil-1-butanol, butanol, terc-butanol, hexanol, ciclohexanol, octanol e 2-etilhexanol). A segunda, correspondeu à escolha dos melhores ésteres obtidos, através de seus parâmetros físico-químicos, para dar continuidade ao processo de obtenção dos biolubrificantes.

A reação de epoxidação foi realizada com os três ésteres escolhidos, após as reações anteriores. Posteriormente, os três ésteres epoxidados foram utilizados na reação de abertura dos anéis oxiranos, com diferentes nucleófilos, para a formação do portfólio de biolubrificantes. Os nucleófilos utilizados nessa etapa foram: Água, 3-Metil-1-Butanol, Butanol, 2-Etilhexanol, Ácido Iso-Butírico e Ácido Butírico.

4.2.1 Reação de Esterificação

As reações de esterificação foram realizadas entre os ácidos graxos do óleo da mamona com os diferentes álcoois, para isso, na primeira parte foram utilizados 10 g dos ácidos graxos, e na segunda parte 100 g, para cada reação. Para tal finalidade, a massa do ácido graxo foi pesada em um béquer, e em seguida com um auxílio de um funil, transferido para um balão de fundo redondo de 500 ml. A relação estequiométrica entre ácidos graxos e álcool foi de 1:3 para todas as reações e a massa do catalisador foi de 5 % p/p em relação ao material de partida. Para a propagação da reação, o volume de álcool foi medido em uma proveta, onde na sequência o mesmo foi posto juntamente com a massa de ácido graxo previamente pesado. O último reagente a ser adicionado no balão foi o catalisador, sendo o mesmo pesado previamente em um béquer e adicionado ao meio por um funil. O aparato reacional ainda contou com um sistema de refluxo, para promover a condensação dos voláteis e uma chapa aquecedora, que foi mantida por uma temperatura de 90 °C, por um tempo reacional de 6 horas. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de N₂ para evitar oxidação nos materiais. Após o término da reação, a mistura reacional foi neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio 5% m/v, e lavada com água destilada. Depois da neutralização, o produto foi tratado com sulfato de sódio anidro, por 30 minutos. O procedimento foi repetido 4 vezes, sempre intercalado por uma filtração a vácuo. O produto foi então levado ao destilador a vácuo, Kugelrohr, por 1h a 90 °C.

Figura 14 - Esquema das reações de esterificação



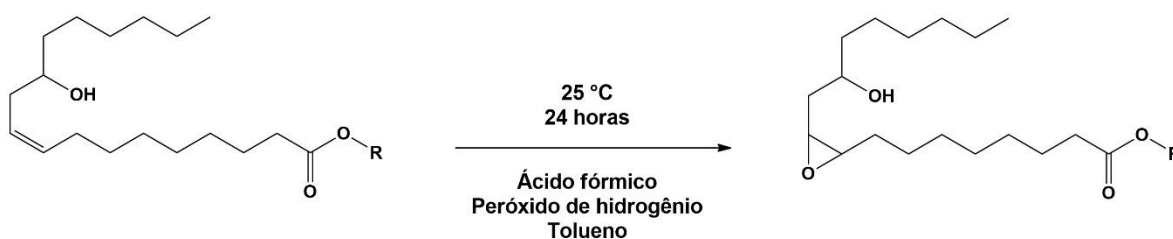
Fonte: Autor.

4.2.2 Reação de epoxidação

A reação de epoxidação foi adaptada da metodologia previamente descrita no trabalho de Doll et al. (2017), com modificações no tempo reacional e proporção de reagentes. Os ésteres obtidos da reação de esterificação, após purificados, foram epoxidados. A epoxidação foi realizada com ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno como fase orgânica, na tentativa de diminuir reações paralelas indesejadas. A estequiometria da reação foi de 4:1:1 entre peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e número de insaturações. Inicialmente 80 g de cada éster foi pesado em um béquer, em seguida foi transferido para um balão de fundo chato de 500 ml, que com o auxílio de uma barra magnética o sistema ficou agitando vigorosamente. O volume de fase orgânica adicionado partiu da premissa de que a cada 30g de éster deveria ser usado 30 mL. Em seguida, com um auxílio de uma bureta foram adicionados o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, para a formação do perácido. A reação ocorreu por 24h, a temperatura ambiente. Passado o tempo, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde, depois da separação das fases, a fase orgânica, parte superior, foi neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio 5 % p/v, e lavada com água destilada. Depois de

neutro, o produto foi posto em um béquer de 500 mL para ser tratado com sulfato de sódio anidro, por 30 minutos para remover o excesso de água presente depois do tratamento anterior. Esse procedimento foi repetido 3 vezes, sempre intercalando com uma filtração a vácuo. Por fim, os produtos foram levados ao destilador a vácuo, Kugelrohr por 1h a 70 °C.

Figura 15 – Esquema das reações de epoxidação



Fonte: Autor.

4.2.3 Reação de Abertura dos Anéis Oxiranos

Para abertura dos anéis epóxidos, utilizou-se adaptar a metodologia descrita por Salih et al. (2017). Para tal finalidade, foi necessário o uso de um catalisador ácido, no caso o p-toluenosulfônico (PTSA). A estequiometria da reação foi de 1:3 entre anel oxirano e os nucleófilos propostos, com a massa de catalisador de 5 % p/p em relação à massa dos ésteres epoxidados. Inicialmente, 70 g dos ésteres epoxidados foram pesados em um béquer, e depois transferidos com um funil para um balão de três bocas. O balão foi conectado em um sistema de refluxo e mantido com uma agitação vigorosa. Durante o processo o sistema foi mantido pressurizado com atmosfera inerte de N₂.

Com uma proveta, os volumes dos álcoois foram medidos e transferidos para um béquer que continha a massa de PTSA até total dissolução. A mistura foi adicionada ao meio reacional de uma forma lenta, por intermédio de um funil de adição. A reação foi mantida em 70 °C por 4 h. Após o termino da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde depois da separação das fases, a fase orgânica, parte superior, foi então neutralizada com uma solução 300 mL de bicarbonato de sódio 5% m/v, e lavada com 150 mL de água destilada. Depois da neutralização, a reação foi posta em um béquer de 500 mL com sulfato de sódio anidro, onde permaneceu agitando por 30 minutos, para remover o excesso de água presente depois do tratamento anterior. Esse procedimento foi repetido 4 vezes, sempre interpondo com uma filtração a vácuo para remoção do agente higroscópico. O produto foi então levado ao destilador a vácuo Kugelrohr por 1h na temperatura de 90 °C.

a ésteres, procedimento semelhante feito no trabalho de Rade et al., (2018). Para tal finalidade de acordo com a norma em que o ensaio foi concretizado, a Equação 1 foi utilizada para a determinação deste resultado.

$$I.A.T = V \times F \times N \times \frac{56,11}{m} \text{ (Equação 1)}$$

Onde, a variável V é o volume da solução de KOH 0,10N utilizado na titulação, F é o fator de correção da solução de KOH (1,1425), N é a normalidade da solução de KOH e m a massa de 1 mL da amostra.

Para a determinação dos valores de conversão dos ácidos graxos a ésteres, com os diferentes álcoois, foi utilizado a Equação 2.

$$C = \left[1 - \left(\frac{IATpe}{IATagl} \right) \right] \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

Onde, IATagl é referente ao valor calculado do índice de acidez para os ácidos graxos do óleo da mamona, IATpe são os valores mensurados para os índices de acidez nos processos de esterificação.

4.4.2 Estabilidade oxidativa - Método Rancimat

Os valores de estabilidade oxidativa foram mensurados de acordo com a norma EN 14112 onde utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da METROHM. O valor do tempo de estabilidade foi adquirido quando houve uma variação de 50 μ S (Delta Kappa = 50 μ S) na condutividade.

4.4.3 Viscosidade cinemática e Índice de viscosidade

Os valores de viscosidade cinemática, nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, e o índice de viscosidade foram determinados pelo equipamento SVM 3000 da Anton Paar. Para essa análise foi utilizado o método ASTM D-445.

4.4.4 Massa específica

O aparelho de viscosidade da Anton Paar SVM 3000 foi utilizado para encontrar os valores de massas específicas a 20 °C pelo método ASTM D-445.

4.4.5 Ponto de fluidez

Para encontrar a menor temperatura na qual os óleos ainda possuem características fluidas com a ação da gravidade, foi utilizado o equipamento ponto de fluidez e Névoa automático-CPP5Gs, e o método de análise foi o ASTM D-97.

4.4.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada usando um analisador térmico Shimadzu TGA / SDTA 851. O suporte de alumina foi usado como suporte para amostra. As análises foram realizadas sob atmosfera oxidativa de ar sintético com vazão de 40 mL / min. Aproximadamente 5 mg da amostra foram submetidos a degradação térmica com faixa de temperatura entre 25 e 600 °C. Foram utilizadas três taxas de aquecimento diferentes (10, 20 e 30°C.min⁻¹) e as energias de ativação do primeiro evento térmico foram calculadas de acordo com o método tradicional Flynn e Wall. (1966), com modificações nas taxas.

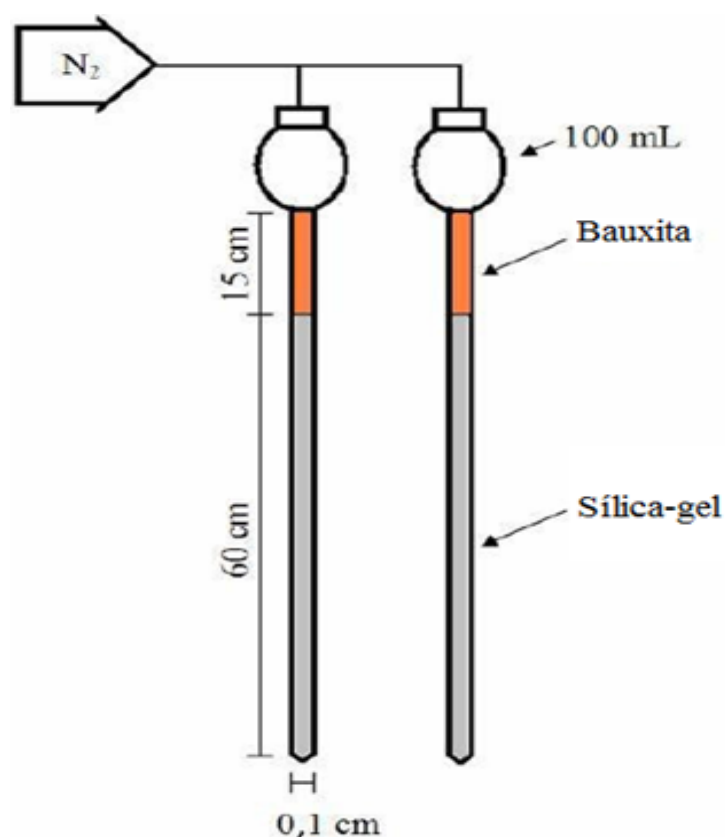
4.5 Biodegradabilidade

O método utilizado para determinar a biodegradabilidade dos materiais estudados foi proposto por Rhee (2005), posteriormente descrito como ASTM D7373, sem o uso de microrganismos no procedimento. Esse método se baseia no modelo de bio-cinética, que pode prever a biodegradabilidade de um lubrificante, mineral ou sintético, em curto período, de aproximadamente um dia, enquanto que a maioria dos métodos convencionais levam dias ou meses.

Para realizar esse procedimento foram utilizadas duas colunas cromatográficas de vidro, empacotadas de sílica e bauxita ativada sob fluxo de nitrogênio, como mostra a Figura 17.

Antes de analisar os materiais em estudo (ácidos graxos do óleo da mamona, óleo da mamona, óleo mineral naftênico e biolubrificantes), limpou-se a coluna com a solução de limpeza, seguida de água deionizada, acetona e nitrogênio. Em seguida, foi adicionado um pequeno pedaço de lã de vidro na ponta inferior da coluna, para impedir que a sílica gel escape pela ponta da coluna. Por fim, posicionou-se a coluna na posição vertical, adicionando pequenas porções de sílica gel sob agitação manual para garantir a compactação, onde manteve-se a agitação, adicionando a bauxita até a marca, como mostra a representação da Figura 17.

Figura 17- Esquema de empacotamento das colunas cromatográficas



Fonte: Luna (2012).

Para início do teste, 2 g d

as amostras foram pesadas e colocadas no topo de cada coluna. Para eluir as frações de não aromáticos (F1), foram utilizados 35 mL de n-pentano. Em seguida, a fração de aromáticos apolares (F2) foi eluída usando 80 mL de uma mistura de 50% pentano e 50% de tolueno. Por sua vez, os ésteres e produtos relacionados (F3) foram então eluídos usando 80 mL de éter dietílico. Por fim, os aromáticos polares (F4) foram eluídos usando 100 mL de clorofórmio e 75 mL de álcool etílico. Os solventes foram completamente removidos por evaporação, de modo que os resíduos pesados das frações de não aromáticos, aromáticos não polares, ésteres e aromáticos polares puderam ser determinados.

A fração (F1) foi levada para o rota evaporador, onde ajustou-se a temperatura do banho para 60 °C com uma rotação de 80 rpm, com o auxílio de vácuo, permitindo que a concentração do eluato ocorresse por aproximadamente vinte minutos antes de fazer a primeira pesagem. Esse procedimento foi realizado mais três vezes, até que a diferença do peso do balão fosse menor que 20 mg. Com essa pequena diferença entre a primeira e última pesagem, considerou a total evaporação do solvente. O mesmo procedimento foi realizado para a fração (F3), já para

as frações (F2) e (F4) os procedimentos foram realizados com a temperatura do rota evaporador em 80 °C.

De acordo com Rhee (2005) o valor de ECB (*Effective composition for biodegradation* ou composição efetiva para biodegradação) é calculado utilizando as frações de: não aromáticos (F1) e ésteres (F3), com o coeficiente ECB (η) apropriado, como mostra a equação 3.

$$ECB = \eta \cdot \frac{(F1 + F3)}{100} \quad (\text{Equação 3})$$

Para determinar os valores de ECB dos materiais estudados, foi necessário calcular inicialmente as porcentagens de cada fração. Os valores de (F1), (F2), (F3) e (F4) foram mensurados da seguinte forma:

$$F1 = \frac{A}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$F2 = \frac{B}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

$$F3 = \frac{C}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

$$F4 = \frac{D}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: **A**, **B**, **C** e **D** são as massas recuperadas após o processo de evaporação dos solventes de não aromáticos, aromáticos apolares, ésteres e aromáticos polares, respectivamente. Em seu trabalho, Rhee (2005), determinou diversos valores de (η), devido ao seu estudo que correlacionou dados de ECB de diversas amostras com tempo de meia-vida experimentais, como mostra a equação 8. Esses valores são mostrados na Tabela 5.

$$t_{1/2} = 6.8 \times ECB^{-2.38} \quad (\text{Equação 8})$$

Tabela 5– Coeficiente de composição efetiva para biodegradação (ECB) de diversas amostras

Base dos lubrificantes	Coeficiente ECB (η)
Óleo Mineral	0,3
Poli-alfa-olefina 2*	0,8
Poli-alfa-olefina 4*	0,6
Poli-alfa-olefina 6 ou superior*	0,4
Ésteres naturais	1
Ésteres de poliol	0,8
<i>*Graus de viscosidade para poli-alfa-olefinas</i>	

Fonte: Autor

A biodegradação cumulativa das amostras estudadas foi determinada, de acordo com o modelo de bio-cinética proposto por Rhee (2005), pela equação 9.

$$B(t) = 0,01 + \frac{0,49}{\ln(6,8 \times ECB^{-2,38})} \ln t \quad (\text{Equação 9})$$

Onde: B(t) é a biodegradação cumulativa variando com o tempo e t é o tempo em dias.

O trabalho proposto por Rhee (2011) correlacionou o método ASTM D6731, que de forma indireta baseia-se no consumo de oxigênio por microrganismos, com o método ASTM D7373, modelo de bio-cinética, que é baseado nas frações de aromáticos (polares e apolares), éster e não-aromáticos. A validação do método foi realizada com subcomitê da ASTM com as amostras de: três fluidos de base vegetal, três óleos minerais, dois fluidos de base poliolefina, dois fluidos de base de poliglicol e uma mistura de base biorenovável. Os resultados encontrados mostraram que não há diferença significativa entre ambos os métodos. Dessa forma resultados adquiridos pelo método ASTM D7373 podem ser considerados confiáveis e eficazes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

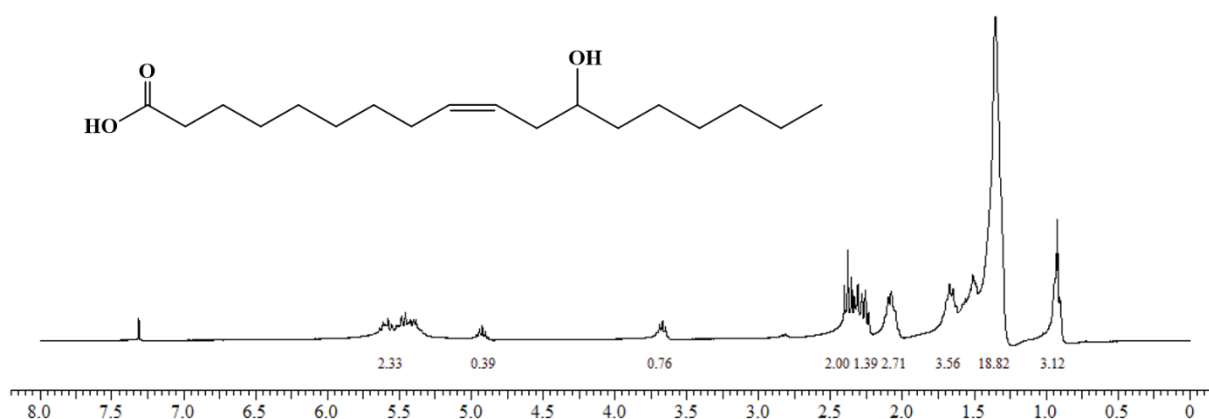
5.1 Síntese dos biolubrificantes

5.1.1 Ácidos graxos do óleo da mamona

5.1.1.1 Análise de RMN 1H dos ácidos graxos do óleo da mamona

Antes de fazer as devidas caracterizações físico-químicas no material de partida, ésteres, epóxidos e nos biolubrificantes, os espectros de ressonância magnética nuclear são de grande utilidade para entender as modificações estruturais ao longo de cada etapa. Assim como no cálculo de conversão para as reações de epoxidação e para abertura dos anéis oxiranos. A Figura 18 mostra o espectro de ressonância do material de partida, com a estrutura do ácido graxo de maior porcentagem em sua matriz.

Figura 18 – Estrutura do ácido ricinoléico e seu respectivo espectro de RMN 1H



Fonte: Autor.

No espectro da Figura 18, deve ser observado o pico referente ao deslocamento químico em $\delta= 5,5$ ppm referente aos hidrogênios olefínicos, ligados ao carbono 9 e ao carbono 10 (HAIM-ZADA et al., 2007). Essa região do espectro é importante, pois será alterada em etapas posteriores, logo, torna-se evidência de modificações estruturais que ocorreram ao longo das etapas de produção dos biolubrificantes. Os demais deslocamentos químicos apresentados são uma prova inequívoca de que o material de partida é constituído por ácidos graxos. O pico com deslocamento químico em $\delta= 0,9$ ppm é referente aos hidrogênios do grupo metila (CH_3) término da cadeia (SLIVNIAK e DOMB, 2005). Em regiões de deslocamento entre $\delta= 1,30-$

2,40 ppm são referentes a hidrogênios de carbono sp^3 dos grupos metilenos (CH_2) ao longo da molécula, o sinal com deslocamento químico em $\delta = 3,6$ ppm corresponde ao hidrogênio do carbono sp^3 do grupo metino (CH) (LI et al., 2017), sendo este localizado no décimo segundo carbono, particularidade apresentada apenas pelo ácido ricinoléico, já que é o único a possuir uma hidroxila na molécula em comparação aos demais constituintes dos ácidos graxos óleo da mamona (NUNES et al., 2008). Um dado importante é a ausência de picos em regiões de deslocamentos químicos em $\delta = 4,01$ - 4,50 ppm, em que de acordo com o trabalho de (RODRIGUES, 2013) afirma ser uma região característica de hidrogênios α do esqueleto do glicerídeo, característica apresentada em triglicerídeos, pois os mesmos apresentam hidrogênios de carbonos sp^3 ligados ao grupo alcóxicarbonil.

5.1.1.2 Caracterização físico-química dos ácidos graxos do óleo da mamona

Os parâmetros físico-químicos foram realizados, de acordo com o descrito na metodologia, e os valores podem ser verificados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos ácidos graxos do óleo da mamona

Propriedade	Norma	Unidade	Resultado
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm^3	0,943
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm^2/s	136,81
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm^2/s	12,806
Índice de Viscosidade	-	-	83,2
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-24,0
Estabilidade Oxidativa	EN 14112	Horas	0,31
Índice de Acidez Total	AOCS Ca 5a-40	mg KOH/g	137,55

Fonte: Autor

Os valores de índice de acidez total, após a titulação, corroboram com o espectro da Figura 18. Os altos valores indicam que o material inicial do trabalho não se trata de triglicerídeos, e sim de ácidos graxos livres. Esse fato fica mais evidente, comparando o resultado obtido, com o resultado encontrado no trabalho de Keera et al. (2018), onde os autores obtiveram um valor de acidez para o óleo da mamona de 1,19 mg KOH/g, já a matéria prima utilizada apresentou um valor 115 vezes maior. Esse alto valor é explicado pela presença de grupos ácidos carboxílicos na composição (KURNIAWAN et al., 2017), o grupo ($COOH$) apresenta hidrogênios ionizáveis, o que aumenta significativamente a acidez do material. O

parâmetro índice de acidez é importante, pois é uma característica ligada à conservação do óleo e o grau de pureza. Esses altos valores contribuem significativamente para a não utilização desse material como fonte de lubrificação de peças, devido a facilidade de provocar corrosão em metais.

A viscosidade é definida como a resistência que um fluido oferece ao seu próprio movimento. Quanto menor for a sua viscosidade, maior será a sua capacidade de escoar. Quanto maior for a temperatura, maior será a facilidade de escoamento, e em temperaturas mais baixas, o fluido oferece maior resistência ao escoamento. Ao analisar os valores de viscosidade em diferentes temperaturas, é possível notar a diferença obtida, entre as temperaturas de 40 °C e 100 °C, isso ocorre porque o espaçamento molecular do líquido é pequeno e próximo um do outro, quando a temperatura aumenta, a energia cinética das moléculas é aumentada, logo um fluxo intermolecular é promovido, acarretando em um maior espaçamento entre as moléculas e por consequência a viscosidade é reduzida (GUO et al., 2018). O valor de viscosidade dos ácidos graxos do óleo da mamona, apresentado na Tabela 6, é bastante elevado devido além da ligação de hidrogênio do grupo (COOH), também à grande percentagem de ácido ricinoléico presente em sua matriz. Este ácido graxo apresenta uma hidroxila em sua estrutura, localizada no décimo segundo carbono, o que lhe confere maiores interações intermoleculares, potencializando ainda mais a interação por ligação de hidrogênio.

O baixo valor do índice de viscosidade é prejudicial para o uso de um biolubrificantes, pois o mesmo, considera o desempenho do material com a elevação da temperatura de uma forma acelerada, sendo resultados a partir de 100 considerados adequados.

O ponto de fluidez é a temperatura na qual o material perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento, de acordo com determinadas condições de teste. Esse parâmetro é importante, pois estabelecem às condições de manuseio e estocagem do material. O valor do ponto de fluidez para os ácidos graxos do óleo da mamona está diretamente ligado à sua estrutura molecular. É reportado pela literatura que a presença de duplas ligações diminui o ponto de fluidez, pois as interações intermoleculares se tornam mais dificultadas (HEIKAL et al., 2017). É visto também que o ácido ricinoléico interfere nos crescimentos de cristais, devido à forte ligação de hidrogênio que o mesmo promove, por conta do grupo ácido carboxílico presente em sua estrutura (ASADAUSKAS; ERHAN., 1999), sendo assim é necessário retirar energia do sistema para formar os cristais, ou seja, os valores obtidos serão cada vez mais negativos. No trabalho publicado por Mukherjee e Ghosh (2017), os autores também trabalharam com o mesmo material de partida, onde obtiveram um valor de ponto de fluidez de -21 °C.

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade oxidativa do material, que é ainda maior quando esses dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. As ligações duplas presentes nas cadeias de carbono são reativas, até o ponto em que ocorre um processo de oxidação ao reagir com oxigênio no ar. Em muitos casos, pode ocorrer à temperatura ambiente, como reações complementares à decomposição térmica. O ácido ricinoléico apresenta uma baixa estabilidade oxidativa, isso também se deve ao fato que o grupo hidroxila presente na molécula favoreça o processo de oxidação, o que acaba tornando um problema para o uso de lubrificação (GRECO-DUARTE et al., 2017). Nesse caso, o baixo valor da estabilidade oxidativa para o material inicial é esperado.

5.1.2 Reação de esterificação

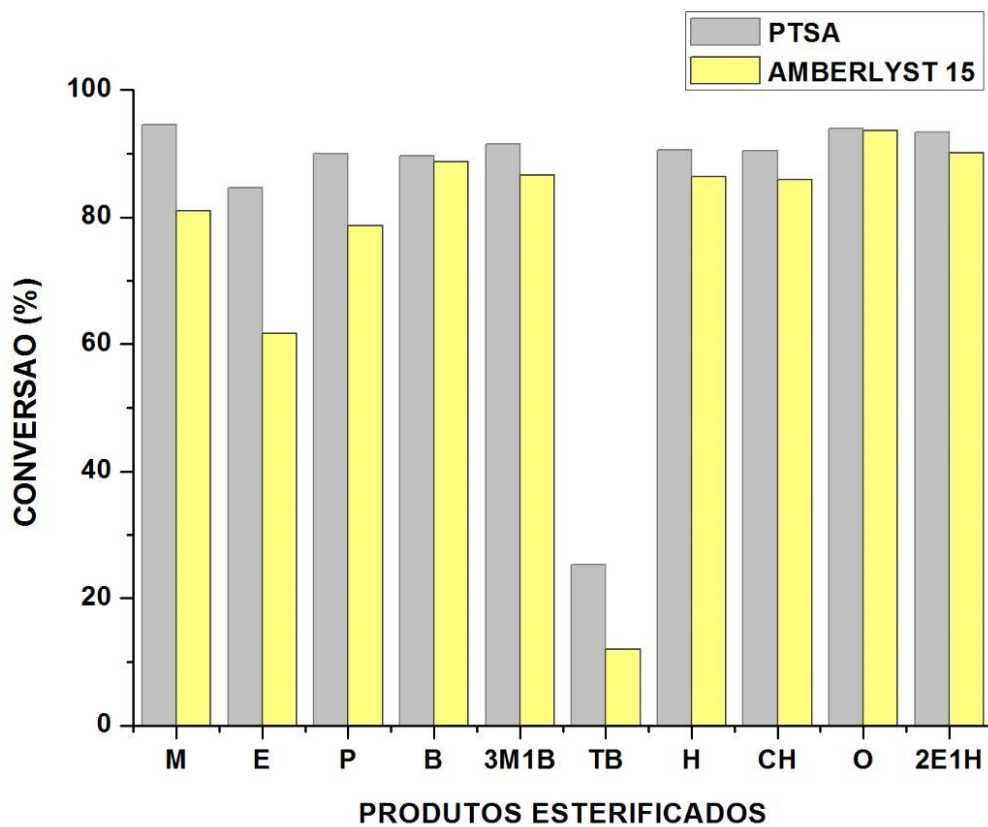
5.1.2.1 Comparação catalítica para a produção do portfólio de biolubrificantes

Essa parte do trabalho mostra a comparação entre dois catalisadores ácidos comerciais, p-toluenosulfônico (PTSA) e Amberlyst 15, na reação de esterificação, para avaliar qual melhor se adequa na produção dos ésteres biolubrificantes.

A Figura 19 mostra os valores médios das conversões obtidos em duplicata, calculados por índice de acidez total, com todos os álcoois escolhidos para a produção dos ésteres, como primeiro passo na produção do portfólio dos biolubrificantes. A Tabela 7 mostra novamente o significado das siglas da Figura 19.

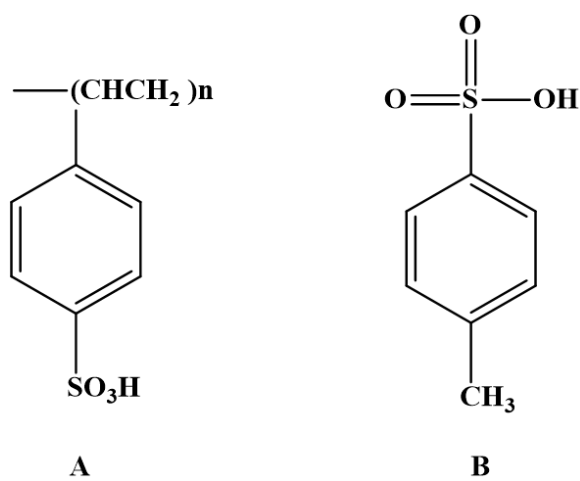
De acordo com Åkerman et al. (2011) a esterificação catalisada por material ácido é iniciada pela protonação do ácido carboxílico, para a formação de um cátion. Em seguida, há um ataque nucleofílico do álcool, resultando na formação da ligação éster e libertação de uma molécula de água. A Figura 20 mostra a estrutura dos materiais catalíticos utilizados nas reações de esterificação.

Figura 19 - Conversão catalítica PTSA vs Amberlyst 15



Fonte: Autor.

Figura 20 – Estrutura da Amberlyst 15 (A) e do p-toluenosulfônico (B)



Fonte: Autor.

De acordo com Souza (2015), a Amberlyst-15 é uma resina aniônica, atuando como catalisador heterogêneo reutilizável/reciclável. Este material contém em sua estrutura resíduos sulfônicos numa concentração mínima de 4,7 eq/kg, sendo, por este motivo, uma resina de caráter ácido. O anion formado pela remoção do hidrogênio do grupo sulfônico é estabilizado por ressonância, com isso a densidade eletrônica em torno da molécula é diminuída, fazendo com que a base conjugada seja estável, por consequência uma base mais fraca, o que torna a molécula ácida, ou seja, uma maior facilidade em doar o próton.

De maneira análoga a amberlyst-15, temos que o hidrogênio ácido do PTSA é estabilizado também por ressonância, fazendo com que o mesmo seja mais suscetível a ataques nucleofílicos, dos pares de elétrons não ligantes presentes no grupo carboxila dos ácidos graxos. Além de apresentar uma alta solubilidade em solventes polares, o PTSA apresenta uma pka no valor de -2,8, prova que o material tem uma acidez elevada, logo bem útil para a produção dos ésteres, que são produtos estáveis, inicialmente formados para a produção dos biolubrificantes.

Ao comparar as duas matrizes, é visto que em todos os casos estudados, o PTSA apresentou uma conversão superior a Amberlyst 15 para a formação dos ésteres. Mesmo com os efeitos estabilizantes bem semelhantes, em alguns casos, as diferenças de conversões, por índice de acidez, mostram alterações significativas nos valores das conversões dos materiais estudados. A diferença obtida nas conversões entre os catalisadores, é dada pela quantidade de grupos ácidos disponíveis durante a reação. Como ambos materiais foram utilizados nas mesmas condições, 5% p/p em relação aos ácidos graxos do óleo da mamona, a amberlyst-15 por ser uma matriz polimérica de alto peso molecular, apresenta uma menor disponibilidade dos grupos ácidos presente em sua composição, sendo assim, o PTSA tem uma quantidade de hidrogênios ionizáveis superior a amberlyst-15, o que permite maiores valores de conversões. Dessa forma, o catalisador PTSA foi escolhido para dar continuidade a produção do portfólio de biolubrificantes.

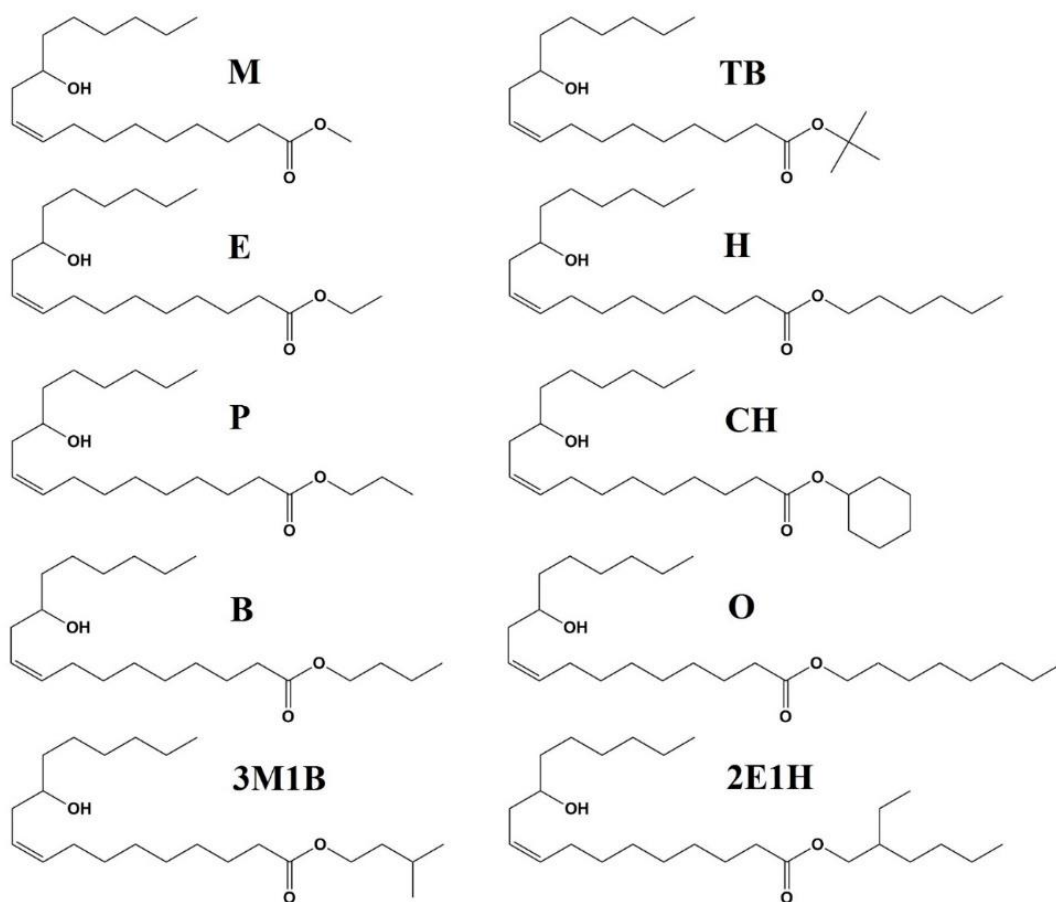
Os valores obtidos, pela comparação dos materiais, estão de acordo com o trabalho de Meireles e Pereira (2013), onde os autores afirmam que a menor atividade em catalisadores sólidos é muitas vezes relacionada a fatores como: influência da força do ácido no passo determinante da taxa de reação e processos de difusão externa/interna, que dificulta o acesso de reagentes aos locais ácidos dos catalisadores.

5.1.2.2 Influência estrutural na caracterização físico-química dos ésteres

Com o material catalítico escolhido a partir do estudo anterior, as reações de esterificação foram realizadas novamente com os mesmos álcoois, em maiores volumes, a fim de continuar o processo de produção do portfólio de biolubrificantes. O estudo leva em consideração aspectos como: tamanho da cadeia e arranjo espacial. Os materiais escolhidos permitem compreender como os aspectos mencionados afetam os valores de conversão e as propriedades físico-químicas dos ésteres. A Tabela 8 apresenta os valores das propriedades físico-químicas dos ésteres sintetizados.

A Figura 21 mostra as estruturas químicas dos ésteres sintetizados e a suas respectivas siglas. As diferentes estruturas obtidas, após o processo de esterificação, são responsáveis pelas diferenças nos valores dos parâmetros físico-químicos.

Figura 21 – Estruturas químicas dos ésteres e suas respectivas siglas



Fonte: Autor.

Tabela 7 - Siglas e nomenclaturas dos álcoois

Sigla	M	E	P	B	3M1B	TB	H	CH	O	2E1H
AG esterificado com:	Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	3-Metil-1-Butanol	Terc-Butanol	Hexanol	Ciclohexanol	Octanol	2-Etilhexanol

Fonte: Autor.

Tabela 8 - Propriedades Físico-químicas dos ésteres

Propriedade	Norma	Unidade	M	E	P	B	3M1B	TB	H	CH	O	2E1H
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm ³	0,926	0,921	0,917	0,913	0,907	0,937	0,906	0,906	0,903	0,903
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	20,455	23,797	25,489	26,353	26,067	151,29	27,248	28,447	30,288	28,251
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	3,786	4,563	4,864	4,798	4,859	14,759	5,064	5,249	5,290	5,029
Índice de Viscosidade	-	-	49,3	105,2	110,7	105,2	101,5	96,4	113,5	117,1	106,5	103,7
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-21,0	-24,0	-33,0	-27,0	-39,0	-39,0	-33,0	-42,0	-42,0	-39,0
Estabilidade Oxidativa	EN 14112	Horas	4,56	3,19	4,46	2,09	3,79	3,38	1,56	1,45	1,34	3,60
Índice de Acidez total	AOCS Ca 5a-40	mg KOH/g	7,43	18,72	14,11	14,39	11,62	102,7	12,87	13,19	8,24	9,06
Conversão	-	%	94,6	84,6	90,1	89,6	91,5	25,3	90,6	90,4	94,0	93,4

Fonte: Autor.

Os valores das massas específicas pouco mudaram dentre os ésteres e os ácidos graxos derivados do óleo da mamona. A massa específica é uma propriedade que está diretamente relacionada com a estrutura molecular das amostras, logo, pode-se concluir que a razão massa e volume não foi tão afetada, mesmo mudando os nucleófilos em cada reação.

Em comparação com o material de partida, os ésteres sintetizados apresentam valores de viscosidades mais baixos, sendo o **TB** o único a apresentar um valor superior. Os ácidos graxos do óleo da mamona apresentam a capacidade de realizar ligação de hidrogênio pelo grupo (COOH), além de possuírem interações intermoleculares do tipo Dipolo-Dipolo e dispersão de London, fazendo assim, que o material de partida apresente uma maior resistência de escoamento do que os ésteres. Ainda se tratando de viscosidade, os produtos obtidos apresentaram um perfil crescente nos valores. Ao comparar os produtos **M**, **E**, **P**, **B**, **H** e **O**, é visto que os diferentes valores são causados pelo o aumento principalmente da força de dispersão de London presentes em cada produto. Nesses produtos, além da interação intermolecular já mencionada, tem-se ainda a ligação de hidrogênio, interação Dipolo-Dipolo, porém essas últimas interações são praticamente iguais dentre elas. O aumento da cadeia carbônica é o fator preponderante para que haja diferença nos valores obtidos de viscosidade a 40 °C, uma vez que o aumento dessa quantidade de carbonos, aumenta as massas molares, possibilitando interações mais efetivas. Perfil semelhante encontrado no trabalho publicado por Yao et al. (2010), onde os autores verificaram um acréscimo no valor da viscosidade quando inserido cadeias carbônicas maiores de ésteres.

Ao comparar as amostras **B** e **3M1B**, e as amostras **O** e **2E1H**, é visto que o impedimento estérico, causado pelas ramificações, é o responsável pela diminuição nos valores de viscosidade. As ramificações dos grupos metila e etila nas amostras **3M1B** e **2E1H** respectivamente, tornam as interações intermoleculares mais dificultadas, pois a não linearidade torna mais difícil o empacotamento das moléculas. Os ésteres das amostras **H** e **CH** apresentam a mesma quantidade de carbonos em sua composição, com a diferença do tipo de cadeia de carbônica. A amostra **CH** apresenta em sua estrutura um ciclo, o que a permite uma conformação cadeira ainda mais estável, possibilitando em interações intermoleculares mais efetivas que a amostra **H**, sendo assim, um maior valor de viscosidade. Os valores encontrados na Tabela 8 estão de acordo com os valores encontrados por Luna et al. (2019), que em seu trabalho produziu moléculas de ésteres semelhantes aos produzidas nesse trabalho.

A amostra **TB**, destoa das demais em relação ao seu valor de viscosidade. O impedimento estérico causado pelos três grupos metilas presentes no álcool terc-butanol, dificulta a propagação da reação. Desta forma, o alto valor apresentado de viscosidade, é fruto

de uma baixa conversão de ácidos graxos a éster. Com um valor de conversão de 25%, pode-se atribuir que a dificuldade de escoamento da amostra é regida pelas mesmas forças intermoleculares presentes no material de partida.

Os valores de índice de viscosidade dos ésteres foram superiores a 100, com exceção das amostras **M** e **TB**. Esse resultado é importante, pois desta forma os ésteres apresentam boas propriedades de lubricidade e permitem ser utilizados em uma ampla faixa de temperatura sem que suas propriedades físicas e químicas sofram alterações (RODRIGUES, 2013).

Analisando os valores do ponto de fluidez para os ésteres, é possível notar que não há valores discrepantes entre os mesmos. Ao avaliar as amostras **M**, **E**, **P**, **H** e **O** é visto uma redução do ponto de fluidez entre as mesmas, com a inserção de uma maior cadeia de carbonos proveniente dos álcoois, que reagiram com os ácidos graxos da mamona para a formação dos ésteres. Os arranjos espaciais formados nessas amostras de ésteres, tendem a dificultar o empacotamento entre as moléculas, devido a maior dificuldade de compactação entre as cadeias, tornando os valores de ponto de fluidez cada vez mais negativos. Essas amostras possuem valores de ponto de fluidez semelhante aos encontrados no trabalho de Isbell et al. (2011), no caso, os autores trabalharam com a medição das propriedades a frios de estolídeos, moléculas bem mais complexas do que as sintetizadas no trabalho.

A cristalização envolve o arranjo de moléculas em um padrão ordenado. Quando ramificações são introduzidas dentro das longas cadeias lineares de ésteres, as associações intermoleculares são anteparadas e reduzem a temperatura de cristalização. No trabalho de Lathi e Mattiasson (2007), os mesmos afirmam que o uso de um álcool de cadeia ramificada para a formação de um éster, tornam os valores de ponto de fluidez mais negativos, quando comparado com álcoois de cadeias lineares. As amostras **B** e **3M1B** corroboram com os resultados obtidos na literatura. O éster ramificado apresentou uma diferença de -12 °C, ao seu análogo de cadeia linear. A ramificação metila presente no éster do produto **3M1B** é responsável por criar um impedimento estérico em torno da molécula, conseqüentemente as interações intermoleculares, principalmente Van der Waals, são menores, fazendo com que os cristais se formem em temperaturas mais baixas.

A amostra **TB** apesar de apresentar um baixo ponto de fluidez, não se pode encarar o valor como sendo o real. Sua baixa conversão prejudica a validade do seu resultado, levando a crer que em conversões superiores, a amostra deveria apresentar um resultado de ponto de fluidez cada vez mais negativo, por apresentar um arranjo espacial que favorece um impedimento estérico. Os três grupos metilas, que ficam em movimento de rotação através das ligações simples, deveriam impedir as formações de cristais.

Diferentemente das amostras **B** e **3M1B**, as amostras **O** e **2E1H** apresentaram perfis inversos de ponto de fluidez. O éster **2E1H** apresenta um grupo etil como ramificação, mas o valor na análise em questão foi superior ao éster da amostra **O**, que apresenta uma cadeia linear. Ambos os ésteres apresentam vinte e seis átomos de carbono em sua composição, sendo oito desses, provenientes das inserções dos álcoois. Esse resultado leva ao entendimento que o tamanho da cadeia de carbonos, que foi adicionada após a reação de esterificação, para esse caso em particular, seja o principal fator para o impedimento do surgimento de cristais nos materiais, uma vez que os ésteres continuam com a conformação *Z* originalmente apresentada nos ácidos graxos do óleo da mamona, devido à não linearidade apresentada pela dupla ligação. O valor de ponto de fluidez para a amostra **2E1H** é o mesmo encontrado no trabalho proposto por Saboya et al. (2017), que também usou esse éster para avaliar as propriedades a frio.

Todas as amostras estudadas apresentaram estabilidades oxidativas superiores aos ácidos graxos da mamona. Após as reações com os respectivos álcoois, os ésteres formados diminuem drasticamente a acidez do material de partida, com isso, torna-se cada vez mais difícil a formação de radicais livres no grupo ácido carboxílico. Dessa maneira, o tempo de estabilidade dos ésteres formados indicam que a modificação química inicialmente realizada é uma etapa benéfica para a formação do portfólio dos biolubrificantes.

Os valores de índice de acidez total e conversão são calculados de acordo com a equações 1 e 2 respectivamente, que foram descritas no tópico de metodologia. Com exceção da amostra **TB**, todas as amostras de ésteres apresentaram similaridades nos resultados obtidos. O mesmo cenário é encontrado no trabalho de Agueiras et al. (2020), onde os autores trabalharam com um álcool volumoso, neopentil glicol, reagindo com óleo da mamona, e os mesmos obtiveram altos valores de índice de acidez. Isso pode ser explicado pois o álcool terc-butanol, que originalmente reagiu com os ácidos graxos da mamona, é volumoso de tal maneira, devido ao seu arranjo espacial, que os pares de elétrons não ligantes do oxigênio, não conseguem atacar de forma efetiva, em comparação a um álcool menos impedido estericamente, o sítio eletrofílico do grupo ácido carboxílico. Logo a amostra **TB** apresentou um o alto valor de índice de acidez e baixo de conversão.

As conversões de ácidos graxos a ésteres estão de acordo com valores encontrados por Salimom et al. (2012), que em seu trabalho, também utiliza de reações de esterificação em matrizes complexas, na intenção de diminuir o valor da acidez total do material, fazendo com que o biolubrificante no processo final tenha propriedades mais otimizadas.

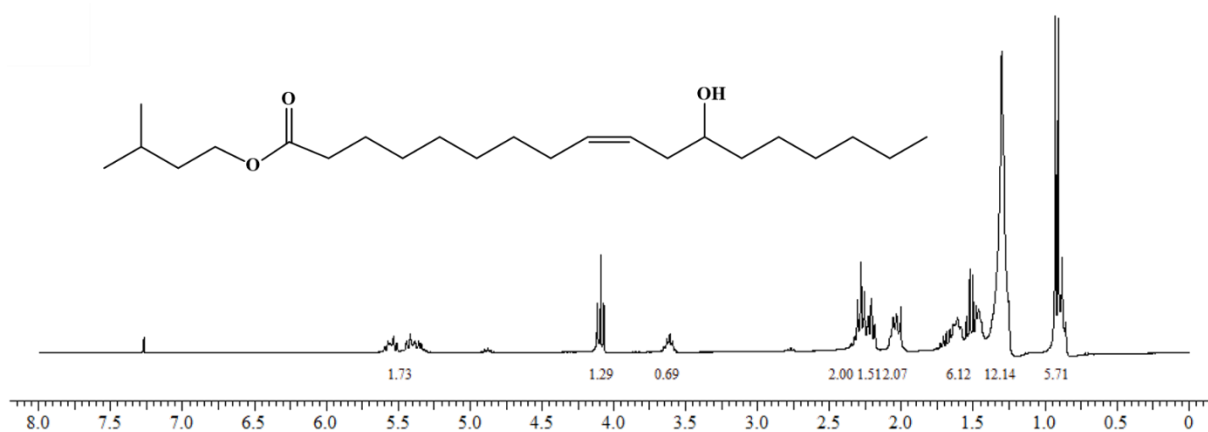
Com a avaliação realizada dos resultados das propriedades físico-químicas, as amostras **3M1B**, **2E1H** e **P** foram escolhidas, necessariamente nessa ordem, para darem continuidade as

demais modificações estruturais, para produção do portfólio de biolubrificantes. As amostras escolhidas apresentam índices de viscosidades superiores a 100, pontos de fluidez menores ou igual que -33°C , estabilidades oxidativas superiores a 3 horas e conversões acima de 90%.

5.1.2.3 Análise de RMN ^1H dos ésteres

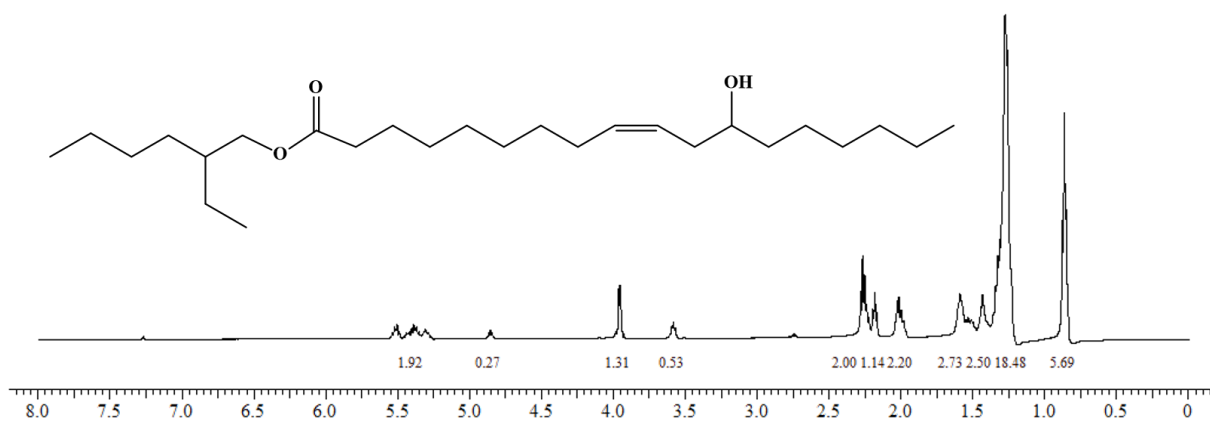
Com as amostras de ésteres sintetizadas, o passo seguinte foi o estudo de RMN ^1H para elucidação estrutural dos produtos obtidos após as reações de esterificação. As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os espectros das amostras **3M1B**, **2E1H** e **P** respectivamente.

Figura 22 – Estrutura do produto 3M1B e seu respectivo espectro RMN ^1H



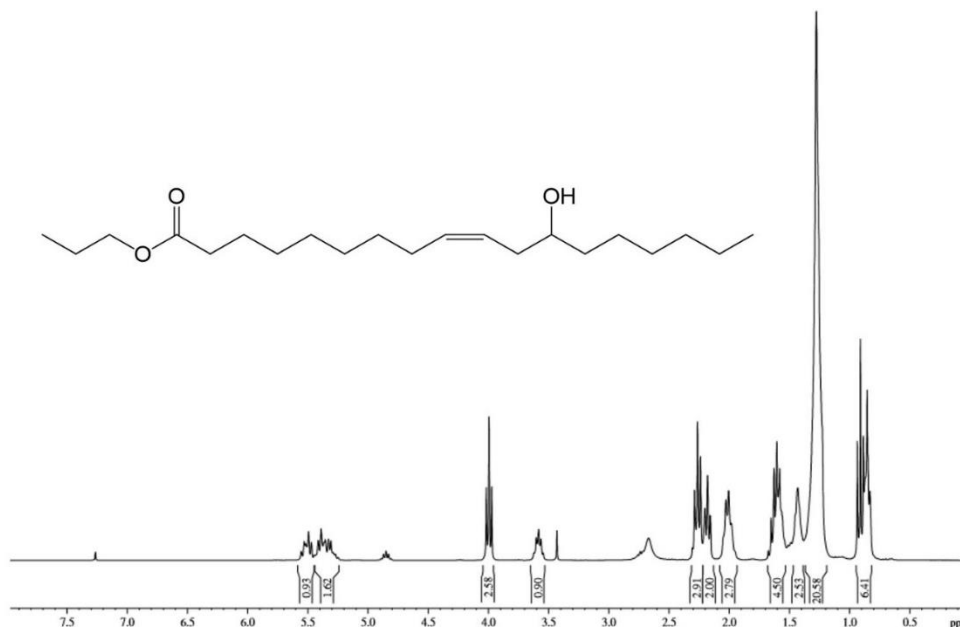
Fonte: Autor.

Figura 23 – Estrutura do produto 2E1H e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

Figura 24 – Estrutura do produto P e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

Ao comparar os espectros dos materiais esterificados, com o espectro da Figura 18 dos ácidos graxos do óleo da mamona, é possível constatar o aparecimento de novos picos, caracterizando que houve uma mudança na estrutura inicial do material de partida. Outro fator importante, são os sinais com deslocamento químicos característicos dos ácidos graxos, que se mantiveram em seus determinados deslocamentos químicos, informação bastante positiva para o trabalho, pois desta forma as reações de esterificação foram seletivas para o que foi previamente determinadas, não comprometendo o restante da estrutura dos ácidos graxos.

A formação do grupo éster, em cada material escolhido após as interpretações dos parâmetros físico-químicos, pode ser verificada com o aparecimento do pico na região de deslocamento químico $\delta = 4,0 - 4,1$ ppm que são característicos de hidrogênios de grupos metilenos CH_2 ligados ao oxigênio sp^3 do grupo alcóxicarbonil (SALIMON et al., 2012). A reação de esterificação é bastante benéfica para diminuir o valor de acidez na amostra inicial, já que a mesma se trata de ácidos graxos livres.

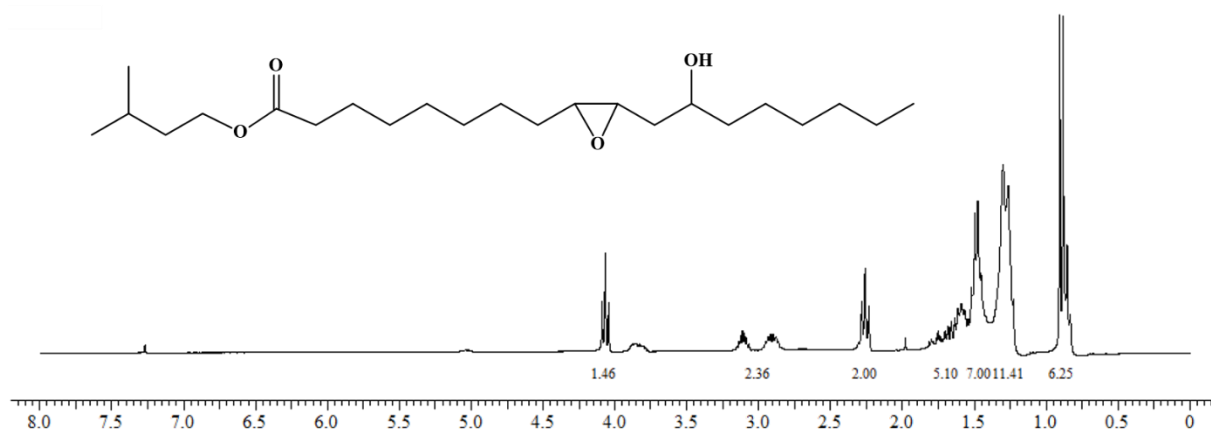
5.1.3 Reação de Epoxidação

5.1.3.1 Análise de RMN ^1H dos ésteres epoxidados

A reação de epoxidação possibilitou a formação dos produtos **E3M1B**, **E2E1H** e **EP**, a partir das amostras **3M1B**, **2EH** e **P**, respectivamente.

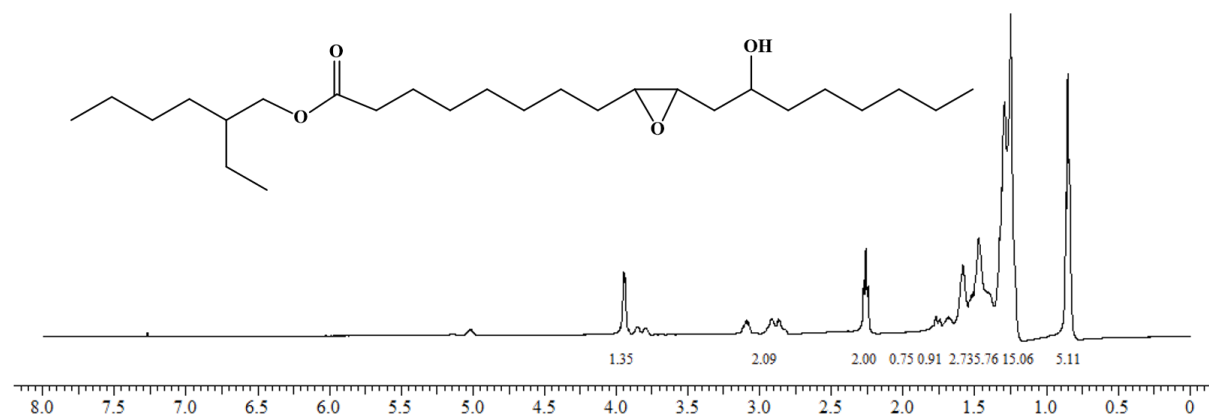
Assim como nos produtos esterificados, o estudo para as amostras epoxidadas **EP**, **E3M1B** e **E2E1H** por RMN ^1H se fez necessário para que se tenha uma elucidação estrutural, bem como a conversão do processo proposto para retiradas das duplas ligações. As Figuras 25, 26 e 27 mostram os espectros dos ésteres epoxidados **E3M1B**, **E2E1H** e **EP** respectivamente.

Figura 25 – Estrutura do produto E3M1B e seu respectivo espectro RMN ^1H



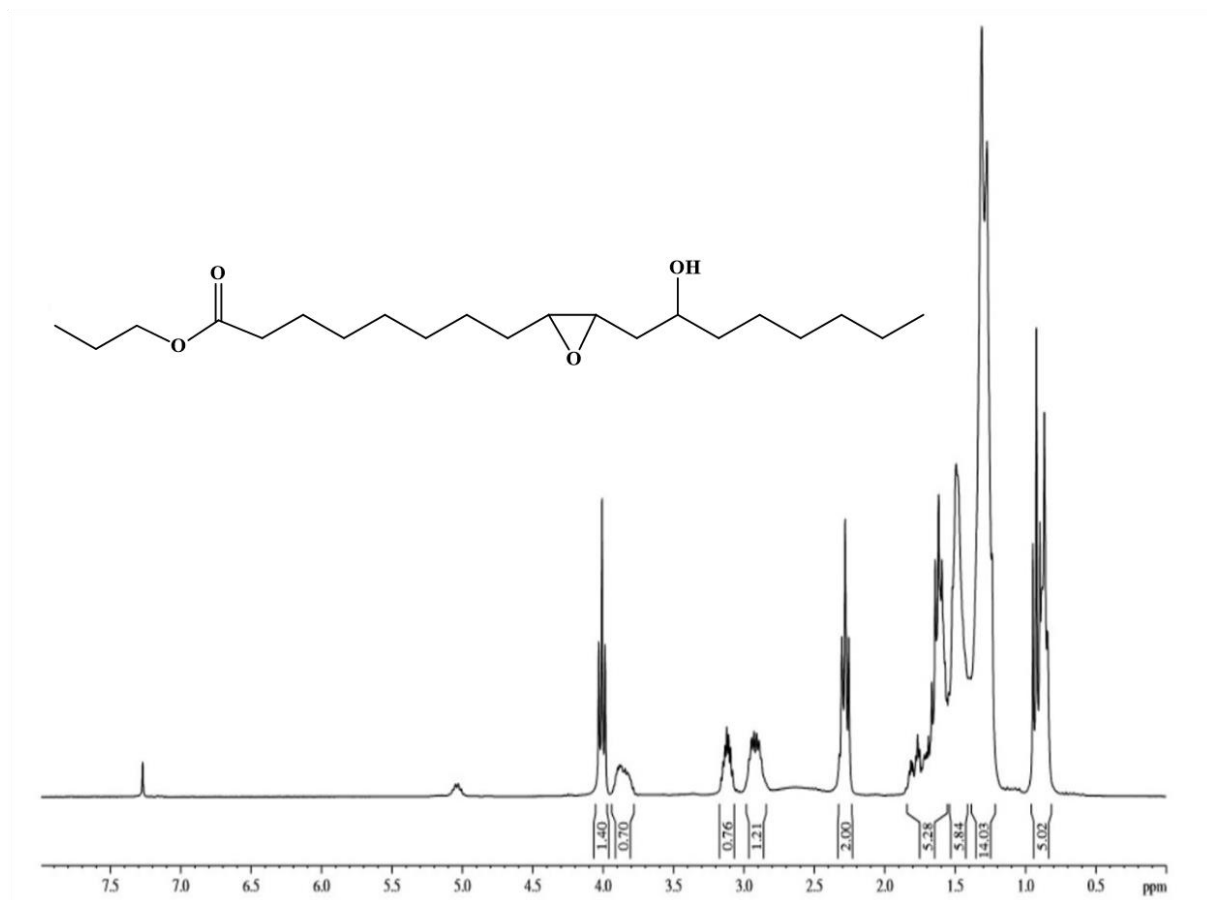
Fonte: Autor.

Figura 26 – Estrutura do produto E2E1H e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

Figura 27 – Estrutura do produto EP e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

De acordo com Rodrigues (2013), o processo de epoxidação dos ésteres podem ser confirmados pela diminuição dos picos de ressonância dos prótons ligados aos carbonos insaturados, em regiões de $\delta = 5,30 \text{ ppm} - 5,40 \text{ ppm}$, e o aparecimento de dois novos sinais entre em $\delta = 3,10 \text{ ppm}$ e $2,80 \text{ ppm}$, que são característicos de prótons dos grupos epóxidos. Verifica-se também, o desaparecimento do sinal de ressonância dos prótons vicinais às insaturações, em deslocamento químicos de $\delta = 2,03 \text{ ppm} - 2,1 \text{ ppm}$ presente nos ésteres oriundos dos ácidos graxos do óleo de mamona, e o aparecimento de um novo sinal de ressonância, referentes aos prótons vicinais dos novos grupos de anéis oxiranos, em deslocamento químico de $\delta = 1,50 \text{ ppm}$. Todavia, esses novos picos, apresentam deslocamentos químicos próximos aos dos grupos CH_2 , o que dificulta a percepção desses picos.

Comparando os espectros de RMN de ^1H das amostras de ésteres, com os espectros das amostras epoxidadas, é importante observar a não alteração de picos com deslocamentos químicos em certas regiões. Em todos os espectros, não há alterações nos tripletos de deslocamentos químicos $\delta = 4,0 - 4,1 \text{ ppm}$, indicando que os reagentes utilizados no processo

de epoxidação não interfere de nenhuma forma na etapa anterior de esterificação. Uma pequena mudança no deslocamento químico $\delta = 3,6$ ppm na etapa de esterificação, para $\delta = 3,8$ ppm na etapa de epoxidação foi evidenciada, isso é justificado pela alteração estrutural ocorrida, através da clivagem na dupla ligação, para formação de anéis epóxidos. O hidrogênio do grupo metino (CH) se torna agora mais desprotegido quimicamente tendo uma vizinhança formada por anéis oxiranos, com isso maior valor de deslocamento químico foi observado para esse hidrogênio.

Para calcular o valor da conversão da reação de epoxidação para a amostra **E3M1B**, é necessário tomar como base os espectros das Figuras 22 e 25. O primeiro espectro é associado com a quantidade de hidrogênios olefínicos presente no éster, já o segundo espectro, é relacionado com a quantidade de hidrogênios olefínicos presente no material epoxidado. Analisando o espectro da amostra **3M1B**, Figura 22, o deslocamento químico $\delta = 5,5$ ppm apresenta um valor de área de 1,73. Para o espectro da amostra **E3M1B**, a região de hidrogênios olefínicos em $\delta = 5,5$ ppm não apresentou pico, logo um valor de 0 para essa área foi atribuído. Pode-se afirmar dessa forma, que o processo de epoxidação apresenta uma conversão de 100%.

Para o cálculo de conversão da amostra **E2E1H**, deve-se tomar como base a integral da região de deslocamento químico $\delta = 5,5$ ppm, no espectro da amostra **2E1H**, e a área da região de deslocamento químico $\delta = 5,5$ ppm do espectro **E2E1H**, referente a quantidade de hidrogênios olefínicos que restaram após o processo de epoxidação. De acordo com a Figura 23, a integral foi de 1,92 para os hidrogênios olefínicos presente no éster. Já a integral para os hidrogênios olefínicos após o processo de epoxidação não apresentou pico, de acordo com a Figura 26, logo um valor de 0 foi atribuído. Assim como na amostra anterior, a amostra **E2E1H** apresentou um valor de conversão de 100%.

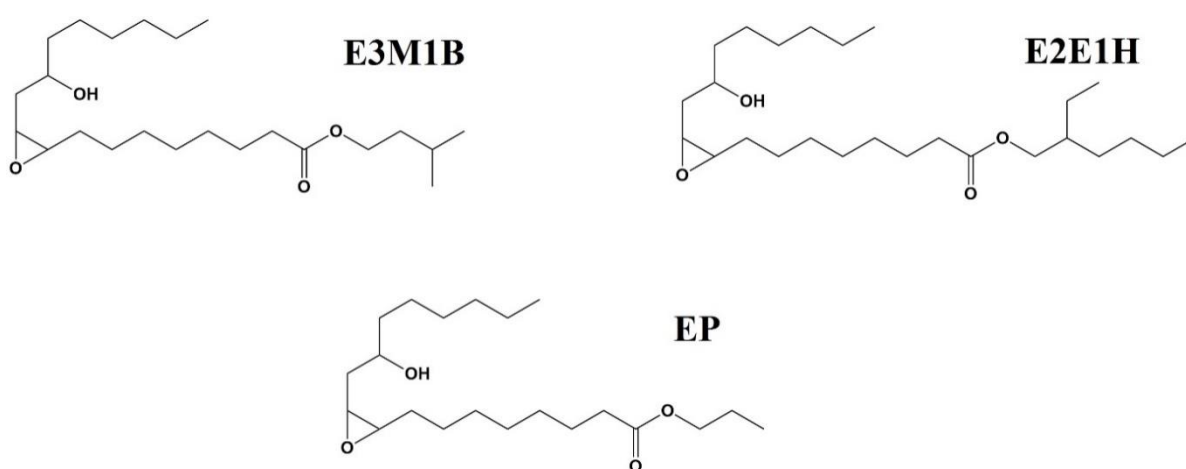
A amostra **EP** também pode ser analisada em termos quantitativos, para cálculo de conversão. Para determinar o valor de conversão da reação de epoxidação, se faz necessário saber o valor da área integrada no deslocamento químico em $\delta = 5,5$ ppm do espectro da amostra **P**, e o valor da integral de hidrogênios olefínicos que continuaram após a reação de epoxidação, na região de deslocamento químico $\delta = 5,5$ ppm da amostra **EP** nas Figuras 24 e 27 respectivamente. O valor integrado inicialmente para os hidrogênios olefínicos foi de 2,55. Após a reação de epoxidação a amostra **EP** não apresentou pico na região de hidrogênios olefínicos. Com base nesses dados de áreas, podemos afirmar que a conversão do processo de epoxidação foi de 100%, assim como as demais amostras epoxidadas.

5.1.3.2 Caracterização físico-química dos ésteres epoxidados

Com os melhores ésteres sintetizados na etapa anterior, levando em consideração ao conjunto de parâmetros físico-químico de cada amostra, o passo seguinte tratou-se de uma de epoxidação.

A Figura 28 mostra as estruturas químicas dos ésteres epoxidados e a Tabela 9 apresenta os valores obtidos das propriedades físico-químicas.

Figura 28 – Estruturas químicas dos ésteres epoxidados e suas respectivas siglas



Fonte: Autor.

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos dos ésteres epoxidados

Propriedade	Norma	Unidade	EP	E3M1B	E2E1H
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm ³	0,959	0,954	0,943
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	56,904	58,286	57,496
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	7,759	7,9767	7,792
Índice de Viscosidade	-	-	100,02	102,8	99,3
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-24,0	-27,0	-36,0
Estabilidade Oxidativa	EM 14112	Horas	5,44	7,67	4,30
Epoxidação do:	-	-	P	3M1B	2E1H

Fonte: autor

Os resultados das massas específicas diferem entre as amostras de ésteres para as amostras epoxidadas, sendo que estas apresentaram valores superiores as amostras esterificadas. A reação de epoxidação é responsável por inserir na molécula um grupo epóxido, fornecendo-a um grupamento polar. Esse anel, que contém em sua estrutura um átomo de oxigênio, aumenta as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, com isso, há uma alteração da razão massa volume inicialmente encontradas nas moléculas de ésteres.

Esse grupo epóxido, adicionado após a reação de epoxidação, possibilita nas novas moléculas, um aumento das forças de interações intermoleculares. As amostras **EP**, **E3M1B** e **E2E1H** possuem valores de viscosidade a 40°C dobrados em relação as amostras **P**, **3M1B** e **2E1H**. Esse perfil também é observado no trabalho publicado de Marques et al. (2019), onde os autores observaram que amostras epoxidadas tiveram valores de viscosidade maiores do que amostras esterificadas. Isso ocorre devido à forte interação proporcionado pelo átomo de oxigênio do anel de três membros. A interação dipolo-dipolo é potencializada com a substituição da ligação dupla, após o processo de epoxidação, com isso as moléculas tendem a se agruparem cada vez mais, o que torna o escoamento das mesmas mais dificultado, refletindo assim, em um aumento nos valores de viscosidades.

Os valores de ponto de fluidez também mudam significativamente após as reações de epoxidação. Ao comparar com as amostras de ésteres, é visto que para todas as amostras epoxidadas há um aumento nos valores dessa propriedade. A forte interação causada entre os anéis oxiranos, faz com que o material tenha uma maior facilidade na formação de cristais. O aumento da viscosidade e do ponto de fluidez para as amostras epoxidadas, seguem a tendência observada no trabalho dos autores Borugadda e Goud (2014).

As amostras apresentam valores de índices de viscosidades próximos a 100, mostrando que o aumento abrupto de temperatura não causa alterações significativas nas suas propriedades físicas e químicas, e que os materiais continuam mantendo suas viscosidades com valores elevados de temperatura.

Os valores de estabilidade oxidativas foram condizentes com aqueles encontrado na literatura. De acordo com o trabalho de Kulkarni et al. (2013), é de conclusão do autor, que a retirada de duplas ligações por intermédio de uma reação de epoxidação, aumentava o tempo de estabilidade. As amostras **EP**, **E3M1B** e **E2E1H**, apresentaram tempos de estabilidade oxidativa superiores as amostras de ésteres, pois a retirada das duplas ligações inibe a formação de radicais estáveis. Quanto mais a molécula apresentar resistência a formação de radicais, pela etapa de iniciação no Rancimat, maior o tempo em que a mesma irá variar a condutividade em 50 μ S, sendo assim, mais resistente aos processos de oxidação.

5.1.4 Reação de abertura dos anéis oxiranos (formação dos biolubrificantes)

Devido à alta tensão no anel de três membros dos ésteres epoxidados, diferentes tipos de nucleófilos podem ser utilizados para a produção dos biolubrificantes. A Tabela 10 apresenta as siglas dos biolubrificantes e os reagentes utilizados na reação de formação dos mesmos, e a Figura 29 apresenta as estruturas químicas dos produtos.

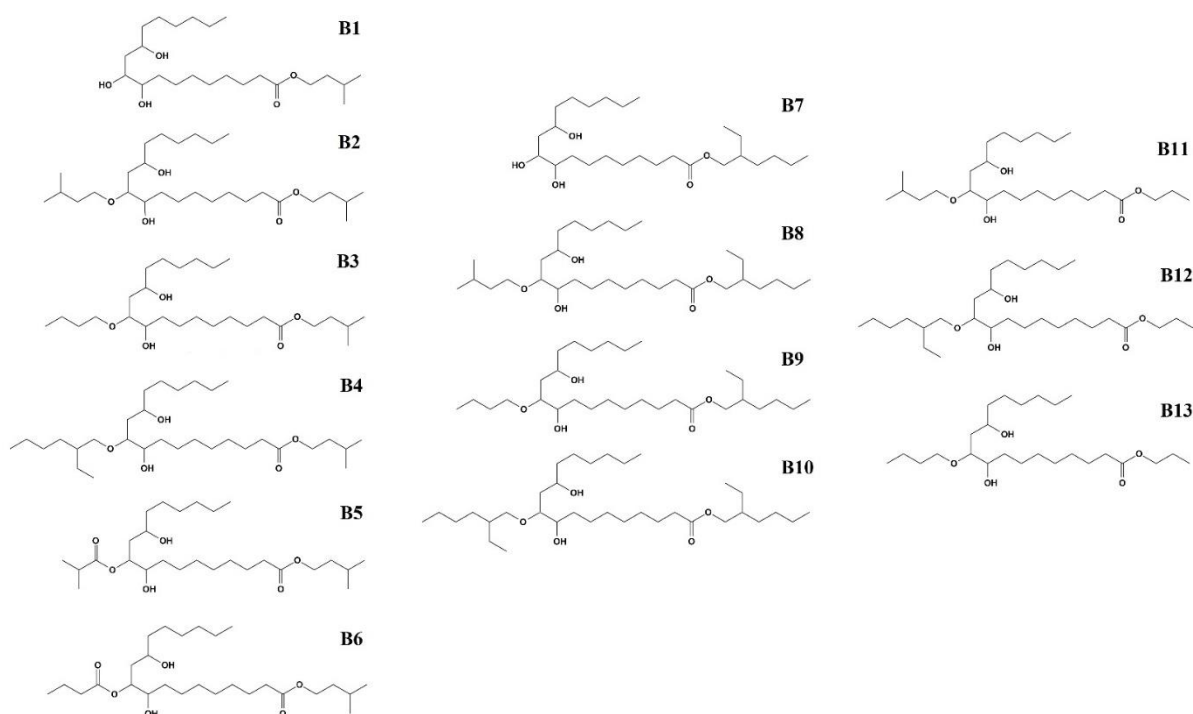
Para a formação dos biolubrificantes a partir do material **E3M1B**, foram utilizados como reagentes de abertura os seguintes nucleófilos: água, 3-Metil-1-Butanol, Butanol, 2-Etilhexanol, Ácido Iso-Butírico e Ácido Butírico. Para a formação dos biolubrificantes a partir do material **E2E1H**, foram utilizados como reagentes de abertura os seguintes nucleófilos: água, 3-Metil-1-Butanol, Butanol e 2-Etilhexanol. Para a formação dos biolubrificantes a partir do material **EP**, foram utilizados como reagentes de abertura os seguintes nucleófilos: 3-Metil-1-Butanol, Butanol e 2-Etilhexanol.

Tabela 10 - Informações da produção dos biolubrificantes

Sigla	Produto epoxidado	Reagente de abertura
B1	E3M1B	Água
B2	E3M1B	3-Metil-1-Butanol
B3	E3M1B	Butanol
B4	E3M1B	2-Etilhexanol
B5	E3M1B	Ácido Iso-Butírico
B6	E3M1B	Ácido Butírico
B7	E2E1H	Água
B8	E2E1H	3-Metil-1-Butanol
B9	E2E1H	Butanol
B10	E2E1H	2-Etilhexanol
B11	EP	3-Metil-1-Butanol
B12	EP	2-Etilhexanol
B13	EP	Butanol

Fonte: Autor.

Figura 29 – Estruturas químicas dos biolubrificantes e suas respectivas siglas

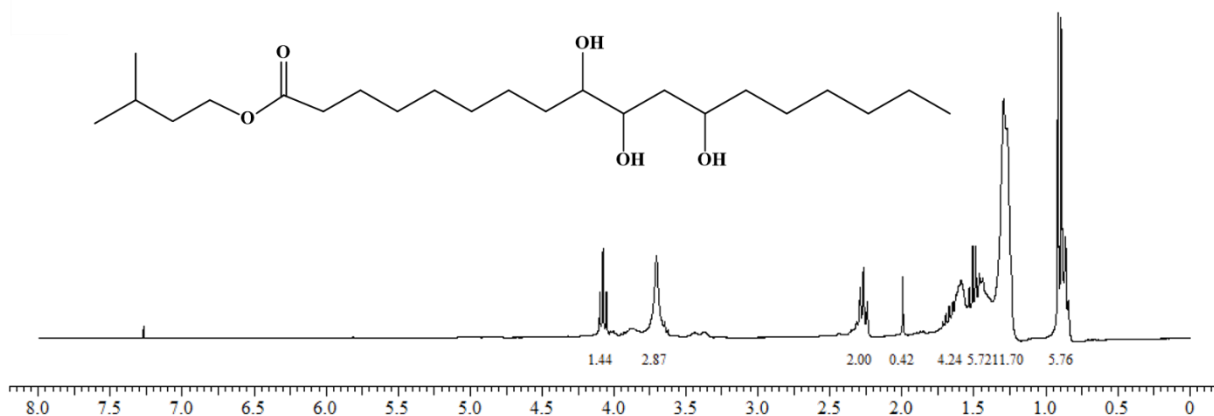


Fonte: Autor.

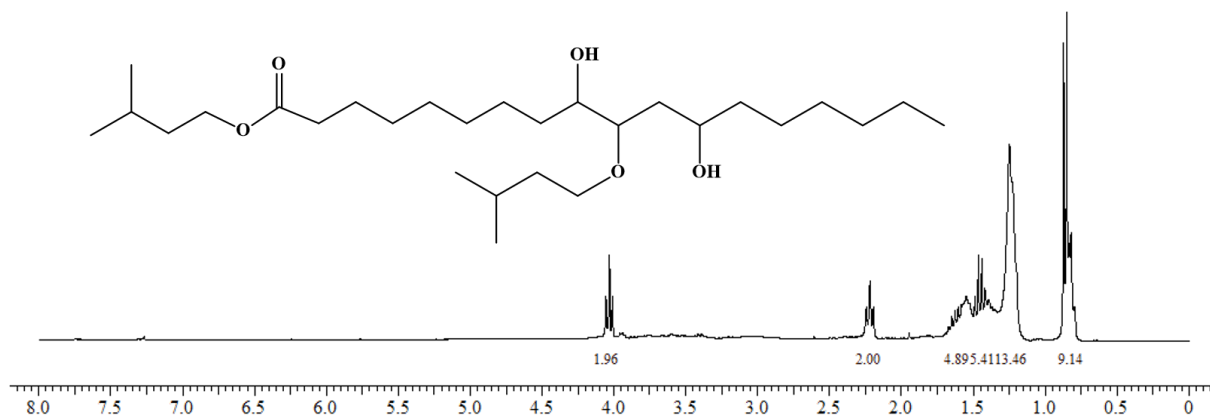
5.1.4.1 Análise de RMN ^1H dos biolubrificantes

Assim como para as primeiras modificações, o estudo por RMN ^1H auxilia nas elucidções estruturais, bem como no cálculo de conversão do processo reacional. As Figuras 30 a 42 mostram os espectros dos produtos formados.

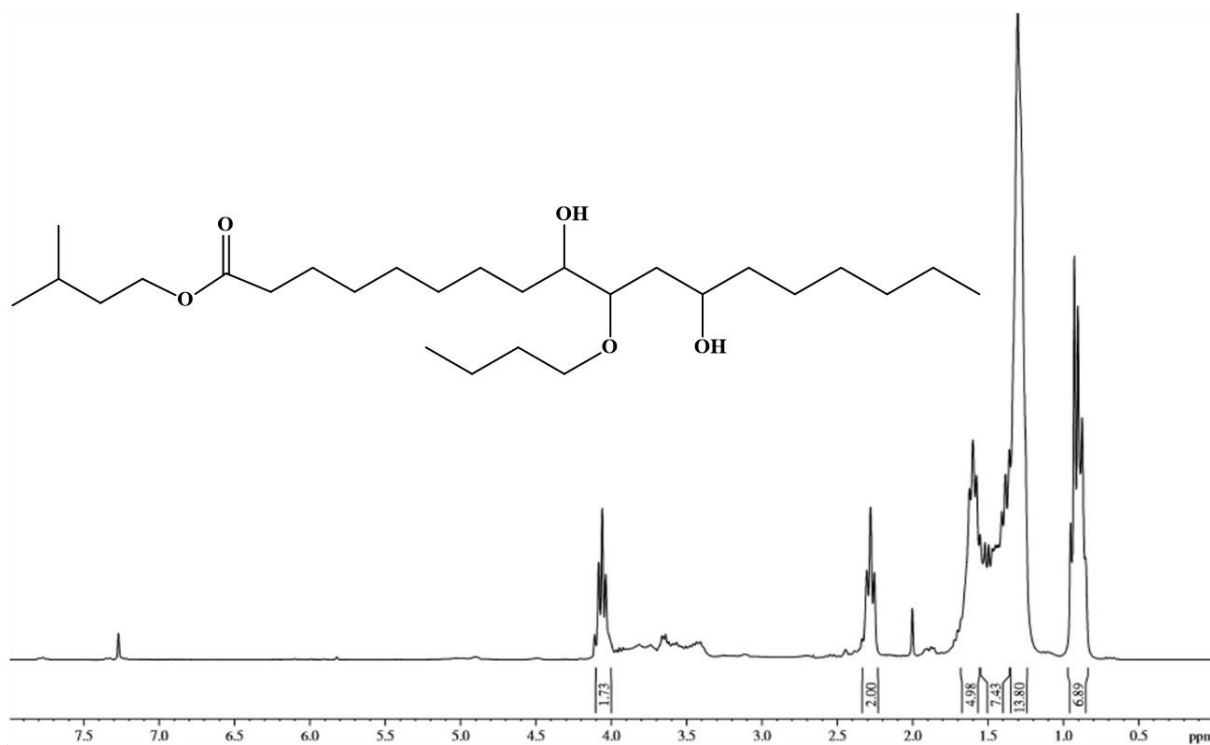
Figura 30 – Estrutura do produto B1 e seu respectivo espectro RMN



Fonte: Autor.

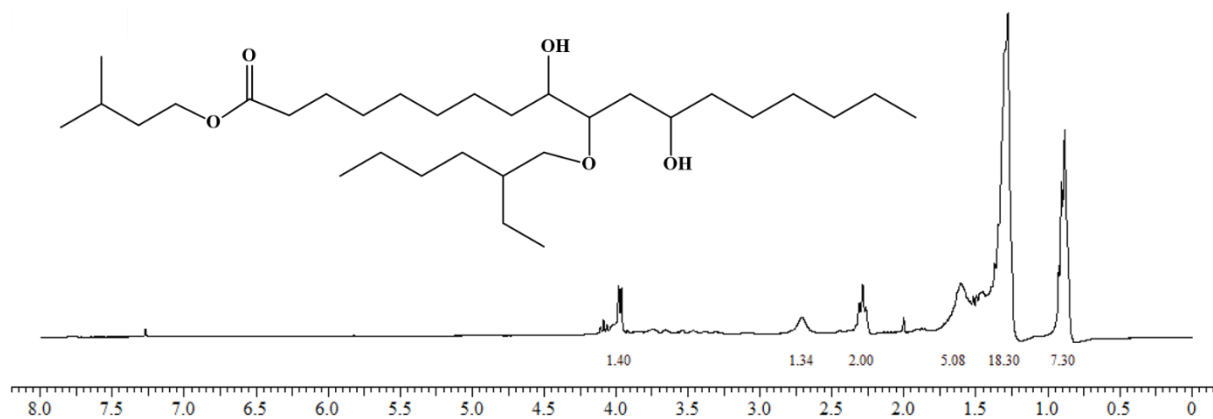
Figura 31 – Estrutura do produto B2 e seu respectivo espectro RMN ^1H 

Fonte: Autor.

Figura 32 – Estrutura do produto B3 e seu respectivo espectro RMN ^1H 

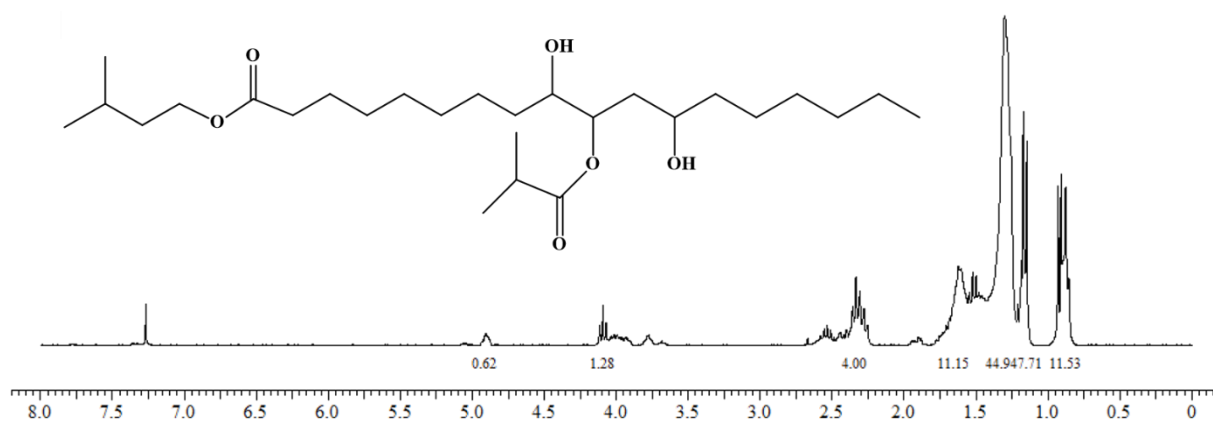
Fonte: Autor.

Figura 33 – Estrutura do produto B4 e seu respectivo espectro RMN ^1H



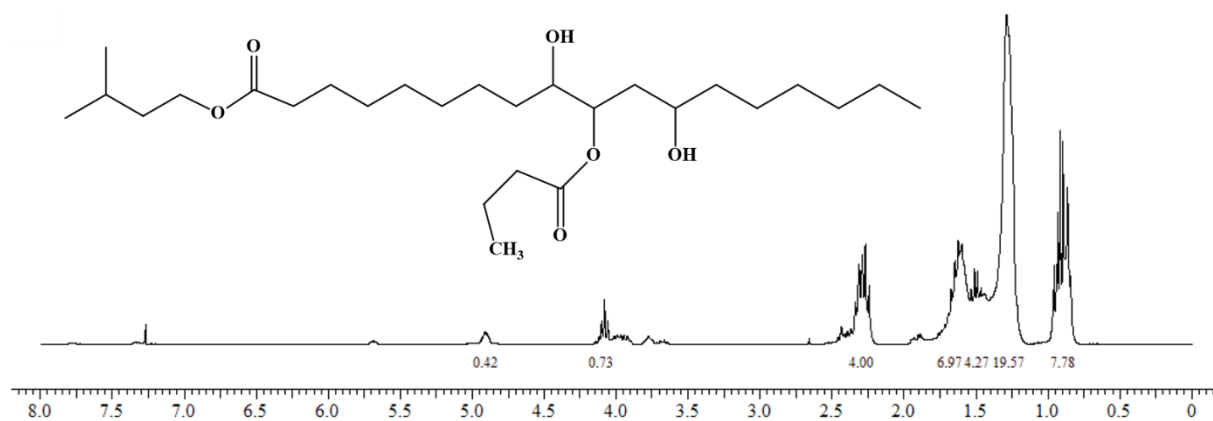
Fonte: Autor.

Figura 34 – Estrutura do produto B5 e seu respectivo espectro RMN ^1H



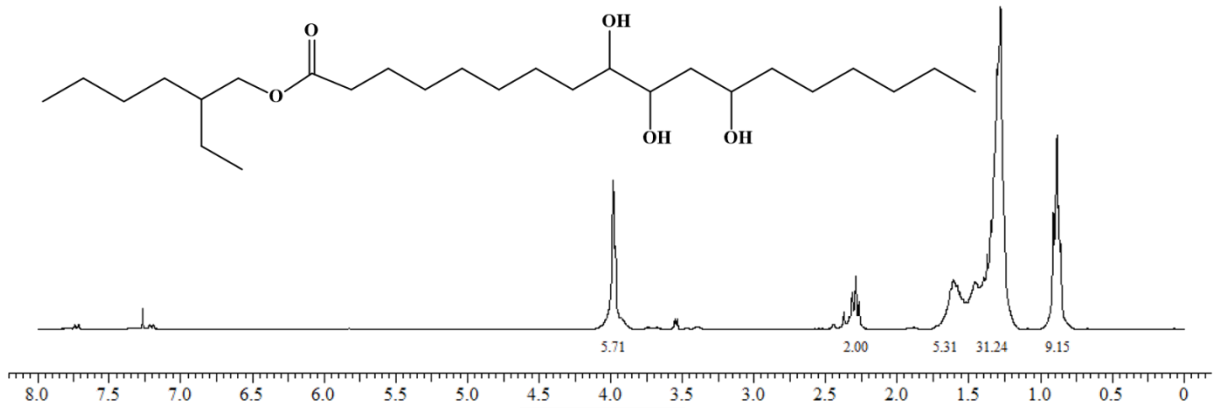
Fonte: Autor.

Figura 35 – Estrutura do produto B6 e seu respectivo espectro RMN ^1H



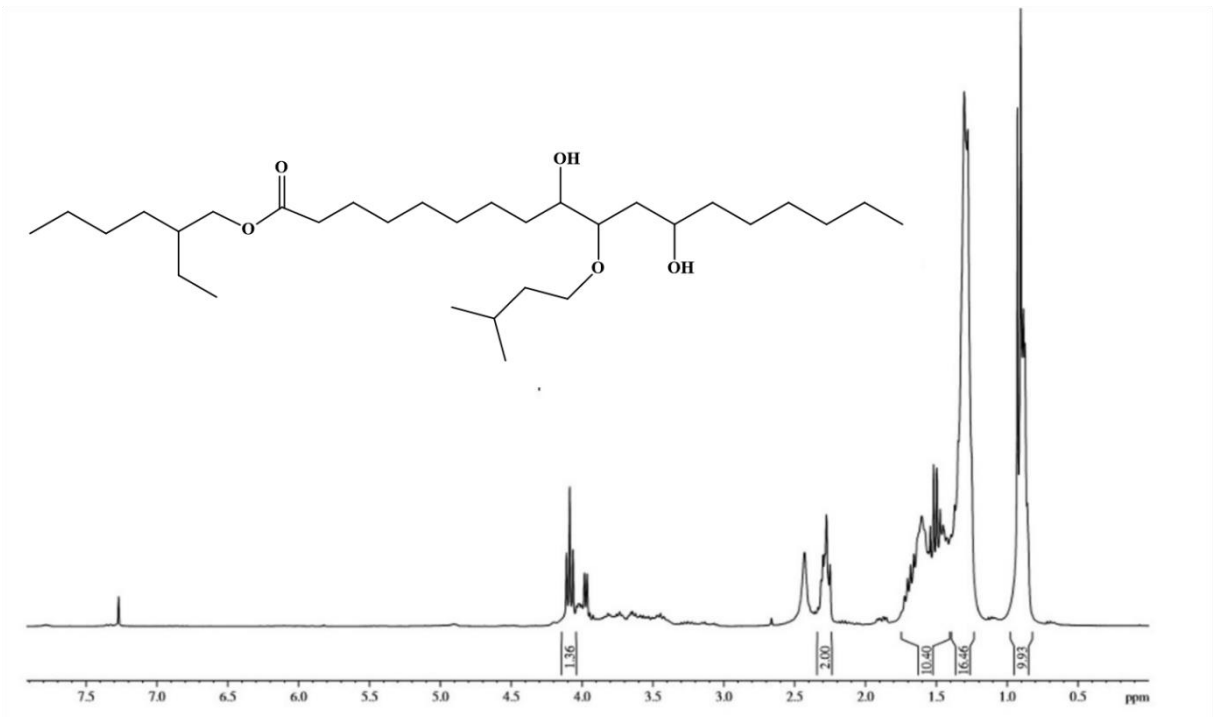
Fonte: Autor.

Figura 36 – Estrutura do produto B7 e seu respectivo espectro RMN ^1H



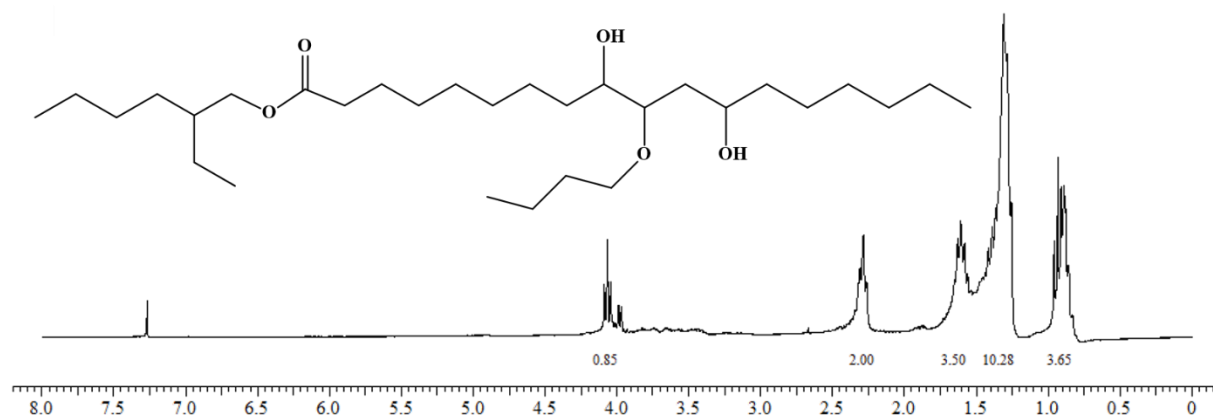
Fonte: Autor.

Figura 37 – Estrutura do produto B8 e seu respectivo espectro RMN ^1H



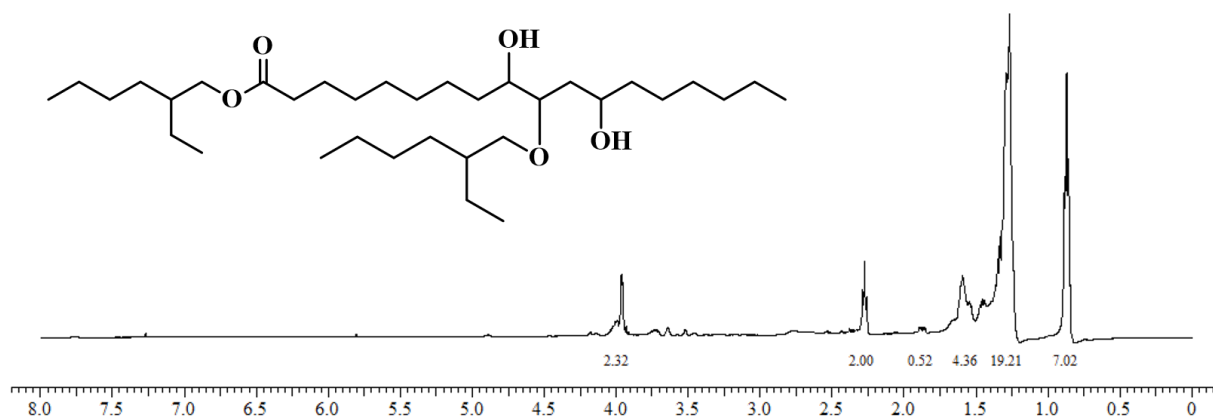
Fonte: Autor.

Figura 38 – Estrutura do produto B9 e seu respectivo espectro RMN ^1H



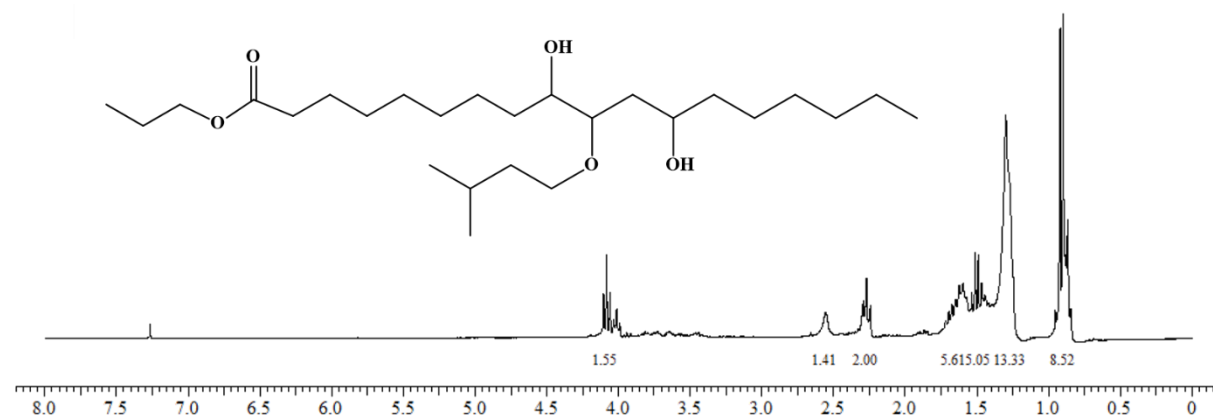
Fonte: Autor.

Figura 39 – Estrutura do produto B10 e seu respectivo espectro RMN ^1H



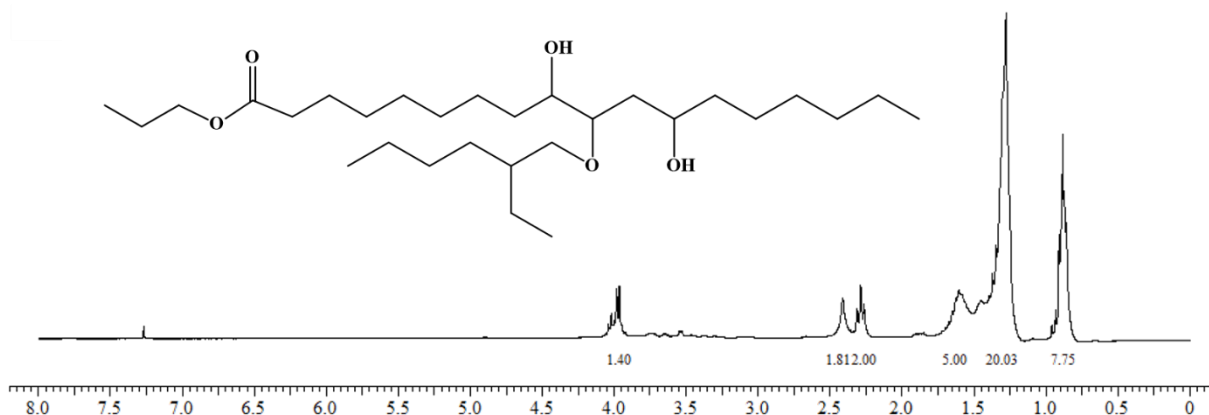
Fonte: Autor.

Figura 40 – Estrutura do produto B11 e seu respectivo espectro RMN ^1H



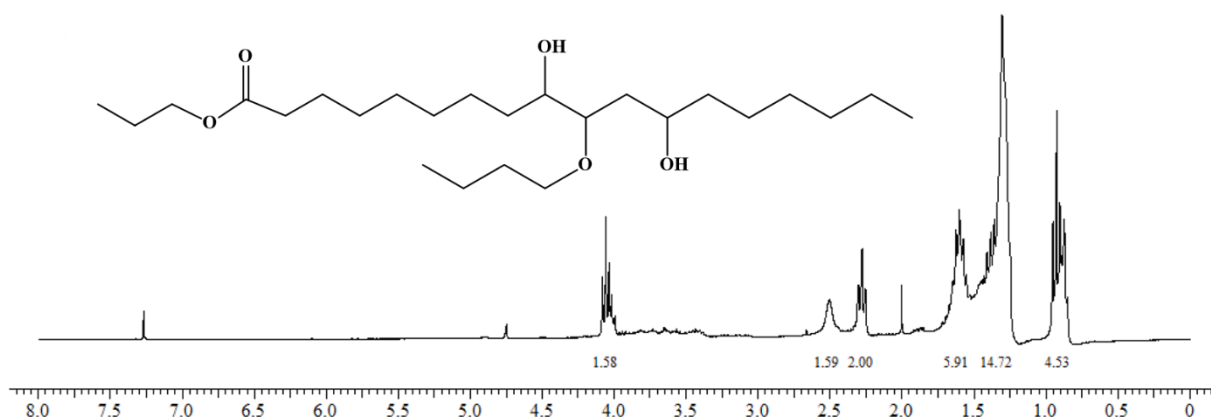
Fonte: Autor.

Figura 41 – Estrutura do produto B12 e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

Figura 42 – Estrutura do produto B13 e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor.

Ao comparar os espectros de RMN ^1H dos ésteres epoxidados, das Figuras 25, 26 e 27, com os espectros dos biolubrificantes, é possível perceber o desaparecimento dos picos de ressonância referentes aos hidrogênios do grupo epóxido em deslocamento químicos de $\delta = 3,10$ ppm e $\delta = 2,80$ ppm, o que torna uma evidência que houve reação nos anéis oxiranos. O surgimento de um pico em $\delta = 3,6$ ppm pode ser relacionado aos prótons vicinais do grupo metileno (CH_2) da função éter, devido a inserção dos nucleófilos em um dos carbonos que formava o anel epóxidos (RIOS et al., 2020). Outros picos que devem ser levados em consideração são os encontrados em deslocamentos químicos $\delta = 0,9$ ppm referentes aos hidrogênios dos grupos metila (CH_3) dos grupos terminais de cadeia. Na região do espectro com deslocamento químico de $\delta = 1,4$ ppm é situado o pico mais intenso, constituindo maiores

quantidades de hidrogênios com mesmo deslocamento químico, esses hidrogênios são referentes dos grupos metileno (CH₂) ao longo da cadeia das moléculas biolubrificantes. Outro pico importante é revelado em deslocamento químico $\delta = 4,0$ ppm, em que este é alcançado desde as reações de esterificação, mostrando de forma derradeira que essa etapa possui uma adequada seletividade por não transformar os prótons do grupo alcóxicarbonil.

Para o entendimento dos valores de conversões, deve-se observar nos espectros das amostras epoxidadas, o valor da área integrada no deslocamento químico $\delta = 3,10$ ppm e $\delta = 2,80$ ppm, referentes aos hidrogênios de grupo epóxido, e observar na mesma região os valores das áreas integradas nos espectros dos biolubrificantes. Analisando todos os espectros das amostras de biolubrificantes, é perceptível que não há pico nessa região, evidenciando 100% de conversão para o processo de abertura dos anéis oxiranos.

5.1.4.2 Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do E3M1B

A amostra **E3M1B** é o primeiro material epoxidado a ser escolhido, para a formação de seis novas moléculas de biolubrificantes. A Tabela 11 apresenta as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos após a reação de abertura dos anéis oxiranos.

Tabela 11- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir da amostra E3M1B

Propriedade	Norma	Unidade	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm ³	0,979	0,947	0,957	0,949	0,993	0,997
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	328,39	78,457	84,935	88,054	356,68	363,52
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	18,674	9,238	9,285	10,037	26,64	26,248
Índice de Viscosidade	-	-	47,1	92,1	81,0	93,2	99,2	96,0
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-6,0	-45,0	-42,0	-45,0	-27,0	-27,0
Estabilidade Oxidativa	EN 14112	Hora	4,64	2,42	3,03	3,32	0,33	0,70

Índice de Acidez	AOCS Ca 5a- 40	mg KOH/g	21,12	3,21	3,02	4,20	76,45	73,34
-------------------------	----------------------	-------------	-------	------	------	------	-------	-------

Fonte: Autor.

É possível notar, que os valores das massas específicas pouco são alterados, em relação as amostras de biolubrificantes sintetizados, e os ésteres epoxidados dos ácidos graxos do óleo da mamona. Como a massa específica é uma característica que está diretamente ligada com a estrutura molecular das amostras, pode-se concluir que a razão massa e volume não foi tão afetada, mesmo mudando os grupos funcionais presentes nos biolubrificantes, após as reações de aberturas dos anéis oxiranos.

Em termos de viscosidade, as amostras **B5** e **B6** apresentaram os maiores valores dentre as demais amostras de biolubrificantes. No processo de obtenção das mesmas, são utilizados ácidos carboxílicos como reagentes nucleofílicos. O resultado da reação é a substituição de um grupo epóxido, pela formação de um grupo éster e um grupo álcool. As amostras apresentam fortes interações intermoleculares do tipo: ligação de hidrogênio, provocado pelas hidroxilas presentes nos carbonos nove e doze, interação do tipo dispersão de London pelo grupo hidrocarboneto presente ao longo da estrutura do material, e força de interação dipolo-dipolo presente no grupo (RCOOR). O somatório de todas as forças intermoleculares presentes nas amostras, é responsável por aumentar as interações entre as moléculas, o que reflete nos altos valores de viscosidades encontrados. O biolubrificante **B6** apresentou um valor superior de viscosidade ao comparado com **B5**, podendo ser explicado pela diferença dos arranjos espaciais das moléculas. **B6** apresenta uma maior linearidade ao longo de sua estrutura, facilitando as interações entre as moléculas, fazendo com que a capacidade de escoamento seja mais dificultada.

A amostra de biolubrificante **B1**, também apresentou um alto valor de viscosidade a 40 °C. O produto foi obtido pela reação da amostra **E3M1B**, com o reagente de abertura dos anéis oxiranos sendo a água. O produto apresenta dois novos grupos hidroxila (OH) nas posições nove e dez, e uma hidroxila já existente no carbono doze. Esse composto tri-hidroxilado, proporciona uma forte interação de ligação de hidrogênio, tornando as moléculas de **B1** cada vez mais próximas. Entretanto, o tamanho da cadeia pouco é modificado ao adicionar as hidroxilas, o que faz com que o produto deixe de sofrer maiores influências de outros tipos de interação, como dipolo induzido-dipolo induzido e interações dipolo-dipolo. Por essa maneira, o produto **B1** apresenta valores de viscosidades menores que os biolubrificantes **B5** e **B6**.

As amostras **B2**, **B3** e **B4** foram originadas das reações dos seus ésteres epoxidados com seus respectivos álcoois. Nesses casos, há uma mudança de um grupo epóxido, para formação de álcool e éter. A diferença de viscosidade apresentada entre as amostras, é explicada primeiramente pelo tamanho de cadeia, e depois pelo o arranjo espacial. Dentre essas três amostras de biolubrificantes, **B4** apresenta uma maior cadeia de carbonos, proporcionando interações de dipolo induzido-dipolo induzido mais efetivas. Portanto, apresenta um maior valor de viscosidade, ao ser comparada com as outras duas amostras de biolubrificantes. **B3** apresenta uma cadeia mais linear que **B2**, portanto as interações intermoleculares são mais eficazes. Como consequência, apresenta uma viscosidade superior a **B2**.

De acordo com Ocholi et al. (2017), o ponto de fluidez é a temperatura mais baixa, que o biolubrificantes perde o seu movimento, ou seja, começa a deixar de fluir. Esse é um importante parâmetro para determinar a seleção de um material sob determinadas condições. Para as seis primeiras amostras de biolubrificantes produzidas, a amostra **B1** apresenta o valor mais alto de ponto de fluidez. A interação entre as moléculas nessa amostra é forte, devido a ligação de hidrogênio, fazendo com que o surgimento dos cristais em temperatura mais elevadas seja formado com maior facilidade, impedindo a fluidez do material.

A amostra **B3**, apresentou um valor de ponto de fluidez próximo aos valores obtidos pelas amostras **B2** e **B4**. Esse fato caracteriza que a influência do tamanho da cadeia, e do arranjo espacial do grupo adicionado após a reação de abertura dos anéis oxiranos, não é tão significativo para o ponto de fluidez, quanto nos produtos apenas esterificados. As amostras **B5** e **B6** apresentaram os mesmos valores de ponto de fluidez, corroborando com a ideia da não influência do arranjo espacial com tamanhos de cadeias próximas. Mesmo contendo os maiores somatórios de interações intermoleculares em suas estruturas, as amostras **B5** e **B6** por serem volumosas, dificultam a formação dos cristais, logo apresentam menores valores de ponto de fluidez que o biolubrificantes **B1**. Os valores de ponto de fluidez são similares aos dos autores Salih et al. (2017), em que os mesmos realizam similares rotas químicas para obtenção dos biolubrificantes.

Dentre as amostras sintetizadas, os biolubrificantes **B5** e **B6** apresentaram os menores valores de estabilidades oxidativas. Devido a polaridade da ligação carbono-oxigênio, do grupo éster, formado após o processo de abertura dos anéis oxiranos, a mesma é mais susceptível de clivagem da ligação de forma radicalar. A quebra da ligação formam radicais estabilizados por ressonância, e como o método Rancimat mede de forma indireta a estabilidade oxidativa, por meio do aumento de condutividade, quanto mais fácil a formação de radicais, menor o tempo de estabilidade dos biolubrificantes, pois na segunda etapa do processo de oxidação, que é a

propagação, o radical interage com o oxigênio, passando por radicais peróxidos até a formação ácidos orgânicos de baixos peso molecular, fazendo com que haja o aumento da condutividade da água, e o tempo de estabilidade seja então detectado. As demais amostras apresentaram valores de estabilidade oxidativa próximos entre si, e valor bem superior aos ácidos graxos do óleo da mamona, mostrando que as modificações estruturais, foram benéficas para melhorar esse parâmetro. Esses valores podem ser melhorados com o uso de aditivos, estudo que irá ser apresentado mais adiante, e com técnicas de purificação de maior eficiência. Os resultados de estabilidade oxidativa são semelhantes aos encontrados por Marques et al. (2019), que apesar de utilizar uma outra matriz para iniciar o processo de síntese, a complexidade das moléculas sintetizadas é semelhante com as produzidas nesse trabalho.

Os baixos valores de índice de acidez para os biolubrificantes **B2**, **B3** e **B4** são aspectos positivos. Sabendo que o material de partida de se trata de ácidos graxos, valores menores que 4 mg KOH/g são satisfatórios, e que o uso desses bioprodutos não implicam em problemas industriais e ambientais (BORUGADDA e GOUD, 2014). Quanto menor o valor de IAT, maior a vida útil do equipamento, sendo assim, menor o gasto financeiro em termo de reposição de equipamento, seja em uma planta industrial ou em automóveis. Os biolubrificantes **B1**, **B5** e **B6** foram obtidos através da reação de abertura dos anéis oxiranos, com os reagentes água, ácido Iso-Butírico e ácido Butírico. Esses materiais adicionam grupos ácidos as moléculas de biolubrificantes, com isso, essas amostras apresentam altos valores de índice de acidez total.

5.1.4.3 Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do E2E1H

O segundo material epoxidado escolhido, para a formação de quatro novas moléculas de biolubrificantes, foi a amostra **E2E1H**. A Tabela 12 apresenta as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos após a reação de abertura dos anéis oxiranos.

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir da amostra E2E1H

Propriedade	Norma	Unidade	B7	B8	B9	B10
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm ³	0,974	0,945	0,953	0,924
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	472,78	69,348	62,247	61,515
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	23,530	8,799	8,117	8,295
Índice de Viscosidade	-	-	51,0	98,9	96,8	104,1
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-9,0	-48,0	-48,0	-57,0

Estabilidade Oxidativa	EM 14112	Horas	3,27	3,87	3,99	4,22
Índice de Acidez	AOCS Ca 5a-40	mg KOH/g	22,35	1,85	5,55	1,57

Fonte: Autor.

É visto que as diferentes estruturas apresentadas pelos biolubrificantes, não altera significativamente a razão massa/volume das amostras, o que reflete em valores próximos de massas específicas dos produtos sintetizados.

Assim como a amostra **B1**, a amostra de biolubrificante **B7** também apresenta três grupos hidroxilas em sua estrutura. As fortes interações promovidas por esses grupos, torna a molécula com maior facilidade de interação, já que a ligação de hidrogênio é uma interação intermolecular forte. A diferença entre os valores de viscosidades a 40 °C apresentada entre as duas amostras, está relacionada com as outras forças intermoleculares existentes na amostra. O biolubrificante **B7** apresenta uma cadeia de carbônica, do grupo do éster, superior a amostra **B1**, conseqüentemente uma maior força de interação do tipo dispersão de London, resultando em maiores valores de viscosidade. As demais amostras de biolubrificantes apresentaram valores semelhantes entre si, mostrando que a diferença entre os arranjos estruturais, após as reações de aberturas dos anéis oxiranos, não causam diferenças significativas na forma de interação.

Apenas a amostra **B7** apresenta um valor de índice de viscosidade distante de 100, logo a mesma não consegue manter sua viscosidade com o aumento da temperatura. Na temperatura de partida de máquinas lubrificadas, se deseja uma partida fácil, ou seja, um rápido escoamento do óleo até as partes lubrificadas, aquelas de baixa viscosidade. A pleno funcionamento, quando as temperaturas são muitas vezes elevadas, se deseja manter a película lubrificante, ou seja, deseja-se uma viscosidade relativamente alta. No entanto, a viscosidade de qualquer fluido decresce com o aumento da temperatura. Assim, em geral, é desejável que esta variação seja a menor possível.

Dentre os biolubrificantes sintetizados, a partir da amostra **E2E1H**, a amostra **B7** é a que destoa das demais, apresentando um ponto de fluidez mais elevado. A explicação para isso, passa pelo entendimento das forças que regem as interações dessa estrutura. As três hidroxilas presentes nos carbonos nove, dez e doze, são responsáveis por facilitarem as formações de cristais, devido às fortes interações por ligação de hidrogênio (RIOS et al., 2020). Com isso, em temperaturas menos negativas, o material já começa a perder sua propriedade de fluidez.

A amostra **B10** apresentou um excelente valor de ponto de fluidez, em relação ao seu material de partida. Para sua produção, foi utilizado o álcool 2-etil-hexanol tanto na esterificação, quanto na abertura dos anéis oxiranos, fato esse, que torna a molécula bastante volumosa, tanto pelo tamanho da cadeia adicionada, quanto o impedimento estérico provocado pelas ramificações etilas. Estrutura semelhante a amostra **B10** pode ser encontrada no trabalho de Zhang et al. (2020), onde os autores utilizaram o mesmo álcool, 2-etil-hexanol, na esterificação e abertura dos anéis oxiranos, porém como material de partida utilizaram ácido oleico. Assim, a amostra sintetizada nesse trabalho apresenta valores mais negativos de ponto de fluidez. A estrutura do biolubrificantes **B10** dificulta de forma eficaz a formação dos cristais, logo, a amostra consegue atingir valores altamente negativos. As amostras **B8** e **B9** diferem estruturalmente entre si, pelo tipo de álcool que foram utilizados em suas produções. Essa diferença não é significativa para ocasionar uma mudança no ponto de fluidez. Os valores de ponto de fluidez, apresentado na Tabela 12, são valores coesos com os encontrados na literatura. No trabalho de Salimon et al. (2012), onde os autores utilizaram ácido ricinoléico, como material de partida para síntese de biolubrificantes, e utilizaram reações químicas semelhantes, porém outros agentes nucleofílicos para produção dos materiais lubrificantes, os autores obtiveram valores de ponto de fluidez similares aos encontrados nesse trabalho.

As amostras de biolubrificantes produzidos a partir da amostra **E2E1H**, apresentam valores próximos de resistência a oxidação e também possuem tempo de estabilidade próximos a aqueles sintetizados a partir da amostra **E3M1B**. Os valores indicam que a formação de radicais livres não é facilitada como no material de partida, ácidos graxos do óleo da mamona. A remoção da ligação dupla por meio da reação de epoxidação, tem mostrado ser uma boa estratégia para a melhoria desse parâmetro físico-químico, pois os biolubrificantes apresentam um tempo de estabilidade 10x superior ao material de partida.

Os baixos valores de índice de acidez apresentados nas amostras **B8** e **B10** são resultados animadores para o uso em escala industrial. Um baixo valor de índice de acidez, reflete em um menor custo na manutenção de equipamentos, como também em menores gastos de revestimento para abrigar o material em questão. O mesmo não pode ser dito para a amostra **B7**, que apresenta uma acidez elevada em sua composição. Esse composto apresenta mais hidrogênios ácidos do que os demais, pois exibe mais grupos (OH) em sua estrutura, logo, o alto valor de acidez é percebido nesse biolubrificantes. Pode-se concluir que a abertura dos anéis oxiranos, utilizando água, não é satisfatório quando se trata de acidez do material, pois a amostra **B1** também apresenta um alto valor de acidez. Quando a amostra **E2E1H** é reagida com álcool, forma-se grupos menos ácidos na substituição de grupos epóxidos, do que a reação

usando água como reagente a ser adicionado no carbono mais eletrofílico do anel oxirano. Tomando como base as amostras de biolubrificantes **B7** e **B8**, por exemplo, é visto que o produto sintetizado com álcool, exibe um valor de índice de acidez total 12x menor que aquele produzido com água.

5.1.4.4 Caracterização físico-química dos biolubrificantes formados a partir do EP

Para continuar o processo de produção do portfólio de biolubrificante, a amostra **EP** reagiu com diferentes nucleófilos, para a formação de três novas moléculas. A Tabela 13 apresenta as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos.

Tabela 13 – Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos a partir do EP

Propriedade	Norma	Unidade	B11	B12	B13
Massa Específica	ASTM D-1298	g/cm ³	0,945	0,941	0,958
Viscosidade (40 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	58,441	73,339	67,912
Viscosidade (100 °C)	ASTM D-445	mm ² /s	7,959	8,901	8,794
Índice de Viscosidade	-	-	101,8	93,4	101,6
Ponto de Fluidez	ASTM D-97	°C	-57,0	-48,0	-42,0
Estabilidade Oxidativa	EM 14112	Horas	2,43	3,17	3,86
Índice de Acidez	AOCS Ca 5a-40	mg KOH/g	7,4	6,52	7,40

Fonte: Autor.

O biolubrificante **B12** apresenta o maior valor de viscosidade, dentre as amostras sintetizadas a partir do material **EP**. Seu produto reacional, é resultado da reação com o álcool 2-etilhexanol, que adiciona no produto final um grupo éter, que contém oito átomos de carbono de forma não linear. Esse aumento da massa molar do composto, resulta em maiores interações entre as partes apolares da molécula, pelo aumento das interações do tipo dispersão de London, com isso as aproximações se tornam cada vez mais efetivas, tornando-o com maior viscosidade. A amostra **B13** apresenta em sua estrutura uma maior linearidade do que **B11**, logo, sendo menos impedida estericamente de uma aproximação, há uma maior facilidade de empacotamento das moléculas, tornando seu escoamento mais difícil de acontecer. As amostras apresentaram bons valores de índice de viscosidade, portanto é de se esperar, que os usos desses materiais não impliquem em problemas de aplicação industrial.

O ponto de fluidez apresentou um resultado diferente para as amostras **B11**, **B12** e **B13**. Tomando como base todos os perfis dos biolubrificantes sintetizados ao longo desse trabalho, era de se esperar que a amostra **B12** apresente um valor mais negativo de ponto de fluidez em relação as amostras sintetizadas a partir de **EP**. Esse resultado se torna ainda mais inesperado, quando comparado com os valores obtidos pelas amostras **B2**, **B8** e **B11**. Para a produção dessas três amostras, é utilizado o reagente 3-metil-1-butanol no processo de abertura dos anéis oxiranos, sendo o diferencial, os álcoois utilizados nos processos de esterificação de cada amostra. O álcool linear apresentou uma maior influência do que os ramificados para baixar os valores de fluidez. O mesmo perfil é visto nas amostras **B12** e **B4**. Já para as amostras **B12** e **B13** é visto que o arranjo espacial mais volumoso, apresentado pelas ramificações, dificulta a formação de cristais, tornando o material com melhores propriedades a frio.

As amostras de biolubrificantes apresentam acidez elevada, podendo implicar em alguns problemas ao serem usadas industrialmente. Vale ressaltar, que o material de partida, os ácidos graxos do óleo da mamona, apresentam uma acidez de 137,55 mg KOH/g, sendo que os biolubrificantes apresentam uma acidez cerca de 20x menor que o material de partida. Sendo assim, resíduos de uma acidez elevada é algo natural, que pode ser ainda menor com uso de aditivos.

As amostras de biolubrificantes sintetizados a partir da amostra **EP**, apresentam valores próximos de resistência a oxidação, e também possuem tempo de estabilidade próximos a aqueles sintetizados a partir da amostra **E2E1H**. Os resultados corroboram com os dos outros biolubrificantes, mostrando que as reações de epoxidação, para a remoção da ligação dupla, são benéficas para a melhoria dos materiais. Assim como os demais biolubrificantes, as amostras **B11**, **B12** e **B13** apresentam estruturas que dificultam a formação de radicais livres.

5.1.5 Classificação dos biolubrificantes

No Brasil a classificação dos óleos lubrificantes é regida por dois sistemas de classificação, que leva em conta as características de viscosidade e as características de desempenho. As características de viscosidade são regidas pela ISO (*International Organization for Standardization*) no que desrespeita a lubrificantes industriais e SAE (*Society of Automotive Engineers*) para aplicações automotivas. As Tabelas 14 e 15 mostram as classificações dos óleos lubrificantes de acordo com as viscosidades.

Tabela 14 - Classificação ISO 3448

Grau de viscosidade ISO	Valor médio mm².S⁻¹, 40 °C	Limites min - max
VG 32	32	28,8 – 35,2
VG 46	46	41,4 – 50,6
VG 68	68	61,2 – 74,
VG 100	100	90 – 110
VG 150	150	135 – 165
VG 220	220	198 – 242
VG 320	320	288 – 352
VG 460	460	414 – 506
VG 680	680	612 - 748

Fonte: Adaptada de Cavalcante (2016).

Tabela 15- Classificação SAE J300

Grau de viscosidade SAE	Viscosidade a baixa temperatura mPa.s °C	Viscosidade a alta temperatura, mm²S⁻¹, °C
0W	6200 a - 35	>3,8
5W	6600 a -30	>3,8
10W	7000 a -25	>4,1
15W	7000 a -20	>5,6
20W	9500 a -15	>5,6
8		4 a 6,1
12		5 a 7,1
16		6,1 a 8,2
20	130000 a -10	6,9 a 9,3
30	-	9,3 a 12,5
40	-	12,5 a 16,3
50	-	16,3 a 21,9
60	-	21,9 a 26,1

Fonte: Adaptada de Cavalcante (2016).

A classificação ISO leva em consideração os valores de viscosidades a temperatura de 40°C, já a classificação da SAE, considera os valores de viscosidades a 100 °C. A Tabela 16 apresenta as classificações de todos os biolubrificantes produzidos ao longo do trabalho.

Tabela 16 - Classificação dos biolubrificantes

Biolubrificante	ISO	SAE
B1	VG 320	50
B2	-	20
B3	-	20
B4	-	30
B5	-	-
B6	-	-
B7	VG 460	60
B8	VG 68	20
B9	VG 68	16 - 20
B10	VG 68	16 - 20
B11	-	16 - 20
B12	-	20
B13	VG 68	20

Fonte: Autor.

As reações utilizadas nas sínteses dos biolubrificantes, permitem a produção de uma ampla faixa de materiais, com propriedades físico-químicas diferentes entre si. A formação do intermediário reacional epóxido apresenta ser uma excelente estratégia para formação de moléculas biolubrificantes, pois a mesma pode reagir com diferentes nucleófilos, formando diversos produtos que se enquadrem em diferentes classificações.

Apenas as duas amostras de biolubrificantes produzidos, **B5** e **B6**, não se adequam as normas apresentadas pelas classificações SAE e ISO. Em todas as outras amostras, é possível aplica-las para as mesmas funções, variando apenas o grau de viscosidade para cada especificidade. Algumas das funções em que os mesmos podem desenvolver são: as prevenções contra o atrito, desgaste das peças móveis, uso em largas faixas de temperaturas, o que permite uma partida mais rápida, reduzirem choques mecânicos, entre outras. Os biolubrificantes, **B9**, **B10** e **B11**, são considerados óleos multiviscosos, já que atendem aos requisitos de mais de um grau de viscosidade normatizado pela SAE.

5.2 Estudo de aditivos antioxidantes

Com o entendimento que os valores de estabilidades oxidativas dos biolubrificantes, podem ser ainda otimizados, foi necessário o estudo de aditivação dos mesmos com diferentes aditivos antioxidantes. O estudo levou em consideração diferentes tipos de aditivos e diferentes concentrações de aditivos, para entender como a quantidade influencia no tempo estabilidade. A amostra biolubrificante **B2** foi a escolhida para esse estudo, onde inicialmente apresentava um tempo de estabilidade de 2,42 horas. A Tabela 17 exhibe os aditivos e suas concentrações.

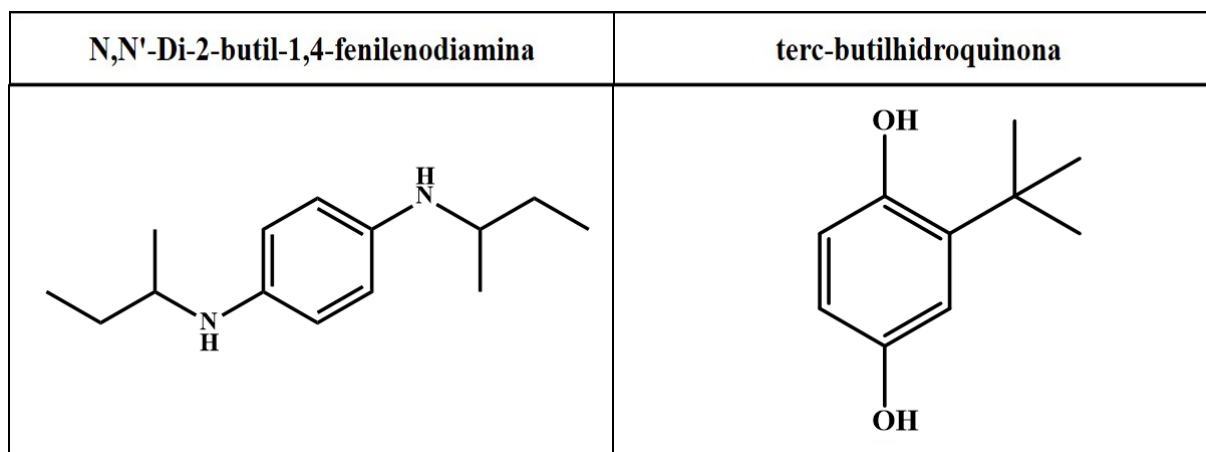
Tabela 17 – Diferentes tipos e concentrações de aditivos

Concentração (ppm)	TBHQ	XTREN 8	XTREN 12	SINERGIA	TBHQ/ÁCIDO ASCÓRBICO	NAUGALUBE®
0	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42
500	3,65	2,61	3,62	-	-	6,14
1000	4,26	3,75	3,78	-	-	7,82
1500	4,68	3,88	3,91	-	-	8,09
2000	5,64	3,97	4,34	-	-	10,37
2500	5,79	4,17	5,25	4,47	5,13	12,21

Fonte: Autor.

Os compostos XTREN 8 e 12 são aditivos líquidos, de coloração marrom claro, que se diferem pela composição. Ambos aditivos apresentam o composto terc-butilhidroquinona (TBHQ), um composto orgânico aromático, do tipo fenol, que é derivado da hidroquinona. O aditivo XTREN 8 é constituído de 20% de TBHQ e 10% de ácido cítrico, já o aditivo XTREN 12 possui 45% de (TBHQ) e 1% de ácido cítrico em sua composição. Por sua vez, o aditivo NAUGALUBE® apresenta uma coloração avermelhada, e contém em sua composição o composto N,N'-Di-2-butil-1,4-fenilenodiamina. Uma amostra de TBHQ puro também é alvo do teste, pois assim, a comparação da eficiência dos antioxidantes comerciais pode ser analisada de uma forma mais precisa. A Figura 43 mostra as estruturas dos materiais.

Figura 43- Estrutura química dos aditivos NAUGALUBE® e XTREN



Fonte: Autor.

Os antioxidantes podem agir retardando a etapa inicial da oxidação ou interrompendo a fase de propagação, através da doação de átomos de hidrogênio, para que a reação em cadeia seja interrompida. De acordo com o mecanismo de ação, esses materiais podem ser classificados como: primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (SANTOS, 2012).

O biolubrificante **B2** apresenta um tempo de estabilidade de 2,42 horas sem uso de antioxidante. É visto que independente da escolha do aditivo, a menor concentração usada na formulação entre aditivo e biolubrificante é suficiente para que haja um aumento no valor do tempo de estabilidade, fato que corrobora com os resultados obtidos no trabalho proposto por Lapuerta et al. (2012) e Rodrigues et al. (2020).

Ao comparar os antioxidantes de forma individual, é possível observar um perfil ascendente de tempo de estabilidade, com o aumento das concentrações, resultado esse também encontrado no trabalho de Wang et al. (2014), onde o mesmo variou a concentração de antioxidante TBHQ, e percebeu que havia um aumento do tempo de estabilidade. O aumento da concentração, implica em maiores quantidades de moléculas antioxidantes no meio, promovendo maior estabilidade para os radicais formados, pois as estruturas dos antioxidantes permitem estabilizar o radical formado por ressonância. O elétron desemparelhado fica mais retido, tornando a etapa de propagação do processo de oxidação do biolubrificante mais complexa. Sendo assim, o biolubrificante tem maior resistência a oxidação com concentrações mais elevadas. Esse comportamento ascendente no tempo de estabilidade, com diferentes concentrações também pode ser evidenciado no trabalho dos autores Obadih et al. (2012).

Para a amostra de TBHQ pura, é visto que a formulação com 500 ppm, gera um aumento de 1,5 vezes no valor de estabilidade oxidativa da amostra inicial. As demais formulações na amostra de biolubrificante, de 500 em 500 ppm, originam crescimentos de 1,16, 1,09, 1,2 e 1,02 vezes. O tempo de estabilidade da formulação com 2500 ppm foi 2,40 vezes superior ao valor da amostra **B2** pura, ou seja, essa quantidade de antioxidante torna o biolubrificante 140% mais resistente ao processo de oxidação.

O biolubrificante **B2** quando formulado com o antioxidante XTREN 8, apresenta uma estabilidade oxidativa menor do que com o antioxidante XTREN 12. Para uma mesma concentração de ambos aditivos, o XTREN 12 possui uma maior porcentagem de TBHQ em sua composição, facilitando o processo de captura dos radicais livres, e por consequência aumenta o tempo de estabilidade do produto. Apesar disso, os valores obtidos no uso do XTREN 8 são satisfatórios, pois comparado com o valor da amostra **B2** apresenta um significativo aumento do tempo de estabilidade. Inicialmente os primeiros 500 ppm de antioxidante exibem um aumento de 1,07 vezes na estabilidade oxidativa, já o segundo aumento de 500 ppm apresenta um crescimento em relação a primeira formulação de 1,55 vezes. A terceira, a quarta e a quinta exibem crescimentos de 1,03, 1,02 e 1,05 vezes respectivamente. A formulação de 2500 ppm desse aditivo, proporciona um aumento de 72% na estabilidade oxidativa do material inicial.

O biolubrificante **B2** aditivado com XTREN 12 apresenta valores próximos daqueles obtidos com TBHQ puro, mostrando a eficiência desse material para uso em processos industriais. Os valores dos crescimentos para as formulações foram de: 1,5, 1,04, 1,03, 1,11 e 1,21 vezes. A formulação da amostra **B2** com 2500 ppm é 117% superior a mostra inicial em termos de resistência a oxidação pelo método Rancimat. A formulação do biolubrificante **B2** com uma concentração de 2500 ppm dos antioxidantes TBHQ (33%), XTREN 8 (33%) e XTREN 12 (33%), apresentou um valor de estabilidade oxidativa intermediária daquelas obtidas pelos aditivos usados separadamente, mostrando que o uso em conjunto dos três antioxidantes não apresenta uma sinergia.

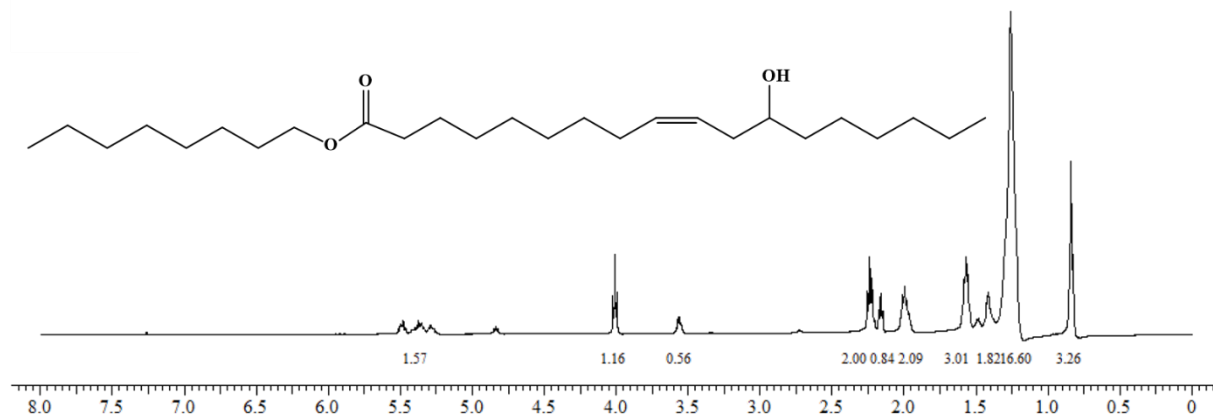
A mistura de 1250 ppm de um antioxidante primário, TBHQ, e 1250 ppm de um antioxidante removedor de oxigênio, ácido ascórbico, mostrou ser uma alternativa interessante para melhorar a estabilidade oxidativa do biolubrificante. Esses dois antioxidantes atuam de forma diferente, enquanto o TBHQ atua na captura de radicais livres, o ácido ascórbico atua como captador de oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis, o que impossibilita os propagadores de auto-oxidação.

O antioxidante NAUGALUBE® apresentou os melhores resultados de estabilidade oxidativa, independente das concentrações utilizadas dos aditivos anteriores. O entendimento para esse fato, passa principalmente pela composição do material, que em sua estrutura apresenta uma maior eficiência para captura de radicais livres. É visto que a estrutura além de permitir o efeito de ressonância, para estabilizar o radical, apresenta ainda outros dois efeitos estabilizantes. O primeiro deles é o efeito indutivo positivo, que é quando um átomo mais eletronegativo, nesse caso o nitrogênio, puxa densidade eletrônica da cadeia carbônica através das ligações sigmas. Essa distorção da nuvem eletrônica estabiliza parcialmente o radical formado. O segundo e mais forte efeito estabilizante é o de hiperconjugação. Esse efeito ocorre quando os orbitais preenchidos da ligação carbono-hidrogênio se aproximam do orbital do átomo vizinho semipreenchido, fazendo com que haja uma sobreposição de orbitais, estabilizando o radical formado. O somatório desses efeitos é responsável por apresentar maiores valores de tempo de estabilidade nas formulações com NAUGALUBE®. Inicialmente, a formulação com 500 ppm propicia ao **B2** uma melhoria na estabilidade oxidativa de 2,5 vezes. A formulação de 2500 ppm apresenta um aumento de 5 vezes no tempo de estabilidade para a amostra de biolubrificante sem aditivo, logo a formulação torna o material 400% mais resistente ao processo de degradação. No trabalho Singh et al. (2017) os autores puderam verificar que com o uso de antioxidantes, o material formulado obteve uma maior resistência a oxidação, de maneira análoga ao estudo proposto nesse trabalho.

5.3 Ensaio de Biodegradabilidade

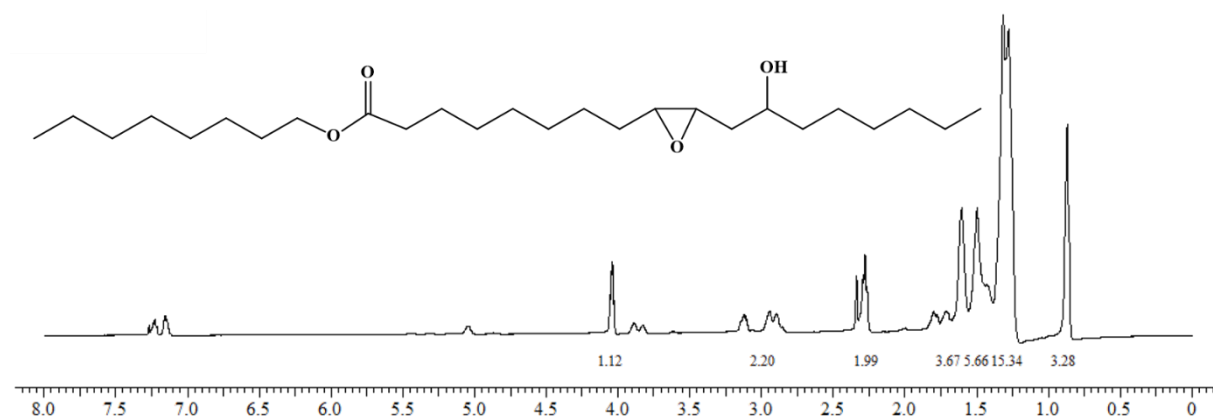
Nesta parte do trabalho, amostras de diferentes composições foram analisadas para que o tempo de meia vida e a taxa de biodegradação fosse determinada. As amostras analisadas foram: óleo mineral naftênico (**OMN**); óleo vegetal de mamona (**OVM**); ácidos graxos do óleo da mamona (**AGM**) e três biolubrificantes produzidos a partir dos ácidos graxos da mamona. Os biolubrificantes foram produzidos com as reações químicas descritas no procedimento experimental. No primeiro, foi realizado a modificação do material de partida utilizando 1-octanol na reação de esterificação e abertura dos anéis oxiranos, gerando as amostras **OCT**, **EOCT** e **B14**. Na síntese do segundo, foi utilizado 2-etilhexanol como reagente na esterificação e abertura dos anéis oxiranos (**B10**) e por fim uma mistura volumétrica de **B10** e **B14** (**B15**). As Figuras 44, 45 e 46, comprovam a estrutura química dos produtos formados para obtenção do biolubrificante **B14**.

Figura 44- Estrutura do produto **OCT** e seu respectivo espectro RMN ^1H



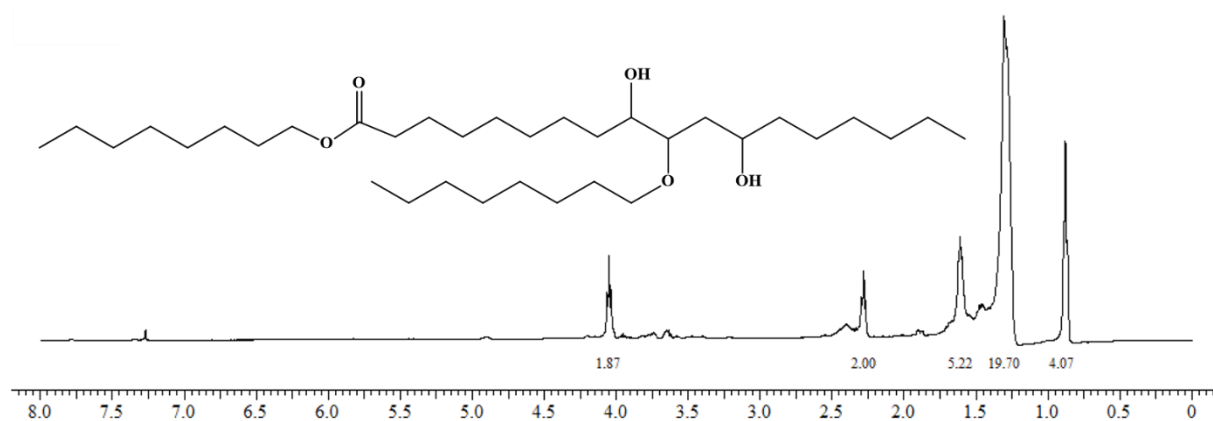
Fonte: Autor

Figura 45- Estrutura do produto **EOCT** e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor

Figura 46- Estrutura do produto **B14** e seu respectivo espectro RMN ^1H



Fonte: Autor

A Figura 44 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear do produto originado da reação de esterificação, entre os ácidos graxos do óleo da mamona e um álcool linear de oito átomos de carbono, o octanol. O pico com deslocamento químico em $\delta = 4,0 - 4,1$ é referente aos hidrogênios do grupo metileno (CH_2) ligados ao oxigênio do éster formado (SOUFI et al., 2019). A Figura 45 apresenta o RMN do produto após a reação de epoxidação, responsável por inserir um anel de três membros, nos carbonos sp^2 . A comprovação estrutural é evidenciada com o deslocamento químico $\delta = 2,9 - 3,1$ ppm, região do espectro referente aos hidrogênios do grupo epóxido (SOMIDI et al., 2016). A Figura 46 apresenta o espectro de RMN da amostra **B14**, resultado da reação de abertura dos anéis oxiranos, com um álcool linear. A região característica de prótons de grupo epóxidos não são encontrados nesse espectro, evidenciando que a reação foi satisfatória para a formação do biolubrificante.

Com o auxílio das equações 4 a 7 é possível calcular as frações das composições das amostras. A Tabela 18 apresenta os valores médios obtidos das duplicatas, após o processo de passagem pela coluna cromatográfica.

Tabela 18 – Frações médias das amostras eluidas

Amostra	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
OMNN	68,4	22,7	8,8	0,1
OVM	36,1	5,4	44,3	14,2
AGM	14,3	22,7	55,3	7,7
B10	2,6	46,1	47,1	4,2
B14	45,9	13,9	34,3	5,9
B15	46,4	13,5	34,9	5,2

Fonte: Autor.

De acordo com as porcentagens de cada fração das amostras, é possível conhecer a composição e comprovar a pureza dos materiais estudados. Para o óleo mineral, a fração de maior composição foi a que se refere a não-aromáticos, o que é um resultado esperado, pois em sua composição os óleos naftênicos possuem grupos de hidrocarbonetos cíclicos, logo as frações F3 e F4 devem ser as menores possíveis. Dentre todas as amostras analisadas, **OMN** apresentou o menor valor da fração de aromáticos polares, mostrando que não contém em sua composição um contaminante dessa natureza. O valor obtido da fração de éster também foi esperado, pois a mesma se refere a grupos que não são presentes na matriz de um óleo mineral.

O óleo vegetal da mamona é composto por triglicerídeos, que são compostos químicos que apresentam grupos éster em sua composição (RCOOR'), logo a amostra **OVM** apresenta um alto valor de F3. Por consequência de sua composição química, os valores das frações obtidas de F2 e F4 são baixos, pois a amostra, caso seja totalmente pura, não apresenta grupos aromáticos, polares ou apolares em sua composição. Sendo assim, o alto valor da fração de não-aromático é esperado para a amostra em questão.

Assim como a amostra **OVM**, os ácidos graxos do óleo da mamona também apresentaram uma maior fração de ésteres e afins. Em sua composição, a amostra possui grupos de ácidos carboxílicos (RCOOH), logo o alto valor de F3 foi obtido. Ao comparar as amostras **OVM** e **AGM** é visto que a fração de aromáticos apolares foi superior na amostra **AGM**, isso pode ser explicado pelo fato da mesma passar por mais reações e tratamentos para sua obtenção. Em muitos casos utiliza-se solventes orgânicos para auxiliar no processo de separação, o que pode acarretar em uma contaminação do material de partida, fazendo com que a fração F2 tenha um valor mais alto do que a amostra **OVM**. **B14** e **B15** apresentam semelhança em todas as frações eluidas, em que ambas as amostras apresentaram o maior valor da fração de não aromáticos. As frações relacionadas aos compostos aromáticos apresentam os menores valores, que por sua vez é esperado, pois as amostras estruturalmente não possuem esse tipo de grupo funcional na sua estrutura. A amostra de **B10** apresenta um valor discrepante de fração de aromático apolar dentre os biolubrificantes analisados, isso pode ter ocorrido pelo uso de tolueno na reação de epoxidação, e que a sua extração não tenha sido efetiva, fazendo com que o solvente faça parte da matriz da amostra, logo o material é quantificado pelo método proposto de eluição.

Com os valores obtidos de cada fração das amostras estudadas, o segundo passo é calcular a composição efetivamente biodegradável (ECB). Para encontrar esses valores são usadas as frações de não-aromáticos e ésteres, pois as frações F2 e F4 são relacionadas a compostos aromáticos, onde os mesmos apresentam uma estabilidade e ligações com maior dificuldade para serem degradadas. Sendo assim, é feita a aproximação de quanto a amostra será totalmente biodegradável com o uso do coeficiente de ECB (η). De acordo com as equações 3 e 8, é possível calcular os valores de ECB e $t_{1/2}$, respectivamente, como mostrado na Tabela 19.

Tabela 19 – Coeficiente ECB e tempo de meia-vida das amostras

Amostra	η usado	ECB	$t_{1/2}$ (dias)
OMN	0,3	0,232	222
OVM	1,0	0,785	12
AGM	1,0	0,696	16
B10	0,8	0,398	61
B14	0,8	0,641	20
B15	0,8	0,650	19

Fonte: Autor.

O ECB fornece a composição da amostra efetivamente biodegradável, logo é um valor que deve variar entre zero e um, onde o valor máximo sugere que a amostra é totalmente biodegradável. Diante disso, com a análise da Tabela 19, é possível perceber que ECB e $t_{1/2}$ são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o valor de ECB, menor o tempo de meia-vida, sendo a amostra mais rapidamente biodegradada.

É possível verificar ainda, que os tempos de meia-vida são coerentes quando observados pela ótica das quantidades de modificações estruturais e pureza do material. O produto com menor interferente de contaminantes é a amostra **OVM**, que não sofreu modificação e tem, portanto, o menor tempo de meia-vida, 12 dias, dentre as amostras.

Em seguida, a amostra **AGM**, apresenta o segundo menor tempo de meia-vida, 16 dias. Os ácidos graxos do óleo da mamona são o produto da reação de hidroesterificação do óleo da mamona, mesmo com o uso de solventes, que podem contaminar o material, a amostra **AGM** apresentou um valor próximo em relação ao óleo original.

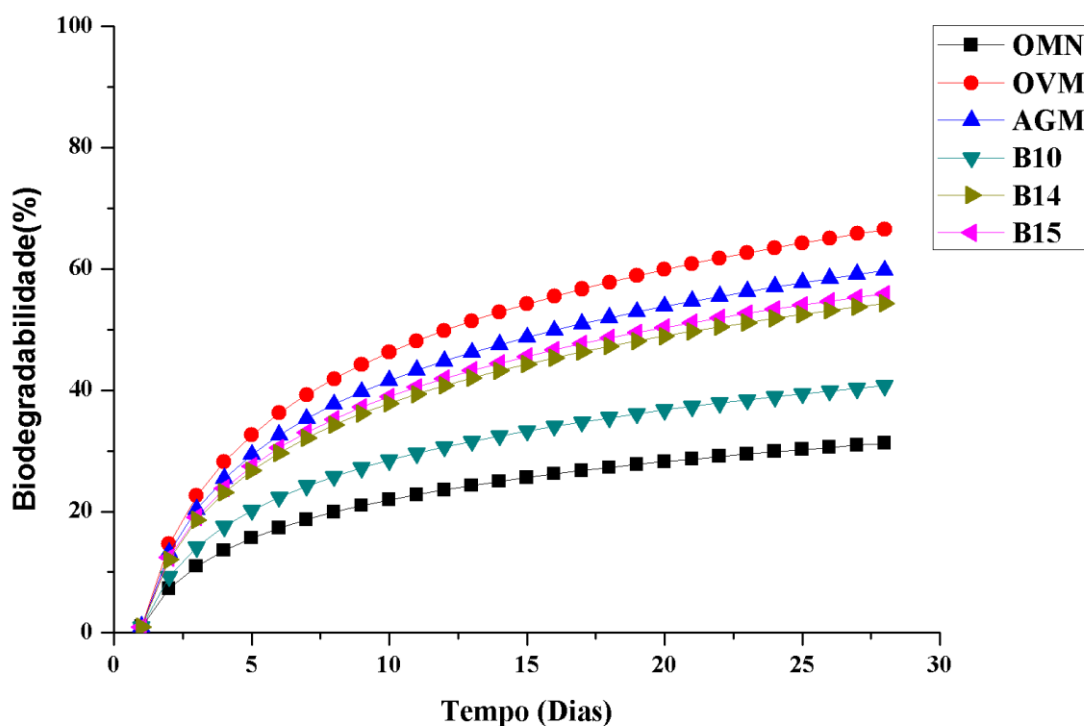
A amostra **AGM** foi utilizado como material de partida para a produção dos biolubrificantes. Como os mesmos foram sintetizados por modificações estruturais, através de reações químicas, é de se esperar de fato, que possuíssem um tempo de meia-vida superior ao material de partida. **B14** apresenta um tempo de meia-vida de 20 dias, valor bem menor se comparado com **B10**, 61 dias. Esse alto valor de tempo de meia-vida, é resultado da contaminação feita com solventes, na tentativa de melhorar a separação na reação de epoxidação. As frações de não-aromáticos e de ésteres acabam sendo prejudicadas com o alto valor da fração de aromáticos apolares, o que ocasionou um baixo valor de ECB,

consequentemente o maior valor de tempo de meia-vida dentre os biolubrificantes sintetizados para essa parte do trabalho.

Os dados sugerem também que a amostra de óleo **B15** é um novo biolubrificante, pois a mesma não possui propriedades intermediárias àqueles que o deram origem, apresentando menor tempo de meia-vida entre os três. Como comparação, temos ainda o tempo de meia-vida de 222 dias de **OMN**. O mesmo apresenta somente ligações do tipo (-CH-), que são menos susceptíveis a degradação, logo um menor valor de ECB dentre todas as amostras estudadas. Perfil semelhante é encontrado no trabalho publicado de Valle et al. (2018), onde os autores relatam que em comparação com amostras de biolubrificantes, o óleo mineral também apresenta um maior tempo de meia vida.

Munidos dos valores de ECB e tempo de meia-vida, é possível analisar a taxa de biodegradabilidade em função do tempo, de acordo com a Equação 9, para as amostras estudadas. Para isso, é necessário variar o tempo de 0 a 28 dias, como representado a Figura 47.

Figura 47 – Taxa de biodegradabilidade das amostras em função do tempo.

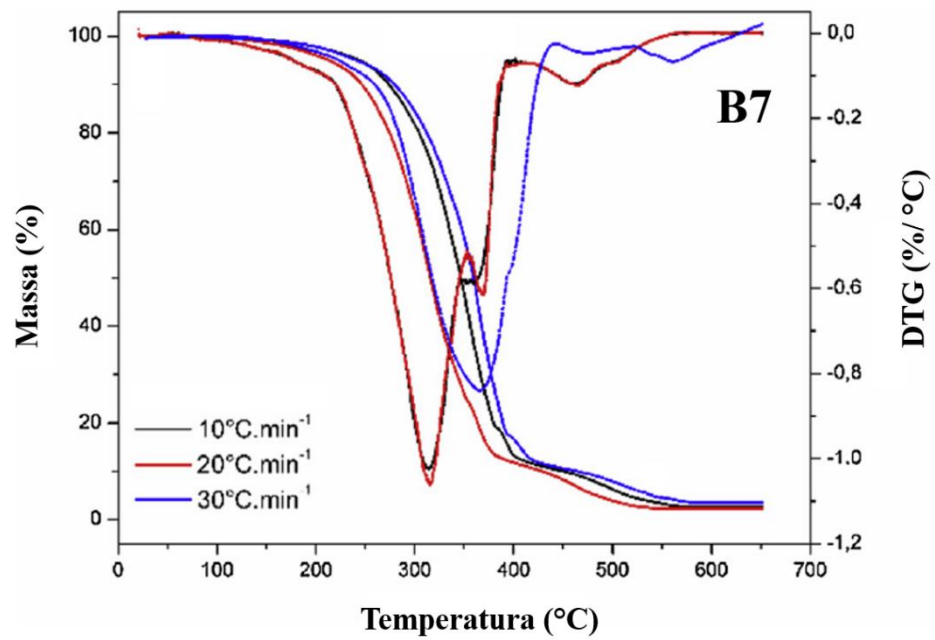


Fonte: Autor.

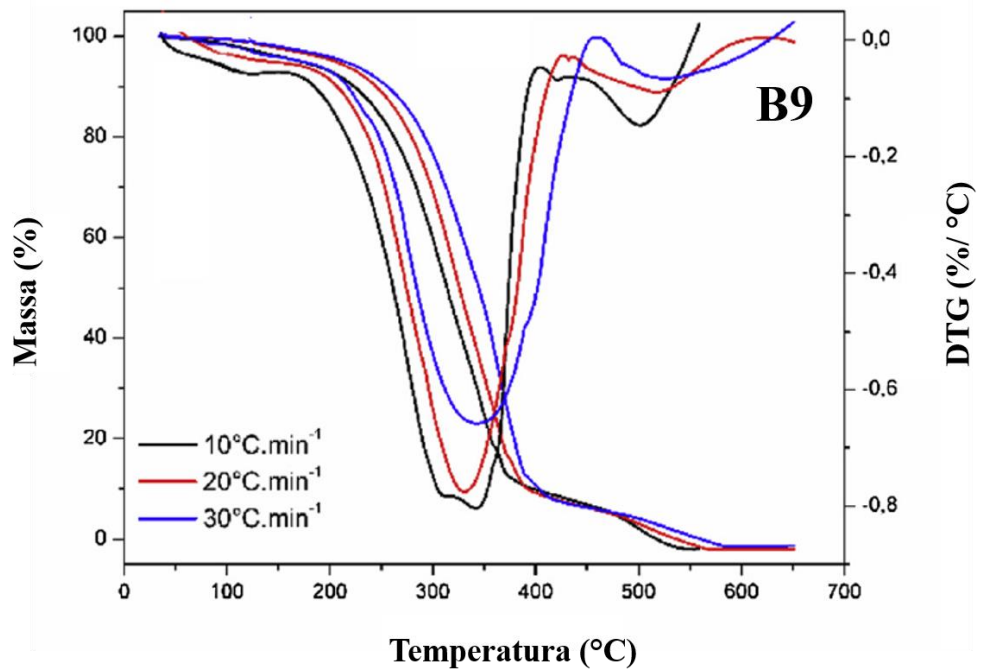
A Figura 47 relaciona os perfis de degradação das amostras estudadas em função do tempo pelo método de bio-cinética. É possível verificar que a amostra de óleo mineral naftênico apresentou uma baixa taxa de biodegradabilidade em até 28 dias. A cadeia de hidrocarbonetos presente na composição da amostra **OMN** dificulta a degradação da mesma, fazendo com que esse material seja extremamente perigoso ao meio ambiente, pois qualquer acidente de vazamento em corpo hídrico, o material irá levar um tempo elevado para se degradar, causando malefícios ao ecossistema. Por outro lado, a amostra de **OVM** apresentou a maior taxa de biodegradabilidade dentre todas as amostras estudadas, com um valor de aproximadamente 70%. Esse valor é esperado pois o óleo vegetal da mamona é composto por triglicerídeos, e de acordo com Luna (2012), esse tipo de material apresenta uma alta taxa de biodegradação. Entre os biolubrificantes sintetizados, as diferenças apresentadas são os álcoois utilizados nas reações de esterificação e abertura dos anéis oxiranos, sendo a amostra **B14** modificada com 1-octanol e a amostra **B10** modificada com 2-etilhexanol. A amostra **B14** apresentou uma taxa de biodegradação de aproximadamente 56%, já para a amostra de **B10** foi de aproximadamente 41%, evidenciando que a estrutura interfere diretamente na biodegradabilidade. De acordo com Silva (2012), a ramificação inserida na matriz do biolubrificante, torna o processo de biodegradação mais dificultada do que uma cadeia linear. A amostra **B15** apresenta um perfil semelhante a amostra **B14**, resultado que corrobora para afirmar que o a mesma se trata de um novo biolubrificante, e não apenas mistura de iguais proporções entre duas amostras diferentes. Os resultados obtidos nesse trabalho vão de encontro com os do trabalho realizado pelos pesquisadores Luna et al. (2015), onde na comparação entre diferentes amostras, um óleo mineral apresentou também uma menor taxa de biodegradação em relação aos demais.

5.4 Estudo de Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é amplamente utilizada na literatura para determinar a estabilidade termo oxidativa de vários tipos de biolubrificantes como nos trabalhos de Madankar et al. (2013), Cavalcante et al. (2014), Valle et al. (2018), Borugadda e Goud, (2014). As curvas termogravimétricas, Figuras 48 e 49, dos produtos finais foram obtidas sob três diferentes taxas de calor (10, 20 e 30 ° C.min⁻¹) e atmosfera oxidativa a fim de observar a influência da presença de grupos hidroxila na cadeia do carbono. As principais temperaturas de início e de queima (temperaturas inicial e terminal para cada evento térmico), a porcentagem de degradação da massa (α) e energia de ativação observada para **B7** e **B9** foram compiladas na Tabela 20 e 21 respectivamente.

Figura 48: Curvas de TGA sob atmosfera oxidativa para **B7**.

Fonte: Autor.

Figura 49: Curvas de TGA sob atmosfera oxidativa para **B9**.

Fonte: Autor.

Tabela 20 - Temperaturas de início, pico e Burnout observadas para **B7** e **B9**

	°C.min ⁻¹	T _{onset} (°C)		T _{peak} (°C)		T _{burn-out} (°C)		α (%)	
		1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd
B7	10	251.5	361.5	311.8	461.0	361.5	527.6	86.1	10.8
	20	284.8	384.9	356.4	497.2	384.9	571.8	86.3	11.2
	30	297.1	391.9	368.7	510.7	391.9	577.1	85.7	10.6
B9	10	233.0	370.0	329.4	501.9	370.0	538.3	87.6	8.1
	20	254.7	384.1	320.1	515.5	384.1	565.8	89.3	9.0
	30	265.7	392.5	359.9	537.4	392.5	584.5	90.2	8.6

Fonte: Autor.

Tabela 21 - Energia de ativação determinada para **B7** e **B9**.

Conversion %	B7		B9	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²
10	154.0	0.9045	69.2	0.9991
20	145.5	0.9496	89.9	0.9921
30	148.7	0.9471	97.3	0.9200
40	140.9	0.9946	96.6	0.9434
50	146.8	0.9867	99.7	0.8906
60	148.6	0.9839	106.3	0.9422
70	160.9	0.9774	109.4	0.8826
80	164.9	0.9742	114.5	0.9410

Fonte: Autor.

Dois eventos térmicos podem ser observados para as duas amostras. Conforme relatado na literatura no trabalho publicado por Ferreira et al. (2019), o primeiro evento térmico pode ser correlacionado ao processo de volatilização dos compostos. A temperatura de início desse evento térmico para **B7** foi superior à observada para **B9**, diferentemente da temperatura de pico, onde observou-se uma maior temperatura para a amostra **B9**. A diferença entre a cadeia de carbono para **B7** e **B9** explicou o comportamento: como o anel oxirano foi aberto com água para **B7** e butanol para **B9**, a cadeia de carbono para **B7** tem mais grupos hidroxila que **B9**, o que poderia ter influenciado a temperatura de início da volatilização.

O segundo evento térmico pode ser correlacionado à combustão do éster da cadeia de carbono. Para esse evento térmico, quando o produto foi volatilizado, a temperatura de início sugeriu não haver diferenças entre eles. A reação de combustão ocorreu da mesma maneira para ambos os produtos. Em comparação com outros dados da literatura, **B7** e **B9** mostraram temperaturas iniciais mais baixas que as triésteres (Cavalcante et al., 2014), mas superiores às

relatadas para o epóxido de éster metílico de ácidos graxos do óleo de mamona no trabalho de Borugadda e Goud. (2014) e ésteres de cadeia longa derivadas da tilápia Valle et al. (2018).

Os dados termogravimétricos permitiram a determinação da energia de ativação para o primeiro evento térmico das amostras de biolubrificantes, compreendendo entre 10 e 80% de redução de peso. O segundo evento térmico não foi avaliado porque o comportamento de combustão foi semelhante para as duas amostras. Para o estudo, um processo iso-conversional foi assumido para o primeiro evento térmico. A ativação foi determinada por regressão linear da temperatura recíproca na conversão de intervalo considerada. A média de energia de ativação para **B7** foi de $151,3 \pm 7,6$ kJ.mol⁻¹, enquanto para **B9** foi de $97,9$ kJ.mol⁻¹ $\pm 13,1$. Esse comportamento pode ser explicado por meio de interações moleculares, influenciadas principalmente pela presença de grupos hidroxila: com três hidroxilas, a ligação de hidrogênio justificou a diferença entre as energias de ativação de **B7** e **B9**.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de RMN ^1H possibilitou a comprovação estrutural, qualitativa e quantitativa dos materiais sintetizados. Com a análise dos espectros dos ácidos graxos do óleo da mamona, dos ésteres obtidos após as reações de esterificação, dos ésteres epoxidados, e das aberturas dos anéis oxiranos foi possível observar o aparecimento de novos picos, com deslocamentos químicos distintos, e ainda o desaparecimento de picos iniciais, evidenciando que as reações feitas na matriz do material de partida, e nas demais moléculas sintetizadas foram satisfatórias.

A produção do portfólio de biolubrificantes possibilitou diversas informações acerca do trabalho. Primeiramente, os testes realizados para a escolha do catalisador apropriado, na reação de esterificação, mostraram que a disponibilidade de grupos ácidos, em uma mesma quantidade mássica, altera os valores de conversão. O catalisador PTSA proporcionou maiores conversões de ácidos graxos a éster, em comparação a Amberlyst 15. Foi visto também, que os produtos formados, através das modificações químicas, obtiveram propriedades físico-químicas distintas em relação à matéria-prima. Os ésteres obtidos diminuíram a acidez do material de partida em até 95%, e a reação de epoxidação forneceu aos produtos uma melhoria na estabilidade oxidativa em até 22,5 vezes. Com o uso de diferentes álcoois, na reação de esterificação, foi possível concluir ainda, que os arranjos espaciais influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas dos ésteres, sendo o ponto de fluidez alterado significativamente com a maior quantidade de ramificações presentes no produto. Os epóxidos se mostraram excelentes grupos intermediários, possibilitando a abertura dos anéis oxiranos com diferentes tipos de reagentes. Os biolubrificantes sintetizados apresentaram diferentes propriedades físico-químicas entre eles, evidenciando que as suas particularidades estão diretamente ligadas com as suas estruturas.

Utilizando como referência a classificação para óleos de motores *Society of Automotive Engineers*, SAE J300, e (*International Organization for Standardization*), ISO, foi possível verificar que aproximadamente 85% dos biolubrificantes produzidos neste trabalho tem indícios de aplicação industrial.

Os valores obtidos de estabilidade oxidativa para os biolubrificantes, foram superiores ao valor do material de partida. A sensibilidade do método por muitas vezes pode tornar os valores irrealistas, porém auxilia de forma confiável, o quanto esse parâmetro é alterado de acordo com o avanço na produção dos biolubrificantes. Com o estudo de aditivos antioxidantes, foi possível concluir que os mesmos, independentemente do material escolhido, aumentam a

estabilidade oxidativa dos biolubrificantes, e que formulações com maiores concentrações de antioxidantes, tornam o material menos propenso a oxidação.

O método de biodegradabilidade utilizado se mostrou altamente eficiente na comparação das amostras estudadas. Os parâmetros matemáticos foram importantes para calcular os tempos de meia-vida de todas as amostras e mostraram que, quanto menor o valor de ECB, mais tempo a amostra levou para se decompor. A amostra **OVM** apresentou a maior taxa de biodegradabilidade, 70%, sugerindo que, quanto menos processos químicos sejam realizados na obtenção de um produto, maior será a taxa de biodegradabilidade do material. Outro fato observado foi a baixa taxa de biodegradabilidade apresentada pela amostra **OMN**, de apenas 25%. Essa amostra é um lubrificante mineral, composto principalmente por hidrocarbonetos, que dificultam o processo de degradação por apresentarem ligações C-H. Os biolubrificantes sintetizados para o estudo de biodegradabilidade apresentam diferenças estruturais. A amostra do **B14**, formado por cadeias lineares, apresentou uma taxa de biodegradação de aproximadamente 56%, enquanto a amostra do **B10**, formada por cadeias ramificadas, apresentou uma taxa de aproximadamente 41%. Esse resultado mostra que arranjos espaciais podem também ter influenciado na taxa de biodegradabilidade das amostras, além da pureza dos mesmos. O gráfico produzido pelos valores obtidos da equação 9 variando o tempo entre 0 a 28 dias, permitiu concluir, através dos perfis de biodegradabilidade, que os biolubrificantes derivados de oleaginosas são bem menos nocivos ao meio ambiente que os de origem mineral.

A análise térmica realizada nas amostras de biolubrificantes com diferentes polaridades, apresenta alteração nos valores das diferentes temperaturas observadas nos eventos: temperatura de início, temperatura de térmico e a temperatura de pico, podendo concluir que para o biolubrificantes mais polar, **B7**, que tende a iniciar o processo de volatilização mais rapidamente, ou seja, em menores temperaturas, a quantidade de hidroxila influencia diretamente nesse processo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTIVEIS. **4**: Boletim de Lubrificantes. 32 ed. Rio de Janeiro: Superintendência de Distribuição e Logística - Sdl, 2019.
- AGUIEIRAS, Érika C.g. et al. Enzymatic synthesis of neopentyl glycol-bases biolubricants using biodiesel from soybean and castor bean as raw materials. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 148, p. 689-696, abr. 2020.
- AGUILERA, Adriana Freites et al. Kinetic modelling of Prileschajew epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave irradiation. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 199, p. 426-438, maio 2019.
- ÅKERMAN, Cecilia Orellana. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. Sweden, p. 263-269. jun. 2011.
- AMIRIL, S.a.s. et al. Tribological investigations on the application of oil-miscible ionic liquids additives in modified Jatropha-based metalworking fluid. **Tribology International**, [s.l.], v. 120, p. 520-534, abr. 2018.
- ANDERSON, Kevin J. et al. A History of Lubricants. **Mrs Bulletin**, [s.l.], v. 16, n. 10, p. 69-69, out. 1991. Cambridge University Press (CUP).
- ARAVIND, Amith; JOY, M.I.; NAIR, K. Prabhakaran. Lubricant properties of biodegradable rubber tree seed (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg) oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 74, p.14-19, nov. 2015.
- ARBAIN, Noor Hafizah; SALIMON, Jumat. Synthesis and characterization of ester trimethylolpropane based Jatropha curcas oil as biolubricant base stocks. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 2, 2010.
- ARMENDÁRIZ, Jaime et al. Evaluation of eleven genotypes of castor oil plant (*Ricinus communis* L.) for the production of biodiesel. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 77, p.484-490, dez. 2015.
- ARUMUGAM, S.; SRIRAM, G.; ELLAPPAN, R.. Bio-lubricant-biodiesel combination of rapeseed oil: An experimental investigation on engine oil tribology, performance, and emissions of variable compression engine. **Energy**, [s.l.], v. 72, p.618-627, ago. 2014.
- ASADAUSKAS, Svajus; ERHAN, Sevim Z. Depression of Pour Points of Vegetable Oils by Blending with Diluents Used for Biodegradable Lubricants. **Journal of The American Oil Chemists' Society**. Peoria, p. 313-316. mar. 1999.
- ASTM International, Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants, Volume 05.01 (I): C1234–D3709; Volume 05.04 (IV): D6973–D7755, West Conshohocken, PA, 2017.
- ATTIA, N.k. et al. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. **Fuel**, [s.l.], v. 271, p. 117578, jul. 2020.

AZAD, A.k. et al. Prospects, feedstocks and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: a nonedible oil sources in australia. : A nonedible oil sources in Australia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 61, p. 302-318, ago. 2016.

BORUGADDA, Venu Babu; GOUD, Vaibhav V. Epoxidation of Castor Oil Fatty Acid Methyl Esters (COFAME) as a Lubricant base stock Using Heterogeneous Ion-exchange Resin (IR-120) as a Catalyst. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 54, p.75-84, 2014.

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., DE SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: Ltc, 2011.

BUDZIANOWSKI, Wojciech M. et al. High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 70, p. 793-804, abr. 2017.

CARVALHO, Geovane Chacon de. **Composição de ácidos graxos em óleos vegetais obtida por cromatografia gasosa e sua correlação com propriedades térmicas, reológicas, espectroscópicas e outras propriedades físico-químicas**. 2019. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CAVALCANTE, Glene Henrique Rodrigues. **Estudo de óleos nativos da amazônia (babaçu e andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante**. 2016. 84 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2016.

CAVALCANTE, Igor Marques et al. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 62, p. 453-459, dez. 2014.

CAVALCANTI, Elisa D.c. et al. Improved production of biolubricants from soybean oil and different polyols via esterification reaction catalyzed by immobilized lipase from *Candida rugosa*. **Fuel**, [s.l.], v. 215, p. 705-713, mar. 2018.

CÉSAR, Aldara da Silva et al. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. **Energy Policy**, [s.l.], v. 38, n. 8, p. 4031-4039, ago. 2010.

CEVIK, Nuket Kirci et al. Oil prices, stock market returns and volatility spillovers: evidence from turkey. : Evidence from Turkey. **Journal of Policy Modeling**, [s.l.], p. 1-18, abr. 2020.

CHAN, Chung-hung et al. Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 93, p. 145-157, out. 2018.

CHEAH, Mei Yee et al. Physicochemical and tribological properties of microalgae oil as biolubricant for hydrogen-powered engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 1-1, dez. 2019.

CONEJERO, Marco Antonio et al. The organizational arrangement of castor bean family farmers promoted by the Brazilian Biodiesel Program: a competitiveness analysis. : A competitiveness analysis. **Energy Policy**, [s.l.], v. 110, p. 461-470, nov. 2017.

CORREIA, Daniela Magalhães. **Estudo do processo de redução da acidez de óleos de peixe por catálise enzimática**. 2016. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Savinor, 2016.

DELGADO, M.a. et al. The use of rosemary extracts in vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 62, p. 474-480, dez. 2014.

DIAZ, Paola Andrea Borda; KRONEMBERGER, Frederico de Araujo; HABERT, Alberto Claudio. A pervaporation-assisted bioreactor to enhance efficiency in the synthesis of a novel biolubricant based on the enzymatic transesterification of a castor oil based biodiesel. **Fuel**, [s.l.], v. 204, p.98-105, set. 2017.

DOLL, Kenneth M. et al. Derivatization of castor oil based estolide esters: preparation of epoxides and cyclic carbonates. : Preparation of epoxides and cyclic carbonates. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 104, p. 269-277, out. 2017.

FACTOR-KLINE. MERCADO GLOBAL DE LUBRIFICANTES: Análise de mercado 2015-2020. In: ENCONTRO INTERNACIONAL COM O MERCADO, 6., 2016, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: Onze, 2016.

FERREIRA, Elano Nery et al. Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. **Fuel**, [s.l.], v. 245, p. 398-405, jun. 2019.

FERNANDES, Felipe C. et al. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 89, p.449-460, abr. 2017.

FERNANDES, Keysson Vieira et al. Enzymatic esterification of palm fatty-acid distillate for the production of polyol esters with biolubricant properties. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 116, p. 90-96, jun. 2018.

FLORES-CASTAÑEDA, M. et al. Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological tests. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 643, p.67-70, set. 2015.

FLYNN, Joseph H.; WALL, Leo A.. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, [s.l.], v. 4, n. 5, p. 323-328, maio 1966.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Influence of pore size and loading for Nb₂O₅/SBA-15 catalysts on synthetic ester production from free fatty acids of castor oil. **Molecular Catalysis**, [s.l.], v. 436, p. 267-275, jul. 2017.

GRECO-DUARTE, J. et al. Two-step enzymatic production of environmentally friendly biolubricants using castor oil: Enzyme selection and product characterization. **Fuel**, [s.l.], v. 202, p.196-205, ago. 2017.

GUO, Shuming et al. Analysis of volume ratio of castor/soybean oil mixture on minimum quantity lubrication grinding performance and microstructure evaluation by fractal dimension. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 111, p. 494-505, jan. 2018.

HAIM-ZADA, Moran et al. Stable polyanhydride synthesized from sebacic acid and ricinoleic acid. **Journal of Controlled Release**, [s.l.], v. 257, p.156-162, jul. 2017.

HAJAR, Mohamad; VAHABZADEH, Farzaneh. Modeling the kinetics of biolubricant production from castor oil using Novozym 435 in a fluidized-bed reactor. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 59, p.252-259, ago. 2014.

HAMDAN, S.h. et al. Nano-tribological characterisation of palm oil-based trimethylolpropane ester for application as boundary lubricant. **Tribology International**, [s.l.], v. 127, p. 1-9, nov. 2018.

HARO, Juan Carlos de et al. Full conversion of oleic acid to estolides esters, biodiesel and choline carboxylates in three easy steps. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 184, p. 579-585, maio 2018.

HARO, Juan C. de et al. Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 138, p.70-76, dez. 2016.

HEIKAL, Ebtisam K. et al. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.53-59, mar. 2017.

HO, Calvin K.; MCAULEY, Kimberley B.; PEPPLEY, Brant A.. Biolubricants through renewable hydrocarbons: a perspective for new opportunities. : A perspective for new opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 113, p. 109261, out. 2019.

HONG, Il-hwa et al. Fetal death of dogs after the ingestion of a soil conditioner. **Experimental and Toxicologic Pathology**, [s.l.], v. 63, n. 1-2, p. 113-117, jan. 2011.

IBGE, 2018. Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola. <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>.

ISBELL, Terry A. et al. Chemistry and physical properties of estolides. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 62, n. 1, p. 8-20, 16 fev. 2011.

JIMOH et al. Extraction and Characterization Of Castor Seed Oil. **The Internet Journal of Nutrition and Wellness**, [s.l.], v. 8, n. 2, p. 43-54, jun. 2006.

KANIA, Dina et al. A review of biolubricants in drilling fluids: recent research, performance, and applications. : Recent research, performance, and applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s.l.], v. 135, p. 177-184, nov. 2015.

KEERA, S.t. et al. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 979-984, dez. 2018.

KOH, Amanda; GROSS, Richard. Molecular editing of sphorolipids by esterification of lipid moieties: Effects on interfacial properties at paraffin and synthetic crude oil-water interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 507, p.170-181, out. 2016.

KOH, May Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd.; IDRIS, Azni. Synthesis of palm based biolubricant in an oscillatory flow reactor (OFR). **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 52, p.567-574, jan. 2014.

KRISHNAN, K. Keerthi et al. Recent advances and perspectives in the manganese-catalysed epoxidation reactions. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 72, n. 1, p.1-16, jan. 2016.

KULKARNI, Ravindra D. et al. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 49, p.586-592, ago. 2013.

KURNIAWAN, Yehezkiel Steven et al. New Lubricant from Used Cooking Oil: cyclic ketal of ethyl 9,10-dihydroxyoctadecanoate. : Cyclic Ketal of Ethyl 9,10-Dihydroxyoctadecanoate. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 901, p. 135-141, jul. 2017.

LATHI, P et al. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 69, n. 3-4, p. 207-212, 15 jan. 2007.

LI, Mei; XIA, Jianling; DING, Chengxiang; MAO, Wei; DING, Haiyang; XU, Lina; LI, Shouhai. Development and characterization of ricinoleic acid-based sulfhydryl thiol and ethyl cellulose blended membranes. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 175, p. 131-140, nov. 2017.

LUNA, Francisco Murilo Tavares de. **Estudo de avaliação e melhoramento de produtos para a indústria de petróleo e bioderivados**. 2012. 242 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

LUNA, F. Murilo T.; ROCHA, Breno S.; ROLA, Estélio M.; ALBUQUERQUE, Mônica C.g.; AZEVEDO, Diana C.s.; CAVALCANTE, Célio L.. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 33, n. 3, p. 579-583, maio 2011.

LUNA, F. Murilo T.; SALMIN, Davi Costa; SANTIAGO, Vanessa S.; MAIA, Francisco J. N.; SILVA, Francisco O. N.; MAZZETTO, Selma E.; CAVALCANTE, Célio L.. Oxidative Stability of Acylated and Hydrogenated Ricinoleates Using Synthetic and Natural Antioxidants. **Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 2019, p. 1-10, 14 maio 2019.

LUNA, F. Murilo T. et al. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. **Tribology International**, [s.l.], v. 92, p.301-306, dez. 2015.

LAPUERTA, M. et al. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. **Fuel**, [s.l.], v. 93, p.391-396, mar. 2012.

LI, Mei et al. Development and characterization of ricinoleic acid-based sulfhydryl thiol and ethyl cellulose blended membranes. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 175, p. 131-140, nov. 2017.

LIMA, Anderson Eduardo Alcântra de. **Avaliação e otimização do processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados**. 2016. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MADANKAR, Chandu S. et al. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 44, p. 139-144, jan. 2013.

MALHOTRA, Deepika; MUKHERJEE, Joyeeta; GUPTA, Munishwar N. Lipase catalyzed transesterification of castor oil by straight chain higher alcohols. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s.l.], v. 119, n. 3, p.280-283, mar. 2015.

MANNEKOTE, Jagadeesh K. et al. Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 81, p. 1787-1801, jan. 2018.

MARQUES, João Paulo C. et al. Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks via Epoxidation Process. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 97, n. 4, p. 437-446, 26 dez. 2019.

MCNUTT, Josiah; HE, Quan (sophia). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 36, p.1-12, abr. 2016.

MEIRELES, Bruno A.; PEREIRA, Vera Lúcia P.. Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.17-57, jan. 2013.

MOBARAK, H.m. et al. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 33, p.34-43, maio 2014.

MUHAMMAD, Chika et al. Biodiesel Production from Ceiba pentandra Seed Oil Using CaO Derived from Snail Shell as Catalyst. **Petroleum Science and Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 7, 2018.

MUKHERJEE, Sohini; GHOSH, Mahua. Studies on performance evaluation of a green plasticizer made by enzymatic esterification of furfuryl alcohol and castor oil fatty acid. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 157, p. 1076-1084, fev. 2017.

MUNIZ, Cláudia Alves de Sousa. **Novas formulações de fluidos de corte: otimização, propriedades e recuperação do óleo usado**. 2008. 177 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

NAGENDRAMMA, Ponnekanti; KAUL, Savita. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview. : An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 764-774, jan. 2012.

NATH, Amit R. et al. Ester of thiolated butylated hydroxytoluene: potential antioxidant for synthetic lubricant oil. : Potential antioxidant for synthetic lubricant oil. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 670, p. 7-12, dez. 2018.

NUNES, Marta Regina dos Santos; MARTINELLI, Marcia; PEDROSO, Marcelo Monteiro. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/TBHP. **Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.818-821, 2008.

OBADIAH, Asir et al. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of Pongamia pinnata (L.) Pierre biodiesel. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 99, p.56-63, jul. 2012.

OCHOLI, Ocheje et al. Optimization of the operating parameters for the extractive synthesis of biolubricant from sesame seed oil via response surface methodology. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], p.1-10, abr. 2017.

OGUNNIYI, D et al. Castor oil: a vital industrial raw material. : A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 9, p. 1086-1091, jun. 2006.

OMONOV, Tolibjon S.; KHARRAZ, Ereddad; CURTIS, Jonathan M. Camelina (Camelina Sativa) oil polyols as an alternative to Castor oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 107, p.378-385, nov. 2017.

OWUNA, F.j.; DABAI, M.u.; SOKOTO, M.a.; DANGOGGO, S.m.; BAGUDO, B.u.; BIRNIN-YAURI, U.a.; HASSAN, L.g.; SADA, I.; ABUBAKAR, A.I.; JIBRIN, M.s.. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: a review. : A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 29, n. 1, p. 75-82, mar. 2020.

QUINCHIA, L.a. et al. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.607-612, nov. 2010.

RADE, Letícia L.; LEMOS, Caroline O.t.; BARROZO, Marcos Antônio S.; RIBAS, Rogério M.; MONTEIRO, Robson S.; HORI, Carla E.. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 115, p. 208-216, jan. 2018.

REEVES, Carlton J. et al. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. **Tribology International**, [s.l.], v. 90, p.123-134, out. 2015.

RIOS, Ítalo C. et al. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: an alternative for Brazil's green market.: An alternative for Brazil's green market. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 145, p. 112000, mar. 2020.

RHEE, I.S. A New Way to Determine the Biodegradability of Lubricants by a Biokinetic Model. **Journal of ASTM International**, v. 8, n. 10, 2011.

RHEE, I.S. Development of bio-kinetic model for lubricants. **NLGI Spokesman**, n. 69, p. 22-29, 2005.

RODRIGUES, Jailson Silva et al. Comparative study of synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel from Tilapia oil. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 156, p. 1100-1106, ago. 2020.

RODRIGUES, Jailson Silva. **Produção de biolubrificantes a partir dos óleos de mamona (*ricinus communis*) e de vísceras da tilápia do nilo (*oreochromis niloticus*)**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SABOYA, Rosana Maria A. et al. Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 104, p. 52-61, out. 2017.

SCHOLZ, Volkhard et al. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 32, n. 2, p. 95-100, fev. 2008.

SALIH, Nadia. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triesterbiolubricants. **Industrial Crops and Products**. Malaysia, p. 1089-1096. abr. 2011.

SALIH, Nadia et al. Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p.2273-2280, maio 2017.

SALIMON, Jumat et al. Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. : Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s.l.], 2010.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; ABDULLAH, Bashar Mudhaffar. Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, [s.l.], v. 2011, p.1-8, 2011.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. **Journal of King Saud University - Science**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.11-17, jan. 2012.

SÁNCHEZ-CANTÖ, Manuel et al. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, [s.l.], v. 110, p.23-31, ago. 2013.

SANTOS, Nataly Albuquerque dos. **Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**. 2012. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa, 2012.

SHOMCHOAM, Buppa; YOOSUK, Boonyawan. Eco-friendly lubricant by partial hydrogenation of palm oil over Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 62, p.395-399, dez. 2014.

SILVA, José Alberto Batista da. **Produção de biodiesel e biolubrificantes: avaliação de novos catalisadores e antioxidantes naturais**Produção de biodiesel e biolubrificantes: avaliação de novos catalisadores e antioxidantes naturais. 2019. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SILVA, José André Cavalcanti da. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica**. 2012. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, Maria Susana. **Desenvolvimento de novos biolubrificantes hidráulicos derivados dos óleos de maracujá e moringa in natura e epoxidados**. 2015. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SINGH, Yashvir et al. Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 111, p.701-713, out. 2017.

SLIVNIAK, Raia; DOMB, Abraham J.. Macrolactones and Polyesters from Ricinoleic Acid. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1679-1688, maio 2005. American Chemical Society (ACS).

SOARES, Rogério Manhães. **Avaliação técnica, mercadológica e de tendências da utilização de óleos lubrificantes de base vegetal**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SOMIDI, Asish K.r. et al. One-pot synthesis of canola oil based biolubricants catalyzed by MoO₃ /Al₂O₃ and process optimization study. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 293, p. 259-272, jun. 2016.

SOUFI, Masoud Dehghani et al. Valorization of waste cooking oil based biodiesel for biolubricant production in a vertical pulsed column: energy efficient process approach. : Energy efficient process approach. **Energy**, [s.l.], v. 189, p. 116266, dez. 2019.

SOUZA, Túlio Ricardo Couto de Lima. **Métodos verdes de alilação de aldeídos com organotrifluoroboratos**. 2015. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SRIPADA, Phani K.; SHARMA, Rajesh V.; DALAI, Ajay K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 50, p.95-103, out. 2013.

SUJATHA, M. et al. Role of biotechnological interventions in the improvement of castor (*Ricinus communis* L.) and *Jatropha curcas* L. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 26, n. 5, p. 424-435, set. 2008.

SUN, Shangde et al. A cleaner approach for biodegradable lubricants production by enzymatic glycerolysis of castor oil and kinetic analysis. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 188, p. 530-535, jul. 2018.

SYAHIR, A.z. et al. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 168, p. 997-1016, dez. 2017.

TORRENTES-ESPINOZA, G. et al. Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. **Energy**, [s.l.], v. 140, p.426-435, dez. 2017.

TRAJANO, Marinalva Ferreira. **Estudo tribológico de biolubrificantes com adição de nanopartículas de óxidos (Zinco e Cobre)**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

VALLE, Camila Peixoto do et al. Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 191, p. 158-166, ago. 2018.

WANG, Aili et al. Vegetable oil-based ionic liquid microemulsion biolubricants: Effect of integrated surfactants. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 515-521, 2014.

WANG, Erpei et al. Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 66, p. 371-378, jul. 2014.

YAO, Linxing et al. Synthesis and Physical Properties of Potential Biolubricants based on Ricinoleic Acid. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 87, n. 8, p. 937-945, 31 mar. 2010.

YOUNES, Moufida Romdhani et al. Dimercaptoethane oxirane ring opening reaction: β,β' -dihydroxy dithioether synthesis. : β,β' -dihydroxy dithioether synthesis. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 42, n. 18, p. 3167-3169, abr. 2001.

ZAINAL, N.a. et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 82, p.80-102, fev. 2018.

ZHANG, Wei et al. Modification and synthesis of low pour point plant-based lubricants with ionic liquid catalysis. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 153, p. 1320-1329, jun. 2020.

ZZEYANI, S. et al. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil. **Tribology International**, [s.l.], v. 114, p.27-32, out. 2017.

**APÊNDICE A – PATENTE REGISTRADA NO INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL - INPI.**

“PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE
ÓLEO VEGETAL E BIOLUBRIFICANTE.”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção está relacionada a um processo de obtenção de biolubrificantes por meio da modificação química da estrutura de óleos vegetais.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] As frequentes oscilações de preço do petróleo e os danos ambientais causados pelos produtos derivados de origem fóssil motivam o desenvolvimento de produtos provenientes de novas matérias-primas.

[0003] É no contexto de materiais alternativos ao petróleo que surgem os biolubrificantes. O termo biolubrificante é comumente empregado para os lubrificantes biodegradáveis e não tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. Eles podem ser obtidos a partir de óleos vegetais, como, por exemplo, óleo de mamona, óleo de soja, óleo de girassol, dentre outros.

[0004] Os biolubrificantes são, em sua maioria, ésteres obtidos por meio de modificações químicas de óleos vegetais. Os óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos formados por compostos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados.

APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO COMO AUTOR PRINCIPAL NA REVISTA INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS.



Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market

Ítalo C. Rios^a, João P. Cordeiro^a, Tathilene B.M.G. Arruda^a, F. Eduardo A. Rodrigues^b,
Antonia F.J. Uchoa^a, F. Murilo T. Luna^c, Célio L. Cavalcante Jr^c, Nágila M.P.S. Ricardo^{a,*}

^a Department of Organic and Inorganic Chemistry, Sciences Centre, Pici Campus, Federal University of Ceará, Fortaleza - CE, Zip Code, 60455-760, Brazil

^b Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, Campus Cauacá, Cauacá - CE, Zip Code 61609-090, Brazil

^c Department of Chemical Engineering, Technology Centre, Pici Campus, Federal University of Ceará, Fortaleza - CE, Zip Code 60440-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Biolubricants
Epoxylation
Esterification
Castor oil

ABSTRACT

Plants oils have been increasingly gaining acceptance in world markets, due to their great potential as raw material to replace conventional mineral oils for formulation of lubricants. In this study, samples of new potential bio-based lubricant molecules were synthesized from castor oil fatty acids. The synthesis occurred in three steps: esterification with 2-ethyl-1-hexanol, epoxidation and opening of oxirane rings with different nucleophilic agents: 1-butanol (BIOBUT) and water (BIOWAT). The main objective was to study the influence of hydroxyl groups and branching level on physicochemical properties and thermal degradation of samples. The products obtained in each step were characterized by ¹H NMR and their physicochemical properties. The results indicated that the less polar samples (BIOBUT) exhibited a better low-temperature performance (PP - 48 °C). Furthermore, BIOBUT has superior oxidation stability (IP 4.22 h) compared to BIOWAT (IP 3.27 h). However, the BIOWAT showed a higher viscosity values (> 470 mm²/s at 40 °C). Thermogravimetric analyses have indicated that BIOWAT shows better thermal stability. Finally, the activation energy determined for the first thermal event for BIOWAT (151 kJ.mol⁻¹) was higher than BIOBUT.

1. Introduction

The market for lubricants, originated from petroleum industries, has grown in recent years (Amiril et al., 2018). It was estimated that in 2017 the production of world lubricants was approximately 39 million tons, with the automotive sector responsible for 60% of its consumption (Hamdan et al., 2018). The large use of petroleum oil derived products has resulted in environment of problems, such as ocean pollution and increase in carbon dioxide concentration. This occurs, among other factors, due to the extraction and the refining process of these materials (Fernandes et al., 2018). Increasing mineral oil prices and the possibility of depletion of reserves (Mobarak et al., 2014) are other factors that have been receiving increasing attention from researchers in order to find alternative sources of renewable energy, with vegetable oils being the main raw material under investigation (de Haro et al., 2018).

humans and the environment (Salimon et al., 2010; Luna et al., 2015). The biolubricants are used between two surfaces in relative motion to form between them a liquid film that reduces friction (Kania et al., 2015), and consequently, increase equipment longevity, because the use of these materials reduces heat formation. (Sripada et al., 2013). In the nineteenth century, vegetable oils were used already in biolubricant production (Delgado et al., 2014). This is due to the fact that vegetable oils have proved to be a good alternative for biolubricant production, not only because they have long carbon chains, similarly to mineral lubricants (Heikal et al., 2017), but also because they have advantage of presenting a high biodegradability rate (Luna et al., 2015; Diaz et al., 2017). Furthermore, they exhibit high lubricity (Aravind et al., 2015), high viscosity index (VI), have a higher flash point and lower evaporative losses than mineral oil (Mobarak et al., 2014) as well as good pour point. As a disadvantage, they present low thermal and oxidative

Fonte: Autor

APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO COMO AUTOR PRINCIPAL NA REVISTA BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY.

ORIGINAL ARTICLE



Biodegradable base stock oils obtained from ricinoleic acid using C₈ alcohols and process integration into a biodiesel industry

Ítalo C. Rios¹ · João Paulo Cordêiro¹ · Expedito J.S. Parente Jr¹ · Solange A. Quintella¹ · José Alemán² · Célio L. Cavalcante Jr¹ · F. Murilo T. Luna¹

Received: 28 April 2020 / Revised: 15 July 2020 / Accepted: 4 August 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The strategies for sustainability and competitiveness of the biodiesel industry may be improved by adding value through co-products, especially for novel biodegradable products from non-edible vegetable oils. In this study, the chemical modifications of ricinoleic acid obtained from castor oil were performed to obtain biodegradable base stock oils. The chemical route was carried out using C₈ alcohols (octanol or 2-ethyl-hexanol) in esterification and oxirane rings opening reactions under commercial catalysts. All chemical modifications were monitored by nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and physicochemical properties of products. The biodegradability of synthesized samples was determined using a bio-kinetic model. The results indicated that the bio-based samples from 2-ethyl-hexanol had the lowest pour point (− 57 °C) and the highest oxidative stability. The biodegradability tests showed that all synthesized samples have half-life around 20–60 days. From these results, this studied route using ricinoleic acid and C₈ alcohols was considered to be applied to an existing biodiesel industry. Finally, a multi-purpose flexible industrial configuration was proposed to be able to obtain both biodiesel and the biodegradable base stocks for lubricant oils.

Keywords Biodegradable lubricants · Epoxidation · Biodegradability · Biodiesel industry

1 Introduction

Mineral base lubricants oils are commonly obtained from petroleum processing usually treated by distillation and other refining processes [1]. They are used in several mechanical applications for reducing friction and preventing wear between two surfaces in relative motion, forming a liquid film that decreases heat generation, minimizing energy losses, and may increase equipment lifetime [2–4]. Depending on their

power transmission and additives to transfer certain physical and chemical characteristics to other products.

Lubricants are important commercial products with an estimated world market above 30 million tons per year [5]. A critical factor for the use of lubricants nowadays is that they may be harmful to the environment. For instance, it is estimated that 20% of the lubricants consumed in Europe are currently being released into the environment [6]. Thus, they need to be formulated with less toxic and more biodegradable prod-

Fonte: Autor

APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA
JOURNAL AMERICAN OIL CHEMICAL SOCIETY.

J Am Oil Chem Soc (2019)
DOI 10.1002/aocs.12317



CrossMark



Check for updates

ORIGINAL ARTICLE

Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks *via* Epoxidation Process

João Paulo C. Marques¹ · Ítalo C. Rios¹ · Expedito J.S. Parente Jr¹ · Solange A. Quintella¹ · F. Murilo T. Luna¹ · Célio L. Cavalcante Jr¹

Received: 30 July 2019 / Revised: 3 December 2019 / Accepted: 5 December 2019
© 2019 AOCS

Abstract Chemical modifications of vegetable oils may be applied for the purpose of improving their physicochemical properties in their usage for the bio-based lubricants. The vegetable oils with a high percentage of oleic acid, such as soybeans and rapeseed oils, are important raw materials to obtain the biolubricants. In this particular study, the oleic acid was esterified with 1-octanol, followed by epoxidation. The oxirane ring opening reaction was performed using different alcohol structures (linear, branched, and cyclic), in order to evaluate their influence on the final physicochemical properties with the synthesized samples. These aforesaid reaction steps were followed by ¹H nuclear magnetic resonance and the main physicochemical properties in the intermediate and final samples were assessed. The highest oxidative stability was observed for the samples obtained, using a cyclic alcohol at the oxirane ring opening reaction (230 min), followed by the linear alcohols with the branched alcohol presenting the lowest oxidative stability (124 min). The

Keywords Oleochemistry · Bio-based products · Lubricants · Processing technology

J Am Oil Chem Soc (2019).

Introduction

The sustainable development and unceasing preoccupation with the problems caused by environmentally dangerous products and processes have lately attracted numerous studies (Madankar et al., 2013; Salih et al., 2017). The utilization of renewable raw materials to replace petroleum-derived products represents an important step toward the sustainability of the current world lifestyles (Resul et al., 2012; Silva et al., 2015).

Mineral base stock oils are still widely used for the formulation of lubricants and may be cited as potentially

Fonte: Autor

APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA
INDUSTRIAL ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH.

Potential Bio-Based Lubricants Synthesized from Highly Unsaturated Soybean Fatty Acids: Physicochemical Properties and Thermal Degradation

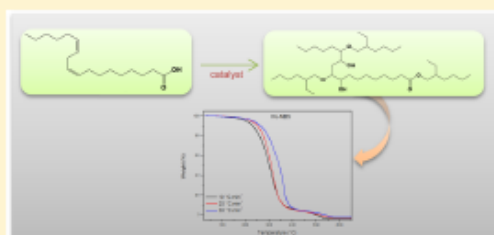
João Paulo Cordeiro Marques,[†] Ítalo Castro Rios,[†] Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda,[†] Francisco Eduardo Arruda Rodrigues,[‡] Antonia Flávia Justino Uchoa,[†] Francisco Murilo Tavares de Luna,[§] Célio Loureiro Cavalcante, Jr.,[§] and Nágila Maria Pontes Silva Ricardo^{*†}

[†]Department of Organic and Inorganic Chemistry, Polymers and Materials Innovation Laboratory (LabPIM), Federal University of Ceará, Campus do Pici, Bl. 940, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

[‡]Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, Campus Caucaia, Caucaia, CE 61609-090, Brazil

[§]Department of Chemical Engineering, Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Federal University of Ceará, Campus do Pici, Bl. 709, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

ABSTRACT: The use of mineral lubricants and petroleum derivatives has become, along the years, harmful to the environment, so renewable raw materials have gained expressive notoriety. The innovation of this study is to understand how the highly unsaturated content from soybean oil influences the physicochemical properties and the thermal behavior of synthesized biolubricant base stocks. The process used was carried out in three steps: esterification with 2-ethylhexanol, epoxidation, and oxirane ring opening with 2-ethylhexanol. The modifications were monitored by ¹H NMR, the main physicochemical properties were measured, and the thermogravimetric behaviors of products were evaluated. The synthesized samples had high viscosity indexes (VI > 120) and viscosities that fit in application grade ISO-32. The samples using highly unsaturated fatty acids had a better pour point (−12 °C). The raw material composition directly influenced the physicochemical properties but did not affect the thermogravimetric behavior.



Fonte: Autor

APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO COMO COAUTOR NA REVISTA
CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN.

Production of biolubricants from soybean oil: Studies for an integrated process with the current biodiesel industry



E.J. Parente^a, J.P.C. Marques^a, I.C. Rios^a, J.A. Cecilia^b,
E. Rodríguez-Castellón^b, F.M.T. Luna^a, C.L. Cavalcante^{a,*}

^a Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Campus do Pici, Bl. 1010, Fortaleza, CE 60.455-900, Brazil

^b Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2020

Received in revised form 29

September 2020

Accepted 14 November 2020

Available online 25 November 2020

Keywords:

Biolubricants

Biodiesel

Epoxidation

Oxirane ring

Industrial process integration

ABSTRACT

The competitiveness of the biodiesel industry may be improved by adding value through co-products and integration with the oleochemical industry, especially for novel products such as biolubricants, a product of increasing world demand. In this study the synthesis of biolubricants from soybean oil was evaluated using transesterification, epoxidation and oxirane ring opening reactions. Water, 2-ethylhexanol and their mixtures were used to obtain hydroxyl-rich and/or ether-type branched molecules. All chemical modifications were monitored by Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) and evaluated through the physicochemical properties of the products. Several potential biolubricant samples were synthesized with viscosities at 40 °C ranging from 26.6 to 99.6 cSt, viscosity index from 26 to 139, densities at 20 °C from 0.925 to 0.964 g/cm³, and pour points from -3 to -12 °C. From these results, a proposal of a feasible industrial process for the production of biolubricants from soybean oil is presented, consisting of 16 units, of which 15 may be integrated with an existing biodiesel plant.

© 2020 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

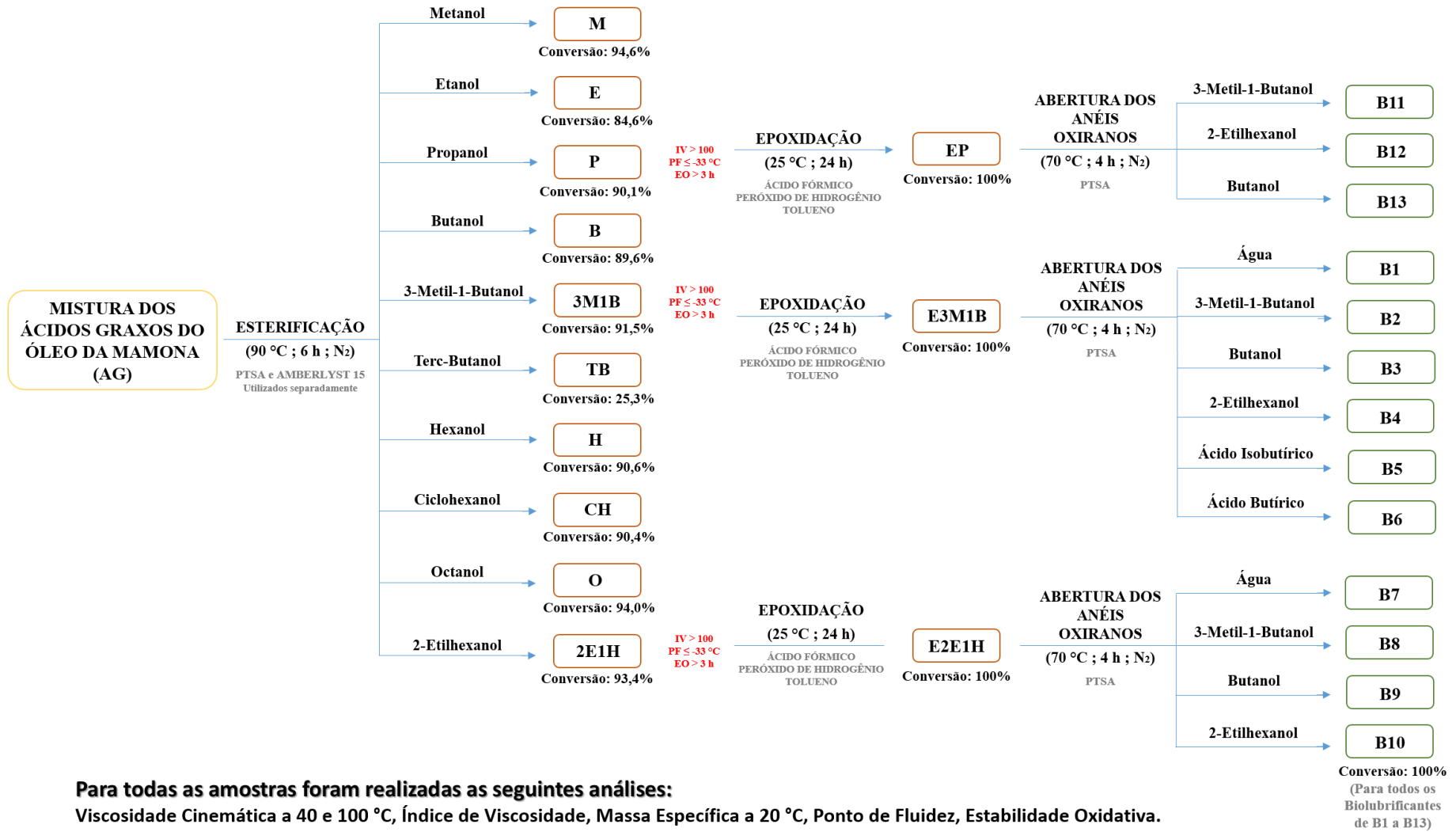
1. Introduction

The global biodiesel production exceeded 33 million tones, with hundreds of thousands of tons of vegetable oil, non-edible oil and animal

However, even after more than 15 years of development of the biodiesel industry in several countries, the production cost of this bio-fuel is still higher than mineral diesel, with quality specifications that reduce the possibility of differentiation in value. Also the biodiesel

Fonte: Autor

APÊNDICE G – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REACIONAIS DO TRABALHO



Para todas as amostras foram realizadas as seguintes análises:

Viscosidade Cinemática a 40 e 100 °C, Índice de Viscosidade, Massa Específica a 20 °C, Ponto de Fluidez, Estabilidade Oxidativa.

Fonte: Autor