



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

DENISE RAMOS MOREIRA

SÍNTESE DE ÉSTERES LUBRIFICANTES A PARTIR DE ÓLEOS DE MORINGA
(*Moringa oleifera* Lam.) E DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*) E POLIÓIS
SEM O HIDROGÊNIO β

FORTALEZA

2021

DENISE RAMOS MOREIRA

SÍNTESE DE ÉSTERES LUBRIFICANTES A PARTIR DE ÓLEOS DE MORINGA
(*Moringa oleifera* Lam.) E DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*) E POLIÓIS
SEM O HIDROGÊNIO β

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

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

Orientador estrangeiro: Prof. Dr. Martin E. Maier.

FORTALEZA

2021

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)

M837s

Moreira, Denise Ramos.

Síntese de ésteres lubrificantes a partir de óleos de moringa (*Moringa oleifera* lam.) e da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e polióis sem o hidrogênio β / Denise Ramos Moreira. – 2021.
191 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. Biolubrificante. 2. Moringa. 3. Tilápia do Nilo. 4. Polióis sem o hidrogênio β . I. Título.

CDD 540

DENISE RAMOS MOREIRA

SÍNTESE DE ÉSTERES LUBRIFICANTES A PARTIR DE ÓLEOS DE MORINGA
(*Moringa oleifera* Lam.) E DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*) E POLIÓIS
SEM O HIDROGÊNIO β

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

Aprovada em: 23/07/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcos Carlos de Mattos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

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

Dra. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda
Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me possibilitado trilhar esse caminho com pessoas tão especiais comigo.

À minha mãe Aldenora, que além de ser uma mãe maravilhosa, é uma amiga e companheira. Não existem palavras que consigam dizer o que sinto por você.

Ao meu companheiro amado Felipe Gerhard que me ajudou desde antes de ser admitida no mestrado e segue me incentivando até hoje. Obrigada por todo seu apoio, paciência e amor.

À professora Nágila (minha mãe científica), pela orientação e confiança. Obrigada por sempre ter acreditado no meu trabalho e me dado oportunidade de aprender e crescer como pesquisadora. Sem seu apoio essa trajetória não teria sido tão gratificante quanto foi. Além de professora se tornou uma amiga que vou levar para sempre.

Ao meu casal preferido Tathilene e Eduardo, que acreditaram, junto comigo, que tudo daria certo. (E deu!!!). Vocês foram maravilhosos e atenciosos em todos os momentos.

Ao professor Maier, da Universidade de Tübingen, que me recebeu e me orientou durante o doutorado sanduíche. Danke schön!

Aos membros desta banca, professores Marquinhos, César Petzhold e Murilo Luna. Cada um de vocês contribuiu de uma maneira particular para o desenvolvimento deste doutorado. Agradeço, imensamente, todas as suas contribuições.

Não poderia deixar de fazer um agradecimento especial a minha irmã Débora Hellen (amiguinha). Você é um presente de Deus. Sua amizade traz paz e alegria.

Um agradecimento especial para a minha companheira de Alemanha, Laura Souza. (Outra irmã que ganhei). A guria que ensinou uma cearense a gostar de chimarrão! Sem você o ano em Tübingen não teria sido o mesmo. Obrigada por toda a sua ajuda e amizade.

A amiga/irmã que trago da UECE e que me acompanha sempre, Jéssica Ribeiro.

Aos amigos que fiz durante o mestrado e doutorado que se tornaram amigos para a vida. Ana Maria, Carlos Eduardo, Camila Peixoto, Aurélio, Alexandre Carreira, Deyse Maia, Kamila Barreto, Ethaielda, Elenir, Matheus Câmpelo. Vocês me ajudaram de diversas maneiras e formas!

Aos colegas do grupo AK Maier, Universidade de Tübingen, que me ajudaram demais durante meu período de intercâmbio, Michael Wormann, Maria Munari, Magdalena Muresan, Marc Halang, Tamer Kocakaya, Csaba Szabó, Frank Schmidt e Sybille Riedel. Danke schön!

Um agradecimento especial para Telma Shanz e seu esposo Hans que foram super receptivos e atenciosos. Sem a Telma a estadia em Tübingen seria muito complicada.

Aos companheiros do LabPIM e UFC que me ajudaram nesse período de pós-graduação e proporcionaram momentos felizes nessa jornada, Elano, Sarah Brenda, Arrais, Pedro, Larissa, Lillian, Flávia Uchoa, Neto, Aiêrta, Gabriel, Denilton, André, Cristine, Karen, Carol e Matheus Morais.

Aos professores que passaram na minha vida nesses quase seis anos de pós-graduação e que com seus ensinamentos me fizeram crescer não só profissionalmente, mas também como pessoa. São eles: Mary Anne, Jackson, Tércio, Gilvandete, Telma, Sandra, Edilberto, Teresa, Nilce e Oflia.

À Célia e Lorraine que sempre estiveram disponíveis para ajudar os alunos da pós em todos os momentos.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos que passaram na minha vida no período de pós-graduação!

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

RESUMO

A sustentabilidade tem se estabelecido enquanto área de pesquisa ao longo dos últimos anos suscitando uma série de temas relacionados à preservação ambiental. Nessa esteira, a busca por alternativas biosseguras e eficientes aos produtos fósseis é cada vez mais necessária. O desenvolvimento de lubrificantes a partir de fontes oleaginosas renováveis (biolubrificantes) vem se destacando, uma vez que esses produtos apresentam características desejáveis, como alta viscosidade, baixa volatilidade e, principalmente, serem não tóxicos e biodegradáveis. Os óleos não comestíveis extraídos das sementes de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) e das vísceras da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) podem ser usados como matéria-prima para produção de biolubrificantes, visto que possuem altos teores de ácido oleico, o que proporciona uma boa estabilidade térmica, e são produzidos com bons rendimentos. Entretanto, a presença de grupamentos instáveis na cadeia dos triacilgliceróis (TAG) limita seu uso em temperaturas extremas. Dessa forma, modificações químicas na cadeia dos TAGs podem ser utilizadas para otimizar o uso de óleos vegetais e animais em processos de lubrificação. Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho é sintetizar novos ésteres a partir dos óleos de moringa, tilápia do Nilo e ácido oleico utilizando polióis comerciais e não comerciais que não possuam o hidrogênio β . A estratégia sintética proposta se iniciou com a hidrólise dos TAGs de moringa e tilápia para obtenção dos ácidos graxos livres (AGLs), seguida pela reação de esterificação dos AGLs com polióis sem o hidrogênio β (trimetilolpropano – TMP e pentaeritritol – PE). Além disso, foram sintetizados cinco polióis análogos ao TMP e ao neopentilglicol (NPG), os quais foram utilizados para a síntese de poliésteres com o ácido oleico. Todos os poliésteres sintetizados nesta pesquisa apresentaram elevados resultados de viscosidade, índice de viscosidade (IV entre 153 e 221) e estabilidade termo-oxidativa (T_{onset} entre 258 e 323 °C). As análises de DSC demonstraram que o uso de poliésteres de NPG e TMP são ideais em aplicações em baixas temperaturas (ponto de fusão entre -47 e -0,1 °C). Por outro lado, poliésteres de PE se apresentam na forma de um gel em temperatura ambiente. Os testes reológicos realizados com os poliésteres de tilápia e ácido oleico indicaram um comportamento predominantemente Newtoniano em temperaturas de 20, 40 e 60 °C. O comportamento tribológico dos oleatos, verificado através do teste “four ball”, apresentou a formação de um tribofilme eficiente com baixos valores de coeficiente de atrito e diâmetro de cicatrizes de desgaste, indicando que os polióis não comerciais análogos ao TMP e NPG são promissores para a síntese de novos lubrificantes. Ademais, todos os poliésteres foram considerados biosseguros (atóxicos) quando testados com os modelos de *Artemia salina* e Zebrafish. Conjuntamente, os resultados desta

pesquisa demonstram que poliésteres obtidos a partir de fontes naturais são vantajosos substitutos aos lubrificantes fósseis, pois apresentam boa estabilidade térmica, são biosseguros e, sobretudo, são advindos de fontes renováveis.

Palavras-chave: biolubrificante; moringa; tilápia do Nilo; polióis sem o hidrogênio β .

ABSTRACT

Sustainability has been established as a research area over the last few years, raising a series of themes related to environmental preservation. In view of this, the search for biosafe and efficient alternatives to fossil products is increasingly necessary. The development of lubricants from renewable oleaginous sources (biolubricants) has stood out, since these products have desirable characteristics, such as high viscosity, low volatility and, above all, they are non-toxic and biodegradable. The inedible oils extracted from the seeds of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) and the viscera of the Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) can be used as raw material for the production of biolubricants, as they have high levels of oleic acid, which provides good thermal stability, and are produced with good yields. However, the presence of unstable groups in the triacylglycerol (TAG) chain limits its use in extreme temperatures. Thus, chemical modifications in the TAG chain can be used to optimize the use of vegetable and animal oils in lubrication processes. In this perspective, the objective of this work is to synthesize new esters from moringa, Nile tilapia, and oleic acid oils using commercial and non-commercial polyols that do not contain β -hydrogen. The proposed synthetic strategy began with the hydrolysis of TAGs from moringa and tilapia to obtain free fatty acids (FFAs), followed by the esterification reaction of FFAs with polyols without β -hydrogen (trimethylolpropane – TMP and pentaerythritol – PE). Additionally, five polyols analogous to TMP and neopentylglycol (NPG) were synthesized and used for the synthesis of polyesters with oleic acid. All polyesters synthesized in this research showed high results for viscosity, viscosity index (VI between 153 and 221) and thermo-oxidative stability (T_{onset} between 258 and 323 °C). DSC analyses have shown that the use of NPG and TMP polyesters are ideal in low temperature applications (melting point between -47 and -0.1 °C). On the other hand, PE polyesters are in a gel-like form at room temperature. Rheological tests performed with tilapia and oleic acid polyesters indicated a predominantly Newtonian behaviour at temperatures of 20, 40 and 60 °C. The tribological behaviour of oleates, verified through the four-ball test, showed the formation of an efficient tribofilm with low values of friction coefficient and wear scar diameter, indicating that non-commercial polyols analogous to TMP and NPG are promising for the synthesis of new lubricants. Furthermore, all polyesters were considered biosafe (non-toxic) when tested with the *Artemia salina* and Zebrafish models. The results of this research demonstrate that polyesters obtained from natural sources are advantageous substitutes for fossil lubricants, as they present good thermal stability, are biosafe and, above all, come from renewable sources.

Keywords: biolubricants; moringa; Nile tilapia; polyols without β -hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura genérica de um triacilglicerol com diferentes cadeias de ácidos graxos	27
Figura 2 - Moringa oleifera Lam. a) árvore; b) vagem; c) sementes com casca; d) sementes sem casca, e) óleo extraído das sementes	30
Figura 3 - Estrutura do ácido oleico (ácido 9-octadecenóico)	30
Figura 4 - Rotas de decomposição térmica de ésteres com átomos de hidrogênio na posição β na parte do álcool em comparação com ésteres sem átomos de hidrogênio β	33
Figura 5 - Esquema reacional de produção de poliéster sem hidrogênio β	34
Figura 6 - Esquema da Esterificação de Fischer	35
Figura 7 - Esquema da rota sintética para produção de novos ésteres derivados do óleo de moringa	40
Figura 8 - Comparação dos espectros de infravermelho do óleo de moringa e seus derivados	45
Figura 9 - Comparação de espectros de RMN de ^1H do óleo de moringa e seus derivados	45
Figura 10 - Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C do óleo de moringa e seus derivados	47
Figura 11 - RMN de ^1H de ácido graxo livre de moringa	48
Figura 12 - RMN de ^{13}C de ácido graxo livre de moringa	48
Figura 13 - (a) Curva de TGA a $10\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ de OM, MTMPE e MPEE. (b) Curva de DTG de OM, MTMPE e MPEE	50
Figura 14 - (a) Curvas DSC do MTMPE. (b) Curvas DSC do MPEE	53
Figura 15 - Toxicidade dos ésteres de moringa e do óleo básico mineral, NH10	54
Figura 16 - Toxicidade de blendas de MTMPE e MPEE com óleo básico mineral (NH10)	55
Figura 17 - Esquema da rota sintética para produção dos ésteres derivados do óleo de tilápia	60
Figura 18 - Esquema da rota sintética para produção dos ésteres derivados do óleo de tilápia	65

Figura 19 - Comparação de espectros de RMN de ^1H do óleo de tilápia e seus derivados	66
Figura 20 - Comparação de espectros de RMN de ^{13}C do óleo de tilápia e seu derivado	67
Figura 21 - (a) Curva TG a $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera oxidativa de OT e seus derivados; (b) Curva DTG a $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de OT e seus derivados	71
Figura 22 - Curva de DSC do (a) T-PEE e (b) T-TMPE	72
Figura 23 - (a) Efeito da temperatura no comportamento da viscosidade de T-TMPE e T-PEE a uma taxa de cisalhamento constante de 10 s^{-1} ; (b) Imagem dos lubrificantes de tilápia em temperatura ambiente (aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$)	74
Figura 24 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de T-TMPE (a, b) e T-PEE (c, d)	76
Figura 25 - Toxicidade dos ésteres de tilápia (T-TMPE e T-PEE) e um óleo básico mineral (NH10)	78
Figura 26 - Esquema da síntese do TMPent e TMHex	83
Figura 27 - Síntese do polioliol TMHex	84
Figura 28 - Procedimento I para a síntese do polioliol CHD	85
Figura 29 - Procedimento II para a síntese do polioliol CHD	86
Figura 30 - Esquema reacional para a síntese dos polióis CPD e CBD	86
Figura 31 - Esquema da rota sintética para produção dos diésteres	88
Figura 32 - Esquema da rota sintética para produzir ésteres de trioliol	89
Figura 33 - Vista esquemática do ensaio de <i>four ball</i>	93
Figura 34 - Esquema reacional da síntese do TMPent	96
Figura 35 - Esquema reacional de síntese do CPD	97
Figura 36 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do TMPent	98
Figura 37 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do TMPent	99
Figura 38 - HSQC do TMPent	100
Figura 39 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do TMPent	100
Figura 40 - HMBC do TMPent	101
Figura 41 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do TMHex	102
Figura 42 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do TMHex	103

Figura 43 - HSQC do TMHex	103
Figura 44 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do TMHex	104
Figura 45 - HMBC do TMHex	104
Figura 46 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CHD	105
Figura 47 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do CHD	106
Figura 48 - HSQC do CHD	107
Figura 49 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do CHD	107
Figura 50 - HMBC do diol CHD	108
Figura 51 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico	109
Figura 52 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico	110
Figura 53 - HSQC do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico	110
Figura 54 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico	111
Figura 55 - HMBC do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico	111
Figura 56 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CPD	112
Figura 57 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do CPD	113
Figura 58 - HSQC do CPD	113
Figura 59 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do CPD	114
Figura 60 - HMBC do CPD	115
Figura 61 - Rota de formação dos produtos da reação de síntese do éster dimetílico do ácido 1,1- ciclobutanodicarboxílico	116
Figura 62 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico	117
Figura 63 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CBD	118
Figura 64 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do ONPGE	119
Figura 65 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do ONPGE	120
Figura 66 - Espectro de massa do composto ONPGE	120
Figura 67 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OCPDE	121
Figura 68 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OCPDE	122
Figura 69 - Espectro de massa do composto OCPDE	122
Figura 70 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OCHDE	123

Figura 71 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OCHDE	124
Figura 72 - Espectro de massa do composto OCHDE	124
Figura 73 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMPE	125
Figura 74 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMPE	126
Figura 75 - Espectro de massa do composto OTMPE	126
Figura 76 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMPentE	127
Figura 77 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMPentE	128
Figura 78 - Espectro de massa do composto OTMPentE	128
Figura 79 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMHexE	129
Figura 80 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMHexE	130
Figura 81 - Espectro de massa do composto OTMHexE	130
Figura 82 - Comparação de espectros infravermelhos de diésteres	132
Figura 83 - Comparação de espectros infravermelhos de triésteres	132
Figura 84 - Viscosidade cinemática a 40 °C de poliésteres	135
Figura 85 - Curva de (a) TGA e (b) DTG para os diésteres	141
Figura 36 - Curva de (a) TGA e (b) DTG para os triésteres	141
Figura 87 - Curva de DSC (resfriamento) dos ésteres de diol (a) e ésteres de triol (b)	144
Figura 88 - Curva de DSC (2° aquecimento) dos ésteres de diol (a) e ésteres de triol (b)	145
Figura 89 - Estruturas tridimensionais dos diésteres e triésteres do ácido oleico	145
Figura 90 - Efeito da temperatura no comportamento da viscosidade de poliésteres a uma taxa de cisalhamento constante de 10 s^{-1}	147
Figura 91 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e o efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de OTMPE (a e b), OTMPentE (c e d) e OTMHexE (e e f)	149
Figura 92 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e o efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de ONPGE (a e b), OCPDE (c e d) e OCHDE (e e f)	150
Figura 93 - Avaliação do coeficiente de atrito em função do tempo para poliésteres e NH-20	153
Figura 94 - Variação do diâmetro da cicatriz de desgaste (DCD) para poliésteres e NH- 20. * $p < 0,05$ vs NH-20	155

Figura 95 - Esquema da monocamada de lubrificação formada devido à polaridade das moléculas de poliésteres sintéticos ou óleos vegetais	156
Figura 96 - a) Zebrafish. b) Administração oral da amostra. c) Teste de campo aberto. d) Efeito de lubrificantes de base biológica na atividade locomotora de peixes-zebra adultos, analisados individualmente durante 0-5 min no teste de campo aberto. Cada coluna representa a média \pm erros padrão da média (n = 6 / grupo). Os números acima das barras indicam a porcentagem de atividade locomotora. ANOVA unilateral com pós-teste de Tukey. (* p <0,05 vs Naive)	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição percentual relativa de ácido graxo no óleo de moringa	44
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do óleo de moringa, novos ésteres e misturas	50
Tabela 3 -	Estrutura do ácido oleico (ácido 9-octadecenóico)	51
Tabela 4 -	Toxicidade de ésteres de moringa, NH10 e suas misturas	55
Tabela 5 -	Composição percentual relativa de ácidos graxos no óleo de tilápia	63
Tabela 6 -	Propriedades do óleo de tilápia e seus derivados	69
Tabela 7 -	Comparação das propriedades de diferentes ésteres de TMP	70
Tabela 8 -	Comparação das propriedades de diferentes ésteres de PE	70
Tabela 9 -	Temperaturas de início, pico e fim (°C) dos eventos térmicos de OT, T-PEE e T-TMPE	72
Tabela 10 -	Análise de regressão das curvas de fluxo de T-TMPE e T-PEE	76
Tabela 11 -	Condições de reação e rendimento da síntese de TMPHex	84
Tabela 12 -	Condições de reação e rendimento da síntese de poliésteres de ácido oleico	90
Tabela 13 -	Bandas de absorção na região do infravermelho para poliésteres	133
Tabela 14 -	Propriedades físico-químicas dos ésteres de poliol	138
Tabela 15 -	Dados termogravimétricos de diésteres e triésteres do ácido oleico	140
Tabela 16 -	Análise de regressão das curvas de fluxo do OTMPE, OTMPentE e OTMHexE	151
Tabela 17 -	Análise de regressão das curvas de fluxo do ONPGE, OCPDE e OCHDE.....	152
Tabela 18 -	Propriedades tribológicas de poliésteres e NH-20	154
Tabela 19 -	Morfologia de superfícies do aço lubrificada com os poliésteres e o NH-20	158

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo geral	24
2.2	Objetivos específicos	24
3	CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	Lubrificantes	25
3.2	Biolubrificantes: Vantagens e limitações	26
3.3	<i>Moringa oleifera</i> Lamarck	29
3.4	Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	31
3.5	Modificação química dos triacilgliceróis (TAGs)	32
4	CAPÍTULO II - POLIÉSTERES DE MORINGA COMO LUBRIFICANTES ECOLÓGICOS E SUAS MISTURAS COM LUBRIFICANTE NAFTÊNICO	36
4.1	Introdução	36
4.2	Materiais e métodos	38
4.2.1	<i>Materiais</i>	38
4.2.2	<i>Métodos</i>	39
4.2.2.1	<i>Extração do óleo de moringa</i>	39
4.2.2.2	<i>Preparação dos ácidos graxos livres de Moringa (MAGL)</i>	39
4.2.2.3	<i>Preparação de ésteres de trimetilopropano a partir dos AGLs de moringa (MTMPE)</i>	39
4.2.2.4	<i>Preparação de ésteres de pentaeritritol a partir dos AGLs de moringa (MPEE)</i>	40
4.2.2.5	<i>Caracterização estrutural</i>	40
4.2.2.6	<i>Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-MS)</i>	41
4.2.2.7	<i>Análises físico-químicas</i>	41
4.2.2.8	<i>Termogravimétrica (estabilidade termo-oxidativa)</i>	41
4.2.2.9	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	42
4.2.2.10	<i>Toxicidade contra Artemia salina</i>	42

4.2.2.11	<i>Análise estatística</i>	42
4.2.2.12	<i>Preparação das blendas</i>	43
4.3	Resultados e discussão	43
4.3.1	<i>Rendimento do óleo de moringa e composição de ácidos graxos</i>	43
4.3.2	<i>Caracterização estrutural</i>	44
4.3.3	<i>Caracterização físico-química</i>	49
4.3.4	<i>Análise Termogravimétrica (Estabilidade termo-oxidativa)</i>	50
4.3.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	52
4.3.6	<i>Toxicidade contra Artemia salina</i>	53
4.4	Conclusão	55
5	CAPÍTULO III - SUSTENTABILIDADE DA MATÉRIA-PRIMA AO PRODUTO FINAL: RESÍDIO DE TILÁPIA NA PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES	57
5.1	Introdução	57
5.2	Materiais e métodos	59
5.2.1	<i>Materiais</i>	59
5.2.2	<i>Métodos</i>	59
5.2.2.1	<i>Procedimento para obtenção de ácidos graxos de tilápia (TAGL)</i>	59
5.2.2.2	<i>Preparação de ésteres de TMP (T-TMPE) e PE (T-PEE) dos AGLs de tilápia</i>	60
5.2.2.3	<i>Análises espectroscópicas</i>	61
5.2.2.4	<i>Cromatografia de gasosa acoplada ao detector de ionização de chama</i>	61
5.2.2.5	<i>Análise físico-química</i>	61
5.2.2.6	<i>Análise termogravimétrica</i>	62
5.2.2.7	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	62
5.2.2.8	<i>Medições Reológicas</i>	62
5.2.2.9	<i>Toxicidade contra Artemia salina</i>	62
5.2.2.10	<i>Análise estatística</i>	63
5.3	Resultados e discussões	63
5.3.1	<i>Composição de ácidos graxos da tilápia</i>	63
5.3.2	<i>Caracterização estrutural</i>	64

5.3.3	<i>Caracterização físico-química do óleo de tilápia e seus derivados.</i>	68
5.3.4	<i>Análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) do óleo de tilápia e seus derivados</i>	70
5.3.5	<i>Comportamento reológico</i>	74
5.3.6	<i>Toxicidade contra Artemia salina dos derivados da tilápia</i>	77
5.4	Conclusão	78
6	CAPÍTULO IV - SÍNTESE DE ANÁLOGOS DE TRIMETILOLPROPANO E NEOPENTILGLICOL E POLIÉSTERES DE ÁCIDO OLEICO COM PROPRIEDADES LUBRIFICANTES	80
6.1	Introdução	80
6.2	Materiais e métodos	82
6.2.1	<i>Materiais</i>	82
6.2.2	Síntese dos polióis	82
6.2.2.1	<i>Síntese do 2,2-bis(hidroximetil)-hexan-1-ol (Trimetilolpentano - TMPent) (1)</i>	83
6.2.2.2	<i>Síntese do 2,2-bis(hidroximetil)-heptan-1-ol (Trimetilohexano - TMHex) (2)</i>	83
6.2.2.2.1	Procedimento I	83
6.2.2.2.2	Procedimento II	84
6.2.2.3	<i>Síntese do 1,1- Ciclo-hexanodimetanol (Ciclo-hexanodimetanol - CHD) (3)</i>	84
6.2.2.3.1	Procedimento I	85
6.2.2.3.2	Procedimento II	85
6.2.2.4	<i>Síntese do éster dimetílico ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico (4a).</i> ..	86
6.2.2.5	<i>Síntese do 1,1-Bis (hidroximetil) ciclopentano (Ciclopentanodimetanol - CPD) (5a).</i>	87
6.2.2.6	<i>Síntese do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico (4b).</i>	87
6.2.2.7	<i>Síntese do 1,1-Bis(hidroximetil)ciclobutano (Ciclobutanodimetanol - CBD) (5b).</i>	87
6.2.3	Síntese dos ésteres lubrificantes com ácido oleico	88

6.2.3.1	<i>Preparação dos ésteres de neopentilglicol de ácido oleico (6) e dos ésteres com os demais polióis</i>	88
6.2.4	<i>Caracterizações Estruturais</i>	90
6.2.4.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	90
6.2.4.2	<i>Espectrometria de massas</i>	90
6.2.4.3	<i>Espectroscopia de infravermelho</i>	90
6.2.4.4	<i>Ponto de fusão</i>	90
6.2.5	<i>Métodos de instrumentação e caracterização dos ésteres lubrificantes</i>	91
6.2.5.1	<i>Análises físico-químicas</i>	91
6.2.5.2	<i>Estabilidade oxidativa</i>	91
6.2.5.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	91
6.2.5.4	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	92
6.2.5.5	<i>Análise reológica</i>	92
6.2.5.6	<i>Análise tribológica</i>	92
6.2.6	<i>Toxicidade contra Zebrafish</i>	93
6.2.6.1	<i>Bioensaio: atividade locomotora</i>	94
6.2.6.2	<i>Toxicidade para Zebrafishes adultos</i>	94
6.2.7	<i>Estudo estatístico</i>	95
6.3	<i>Resultados e Discussão</i>	95
6.3.1	<i>Mecanismos das rotas de síntese</i>	95
6.3.1.1	<i>Reação aldólica cruzada e Reação de Cannizzaro</i>	95
6.3.1.2	<i>Alquilação com haleto de alquila e redução de éster a álcool</i>	96
6.3.2	<i>Caracterização estrutural dos polióis sintetizados</i>	98
6.3.2.1	<i>Caracterização estrutural de 2,2-bis(hidroximetil)-hexan-1-ol (Trimetilolpentano - TMPent).</i>	98
6.3.2.2	<i>Caracterização estrutural do 2,2-bis(hidroximetil)-heptan-1-ol (Trimetilolhexano - TMHex).</i>	101
6.3.2.3	<i>Caracterização estrutural do 1,1-bis(hidroximetil)ciclo-hexano (Ciclo-hexanodimetanol - CHD).</i>	104

6.3.2.4	<i>Caracterização estrutural éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.</i>	108
6.3.2.5	<i>Caracterização estrutural do 1,1-Bis(hidroximetil)ciclopentano (Ciclopentanodimetanol - CPD).</i>	112
6.3.2.6	<i>Caracterização estrutural do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico.</i>	115
6.3.2.7	<i>Caracterização estrutural do 1,1-bis(hidroximetil)ciclobutano (ciclobutanodimetanol - CBD).</i>	117
6.3.3	<i>Caracterização estrutural dos poliésteres com ácido oleico</i>	118
6.3.3.1	<i>Caracterização estrutural dos diésteres de neopentilglicol com ácido oleico (ONPGE).</i>	119
6.3.3.2	<i>Caracterização estrutural dos diésteres de 1,1-bis(hidroximetila)ciclopentano com ácido oleico (OCPDE).</i>	120
6.3.3.3	<i>Caracterização estrutural dos diésteres de 1,1-bis(hidroximetila)ciclo-hexano com ácido oleico (OCHDE).</i>	122
6.3.3.4	<i>Caracterização estrutural dos triésteres de trimetilolpropano com ácido oleico (OTMPE).</i>	124
6.3.3.5	<i>Caracterização estrutural dos triésteres de 2,2-bis(hidroximetila)-hexan-1-ol com ácido oleico (OTMPentE).</i>	126
6.3.3.6	<i>Caracterização estrutural dos triésteres de 2,2-bis(hidroximetila)-heptan-1-ol com ácido oleico (OTMHexE).</i>	128
6.3.3.7	<i>Espectroscopia de infravermelho dos poliésteres de ácido oleico</i>	130
6.3.4	<i>Métodos de instrumentação e caracterização dos ésteres lubrificantes</i>	133
6.3.4.1	<i>Análises físico-químicas</i>	133
6.3.4.2	<i>Análise termogravimétrica (Estabilidade termo-oxidativa)</i>	139
6.3.4.3	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	141
6.3.4.4	<i>Comportamento reológico</i>	146
6.3.4.5	<i>Comportamento tribológico</i>	153
6.3.5	<i>Estudo de toxicidade com o modelo Zebrafish</i>	159
6.4	<i>Conclusão</i>	160
7	<i>CONCLUSÃO</i>	163

REFERÊNCIAS	165
APÊNDICE A – GRÁFICOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS DIÉSTERES	177
APÊNDICE B – GRÁFICOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS TRIÉSTERES	178
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA “INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS”	179
ANEXO B – PEDIDO DE PATENTE DEPOSITADA NO INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL – INPI	188

1 INTRODUÇÃO

O uso de óleos vegetais e gorduras animais para fins alimentícios, lubrificantes e como combustíveis remonta a antiguidade (SALIMON, SALIH e YOUSIF, 2010). Entretanto, desde o século 19 os óleos vegetais e as gorduras animais vem sendo substituídos por lubrificantes à base de hidrocarbonetos derivados do petróleo (GRYGLEWICZ, PIECHOCKI e GRYGLEWICZ, 2003). Esses óleos e gorduras são constituídos majoritariamente por triacilgliceróis (TAG) (FIGURA 1), que são ésteres de glicerol e três cadeias de ácidos graxos (ZAINAL et al., 2018). MURRU, BADÍA-LAÍÑO e DÍAZ-GARCÍA (2021) destacam que os biolubrificantes à base de óleo vegetal são mais caros do que os lubrificantes minerais, mas, em contraste, exibem características únicas, como maior índice de viscosidade, propriedades anticorrosivas superiores, boa lubricidade, maior biodegradabilidade e são menos tóxicos.

Lubrificantes são extremamente necessários para processos industriais e automotivos, pois minimizam o desgaste das superfícies em contato e aumentam a vida útil dos componentes mecânicos (XIE et al., 2020). No entanto, os lubrificantes minerais contaminam o ar, o solo e a água potável e afetam fortemente a vida animal e vegetal. Devido à baixa biodegradabilidade e toxicidade, os lubrificantes convencionais são geralmente inaceitáveis do ponto de vista ambiental (SONI e AGARWAL, 2020). Assim, a busca por produtos alternativos, com menor impacto ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, que possuam desempenho semelhante ou melhor que os derivados do petróleo, tem despertado interesse na pesquisa científica (RIOS et al., 2020).

Moringa oleifera Lamarck é uma espécie perene pertencente à família Moringaceae, originária do nordeste da Índia, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Paquistão, Cingapura, Jamaica, Nigéria, América do Sul, Central e do Norte (RASHID et al., 2008; SHARMA et al., 2009; KARTHICKEYAN, 2019). O óleo extraído das sementes de *Moringa* é rico em ácido oleico (C18: 1), com mais de 60% em relação à massa de óleo (SHARMA et al., 2009; FERNANDES et al. 2015; AYERZA, 2019; KARTHICKEYAN, 2019; SOUZA et al., 2019; MOREIRA et al., 2020). O óleo de *Moringa* puro em testes como fluidos de usinagem apresentou um resultado de lubrificação melhor do que um lubrificante comercial, resultando em uma área desgastada reduzida em comparação aos óleos emulsificáveis e integrais (Souza et al. , 2019).

Uma matéria-prima pouco explorada para aplicação de lubrificantes é o óleo de tilápia (*Oreochromis niloticus*). Este peixe, conhecido popularmente como tilápia do Nilo, é um dos peixes de criação mais importantes em todo o mundo. No Brasil, a tilápia representa

mais de 60% da produção de peixe de consumo (ABP, 2021) e é considerada uma espécie promissora quanto à sua robustez, resistência e rápido crescimento (RORIZ et al., 2017). O óleo obtido no aquecimento de vísceras não apresenta qualidade comestível e ao ser despejado de maneira incorreta como resíduo em aterros ou no oceano causam sérios problemas ambientais (SILVA et al., 2014; VALLE et al., 2018). Em geral, o óleo de tilápia contém os mesmos tipos de ácidos graxos de outros animais e plantas, diferindo apenas na composição dos ácidos graxos poliinsaturados (VALLE et al., 2018).

Óleos vegetais e as gorduras animais possuem características importantes em relação aos lubrificantes minerais, além de serem biodegradáveis e atóxicos, possuem alto índice de viscosidade (VI), alta lubricidade, alto ponto de fulgor, baixa perda por evaporação e boa aderência aos metais (GRYGLEWICZ, PIECHOCKI e GRYGLEWICZ, 2003; PANCHAL et al., 2017; AMEEN e DURAK, 2020). Porém, esses óleos naturais também apresentam desvantagens que limitam seu uso, como baixa estabilidade térmica e oxidativa (VALLE et al., 2018; RIOS et al., 2020). Estas limitações, em parte, estão relacionadas à presença de um átomo de hidrogênio na posição β do componente glicerol. Neste sentido, modificações químicas adequadas na cadeia dos TAGs, como a substituição do glicerol por polióis sem o hidrogênio β como neopentilglicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) e pentaeritritol (PE) tem gerado produtos lubrificantes com propriedade físico-químicas melhoradas (PADMAJA et al., 2012; KAMALAKAR et al., 2013; YASA et al., 2017; CAVALCANTE et al., 2019; MOREIRA et al., 2020). A ausência de hidrogênio β em ésteres produzidos com óleos de vegetais melhora a estabilidade térmica do material básico biolubrificante (CAVALCANTE et al., 2014; YASA et al., 2017; CAVALCANTE et al., 2019).

Esta pesquisa, pautada na sustentabilidade, visa produzir poliésteres a partir de fontes renováveis e polióis sem o hidrogênio β para serem aplicados em processos de lubrificação. Com o objetivo de organizar a leitura e facilitar o entendimento do leitor, esta pesquisa foi dividida em capítulos, que serão detalhados a seguir.

- Capítulo I: Revisão bibliográfica atualizada sobre o tema principal da pesquisa que servirá de fundamentação teórica para os capítulos posteriores;
- Capítulo II: Desenvolvimento de biolubrificantes a partir do óleo das sementes de moringa. A estratégia utilizada seguiu inicialmente com a hidrólise dos TAGs, seguida da esterificação dos ácidos graxos com os polióis TMP e PE. A reação de esterificação ocorreu por meio de catálise homogênea ácida, utilizando o ácido *p*-toluenossulfônico;
- Capítulo III: Desenvolvimento de biolubrificantes a partir do óleo das vísceras da tilápia do Nilo. A estratégia de síntese utilizada foi a mesma do capítulo II;

- Capítulo IV: Síntese de polióis sem o hidrogênio β análogos ao NPG e TMP e aplicação destes na síntese de poliésteres de ácido oleico. Os ésteres foram sintetizados utilizando a mesma estratégia do capítulo II.

Todos os polióis e biolubrificantes sintetizados foram caracterizados por técnicas espectrométricas (ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho e espectro de massa). Adicionalmente, foram realizadas caracterizações físico-químicas, térmicas, reológicas e tribológicas dos ésteres lubrificantes. E, por fim, visando uma aplicação segura e sustentável, todos os poliésteres foram testados quanto a toxicidade frente a modelos de *Artemia salina* ou zebrafish.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar ésteres a partir dos óleos de moringa (*Moringa oleifera* Lam.), tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e ácido oleico utilizando diferentes polióis comerciais e sintetizados sem a presença do hidrogênio β .

2.2 Objetivos específicos

- Extrair e caracterizar o óleo das sementes de *Moringa oleifera* Lam.;
- Realizar reação de hidrólise do óleo de moringa e de tilápia para obtenção de ácidos graxos livres (AGLs);
- Preparar polióis análogos do trimetilolpropano (TMP) e neopentilglicol (NPG) a partir de aldeídos de baixo custo por reação aldólica, seguida por reação cruzada de Cannizzaro;
- Preparar análogos do neopentilglicol (NPG) por condensação do malonato de metila com brometo de alquila, seguida pela redução do éster a álcool.
- Obter biolubrificantes de moringa e de tilápia a partir da esterificação homogênea ácida dos AGLs na presença dos polióis trimetilolpropano (TMP) e pentaeritritol (PE);
- Obter biolubrificantes a partir da esterificação homogênea ácida do ácido oleico na presença dos polióis comerciais trimetilolpropano (TMP) e neopentilglicol (NPG) e dos polióis análogos ao TMP e NPG;
- Caracterizar a estrutura química dos polióis análogos ao TMP e NPG;
- Caracterizar a estrutura química dos poliésteres obtidos;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos poliésteres;
- Avaliar a estabilidade termo-oxidativa dos poliésteres;
- Determinar o ponto de fusão dos poliésteres;
- Testar a compatibilidade dos poliésteres de moringa como aditivos a óleos básicos minerais e avaliar parâmetros físico-químicos e de toxicidade;
- Avaliar as propriedades reológicas dos poliésteres de tilápia e ácido oleico;
- Avaliar as propriedades tribológicas dos poliésteres de ácido oleico sintetizados com os polióis comerciais TMP e NPG e os polióis análogos ao TMP e NPG;
- Avaliar a toxicidade dos poliésteres.

3 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lubrificantes

Lubrificantes são uma classe de materiais que ao se interpor entre duas superfícies, formam uma película protetora que minimiza o contato entre elas (BOLINA, GOMES e MENDES, 2021). Durante o processo de lubrificação ocorre a redução do atrito e do desgaste, ocorre um maior e melhor controle da temperatura e da vedação dos componentes de máquinas e motores, proporciona a limpeza das peças, protege contra a corrosão decorrente dos processos de oxidação, atua como agente de transmissão de força e movimento (PANCHAL et al., 2017; SINGH et al., 2017; BOLINA, GOMES e MENDES, 2021). Todas essas intervenções garantem um real aumento da vida útil do sistema mecânico e torna os lubrificantes indispensáveis.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em sua resolução nº 22/2014, artigo 2º, inciso VI: “Lubrificantes é um produto acabado, pronto para sua aplicação específica, sob forma de graxa ou óleo, formulado a partir de óleo básico ou mistura de óleos básicos, podendo ou não conter aditivos, dependendo de sua aplicação”.

Os lubrificantes podem ter diferentes aparências físicas, sendo sólido, semi-sólido, líquido ou gasoso; e serem produzidos de diferentes matérias primas, como óleos naturais (animal ou vegetal), óleos refinados derivados do petróleo ou óleos sintéticos. Dependendo das características do lubrificante, esse pode ser aplicações em diversos setores (SINGH et al., 2017; NEGI, SINGH e TIWARI, 2021).

As aplicações dos lubrificantes ocorrem em diferentes seguimentos, tais como agricultura, silvicultura, mineração, automóveis e pesca, servindo como óleos para motores, motosserras, óleos de transmissão e óleos hidráulicos. Para as diferentes aplicações, os lubrificantes devem possuir características específicas em termos de viscosidade, estabilidade química, fluidez, inflamabilidade, faixa de temperatura de trabalho e solubilidade em água (MCNUTT, HE, 2016).

Os recursos fósseis são a principal fonte de produção de lubrificantes, suprindo a cerca de 90% de toda a produção (ALMASI et al., 2021). Os óleos lubrificantes minerais ainda são os mais utilizados por todos os segmentos industriais (metalúrgicos, siderúrgicos, farmacêuticos, etc.) e principalmente no segmento dos motores automotivos, devido seus baixos custos, fácil acessibilidade e relativa estabilidade, entretanto são tóxicos para o meio ambiente e não renováveis (CAMPANELLA et al., 2010; PANCHAL et al., 2017; ALMASI et

al., 2021; NEGI, SINGH e TIWARI, 2021). Esses fatores despertam o interesse em utilizar lubrificantes derivados da biomassa como substitutos aos lubrificantes petroquímicos.

Anualmente, aproximadamente 50% de todo o lubrificante usado em processos industriais são liberados no meio ambiente, contaminando solo, água, fauna e flora (MOREIRA et al., 2020; ALMASI et al., 2021). Logo, a poluição causada por lubrificantes está longe de ser insignificante. Os lubrificantes à base de petróleo também podem contaminar diretamente o solo e poluir o ar devido à sua volatilidade (NAGENDRAMMA e KAUL, 2012). Esta poluição é perigosa não apenas para as animais e vegetais que habitam as áreas contaminadas, mas também para o homem (RANI, JOY e NAIR, 2015). Vários estudos relataram os efeitos nocivos dos lubrificantes à base de petróleo à saúde humana. A inalação crônica ou exposição dérmica a lubrificantes à base de petróleo pode ter efeitos inflamatórios no sistema respiratório e na localização do contato, além de ser carcinogênica (DALBEY e BILES, 2003; URBANUS, LOBO e RILEY, 2003; DALBEY, 2014).

Com o aumento dos problemas ambientais, como aquecimento global e efeito estufa, critérios ambientais, de saúde e de segurança, passaram a serem considerados quanto a utilização dos lubrificantes. Deste modo, é cada vez maior o uso de produtos sintéticos, em que se destacam as poli-alfa-olefinas e os ésteres como lubrificantes (MURRU, BADÍA-LAÍÑO e DÍAZ-GARCÍA, 2021). As exigências de desempenho, como por exemplo, os óleos de motores automotivos atuais que possuem requisitos de uso em longos períodos entre trocas e de grande estabilidade oxidativa favorecem o uso de bases sintéticas. Para a lubrificação industrial, ainda se utiliza lubrificantes minerais, porém, é necessária a utilização de óleos básicos com alta estabilidade oxidativa (HAYCOCK, CAINES e HILLIER, 2004).

Com exigências ambientais cada vez maiores aumentou-se a preocupação com o descarte dos lubrificantes, a volatilidade e o teor de enxofre gerados pelas matérias-primas usadas como base para o lubrificante (NAGENDRAMMA e KAUL, 2012). Deste modo, o interesse em utilizar fontes ecologicamente corretas para produção de lubrificantes tem crescido, ganhando destaque os óleos vegetais, principalmente em situações que não exijam uma grande estabilidade oxidativa.

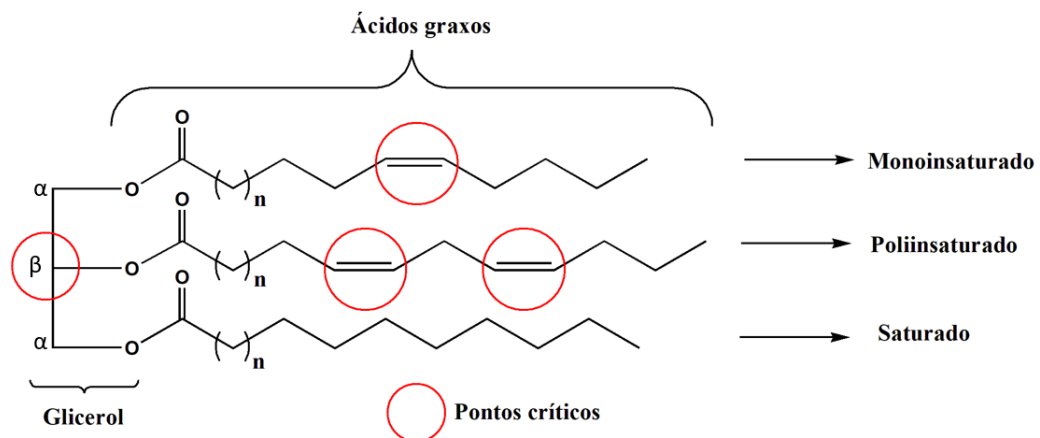
3.2 Biolubrificantes: Vantagens e limitações

Biolubrificante é uma classe de lubrificantes que são biodegradáveis e não tóxicos, deste modo representam pouco ou nenhum risco para o homem e o meio ambiente (AMEEN e DURAK, 2020; NEGI, SINGH e TIWARI, 2021). A produção e o uso de biolubrificantes

representa um importante avanço na área de produtos ecológicos, principalmente em locais onde a exposição é maior podendo resultar em contaminação do meio ambiente (NOWAK, KUCHARSKA e KAMINSK, 2019). Os biolubrificantes também apresentam vários benefícios de desempenho, incluindo melhor lubrificação, maior ponto de fulgor, menor volatilidade, maiores índices de viscosidade, maior estabilidade ao cisalhamento, menor compressibilidade, maior detergência, maior resistência à umidade e maior dispersão (MCNUTT e HE, 2016).

A matéria-prima mais comumente utilizada para o desenvolvimento de biolubrificantes são os óleos vegetais. Óleos vegetais são constituídos majoritariamente (95 a 98%) por triacilgliceróis (TAG) (FIGURA 1), que são ésteres de glicerol e três cadeias de ácidos graxos (ZAINAL et al., 2018). Os ácidos graxos possuem longas cadeias carbônicas que podem conter de 12 a 24 carbonos. Os três ácidos graxos podem variar dependendo da matéria-prima e essas modificações são importantes na determinação das propriedades do óleo (NOWAK, KUCHARSKA e KAMINSK, 2019). Devido à alta massa molar dos TAG apresentam viscosidades elevadas (ZAINAL et al., 2018). O tamanho da cadeia e quantidade de insaturações influenciam diretamente nas propriedades dos lubrificantes. Estudos mostram que lubrificantes com cadeias e massas moleculares maiores e presença de insaturações são mais eficientes, pois formam um filme de proteção mais duradouro devido a coesão mais forte entre as cadeias (MURRU, BADÍA-LAÍÑO e DÍAZ-GARCÍA, 2021).

Figura 1 - Estrutura genérica de um triacilglicerol com diferentes cadeias de ácidos graxos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Há mais de 350 culturas diferentes com sementes oleaginosas em todo o mundo que podem ser fonte de óleo vegetal (SINGH, SHARMA e SINGLA, 2019). Tanto culturas comestíveis quanto as não comestíveis estão sendo pesquisadas atualmente, entretanto as

culturas não comestíveis são mais desejáveis por diversas razões. Óleos não comestíveis são frequentemente derivados de plantas que não competem diretamente com o cultivo de espécies comestíveis. Podemos citar o exemplo do óleo de semente de borracha, coletado de seringueiras, que não pode ser usado para fins comestíveis devido à presença de glicosídeo. No entanto, a árvore pode crescer em uma ampla faixa de pH, o que significa que pode ser produzida em terras que são em grande parte improdutivas (KAMALAKAR et al., 2013). Óleos vegetais não comestíveis têm pouco ou nenhum impacto nos preços ou na produção mundial de alimentos, pois podem ser cultivados em terras pobres em nutrientes e não competem com os recursos agrícolas existentes (GARCÉS, MARTÍNEZ-FORCE e SALAS, 2011; JAIN e SUHANE, 2012; ATABANI et al., 2013; SINGH, SHARMA e SINGLA, 2019).

Além dos óleos vegetais, gorduras animais também são fontes de lipídios com potencial para aplicação como lubrificantes. A composição das gorduras animais é semelhante de óleos vegetais, sendo constituída majoritariamente por TAGs. Diversas fontes animais podem ser utilizadas como, banha (porco), sebo (boi) e até óleo de peixe (CAI et al., 2021). As mesmas características observadas em óleo vegetais também podem ser identificadas nas gorduras animais, o que possibilita a utilização dos mesmos procedimentos para a produção de lubrificantes.

Os óleos naturais (animal e vegetal) são excelentes lubrificantes e apresentam inúmeras vantagens no seu uso. Entretanto, algumas características estruturais desses óleos geram respostas negativas, como baixa estabilidade térmica e oxidativa, que limitam o uso. Óleos de cadeia longa e com alto teor de ácidos graxos saturados resultam em um desempenho inferior em baixa temperatura, enquanto altos teores de ácidos graxos poliinsaturados levam a um comportamento térmico e oxidativo desfavorável, além de apresentar baixa viscosidade (ZAINAL et al., 2018). As duplas ligações presentes na cadeia dos TAGs são mais reativas e facilmente oxidadas. Outro fator negativo dos óleos *in natura*, é o hidrogênio presente na posição β da porção glicerol (FIGURA 1) dos TAGs que torna a molécula mais susceptível a reações de eliminação e oxidação, resultando na degradação mais rápida do lubrificante (CAVALCANTE et al., 2014; ZAINAL et al., 2018). Através de modificações químicas adequadas, as limitações dos óleos naturais podem ser solucionadas, resultando em lubrificantes com excelentes propriedades físico-químicas.

Atualmente, não há muitas especificações para os biolubrificantes, mas geralmente as propriedades dos biolubrificantes devem ser comparáveis às dos lubrificantes à base de óleo mineral (MCNUTT e HE, 2016). Entretanto, a produção dos biolubrificantes vem de encontro

com os anseios da sociedade moderna, que procura por produtos de qualidade e ecologicamente amigáveis como alternativa aos produtos que geram prejuízos ao meio ambiente.

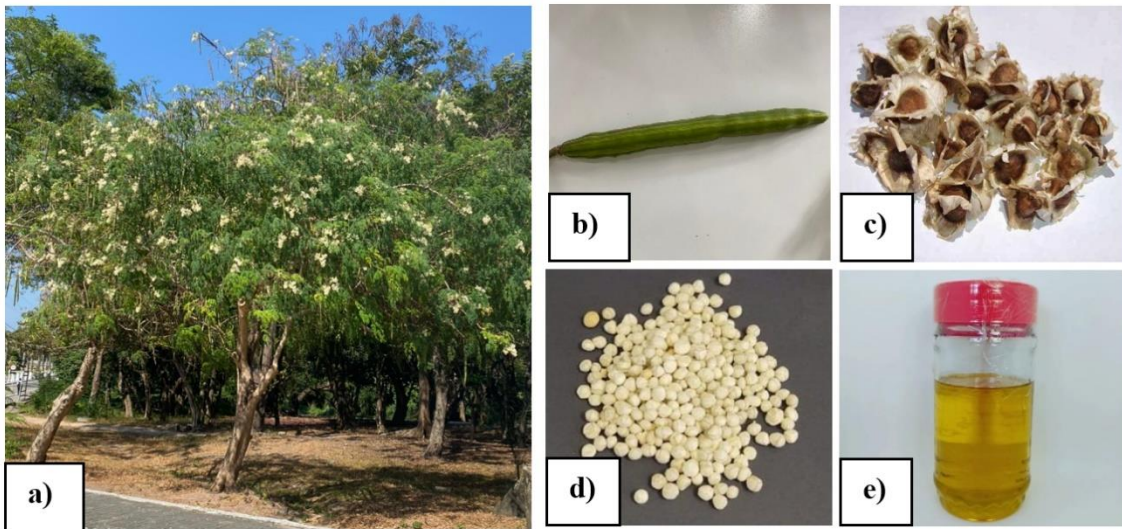
3.3 *Moringa oleifera* Lamarck

A *Moringa oleifera* Lamarck é uma espécie perene que pertence à família Moringaceae, originária do nordeste da Índia, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Birmânia, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria (RASHID et al., 2008; SHARMA et al., 2009; KARTHICKEYAN, 2019). A espécie possui diversos nomes usuais, como acácia-branca, árvore-rabanete-de-cavalo, cedro, moringueiro, moringueira e quiabo-de-quina. A moringa tem múltiplos usos desde suas folhas até suas sementes, com diferentes propriedades.

A moringa é uma cultura oleaginosa com elevado potencial para a produção de biocombustíveis no semiárido nordestino brasileiro, uma vez que se adapta às diversas condições climáticas. Segundo Faisal et al. (2019) as safras de moringa são mais baratas do que outras sementes oleaginosas convencionais, sendo uma alternativa mais econômica para os agricultores. Normalmente, essa espécie cresce em clima tropical, pois é tolerante à seca e possui capacidade de crescer em solos deficientes nutricionalmente. A moringueira pode suportar uma grande variedade de chuvas (25 cm a 300 cm por ano) e sustentar a vida em solos com pH variando entre 5-9 (RASHID et al., 2008; MOFIJUR et al., 2014; MIRHASHEMI et al., 2018). A altura de uma árvore de *Moringa oleifera* pode variar de 5 a 10 m (FIGURA 2a) (MOFIJUR et al., 2014).

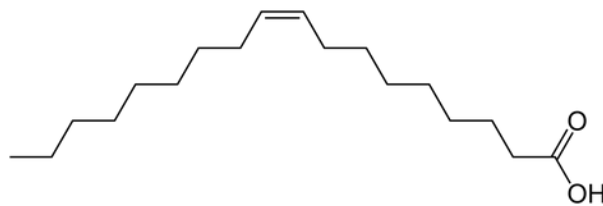
Das sementes da moringa (FIGURA 2) pode ser extraído um óleo com rendimento de 28% a 42% (RASHID et al., 2008; SHARMA et al., 2009; MIRHASHEMI et al., 2018; ARRUDA et al., 2017; KARTHICKEYAN, 2019; MOREIRA et al., 2020), rico em ácido oleico (C18:1), com mais de 60% em relação a massa do óleo (FIGURA 3) (SHARMA et al., 2009; FERNANDES et al. 2015; AYERZA, 2019; KARTHICKEYAN, 2019; MOREIRA et al., 2020; SOUZA et al., 2019). Segundo Adhvaryu et al. (2006) e Reeves et al. (2015) óleos que obtêm perfil de ácidos graxos ricos em ácido oleico formam um melhor filme de lubrificação e possuem maior estabilidade térmica.

Figura 2 - *Moringa oleifera* Lam. a) árvore; b) vagem; c) sementes com casca; d) sementes sem casca, e) óleo extraído das sementes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3 - Estrutura do ácido oleico (ácido 9-octadecenóico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Alguns estudos destacam as inúmeras propriedades de espécie *M. oleifera* para fins medicinais e nutricionais (GOPALAKRISHNAN et al., 2016; JUHAIMI et al., 2017). As folhas de moringa são ricas em proteínas e são usadas como alimento para humanos e animais. É fonte de compostos antioxidantes como quercetina, ácido gálico, ácido caféico e rutina, catequina e ácido clorogênico (NOUMAN et al., 2016; JUHAIMI et al., 2017). Entretanto seu uso para fins alimentícios ainda é questionado. A Agência Brasileira de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da resolução RE nº 1.478, de 3 de junho de 2019, proibiu a comercialização, distribuição, fabricação, importação e propaganda de todos os alimentos, em todas as formas de apresentação, que possuem *Moringa oleifera* em sua composição, uma vez que não há comprovação de segurança de uso desse vegetal em alimentos (ANVISA, 2019).

Para fins energéticos existem inúmeras pesquisas que destacam o uso óleo da semente de Moringa para a produção de biodiesel. Já os extratos das folhas foram relatados

como aditivos que melhoram a estabilidade oxidativa de biodiesel (FERNANDES et al. 2015; FRANÇA et al., 2017; VALENGA et al., 2019). O sólido residual obtido após a extração de óleo foi utilizado como suporte para imobilização enzimática e aplicado como catalisador em reações de produção de biodiesel (BARBOSA et., 2021). Quanto as propriedades lubrificantes do óleo de moringa, o óleo puro em testes como fluidos de usinagem mostrou resultado melhor que um lubrificante comercial, tendo como resultado em testes tribológicos uma área desgastada reduzida em comparação com óleos comerciais emulsionáveis e integrais (SOUZA et al., 2019). Moreira et al. (2020) e Singh et al. (2020) realizaram modificações na cadeia do óleo, resultando em poliésteres de Moringa com propriedades melhoradas, como alta viscosidade e índice de viscosidade, elevada estabilidade, baixo pontos de fusão e não tóxicos, frente a larvas de *Artemia salina*. Esses estudos demonstram o potencial do óleo das sementes de moringa no mercado energético, como uma matéria prima renovável candidata a substituição de derivados fósseis.

3.4 Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

A Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é um dos peixes de criação mais importantes e cultivados do mundo. Essa espécie é oriunda da África, e vem ganhando importantes mercados internacionais e consumidores das Américas e da Europa. Essa expansão de mercado acontece devido sua fácil adaptação ao ambiente, alta resistência a doenças, atingindo peso comercial em curto intervalo de tempo, além da alta qualidade de sua carne (OMASAKI, JANSSEN e KOMEN, 2017).

Embora sendo uma espécie introduzida a fauna nacional, é sem dúvida uma das principais espécies aquáticas brasileira e um dos gêneros aquícolas de comércio internacional mais importante do século 21 (FITZSIMMOS, 2013). Segundo dados da United Nations Food and Agriculture Organization, a produção mundial de Tilápia do Nilo, atingiu a marca de 4,5 milhões de toneladas em 2018 (FAO, 2020). Já a produção de Tilápia no Brasil vem crescendo anualmente, em 2020, o cultivo da espécie representou 60,6% de toda a produção de pescado nacional, o que deixou o Brasil como o 4º maior produtor de tilápia do mundo (ABP, 2021).

Recentemente, o aumento da atividade pesqueira tem contribuído para a produção de grandes quantidades de resíduos de peixes, provenientes do processo de beneficiamento do pescado. No processo de filetagem da tilápia, partes como pele, escamas, cabeça, barbatanas, vísceras e carcaças não são aproveitados, o que corresponde a aproximadamente 65 % do peso do animal. Desse percentual, quase 7,5% correspondem somente as vísceras (FONSECA et al.,

2020). Muitas vezes esses resíduos acabam tornando-se um problema ambiental, podendo gerar potenciais fontes poluidoras de recursos hídricos, solo e ar (KARA et al., 2017).

Por meio do aquecimento das vísceras da tilápia é possível extrair um óleo que não apresenta qualidade comestível, rico em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, porém também apresenta ácidos graxos poliinsaturados (VALLE et al., 2018). Assim como nos óleos vegetais a estrutura do glicerol e a presença de insaturações são fatores limitantes do uso dos TAGs de tilápia como lubrificantes, sendo necessário a realizações de modificações químicas para melhoramento das propriedades.

O óleo das vísceras da tilápia por ser um material residual, de baixo custo e biodegradável, tem ganhado destaque no setor energético, como uma matéria prima potencial para geração de energia. Diversos autores têm usado o óleo de tilápia para a produção de biodiesel através de diferentes metodologias (SANTOS et al., 2010a; MARTINS et al., 2015; MENEGAZZO et al., 2015; RODRIGUES et al., 2017, RODRIGUES et al., 2020; MORAES et al., 2020, ANGULO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2021). Entretanto, a aplicação como matéria prima para a produção de lubrificantes ainda é tímida (ANGULO et al., 2018; VALLE et al., 2018), o que incentiva o desenvolvimento de mais pesquisas nesse setor.

3.5 Modificação química dos triacilgliceróis (TAGs)

Triacilgliceróis vegetais e animais são importantes matérias primas para o desenvolvimento de substâncias para o setor energético. Entretanto, a baixa estabilidade térmica e oxidativa, bem como as limitações de aplicação em temperaturas baixas limitam o uso dessas moléculas. Essas limitações são geradas devido a presença de pontos críticos nas moléculas dos TAGs que são as duplas ligações e o hidrogênio β na porção do glicerol (FIGURA 1).

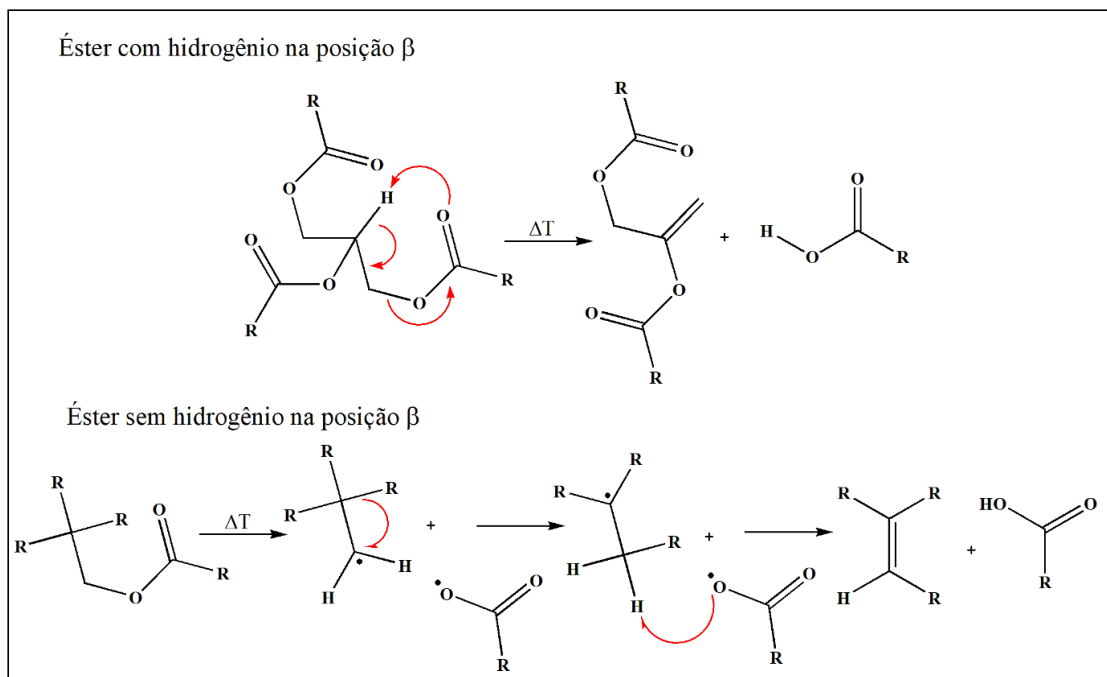
Como alternativa para eliminar os pontos críticos presentes na cadeia do TAGs algumas estratégias podem ser utilizadas para minimizar as propriedades indesejáveis, como introdução de aditivos na formulação final do lubrificante ou modificações químicas da cadeia do TAGs (MCNUTT e HE, 2016; SYAHIR et al., 2017). Com a utilização de modificações químicas adequadas pode-se melhorar as propriedades do lubrificante, reduzindo a necessidade de aditivos extras.

Para a eliminação das duplas ligações as principais rotas utilizadas são hidrogenação ou epoxidação. A eliminação das duplas ligações resulta em uma melhor estabilidade oxidativa, no entanto pode aumentar o ponto de fluidez e diminuir o índice de viscosidade. É importante ressaltar que a presença de algumas insaturações são necessárias para

manter as propriedades dos lubrificantes em baixas temperaturas (ZAINAL et al., 2018). Nesse sentido, um bom balanço entre estabilidade termo-oxidativa e as propriedades de baixa temperatura pode ser alcançado com a utilização de ácido oleico ou matérias primas com alta concentração deste ácido graxo (REEVES, SIDDAIAH e MENEZES, 2017).

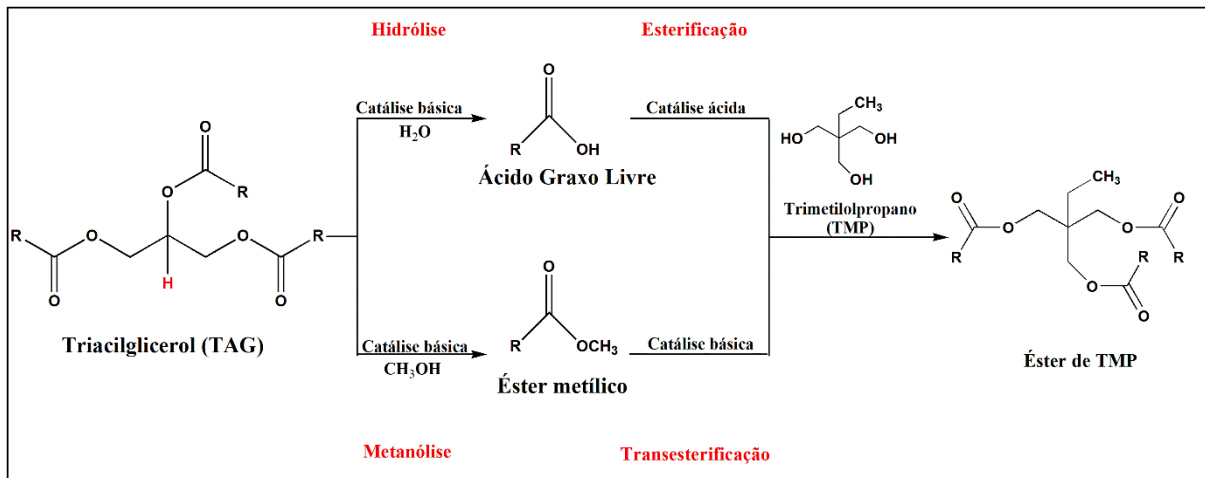
O átomo de hidrogênio na posição β do glicerol pode ser removido com facilidade, sob altas temperaturas, o que resulta na formação de ácidos e olefinas, conforme representado na FIGURA 4 (CAVALCANTE et al., 2014). Para solucionar esses problemas, a principal alternativa usada é a substituição do glicerol por um álcool sem o hidrogênio β através de reações de esterificação ou transesterificação (FIGURA 5). Os polióis mais usados nessas sínteses são o neopentilglicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) e o pentaeritritol (PE) (CAVALCANTE et al., 2014; MCNUTT e HE, 2016; ZAINAL et al., 2018).

Figura 4 - Rotas de decomposição térmica de ésteres com átomos de hidrogênio na posição β na parte do álcool em comparação com ésteres sem átomos de hidrogênio β .



Fonte: Adaptado de Cavalcante et al. (2014).

Figura 5 - Esquema reacional de produção de poliéster sem hidrogênio β .



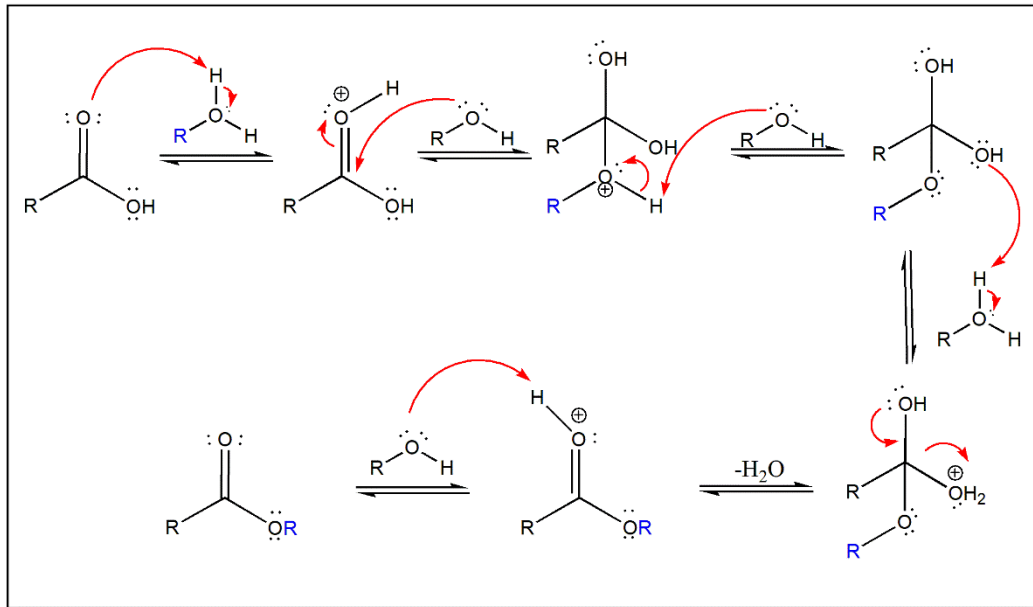
Fonte: Elaborada pelo autor.

A estratégia utilizada nessa pesquisa para a produção dos poliésteres sintéticos utilizou a reação de esterificação de Fischer com principal rota. Os biolubrificantes a partir dos TAGs de moringa e de tilápia, passaram por uma etapa inicial de hidrólise para a obtenção dos ácidos graxos livres.

Nas reações de esterificação os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres, entretanto para que a reação ocorra, deve ser realizada em solução ácida, não somente para catalisar a reação, mas também para manter o ácido carboxílico em sua forma ácida e deste modo possa reagir com um nucleófilo. Os catalisadores mais ativos para a reação de esterificação são ácidos minerais convencionais, tais como HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ou ácido *p*-toluenossulfônico (BORGES e DÍAZ, 2012). O esquema da reação de esterificação de ácidos graxos está representado na FIGURA 6.

O processo de esterificação de Fischer é reversível e pode ser controlado através da exploração de princípio de Le Châtelier. Ou seja, para que a formação do éster seja favorecida existem duas possibilidades: o uso de um excesso de álcool ou pela remoção de água da mistura reacional durante a reação. Nas reações de produção de biolubrificantes o mais comum é se retirar a água formada com auxílio de um receptor Dean-Stark.

Figura 6 - Esquema da Esterificação de Fischer.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4 CAPÍTULO II - POLIÉSTERES DE MORINGA COMO LUBRIFICANTES ECOLÓGICOS E SUAS MISTURAS COM LUBRIFICANTE NAFTÊNICO

A versão em inglês deste trabalho foi publicada na revista “Industrial Crops and Production” com o título “Moringa polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant”. O trabalho está disponível no endereço <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112937>.

Resumo

Devido à toxicidade e baixa biodegradabilidade, os lubrificantes minerais têm dividido espaço com os lubrificantes verdes. *Moringa oleifera* pode crescer naturalmente em regiões secas com climas subtropicais e o óleo, rico em compostos insaturados, pode ser uma matéria-prima potencial para produção de combustível e lubrificante. O óleo de moringa foi hidrolisado e posteriormente esterificado com polióis, trimetilolpropano (MTMPE) e pentaeritritol (MPEE), na faixa de temperatura de 130-140 °C. O ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA) foi usado como catalisador. Os produtos obtidos foram caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, infravermelho e espectrometria de massa. Foram avaliadas as principais propriedades físico-químicas, o comportamento térmico e a toxicidade dos produtos contra *Artemia salina*. Além disso, misturas com o lubrificante naftênico, NH10, foram preparadas com 20%, 35% e 50% dos ésteres de moringa. As amostras sintetizadas apresentaram altos índices de viscosidade (VI = 170) e foram consideradas atóxicas contra *A. salina* (CL₅₀ > 1000 ppm). O MTMPE apresentou maior estabilidade térmica e ponto de fusão de -38,5 °C, o que revela seu potencial para aplicações em temperaturas baixas. As misturas apresentaram altos índices de viscosidade e toxicidade reduzida em comparação ao NH10 puro. O estudo revelou que os ésteres de moringa são interessantes para serem aplicados como lubrificantes ou aditivos ecológicos.

4.1 Introdução

Existe uma grande demanda de lubrificantes em processos industriais e automotivos, pois estes minimizam o desgaste das superfícies de contato e aumentam a vida útil dos componentes mecânicos (SIDDAIAH et al., 2019; XIE et al., 2020). Atualmente, o petróleo bruto e seus derivados são de fundamental importância para a economia global e continuam sendo a principal fonte de lubrificantes (PANCHAL et al., 2017). No entanto, a

presença de resíduos de combustão (por exemplo, ferro, cálcio, magnésio e partículas de zinco) do óleo mineral e seu incorreto descarte geram poluição nos ecossistemas aquáticos e terrestres, devido à baixa biodegradabilidade (PANCHAL et al., 2017; SUNIL et al., 2019). Esses óleos contaminam o solo, o ar e a água e afetam fortemente a vida animal e vegetal (SONI e AGARWAL, 2014). A cada ano, mais de 50% dos lubrificantes usados em processos industriais em todo o mundo são despejados incorretamente no meio ambiente, o que causa uma crescente contaminação dos recursos naturais (GUL et al., 2019; SIDDAIAH et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Um óleo de base naftênico foi testado contra *Artemia salina* e foi considerado tóxico (CAVALCANTE et al., 2019). Devido à toxicidade e baixa biodegradabilidade, os lubrificantes minerais convencionais não são substâncias amigáveis ao meio ambiente. Assim, o esgotamento progressivo das reservas de petróleo, as mudanças climáticas e os problemas ambientais têm despertado o interesse em pesquisas que busquem produtos alternativos, com menor impacto ao meio ambiente e com desempenho semelhante ou melhor que os derivados de petróleo (CAMPANELLA et al., 2010; PANCHAL et al., 2017; RIOS et al., 2020).

O óleo vegetal possui características importantes em relação aos lubrificantes minerais: além de ser biodegradável e atóxico, possui características desejáveis como alto índice de viscosidade (IV) e lubrificação, alto ponto de fulgor, boa adesão ao metal e baixa perda por evaporação (AMEEN e DURAK, 2020; PANCHAL et al., 2017). Porém, os óleos vegetais também apresentam desvantagens que limitam seu uso, como baixa estabilidade térmica e oxidativa (RIOS et al., 2020). Essas limitações podem ser minimizadas ou eliminadas através de modificações químicas adequadas. Neste sentido, várias rotas de modificação de óleos vegetais têm sido desenvolvidas, um exemplo é a esterificação utilizando polióis sem hidrogênio β com os polióis pentaeritritol (PE) e trimetilolpropano (TMP) (CAVALCANTE et al., 2019; CAVALCANTI et al., 2018; KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012; YASA et al., 2017). A ausência do hidrogênio β em ésteres produzidos com óleos vegetais melhora a estabilidade térmica dos biolubrificantes (CAVALCANTE et al., 2014; CAVALCANTE et al., 2019; SALIMON et al., 2014; YASA et al., 2017). Existem várias aplicações para ésteres de polioliol, como estoques básicos ou aditivos em óleos hidráulicos, óleos automotivos, fluidos de usinagem, graxas e lubrificantes têxteis (HO et al., 2019).

Moringa oleifera Lamarck é uma espécie perene da família Moringaceae, amplamente cultivada em vários países dos continentes asiático, africano e americano (KARTHICKEYAN, 2019; RASHID et al., 2008; SHARMA et al., 2009). A *Moringa* tem múltiplos usos, desde suas folhas até suas sementes, com diferentes propriedades. Esta espécie cresce em clima tropical, é tolerante à seca e pode crescer em solos pobres com pH variando de

5 a 9 (MIRHASHEMI et al., 2018; MOFIJUR et al., 2014; RASHID et al., 2008). O cultivo da moringa é mais barato do que outras sementes oleaginosas convencionais, sendo uma alternativa mais econômica para os agricultores (FAISAL et al., 2020).

O óleo extraído das sementes de moringa é rico em ácido oleico (C18: 1), com mais de 60% em relação à massa de óleo (AYERZA, 2019; KARTHICKEYAN, 2019; SOUZA et al., 2019; SHARMA et al., 2009). De acordo com Adhvaryu et al. (2006) e Reeves et al. (2015) óleos que contêm perfis de ácidos graxos ricos em ácido oleico formam um melhor filme de lubrificação e possuem maior estabilidade térmica. As propriedades lubrificantes do óleo de moringa já são conhecidas, o óleo puro em testes como fluidos de usinagem apresentou um resultado melhor que o lubrificante comercial testado, resultando em uma área desgastada reduzida nos testes tribológicos (SOUZA et al., 2019). De acordo com Sharma et al. (2009), devido ao alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, o óleo de moringa demonstrou elevada estabilidade oxidativa e desempenho térmico quando comparado a outros óleos vegetais. Dois fatores foram decisivos para a escolha dos ácidos graxos da moringa como matéria-prima potencial para a síntese de novos ésteres com propriedades lubrificantes: primeiro, a facilidade de adaptação das culturas de moringa em diferentes condições ambientais e, segundo, a composição química do óleo extraído de suas sementes.

O presente estudo trata do uso potencial do óleo de semente de moringa como fonte para a preparação de óleos básicos para lubrificantes verdes e não tóxicos usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador. Modificações químicas foram feitas com o óleo e a rota sintética utilizada foi a hidrólise dos triacilgliceróis para a produção de ácidos graxos livres seguida de esterificação com polióis (TMP e PE) que não possuem átomo de hidrogênio β . As modificações químicas foram monitoradas por Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . Além disso, foram avaliados o comportamento físico-químico e térmico de degradação dos produtos e a toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina*.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

As sementes de moringa foram obtidas em Fortaleza - Ceará, por meio da Fundação Deusmar Queiroz. O uso da espécie *Moringa oleifera* Lam. foi registrado no Sistema Nacional

de Manejo do Patrimônio Genético e Conhecimentos Tradicionais Associados (SisGen) pelo número de registro A53C3CE. Trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol (PE), ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA), dimetilsulfóxido (DMSO), sílica flash e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (EUA). Tolueno, hexano, éter dietílico (Et_2O), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) foram fornecidos pela Synth (Brasil). O lubrificante naftênico, NH10, foi doado pela Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor).

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Extração do óleo de moringa

As sementes de moringa (cerca de 100 g) foram limpas, moídas e colocadas em um sistema Soxhlet. As sementes foram submetidas ao processo de extração por um período de 6 h com 500 mL de hexano sob refluxo. O material extraído foi filtrado, seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e concentrado sob pressão reduzida usando um evaporador rotativo a vácuo para obter o óleo de semente de moringa com rendimento médio de 35,5% m/m.

4.2.2.2 Preparação dos ácidos graxos livres de Moringa (MAGL)

O óleo de moringa (40 g, 0,045 mol) e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (32 g em 400 mL de água) foram aquecidos a 80 - 90 °C e agitados mecanicamente por 4 h (FIGURA 6), seguindo a metodologia de Kamalakar et al. (2013) com modificações. Após o tempo de aquecimento, a reação foi resfriada a 50 °C, neutralizada com solução diluída de ácido clorídrico e extraída com acetato de etila. O extrato orgânico foi seco sobre Na_2SO_4 e concentrado. O rendimento médio obtido foi de 96,7%.

4.2.2.3 Preparação de ésteres de trimetilolpropano a partir dos AGLs de moringa (MTMPE)

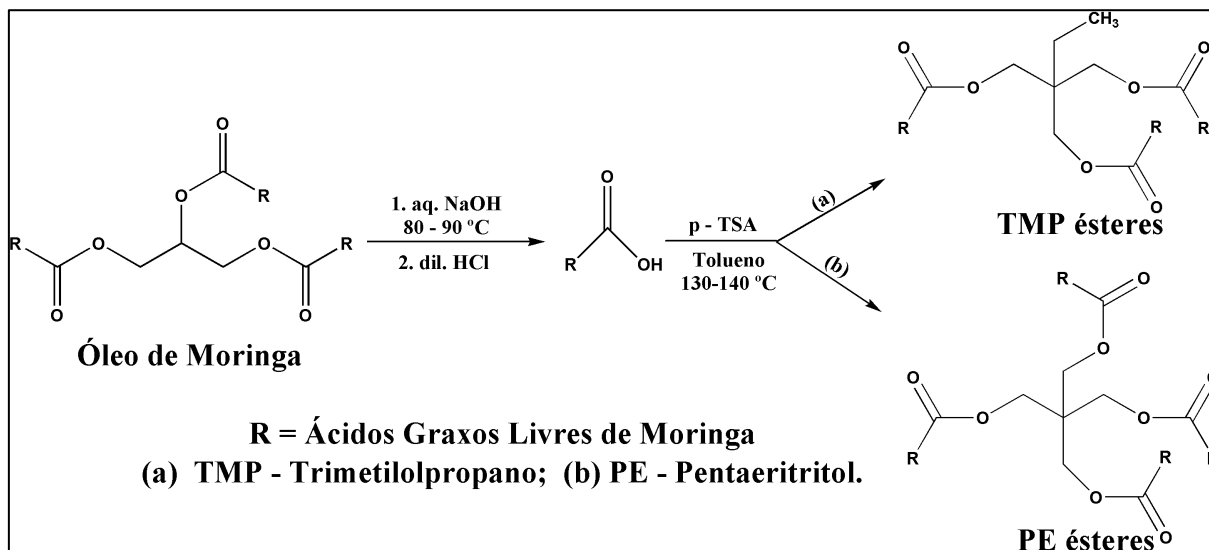
Trimetilolpropano (1,79 g, 0,013 mol), ácido graxo de moringa (20,0 g, 0,071 mol) e tolueno (25 mL) foram agitados a 135-140 °C na presença de *p*-TSA (0,2 g, 1% da massa de ácido de moringa inicial) como catalisador por 6 h (FIGURA 6), metodologia adaptada de Kamalakar et al. (2013). A mistura reacional foi arrefecida à temperatura ambiente e lavada

com água até à neutralidade. A camada orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada em vácuo. Os ésteres foram purificados por cromatografia flash (hexano / Et₂O, 95: 5). O produto foi obtido com uma conversão de 98,8% e a estrutura do éster foi confirmada por RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa.

4.2.2.4 Preparação de ésteres de pentaeritritol a partir dos AGLs de moringa (MPEE)

Procedimento semelhante ao descrito na Seção 4.3.2.3 foi realizado para a preparação de ésteres de pentaeritritol a partir dos AGLs de moringa (MPEE). Pentaeritritol (1,37 g, 0,010 mol) foi misturado com ácido graxo de moringa (15,0 g, 0,053 mol) na presença de *p*-TSA (0,15 g, 1% da massa de ácido de moringa inicial) (FIGURA 7). A conversão foi de 95,8% para MPEE. A estrutura do MPEE foi confirmada por RMN de ¹H e ¹³C, IR e análises de massa.

Figura 7 - Esquema da rota sintética para produção de novos ésteres derivados do óleo de moringa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2.5 Caracterização estrutural

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos usando um espectrômetro Bruker® modelo DPX-300 operando a 300 MHz para hidrogênio e 75,48 MHz para carbono. O clorofórmio deuterado foi usado como solvente. Os espectros de infravermelho

foram registrados em um espectrômetro Shimadzu modelo IRTracer-100 no modo ATR (refletância total atenuada), sendo os espectros expressos pela razão do número de onda (cm^{-1}) e a amostra analisada de 4000 a 600 cm^{-1} . A espectrometria de massa (EM) foi realizada por análise de ionização por electrospray (ESI-TOF) usando um sistema Bruker amaZon SL.

4.2.2.6 Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-MS)

A análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa foi realizada para determinar a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de moringa. Para a análise, o óleo de moringa foi hidrolisado e, em seguida, derivatizado para formar ésteres metílicos. Os ésteres metílicos foram avaliados com um sistema Agilent 8890 GC acoplado a um cromatógrafo de gás / detector de espectrometria de massa (GC / MSD, Modelo 5977 B, Agilent) usando a coluna DB-5 (95% dimetilpolisiloxano, 5% fenilpolisiloxano, J&W Scientific (agora Agilent), 18 m x 0,25 mm, espessura do filme $dF = 0,1 \mu\text{m}$, gradiente de temperatura: $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (isoterma de 3 min), $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $320 \text{ }^\circ\text{C}$, $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (isoterma de 10 min); gás de arraste: He ($1,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), temperatura de injeção $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2.7 Análises físico-químicas

A densidade foi medida a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e a viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um equipamento SVM 3000 - Anton Paar, conforme ASTM D1298 e ASTM D445, respectivamente. A partir dos valores de viscosidade cinemática, foi possível calcular o índice de viscosidade de acordo com ASTM D2270. O índice de acidez foi conduzido usando o método ASTM D-974. As análises foram feitas em triplicata e o valor relatado representa o valor médio.

4.2.2.8 Termogravimétrica (estabilidade termo-oxidativa)

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada no equipamento de análise termogravimétrica / térmica diferencial Shimadzu® DTG - 60H, em fluxo de ar sintético ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura máxima de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando cadinhos de alumina.

4.2.2.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento DSC Q2000 da TA Instruments, em atmosfera inerte (N₂, 50 mL.min⁻¹) para verificar os pontos de fusão e solidificação. O programa teve três execuções: a primeira (da temperatura ambiente a 100 °C, 10 °C min⁻¹), a segunda (de 100 a -90 °C, -10 °C min⁻¹) e a terceira (de -90 °C a 100 °C, 10 °C min⁻¹). A terceira execução foi feita para confirmar os resultados da primeira execução.

4.2.2.10 Toxicidade contra *Artemia salina*

As toxicidades de MTMPE, MPEE, NH10 e misturas foram avaliadas usando o ensaio de letalidade em *Artemia salina*. Este método segue a metodologia de Meyer et al. (1982) adaptada por Barbosa et al. (2005). As larvas do microcrustáceo cresceram em água do mar artificial. Em um pequeno aquário dividido em dois compartimentos interligados, ovos de *A. salina* foram adicionados ao lado fechado e uma lâmpada foi colocada acima do compartimento aberto do aquário para atrair os ovos incubados de camarão. Após 48 h, os camarões evoluíram para a fase *Nauplius*, sendo então retirados e contados visualmente a olho nu com auxílio de uma pipeta Pasteur. As concentrações testadas foram preparadas a partir de 20 mg das amostras e dissolvidas em 2 mL de solvente volátil. Foram preparadas soluções com concentrações de 10000, 1000, 100 e 10 ppm. Após a preparação das respectivas concentrações, os frascos foram abertos para evaporar o solvente volátil (clorofórmio) utilizado. Água do mar e dimetilsulfóxido foram adicionados nas mesmas condições em todas as amostras e ao grupo controle. Após 24 h sob luz, as larvas mortas em cada frasco foram contadas e as concentrações letais que matam 50% (CL₅₀) foram estimadas por regressão linear plotando o número de larvas mortas *versus* a concentração das amostras. Os testes foram realizados em triplicata e os resultados apresentados como média ± desvio padrão do CL₅₀.

4.2.2.11 Análise estatística

O teste Kruskal-Wallis unilateral seguido por comparações múltiplas de Dunn foi realizado para analisar os conjuntos de dados usando o software GradPad Prism versão 6.0. P

<0,05 foi considerado estatisticamente significativo. Os valores são apresentados como média \pm DP (desvio padrão).

4.2.2.12 Preparação das blendas

As blendas foram produzidas com os ésteres derivados do óleo de moringa (MTMPE e MPEE) e o lubrificante comercial NH10 (óleo de base naftênica). A mistura das duas substâncias ocorreu em condições ambientais. Os ésteres de Moringa foram misturados em 20, 35 e 50% em peso com lubrificante NH10. As misturas apresentaram alta compatibilidade de mistura, portanto, as 6 amostras formuladas (descritas como MTMPE20, MTMPE35, MTMPE50, MPEE20, MPEE35 e MPEE50) foram perfeitamente homogêneas durante o armazenamento e uso. Blendas e compostos puros foram testados quanto à toxicidade contra larvas de *A. salina*, além de viscosidade, índice de viscosidade e densidade.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Rendimento do óleo de moringa e composição de ácidos graxos

O óleo de Moringa extraído pelo sistema Soxhlet é um líquido amarelo com índice de viscosidade 195,6 e rendimento médio de 35,3% em relação ao peso das sementes. A composição do óleo foi determinada por CG-EM (TABELA 1). Na porção saturada do óleo de moringa foram identificados os ácidos palmítico, esteárico, araquídico, beênico e lignocérico, correspondendo a 20,13% da composição, sendo o ácido beênico o ácido dominante. Na porção insaturada do óleo de moringa, foram identificados apenas os ácidos graxos monoinsaturados: ácidos palmitoleico, oleico e gadoleico, correspondendo a 79,87% da composição. O ácido oleico foi o principal ácido graxo, respondendo por 78,32% do total de ácidos graxos. Os constituintes verificados no presente estudo para o óleo de moringa estão de acordo com estudos anteriores de Souza et al. (2019), Fernandes et al. (2015) e Sharma et al. (2009). As propriedades físico-químicas do óleo de semente de moringa são mostradas na TABELA 2.

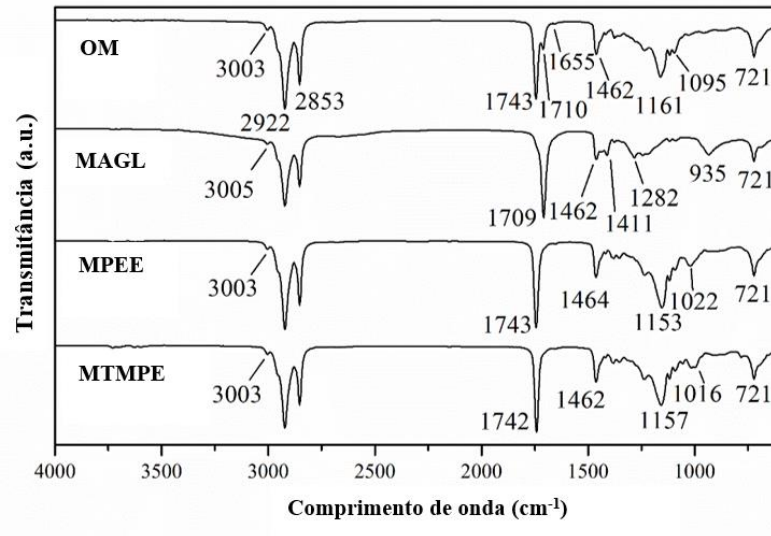
Tabela 1 - Composição percentual relativa de ácido graxo no óleo de moringa.

Ácidos graxos	Símbolo	Valores determinados	Valores relatados		
			Souza et al. 2019	Fernandez et al. 2015	Sharma et al. 2009
Mirístico	C14.0	-	0,10	-	-
Palmítico	C 16.0	5,12	6,00	5,2	6,65
Palmitoleico	C 16.1	Traços	1,30	1,4	-
Esteárico	C 18.0	5,38	3,40	4,0	6,09
Oleico	C 18.1	78,32	78,77	81,6	73,85
Linoleico	C18.2	-	0,49	-	0,99
Linolênico	C18.3	-	0,13	-	-
Araquídico	C 20.0	3,23	2,46	2,1	3,98
Gadoleico	C 20.1	1,55	1,71	-	1,99
Beênico	C 22.0	6,40	5,59	1,9	5,85
Lignocérico	C 24.0	Traços	0,06	3,8	-
Σ Saturado		20,13	17,61	17,0	22,57
Σ Insaturado		79,87	81,78	83,0	75,84
Σ Poliinsaturado		-	0,62	-	0,99

4.3.2 Caracterização estrutural

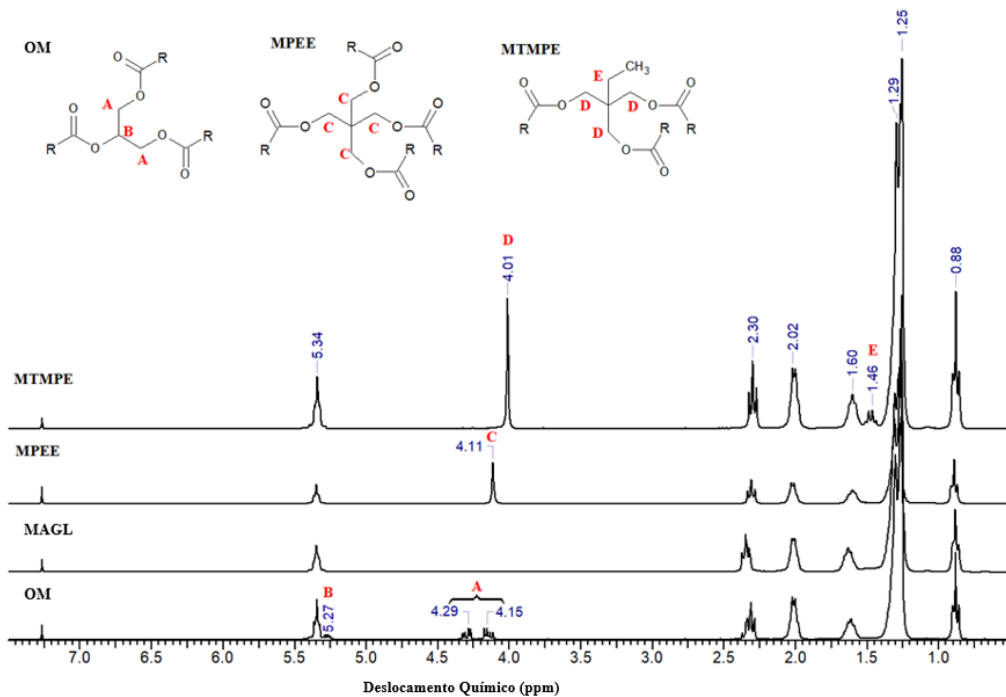
A espectroscopia de infravermelho foi realizada a fim de monitorar as principais mudanças estruturais dos compostos sintetizados ao longo da rota sintética mostrada na FIGURA 6. No espectro dos ácidos graxos livres (MAGL), (FIGURA 8) a frequência de vibração da carbonila em 1709 cm^{-1} sugere que o a reação de hidrólise dos triacilgliceróis ocorreu de forma eficaz. Devido à acidez relativamente alta do óleo de moringa (número de ácido total $28,7\text{ mg KOH / g}$) também é possível verificar uma pequena banda a 1710 cm^{-1} referente à vibração de alongamento da carbonila de ácido carboxílico. A banda de absorção intensa observada em 1743 cm^{-1} (MPEE) e 1742 cm^{-1} (MTMPE) é característica da vibração de alongamento do grupo carbonila éster. As bandas em 1153 cm^{-1} (MPEE) e 1157 cm^{-1} (MTMPE) corresponderam à vibração de alongamento das ligações éster C-O-C, confirmando as funcionalidades éster em todos os produtos de esterificação.

Figura 8 - Comparação dos espectros de infravermelho do óleo de moringa e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 - Comparação de espectros de RMN de ¹H do óleo de moringa e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dados espectroscópicos dos ésteres de TMP com ácidos graxos de moringa (MTMPE)

RMN de ¹H (CDCl₃, ppm): 5,40 - 5,29 (m, -CH₂-CH=CH-CH₂-); 4,01 (s, -C-CH₂-O-CO-R); 2,32 - 2,27 (t, -CO-CH₂-CH₂-); 2,04 - 1,98 (m, -CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂-CH₂); 1,65 - 1,55 (m,

-CO-CH₂-CH₂-CH₂-); 1,51 - 1,44 (q, -C-CH₂-CH₃); 1,29 - 1,25 (m, (-CH₂)_n); 0,90 - 0,86 (t, -CH₂-CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃, ppm): 173,5 (-CO-); 130,0 - 129,7 (CH=CH); 63,7 (-CO-O-CH₂-C-); 40,6 (C(CH₂)₄); 34,2 (-CO-CH₂-); 31,9 (CH₃-CH₂-CH₂-); 29,7 - 27,2 (-CH₂)_n-); 27,2 (-CH₂-CH=CH-CH₂-); 25,0 (-CO-CH₂-CH₂-); 23,1 (CH₃-CH₂-C-); 22,7 (CH₃-CH₂-); 14,1 (-CH₃); 7,4 (CH₃-CH₂-C-).

Espectroscopia de Infravermelho (cm⁻¹): 3003 (=C-H); 1743 (-C=O); 1153 (C-O-C).

ESI MS: m/z 949.93 [M+Na]⁺.

Dados espectroscópicos dos ésteres de PE com ácidos graxos de moringa (MPEE)

RMN de ¹H (CDCl₃, ppm): 5,38 - 5,31 (m, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4,11 (s, -C-CH₂-O-CO-R); 2,33 - 2,28 (t, -CO-CH₂-CH₂); 2,04 - 1,98 (m, -CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂-CH₂-); 1,62 - 1,57 (m, -CO-CH₂-CH₂-CH₂); 1,30 - 1,26 (m, (-CH₂)_n); 0,90 - 0,86 (t, -CH₂-CH₃).

RMN de ¹³C (CDCl₃, ppm): 173,2 (-CO-); 130,0 - 129,7 (-CH=CH-); 62,2 (-CO-O-CH₂-C-); 41,9 (C(CH₂)₄); 34,1 (-CO-CH₂-); 31,9 (CH₃-CH₂-CH₂-); 29,8 - 27,2 (-CH₂)_n-); 27,2 (-CH₂-CH=CH-CH₂-); 24,9 (-CO-CH₂-CH₂-); 22,7 (CH₃-CH₂-); 14,0 (CH₃-).

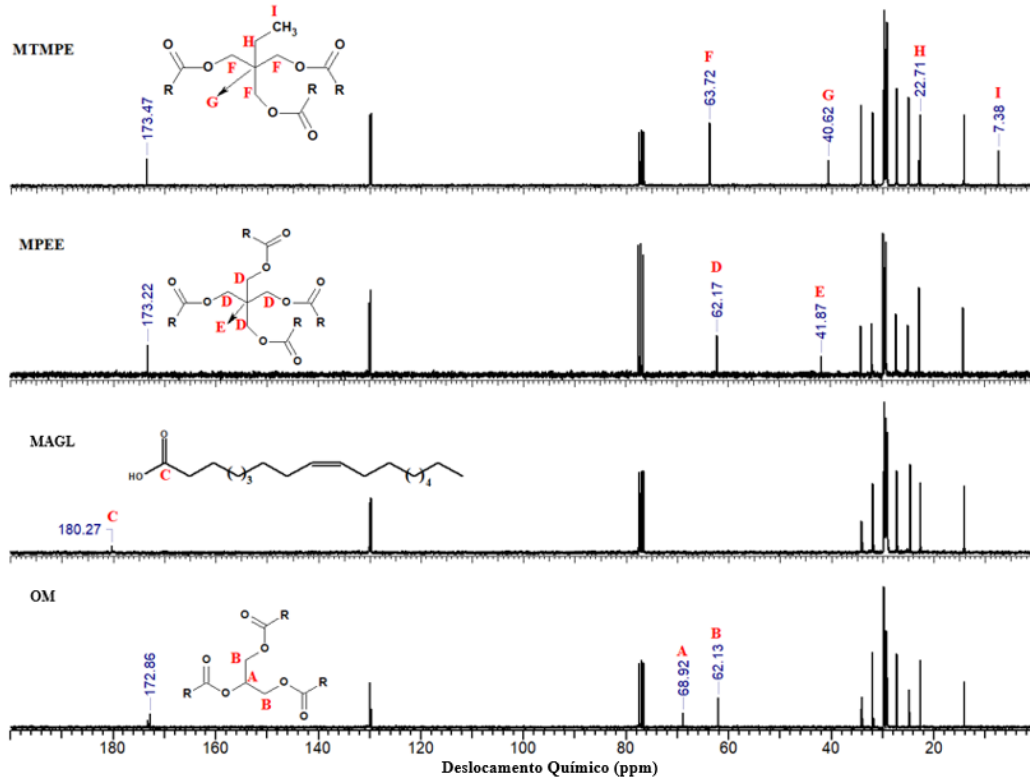
Espectroscopia de Infravermelho (cm⁻¹): 3003 (=C-H); 1742 (-C=O); 1157 (C-O-C).

ESI MS: m/z 1216.1 [M+Na]⁺.

Por meio dos espectros de RMN de ¹H (FIGURA 9), foi possível verificar que a reação de hidrólise do óleo ocorreu de forma completa, devido ao desaparecimento total dos sinais na região 4,11 - 4,33 ppm e 5,21 - 5,29 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos e metínico da porção de glicerol presente no óleo, respectivamente. O desaparecimento do sinal largo e de baixa intensidade na região entre 10,0 - 9,5 ppm para o hidrogênio da hidroxila de MAGL no espectro de poliésteres confirma também a reação de hidrólise (FIGURA 11). Após a reação de esterificação com álcool pentaeritritol, verificou-se um singlete em 4,11 ppm para os prótons metilênicos dos ésteres. No espectro do MTMPE, foi possível identificar um singlete

em 4,01 ppm para os prótons metilênicos dos ésteres e um quarteto entre 1,44-1,51 ppm para os hidrogênios do grupo etila do TMP.

Figura 10 - Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C do óleo de moringa e seus derivados.

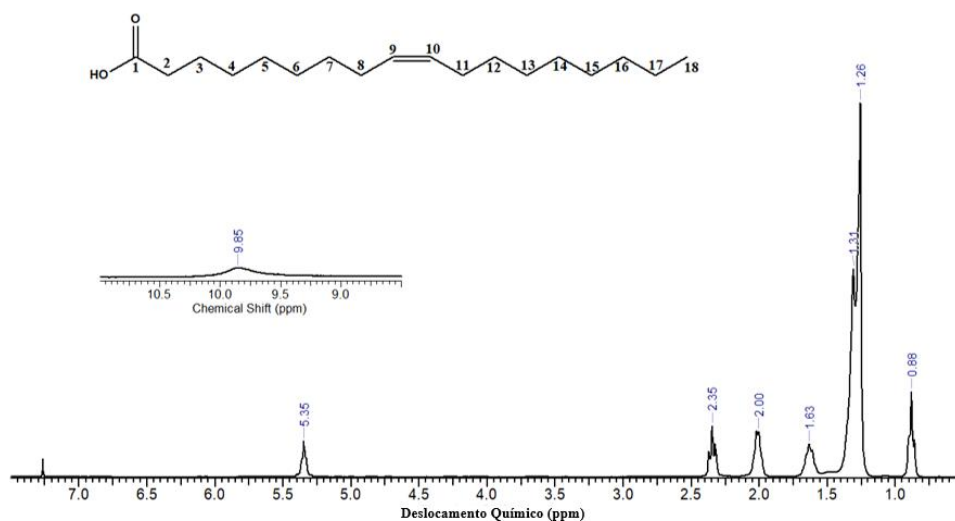


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os deslocamentos químicos em 173,2 ppm e 173,5 ppm nos espectros de RMN de ^{13}C (FIGURA 10) indicam a formação das carbonilas de éster através da reação de esterificação com os álcoois pentaeritritol e trimetilolpropano, respectivamente. Um único sinal em 62,2 ppm no espectro de MPEE refere-se aos carbonos metilênicos da estrutura do pentaeritritol, enquanto no espectro de MTMPE verificou-se um sinal de 63,7 ppm para os carbonos de metileno e um sinal característico em 7,4 ppm do grupo metila do esqueleto de trimetilolpropano. Os deslocamentos químicos de todos os hidrogênios e carbonos da cadeia de ácidos graxos da moringa são encontradas nas FIGURAS 11 e 12. Todas essas atribuições relacionadas aos produtos biolubrificantes estão em consonância com pesquisas anteriores, nas quais os mesmos compostos foram sintetizados com diferentes matérias-primas (CAVALCANTE et al., 2019; KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012; YASA et al., 2017).

Figura 11 - RMN de ^1H de ácido graxo livre de moringa.

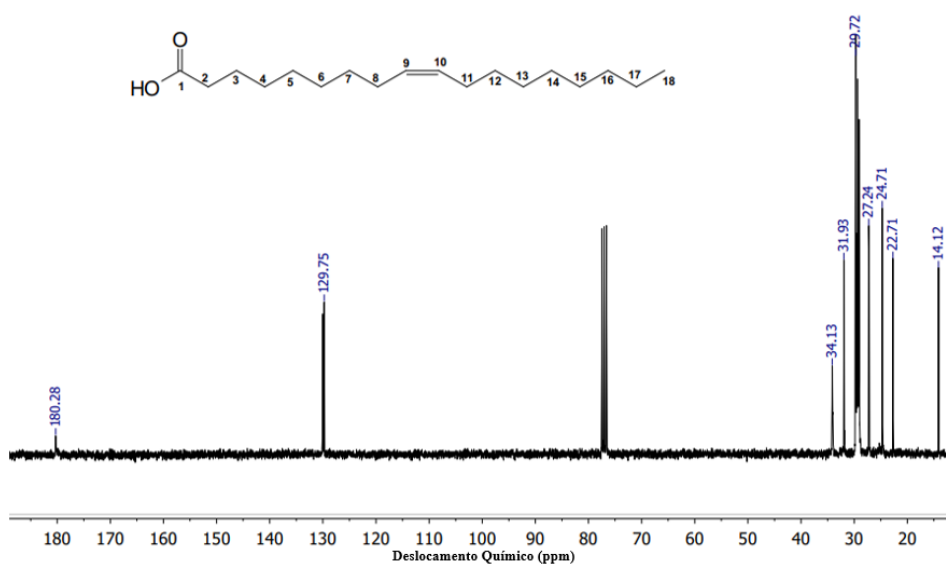
^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,85 (s, 1H, -OH), 5,37 – 5,33(m, 2H, H9-10), 2,37 - 2,32 (t, 2H, H2), 2,04 - 1,98(q, 4H, H8; H11), 1,66- 1,59 (q, 2H, H3), 1,36 - 1,26 (m, 20H, H4-7; H12-17), 0,91-0,86 (t, 3H, H18).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12 - RMN de ^{13}C de ácido graxo livre de moringa.

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 180,27 (1C, C1), 129,75 (2C, C9-10), 34,13 (1C, C2), 31,93 (1C, C16), 29,79 - 29,07 (8C, C4-7; H12-15), 27,24 (2C, C8;11), 24,71 (1C, C3), 22,71 (1C, C17), 14,12 (1C, C18).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.3 Caracterização físico-química

Os ésteres de TMP e PE sintetizados exibiram sua viscosidade cinemática a 40 °C com valores de 39,12 e 64,20 cSt, na faixa de ISO VG 32 e 68, respectivamente. A 100 °C, a viscosidade cinemática verificada foi de 7,72 e 12,10 cSt. Todos os dados relacionados à viscosidade estão resumidos na TABELA 2. Viscosidades a 100 °C variando entre 5 e 15 cSt são necessárias para a maioria das aplicações industriais (BART et al., 2012). Os ésteres apresentaram altos índices de viscosidade, variando de 170 a 190. O índice de viscosidade é um parâmetro que visa indicar uma mudança na fluidez do óleo de acordo com as variações de temperatura. Há um aumento da viscosidade e dos valores de IV, com o aumento do comprimento da cadeia do ácido graxo ou álcool, ou da massa molar (BELAGUR e CHITIMI, 2013; ERHAN e PEREZ, 2002). Com o aumento de um grupo éster no MPEE em comparação com seu análogo do MTMPE, a viscosidade e o IV aumentaram. Efeito semelhante foi observado por Kamalakar et al. (2013); Padmaja et al. (2012) e Yasa et al. (2017).

As viscosidades de MTMPE e MPEE são maiores que a do NH10 (todos os valores estão resumidos na TABELA 2). Um aumento nos valores de viscosidade das blendas foi verificado com o aumento da porcentagem de ésteres de moringa nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. Comportamento semelhante foi observado por Belagur e Chitimi (2013) em que o aumento da porcentagem de óleo de “honne” nas misturas com o óleo diesel aumentou os valores de viscosidade a 40 °C. Mesmo com um aumento de apenas 20% de MTMPE ou MPEE, já foi possível verificar mudanças significativas no índice de viscosidade das blendas. Todas as porcentagens de adição de ésteres de moringa ao NH10 (IV = 23), apresentaram maiores índices de viscosidade que do NH10 puro. Os valores de IV variaram entre 103-138 para misturas de MTMPE e 109 - 152 para misturas de MPEE. Esses resultados demonstram que a adição dos ésteres de moringa influenciou fortemente os resultados de viscosidade e, além disso, melhorou os índices de viscosidade do NH10 por meio das misturas, ampliando a faixa de utilização do NH10.

Outros parâmetros importantes analisados em lubrificantes foram densidade e acidez. A densidade dos ésteres de moringa é muito próxima a do óleo de moringa (TABELA 2) e ligeiramente maior que do NH10. Dessa forma, a densidade das blendas aumenta com o aumento da porcentagem de ésteres de moringa na mistura, comportamento também verificado por Belagur e Chitimi (2013). Os ésteres sintetizados neste trabalho apresentaram valores de acidez de 3,9 e 3,3 mg KOH / g para MTMPE e MPEE, respectivamente.

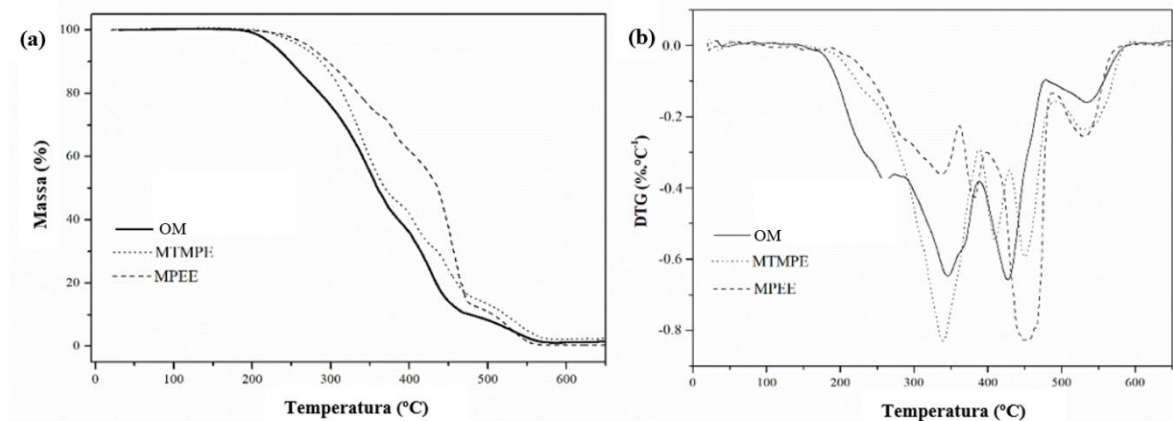
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do óleo de moringa, novos ésteres e misturas.

Substâncias	Viscosidade cinemática (cSt)		Índice de viscosidade (IV)	Densidade (20 °C) (g/cm ³)
	40 °C	100 °C		
OM	33,60	7,40	196	0,9071
Substâncias Puras	MTMPE	39,12	7,72	0,9093
	MPEE	64,20	12,10	0,9023
	NH10	10,13	2,39	0,8970
Blendas¹	MTMPE20	11,94	2,99	0,8861
	MTMPE35	14,63	3,45	0,8895
	MTMPE50	20,98	4,52	0,8928
	MPEE20	14,49	3,41	0,8870
	MPEE 35	19,04	4,32	0,8922
	MPEE50	25,08	5,28	0,8971

¹Blendas de NH10 com ésteres de moringa com percentagens em peso de 20, 35 e 50%.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (Estabilidade termo-oxidativa)

Figura 13 - (a) Curva de TGA a 10 °C. min⁻¹ de OM, MTMPE e MPEE. (b) Curva de DTG de OM, MTMPE e MPEE.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise termogravimétrica pode ser utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos biolubrificantes. Os presentes dados foram obtidos utilizando atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Todos os resultados estão compilados na TABELA 3. T_{onset} é a temperatura em que inicia o evento térmico e T_{peak} é a temperatura na qual a taxa de

decomposição é máxima. O aumento da estabilidade térmica após a modificação do óleo de moringa pode ser facilmente demonstrado nas curvas termogravimétricas, confirmando que a ausência do hidrogênio β em ésteres melhora a estabilidade térmica do óleo base para biolubrificante (FIGURA 13 (a)). A derivada da curva termogravimétrica (DTG) mostrou que a termodegradação do óleo de moringa e seus derivados ocorre em quatro eventos térmicos (FIGURA 13 (b)). A literatura aponta o primeiro evento térmico como a volatilização dos compostos (FERREIRA et al., 2019; RIOS et al., 2020). Para este evento, a T_{onset} do MTMPE é cerca de 20 °C mais alta do que MPEE, e sugeriu que o MTMPE é ligeiramente mais estável do que MPEE. Comportamento semelhante foi observado no estudo de Mahmud et al. (2015), em que o trioleato TMP (T_{onset} 189 °C) apresentou maior estabilidade térmica do que o éster de ácido oleico de PE (T_{onset} 177 °C). Os resultados podem ser atribuídos, segundo os autores, à estrutura simétrica dos ésteres de PE, que estimula a formação de radicais livres resultantes dos processos de fragmentação, clivagem e polimerização.

Ambos os biolubrificantes mostraram uma T_{onset} para o primeiro evento térmico significativamente maior do que o óleo de moringa. Os outros eventos estão correlacionados à combustão e / ou oxidação da cadeia de ácidos graxos dos ésteres. Em relação a esses eventos, os valores encontrados de T_{onset} e T_{peak} para MPEE e MTMPE foram semelhantes, sugerindo que a degradação térmica ocorre da mesma forma para os dois derivados do óleo de moringa. Apesar da literatura apontar o uso do óleo de moringa sem qualquer modificação química como lubrificante verde (SOUZA et al., 2019), a análise termogravimétrica demonstra um aumento expressivo na estabilidade térmica dos derivados obtidos após a esterificação, o que pode melhorar ainda mais o uso de ésteres sintéticos de moringa como biolubrificante.

Tabela 3 - T_{onset} e T_{peak} observados nas curvas termogravimétricas de óleo de moringa (OM), éster de trimetilolpropano (MTMPE) e éster de pentaeritritol (MPEE) do óleo de moringa.

	T_{onset} (°C)				T_{peak} (°C)			
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	1 st	2 nd	3 rd	4 th
OM	204	312	405	449	258	340	430	530
MTMPE	281	370	439	467	339	409	446	542
MPEE	262	385	434	474	338	407	448	541

4.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

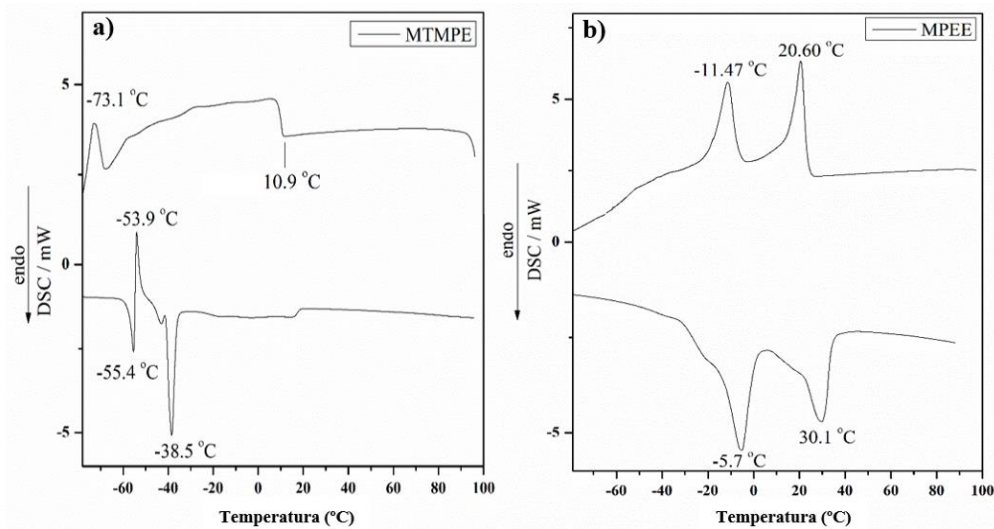
Um parâmetro importante que permite apontar uma melhor aplicação de um lubrificante é o ponto de fluidez, ou seja, a temperatura mais baixa em que um óleo perde suas propriedades de escoamento. O valor do ponto de fusão de produtos puros é aproximadamente igual ao ponto de fluidez (CAVALCANTE et al., 2019; YAO et al., 2010) e, portanto, pode contribuir para a caracterização das propriedades dos biolubrificantes em baixas temperaturas. A técnica DSC neste trabalho foi usada para determinar o ponto de fusão dos ésteres de moringa. Vários pontos de fusão podem ser observados nas curvas DSC de óleos vegetais que podem estar relacionados às diferentes formas cristalinas que os óleos vegetais apresentam quando estão no estado sólido. Os pontos de fusão podem ser alterados devido às diferentes características apresentadas pelos triglicerídeos, como tipo, quantidade e posição da insaturação, bem como o tamanho da cadeia (ABOUL-GHEIT et al., 1997; HAGEMANN et al., 1972; SHARMA et al., 2009).

A curva de DSC (2º aquecimento) de MTMPE (FIGURA 14a) mostrou uma primeira fusão a -55,4 °C que recristalizou a -53,9 °C em uma forma cristalina mais estável com um p.f. de -38,5 °C. Esse resultado concorda com os encontrados na literatura. No trabalho de Cavalcante et al. (2014), o éster TMP com ácido oleico mostrou um p.f. de -35 °C, enquanto o éster TMP com ácido 10-undecenóico mostrou um ponto de fluidez de -36 °C (PADMAJA et al., 2012) e amostra de trioleato TMP estudada por Happe et al. (2012) mostrou o p.f. de -37 °C. Na curva de resfriamento do MTMPE (FIGURA 14a) um amplo processo de cristalização foi observado a partir de 10 °C e se estendendo até cerca de -60 °C, seguido por um segundo processo de cristalização acentuada a -73 °C indicando a presença de diferentes formas cristalinas.

A curva DSC (2º aquecimento) da amostra de MPPE (FIGURA 14b) apresentou um comportamento de fusão diferente, apresentando dois picos endotérmicos, possivelmente devido à grande variação na composição de ácidos graxos. O primeiro pico de fusão em -5,9 °C deve corresponder a alguma forma cristalina rica em ácido oleico e o segundo em 30,1 °C a uma forma cristalina pobre em ácido oleico (FOON et al., 2006). Este ponto de fusão mais alto explica o aparecimento de uma graxa à temperatura ambiente. A curva de resfriamento (FIGURA 14b) mostrou ambos os processos de cristalização a -11,47 °C e 20,6 °C. Para o éster de pentaeritritol e ácido 10-undecenóico, Padmaja et al. (2012) encontraram a temperatura de ponto de fluidez de 3 °C. O éster de PE com ácido láurico mostrou um alto ponto de fluidez em

25 °C (MAHMUD e SALIMON, 2013). Esses resultados sugeriram que a configuração molecular do MTMPE é mais eficaz em interromper o empacotamento das moléculas em comparação ao MPEE, que também possui uma massa molar maior. A maior quantidade de cadeias de ácidos graxos (substituição máxima do pentaeritritol) pode ter gerado uma maior simetria ou rigidez da molécula, resultando no aumento do ponto de fluidez e do ponto de fusão.

Figura 14 - (a) Curvas DSC do MTMPE. (b) Curvas DSC do MPEE.



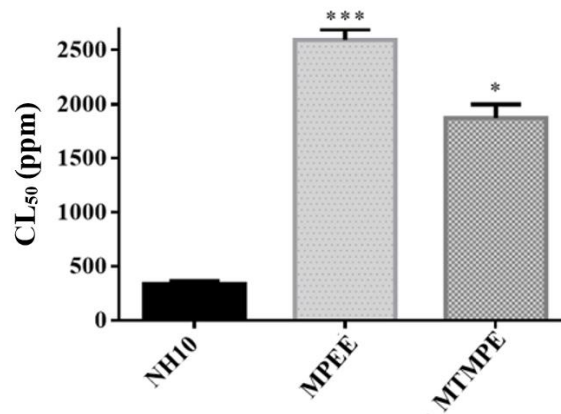
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.6 Toxicidade contra *Artemia salina*

Para analisar as variâncias das distribuições das amostras, foi realizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. De acordo com os resultados, houve diferença significativa entre as variâncias das amostras de ésteres de moringa, MTMPE e MPEE, e o NH10 ($p < 0,05$) (FIGURA 15). Após verificar as diferenças amostrais, foi realizado o teste post-hoc de Dunn para observar a diferença de variância entre cada distribuição amostral. Foi observado que a toxicidade do NH10 tem diferença significativa dos ésteres puros. MTMPE e MPEE não apresentaram toxicidade para náuplios de artemia, com CL_{50} de $1872,99 \text{ ppm} \pm 126$ e $2594,82 \text{ ppm} \pm 100$, respectivamente. Enquanto o óleo de base mineral NH10 exibiu o valor LC_{50} de $335,76 \text{ ppm} \pm 30$ e pode ser considerado citotóxico. Valores de CL_{50} superiores a 1000 ppm são considerados não tóxicos contra *Artemia salina* (MEYER et al., 1982). O teste de toxicidade de *A. salina* foi usado para testar a toxicidade de diferentes poliésteres do ácido undecilênico (CAVALCANTE et al., 2019). Os resultados revelaram que os poliésteres não apresentaram

toxicidade com CL_{50} acima de 1000 ppm, enquanto o óleo mineral apresentou toxicidade contra larvas de artemia. A ausência de toxicidade nas amostras de MPEE e MTMPE pode estar diretamente relacionada à composição rica em ácido oleico do óleo de moringa. De acordo com a literatura, o ácido oleico é o menos tóxico de todos os ácidos graxos insaturados contra *A. salina* (CURTIS et al., 1974). O conjunto de dados de toxicidade é apresentado na TABELA 4.

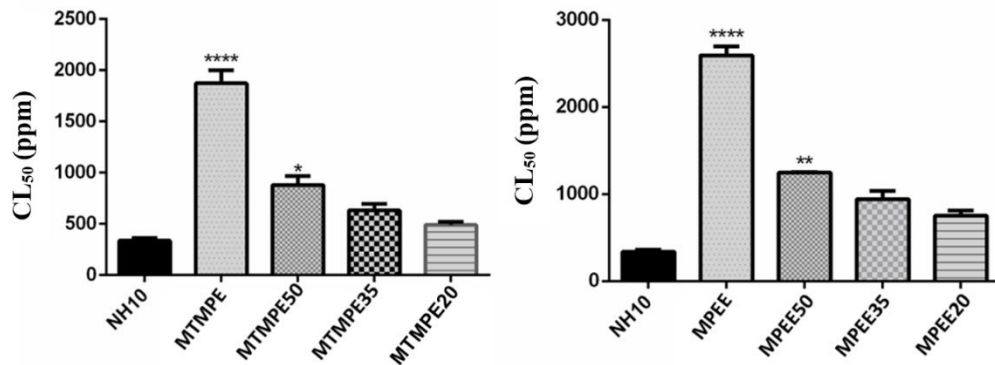
Figura 15 - Toxicidade dos ésteres de moringa e do óleo básico mineral, NH10.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento da porcentagem de MTMPE e MPEE elevou os valores de CL_{50} das misturas (FIGURA 16). A adição de 50% dos dois ésteres de moringa gera valores de CL_{50} com variação incremental significativa nos testes estatísticos ($p < 0,05$). Esta adição eleva os valores de CL_{50} das misturas com MTMPE e MPEE para $880,66 \text{ ppm} \pm 85$ e $1245,26 \text{ ppm} \pm 10$, representando um perfil de baixa toxicidade e não toxicidade, respectivamente. Blendas com MPEE em todas as porcentagens apresentaram maiores valores de CL_{50} do que misturas com MTMPE. Esse resultado era esperado, uma vez que o MPEE puro apresentou CL_{50} maior que o MTMPE. As blendas com MPEE e MTMPE com percentuais de 20% e 35% não apresentaram variação incremental significativa. Porém, os valores de CL_{50} foram superiores ao do NH10 puro. Destaca-se, a não toxicidade da blenda com 35% de MPEE, que apresentou CL_{50} de $943,20 \text{ ppm} \pm 94$.

Figura 16 - Toxicidade de blendas de MTMPE e MPEE com óleo básico mineral (NH10).



* $p < 0,05$ vs NH10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Toxicidade de ésteres de moringa, NH10 e suas misturas.

Substâncias		CL ₅₀ (ppm) ^b
Substâncias puras	NH10	335,76 ± 30
	MPEE	2594,82 ± 100
	MTMPE	1872,99 ± 126
Blendas ^a	MTMPE20	490,45 ± 30
	MTMPE35	631,81 ± 63
	MTMPE50	880,66 ± 85
	MPEE20	750,03 ± 63
	MPEE35	943,20 ± 94
	MPEE50	1245,26 ± 10

^a Misturas de NH10 com ésteres sintetizados com percentagens em peso de 20, 35 e 50%.

^b Médias ± desvio padrão (ppm).

4.4 Conclusão

Os ésteres sintetizados neste trabalho apresentaram alto índice de viscosidade ($IV > 170$), com grau de viscosidade de ISO VG 32 e 68 para MTMPE e MPEE, respectivamente. As modificações químicas realizadas melhoraram a estabilidade térmica dos ésteres quando comparados ao óleo de moringa. O MTMPE mostrou um valor de T_{onset} maior do que o MPEE, indicando maior estabilidade térmica, e mostrou um baixo ponto de fusão ($-38,5^{\circ}C$), o que o torna um lubrificante com potencial para aplicações em baixas temperaturas. Os produtos

MTMPE e MPEE não apresentaram toxicidade contra *A. salina*, além de diminuir a toxicidade do NH10 em blendas. Além de apresentar baixa toxicidade, as blendas também apresentaram melhora nos valores de viscosidade e índices de viscosidade do NH10. Os resultados sugerem o potencial dos ésteres de moringa para serem usados como lubrificantes ecológicos ou aditivos para lubrificantes comerciais.

5 CAPÍTULO III - SUSTENTABILIDADE DA MATÉRIA-PRIMA AO PRODUTO FINAL: RESÍDIO DE TILÁPIA NA PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES

Resumo

Diante do aumento da piscicultura e da grande quantidade de resíduos gerados nesse processo, o presente trabalho descreve uma forma mais limpa e sustentável de produzir novos lubrificantes a partir do óleo de refugo de pescado. Para isso, o óleo extraído das vísceras da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) foi utilizado como matéria-prima para a produção de óleo básico para lubrificantes. A via escolhida para a produção dos lubrificantes foi a hidrólise do óleo seguida de esterificação com polióis, trimetilolpropano (T-TMPE) e pentaeritritol (T-PEE), utilizando ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA) como catalisador. Os ésteres sintetizados foram caracterizados por infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN). Foram avaliadas as principais propriedades físico-químicas, comportamento térmico e reológico, além da toxicidade dos produtos frente a larvas de *Artemia salina*. Os ésteres sintetizados apresentaram altos índices de viscosidade ($VI > 150$), com viscosidades que se enquadram nos graus de aplicação ISO-46 e 150. Os produtos não apresentaram toxicidade contra *A. salina*. Nesta pesquisa, reforçamos o potencial do uso do óleo de tilápia a partir de resíduos e da produção de diferentes lubrificantes verdes como estratégia para reduzir os danos ao meio ambiente.

5.1 Introdução

Ao longo dos últimos anos a aquicultura tem se estabelecido como uma atividade central no mercado alimentício mundial, gerando emprego e renda tanto para pequenos quanto grandes produtores. Segundo dados da *United Nations Food and Agriculture Organization*, a produção mundial de pescado para consumo alimentício chegou a 179 milhões de toneladas em 2018. Nesse contexto de mercado destaca-se a produção de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), a qual atingiu a marca de 4,5 milhões de toneladas, representando um crescimento de mais de 100% nos últimos dez anos (FAO, 2020).

O mercado de aquicultura no Brasil também tem apresentado números expressivos. Com um aumento de 3,6% em 2020, comparado ao ano anterior, a produção de peixe de cultivo atingiu a uma marca de aproximadamente 803 mil toneladas. Com o crescimento da produção

nacional, em 2020 a produção de tilápia alcançou 60,6% do mercado de aquicultura brasileiro, mantendo o Brasil na 4ª posição no ranking mundial de produção desta espécie (ABP, 2021).

Entretanto o aumento do consumo de pescados implica em uma quantidade maior de resíduos produzidos. Grande parte do peso de um peixe pode se tornar resíduo após o processamento (KRATKY e ZAMAZAL, 2020). Os resíduos gerados na filetagem da Tilápia somam mais de 67% do peso do animal, sendo que somente as vísceras representam aproximadamente 7% do peso (FONSECA et al., 2020). No caso específico da Tilápia, que apresenta uma grande produção, os resíduos gerados têm se mostrado uma matéria prima com alto potencial mercadológico.

Os resíduos gerados pelo mercado da Tilápia do Nilo vêm sendo transformados em produtos com um alto valor agregado. A partir do tratamento das vísceras da Tilápia, por exemplo, é possível extrair um óleo não comestível rico em ácidos graxos saturados e insaturados com rendimento de cerca de 58% em massa (VALLE et al., 2018). A composição básica do óleo é constituída de triacilgliceróis, com uma parte insaturada rica em ácido oleico e linoleico (VALLE et al., 2018), o que torna essa matéria prima uma importante fonte para produção de energias sustentáveis. Estudos recentes têm demonstrado o potencial do uso do óleo da tilápia para a produção de biodiesel (SANTOS et al., 2010; MARTINS et al., 2015; MENEGAZZO et al., 2015; RODRIGUES et al., 2017, RODRIGUES et al., 2020; ANGULO et al., 2020; MORAES et al., 2021), entretanto o uso desse material para a produção de biolubrificantes ainda é pouco explorado (ANGULO et al., 2018; VALLE et al., 2018).

O mesmo comportamento verificado nos óleos vegetais, pode ser percebido no óleo de Tilápia, em que o hidrogênio β da porção glicerol do óleo é um fator limitante do seu uso direto em processos que exigem resistência ao calor (CAVALCANTE et al., 2014). Assim, reações químicas que gerem produtos sem o hidrogênio β são desejáveis pois melhoram a estabilidade térmica dos novos compostos (CAVALCANTE et al., 2014; CAVALCANTE et al., 2019; SALIMON et al., 2014; YASA et al., 2017). Nesse sentido, o presente trabalho objetiva aplicar o óleo extraído das vísceras da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) como matéria prima para a síntese de biolubrificantes com diferentes polióis (trimetilolpropano e pentaeritritol). Além disso, verificou-se as propriedades físico-químicas dos lubrificantes e a influência da abstração do hidrogênio β na estabilidade térmica por estudos termogravimétricos. Foram também realizados estudos reológicos e a avaliação da toxicidade frente a larvas do microcrustáceo *Artemia salina*.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais

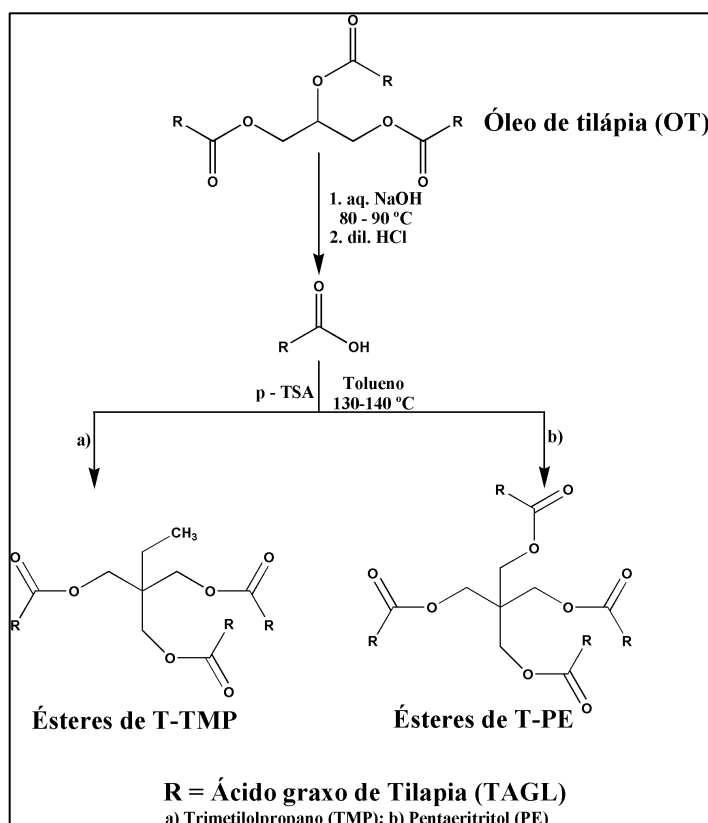
O óleo de tilápia foi obtido pelo cozimento das vísceras da Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) de acordo com metodologia publicada anteriormente (VALLE et al., 2018). As vísceras foram coletadas em feiras locais de Fortaleza-Ceará. Pentaeritritol (> 98,0% em peso), trimetilopropano ($\geq 98,0\%$ em peso), ácido *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA) ($\geq 98,0\%$ em peso), dimetilsulfóxido ($\geq 99,9\%$), tolueno (> 99,8%), sílica flash e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) ($\geq 99,0\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Hexano (99%), acetato de etila (99%), ácido clorídrico (HCl), e hidróxido de sódio (NaOH) foram fornecidos pela Synth (Brasil). Todos os reagentes eram de grau analítico e foram usados diretamente sem purificação adicional. O óleo de base naftênico, NH10, foi doado pela Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor).

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Procedimento para obtenção de ácidos graxos de tilápia (TAGL)

Foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (32 g em 400 mL de água) e adicionado o óleo de tilápia (40 g). A mistura foi agitada mecanicamente por 4 h a 80–90 °C seguindo a metodologia de Moreira et al. (2020). O esquema completo da reação é mostrado na FIGURA 17. Após esse período, a reação foi resfriada a aproximadamente 50 °C, e ácido clorídrico (5 mol. L⁻¹) foi adicionado à mistura de reação até que o pH se tornasse levemente ácido. A fase orgânica foi extraída com acetato de etila, seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada em vácuo. A conversão foi superior a 99%.

Figura 17 - Esquema da rota sintética para produção dos ésteres derivados do óleo de tilápia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.2.2 Preparação de ésteres de TMP (T-TMPE) e PE (T-PEE) dos AGLs de tilápia

Trimetilolpropano (1,99 g, 14,8 mmol), ácido graxo de tilápia (20,0 g, 72,64 mmol) e tolueno (25 mL) foram agitados a 135-140 °C na presença de *p*-TSA (0,2 g, 1% da massa inicial de ácido graxo de tilápia) como catalisador por 6 h, metodologia de Moreira et al. (2020). Depois de ser resfriada à temperatura ambiente, a mistura reacional foi lavada com água destilada até a neutralidade. A camada orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi ainda purificado por cromatografia flash (hexano / acetato de etila, 95: 5). O produto foi obtido com 79,6% de rendimento em massa e 98,2% de conversão. A preparação de ésteres de pentaeritritol de ácido graxo de tilápia (T-PEE) foi realizada usando o mesmo procedimento descrito acima. Pentaeritritol (2,01 g, 14,8 mmol) foi misturado com ácido graxo de tilápia (20,0 g, 72,65 mmol) na presença de *p*-TSA (0,2 g, 1% da massa de ácido graxo de tilápia inicial). O rendimento em massa encontrado foi de 71,8% e a conversão de

98,0% para T-PEE. As estruturas de T-TMPE e T-PEE foram confirmadas por RMN de ^1H e ^{13}C e espectroscopia de infravermelho.

5.2.2.3 *Análises espectroscópicas*

As modificações químicas realizadas foram acompanhadas pelas técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho (IV). Os espectros de RMN foram obtidos usando um espectrômetro Bruker® modelo DPX-500 operando a 500 MHz para hidrogênio e 125 MHz para carbono. Como solvente para todas as amostras, foi utilizado clorofórmio deuterado. Os espectros de infravermelho foram realizados no modo ATR (refletância total atenuada) em um espectrômetro Shimadzu modelo IRTracer-100, sendo os espectros expressos pela razão do número de onda (cm^{-1}).

5.2.2.4 *Cromatografia de gasosa acoplada ao detector de ionização de chama*

A composição de ácidos graxos do óleo de tilápia foi determinada por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chama. Os ésteres metílicos da tilápia foram previamente preparados a partir da esterificação dos ácidos graxos de tilápia com metanol e posteriormente avaliados com um cromatógrafo a gás / detector de ionização por chama (GC / FID, Modelo CG-FID-17A, Shimadzu) utilizando a coluna capilar (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano, 30 mm x 0,25 mm, espessura do filme $dF = 0,1 \mu\text{m}$, gradiente de temperatura: 80 °C (isoterma de 3 min), 15 °C.min $^{-1}$ a 240 °C (isoterma de 2 min), então 20 °C.min $^{-1}$ a 260 °C, gás de arraste: N_2 (1,5 mL.min $^{-1}$). A amostra foi injetada a uma temperatura de 280 °C.

5.2.2.5 *Análise físico-química*

Diferentes técnicas físico-químicas foram avaliadas para cada amostra de biolubrificantes. A densidade das amostras foi medida a 20 °C de acordo com o método ASTM - D1298, e a viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C de acordo com ASTM - D445, ambas as análises foram realizadas no equipamento SVM 3000 - Anton Paar. O índice de viscosidade foi obtido a partir dos valores de viscosidade cinética, de acordo com ASTM D2270.

5.2.2.6 *Análise termogravimétrica*

A medição da estabilidade térmica das amostras foi investigada sob fluxo de ar sintético ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a taxa de aquecimento constante ($20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até a temperatura máxima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas no equipamento de análise termogravimétrica / térmica diferencial Shimadzu® DTG - 60H. Aproximadamente $5,0 \pm 0,25 \text{ mg}$ da amostra foram pesados em um suporte de alumina.

5.2.2.7 *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

As análises de DSC foram realizadas em atmosfera inerte (N_2 , $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para verificar os pontos de fusão e solidificação. O equipamento utilizado foi um DSC Q2000 da TA Instruments. A massa das amostras utilizadas em cada análise foi cerca de 15–20 mg. Para a realização das análises, foram utilizadas três corridas: a primeira (de temperatura ambiente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), a segunda (de 100 a $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e a terceira (de $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Os resultados de aquecimento usados para discussão dos resultados referem-se à terceira execução.

5.2.2.8 *Medições Reológicas*

Aproximadamente $0,5 \text{ mL}$ das amostras foram submetidas a medidas reológicas em um reômetro de tensão controlada (AR 2000, TA Instruments - Advanced Rheometer) com geometria de placa cônica (cone de aço de 40 mm , 1° e lacuna de $47 \text{ }\mu\text{m}$). As propriedades reológicas foram realizadas utilizando taxas de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} e medindo a tensão de cisalhamento correspondente em quatro temperaturas (20 , 40 , 60 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$). A viscosidade dos lubrificantes foi avaliada aplicando uma taxa de cisalhamento constante de 10 s^{-1} em temperaturas variando de 10 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.2.9 *Toxicidade contra Artemia salina*

As toxicidades das amostras T-TMPE e T-PEE foram testadas usando o ensaio de letalidade de *A. salina*. O óleo básico lubrificante comercial, NH-10, foi usado como referência para comparar os resultados. Este método segue a metodologia de Meyer et al. (1982) adotada por Barbosa et al. (2005). O resultado foi expresso em uma concentração letal de 50% (CL_{50})

das larvas. O valor foi estimado por regressão linear plotando o número de larvas mortas *versus* a concentração das amostras. Os testes foram realizados em triplicata e os resultados apresentados como média \pm desvio padrão do CL₅₀.

5.2.2.10 Análise estatística

Para a análise dos resultados de toxicidade, foi utilizado o modelo estatístico unilateral Kruskal-Wallis, seguido das comparações múltiplas de Dunn utilizando o software GradPad Prism versão 6.0. Os valores são apresentados como média \pm DP (desvio padrão). Para ser considerado estatisticamente significativo, deve-se obter, $p < 0,05$.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Composição de ácidos graxos da tilápia

O óleo extraído das vísceras de tilápia possui uma aparência heterogênea, onde é possível verificar e separar, por centrifugação, uma porção com maior teor de saturados e outra com maior teor de insaturados (VALLE et al., 2018). A pesquisa foi realizada com a porção de óleo com maior teor de insaturado, essa apresentou índice de viscosidade de 189,4. A composição do óleo foi determinada por CG-FID e comparada com os dados da literatura (TABELA 5). Verificou-se que os ácidos graxos saturados corresponderam a 38,68% da composição do óleo. O ácido graxo saturado majoritário foi o ácido palmítico que apresentou um percentual de 29,5%. Os ácidos monoinsaturados corresponderam a 34,74%, com o ácido oleico na maior proporção de 23,86%. Por fim, 26,58% da composição verificada foi de ácidos poliinsaturados, com o ácido linoleico com um percentual de 9,99%. As propriedades físico-químicas do óleo de tilápia são mostradas na TABELA 6.

Tabela 5 - Composição percentual relativa de ácidos graxos no óleo de tilápia.

Ácidos Graxos	Símbolo	Composição (%)		
		Este trabalho	Moraes et al. (2020)	Angulo et al. (2018)
Mirístico	C14:0	3,60	2,82	13,5
Miristólico	C14:1	0,39	-	-

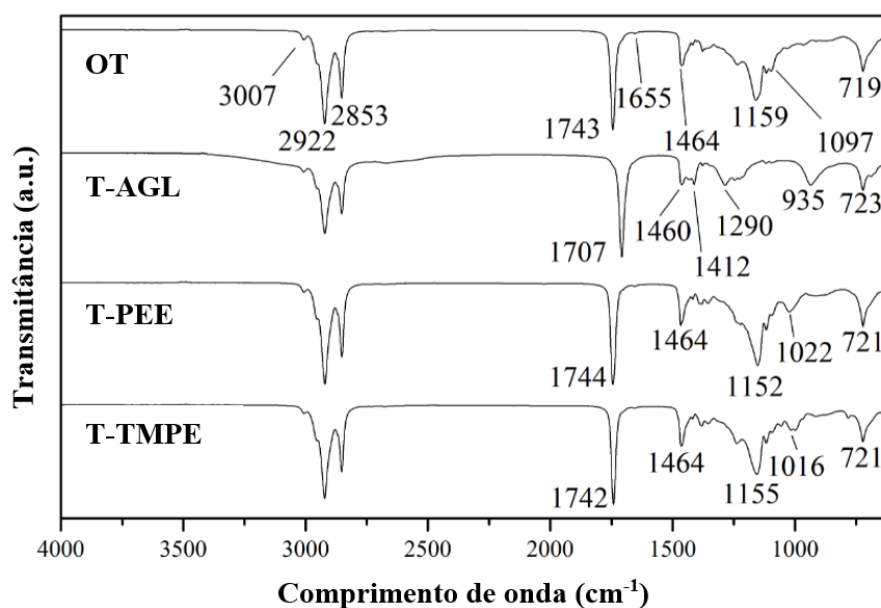
Palmítico	C16:0	29,50	21,82	29,6
Palmitoleico	C16:1	6,14	5,59	13,7
Palmitidônico	C16:4	-	-	4,1
Estearíco	C18:0	3,74	5,30	3,8
Oleico	C18:1	23,86	38,67	12,7
Linoleico	C18:2	9,99	15,55	1,4
Linolênico	C18:3	7,73	2,32	-
Estearidônico	C18:4	-	-	3,6
Araquídico	C20:0	0,11	-	-
Eicosenóico	C20:1	4,23	-	-
Eicosadienóico	C20:2	3,15	0,55	-
Eicosatrienóico	C20:3	4,98	-	-
Eicosatetraenóico	C20:4	0,40	-	-
Eicosapentaenóico	C20:5	-	0,74	11,0
Docosenóico	C22:1	0,10	-	-
Docosadienóico	C22:2	0,33	-	-
Docosatetraenóico	C22:4	-	-	-
Docosahexaenóico	C22:6	-	2,45	1,8
Tricosanóico	C23:0	1,59	-	-
Lignocérico	C24:0	0,14	0,67	-
Nervônico	C24:1	0,02	-	-
Outros	-	-	-	4,8
∑ Saturados		38,68	30,61	46,9
∑ Monoinsaturados		34,74	44,26	26,4
∑ Poliinsaturados		26,58	21,61	21,9

5.3.2 Caracterização estrutural

As modificações químicas do óleo de tilápia foram acompanhadas por espectroscopia de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C . Através dos espectros de infravermelho (FIGURA 18) foram verificadas as modificações estruturais ocorridas na cadeia do óleo. A produção de AGL de tilápia através da reação de hidrólise foi confirmada pela mudança na frequência da carbonila, anteriormente em 1742 cm^{-1} atribuída à função éster para 1707 cm^{-1} , correspondendo à função ácido carboxílico. Na etapa seguinte da reação, a reação de esterificação foi realizada e confirmada pelo aparecimento da banda de absorção intensa,

característica da vibração de estiramento da carbonila de éster, observada em 1744 cm^{-1} (T-PEE) e 1742 cm^{-1} (T-TMPE). As bandas correspondentes à vibração de alongamento das ligações éster C-O-C, em 1152 cm^{-1} (T-PEE) e 1155 cm^{-1} (T-TMPE), também confirmam que as funções éster se formaram em todos os produtos de esterificação.

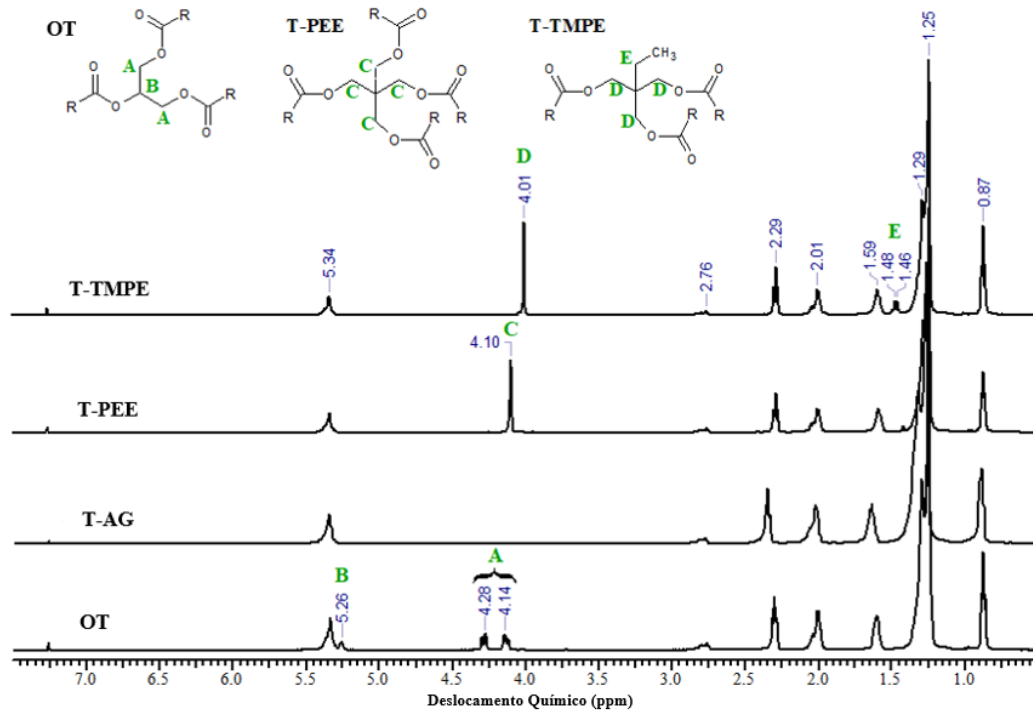
Figura 18 - Comparação dos espectros de infravermelho do óleo de tilápia (OT) e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os produtos obtidos nas diferentes rotas sintéticas também foram monitorados por RMN de ^1H (FIGURA 19). A reação de hidrólise do óleo de tilápia foi confirmada pelo desaparecimento total dos sinais dos hidrogênios A e B da porção glicérol em 4,12 - 4,30 ppm e 5,25 - 5,27 ppm para os hidrogênios metilênicos e metínico, respectivamente. Os TAGLs foram submetidos à reação de esterificação, e os produtos com pentaeritritol e trimetilolpropano apresentaram singleto em 4,10 ppm (sinal C) e 4,01 ppm (sinal D), respectivamente, referentes aos prótons de metileno dos ésteres formados. A ausência de outros sinais além dos singletos indica que os polióis foram completamente substituídos. No espectro do T-TMPE, o sinal característico referente aos hidrogênios metilênicos (sinal E) do grupo etila do TMP aparece como um quarteto na região de 1,49-1,45 ppm.

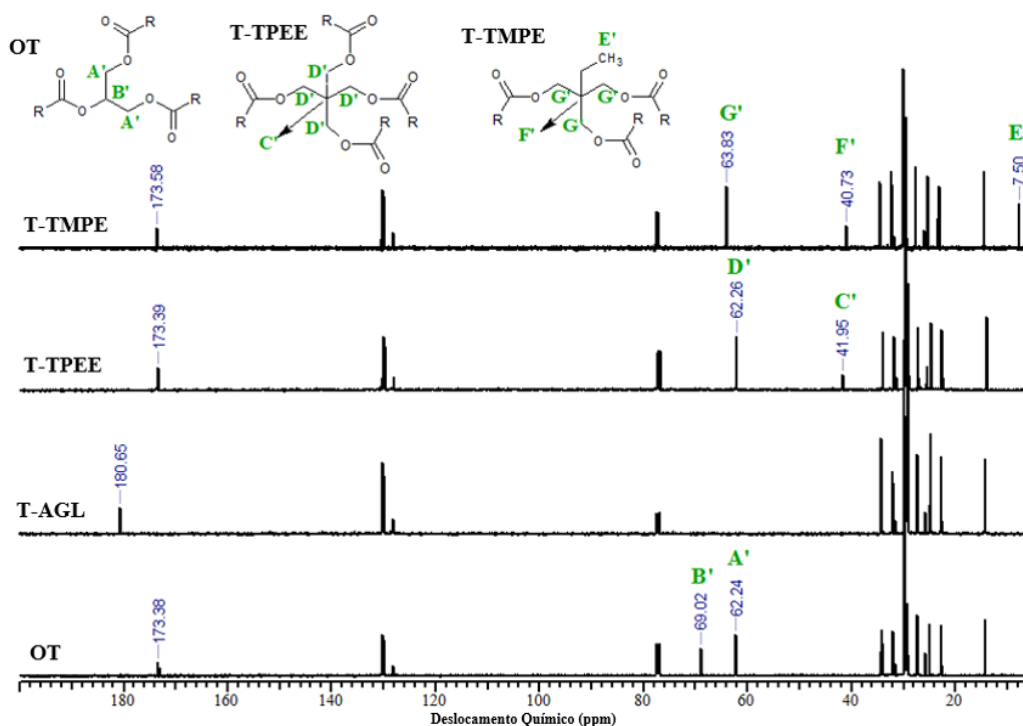
Figura 19 - Comparação de espectros de RMN de ^1H do óleo de tilápia e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de RMN de ^{13}C (FIGURA 20) também confirmaram as mudanças químicas. A supressão dos sinais da cadeia de glicerol em 62,2 ppm (sinal A') e 69,0 ppm (sinal B') no TAGL, bem como o sinal a 180,6 ppm referente a carbonila do ácido carboxílico, indicam que a reação de hidrólise ocorreu completamente. Os deslocamentos químicos em 173,4 ppm (T-PEE) e 173,6 ppm (T-TMPE), referentes ao carbono carbonílico de éster, confirmam a reação de esterificação com os álcoois pentaeritritol e trimetilolpropano, respectivamente. Outros sinais característicos corroboram para a determinação da estrutura, os sinais 62,3 ppm (sinal D') e 63,8 ppm (sinal G') referem-se aos carbonos metilênicos da estrutura do pentaeritritol e trimetilolpropano, respectivamente. O sinal de 7,5 ppm (sinal E') refere-se ao grupo metílico da estrutura do trimetilolpropano. Todas as atribuições relacionadas às cadeias dos ésteres sintetizados são mostradas a seguir e estão de acordo com os dados da literatura (MOREIRA et al., 2020; CAVALCANTE et al., 2019; KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012; YASA et al., 2017).

Figura 20 - Comparação de espectros de RMN de ^{13}C do óleo de tilápia e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dados espectrométricos de ésteres de TMP de ácidos graxos de tilápia (T - TMPE)

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 5,39 - 5,31 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 4,01 (s, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$); 2,81-2,75 (t, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 2,31 - 2,28 (t, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,06 - 1,98 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 1,62 - 1,57 (m, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,49 - 1,45 (q, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,34 - 1,25 (m, $(-\text{CH}_2)_n$); 0,89 - 0,86 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3 , ppm): 173,6 ($-\text{CO}-$); 130,3 - 129,9 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 128,2 - 128,0 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 63,8 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$); 40,8 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$); 34,3 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-$); 32,0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 29,9 - 27,3 ($-(\text{CH}_2)_n-$); 27,4 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 25,8 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 25,1 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 23,2 (CH_3-CH_2-); 22,8 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$); 14,2 ($-\text{CH}_3$); 7,5 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}$).

Espectroscopia de Infravermelho (cm^{-1}): 3007 ($=\text{C}-\text{H}$); 1742 ($-\text{C}=\text{O}$); 1155 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Dados espectrométricos de ésteres de PE de ácidos graxos de tilápia (T-PEE)

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , ppm): 5,40 - 5,30 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4,10 (s, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$); 2,85 - 2,75 (t, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 2,31 - 2,28 (t, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,05 - 1,98

(m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$); 1,62 - 1,57 (m, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-$); 1,35 - 1,25 (m, $-(\text{CH}_2)_n$); 0,88 - 0,86 (t, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$).

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3 , ppm): 173,4 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}-$); 130,3 - 129,8 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-$); 128,2 - 128,0 ($-\text{CH}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\text{CH}-$); 62,3 ($-\text{CO}-\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{C}-$); 41,9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)_4$); 34,2 ($-\text{CO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$); 32,0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$); 29,9 - 29,1 ($-(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_n-$); 27,3 ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 25,8 ($-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}=\text{CH}-$); 25,0 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$); 22,8 ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$); 14,2 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3-$).

Espectroscopia de Infravermelho (cm^{-1}): 3007 ($=\text{C}-\text{H}$); 1744 ($-\text{C}=\text{O}$); 1152 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

5.3.3 Caracterização físico-química do óleo de tilápia e seus derivados.

A avaliação das propriedades físico-químicas dos compostos produzidos é de grande importância, considerando a aplicação pretendida dos produtos. Propriedades como viscosidade e índice de viscosidade são consideradas indispensáveis, associadas a outras, como as propriedades térmicas, para uma melhor caracterização de um biolubrificante. Os ésteres sintetizados com os polióis TMP e PE, apresentaram viscosidades cinemáticas a 40 °C, superior à do óleo de tilápia, com valores de $53,70 \pm 0,01$ e $131,69 \pm 0,01$ cSt, respectivamente. As viscosidades cinemáticas a 100 °C foram de 10,23 cSt (T-TMPE) e 18,03 cSt (T-PEE). Todos os dados relativos à viscosidade estão resumidos na TABELA 6. Esses valores crescentes de viscosidades dos ésteres de TMP e PE, em relação ao óleo, estão relacionados principalmente ao aumento da massa molar das cadeias. Resultados semelhantes foram verificados por diferentes autores (KAMALAKAR et al., 2013; PADMAJA et al., 2012; YASA et al., 2017; MOREIRA et al., 2020; BELAGUR e CHITIMI, 2013; ERHAN e PEREZ, 2002).

O índice de viscosidade (IV) indica a mudança da fluidez com a temperatura, e altos valores do índice de viscosidade indicam menor variação da viscosidade do material com a temperatura. Os ésteres de tilápia apresentaram altos índices de viscosidade, 182 (T-TMPE) e 153 (T-PEE). No trabalho de Angulo et al. (2018) o éster sintetizado com óleo do resíduo de tilápia e TMP, por meio da reação de transesterificação, apresentou as viscosidades cinemáticas de 23,16 cSt (40 °C) e 5,81 cSt (100 °C). Apesar da similaridade da matéria-prima utilizada, esses resultados foram inferiores à viscosidade T-TMPE encontrada nesta pesquisa. Essa diferença entre a viscosidade observada por Angulo et al. (2018) e os resultados descritos no presente estudo deve estar relacionada, possivelmente, à presença de éster etílico residual

utilizado na transesterificação, uma vez que os autores não mencionaram processos de purificação do lubrificante com trimetilolpropano.

A composição dos ácidos graxos influencia fortemente as propriedades físico-químicas dos óleos. Fatores como o tamanho da cadeia, a presença e a quantidade de insaturação são fatores determinantes para mudanças nas viscosidades dos biolubrificantes. As TABELAS 7 e 8 comparam diferentes óleos com composições distintas para verificação dos fatores mencionados anteriormente.

Os materiais ricos em ácidos graxos saturados apresentam os maiores valores de viscosidade, como é o caso dos ésteres TMP sintetizados com óleo rico em gorduras saturadas (KAMALAKAR et al., 2015a) e com óleo de palma com alto teor de ácido palmítico (FERNANDES et al., 2018), que apresentam valores de viscosidade a 40 °C variando de 42 a 54 cSt. Ao analisar materiais produzidos a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos insaturados, os valores de viscosidade tendem a diminuir, como acontece com os ésteres de TMP e PE produzidos a partir do óleo de Moringa, rico em ácido oleico (MOREIRA et al., 2020) e óleo de semente de borracha rico em ácido oleico, linoleico e linolênico (KAMALAKAR et al., 2013), bem como os ésteres de TMP com óleo de cozinha residual com alto teor de ácido oleico e linoleico (WANG et al., 2014). As viscosidades a 40 °C foram aproximadas com um valor médio de 38,5 cSt para ésteres de TMP e entre 62 e 64 cSt para ésteres de PE.

Além da insaturação, o tamanho da cadeia também contribui para a variação da viscosidade. Os trabalhos que utilizaram os ácidos iso-undecanóico e iso-undecenóico (YASA et al., 2017), e o ácido 10-undecenóico (PADMAJA et al., 2012) apresentaram valores de viscosidade ainda mais reduzidos entre 23 e 30 cSt para os ésteres de TMP e entre 36 e 43 cSt para ésteres de PE. Desta forma, constata-se que conhecendo a composição da matéria-prima é possível gerar produtos com viscosidade variadas podendo serem aplicados em finalidades distintas.

Tabela 6 - Propriedades do óleo de tilápia e seus derivados.

Propriedades		Método	OT	T-TMPE	T-PEE
Viscosidade	40 °C	ASTM D445	35,16	53,70	131,69
Cinemática (cSt)	100 °C		7,52	10,23	18,03
Índice de Viscosidade (IV)		ASTM D2270	189	182	153
Densidade (20 °C) (g.cm⁻³)		ASTM D1298	0,9144	0,9176	0,9410

ISO 3448 (40 °C - cSt)

ISO VG 32

ISO VG 46

ISO VG 150

Tabela 7 - Comparação das propriedades de diferentes ésteres de TMP.

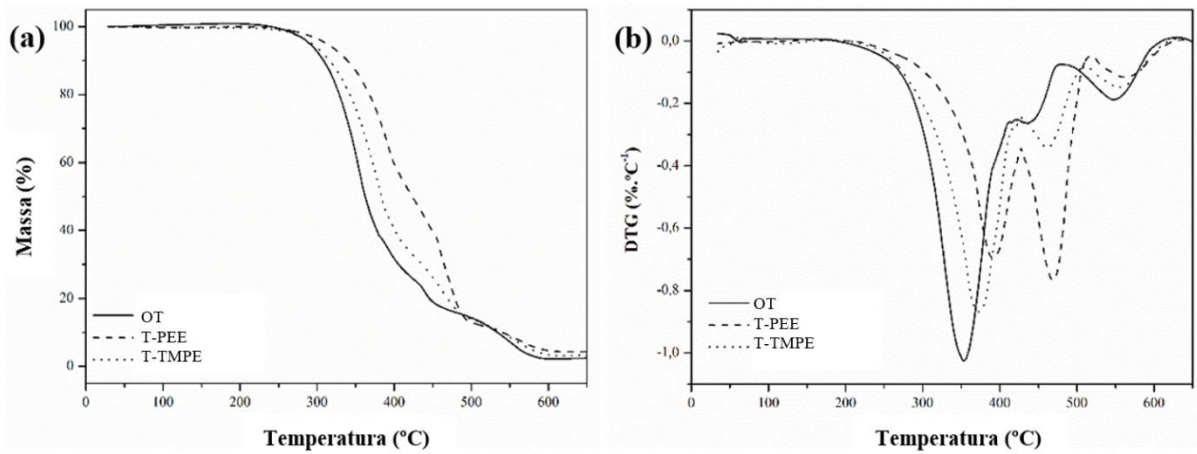
Material de partida	Viscosidade		Índice de Viscosidade	Referências
	Cinemática (cSt)			
	40 °C	100 °C		
Óleo de Tilápia	53,70	10,23	182	Esse trabalho
Ácidos graxos rico em saturado	50,6	9,98	190	Kamalakar et al. (2015a)
Ácido graxo de palma	42,50	8,61	187	Fernandes et al. (2018)
Óleo de Moringa	39,12	7,72	172	Moreira et al. (2020)
Óleo residual de cozinha	38,6	8,44	204	Wang et al. (2014)
Óleo de semente de borracha	38,4	8,6	212	Kamalakar et al. (2013)
Ácido Iso-Undecanóico	30,89	6,16	153	Yasa et al. (2017)
Ácido Iso-Undecenóico	30,74	6,11	151	Yasa et al. (2017)
Ácido 10-undecenóico	23,8	5,3	165	Padmaja et al. (2012)

Tabela 8 - Comparação das propriedades de diferentes ésteres de PE.

Material de partida	Viscosidade		Índice de Viscosidade	Referências
	Cinemática (cSt)			
	40 °C	100 °C		
Óleo de Tilápia	131,69	18,03	153	Esse trabalho
Ácido Láurico	-	-	162	Mahmud and Salimon, (2013)
Óleo de Moringa	64,20	12,10	190	Moreira et al. (2020)
Óleo de semente de borracha	62,6	12,6	206	Kamalakar et al. (2013)
Ácido Iso-Undecanóico	42,43	7,82	157	Yasa et al. (2017)
Ácido Iso-Undecenóico	41,11	7,47	150	Yasa et al. (2017)
Ácido 10-undecenóico	36,1	7,3	172	Padmaja et al. (2012)

5.3.4 Análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) do óleo de tilápia e seus derivados

Figura 21 - (a) Curva TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera oxidativa de OT e seus derivados; (b) Curva DTG a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de OT e seus derivados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de avaliar e comparar a estabilidade térmica do óleo de tilápia e seus derivados. A análise foi realizada em atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Três eventos térmicos foram observados através das curvas DTG de óleo de tilápia e seus derivados (FIGURA 21(b)), que são característicos dos triglicerídeos (Santos et al., 2010b; Arruda et al., 2016), e segundo Ferreira et al. (2019) estão associados à volatilização e degradação térmica de ésteres. Além disso, verificou-se que os produtos T-TMPE e T-PEE apresentaram valores de T_{onset} maiores que o óleo (FIGURA 21(a)). Esse comportamento demonstra que as modificações feitas na cadeia do triacilglicerol geraram produtos mais estáveis termicamente. O aumento da estabilidade térmica está relacionado à ausência do hidrogênio β na cadeia de ésteres de TMP e PE.

Dentre os ésteres sintetizados, destaca-se o derivado do pentaeritritol (T_{onset} $323,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) que apresentou melhor desempenho com uma temperatura inicial superior ao éster trimetilolpropano (T_{onset} $311,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Padmaja et al. (2012) e Yasa et al. (2017) encontraram resultados semelhantes, com o éster derivado de pentaeritritol mais estável termicamente do que ésteres de trimetilolpropano. As temperaturas de início, fim e pico de DTG para OT, T-TMPE e T-PEE foram compiladas na TABELA 9.

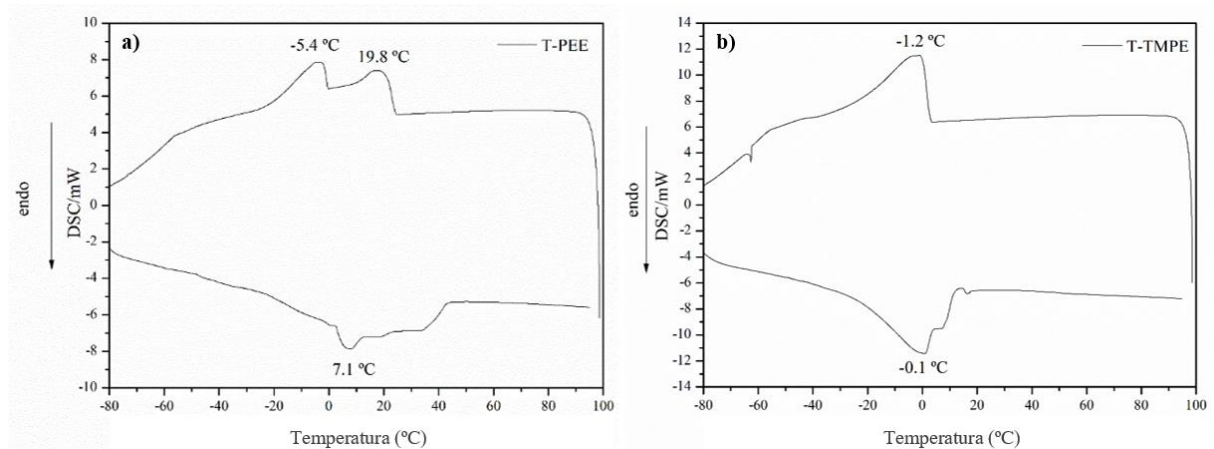
Tabela 9 - Temperaturas de início, pico e fim (°C) dos eventos térmicos de OT, T-PEE e T-TMPE.

Evento	OT			T-PEE			T-TMPE		
	T _{on}	T _p	T _b	T _{on}	T _p	T _b	T _{on}	T _p	T _b
1º	302,5	352,8	376,5	323,1	387,8	452,0	311,8	373,5	401,3
2º	376,5	444,2	454,4	452,0	470,0	483,5	401,3	462,8	486,5
3º	454,4	548,2	587,4	483,5	563,4	599,0	486,5	558,8	594,4

T_{on} = temperatura inicial (°C); T_p = pico de temperatura (°C); T_b = temperatura final (°C)

Para um direcionamento adequado da aplicação de um lubrificante, a avaliação das características de fluxo é imprescindível. Este parâmetro é determinado pela verificação do ponto de fluidez. No entanto, para substâncias relativamente puras, o ponto de fluidez é semelhante ao ponto de fusão (YAO et al., 2010). Neste trabalho, os poliésteres sintetizados foram purificados por coluna para garantir que os produtos fossem os mais uniformes possíveis, com a máxima substituição dos polióis. Uma técnica que permite a verificação do ponto de fusão de forma rápida, precisa e com pequena quantidade de massa é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nesse sentido, vários pesquisadores têm utilizado essa técnica para determinar as propriedades de biolubrificantes em baixas temperaturas (AJITHKUMAR et al., 2009; YAO et al., 2010; CAVALCANTE et al., 2014; CAVALCANTE et al., 2019; MOREIRA et al., 2020).

Figura 22 - Curva de DSC do (a) T-PEE e (b) T-TMPE.



Fonte: Elaborada pelo autor.

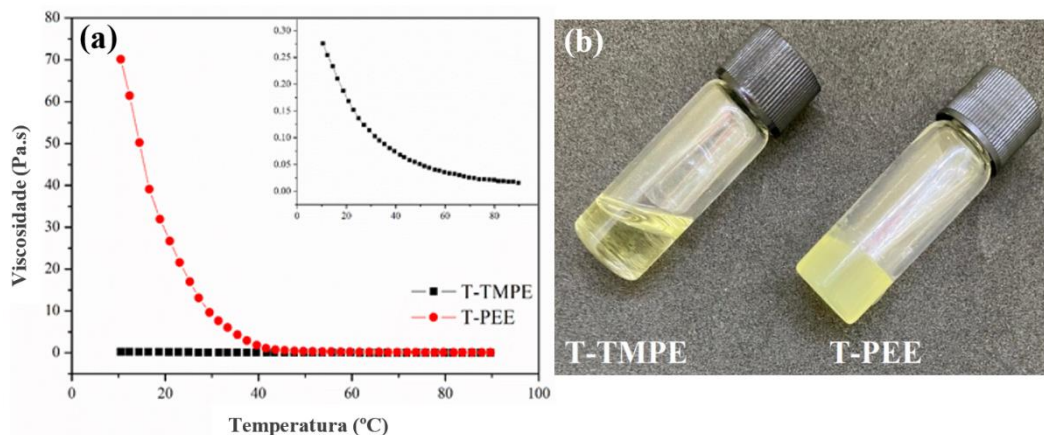
Os ésteres de tilápia foram analisados por DSC e os resultados verificados no 2º aquecimento (FIGURA 22) revelaram eventos de fusão em uma região ampla com temperaturas máximas de pico em $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $7,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ para T-TMPE e T-PEE, respectivamente. As curvas de resfriamento para T-PEE mostraram dois processos de cristalização em $19,8$ e $-5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto para T-TMPE apenas um processo de cristalização foi observado em $-1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vários fatores podem influenciar a variação do ponto de fusão. No caso dos triacilgliceróis, a variação na composição dos ácidos graxos, contribui fortemente para a formação de diferentes formas cristalinas (HAGEMANN et al., 1972; SHARMA et al., 2009). Foon et al. (2006) realizaram um estudo detalhado da influência da cadeia de ácidos graxos de ésteres metílicos do óleo de palma e descobriram que o aumento na porcentagem de ácidos graxos saturados desloca os valores dos pontos de fusão para temperaturas mais altas e positivas. Angulo et al. (2018) encontraram para o éster de TMP com óleo de resíduo de tilápia o ponto de fluidez de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kamalakar et al. (2015a) sintetizaram ésteres de TMP com ácidos graxos ricos em compostos saturados e verificaram o ponto de fluidez de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mahamud e Salimon (2013) sintetizaram ésteres com pentaeritritol e ácido láurico e a temperatura encontrada de ponto de fluidez foi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses resultados corroboram que a presença de ácidos graxos saturados modifica as propriedades de fluxo, aumentando o ponto de fusão dos compostos.

Além da composição dos ácidos graxos, outro fator que influencia o ponto de fusão dos poliésteres é a estrutura da cadeia do poliol utilizado na síntese. O mesmo comportamento verificado para os poliésteres de tilápia, também foi observado por outros autores, onde independentemente da composição dos ácidos graxos, os ésteres com pentaeritritol sempre apresentaram valores de ponto de fusão ou de fluidez superiores aos ésteres TMP (YASA et al., 2017; PADMAJA et al., 2012; KAMALAKAR et al., 2013; KAMALAKAR et al., 2015b; MOREIRA et al., 2020). Como exemplo, no trabalho com poliésteres de Moringa, os ésteres de pentaeritritol (p.f. $30,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentaram valores de ponto de fusão mais elevados do que aqueles sintetizados com trimetilolpropano (p.f. $-38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) (MOREIRA et al., 2020). Esse fenômeno pode estar relacionado a uma maior simetria presente na molécula sintetizada com PE em relação ao TMP e à sua maior massa molar. No trimetilolpropano existe a possibilidade de três substituições, além de um grupo etila na cadeia do poliol que impede um melhor acoplamento das cadeias, enquanto o pentaeritritol tem uma estrutura simétrica com quatro posições possíveis de substituição por ácidos graxos. A estrutura do poliéster com PE possibilita um empacotamento mais eficiente das moléculas, resultando em altos valores de ponto de fusão, tornando o lubrificante uma graxa semi-pastosa em temperatura ambiente.

5.3.5 Comportamento reológico

O estudo das propriedades reológicas de um lubrificante é fundamental quando se pensa em otimizar a aplicação, pois ajuda a prever o comportamento da amostra durante o processamento. Um dos parâmetros reológicos mais relevantes a serem avaliados é a viscosidade, pois pode afetar características como nível de desgaste e atrito entre superfícies (ATTIA et al., 2020). Neste trabalho, além do estudo da viscosidade cinemática, foi realizado um estudo de escoamento reológico, avaliando a viscosidade em função da temperatura, variando de 10 a 90 °C a uma taxa de cisalhamento constante de 10 s⁻¹. Os resultados de viscosidade observados no estudo reológico corroboram o estudo da viscosidade cinemática. O T-PEE apresentou um resultado de viscosidade no estudo reológico muito superior ao do T-TMPE, como pode ser visto na FIGURA 23a. Este comportamento também foi observado no ensaio de viscosidade cinemática, cujas viscosidades do T-PEE foram sempre superiores às do T-TMPE nas temperaturas de 40 e 100 °C. Na FIGURA 23a verifica-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, porém numa dependência não linear. O perfil pode estar relacionado à energia necessária para superar a resistência ao fluxo, que está relacionada ao enfraquecimento das forças de atração entre as moléculas biolubrificantes (TEIXEIRA et al., 2018). Esse mesmo perfil foi observado para diversos óleos vegetais, como óleo de sapucaia, óleo de coco, óleo de gergelim, óleo de abóbora (TEIXEIRA et al., 2018; CHOUDHURY et al., 2021) e diferentes lubrificantes de origem vegetal e óleo residual (ATTIA et al., 2020), sendo relatado neste trabalho em lubrificantes de origem animal.

Figura 23 - (a) Efeito da temperatura no comportamento da viscosidade de T-TMPE e T-PEE a uma taxa de cisalhamento constante de 10 s⁻¹; (b) Imagem dos lubrificantes de tilápia em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

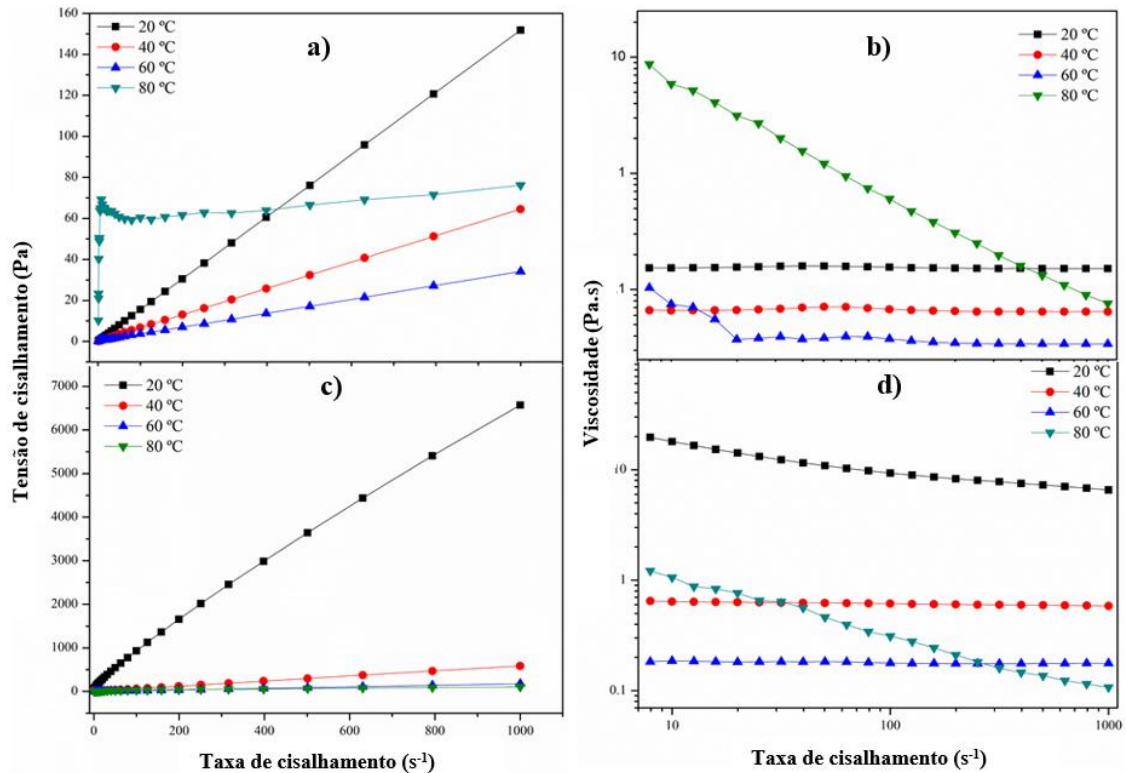
Os lubrificantes de tilápia apresentaram comportamentos distintos de fluxo em diferentes temperaturas. Avaliando as FIGURAS 24a e 24b verificamos que o biolubrificante T-TMPE nas temperaturas de 20 e 40 °C apresentou um comportamento Newtoniano, uma vez que houve um aumento linear da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento e a viscosidade dinâmica se manteve constante independente da taxa de cisalhamento. Na temperatura de 60 °C, um comportamento predominantemente newtoniano foi observado, uma vez que a viscosidade se mantém constante no cisalhamento de 20 s⁻¹ a 1000 s⁻¹. No entanto, na temperatura de 80 °C verificamos o desvio da linearidade e uma redução da viscosidade à medida que aumenta a taxa de cisalhamento, o que denota um perfil não-Newtoniano ou pseudoplástico.

Para o lubrificante sintetizado com pentaeritritol as curvas de fluxo (FIGURAS 24c e 24d) nas temperaturas de 20 e 80 °C apresentaram um perfil distinto das demais temperaturas estudadas. Esse comportamento fica conspícuo na FIGURA 24d onde a viscosidade nas temperaturas de 20 e 80 °C descrescem com o aumento da taxa de cisalhamento, o que indica um perfil não-Newtoniano. O T-PEE se comportou como um líquido newtoniano apenas em 40 e 60 °C. O comportamento diferenciado observado na curva a 20 °C (FIGURA 24d) é evidenciado pela redução da viscosidade em toda a extensão da taxa de cisalhamento, além desta ser bem mais elevada que as viscosidades observadas nas demais temperaturas. Esse comportamento está relacionado à baixa energia térmica das moléculas de T-PEE, que nessa temperatura se encontra no estado “sólido macio” (tipo gel) (FIGURA 23b). Uma vez no estado sólido macio a viscosidade se mostra elevada devido a intensificação das interações intermoleculares, que vão sendo decompostas através do cisalhamento. Comportamento semelhante foi verificado no estudo reológico feito com óleo de Moringa, o qual apresentou comportamento não-Newtoniano na menor (10 °C) e maior (70 °C) temperaturas de estudo (NWOKOCHA e AREMU, 2017).

Em ambos os lubrificantes, T-TMPE e T-PEE, na temperatura de 80 °C verificou-se um aumento da viscosidade, onde a tendência seria a redução (FIGURAS 24b e 24d). Segundo Nwokocha e Aremu (2017) o aumento das viscosidades em temperaturas mais elevadas é indicativo de reações de polimerização dos carbonos insaturados, gerando uma espécie de resina. Para a confirmação dos perfis dos lubrificantes foi realizado uma análise de regressão para todas as curvas de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, os resultados estão apresentados na TABELA 10. Com exceção das curvas de T-TMPE a 80 °C e

T-PEE a 10 e 80 ° C, todas as outras curvas apresentaram R^2 ajustado $> 0,9996$, confirmando o comportamento newtoniano.

Figura 24 - Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento e efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de T-TMPE (a, b) e T-PEE (c, d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 - Análise de regressão das curvas de fluxo de T-TMPE e T-PEE.

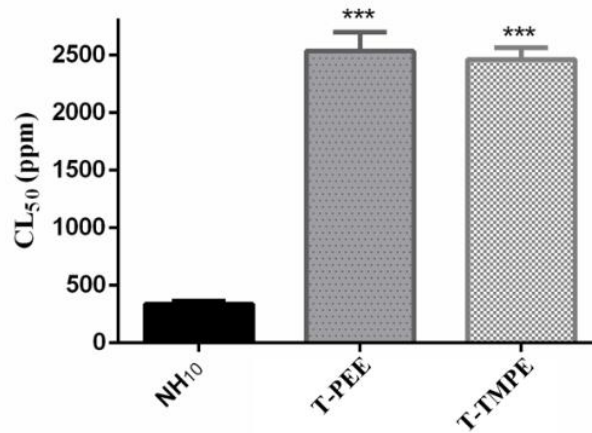
Amostra	T-TMPE	Equação da reta $y = a + b \cdot x$		
R² ajustado	0,99999 (20°C)	0,99994 (40°C)	0,9996 (60°C)	0,16079 (80°C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	0,12787	0,03087	
	Inclinação (b)	0,15175	1,04397E-4	
40 °C	Intercepto (a)	0,10093	0,02617	
	Inclinação (b)	0,06441	8,85024E-5	
60 °C	Intercepto (a)	0,33031	0,03636	
	Inclinação (b)	0,0336	1,22984E-4	
80 °C	Intercepto (a)	53,64525	2,89904	
	Inclinação (b)	0,02547	0,00981	

Amostra	<i>T-PEE</i>			
R² ajustado	0,99566 (20°C)	0,99992 (40°C)	0,99998 (60°C)	0,94999 (80°C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	163,08918	23,85087	
	Inclinação (b)	6,69393	0,08067	
40 °C	Intercepto (a)	1,42655	0,28417	
	Inclinação (b)	0,58743	9,45532E-4	
60 °C	Intercepto (a)	0,06669	0,04706	
	Inclinação (b)	0,17681	1,59157E-4	
80 °C	Intercepto (a)	12,88576	1,28347	
	Inclinação (b)	0,10373	0,00434	

5.3.6 Toxicidade contra *Artemia salina* dos derivados da tilápia

O uso contínuo de lubrificantes em processos industriais e seu potencial risco de contato com o meio ambiente, produtos alimentícios e têxteis, exige um cuidado máximo e produtos ecologicamente corretos. Neste sentido, o estudo da toxicidade de lubrificantes é essencial. O estudo de toxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina* gera resultados confiáveis, precisos e facilmente interpretáveis (CAVALCANTE et al., 2019). No presente estudo, foram verificadas as variâncias de toxicidade de ésteres de tilápia contra larvas de *A. salina* com o apoio do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Após verificar as diferenças entre as amostras, foi realizado o pós-teste de Dunn para avaliar a diferença de variância entre cada distribuição amostral. De acordo com Meyer et al. (1982), valores de CL₅₀ maiores que 1000 ppm são considerados não tóxicos contra *A. salina*. Um óleo básico mineral (NH10) já usado comercialmente foi testado quanto a sua toxicidade. O NH10 foi escolhido como comparativo pelo fato de uma das rotas mais importantes de comercialização deste ser a via marítima.

Figura 25 - Toxicidade dos ésteres de tilápia (T-TMPE e T-PEE) e um óleo básico mineral (NH10).



* $p < 0,05$ vs NH10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados mostraram que houve diferença significativa na variância das amostras de ésteres de tilápia (T-PEE e T-TMPE) e NH10 ($p < 0,05$) (FIGURA 25). O NH10 foi considerado tóxico com diferença significativa em relação aos ésteres puros de tilápia e apresentou CL₅₀ de 335 ppm ± 30. Por sua vez, T-PEE e T-TMPE não apresentaram toxicidade para os microcrustáceos, com CL₅₀ de 2531 ppm ± 166 e 2460 ± 100, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo de Moreira et al. (2020), onde os ésteres de Moringa com TMP e PE foram testados contra larvas de *A. salina* e provaram ser não tóxicos. Nesse estudo o éster de pentaeritritol também apresentou valor de CL₅₀ maior do que o éster com trimetilolpropano. Cavalcante et al. (2019) testaram diferentes poliésteres do ácido undecilênico e todos apresentaram valores de CL₅₀ acima de 1000 ppm, sendo considerados seguros, enquanto o óleo mineral foi considerado tóxico.

5.4 Conclusão

A produção de ésteres a partir do óleo das vísceras de tilápia possibilitou a utilização de um resíduo para gerar um produto energético com propriedades interessantes para aplicação como lubrificantes. A composição do óleo rico em ácidos graxos saturados gerou produtos com altos índices de viscosidade e viscosidade (IV entre 150 e 182), se enquadrando em diferentes aplicações como ISO VG 46 e 150, para os ésteres de TMP e PE, respectivamente. Os produtos sem o hidrogênio β apresentaram uma melhora importante na estabilidade térmica ($T_{onset} > 310$

°C) em relação ao óleo de tilápia. O estudo reológico mostrou comportamentos diferentes entre os ésteres, entretanto um comportamento predominante de fluido newtoniano em temperaturas moderadas foi verificado. O estudo de DSC juntamente com o estudo reológico justificam as diferenças físicas dos lubrificantes de tilápia, estando os lubrificantes T-TMPE e T-PEE nos estados líquido e sólido macio (gel) em temperatura ambiente, respectivamente. Finalmente, os produtos não apresentaram toxicidade quando testados com *A. salina* o que reforça a sustentabilidade desse material. Para concluir, destacamos que a produção do óleo de tilápia a partir de resíduos da indústria pesqueira cria uma possibilidade de geração de renda a partir de um material sem valor agregado. Além disso, os ésteres sintetizados neste trabalho apresentam grande potencial para aplicação como óleo básico na produção de lubrificantes ecologicamente corretos, o que impacta na redução dos efeitos negativos ao meio ambiente.

6 CAPÍTULO IV - SÍNTESE DE ANÁLOGOS DE TRIMETILOLPROPANO E NEOPENTILGLICOL E POLIÉSTERES DE ÁCIDO OLEICO COM PROPRIEDADES LUBRIFICANTES

Resumo

Os óleos vegetais e gorduras animais são conhecidos e usados como lubrificantes e combustíveis desde a antiguidade. Entretanto, pontos críticos na cadeia dos triacilgliceróis (TAGs) geram limitações que desencorajam o uso dessas matérias primas como lubrificantes. Como alternativa para o melhoramento das características físico-químicas e termo-oxidativas dos óleos naturais o uso de polióis sem a presença do hidrogênio na posição β tem se mostrado como uma solução eficiente para a produção de biolubrificantes. Nesse contexto, uma série de polióis análogos ao trimetilolpropano (TMP) e ao neopentilglicol (NPG) foram sintetizados e aplicados na síntese de poliésteres à base de ácido oleico para aplicação com biolubrificantes. Adicionalmente, oleatos de TMP e NPG foram sintetizados para servirem de referência. Todos os poliésteres foram purificados e tiveram sua estrutura confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa. Os poliésteres apresentaram alta viscosidade, índice de viscosidade (189 - 222) e estabilidade termo-oxidativa (T_{onset} entre 258 e 285 °C), além de baixos pontos de fusão (entre -19,4 e -47,6 °C). Ademais, os poliésteres apresentaram reduzidos coeficientes de atrito (0,021 - 0,041) e diâmetro de desgaste de cicatriz na superfície metálica (0,274 - 0,448 mm). Além dos resultados satisfatórios de estabilidade térmica e lubricidade, o que sugere o potencial dessas moléculas como lubrificantes, todas as moléculas foram consideradas biosseguras quando avaliadas com o modelo de toxicidade zebrafish.

6.1 Introdução

Como resultado do crescimento populacional, o setor industrial e de transporte têm sido impulsionados, ocasionando um aumento da demanda energética mundial (ZAINAL et al., 2018). Os derivados fósseis são um dos principais recursos energéticos utilizados para suprir essa demanda, correspondendo a 80 % do consumo global (HUSSAIN, KHAN e ZHOU, 2020). Além do possível esgotamento das reservas fósseis, fatores como a toxicidade e não biodegradabilidade desses produtos têm gerado uma intensa preocupação relacionada aos riscos

ambientais e à saúde humana (BOLINA, GOMES e MENDES, 2021). Deste modo, como alternativa aos produtos fósseis, tem se intensificado a pesquisa e desenvolvimento de produtos que sejam substitutos eficientes advindos de fontes renováveis.

Uma alternativa importante de material ecológico e sustentável aos produtos fósseis são os óleos vegetais. Os óleos vegetais são constituídos em mais de 95% por triacilgliceróis (TAG), os quais são formados pela união de uma molécula de glicerol e três de ácidos graxos (NIE et al., 2020). Lubrificantes advindos de fontes vegetais, também chamados de biolubrificantes, são biodegradáveis e não tóxicos, possuem alto índice de viscosidade, baixa volatilidade e, principalmente, são renováveis (AMEEN e DURAK, 2020). No entanto, algumas desvantagens também podem ser identificadas como a baixa estabilidade térmica e oxidativa (RIOS et al., 2019; MOREIRA et al., 2020). Essas características indesejáveis estão relacionadas, em parte, à presença do hidrogênio β na porção glicerol dos TAGs, o que torna a molécula mais suscetível a reações de eliminação e oxidação, resultando na degradação do material (CAVALCANTE et al., 2014; ZAINAL et al., 2018; NIE et al., 2020). Modificações químicas adequadas na cadeia dos TAGs tem sido extensivamente utilizadas para solucionar as limitações dos óleos vegetais. Reações de esterificação e transesterificação com polióis sem o hidrogênio β geram produtos com características físico-químicas melhoradas (KAMALAKAR et al., 2013; MCNUTT e HE, 2016; FERREIRA et al., 2019; MOREIRA et al., 2020).

Os polióis sem o hidrogênio β mais utilizados na síntese de lubrificantes derivados de óleos vegetais e gorduras animais são neopentilglicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) e pentaeritritol (PE) (PADMAJA et al., 2012; KAMALAKAR et al., 2013; YASA et al., 2017; MOREIRA et al., 2020). Diversas pesquisas revelam que os ésteres de polioliol apresentam índices de viscosidade mais altos, pontos de fluidez mais baixos e maior estabilidade térmica e oxidativa em altas temperaturas (KAMALAKAR et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2014; MURRU, BADÍA-LAÍÑO e DÍAZ-GARCÍA, 2021). Para ampliar o leque de lubrificantes melhorados com a ausência do hidrogênio β , Cavalcante et al. (2014) sintetizaram cinco novos triésteres e um diéster. Os seus resultados confirmaram a formação de produtos com excelentes propriedades lubrificantes, como alto índice de viscosidade (>160), baixos pontos de fusão (entre -19 e -35 °C) e alta estabilidade térmica.

Poliésteres sintéticos produzidos a partir de fontes oleaginosas ricas em ácido oleico (C18.1) têm mostrado um desempenho melhorado para uso como lubrificantes. O ácido oleico é um dos ácidos graxos monoinsaturados mais abundantes em fontes oleosas animais e vegetais (CAVALCANTE et al., 2014; REEVES et al. 2015). Raof et al. (2019) demonstraram que matérias primas com alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico, geram

uma influência positiva no tempo de oxidação dos produtos. Syahir et al. (2017) destacam que o processo de lubrificação com óleos contendo alto teor de ácido oleico resultam em baixos valores de coeficientes de fricção (COF) e minimizam o desgaste entre superfícies. Isso ocorre pelo fato de o ácido oleico formar estruturas de monocamada compactadas na superfície, o que maximiza as interações do tipo van der Waals entre as cadeias e melhoram o desempenho dos lubrificantes (JI, LIU e XIAO, 2020). Produtos com ácido oleico são considerados bons substitutos para óleos lubrificantes convencionais à base de óleo mineral e por esse motivo o ácido oleico foi selecionado como matéria prima neste estudo.

Reconhecendo as vantagens de polióis sem o hidrogênio β , o propósito deste estudo foi sintetizar análogos aos álcoois NPG e TMP para aumentar a possibilidade de produção de ésteres sintéticos de alta qualidade, utilizando o ácido oleico como matéria prima renovável. Além disso, foram investigadas as propriedades físico-químicas, reológicas, tribológicas e de toxicidade (utilizando o modelo de estudo zebrafish) dos poliésteres de ácido oleico, visando a aplicação como potenciais biolubrificantes para o mercado global.

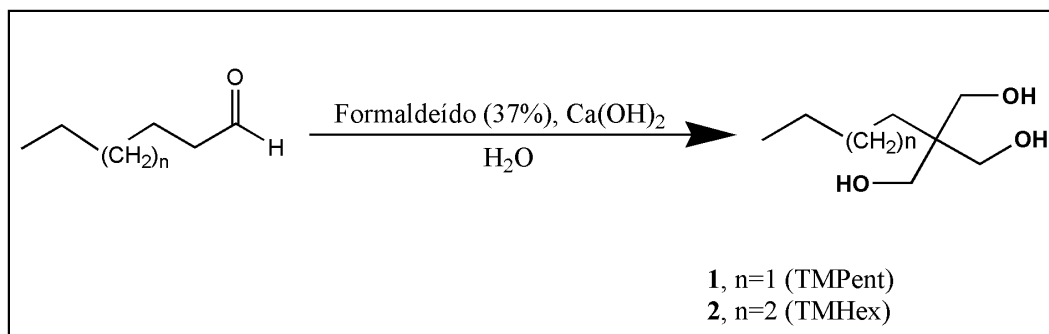
6.2 Materiais e métodos

6.2.1 *Materiais*

1,4-Dibromobutano (99%) e neopentilglicol (97%) foram fornecidos pela Acros. Hexanal (98%) e heptanal (98%) foram fornecidos pela Alfa Aesar. Tolueno grau de HPLC (99,8%) foi adquirido da Fisher Chemical. 1,3-dibromopropano (98%) foi adquirido pela Fluka. Formaldeído 37% em H₂O foi fornecido pela J.T. Baker. Pentaeritritol (98%), hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄) (95%) e alumina básica foram fornecidos pela Merck. Ciclohexancarbaldeído (97%), trimetilolpropano (98%), hidróxido de potássio, hidróxido de magnésio, hidróxido de sódio, etanol e metanol grau HPLC, ácido oleico ($\geq 99\%$), tetra-hidrofurano, sódio metálico, ácido *p*-toluenossulfônico e sílica flash foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Malonato de dimetila (> 98,0%) foram fornecidos pela TCI.

6.2.2 *Síntese dos polióis*

Figura 26 - Esquema da síntese do TMPent e TMHex.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2.2.1 Síntese do 2,2-bis(hidroximetil)-hexan-1-ol (Trimetilolpentano - TMPent) (1)

Uma mistura de hexanal (12,52 g, 15,36 mL, 0,125 mol), formaldeído (37% em água, 100 mL, 1,34 mol) e água (375 mL) foi tratada durante 30 min com Ca(OH)_2 (12,5 g, 0,169 mol) à temperatura ambiente. Posteriormente a mistura foi aquecida a 35 °C por 2 horas. Em seguida, a mistura foi aquecida até 50 °C e mantida por 6 h. A mistura reacional foi extraída com acetato de etila (3 x 100 mL). Os extratos orgânicos foram combinados e lavados com solução saturada de NaCl (2 x 40 mL), depois secos com MgSO_4 , filtrados e concentrados sob vácuo. A recristalização do TMPent se deu com Et_2O apresentando a formação de agulhas incolores. Foram obtidos 9,1 g de TMPent (44,94%). O esquema de reação é mostrado na FIGURA 26.

6.2.2.2 Síntese do 2,2-bis(hidroximetil)-heptan-1-ol (Trimetilolhexano - TMHex) (2)

Dois procedimentos foram usados para preparar o poliol TMHex, usando Ca(OH)_2 (Procedimento I) e NaOH (Procedimento II).

6.2.2.2.1 Procedimento I

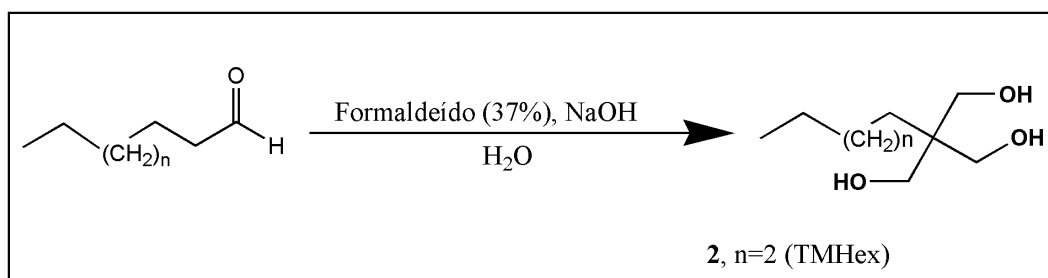
Procedimento semelhante ao descrito para o produto (1) foi seguido para preparar do TMHex, resultando em um sólido branco como agulhas incolores. O esquema de reação é mostrado na FIGURA 26. As quantidades de reagentes usados são mostradas na TABELA 11.

Tabela 11 - Condições de reação e rendimento da síntese de TMPHex.

Heptanal	Reagentes		Tempo	Rendimento
	Ca(OH) ₂	Formaldeído (37 %)		
1 eq. (8,5 g, 10 mL, 74,44 mmol)	1,3 eq.	10,7 eq. (59,3 ml, 796,48 mmol)	6 h	25,8%
1eq. (17 g, 20 mL, 148,87 mmol)	1,3 eq.	12 eq. (133,02 ml, 1786,44 mmol)	4 h	56,25%

6.2.2.2.2 Procedimento II

Figura 27 - Síntese do polioliol TMHex.



Fonte: Elaborada pelo autor.

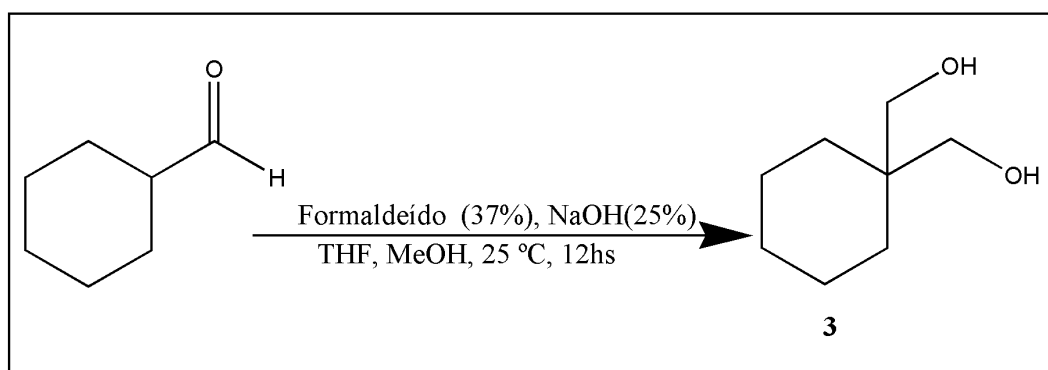
Hidróxido de sódio (0,39 g, 9,68 mmol) dissolvido em água (0,81 mL) e formaldeído aquoso (37% em água, 2,78 mL, 37,2 mmol) foram misturados a 10 °C no frasco de reação sob atmosfera de nitrogênio. O heptanal (0,85 g, 1 mL, 7,44 mmol) foi adicionado com agitação rápida e resfriamento externo para manter uma temperatura de reação abaixo de 30 °C. Depois que a reação exotérmica cedeu, a mistura de reação foi aquecida a 60 °C e mantida por 5 horas. Após esse período a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e mantida por mais 16 horas. O produto foi isolado sem a neutralização do catalisador cáustico. A mistura reacional foi vertida em solução aquosa saturada de NaCl (30 mL) e extraída com EtOAc (3 x 30 ml). Os extratos orgânicos foram secos sobre MgSO₄, filtrados e concentrados sob pressão reduzida. Esta síntese foi realizada segundo metodologia com adaptações de Moore e Pryde, (1968). O esquema da reação é mostrado na FIGURA 27. Nota: Com este método, o processo de obtenção do sólido para posterior recristalização foi mais dificultado.

6.2.2.3 Síntese do 1,1- Ciclo-hexanodimetanol (Ciclo-hexanodimetanol - CHD) (3)

Dois procedimentos foram usados para preparar o polioliol CHD usando NaOH (procedimento I) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (procedimento II).

6.2.2.3.1 Procedimento I

Figura 28 - Procedimento I para a síntese do polioliol CHD.

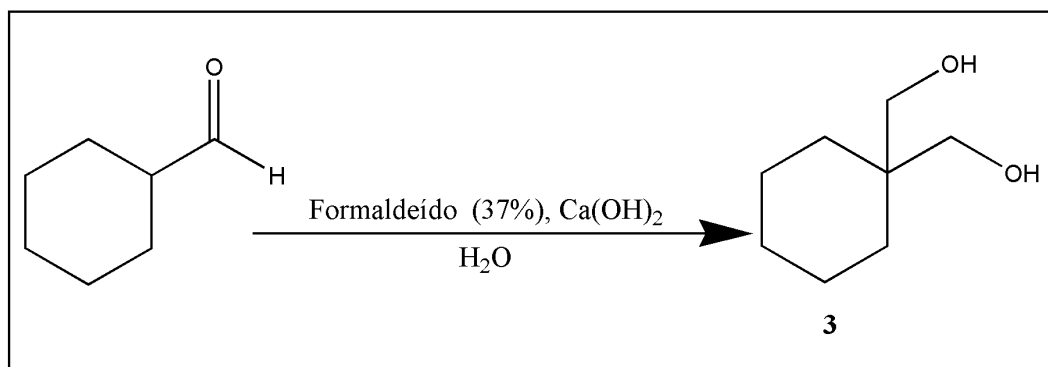


Fonte: Elaborada pelo autor.

Formaldeído aquoso (37% em H_2O , 21,52 mL, 288,94 mmol) foi adicionado a uma solução em agitação de ciclo-hexanocarbaldeído (4,63 mg, 41,28 mmol) em THF (8,1 mL) e metanol (12,1 mL) a 0 °C. Em seguida, uma solução de NaOH (25% em H_2O , 8,6 mL, 53,66 mmol) foi cuidadosamente adicionada e a reação foi mantida em temperatura ambiente sob agitação durante uma noite. A mistura reação foi vertida em solução aquosa saturada de NaCl (140 ml) e extraída com THF / EtOAc (1:1, 300 mL). Esta síntese foi realizada segundo metodologia com adaptações de Chadwick et al. (2011). Os extratos orgânicos foram secos sobre MgSO_4 , filtrados e concentrados sob pressão reduzida. A recristalização do CHD (2) se deu com Et_2O / n-hexano, com rendimento de 3,18 g (53%) e resultou em um sólido branco como agulhas incolores. O esquema de reação é mostrado na FIGURA 28.

6.2.2.3.2 Procedimento II

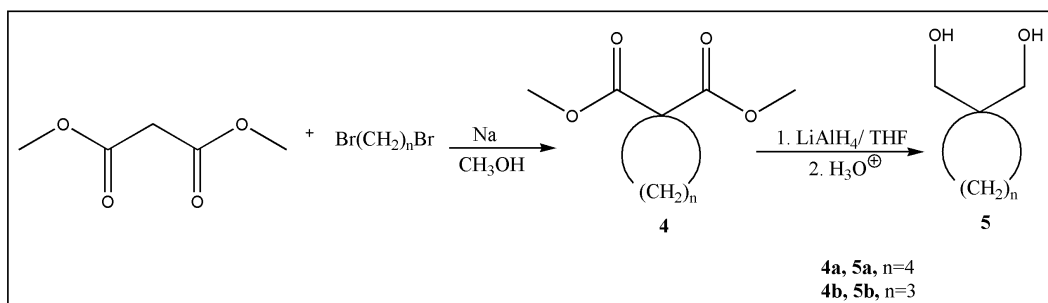
Figura 29 - Procedimento II para a síntese do poliol CHD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma mistura de ciclo-hexanocarbaldeído (27,78 g, 30,0 mL, 0,248 mol), formaldeído (37% em H₂O, 147,7 mL, 1,984 mol) e água (750 mL) foi tratada durante 30 min com Ca(OH)₂ (22,6 g, 0,322 mol) de forma análoga ao procedimento descrito para o poliol 1. O produto foi obtido na forma de agulhas incolores, com rendimento de 32,02 g (89%). O esquema de reação é mostrado na FIGURA 29.

Figura 30 - Esquema reacional para a síntese dos polióis CPD e CBD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2.2.4 Síntese do éster dimetílico ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico (4a).

Esta síntese foi realizada segundo metodologia com adaptações de Heisig e Stodola, (1943). Uma solução de metóxido de sódio em metanol foi preparada por dissolução de sódio metálico (1,96 g, 85,4 mmol) em metanol seco (32 mL) antes do início da reação. Esta solução foi então adicionada gota a gota a uma mistura de malonato de dimetila (5,75 g, 5 mL, 43,5 mmol) e 1,4-dibromobutano (9,01 g, 4,98 mL, 41,7 mmol) por um período de 30 min à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura reacional foi agitada durante 3 h a 70 °C. Após esse tempo a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e foi adicionado água (30 mL) para

dissolver o precipitado de brometo de sódio. A maior parte do metanol foi removido com o evaporador rotativo sob vácuo. O resíduo foi tratado com Et₂O (20 mL). As fases foram separadas e a camada aquosa foi extraída com Et₂O (3 × 20 mL). As camadas orgânicas combinadas foram secas em Na₂SO₄ e filtradas. O solvente foi evaporado e o produto bruto foi purificado por cromatografia flash (éter de petróleo / acetato de etila, 95: 5) para a obtenção do derivado malonato 4a puro (7,37 g, rendimento 99%) como um líquido incolor. O esquema de reação é mostrado na FIGURA 30.

6.2.2.5 Síntese do 1,1-Bis (hidroximetil) ciclopentano (Ciclopentanodimetanol - CPD) (5a).

Esta síntese foi realizada segundo metodologia com adaptações de Domin et al. (2005). Uma solução de éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico (4a) (2,01 g, 11,12 mmol) em THF seco (11,84 mL) foi adicionada gota a gota ao longo de um período de 30 min a uma suspensão de LiAlH₄ (0,928 g, 24,45 mmol) em THF seco (23,45 mL) a 5 °C. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente durante 90 min. Após resfriamento a 5 °C foram adicionados inicialmente EtOAc (12 mL) e posteriormente uma solução de HCl (2 M, 37 mL). Após a separação das fases em um funil de decantação, a fase aquosa foi extraída com EtOAc (5 × 30 mL). As camadas orgânicas foram combinadas e lavadas com solução saturada de NaCl (2 × 30 mL), secas sobre Na₂SO₄ e filtradas. O solvente foi removido e o sólido bruto foi recristalizado em uma mistura de EtOAc e éter de petróleo para dar cristais incolores. Rendimento: 1,23 g (85%). O esquema de reação é mostrado na FIGURA 30.

6.2.2.6 Síntese do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico (4b).

Malonato de dimetila (5,75 g, 43,52 mmol) e 1,3-dibromopropano (8,42 g, 41,72 mmol) deram analogamente ao procedimento descrito para 4a um líquido incolor. Rendimento bruto: 6,58 g (87,8%). Após a purificação em coluna cromatográfica o rendimento em massa do produto purificado ficou em 29,4%.

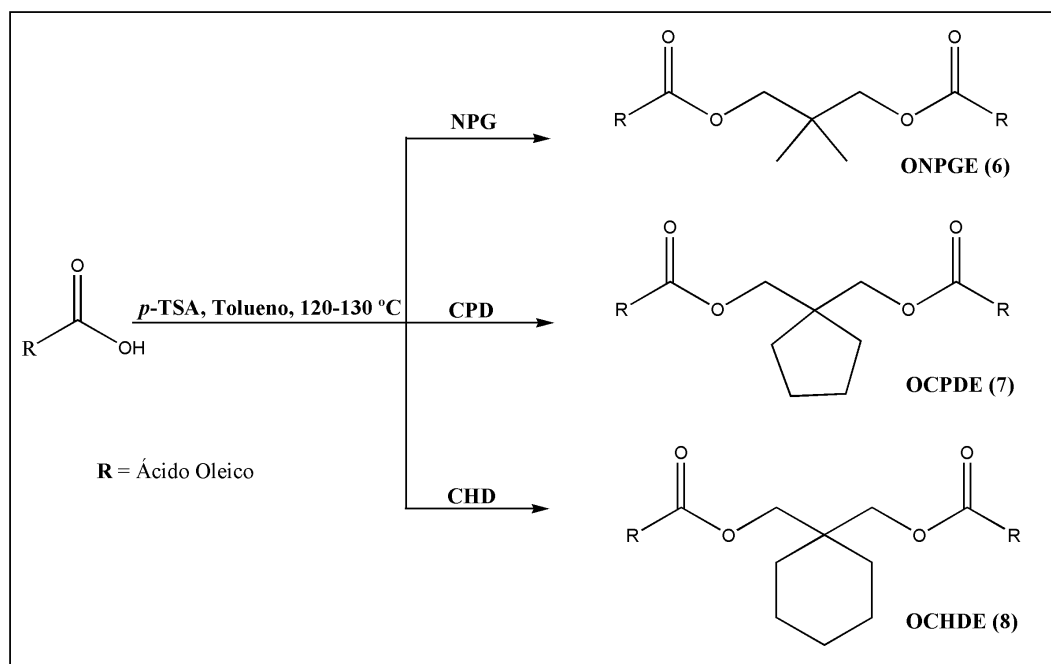
6.2.2.7 Síntese do 1,1-Bis(hidroximetil)ciclobutano (Ciclobutanodimetanol - CBD) (5b).

O éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico (4b) (2,1 g, 12,2 mmol) deu origem ao poliol CBD (5b) com procedimento análogo ao procedimento descrito para 5a.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (EtOAc / PE, 3,5: 1,5) para dar o diol 5b (0,798 g, 56,4%) como um líquido incolor.

6.2.3 Síntese dos ésteres lubrificantes com ácido oleico

Figura 31 - Esquema da rota sintética para produção dos diésteres.



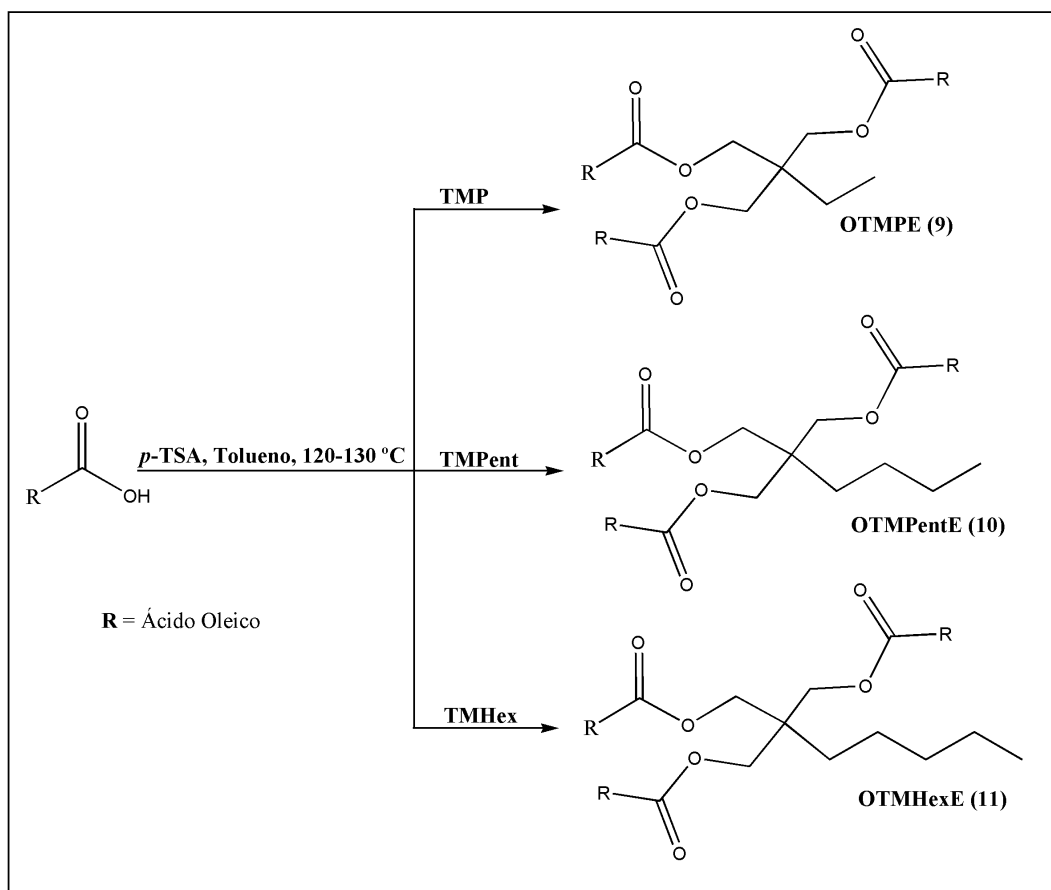
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2.3.1 Preparação dos ésteres de neopentilglicol de ácido oleico (6) e dos ésteres com os demais polióis

Neopentilglicol (4,12 g, 39,61 mmol) e tolueno (50 mL) foram adicionados em um frasco de reação bitubulado equipado com um condensador e um dean stark. O sistema foi agitado à 135-140 °C na presença de *p*-TSA (0,41 g, 1 % da massa de ácido oleico inicial). Esta síntese foi realizada com metodologia de Moreira et al. (2020). Após a temperatura ser atingida, o ácido oleico (44,75 g, 158,43 mmol) foi adicionado e agitado durante 6 h. O curso da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada. Após 6 horas, a reação foi arrefecida à temperatura ambiente e a mistura reacional foi lavada com água destilada até à neutralidade. A camada orgânica foi seca com Na₂SO₄, filtrada e concentrada a vácuo. A mistura reacional foi purificada através de cromatografia em coluna de alumina básica para remoção dos ácidos graxos não reagidos (Et₂O / éter de petróleo, 75:25). O rendimento médio da reação após

purificação foi de 92,87%. A estrutura do ONPGE foi estabelecida por RMN de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas. O esquema de reação é mostrado na FIGURA 31.

Figura 32 - Esquema da rota sintética para produzir ésteres de triol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um procedimento semelhante descrito para a substância (6) foi seguido para a preparação de ésteres de CPD (7), ésteres de CHD (8), ésteres de TMP (9), ésteres de TMPent (10) e ésteres de TMHex (11). As quantidades de reagentes utilizadas em cada reação, bem como os rendimentos obtidos estão descritos na TABELA 12. A estrutura de cada substância foi caracterizada por RMN de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas. O esquema das reações é mostrado nas FIGURAS 31 e 32.

Tabela 12 - Condições de reação e rendimento da síntese de poliésteres de ácido oleico.

Ésteres	Poliol	Ácido oleico	Rendimento (%)
OCPDE (7)	CPD (5,15 g, 39,61 mmol)	44,75 g, 158,43 mmol	81,25
OCHDE (8)	CHD (22,85 g, 158,43 mmol)	179 g, 633,72 mmol	89,20
OTMPE (9)	TMP (4,25 g, 31,68 mmol)	44,75 g, 158,43 mmol	85
OTMPentE (10)	TMPent (5,14 g, 31,68 mmol)	44,75 g, 158,43 mmol	79,47
OTMHexE (11)	TMHex (5,58 g, 31,68 mmol)	44,75 g, 158,43 mmol	78

6.2.4 Caracterizações Estruturais

6.2.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C e os bidimensionais foram obtidos, em parte, no equipamento Bruker 400 MHz da Universidade de Tübingen - Alemanha e no equipamento Bruker 500 MHz pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6).

6.2.4.2 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas foi registrada por análise de ionização por eletrospray (ESI-TOF) no sistema Bruker amaZon SL, na Universidade de Tübingen - Alemanha.

6.2.4.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros infravermelhos foram registrados em um espectrômetro Shimadzu modelo IRTracer-100 no modo ATR (refletância total atenuada), sendo o espectro expresso pela razão do número de onda (cm^{-1}) com um alcance de 4000 a 600 cm^{-1} . O equipamento pertence ao programa de pós-graduação em química da Universidade Federal do Ceará.

6.2.4.4 Ponto de fusão

Os valores de ponto de fusão das amostras foram determinados no equipamento Microquímica, modelo MQAPF - 302, localizado no Laboratório de Biotecnologia e Síntese Orgânica (LABS) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

6.2.5 Métodos de instrumentação e caracterização dos ésteres lubrificantes

6.2.5.1 Análises físico-químicas

As amostras dos ésteres lubrificantes foram avaliadas por diferentes análises físico-químicas. Os testes de viscosidade e densidade foram realizados no equipamento SVM 3000 - Anton Paar. A densidade das amostras foi medida a 20 °C de acordo com o método ASTM D1298. A viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C foi realizada de acordo com ASTM D445. O índice de viscosidade foi obtido a partir dos valores de viscosidade cinemática, de acordo com ASTM D2270. Finalmente, o índice de acidez foi conduzido usando o método ASTM D974. Todos os testes foram realizados em triplicata. A análise de viscosidade foi realizada no Centro de Pesquisa em Lubrificantes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

6.2.5.2 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi medida no equipamento Metrohm Rancimat, conforme EN 14112. A análise foi realizada utilizando 3,0 g de amostra a 110 °C e fluxo de ar constante de 10 L/h. Os produtos da oxidação foram solubilizados em água, gerando um aumento na condutividade da água. Uma curva de condutividade *versus* tempo foi obtida durante o teste, e o momento em que uma variação de 50 μS é atingida em relação à condutividade inicial é considerado o tempo de estabilidade oxidativa da amostra. A análise foi realizada no Centro de Pesquisa em Lubrificantes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

6.2.5.3 Análise termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica das amostras foi realizada em equipamento Shimadzu® DTG - 60H sob fluxo de ar sintético (40 mL.min⁻¹) a uma taxa de aquecimento

constante ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até a temperatura máxima de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aproximadamente $5,0 \pm 0,25\text{ mg}$ da amostra foi pesada em um suporte de alumina.

6.2.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os pontos de fusão e solidificação foram verificados por meio de análise calorimetria exploratória diferencial (DSC). O teste foi realizado no equipamento TA Instruments DSC Q2000 sob atmosfera inerte (N_2 , $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A massa da amostra usada nas análises foi de aproximadamente $15 - 20\text{ mg}$. Para a análise, foram utilizadas três corridas: a primeira (de temperatura ambiente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), a segunda (de 100 a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e a terceira (de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). A curva de aquecimento usada para discutir os resultados refere-se à terceira execução. A primeira corrida de aquecimento é usada para apagar o histórico térmico da amostra. A análise foi realizada no Departamento de Orgânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

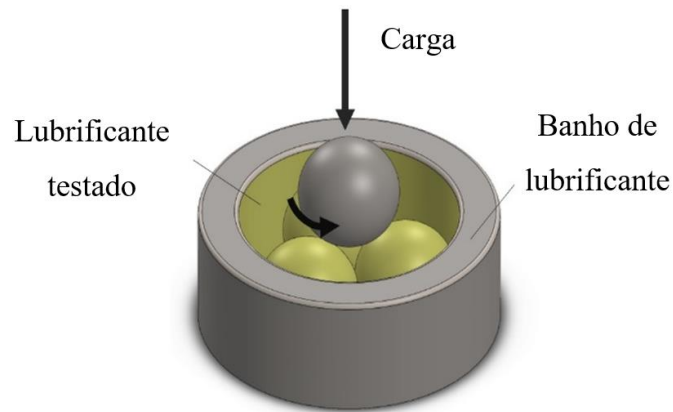
6.2.5.5 Análise reológica

As propriedades reológicas foram realizadas em um reômetro controlado por tensão (AR 2000, TA Instruments - Advanced Rheometer) com geometria de placa cônica (cone de aço de 40 mm , cone de aço de 1° e fenda de $47\text{ }\mu\text{m}$). Aproximadamente $0,5\text{ mL}$ da amostra foi submetida a medições reológicas usando taxas de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} e medindo a tensão de cisalhamento correspondente em quatro temperaturas (20 , 40 , 60 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). A viscosidade dinâmica dos lubrificantes foi avaliada aplicando uma taxa de cisalhamento constante de 10 s^{-1} em temperaturas variando de 10 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.2.5.6 Análise tribológica

As propriedades tribológicas das amostras foram avaliadas usando um reômetro DHR-3 (TA Instruments, EUA) com um acessório de teste tribológico de quatro esferas (“*four balls*”). Este teste consiste na montagem de três esferas fixadas em um suporte na parte inferior, submersas em um banho lubrificante, e mantidas em contato por meio de carregamento com uma esfera giratória localizada na parte superior, conforme mostrado na FIGURA 33.

Figura 33 - Vista esquemática do ensaio de *four ball*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O material da esfera é aço-liga de cromo (AISI 52100) e o diâmetro é de 12,7 mm. O experimento tribológico foi realizado na seguinte condição: força de carregamento de 55 N, temperatura de 75 °C, velocidade de 126 rad/s e duração de 60 minutos. Neste ensaio foi monitorado o coeficiente de atrito durante o tempo de ensaio.

Uma amostra de óleo mineral naftênico foi usada como referência para comparar o desempenho tribológico das amostras. O diâmetro da cicatriz de desgaste (WSD) e a morfologia da superfície desgastada foram determinados usando um microscópio óptico (Zeiss, Alemanha).

6.2.6 Toxicidade contra Zebrafish

Zebrafishes selvagens adultos (*Danio rerio*), de ambos os sexos, com idade entre 60-90 dias, tamanho similar de $3,5 \pm 0,5$ cm e peso de $0,4 \pm 0,1$ g, foram obtidos na Agroquímica: Comércio de Produtos Veterinários LTDA, localizada em Fortaleza (Ceará, Ceará, Brasil). Brasil). Os peixes utilizados no estudo foram aclimatados por 24 h em aquários de vidro de 10 L (30 x 15 x 20 cm) com água da torneira previamente tratada com anticloro (ProtecPlus®) e bombas de ar com filtros submersos a 25 ± 2 °C e pH 7,0, sob simulação de alteração do ciclo circadiano (14:10 h de claro / escuro). Todos os peixes receberam ração *ad libitum* durante as 24 horas precedentes do experimento. Após os experimentos, os peixes foram sacrificados por imersão em água fria (2-4 °C), por 10 minutos, até a perda dos movimentos operculares. Todos os procedimentos experimentais foram aprovados pelo Comitê de Ética em Uso de Animais da Universidade Federal do Ceará (CEUA-UFC) sob o número de protocolo 5639090320/2020. O experimento foi realizado segundo a metodologia de Magalhães et al.

(2018) com modificações. No dia do experimento, os peixes foram selecionados aleatoriamente, transferidos para uma esponja úmida e tratados por via oral com amostras de estudo (*v.o.*). Em seguida, os peixes foram transferidos individualmente para béqueres (250 mL) contendo 150 mL de água do aquário e foram liberados para repouso. As amostras foram administradas usando uma pipeta automática variável de 20 μ L com pontas estéreis.

6.2.6.1 *Bioensaio: atividade locomotora*

O teste de campo aberto foi realizado para avaliar se a coordenação motora dos animais foi afetada. Inicialmente, os animais ($n = 6$ / grupo) foram tratados com as amostras puras de OTMPE, OTMPentE, OTMHexE, ONPGE, OCPDE e OCPDE (20 μ L; *v.o.*). Um grupo de animais sem tratamentos foi incluído (Naive). Após 1 hora da administração da amostra, os animais foram transferidos para placas de petri de vidro (10 x 15 cm), contendo a mesma água do aquário, marcadas com quatro quadrantes (FIGURA 96c), em seguida a atividade locomotora foi analisada pela contagem do número de cruzamentos de linha (CL) por 5 minutos. Usando o valor de cruzamento de linhas do grupo naive como linha de base (100%), a porcentagem de atividade locomotora (LA%) foi calculada para cada grupo de peixes. Os resultados obtidos foram expressos como valores da média \pm erro padrão da média (EPM) para cada grupo de 6 animais. Após confirmação da distribuição normal e homogeneidade dos dados, as diferenças entre os grupos foram submetidas à análise de variância (ANOVA unidirecional), seguida do teste de Tukey.

6.2.6.2 *Toxicidade para Zebrafishes adultos*

O estudo de toxicidade aguda foi realizado contra Zebrafishes adultos de acordo com as diretrizes da OECD (OECD, 1992). Os animais ($n = 6$ / cada) foram tratados com as amostras puras de OTMPE, OTMPentE, OTMHexE, ONPGE, OCPDE e OCPDE (20 μ L; *v.o.*) e mantidos em repouso para análise da mortalidade por 96 horas após a administração das amostras. O grupo naive (não tratado) foi usado e mantido nas mesmas condições. Os animais foram alimentados normalmente durante o teste. A toxicidade das amostras foi avaliada pelo número de peixes mortos. Amostras que causam a morte de 50% da população são consideradas tóxicas.

6.2.7 Estudo estatístico

Todos os estudos estatísticos apresentados nesta pesquisa foram realizados no software GradPad Prism, versão 8.0. Os tipos de estudos realizados são especificados nas sessões de resultados. O nível de significância estatística foi estabelecido em 5% ($p < 0,05$).

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Mecanismos das rotas de síntese

6.3.1.1 Reação aldólica cruzada e Reação de Cannizzaro

A estratégia utilizada para sintetizar os polióis TMPent, TMHex e CHD consistiu em reações de adição aldólica seguida de reação de Cannizzaro em uma única etapa reacional. Um esquema reacional da síntese do TMPent está representado na FIGURA 34.

Na reação aldólica, um hidrogênio é removido do carbono α de uma cetona ou aldeído na presença de uma base, resultando em um ânion nucleofílico, o enolato. Em seguida os íons enolato atacam o carbono carbonílico de outras moléculas de cetona ou aldeído que permaneceram intactas e, portanto, são bons eletrófilos. Nesse tipo de reação, o eletrófilo usual é um aldeído, pois as cetonas são menos reativas. O produto é um aldeído com um grupo hidroxila, com o nome usual de aldol (CLAYDEN, 2001). Enquanto existir hidrogênio no carbono α a reação aldólica continuará acontecendo. O formaldeído é um eletrófilo ideal em reações aldólicas, pois devido à ausência do carbono α este composto não pode enolizar, o que direciona a reação para a formação majoritária de um único produto. Quando o nucleófilo e o eletrófilo são diferentes, a reação é chamada de reação aldólica cruzada.

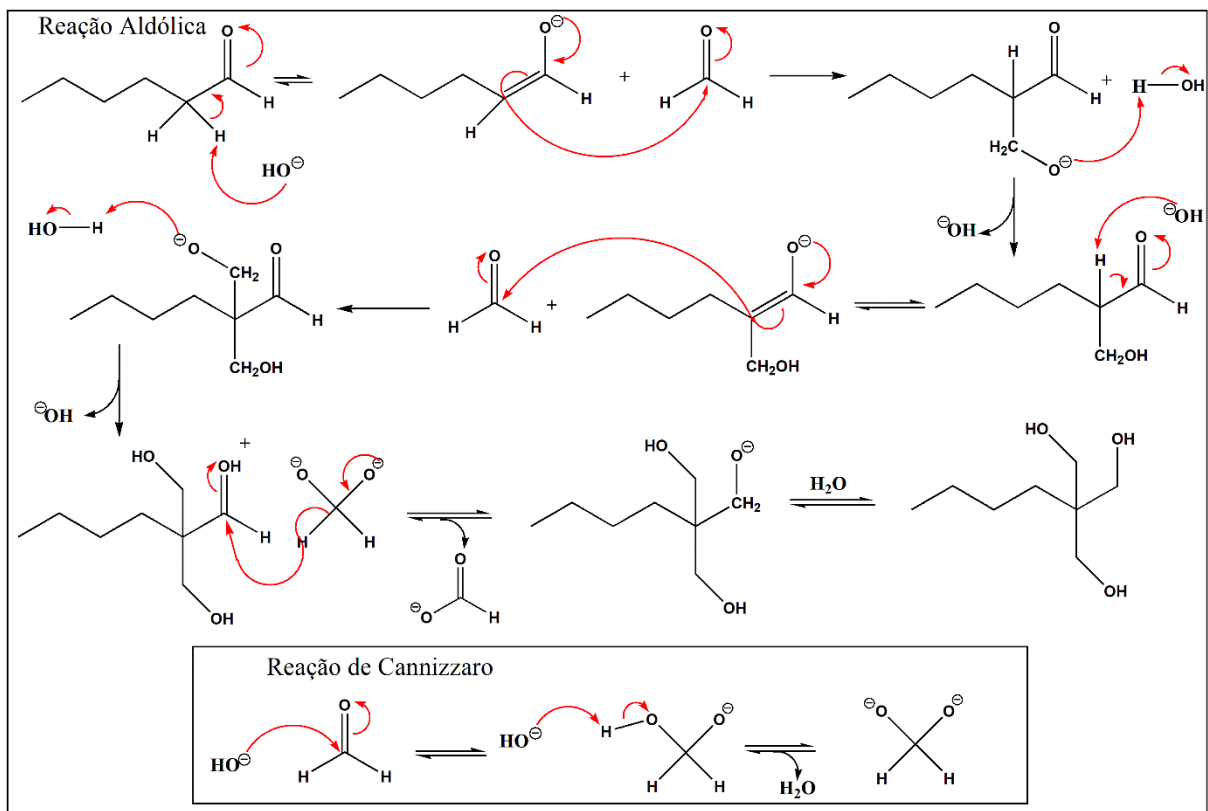
O aldol formado possui um grupo carbonila e uma hidroxila de álcool. Assim, para completar a síntese proposta nesta pesquisa, foi necessário realizar uma reação extra para redução do aldeído. Para tanto, utilizou-se um excesso de formaldeído, pois ele atuará nas reações aldólicas e, por meio da reação de Cannizzaro, também reduzirá o aldeído remanescente.

A reação de Cannizzaro é um tipo de reação redox que ocorre entre dois aldeídos não enolizáveis resultando em um álcool primário e um ácido carboxílico. A reação consiste na formação de um diânion intermediário tetraédrico (metanodiol) a partir do formaldeído

hidratado em meio básico. O ânion metanodiol é um excelente doador de hidreto e atuará na redução do grupo aldeído do aldol formado. Essa reação foi descrita pela primeira vez por Wohler e Liebig (1832), mas Stanislao Cannizzaro estudou com mais detalhes essa reação, a qual recebeu seu nome (CANNIZZARO, 1853).

O uso desta estratégia sintética (reação aldólica, seguida da reação de Cannizzaro) facilita e possibilita a formação, em um único recipiente reacional, de diversos polióis sem hidrogênio na posição β , sem a necessidade de etapas adicionais de reação. Polióis sem o hidrogênio β podem ser usados em uma variedade de aplicações e são reconhecidos por serem importantes na síntese de ésteres para aplicação em lubrificantes.

Figura 34 - Esquema reacional da síntese do TMPent.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.1.2 Alquilação com haleto de alquila e redução de éster a álcool

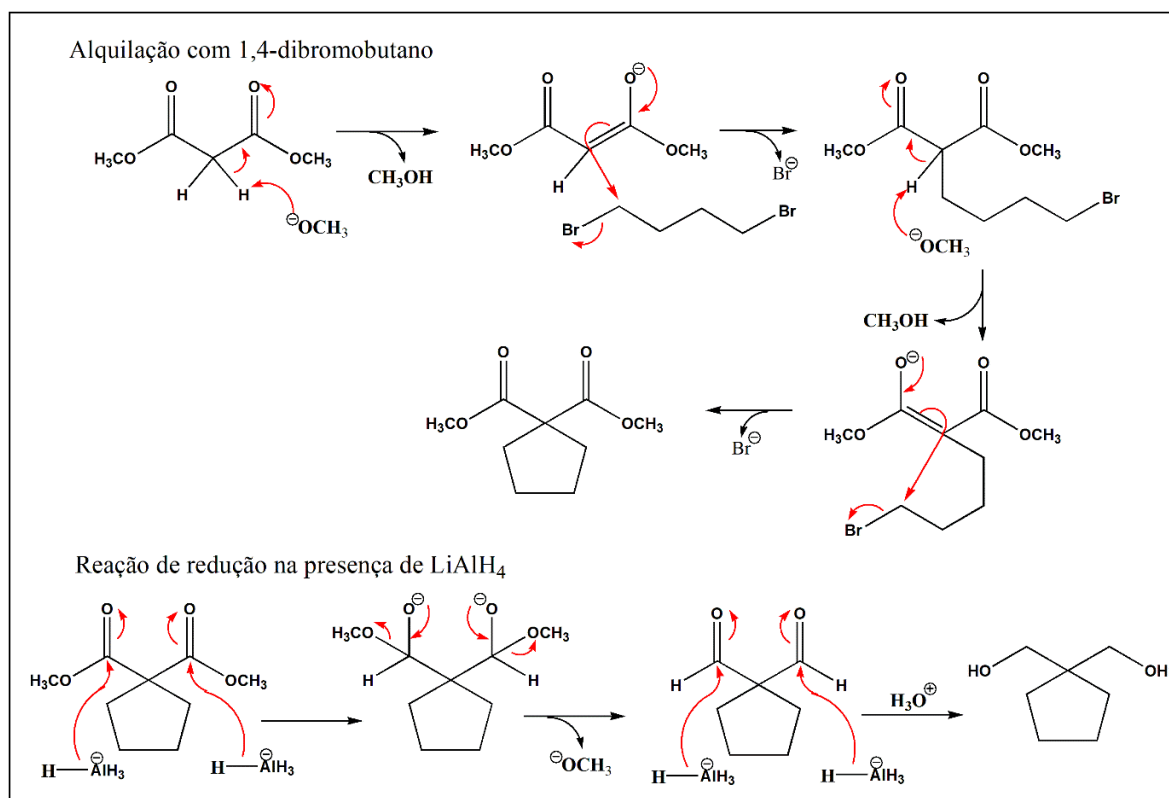
A síntese dos polióis CPD e CBD foi realizada em duas etapas reacionais, representadas na FIGURA 35. Na primeira etapa reacional realizou-se a reação de alquilação de um éster malônico com um haleto de alquila e na segunda etapa reacional realizou-se a

redução do grupamento éster até álcool na presença de um redutor forte, o hidreto de lítio e alumínio.

Detalhando um pouco mais as reações utilizadas para a síntese dos polióis, tivemos como material de partida o éster malônico (malonato de dimetila) que foi desprotonado na presença de uma base forte, o metóxido de sódio (MeONa), formando um carbânion estabilizado por ressonância, o enolato. O enolato foi então α -alquilado por um di-haleto de alquila (1,4 – dibromobutano) em uma reação de substituição nucleofílica, resultando em um produto monossustituído. No entanto, uma vez que ainda existe um hidrogênio ácido na posição entre as duas carbonilas, mais uma alquilação é realizada, agora por meio de uma reação intramolecular, o que resulta na formação de um produto com cadeia cíclica.

Na segunda etapa reacional os ésteres metílicos são reduzidos até álcool primário por meio da adição de hidreto. Sabendo que ésteres são compostos carbonilados menos reativos que aldeídos e cetonas, é necessário portanto um doador de hidreto mais forte, como é o caso do hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4). O último passo reacional é a adição de uma solução ácida para finalização da reação e obtenção do álcool.

Figura 35 - Esquema reacional de síntese do CPD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

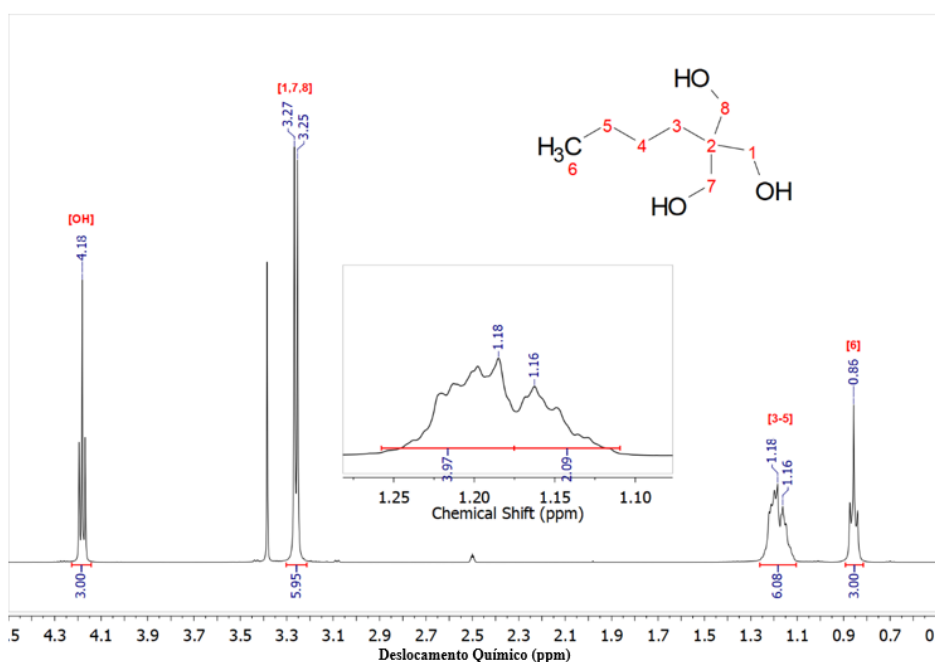
6.3.2 Caracterização estrutural dos polióis sintetizados.

6.3.2.1 Caracterização estrutural de 2,2-bis(hidroxi metil)-hexan-1-ol (Trimetilolpentano - TMPent).

O composto 2,2-bis (hidroximetil)-hexan-1-ol (TMPent) é um sólido cristalino branco com um ponto de fusão entre 60,4 e 61,5 ° C. A estrutura foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e espectros bidimensionais de HSQC e HMBC. Pelo espectro de RMN de ^1H (FIGURA 36), foi possível observar um duplete entre 3,27 - 3,25 ppm, referente a seis prótons metilênicos (H1, H7 e H8). O tripleto entre 4,20 - 4,17 ppm, refere-se aos três prótons das hidroxilas. Entre 1,24 - 0,84 ppm, foram verificados os sinais dos nove prótons presentes na cadeia carbônica mais longa. No espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 37), os sinais com deslocamentos químicos entre 29,1 - 14,2 ppm referem-se à cadeia carbônica mais longa, o sinal em 43,4 ppm refere-se ao carbono quaternário (C2) e o sinal 62,4 ppm refere-se aos carbonos hidroximetileno. O singleto verificado em 3,34 ppm nos espectros de RMN de ^1H corresponde a água presente no dimetilsulfóxido deuterado utilizado para nos ensaios.

Figura 36 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do TMPent.

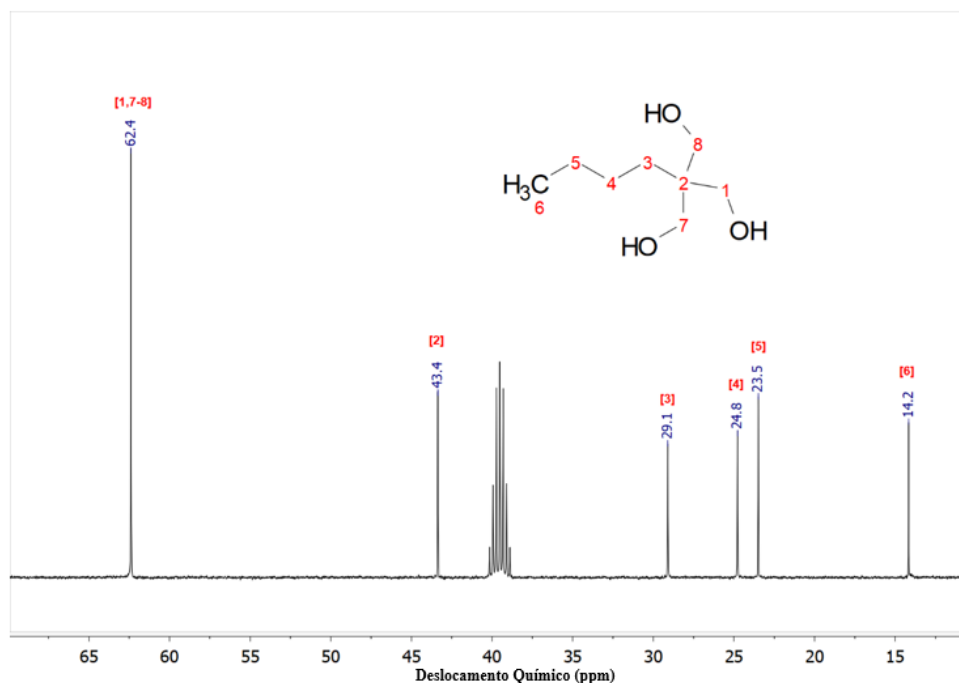
RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 4,20 - 4,17 (t, 3H, -OH), 3,27 - 3,25 (d, 6H, H1,7-8), 1,24 - 1,13 (m, 6H, H3-5), 0,87 - 0,84 (t, 3H, H6).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do TMPent.

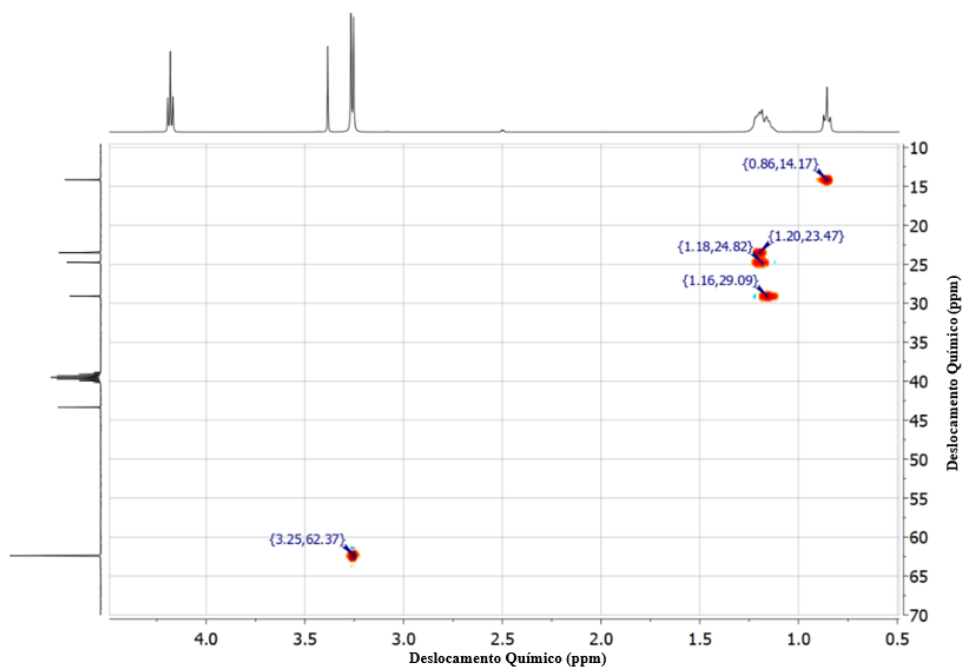
RMN de ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 62,4 (C1,7-8), 43,4 (C2), 29,1 (C3), 24,8 (C4*), 23,5 (C5*), 14,2 (C6). *Os sinais podem estar invertidos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

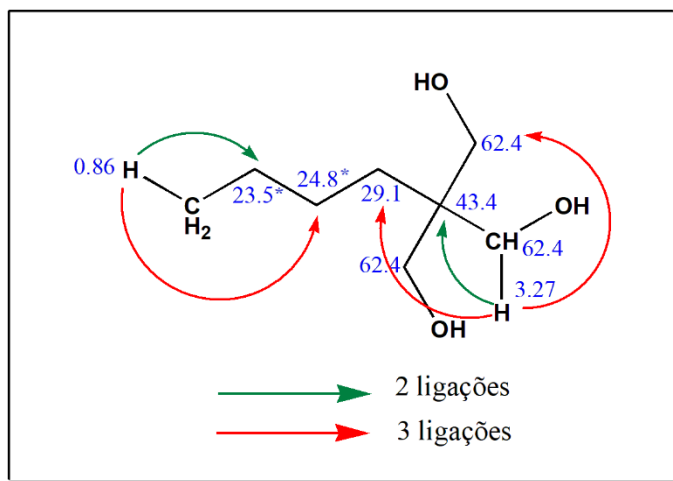
Os espectros bidimensionais contribuíram para a elucidação da estrutura química do TMPent. O espectro de correlação heteronuclear bidimensional por coerência quântica única $^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ - HSQC do TMPent (FIGURA 38) mostrou a associação direta entre carbonos com deslocamento químico em 62,4 ppm com os prótons metilênicos em 3,25 ppm. Foi possível fazer a correlação entre todos os sinais no espectro HSQC. Ao analisar o espectro de correlação heteronuclear bidimensional por ligações múltiplas $^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$ -HMBC (FIGURA 40), destacamos a correlação entre prótons em 3,27 ppm com os carbonos em 43,4 ppm a duas ligações e os carbonos em 29,1 e 62,4 ppm em três ligações, confirmando a posição C3 na cadeia. Outras correlações também foram identificadas, porém não foi possível elucidar com certeza as posições dos carbonos C4 e C5. Apesar da incerteza de algumas posições, a identificação e confirmação da síntese do TMPent não foi prejudicada. As correlações a uma distância de duas e três ligações são mostradas na FIGURA 39.

Figura 38 - HSQC do TMPent.



Fonte: Elaborada pelo autor.

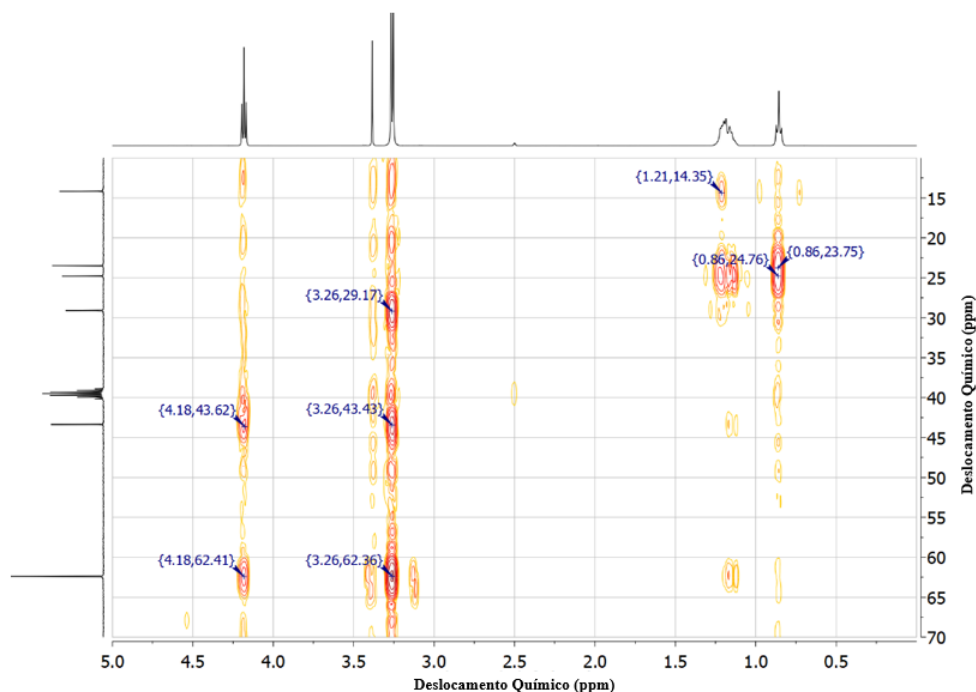
Figura 39 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do TMPent.



*Os sinais podem estar invertidos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40 - HMBC do TMPent.



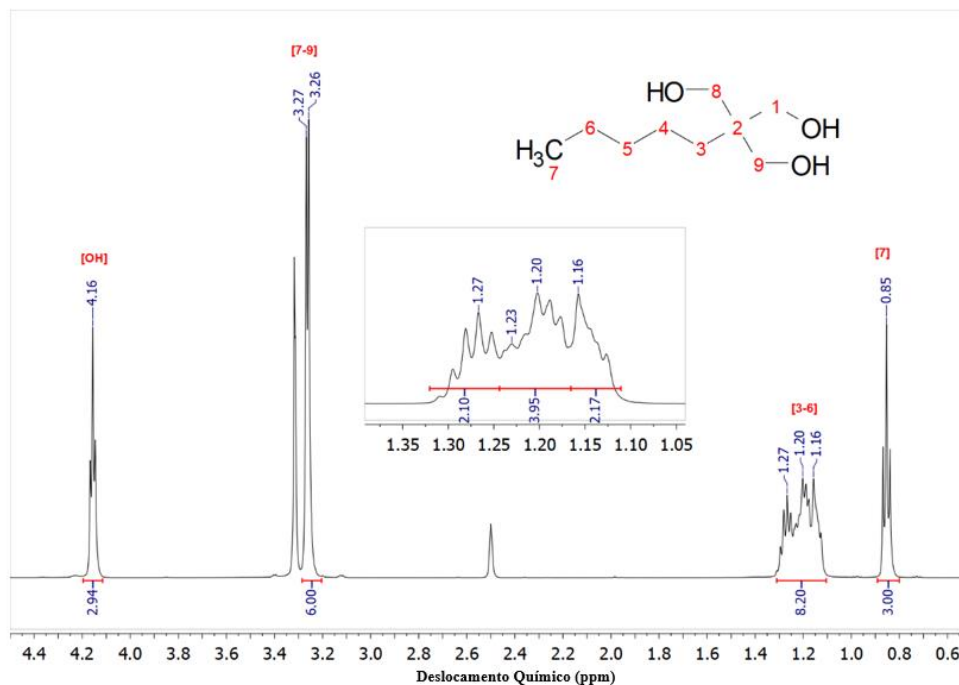
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2.2 Caracterização estrutural do 2,2-bis(hidroximetil)-heptan-1-ol (Trimetilohexano - TMHex).

O composto 2,2-bis(hidroximetil)-heptan-1-ol (TMHex) é um sólido cristalino branco com um ponto de fusão entre 62,5 - 64,5 ° C. A síntese do TMHex foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e espectros bidimensionais de HSQC e HMBC. A estrutura do TMHex é semelhante à do TMPent, apresentando espectros com mesmo perfil. Os mesmos sinais característicos descritos no tópico anterior também foram verificados para o TMHex. Desta forma, destacaremos apenas o multipletto entre 1,32 - 1,12 ppm verificado no espectro de RMN de ^1H (FIGURA 41), nesta região há uma sobreposição dos sinais dos prótons metilênicos (H3-H6) com integração para oito hidrogênios. No espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 42) sete diferentes sinais de carbono foram verificados, o que confirma a formação de TMHex.

Figura 41 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do TMHex.

RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) $\delta(\text{ppm})$: 4,17 - 4,15 (t, 3H, -OH), 3,27 - 3,26 (d, 6H, H1,8 - 9), 1,32 - 1,12 (m, 8H, H3-6), 0,87 - 0,84 (t, 3H, H7).

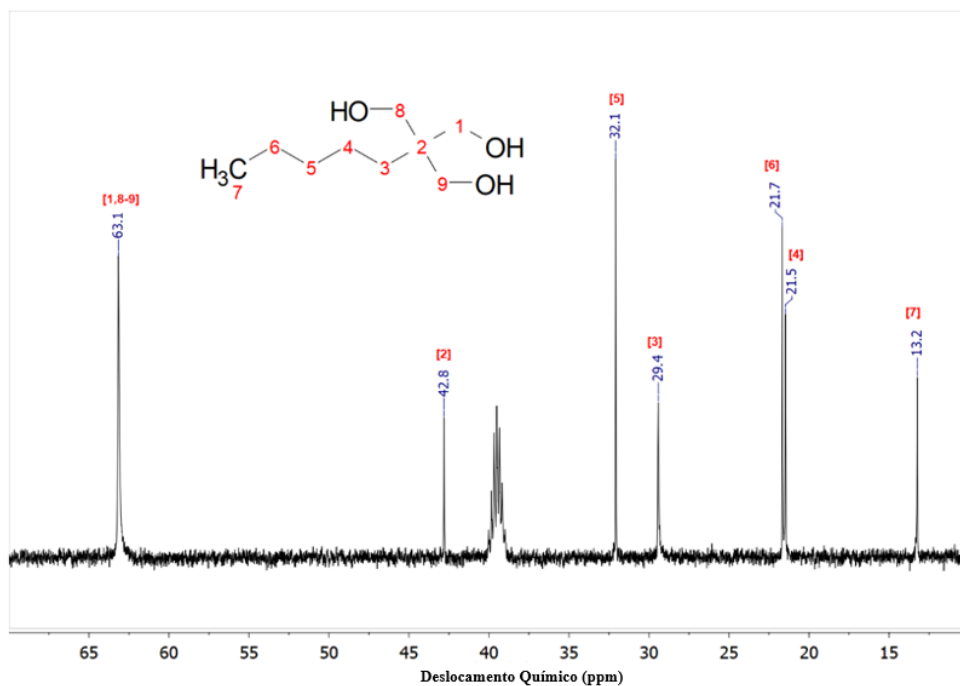


Fonte: Elaborada pelo autor.

Através do espectro bidimensional HSQC (FIGURA 43) todas as correlações entre carbonos e prótons foram feitas para uma única ligação. Destaca-se a correção entre carbonos com deslocamentos químicos de 63,1 ppm e prótons metilênicos a 3,26 ppm. No espectro HMBC (FIGURA 45) houve correlações importantes que contribuiriam para elucidação da estrutura do triol TMHex. As correlações a distância de duas e três ligações são mostradas na FIGURA 44. Os prótons da metila (H7) em 0,85 ppm são correlacionados em duas ligações com o carbono em 21,7 ppm (C6) e em três ligações com o carbono em 32,1 ppm (C5). Outra correlação importante está entre os prótons em 3,26 ppm, que se correlacionam em duas ligações com o carbono quaternário em 42,8 ppm e três ligações com os carbonos em 29,4 (C3) e em 63,1 ppm. Não foi possível elucidar com certeza os carbonos C4 e C6, entretanto, a identificação estrutural do TMHex não foi prejudicada.

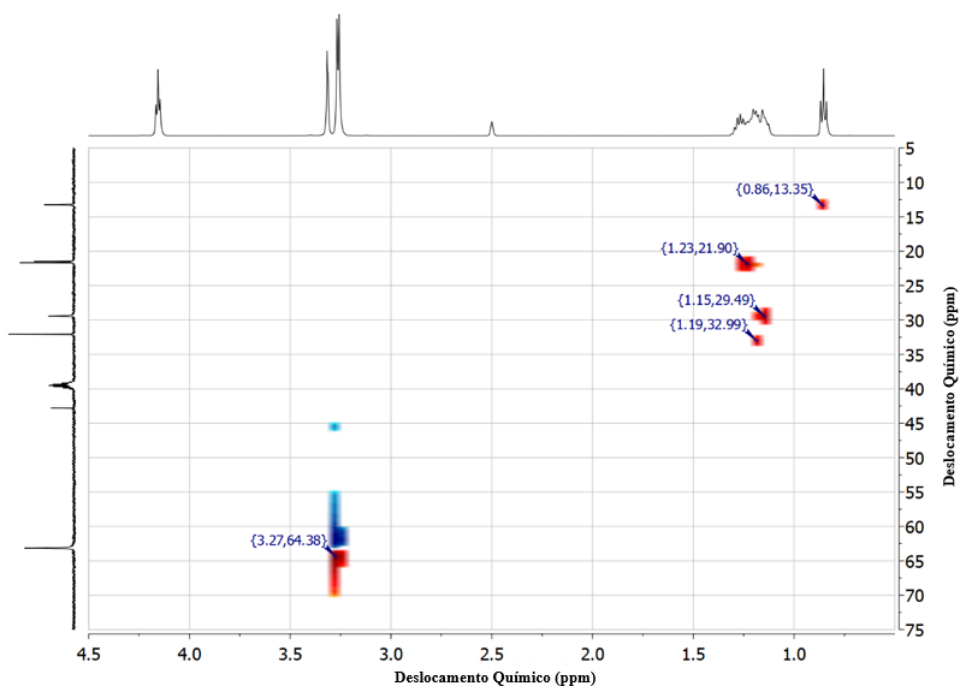
Figura 42 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do TMHex.

RMN de ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 63,1 (C1, 8-9), 42,8 (C2), 32,1 (C5), 29,4 (C3), 21,7 (C6*), 21,5 (C4*), 13,2 (C7). *Os sinais podem estar invertidos.



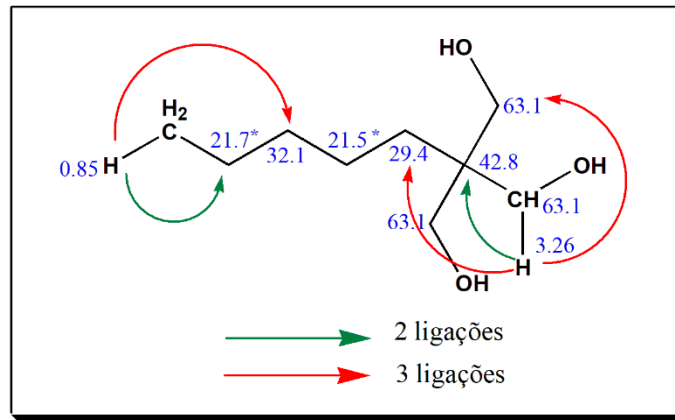
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43 - HSQC do TMHex.



Fonte: Elaborada pelo autor.

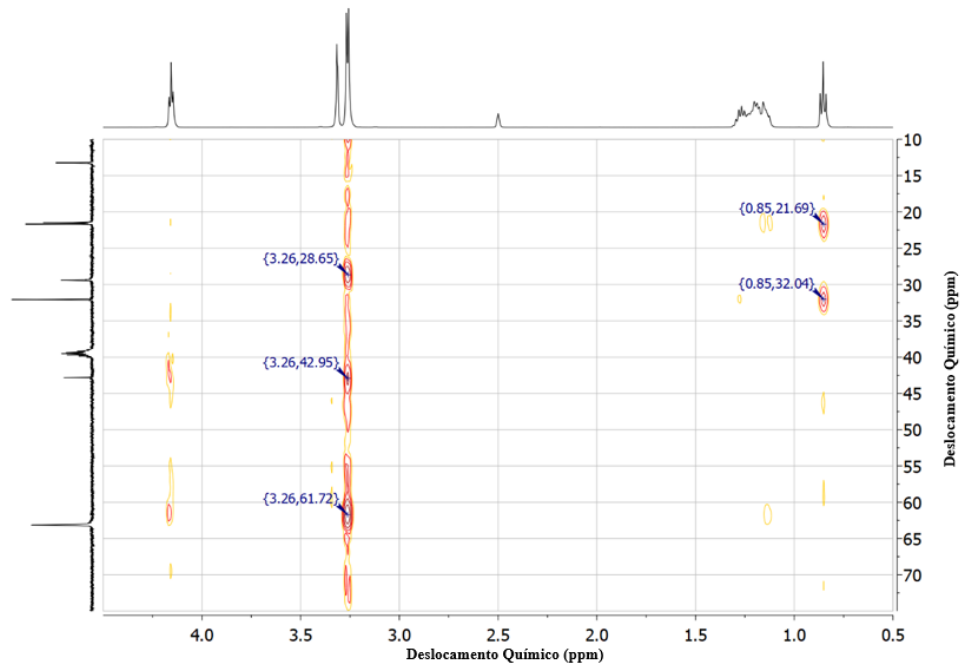
Figura 44 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do TMHex.



*Os sinais podem estar invertidos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 - HMBC do TMHex.



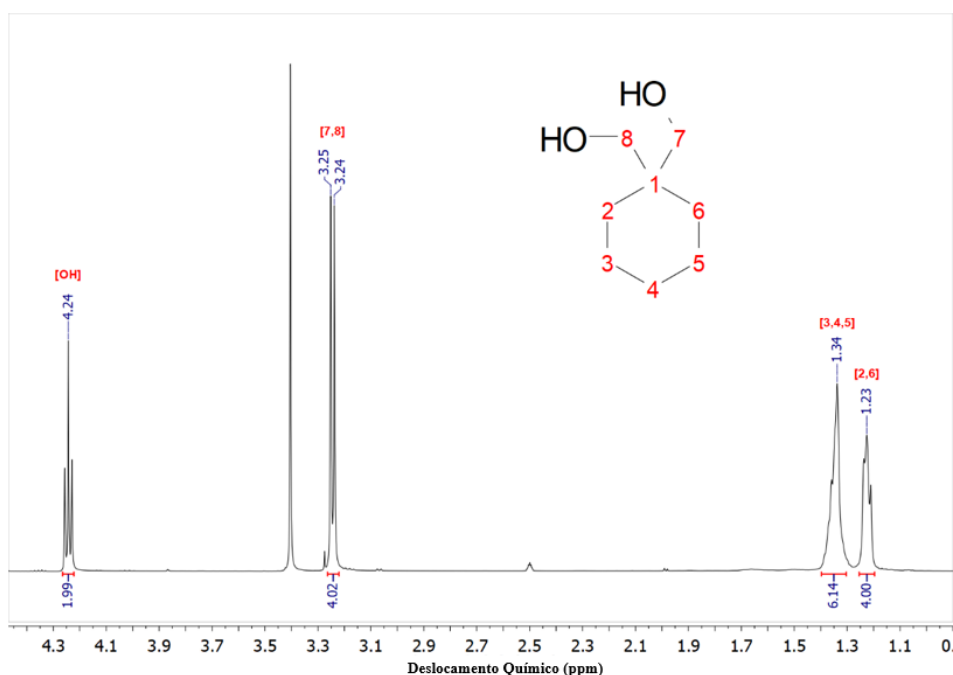
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2.3 *Caracterização estrutural do 1,1-bis(hidroximetil)ciclo-hexano (Ciclo-hexanodimetanol - CHD).*

A síntese de 1,1-bis(hidroximetil)ciclo-hexano (CHD) foi realizada utilizando a mesma estratégia dos trióis. O composto CHD é um sólido cristalino branco com um ponto de fusão entre 95,0 - 97,0 °C. A estrutura de CHD foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e os espectros bidimensionais de HSQC e HMBC. No espectro de RMN de ^1H (FIGURA 46), os dois sinais entre 1,22 - 1,37 ppm referem-se a prótons da cadeia do ciclo-hexano, o dubleto em 3,24 e 3,25 ppm refere-se a prótons metilênicos (H7 e H8) e o tripleto entre 4,22 - 4,25 ppm refere-se aos prótons das hidroxilas. Todos os valores de integração verificados são consistentes com a estrutura proposta. A FIGURA 47 mostra o espectro de RMN de ^{13}C , os sinais com deslocamentos químicos de 21,3, 26,2 e 29,0 ppm referem-se aos carbonos da cadeia do ciclo-hexano, o sinal em 38,7 ppm refere-se ao carbono quaternário (C1) e o sinal a 64,9 ppm é referente aos carbonos de hidroximetileno (C7 e C8).

Figura 46 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CHD.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 4,26 - 4,23 (t, 2H, -OH), 3,25 - 3,24 (d, 4H, H7 - 8), 1,38 - 1,31(m, 6H, H3 - 5), 1,24 - 1,21 (t, 4H, H2, H6).



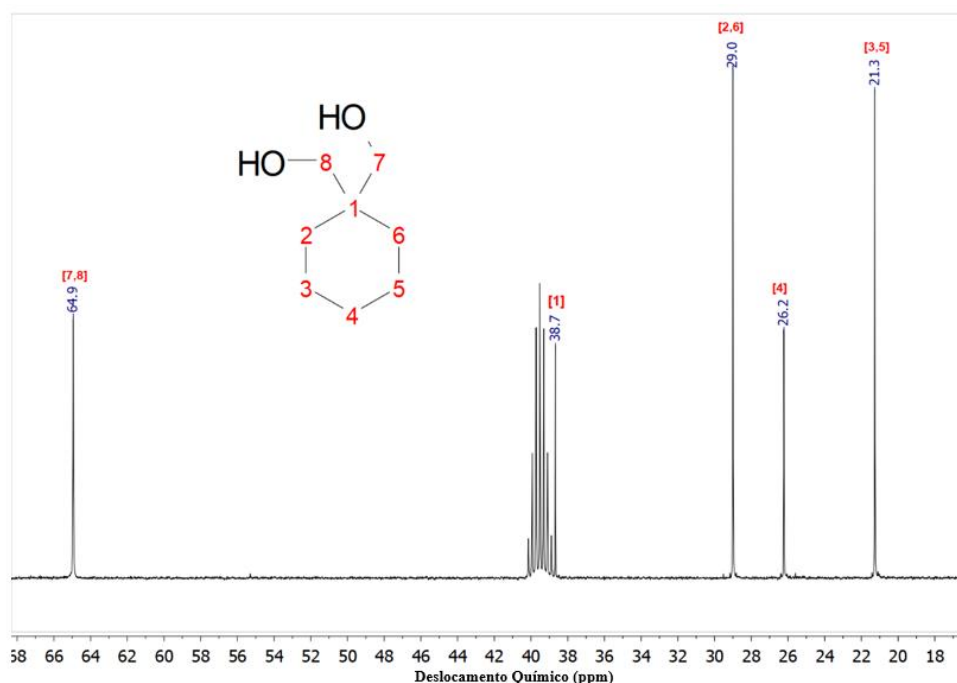
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo espectro bidimensional do HSQC (FIGURA 48) foi possível verificar todas as correlações simples entre carbonos e prótons. Verificou-se que os carbonos (C7-8) com deslocamento a 64,9 ppm se correlacionaram com o dubletos em 3,24 e 3,25 ppm, que são correlações compatíveis com a estrutura proposta. Através do espectro bidimensional de HMBC (FIGURA

50) foi possível determinar, com exatidão, a estrutura química do diol CHD através da associação entre prótons e seus carbonos. A formação do anel de seis membros foi confirmada. Os prótons em 1,23 ppm se correlacionam com todos os carbonos da molécula. Foi possível observar a correlação desse próton em três ligações com carbonos em 26,2 (C4), 29,0 (C2 e C6) e 64,9 (C7 e C8) ppm e a correlação em duas ligações com os carbonos em 21,3 (C3 e C5) e 38,7 (C1) ppm. Os prótons com deslocamentos químicos em 1,34 ppm apresentaram correlações distintas, o que confirma a formação do anel de seis membros. Os prótons na posição H4 apresentaram correlações com duas ligações de distância com os carbonos em 21,3 ppm e a três ligações com os carbonos em 29,0 ppm. Os prótons nas posições H3 e H5, por outro lado, apresentaram correlações com duas ligações com os carbonos em 26,2 e 29,0 ppm e em três ligações com os carbonos em 21,3 e 38,7 ppm. Os prótons H7 e H8 com deslocamento químico em 3,35 ppm mostram uma correlação em duas ligações com o carbono quaternário em 38,7 ppm e correlação em três ligações com os carbonos em 29,0 e 64,9 ppm. Por fim, foi verificada a correlação de prótons hidroxila com carbono em 64,9 ppm em duas ligações e com carbono (C1) em 38,7 ppm em três ligações de distância. Todas as correlações são mostradas na FIGURA 49.

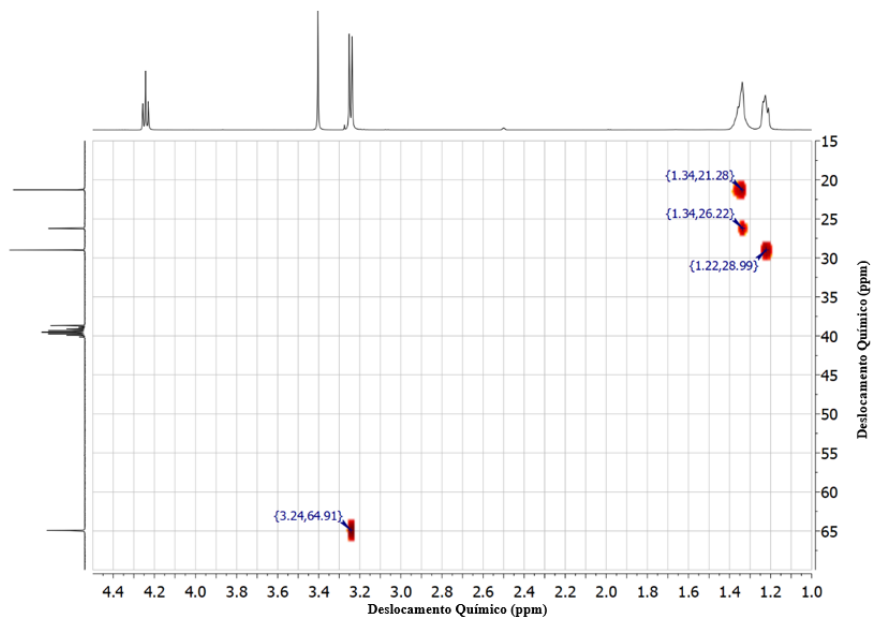
Figura 47 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do CHD.

RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 64,9 (C7-8), 38,7 (C1), 29,0 (C2, C6), 26,2 (C4), 21,3 (C3, C5).



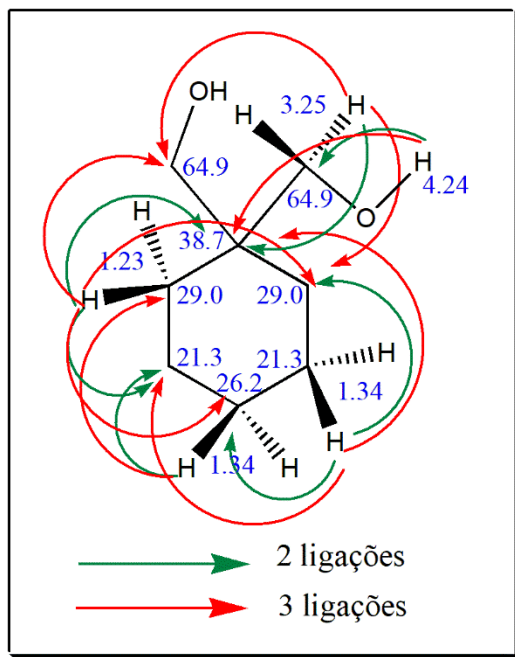
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 - HSQC do CHD.



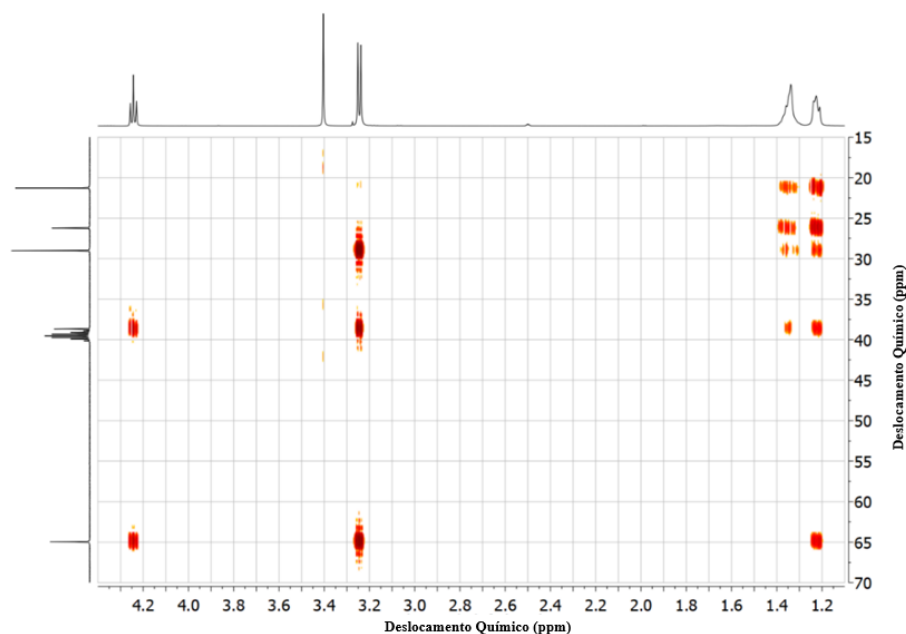
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do CHD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 - HMBC do diol CHD.



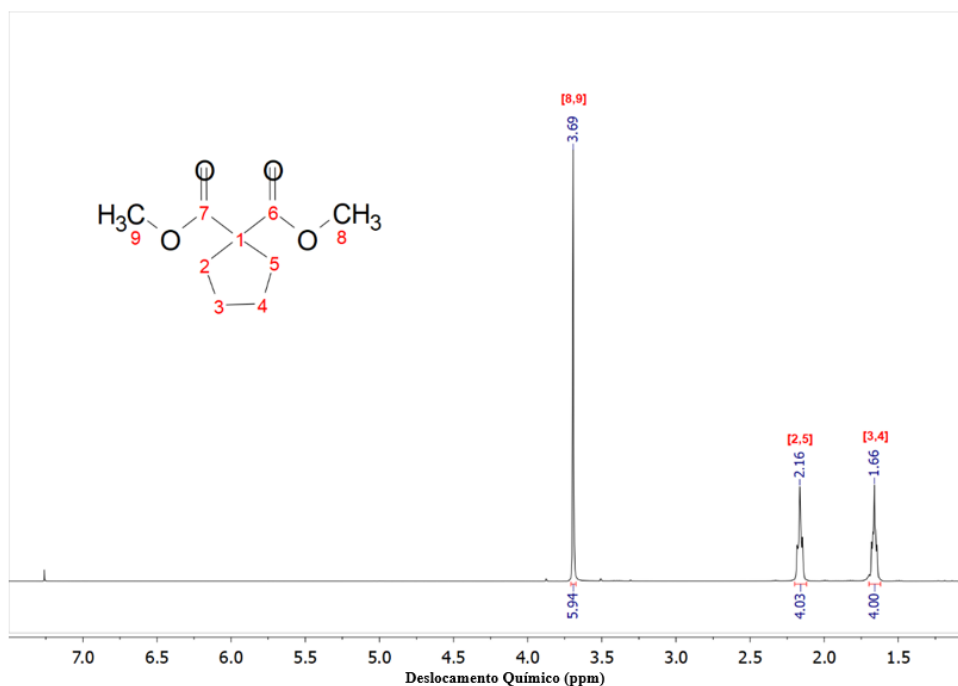
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2.4 Caracterização estrutural éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.

A estrutura do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e espectros bidimensionais de HSQC e HMBC. A FIGURA 51 mostra o espectro de RMN de ^1H . O multiplete em 1,66 ppm e o tripleto em 2,16 ppm referem-se aos prótons da cadeia do ciclopentano. O singlete em 3,69 refere-se a prótons de metila (C8 e C9). No espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 52), os sinais com deslocamentos químicos em 25,5 e 34,7 ppm referem-se aos carbonos metilênicos e o sinal em 60,3 ppm refere-se ao carbono quaternário, todos pertencentes à cadeia do ciclopentano. O carbono da metila mostrou deslocamento químico em 52,7 ppm e o deslocamento químico em 173,2 ppm refere-se aos carbonos carbonílicos do éster.

Figura 51 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,69 (s, 6H, H8-9), 2,19 - 2,15 (m, 4H, H2, H5), 1,68 - 1,64 (m, 4H, H3-4).

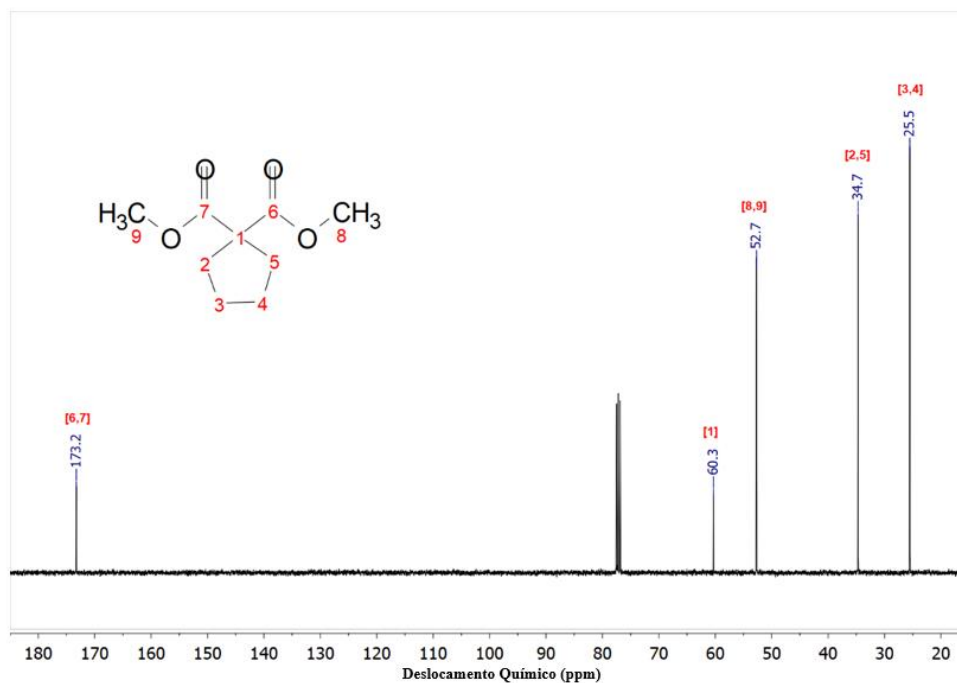


Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de HSQC (FIGURA 53) mostrou associações diretas entre prótons e seus respectivos carbonos. Verificou-se que os carbonos em 60,3 e 173,2 ppm, não apresentaram nenhuma correção direta com prótons, o que corrobora a estrutura proposta. No espectro de HMBC (FIGURA 55) foi confirmada a formação do anel de cinco membros. Todas as correlações a duas e três ligações de distância são apresentadas na FIGURA 54. Foi possível observar a correlação a três ligações entre os prótons em 1,66 ppm (H3 e 4) e os carbonos em 60,3 (C1) e 34,7 (C2 e 5) ppm, bem como a correlação em duas ligações com os carbonos em 25,5 (C3 e 4) e 34,7 (C2 e 5) ppm. Foram verificadas correlações entre os prótons em 2,16 ppm (H2 e 5) em três ligações com carbonos em 25,5, 34,7 e 173,2 (C8 e 9) ppm e em duas ligações de distância com carbonos em 25,5 e 60,3 ppm. Finalmente, os prótons de metila em 3,69 ppm tiveram apenas uma correlação de três ligações com os carbonos da carbonila em 173,2 ppm.

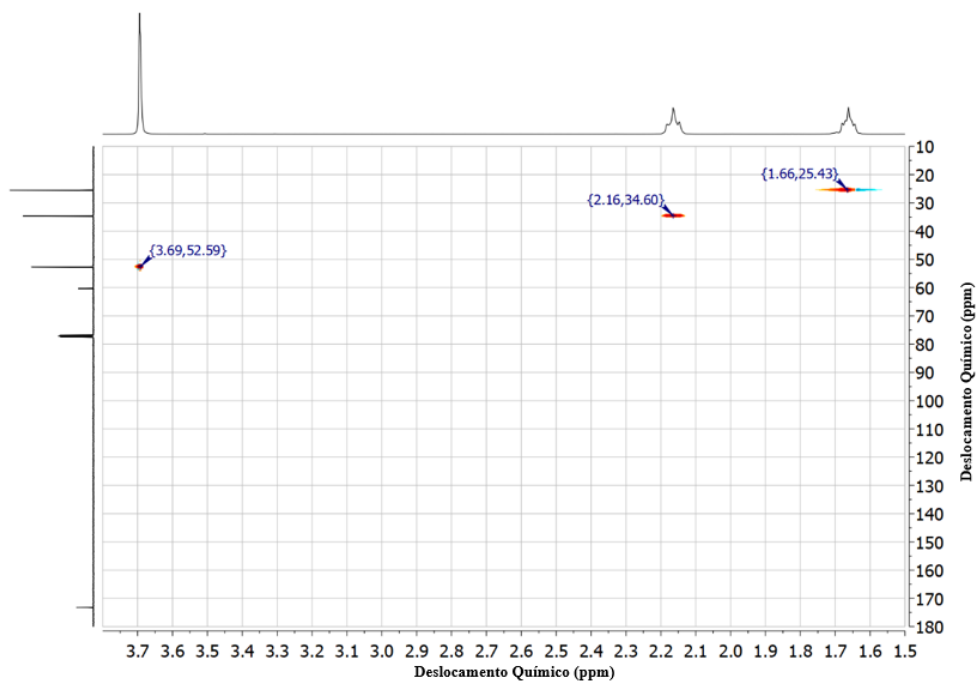
Figura 52 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,2 (C6-7), 60,3 (C1), 52,7 (C8, C9), 34,7 (C2, C5), 25,5 (C3 - 4).



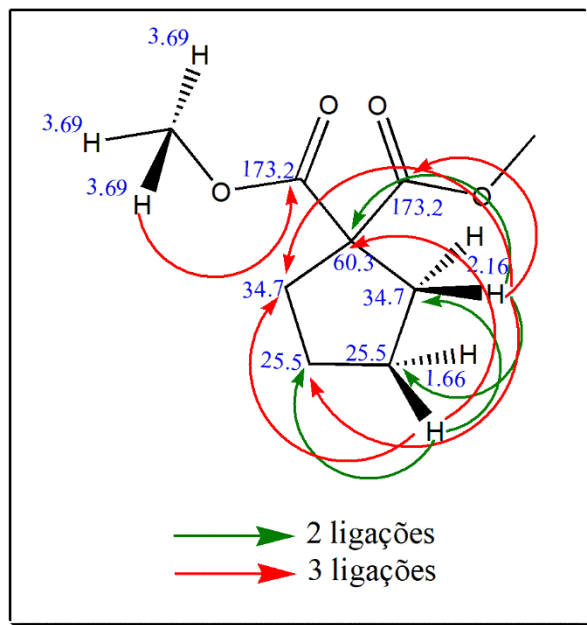
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 - HSQC do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.



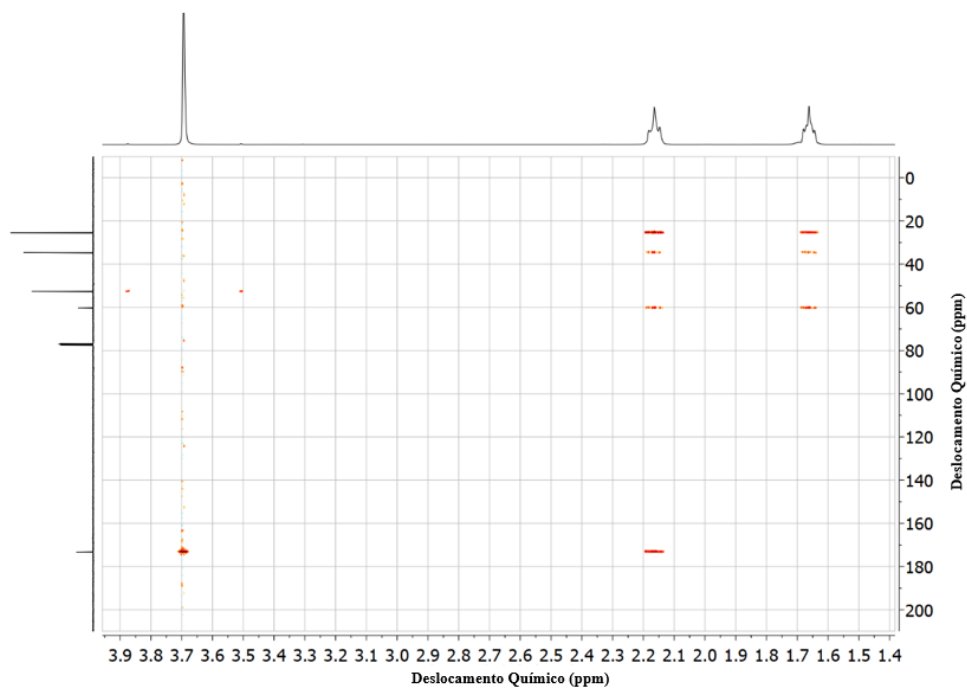
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 55 - HMBC do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclopentanodicarboxílico



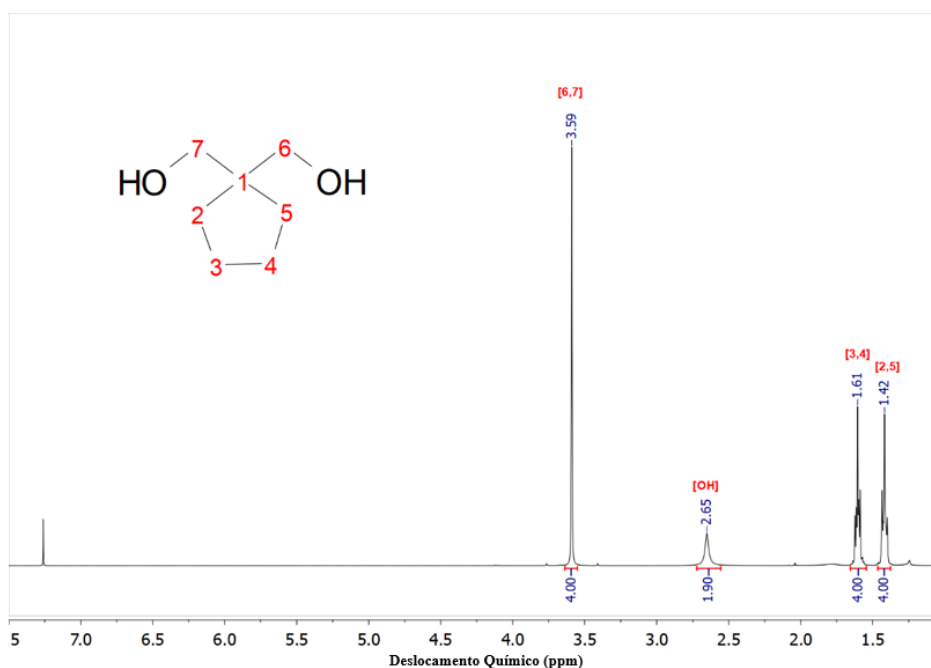
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2.5 Caracterização estrutural do 1,1-Bis(hidroximetil)ciclopentano (Ciclopentanodimetanol - CPD).

O composto 1,1-bis(hidroximetil)ciclopentano (CPD) é um sólido cristalino branco com um ponto de fusão entre 74,5 - 76,5 °C. A estrutura do CPD foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e espectros bidimensionais de HSQC e HMBC. No espectro de RMN de ^1H (FIGURA 56), os sinais entre 1,40 - 1,62 ppm referem-se aos prótons da cadeia do ciclopentano. O singlete em 3,59 ppm refere-se aos prótons metilênicos (H8 e 7) e o sinal amplo e de baixa intensidade em 2,65 ppm é referente aos prótons da hidroxila. No espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 57), os sinais com deslocamentos químicos em 25,3 e 31,9 ppm referem-se aos carbonos metilênicos do ciclopentano. O sinal em 48,5 ppm está relacionado ao carbono quaternário e o sinal em 70,7 ppm é referente aos carbonos metilênicos (C6 e 7) ligados a hidroxila.

Figura 56 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CPD.

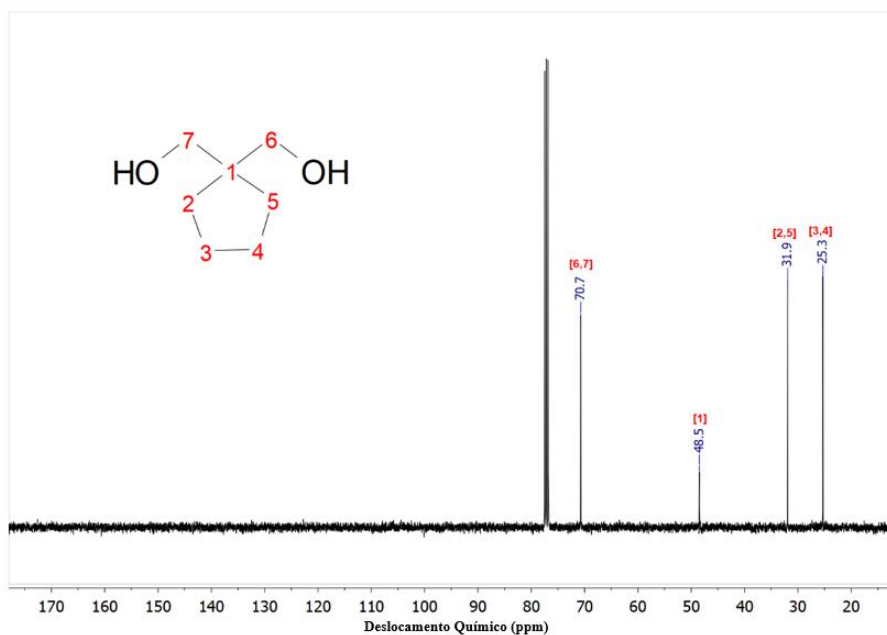
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.59 (s, 4H, H6-7), 2.65 (s, 2H, OH), 1.62 - 1.59 (q, 4H, H3-4), 1.44 - 1.40 (t, 4H, H2, H5).



Fonte: Elaborada pelo autor.

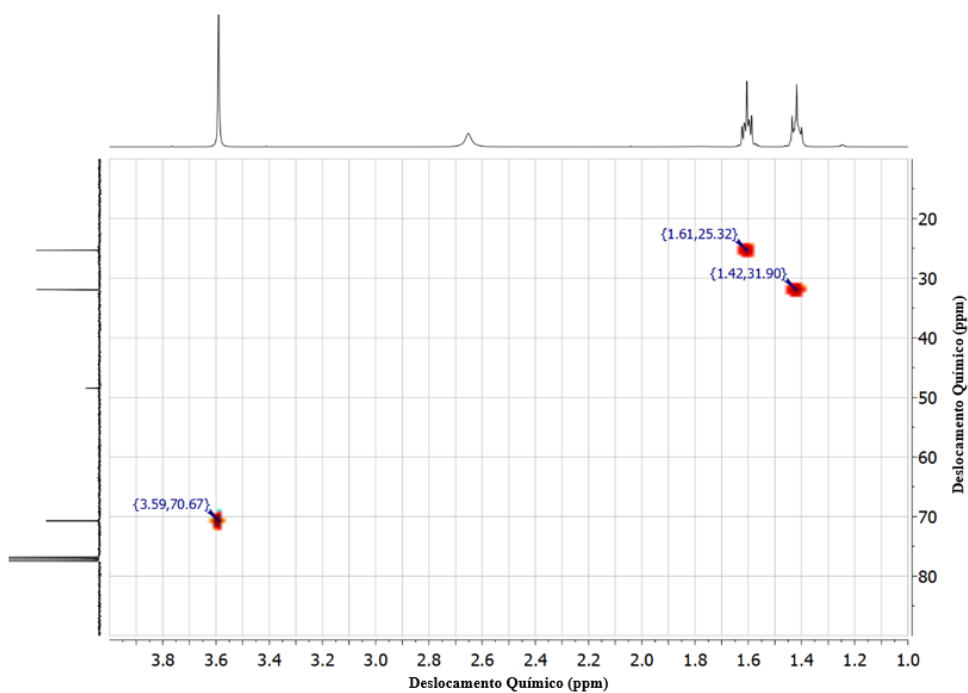
Figura 57 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do CPD.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 70,7 (C6-7), 48,5 (C1), 31,9 (C2, C5), 25,3 (C3-4).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 - HSQC do CPD.

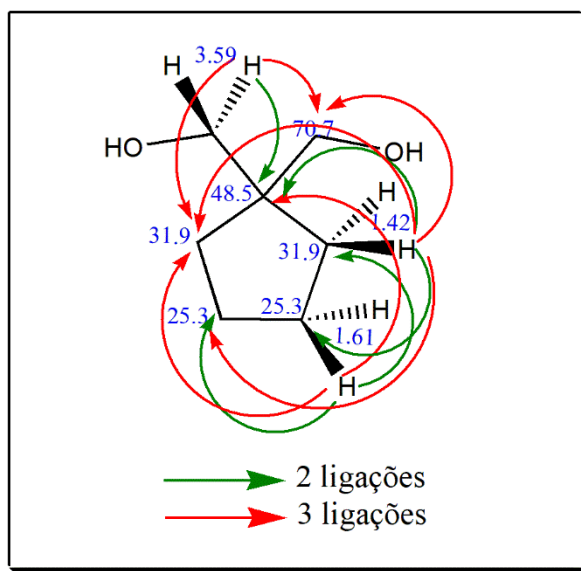


Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro bidimensional de HSQC (FIGURA 58) ajudou a identificar as associações diretas entre prótons e seus respectivos carbonos. No entanto, para a elucidação da estrutura do diol CPD, o espectro HMBC bidimensional (FIGURA 60) foi essencial. Todas as

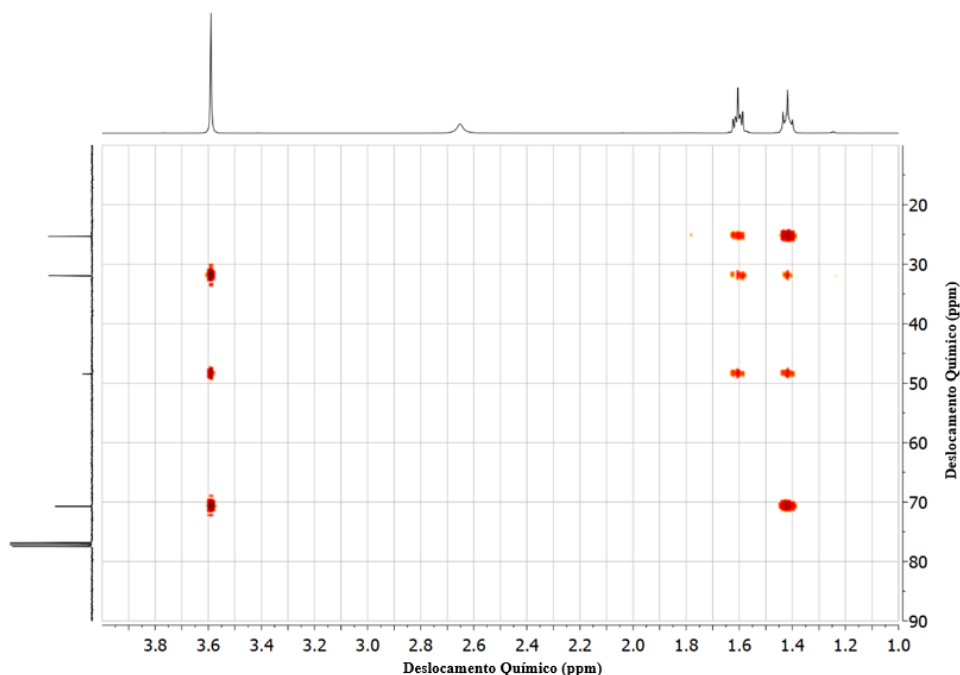
correlações em duas e três ligações são mostradas na FIGURA 59. Foi possível observar as correlações entre o sinal do próton em 1,42 ppm (H2 e 5) em duas ligações com os carbonos em 25,3 (C3 e C4) e 48,5 (C1) ppm, e em três ligações com os carbonos em 25,3, 31,9 (C2 e C5) e 70,7 ppm (C6 e C7). Os prótons em 1,61 ppm (H3 e 4) estão correlacionados em duas ligações entre os carbonos em 31,9 e 25,3 ppm e em três ligações com os carbonos em 48,5 e 31,9 ppm. Finalmente, os prótons em 3,59 ppm (H6 e 7) mostram uma correlação em duas ligações com o carbono quaternário em 48,5 ppm e em três ligações com os carbonos em 31,9 e 70,7 ppm.

Figura 59 - Correlação entre carbonos e prótons em duas e três ligações do CPD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 - HMBC do CPD.

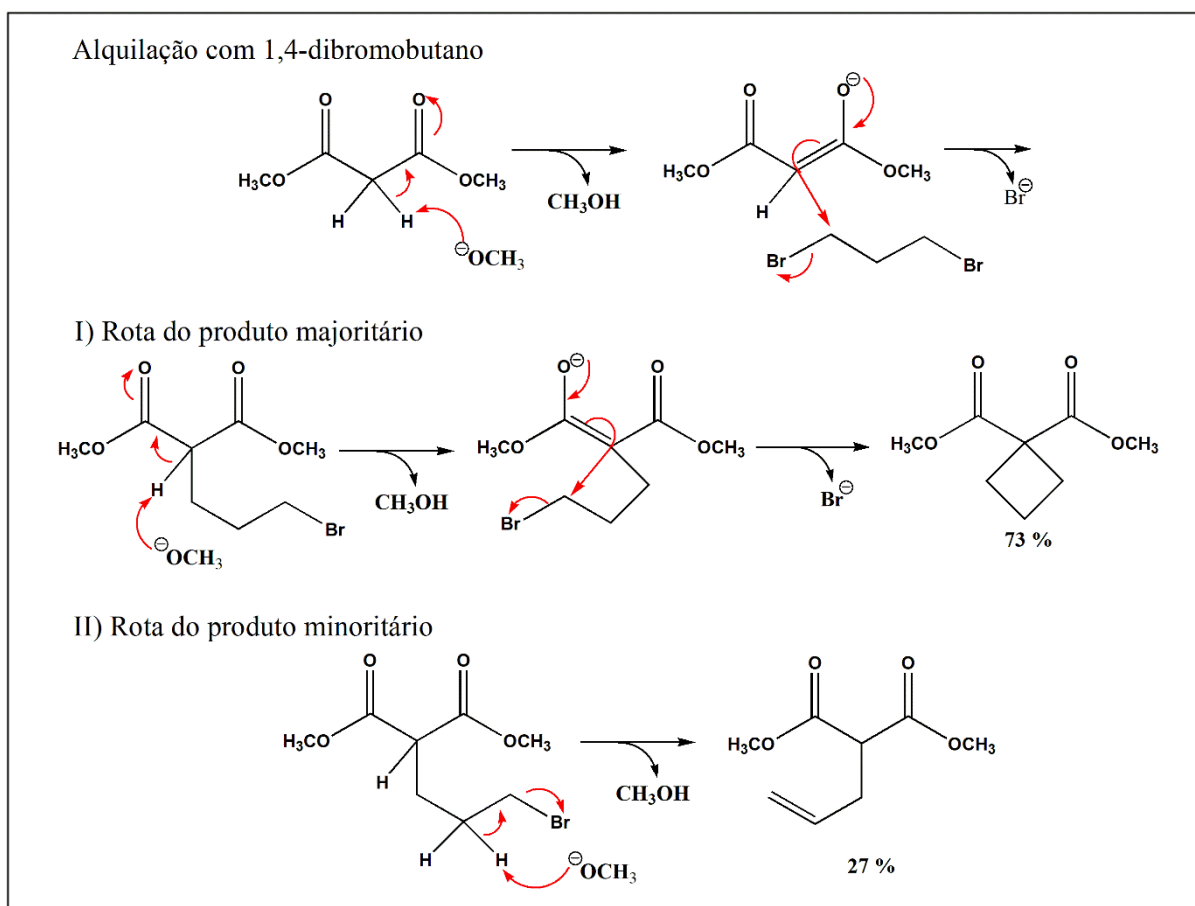


Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2.6 Caracterização estrutural do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico.

A estrutura do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico foi confirmada por RMN de ^1H . No entanto, a reação formou dois produtos (FIGURA 61). O produto cíclico desejado foi formado com uma porcentagem de aproximadamente 73%, enquanto o produto sem o anel foi obtido com uma porcentagem de aproximadamente 27%. Ambos os produtos foram identificados por ressonância magnética nuclear. Pelo espectro de RMN de ^1H (FIGURA 62) foi possível observar um multipletto em 1,94 ppm e um triplete em 2,50 ppm que indicam os prótons metilênicos da cadeia do ciclobutano. O singleto em 3,70 ppm refere-se aos prótons da metila ligada ao oxigênio. Os dois produtos são isômeros de cadeia e não foi possível separar os produtos por cromatografia em coluna.

Figura 61 – Rota de formação dos produtos da reação de síntese do éster dimetílico do ácido 1,1- ciclobutanodicarboxílico.

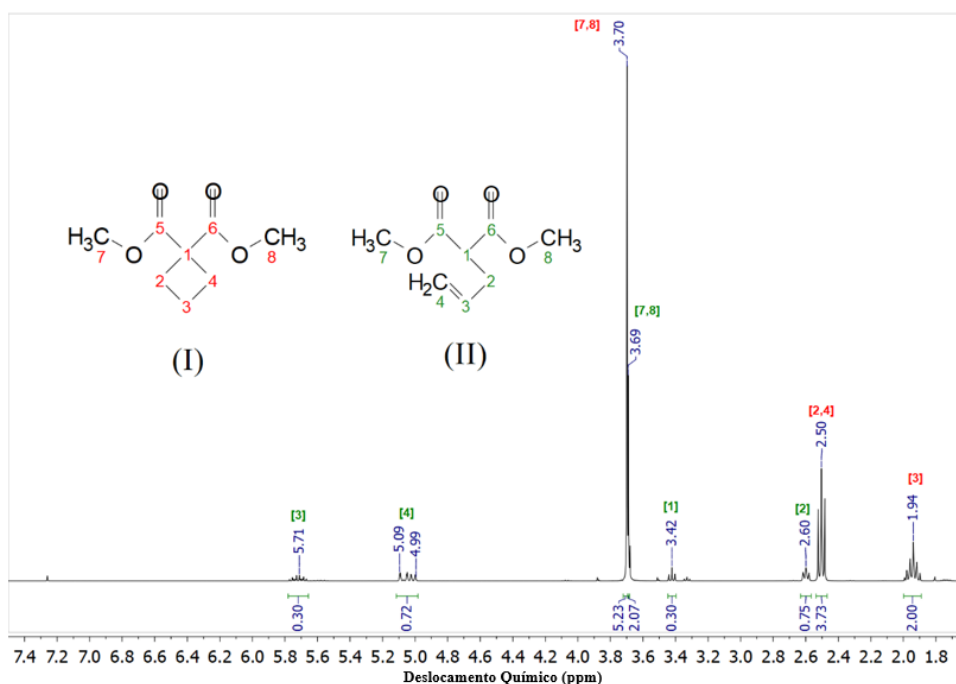


Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do éster dimetílico do ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico.

Produto I – RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,70 (s, 6H, H7-8), 2,52 - 2,48 (m, 4H, H2, H4), 1,99 - 1,90 (m, 3H, H3).

Produto II - RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,77 - 5,67 (m, 1H, H3), 5,09 - 4,99 (dd, 2H, H4), 3,69 (s, 6H, H7-8), 3,44 - 3,40 (t, 1H, H1), 2,62 - 2,58 (t, 2H, H2).



Fonte: Elaborada pelo autor.

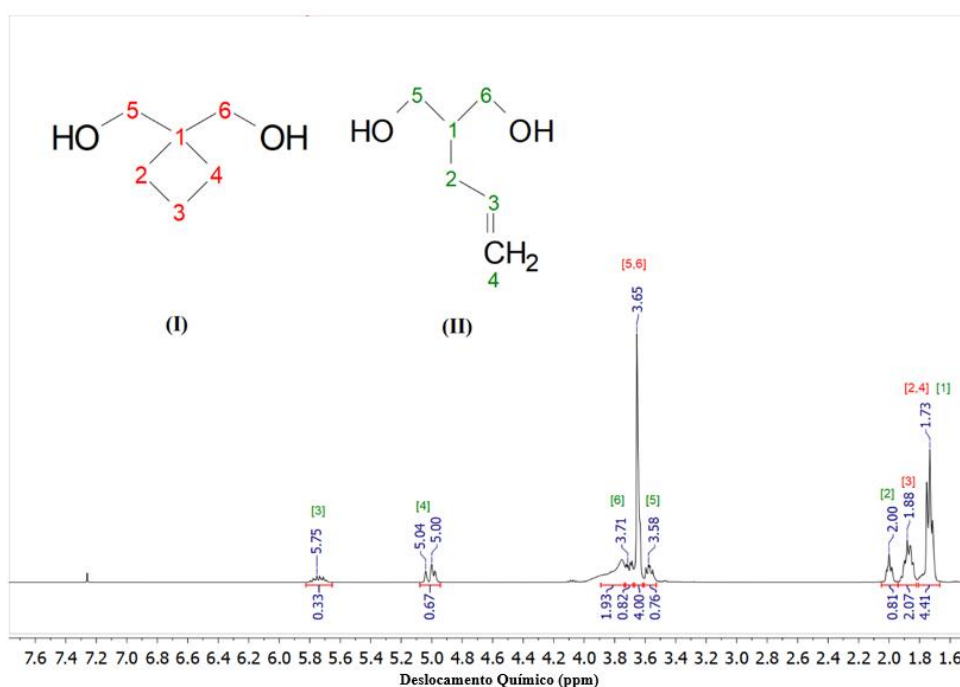
6.3.2.7 Caracterização estrutural do 1,1-bis(hidroximetil)ciclobutano (ciclobutanodimetanol - CBD).

O produto 1,1-bis(hidroximetil)ciclobutano (CBD) é um líquido incolor à temperatura ambiente e sua estrutura foi confirmada por RMN de ^1H . Além do produto desejado com o ciclo de quatro carbonos (73%), o produto secundário sem o ciclo (27%) foram identificados por Ressonância Magnética Nuclear. Os dois produtos são isômeros, e não foi possível separá-los por cromatografia. No espectro de RMN de ^1H (FIGURA 63) foi possível verificar os sinais em 1,73 ppm e 1,88 ppm referentes aos prótons do ciclo do butano. O singlete em 3,65 refere-se a prótons metilênicos (H5 e 6).

Figura 63 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do CBD.

Produto I - RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,65 (s, 4H, H5-6), 1,88 - 1,84 (q, 2H, H3), 1,75 - 1,71 (t, 4H, H2, H4).

Produto II - RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,80 - 5,69 (m, 1H, H3), 5,04 - 4,97 (dd, 2H, H4), 3,72 - 3,69 (s, 2H, H6), 3,60 - 3,55 (s, 2H, H5), 2,02 - 1,90 (q, 2H, H2), 1,75 - 1,71 (t, 1H, H1).



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3 Caracterização estrutural dos poliésteres com ácido oleico

Apenas os polióis TMPent, TMHex, CPD e CHD foram utilizados para a síntese dos poliésteres de ácido oleico. Os polióis comerciais trimetilolpropano (TMP) e neopentilglicol (NPG) também foram usados e serviram de referência para os testes físico-químicos. Todos os poliésteres são líquidos incolores a temperatura ambiente. Os poliésteres de ácido oleico foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho. Nos tópicos a seguir serão destacados somente alguns sinais característicos, uma vez que os espectros de RMN apresentam a sinalização de todos os sinais dos poliésteres.

Observação: Os números usados para identificar os carbonos e prótons nas estruturas químicas mostradas nos espectros de ressonância magnética nuclear são adicionados automaticamente

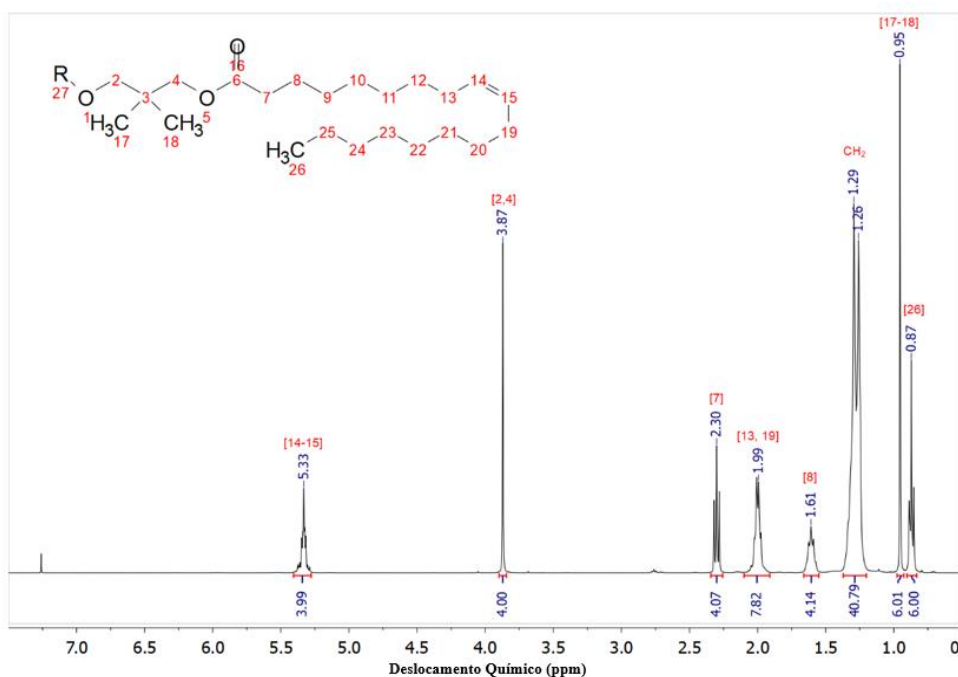
pelo programa usado para processar os dados de RMN e, portanto, não correspondem às regras de numeração oficiais.

6.3.3.1 Caracterização estrutural dos diésteres de neopentilglicol com ácido oleico (ONPGE).

Com a análise do espectro de RMN de ^1H (FIGURA 64), foi verificado um singlete em 3,87 ppm para os prótons metilênicos dos ésteres obtidos com o NPG diol. A presença de um singlete em 0,95 ppm é característica dos prótons metílicos da estrutura do NPG (H17 e 18). A estrutura também foi confirmada RMN de ^{13}C (FIGURA 65), que apresentou sinais característicos. A presença do sinal relacionado em 173,7 ppm confirma a formação da ligação éster. Um único sinal a 69,0 ppm refere-se aos carbonos metilênicos (C2 e C4) diretamente ligados ao oxigênio. O sinal em 34,6 ppm refere-se ao carbono quaternário da cadeia de diol NPG. A formação deste produto também foi confirmada por espectrometria de massa. No espectro (FIGURA 66), a massa molecular do composto ONPGE (632,65 g / mol) adicionada de uma molécula de sódio (23 g / mol) obtém a razão m / z de 655,65.

Figura 64 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do ONPGE.

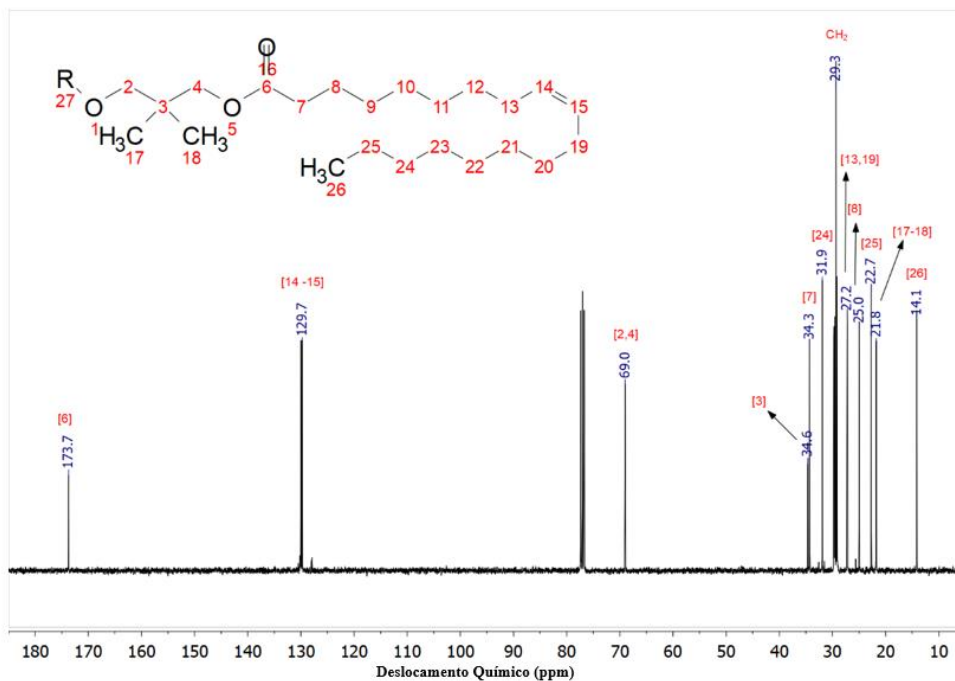
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,39 - 5,29 (m, 4H, H14 - 15), 3,87 (s, 4H, H2, H4), 2,32 - 2,28 (t, 4H, H7), 2,02 - 1,97 (m, 8H, H13, H19), 1,63 - 1,59 (m, 4H, H8), 1,32 - 1,24 (m, 40H, CH_2), 0,95 (s, 6H, H17 - 18), 0,89 - 0,85 (t, 6H, H26).



Fonte: Elaborada pelo autor.

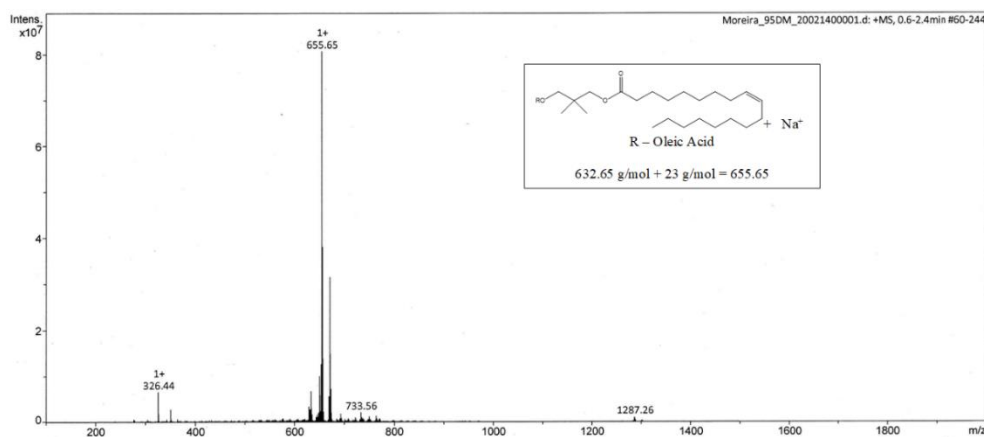
Figura 65 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do ONPGE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 173,7 (C6), 130,0 - 129,7 (C14 -15), 69,0 (C2, C4), 34,6 (C3), 34,3 (C7), 31,9 (C24), 29,8 - 29,2 (CH_2), 27,2 (C13, C19), 25,0 (C8), 22,7 (C25), 21,8 (C17 - 18), 14,1 (C26).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 66 - Espectro de massa do composto ONPGE.



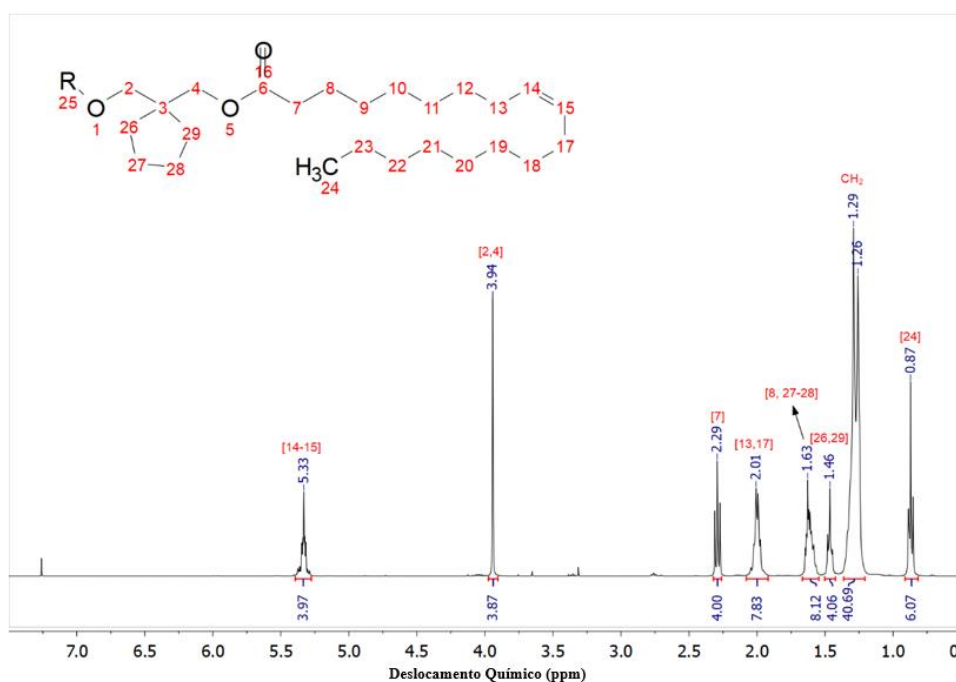
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.2 Caracterização estrutural dos diésteres de 1,1-bis(hidroxi metila)ciclopentano com ácido oleico (OCPDE).

Pelo espectro de RMN de ^1H foi possível identificar todos os sinais que comprovam a formação de OCPDE (FIGURA 67). O singleto com deslocamento de 3,94 ppm refere-se a prótons (H2 e 4), indicando a formação dos ésteres. Os prótons da cadeia cíclica do álcool foram identificados na região entre 1,65 - 1,45 ppm, sendo possível verificar que os prótons H27 e H28 da cadeia cíclica se sobrepuseram ao sinal dos prótons H8 da cadeia do ácido oleico. As estruturas também foram confirmadas usando RMN de ^{13}C (FIGURA 68). A síntese do éster foi confirmada pelo surgimento do sinal relacionado ao carbono carbonílico de éster em 173,9 ppm. Um único sinal em 67,3 ppm refere-se aos carbonos metilênicos do CPD (C2 e 4). Através da espectrometria de massa foi possível confirmar a formação deste produto com massa molecular de 658,66 g / mol adicionado com uma molécula de sódio (23 g / mol), onde obteve-se a relação m / z de 681,66 (FIGURA 69).

Figura 67 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OCPDE.

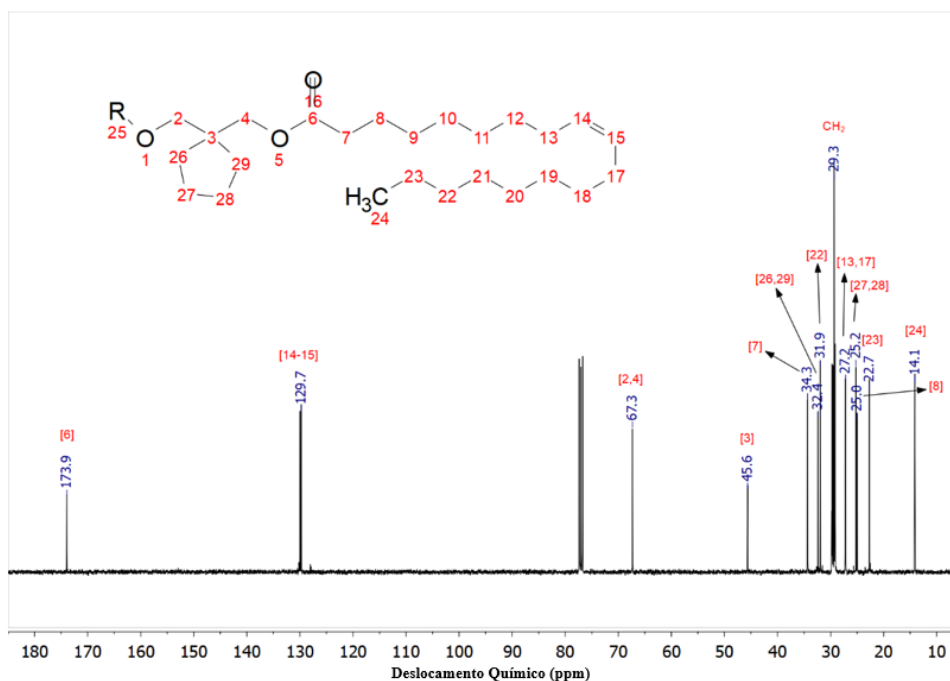
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,37 - 5,29 (m, 4H, H14 - 15), 3,94 (s, 4H, H2, H4), 2,31 - 2,27 (t, 4H, H7), 2,02 - 1,97 (m, 8H, H13, H17), 1,65 - 1,56 (m, 8H, H8, H27 - 28), 1,48 - 1,45 (t, 4H, H26, H29), 1,35 - 1,22 (m, 40H, CH_2), 0,89 - 0,85 (t, 6H, H24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

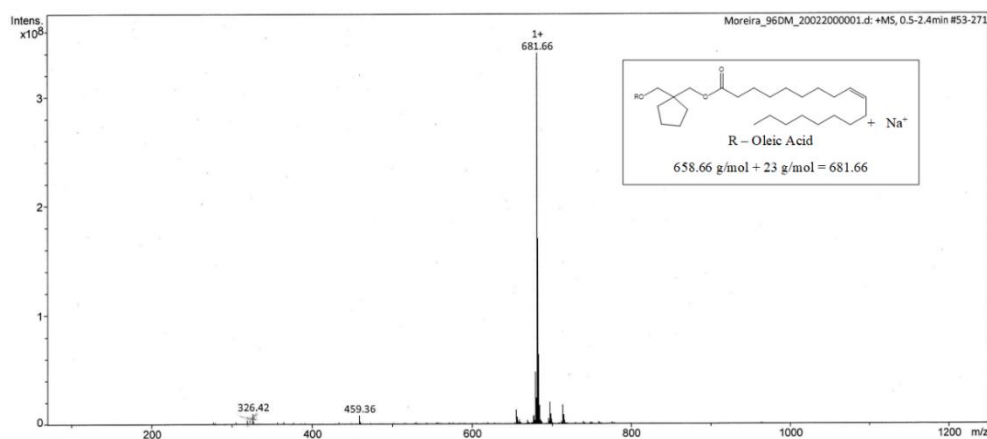
Figura 68 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OCPDE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,9 (C6), 130,0 - 129,7 (C14 - 15), 67,3 (C2, C4), 45,6 (C3), 34,3 (C7), 32,4 (C26, C29), 31,9 (C22), 29,8 - 29,1 (CH_2), 27,2 (C13, C17), 25,2 (C27, C28), 25,0 (C8), 22,7 (C23), 14,1 (C24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 69 - Espectro de massa do composto OCPDE.



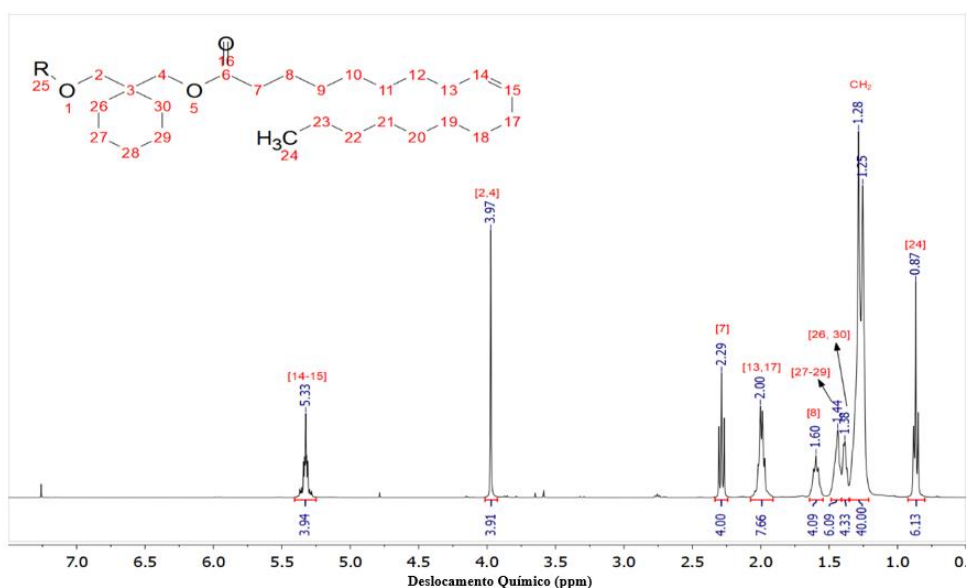
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.3 Caracterização estrutural dos diésteres de 1,1-bis(hidroximetila) ciclo-hexano com ácido oleico (OCHDE).

Pelo espectro de RMN de ^1H (FIGURA 70), foi possível verificar um singlete em 3,97 ppm para os prótons metilênicos dos ésteres obtidos com o álcool CHD. Foi verificado dois sinais com deslocamentos químicos entre 1,37-1,46 ppm referentes aos prótons metilênicos (H26-30) da cadeia cíclica do diol CHD. Além disso, todos os sinais característicos da cadeia do ácido oleico foram observados. As estruturas também foram confirmadas usando o espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 71) que apresentou sinais característicos. A síntese do éster foi demonstrada pelo sinal relacionado ao carbono carbonílico de éster em 173,8 ppm. Além dos carbonos carbonílicos, outros sinais importantes corroboraram para determinar a estrutura do produto. Um único sinal em 66,7 ppm refere-se aos carbonos metilênicos do CHD (C2 e C4). E o sinal em 36,8 ppm refere-se ao carbono quaternário da cadeia do álcool. Outra análise utilizada para confirmar a formação do produto foi a espectrometria de massa realizada por ionização por eletrospray (FIGURA 72). A massa molecular do composto 672,68 g / mol adicionada com uma molécula de sódio (23 g / mol) obteve-se a razão m/z de 695,68

Figura 70 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OCHDE.

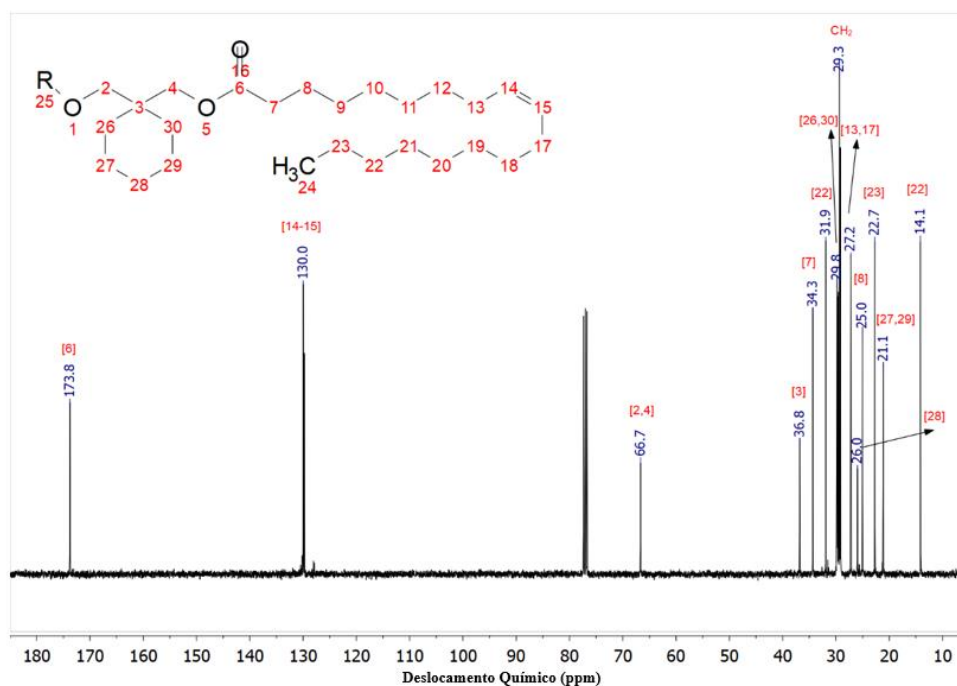
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,37 - 5,30 (m, 4H, H14 - 15), 3,97 (s, 4H, H2, H4), 2,30 - 2,27 (t, 4H, H7), 2,03 - 1,97 (m, 4H, H13, H17), 1,63 - 1,56 (m, 4H, H8), 1,46 - 1,42 (m, 6H, H27 - 29), 1,40 - 1,37 (t, 4H, H26, H30), 1,35 - 1,22 (m, 40H, CH_2), 0,88 - 0,85 (t, 6H, H24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

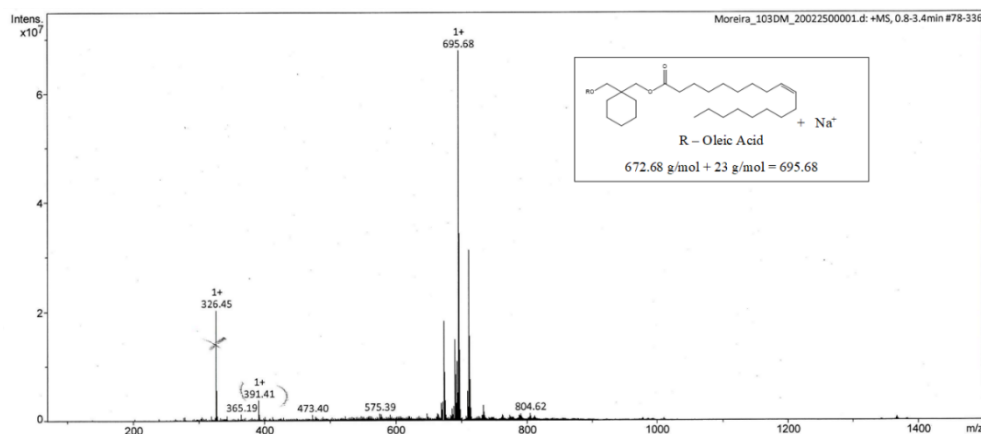
Figura 71 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OCHDE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 173,8 (C6), 123,0 - 129,7 (C14 - 15), 66,7 (C2, C4), 36,8 (C3), 34,3 (C7), 31,9 (C22), 29,8 (C26, C30), 29,8 - 27,2 (CH_2), 27,2 (C13, C17), 265,0 (C28), 25,0 (C8), 22,7 (C23), 21,1 (C27, C29), 14,1 (C24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 72 - Espectro de massa do composto OCHDE.



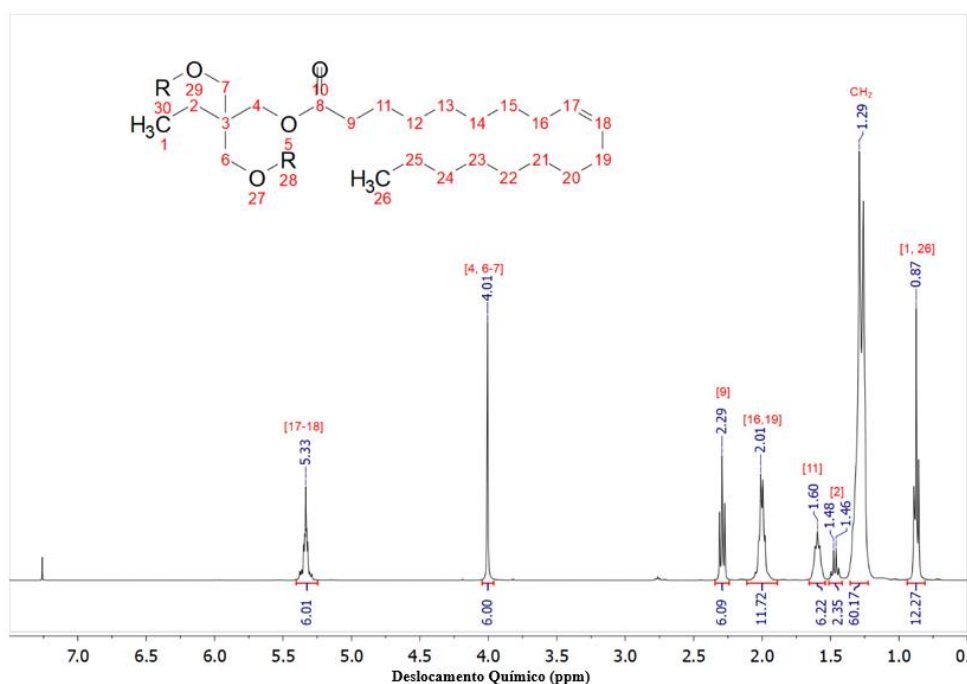
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.4 Caracterização estrutural dos triésteres de trimetilolpropano com ácido oleico (OTMPE).

Pelo espectro de RMN de ^1H (FIGURA 73), foi possível observar um singlete em 4,01 ppm para prótons metilênicos dos ésteres (H4, 6-7) e um quarteto característico do esqueleto do álcool TMP entre 1,50-1,44 ppm para os prótons metilênicos (H2). O deslocamento químico em 173,6 ppm no espectro RMN de ^{13}C (FIGURA 74) é característico de carbonila de éster. O sinal em 63,8 ppm são referentes aos carbonos C4, C6 e C7. O sinal característico em 7,5 ppm é referente ao grupo metila (C1) do esqueleto do trimetilolpropano. A massa molecular do OTMPE de 926,97 g / mol adicionada de uma molécula de sódio (23 g / mol), obtém a relação m / z de 949,97 (FIGURA 75), o que confirma a formação do triéster.

Figura 73 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMPE.

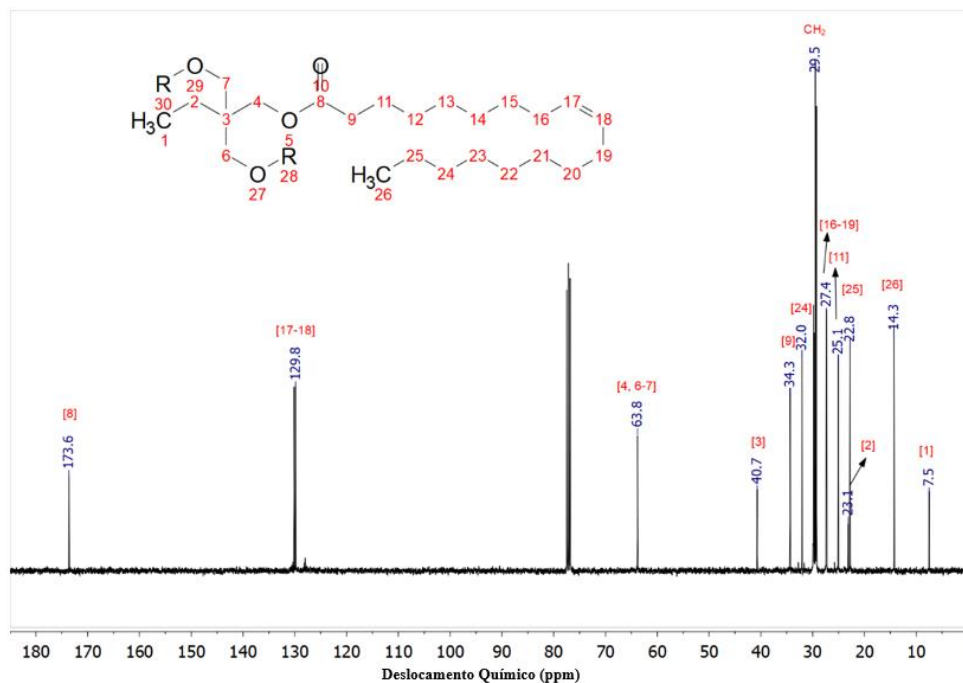
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,38 - 5,29 (m, 6H, H17 - 18), 4,01 (s, 6H, H4, H6 - 7), 2,31 - 2,27 (t, 6H, H9), 2,05 - 1,98 (m, 12H, H16 - 19), 1,63 - 1,53 (m, 6H, H11), 1,50 - 1,44 (q, 2H, H2), 1,34 - 1,35 (m, 60H, CH_2), 0,89 - 0,86 (t, 12H, H1, H24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

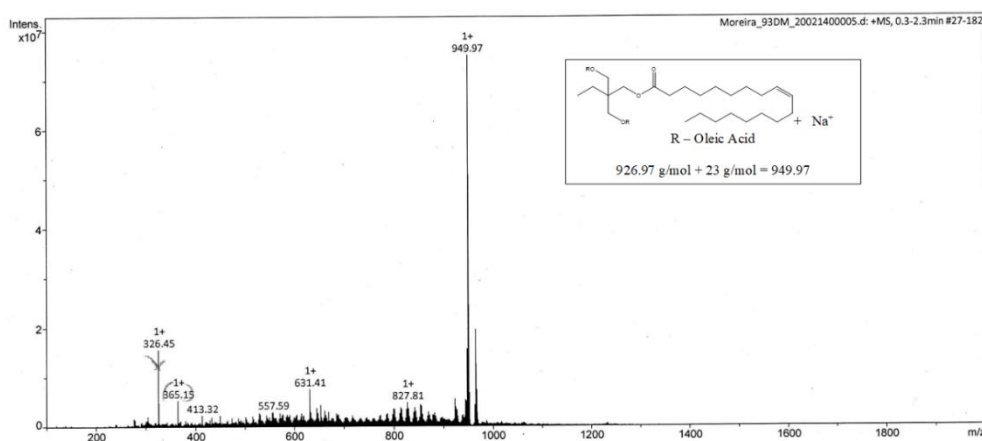
Figura 74 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMPE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,6 (C8), 130,1 - 129,8 (C17 - 18), 63,8 (C4, C6-7), 40,7 (C3), 34,3 (C9), 32,0 (C24), 29,9 - 29,3 (CH_2), 27,4 - 27,3 (C16, C19), 25,1 (C11), 23,1 (C2), 22,8 (C25), 14,3 (C26), 7,5 (C1).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 75 - Espectro de massa do composto OTMPE.



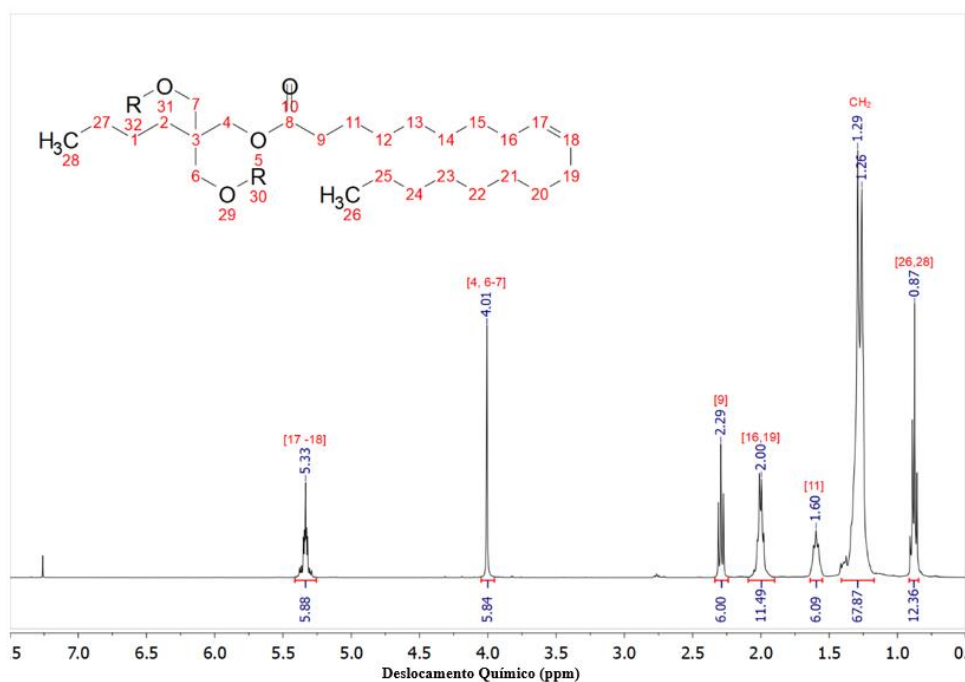
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.5 Caracterização estrutural dos triésteres de 2,2-bis(hidroximetila)-hexan-1-ol com ácido oleico (OTMPentE).

O espectro de RMN de ^1H (FIGURA 76) permitiu identificar um singlete em 4,01 ppm para os prótons metilênicos dos ésteres obtidos com o álcool TMPent. Através do espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 77) destaca-se o sinal encontrado em 173,6 ppm referente ao carbono carbonílico do éster. Um sinal em 64,2 ppm refere-se aos carbonos metilênicos do TMPent (C4, C7-8) diretamente ligados ao oxigênio. O éster OTMPentE foi confirmado por espectrometria de massa. O espectro (FIGURA 78) mostrou uma razão m/z de 978,01, que é a massa molecular de OTMPE de 955,01 g/mol adicionada de uma molécula de sódio (23 g/mol).

Figura 76 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMPentE.

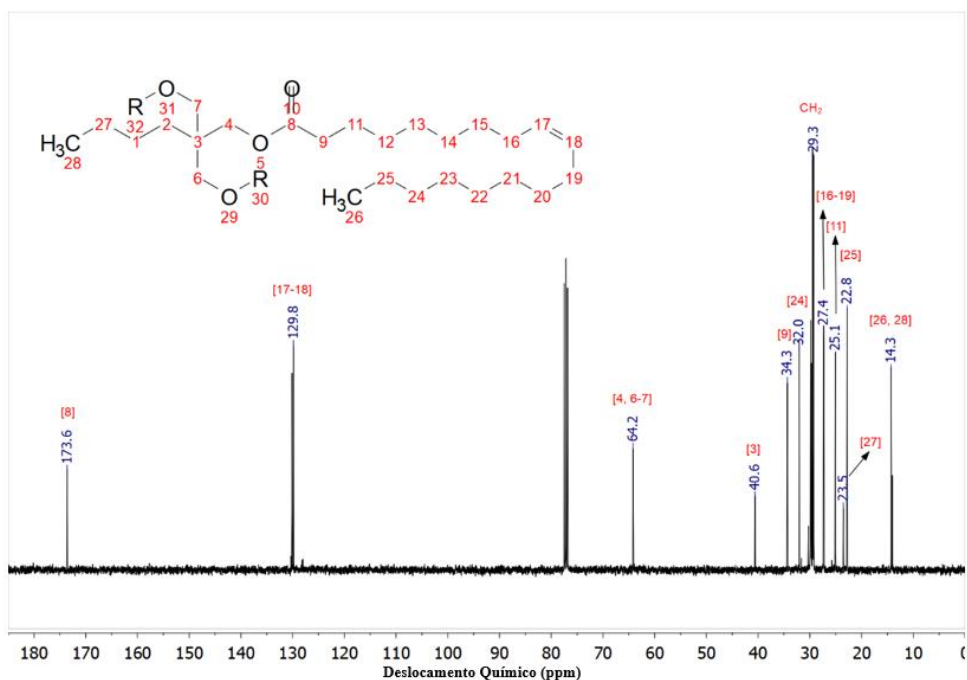
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,38 - 5,29 (m, 6H, H17 - 18), 4,01 (s, 6H, H4, H6 - 7), 2,31 - 2,27 (t, 6H, H9), 2,05 - 1,96 (m, 12H, H16 - 19), 1,63 - 1,56 (m, 6H, H11), 1,41 - 1,21 (m, 66H, CH_2), 0,91 - 0,86 (t, 12H, H26, H24).



Fonte: Elaborada pelo autor.

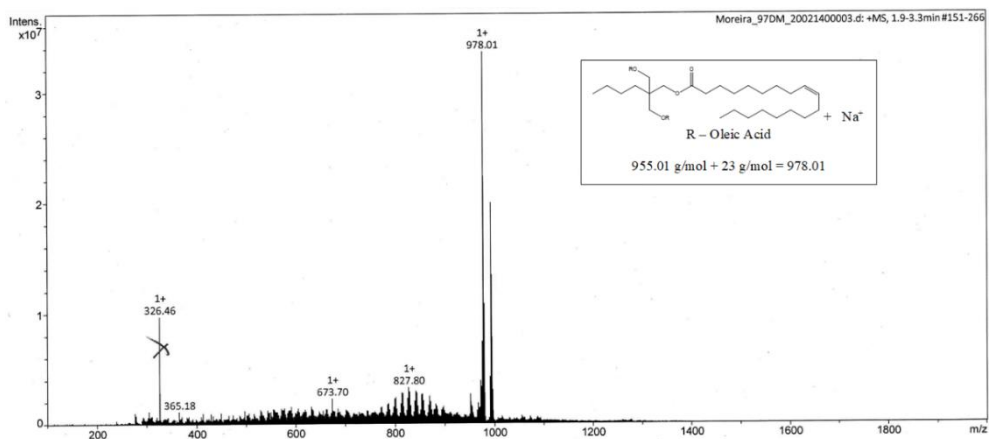
Figura 77 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMPentE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,6 (C8), 130,1 - 129,8 (C17-18), 64,2 (C4, C6-7), 40,6 (C3), 34,3 (C9), 32,1 (C24), 32,0 - 29,3 (CH_2), 27,4 - 27,3 (C16, C19), 25,1 (C11), 23,5 (C27), 22,8 (C25), 14,3 - 14,0 (C26, C28).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 - Espectro de massa do composto OTMPentE.



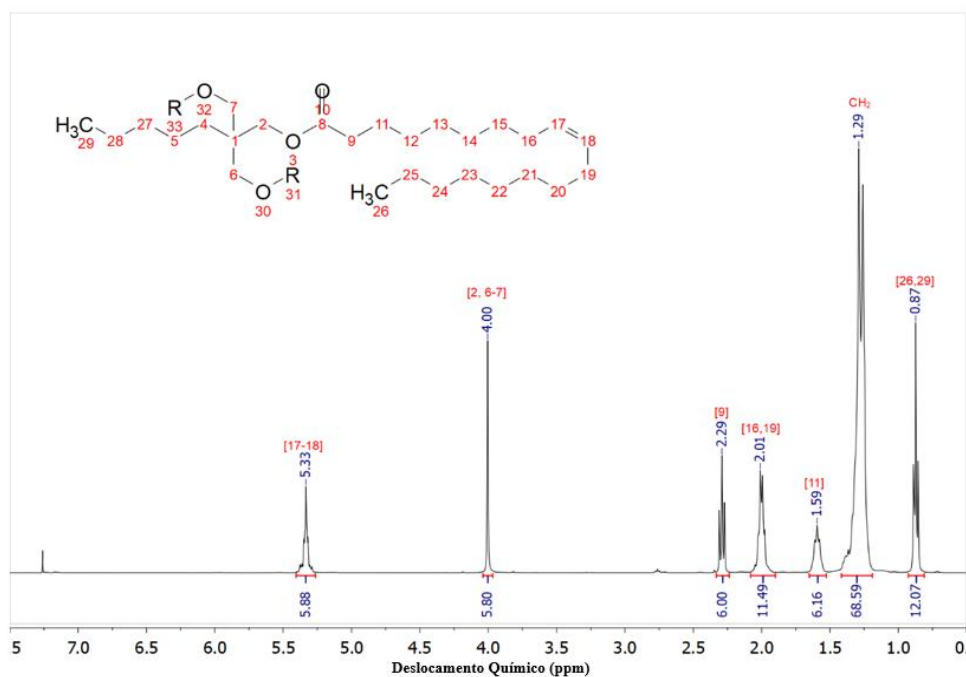
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.6 Caracterização estrutural dos triésteres de 2,2-bis(hidroximetila)-heptan-1-ol com ácido oleico (OTMHexE).

A estrutura de OTMHexE foi confirmada por RMN de ^1H (FIGURA 79). Os prótons metilênicos (H2, H6 e H7) são observados através do singlete em 4,00 ppm, eles indicam que a esterificação ocorreu de forma satisfatória. No espectro de RMN de ^{13}C (FIGURA 80), a presença do sinal em 173,6 ppm também confirma a formação da ligação éster. Um único sinal em 64,2 ppm refere-se a carbonos metilênicos nas posições C4, C7-8. A estrutura de OTMHexE também foi confirmada por espectrometria de massa. A massa molecular do composto, 969,04 g / mol, adicionada com uma molécula de sódio (23 g / mol) obtém a razão m / z de 992,04, mostrada no espectro (FIGURA 81).

Figura 79 - Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do OTMHexE.

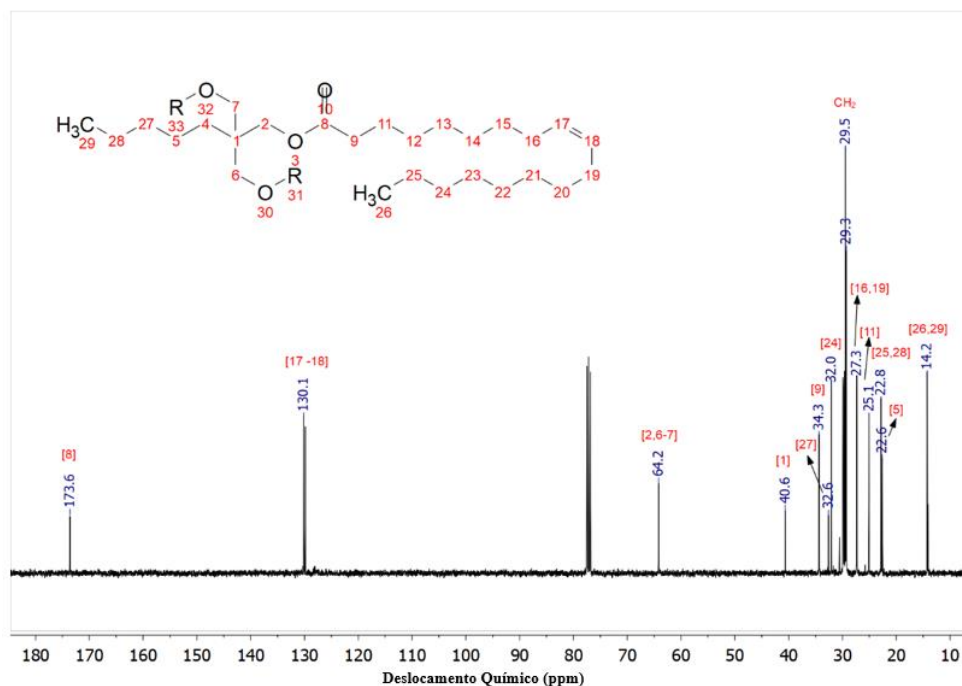
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5,38 - 5,29 (m, 6H, H17 - 18), 4,00 (s, 6H, H2, H6 - 7), 2,31 - 2,27 (t, 6H, H9), 2,02 - 1,98 (m, 12H, H16 - 19), 1,63 - 1,56 (m, 6H, H11), 1,41 - 1,22 (m, 68H, CH_2), 0,89 - 0,85 (t, 12H, H26, H29).



Fonte: Elaborada pelo autor.

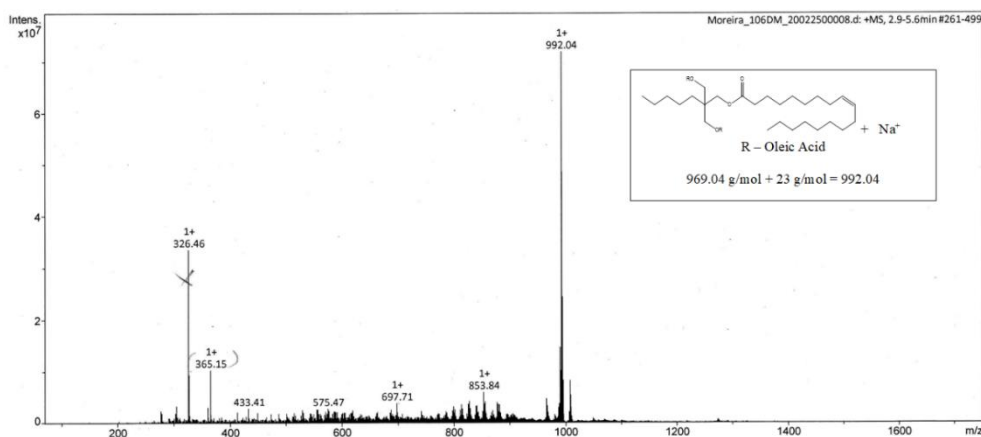
Figura 80 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do OTMHexE.

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 173,6 (C8), 130,1 - 129,8 (C17 - 18), 64,2 (C2, C6 - 7), 40,6 (C1), 34,3 (C9), 32,6 (C27), 32,0 (C24), 30,6 - 29,3 (CH_2), 27,3 - 27,3 (C16, C19), 25,1 (C11), 22,8 (C25, C28), 22,6 (C5), 14,2 - 14,1 (C26, C29).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 81 - Espectro de massa do composto OTMHexE.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3.7 Espectroscopia de infravermelho dos poliésteres de ácido oleico

As FIGURAS 82 e 83 apresentam os espectros de infravermelho dos diésteres (ONPGE, OCPDE e OCHDE) e triésteres (OTMPE, OTMPentE e OTMHexE),

respectivamente. Na TABELA 13, pode-se observar os principais sinais característicos e suas respectivas atribuições para as moléculas obtidas nesse estudo.

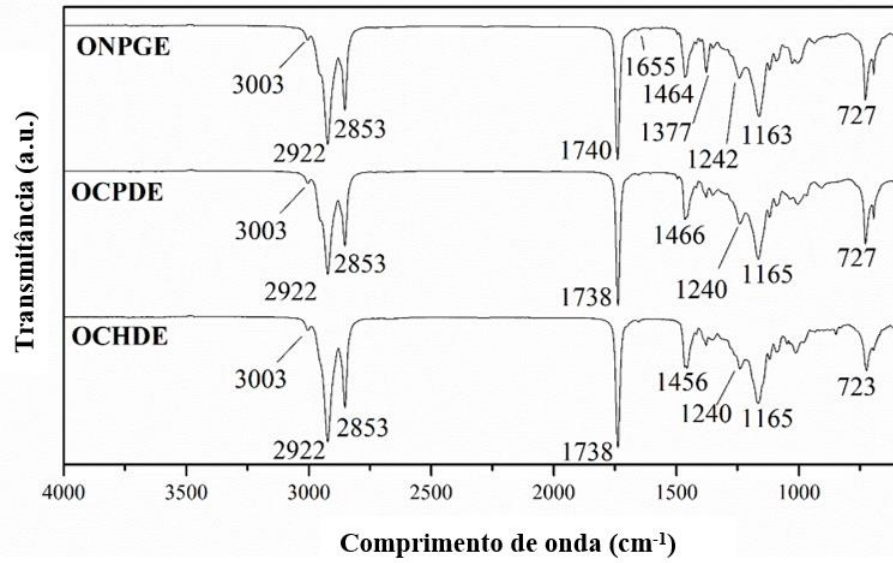
Nos espectros de infravermelho é possível observar em todos os poliésteres absorções referentes a insaturação presente na cadeia do ácido oleico. A absorção em 3003 cm^{-1} corresponde às deformações axiais simétricas e assimétricas de $=\text{C-H}$, enquanto a banda de baixa intensidade na região de 1655 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação dupla ($\text{C}=\text{C}$) do tipo cis – dissustituída. A presença dessas absorções características de compostos insaturados indica que as reações realizadas ocorreram sem interferir nas duplas ligações presentes nas cadeias.

As absorções intensas observadas em 1740 cm^{-1} (ONPGE), 1738 cm^{-1} (OCPDE e OCHDE) e 1742 cm^{-1} (OTMPE, OTMPentE e OTMHexE) são atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de ésteres. Também foi possível identificar bandas em 1163 cm^{-1} (ONPGE), 1165 cm^{-1} (OCPDE e OCHDE), 1157 cm^{-1} (OTMPE) e 1159 cm^{-1} (OTMPentE e OTMHexE), referente a deformação axial de ligações C-O-C de éster. Essas absorções confirmam que as reações de esterificação aconteceram satisfatoriamente.

Além dos sinais já relatados, foi verificado um conjunto de bandas em 2922 e 2853 cm^{-1} característicos do estiramento C-H de carbono sp^3 e entre 1360 e 1470 cm^{-1} estiramento assimétrico de CH_2 e CH_3 , absorções características de cadeia carbônica. A banda que aparece em 723 (OCHDE, OTMPE, OTMPentE e OTMHexE) e 727 (ONPGE e OCPDE) cm^{-1} correspondente à deformação angular assimétrica de CH_2 . Por fim, a banda em 1377 cm^{-1} foi verificada apenas no espectro do composto ONPGE, essa absorção corresponde aos dois grupamentos metila geminados presentes na cadeia do neopentilglicol.

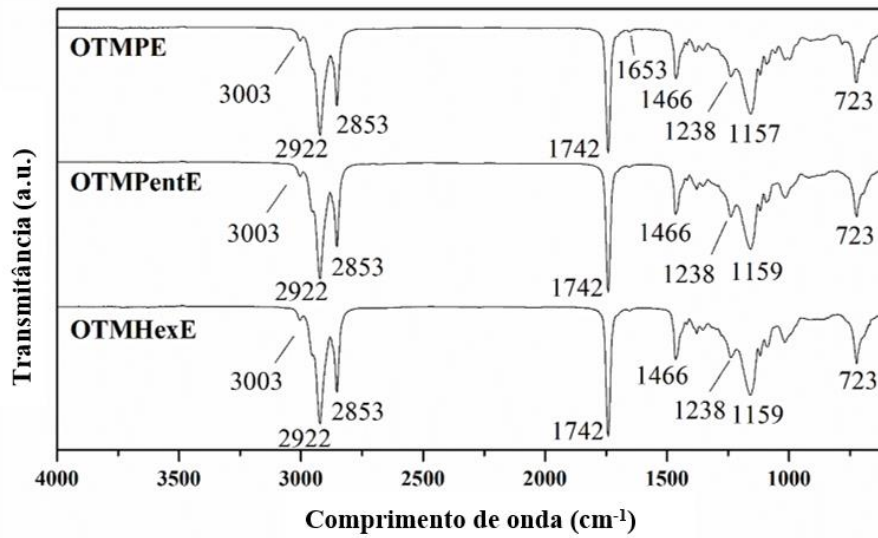
Todas essas regiões de absorção confirmam a formação dos poliésteres e estão de acordo com outros estudos da literatura, tais como Kamalakar et al. (2013) e Castilho-Almeida et al. (2012).

Figura 82 - Comparação de espectros infravermelhos de diésteres.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 83 - Comparação de espectros infravermelhos de triésteres.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 - Bandas de absorção na região do infravermelho para poliésteres.

Atribuições	Intensidade	Comprimento de onda (cm ⁻¹)					
		ONPGE	OCPDE	OCHDE	OTMPE	OTMPentE	OTMHexE
$\nu_{s, as} =C-H$	<i>f</i>	3003	3003	3003	3003	3003	3003
$\nu_{as} CH_2$	<i>F</i>	2922	2922	2922	2922	2922	2922
$\nu_s CH_2$	<i>F</i>	2853	2853	2853	2853	2853	2853
$\nu (C=O \text{ éster})$	<i>F</i>	1740	1738	1738	1742	1742	1742
$\nu C=C$	<i>f</i>	1655	1655	1653	1653	1655	1655
$\delta_{ss} CH_3/\delta_s CH_2$	<i>m</i>	1464	1466	1456	1466	1466	1466
νCH_3 (vicinais)	<i>m</i>	1377	-	-	-	-	-
$\nu_{s, as} CH_2$	<i>m</i>	1242	1240	1240	1238	1238	1238
$\nu_{as} C-O$ (éster)	<i>F</i>	1163	1165	1165	1157	1159	1159
$\nu_s C-O$ (éster)	<i>f</i>	1005	1005	1013	1015	1016	1018
$\delta_{as} CH_2$	<i>m</i>	727	727	723	723	723	723

Legenda: *F* = banda forte; *m* = banda média; *f* = banda franca; s= simétrica; as= assimétrica

6.3.4 Métodos de instrumentação e caracterização dos ésteres lubrificantes

6.3.4.1 Análises físico-químicas

Para fins de aplicação como biolubrificantes é importante a realização de estudos das propriedades físico-químicas, como por exemplo viscosidade, índice de viscosidade e acidez do material. O conhecimento de tais propriedades contribui para um melhor direcionamento da aplicação dos lubrificantes. As caracterizações físico-químicas dos poliésteres foram compiladas na TABELA 14.

A avaliação do índice de acidez (IA) é de extrema importância, pois permite determinar o estado de conservação dos óleos básicos. Lubrificantes com alta acidez induzem corrosão quando aplicados em sistemas metálicos (BORUGADDA e GOUD, 2014). No caso dos óleos destinados à ação lubrificante, a resolução da ANP n° 669/2017 informa que a acidez esperada para derivados de petróleo é de no máximo 0,05 mg KOH/g, porém, para biolubrificantes não há resolução própria. A resolução existente para combustíveis derivados de fontes renováveis, como o biodiesel, determina na resolução da ANP n°. 30/2016 que o biocombustível deve ter valores de acidez de até 0,5 mg KOH/g.

Para lubrificantes obtidos por reação de esterificação, o método de purificação é importante para eliminar os resíduos dos ácidos graxos usados na síntese e, assim, reduzir os valores de acidez. Os poliésteres de ácido oleico obtidos neste trabalho foram purificados por cromatografia em coluna com alumina básica. Os resultados de acidez apresentados foram reduzidos em relação à acidez do ácido oleico puro (218,08 mg KOH/g). Os valores de acidez obtidos para as moléculas variaram entre $0,16 \pm 0,10$ e $0,24 \pm 0,08$ mg KOH / g. Embora não haja resolução específica para biolubrificantes, considerando a exigência de acidez para o biodiesel, todos os poliésteres atenderiam à norma.

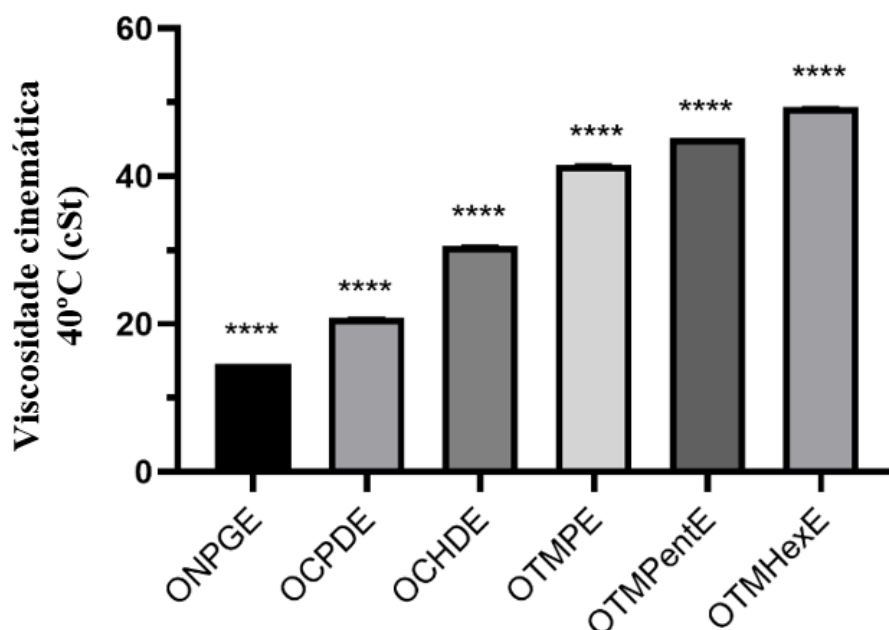
A densidade é uma propriedade física que se correlaciona o peso e o volume ocupado por um material. Nos lubrificantes esta propriedade não é determinante (isoladamente) para indicar a qualidade do óleo, porém, o uso da densidade em associação com outras propriedades pode auxiliar na avaliação das condições físicas do óleo lubrificante. A densidade é uma propriedade importante para indicar se houve contaminação, pela presença de materiais insolúveis, ou deterioração do óleo por processos oxidativos. Todos os ésteres sintetizados neste trabalho foram apresentados como líquidos imiscíveis e menos densos que a água, com valores de densidade a 20 °C variando de 0,8924 a 0,9163 g/cm³.

O teste de viscosidade é essencial na caracterização de óleo lubrificante básico. Viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao fluxo em uma determinada temperatura. Por meio desse estudo, é possível determinar a zona de aplicabilidade do óleo lubrificante (CHAN et al., 2018). Muitos fatores podem influenciar a variação da viscosidade de um material, como a massa molar, o tipo de cadeia (saturada ou insaturada) e as interações intermoleculares. Sabe-se que a massa molar exerce influência diretamente proporcional nos resultados de viscosidade (LU et al., 2018), ou seja, quanto maior a massa molar da molécula, maior seu resultado de viscosidade. Para verificar essa relação, foi feita uma correlação entre as distribuições de massa molar dos poliésteres e suas respectivas viscosidades a 40 °C. O teste estatístico mostrou correlação significativa ($t(16) = 12,2079$; $p < 0,0001$) entre a massa molar e a viscosidade ($R = 0,9503$).

A seleção correta de um óleo lubrificante básico é um fator determinante na preservação dos componentes de um motor ou máquina industrial. Existem várias normas de classificação para óleos lubrificantes, por exemplo, a ISO 3348, que categoriza os óleos para aplicação em máquinas industriais, utilizando os resultados da viscosidade a 40 °C. As viscosidades a 40 °C encontradas neste trabalho variaram entre 14 - 31 cSt e 41 - 50 cSt para os diésteres e triésteres, respectivamente. Cavalcante et al. (2014) sintetizaram diferentes poliésteres com ácido oleico, e os produtos triéster apresentaram viscosidades a 40 °C acima de

47 cSt, enquanto o diéster apresentou menor viscosidade na mesma temperatura, de 35,4 cSt. Com base na classificação ISO 3348, os diésteres sintetizados neste trabalho, ONPGE, OCPDE e OCHDE, são classificados em diferentes categorias, ISO VG 15, ISO VG 22 e ISO VG 32, respectivamente. Todos os triésteres, OTMPE, OTMPentE e OTMHexE, se enquadram na classificação ISO VG 46. Para avaliar se havia diferença entre os poliésteres, foi utilizada a técnica de análise de variância ANOVA entre as viscosidades a 40 °C das amostras. O resultado do teste revelou que houve uma diferença significativa entre as amostras de poliéster ($F(5, 12) = 983359$; $p < 0,0001$). Para analisar as diferenças de variância entre as amostras, foi realizado o pós-teste de Turkey. De fato, foram encontradas diferenças entre todas as amostras, o que significa que os lubrificantes apresentam diferenças significativas na viscosidade (FIGURA 84).

Figura 84 - Viscosidade cinemática a 40 °C de poliésteres.



Legenda: Os valores foram expressos em média \pm desvio padrão. Para as análises estatísticas, foi utilizado o teste ANOVA seguido do pós-teste de Turkey, realizado entre todos os grupos (**** $p < 0,0001$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro padrão utilizado para a classificação de lubrificantes é a SAE (Society of Automotive Engineers). SAE J300 usa resultados de viscosidade a 100 °C para classificar lubrificantes como óleo de motor e transmissão. Na temperatura de 100 °C, viscosidades variando de 5 a 15 cSt são desejáveis para a maioria das aplicações industriais (BART et al., 2012). Os ésteres apresentaram viscosidades a 100 °C entre 4,26 - 8,26 cSt. De acordo com a

classificação SAE, os ésteres sintetizados tiveram diferentes aplicações, como pode ser visto na TABELA 14. Os diésteres se apresentaram como óleos multiviscosos, pois se enquadram em mais de uma classificação SAE e os triésteres possuem características de óleos monoviscosos.

Além da viscosidade, outro parâmetro relevante que deve ser avaliado em um lubrificante é o índice de viscosidade (IV). O índice de viscosidade é um número adimensional empírico que ilustra a variação da viscosidade em função da temperatura. O IV foi calculado com base nas viscosidades cinemáticas medidas a 40 °C e 100 °C, de acordo com a norma ASTM 2270. Valores de IV mais altos implicam em uma variação da viscosidade menor com a temperatura. Todos os ésteres sintetizados apresentaram altos valores de IV, variando entre 189 e 222. Valores altos de índice de viscosidade são mais desejados, pois permitem a formação de um filme lubrificante mais estável em uma faixa de temperatura mais ampla. Biolubrificantes, bem como óleos vegetais e gorduras animais geralmente têm altos valores de IV, em comparação com óleos lubrificantes à base de petróleo (CECÍLIA et al., 2020; REEVES et al., 2015; MCNUTT e HE, 2016). Os resultados IV dos ésteres sintetizados neste trabalho concordam com os resultados obtidos para óleos vegetais e gorduras animais, pois o ácido oleico é um componente presente na maioria dos óleos naturais. Estudos mostram que o ácido graxo monoinsaturado mais importante em óleos naturais é o ácido oleico (REEVES et al., 2015; SCHNEIDER, 2006).

A avaliação da estabilidade oxidativa medida no equipamento Rancimat é feita acelerando o processo de envelhecimento da amostra por exposição ao calor e a um grande volume de ar, medindo o tempo que decorre até a oxidação do material. Esse tempo para ocorrer a oxidação é medido em horas e é chamado de tempo de indução ou índice de estabilidade oxidativa. Alguns fatores influenciam a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, como a presença de insaturação na cadeia de ácidos graxos e a presença do hidrogênio β na cadeia de glicerol (MURRU, BADÍA-LAÍÑO e DÍAZ-GARCÍA, 2021). Como alternativa para solucionar esses fatores e melhorar a estabilidade oxidativa de produtos derivados de vegetais, são necessárias mudanças estruturais na cadeia do óleo ou aplicação de aditivos antioxidantes. Por meio das reações de epoxidação, é possível eliminar as duplas ligações e, assim, aumentar o tempo de indução dos produtos (MARQUES et al., 2019; RIOS et al., 2020). Outra forma que também gera aumento no tempo de indução em testes de estabilidade oxidativa é através da eliminação do hidrogênio β (KAMALAKAR et al., 2013). Os polióis sintetizados neste trabalho (CPD, CHD, TMPent e TMHex) são análogos ao trimetilolpropano e ao neopentilglicol e, portanto, não possuem o hidrogênio β . Entre os diésteres, OCPDE apresentou um tempo de indução maior ($6,43 \pm 0,03$ horas) do que OCHDE ($1,73 \pm 0,10$ horas), enquanto entre os

triésteres o melhor resultado foi observado para OTMPentE ($4,10 \pm 0,03$ h) em relação ao OTMHexE ($2,04 \pm 0,00$). Vale ressaltar que os produtos foram analisados puros e que em uso comercial a aplicação de aditivos antioxidantes melhora muito a resposta no tempo de indução.

Tabela 14 - Propriedades físico-químicas dos ésteres de polioli.

Propriedades	Métodos	ONPGE	OCPDE	OCHDE	OTMPE	OTMPentE	OTMHexE
Acidez (mg KOH/g)	ASTM D974	0,17 ± 0,08	0,20 ± 0,08	0,24 ± 0,08	0,18 ± 0,12	0,22 ± 0,15	0,16 ± 0,10
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	ASTM D1298	0,8924	0,9102	0,9163	0,9113	0,9090	0,9079
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	ASTM D445	14,63 ± 0,01	20,83 ± 0,03	30,58 ± 0,02	41,59 ± 0,02	45,12 ± 0,02	49,33 ± 0,04
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)		4,26 ± 0,01	5,39 ± 0,00	6,77 ± 0,00	8,88 ± 0,01	9,25 ± 0,01	9,86 ± 0,00
Índice de viscosidade	ASTM D2270	221,7 ± 0,99	214,6 ± 0,85	189,2 ± 0,21	201,2 ± 0,28	193,3 ± 0,42	191,1 ± 0,14
Estabilidade oxidativa (h)	EN 14112	2,14 ± 0,02	6,43 ± 0,03	1,73 ± 0,10	3,46 ± 0,59	4,10 ± 0,03	2,04 ± 0,00
Ponto de Fusão (°C)		-33,9	-19,4	-47,6	-37,4	-31,6	-31,6
Grau de Viscosidade - ISO 3348		ISO VG 15	ISO VG 22	ISO VG 32	ISO VG 46	ISO VG 46	ISO VG 46
SAE J300 (óleo de motor)		SAE 0W, 5W, 10W	SAE 0W, 5W, 10W	SAE 20	SAE 20	SAE 20	SAE 30
SAE J300 (óleo de transmissão)		SAE 70W, 75W	SAE 70W, 75W	SAE 70W, 75W	SAE 80	SAE 80	SAE 80

6.3.4.2 Análise termogravimétrica (Estabilidade termo-oxidativa)

O processo de lubrificação consiste na introdução de uma substância com propriedades lubrificantes entre superfícies sólidas que estão em contato umas com as outras e que realizam movimentos. Durante este processo, a energia mecânica é transformada em energia térmica, gerando um aumento na temperatura dos corpos deslizando, principalmente na região de contato onde a temperatura é mais elevada, o que pode causar a degradação do lubrificante (MURRU, BADÍA-LAÍÑO, e DÍAZ-GARCIA, 2021). Ao sofrer degradação, os lubrificantes tendem a perder sua capacidade de lubrificação, permitindo a geração de danos à superfície onde foram aplicados.

Para a avaliação da estabilidade térmica de lubrificantes, diversos estudos utilizam a técnica de análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidativa ou inerte (CAVALCANTE et al., 2014; YASA et al., 2017; CAVALCANTE et al., 2019; RIOS et al., 2020; MOREIRA et al., 2020). Neste trabalho, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica em condições de atmosfera oxidativa, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e até uma temperatura máxima de 700 °C. Diésteres e triésteres apresentaram curvas com perfis termogravimétricos semelhantes quando comparados entre si. Através da avaliação da curva derivada termogravimétrica (DTG), foi verificada a presença de 3 eventos de degradação térmica para todas as amostras. As curvas TGA e DTG são mostradas nas FIGURAS 85 e 86. Perfis semelhantes também foram observados para diferentes triésteres e um diéster sintetizado com ácido oleico por Cavalcante et al. (2014).

Através da intersecção da extrapolação da linha de base horizontal com a linha tangente que toca a parte descendente da curva TGA, foi identificada a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) para cada poliéster. Nas curvas de DTG, foi verificada a temperatura na qual a degradação é máxima para cada evento térmico (T_{peak}). Todas as temperaturas de início e pico estão listadas na TABELA 15. A ausência de eventos térmicos em temperaturas abaixo de 100 °C exclui a presença de umidade e compostos voláteis nas amostras (FERREIRA et al., 2019). Entre os diésteres foi observada a seguinte sequência de estabilidade termo-oxidativa: OCPDE > ONPGE > OCHDE, com T_{onset} variando entre 258,7 e 278,1 °C. Esta sequência foi coincidente com os resultados de estabilidade oxidativa obtidos pelo teste de Rancimat. Entre os triésteres, foi verificada a seguinte ordem de estabilidade termo-oxidativa: OTMPE > OTMPentE > OTMHex, com T_{onset} variando entre 276,5 e 285,6 °C. Comparando com os resultados obtidos no equipamento Rancimat, houve uma inversão entre OTMPE e OTMPentE, embora os resultados do tempo de indução sejam muito próximos. No entanto, o triéster menos estável

(OTMHex) foi coincidente nas duas técnicas. Todos os poliésteres apresentaram altos valores de T_{onset} variando entre 258,7 e 285,6 °C, resultados esses que são acordantes com os de várias pesquisas que realizaram o teste de análise termogravimétrica nas mesmas condições. Padmaja et al. (2012) sintetizaram poliésteres NPG e TMP com ácido 10-undecenóico e encontraram T_{onset} de 264 e 336 °C, respectivamente. Moreira et al. (2020) sintetizaram ésteres de Moringa com TMP, o óleo de Moringa é rico em ácido oleico, e obteve T_{onset} de 281 °C.

O lubrificante sofre um processo de oxidação quando combinado com oxigênio. Assim, a estabilidade oxidativa e / ou termo-oxidativa indica a capacidade do lubrificante em resistir à oxidação (ZAINAL et al., 2018). Podemos inferir que quanto maior a temperatura de início da degradação térmica (T_{onset}), maior a resistência do lubrificante à oxidação. Estudos mostram uma influência positiva no tempo de oxidação de produtos com alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico (RAOF et al., 2019). Moreira et al. (2020) demonstraram que a síntese de ésteres de poliálcool minimiza a instabilidade gerada pela presença do hidrogênio β nas cadeias de triacilgliceróis. Os ésteres de poliálcool oxidam mais lentamente em altas temperaturas (RAOF et al., 2019). Essa série de fatores justifica a boa estabilidade térmica apresentada pelos poliésteres sintetizados nesta pesquisa.

Tabela 15 - Dados termogravimétricos de diésteres e triésteres do ácido oleico.

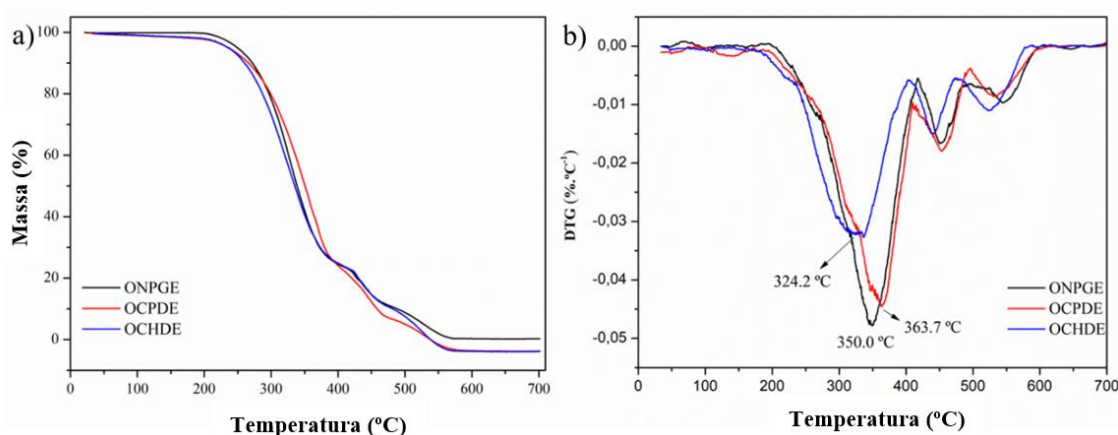
	T_{onset} (°C)*	T (°C) – 50% de perda de massa	T_{peak} (°C)		
			1º evento	2º evento	3º evento
ONPGE	270,4	338,6	350,0	451,9	545,3
OCPDE	278,1	350,5	363,7	453,9	532,5
OCHDE	258,7	335,4	324,2	439,7	524,1
OTMPE	285,6	410,6	364,3	457,0	538,7
OTMPentE	281,7	387,5	361,2	451,8	543,4
OTMHexE	276,5	381,6	352,4	449,4	522,7

* Início da temperatura de degradação para o primeiro evento térmico.

Outro dado importante que podemos obter no estudo termogravimétrico são as perdas de massa que a amostra sofre quando submetidas ao aquecimento. A perda de massa influencia diretamente a função de lubrificação. Os poliésteres sintetizados neste trabalho apresentaram uma ordem de perda de massa equivalente à sequência verificada para estabilidade oxidativa, o que indica que amostras mais estáveis mantêm sua funcionalidade em

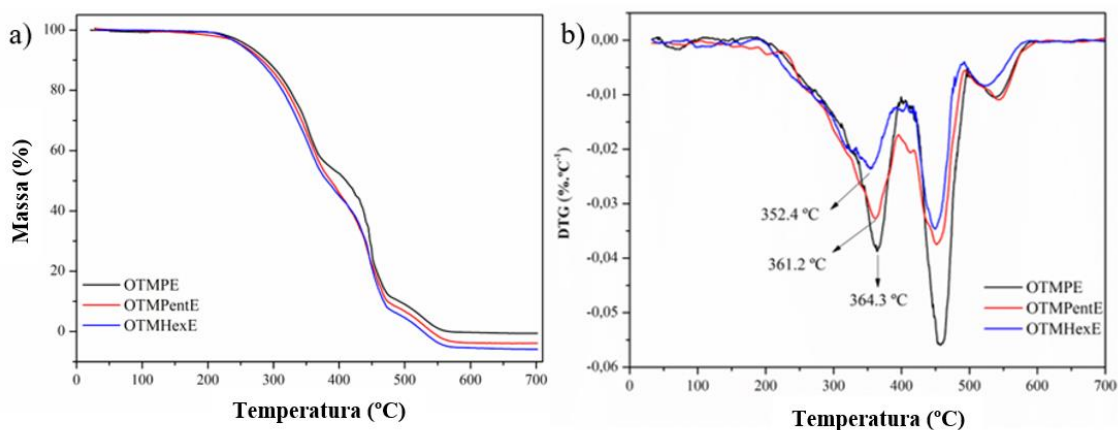
condições térmicas mais elevadas por mais tempo. A temperatura na qual os diésteres e triésteres perderam 50% de sua massa variou entre 335,4 e 350,5 °C e 381,6 e 410,6 °C, respectivamente (TABELA 15). Ésteres de TMP com alto teor de oleico apresentaram alta estabilidade quando comparados a triésteres e diésteres com outros ácidos graxos, e apresentaram perda de 50% de massa em 448 °C, em condições inertes (RAOF et al., 2019).

Figura 85 - Curva de (a) TGA e (b) DTG para os diésteres.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 86 - Curva de (a) TGA e (b) DTG para os triésteres.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Conhecer o desempenho em baixas temperaturas de um lubrificante é fundamental para o melhor direcionamento de aplicação. A realização do estudo do ponto de fluidez fornece a temperatura mais baixa na qual o lubrificante se torna semissólido e perde suas propriedades

de fluxo (ZAINAL et al., 2018). Outro estudo importante para elucidar as propriedades dos lubrificantes em baixas temperaturas é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O DSC fornece dados de ponto de fusão e cristalização com precisão para o material estudado (MOREIRA et al., 2020; CAVALCANTE et al., 2019; CAVALCANTE et al., 2014, FERNANDES et al., 2018). As duas técnicas fornecem informações distintas, porém Yao et al. (2010) relataram que o ponto de fluidez é semelhante ao ponto de fusão quando se trata de substâncias relativamente puras.

Em geral, lubrificantes com baixo ponto de fusão e fluidez são preferidos, pois permitem que uma boa lubrificação ocorra em diferentes temperaturas e evitam o atrito excessivo, que pode gerar calor e desgaste nas superfícies e até mesmo falha do equipamento (ZAINAL et al., 2018). Neste trabalho foi utilizada a técnica de DSC, sob atmosfera inerte, para observar a processo de cristalização e de fusão dos poliésteres. Nas condições de estudo, a avaliação das curvas de resfriamento dos diésteres (FIGURA 87a) revelou que OCPDE e OCHDE não apresentaram evento de cristalização durante o resfriamento, enquanto o ONPGE cristalizou quando atingiu $-61,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A não cristalização dos diésteres OCPDE e OCHD pode ser resultado da forma estrutural tridimensional das moléculas (FIGURA 88), a presença de grupos cíclicos impede a rotação livre das ligações do carbono quaternário tornando a estrutura mais rígida. Entre os triésteres, apenas OTMPentE apresentou pico exotérmico, mas de baixa intensidade em $-62,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto os demais (OTMPE e OTMHexE) não apresentaram evento de cristalização na faixa de temperatura investigada (FIGURA 87b). Comportamentos semelhantes foram verificados por Cavalcante et al. (2014) nos testes de DSC, em que os triésteres de ácido oleico sintetizados não apresentaram transições significativas relacionadas à cristalização nas curvas de resfriamento. Porém, apenas o diéster de ácido oleico sintetizado apresentou pico intenso de cristalização na temperatura de $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Muitos estudos mostram que a maioria dos óleos vegetais sem modificação tem propriedades indesejáveis quando submetidos a baixas temperaturas, tornando-se turvos ou mesmo se solidificando, o que limita seu uso em ambientes de baixa temperatura, como em países com invernos rigorosos (CAVALCANTE et al., 2014; REEVES et al., 2015; ZAINAL et al., 2018; RAOF et al., 2019; CHOUDHURY et al., 2021). Através das curvas de aquecimento (2º aquecimento) (FIGURA 87a) foi possível identificar que os diésteres com polióis de cadeia cíclica apresentaram duas transições relacionadas à recristalização das moléculas, sendo o OCPDE em $-62,1$ e $-39,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e OCHDE em $-72,1$ e $-59,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, um pico endotérmico referente à fusão das moléculas em $-19,4$ e $-47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi observado para os ésteres OCPDE e OCHDE, respectivamente. Já o dioleato de NPG apresentou apenas eventos

endotérmicos na curva de aquecimento, com ponto de fusão em $-33,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. A seguir, alguns estudos com diésteres que corroboram e apresentam resultados consistentes com os obtidos neste estudo. Os ésteres de NPG com ácido 10-undecenóico e ácido iso-undecanóico mostraram ponto de fluidez em $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Padmaja et al., 2012) e $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (YASA et al., 2017), respectivamente. Raof et al. (2019) sintetizou ésteres de NPG com ácidos graxos ricos em ácido oleico com ponto de fluidez em $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cavalcante et al. (2014) preparou um diéster de ácido oleico e um diol de cadeia cíclica de quatro carbonos e um oxigênio como heteroátomo com p.f. em $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ésteres de NPG e óleo de palma mostraram ponto de fluidez em $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AZIZ et al., 2016).

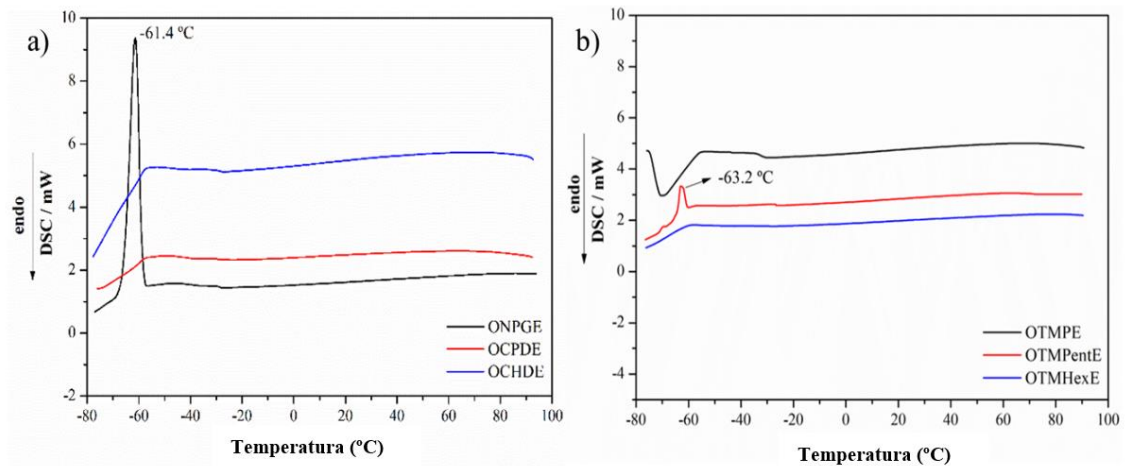
Ao avaliarmos as curvas do 2º aquecimento dos triésteres (FIGURA 88b) verificou-se que todas as moléculas possuíam perfis semelhantes com picos exotérmicos de recristalização e endotérmicos relacionados à fusão das moléculas. A temperatura na qual as cadeias recristalizaram foi $-66,0$, $-62,9$ e $-55,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, para OTMHexE, OTMPentE e OTMPE, respectivamente. A temperatura na qual todas as moléculas estão totalmente fundidas ocorre em $-37,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para OTMPE e $-31,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ para OTMHexE e OTMPentE. Vários estudos utilizaram trimetilolpropano ou outros trióis análogos na síntese de biolubrificantes e os resultados são apresentados a seguir. Cavalcante et al. (2014) e Happe et al. (2012) sintetizou trioleato de TMP com p.f. de -35 e $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Na pesquisa de Moreira et al. (2020), para os ésteres de Moringa e TMP o p.f. ocorreu em $-38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já os ésteres de TMP com ácidos graxos ricos em ácido oleico apresentam ponto de fluidez em $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (RAOF et al., 2019). Os ésteres sintetizados com TMP e TMHex e ácido iso-undecanóico apresentaram semelhante temperatura de fluidez em $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ (YASA et al., 2017). Por sua vez, o éster TMP e o ácido 10-undecenóico tiveram seu ponto de fluidez em $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PADMAJA et al., 2012). Por fim, Cavalcante et al. (2014) sintetizaram diferentes ésteres usando polióis análogos ao TMP com ácido oleico, e os pontos de fusão encontrados variaram entre -33 e $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados de DSC dos ésteres de polioliol mostraram que as modificações das cadeias de diésteres geraram maiores diferenças nos resultados de cristalização e fusão dos lubrificantes quando comparados aos triésteres. A observação das estruturas tridimensionais dos poliésteres (FIGURA 89) pode auxiliar no entendimento de tais diferenças. É possível notar uma diferença significativa entre a estrutura tridimensional do éster de NPG e as estruturas dos ésteres sintetizados com dióis de cadeia cíclica. No OCPDE e OCHDE, verifica-se que as cadeias cíclicas do polioliol estão na direção oposta às cadeias de ácidos graxos, gerando uma conformação bem diferente daquela verificada na estrutura do ONPGE. Apesar da semelhança estrutural das cadeias OCPDE e OCHDE, o aumento da cadeia cíclica gera um aumento no

volume molecular que pode contribuir para o aparecimento de diferenças nas características físicas e químicas das moléculas. A estrutura dos triésteres, por sua vez, apresenta elevada semelhança tridimensional. Existe uma diferença maior entre a estrutura do OTMPE e os demais triésteres, devido ao tamanho reduzido da cadeia alquílica presente na estrutura do TMP. No entanto, a diferença entre as estruturas de OTMHexE e OTMPentE são mínimas, o que pode ter resultado em temperaturas de ponto de fusão semelhantes.

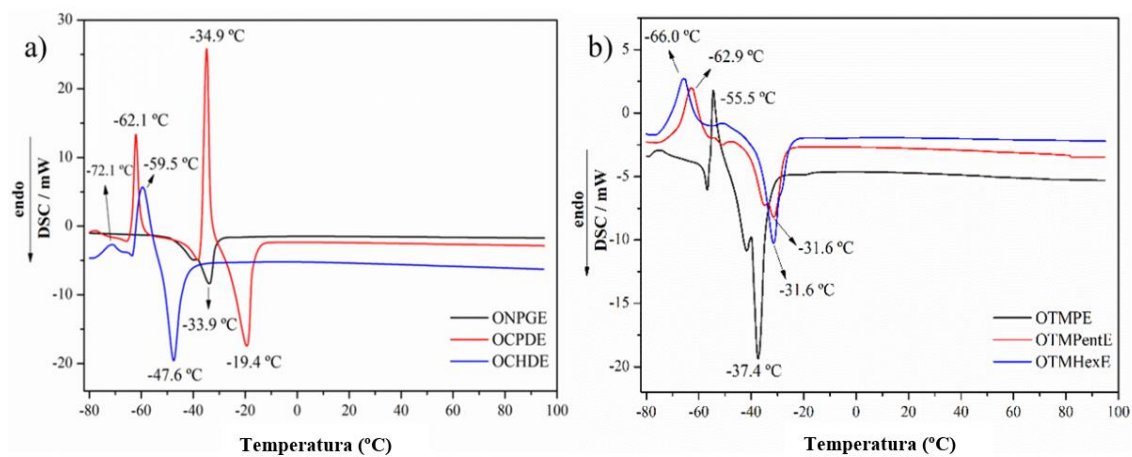
Por fim, podemos inferir dos dados apresentados neste tópico e dos resultados já publicados em estudos científicos que o uso de dióis e trióis com ácido oleico ou matérias-primas ricas em componentes insaturados geram produtos com propriedades ideais para aplicação em ambientes com temperaturas negativas, visto que eles não se solidificam ou perdem sua propriedade de fluxo. Porém, seu uso não se limita a aplicações de baixa temperatura, estas moléculas também podem ser aplicadas em sistemas que operam em temperaturas positivas sem perder suas características.

Figura 87 - Curva de DSC (resfriamento) dos ésteres de diol (a) e ésteres de triol (b).



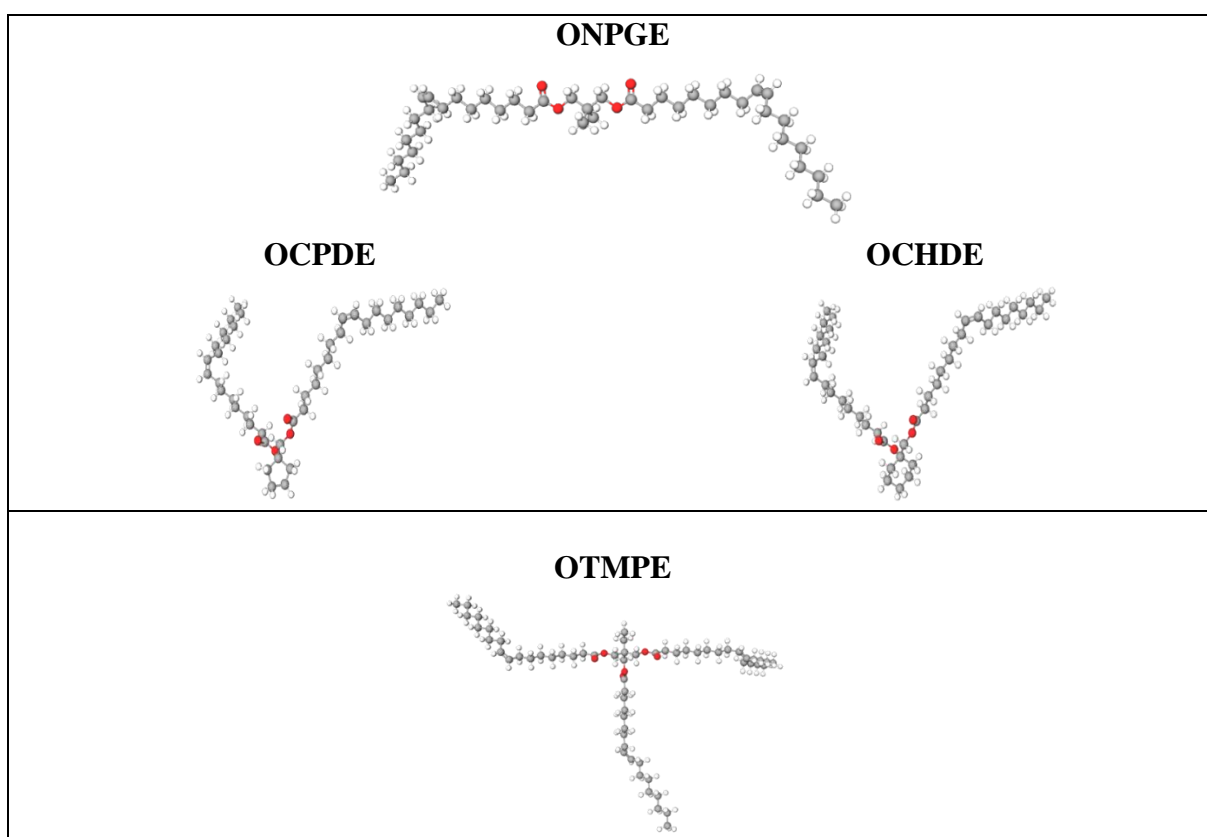
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 88 - Curva de DSC (2º aquecimento) dos ésteres de diol (a) e ésteres de triol (b).



Fonte: Próprio autor.

Figura 89 - Estruturas tridimensionais dos diésteres e triésteres do ácido oleico.



Cont. da Figura 88.



Legenda: ● = carbono; ● = oxigênio; ○ = hidrogênio.

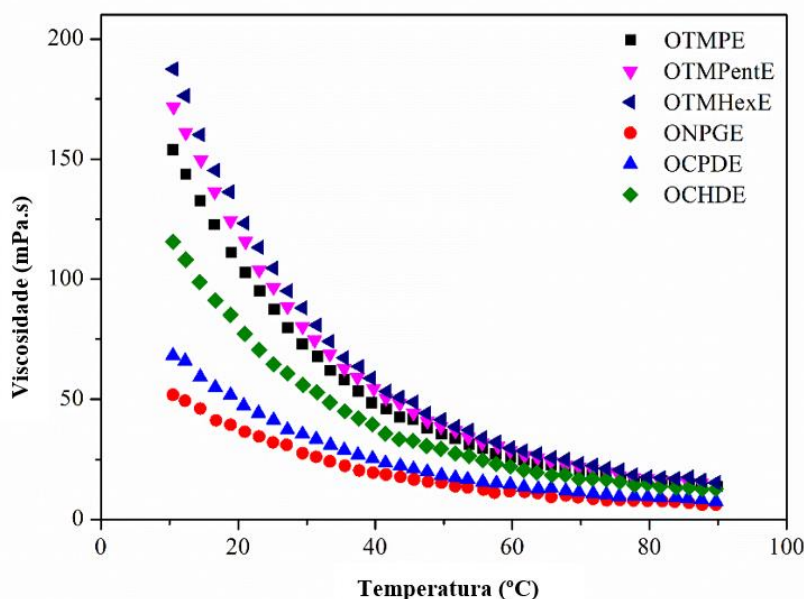
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.4.4 Comportamento reológico

As propriedades reológicas são outro critério importante que deve ser analisado em lubrificantes. Dentre os possíveis estudos reológicos a serem realizados, a viscosidade é um dos parâmetros mais relevantes, pois pode afetar características como nível de desgaste e atrito entre superfícies (ATTIA et al., 2020). Neste trabalho foi realizado um estudo de escoamento reológico, avaliando a viscosidade em função da temperatura, variando a temperatura entre 10 e 90 °C e com cisalhamento constante de 10 s^{-1} (FIGURA 90).

O perfil dos resultados da viscosidade dinâmica observado no estudo reológico é equivalente e corroboram o estudo da viscosidade cinemática. A primeira observação importante é que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da viscosidade de forma não linear para todos os lubrificantes, comportamento semelhante ao verificado por diversos autores ao analisar óleos vegetais (TEIXEIRA et al., 2018; PATIENCE et al., 2019 ; ATTIA et al., 2020; CHOUDHURY et al., 2021). Essa redução não linear da viscosidade, segundo Teixeira et al. (2018) ocorre com o enfraquecimento das forças de atração entre as moléculas dos biolubrificantes. Verificou-se também que o aumento da massa molar influenciou diretamente na viscosidade dos lubrificantes. Assim, a ordem decrescente das viscosidades observadas no teste reológico foi OTMHexE > OTMPentE > OTMPE > OCHDE > OCPDE > ONPGE, sequência semelhante observada no teste de viscosidade cinemática nas temperaturas de 40 e 100 °C.

Figura 90 - Efeito da temperatura no comportamento da viscosidade de poliésteres a uma taxa de cisalhamento constante de 10 s^{-1} .



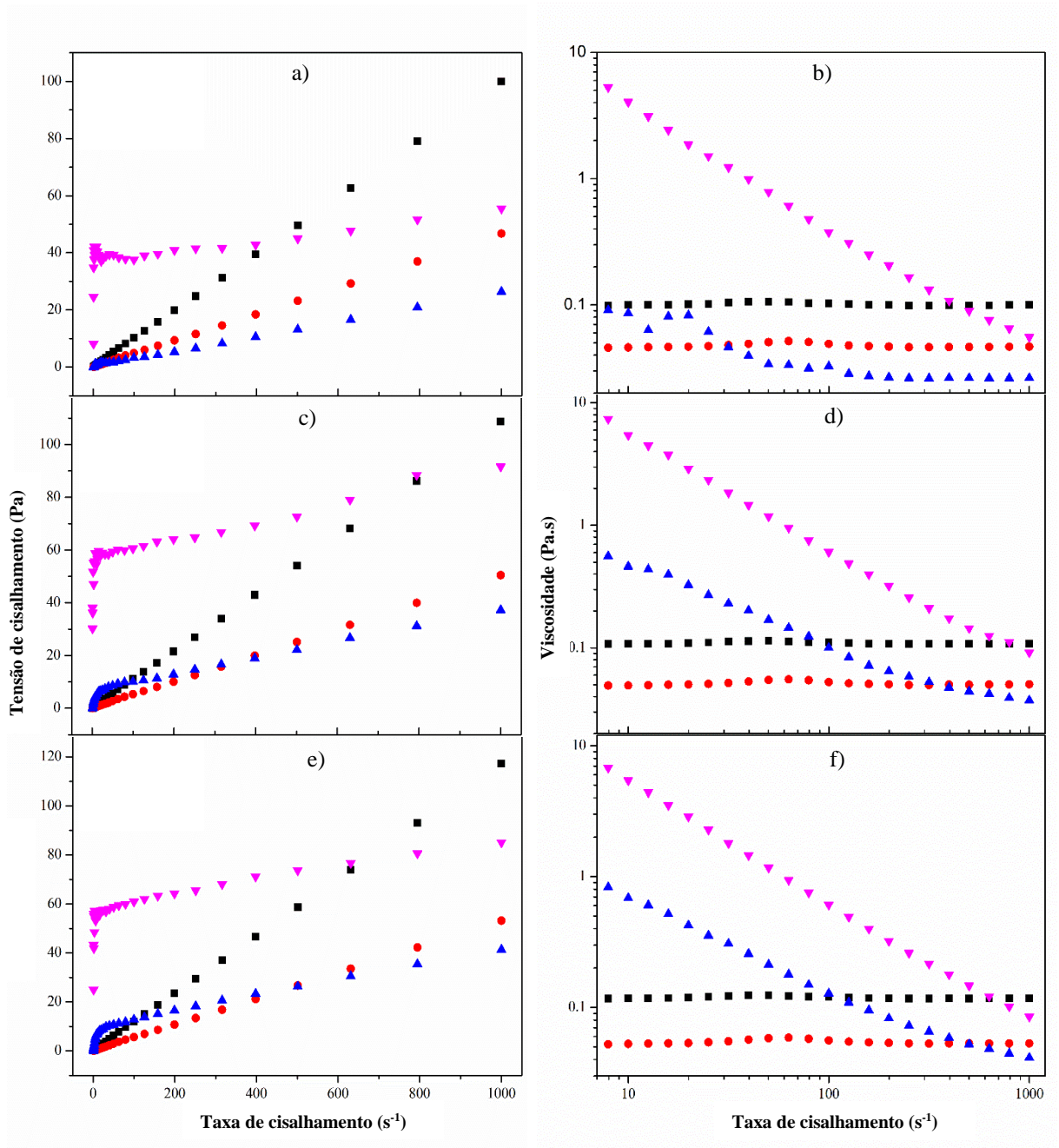
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os poliésteres apresentaram diferentes taxas de deformação quando submetidos a diferentes temperaturas (FIGURAS 91 e 92). O comportamento newtoniano é caracterizado por resultados de tensão de cisalhamento crescendo linearmente com a taxa de cisalhamento, com uma curva passando pela origem do gráfico, e por viscosidades constantes independentemente das taxas de cisalhamento. Para confirmar esta linearidade, todas as curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento foram submetidas à análise estatística de regressão linear e os resultados são apresentados nas TABELAS 16 e 17. Avaliando o comportamento dos poliésteres, verificou-se que quando submetidos a temperaturas de 20 e 40 °C todos apresentam um perfil newtoniano, com R^2 ajustado $> 0,999$. O estudo realizado por Maskan (2003) mostrou que óleos frescos e usados apresentaram comportamento newtoniano nas temperaturas de 15, 25 e 40 °C. O comportamento newtoniano de óleos vegetais está relacionado as longas cadeias dos óleos (MASKAN, 2003; PAUL et al., 2021). Por outro lado, todos os triésteres apresentaram perfil não newtoniano nas temperaturas de 60 e 80 °C, com viscosidades decrescendo com o aumento da taxa de cisalhamento. Entre os diésteres, na temperatura de 60 °C, o diéster OCPDE apresentou um pequeno desvio da linearidade, com R^2 ajustado de 0,99822, enquanto ONPGE e OCHDE apresentaram perfis newtonianos, com valores de R^2 ajustados de 0,99933 e 0,99956, respectivamente. Finalmente, na temperatura de 80 °C, todos os diésteres possuem caráter não-newtoniano. O estudo de Nwokocha e Aremu

(2017) atribui esse comportamento distinto e o aumento dos valores de viscosidade aparente em temperaturas mais elevadas à ocorrência de reações de polimerização na porção insaturada das moléculas, gerando um material com características de resina.

O comportamento Newtoniano indica que a amostra manterá sua viscosidade constante durante o processo de atrito, conseqüentemente formando e mantendo um filme tribológico mais estável. Ao reduzir a viscosidade em temperaturas mais altas, como é o caso do comportamento não-Newtoniano, o filme protetor pode se tornar menos eficaz, resultando em maiores danos à superfície.

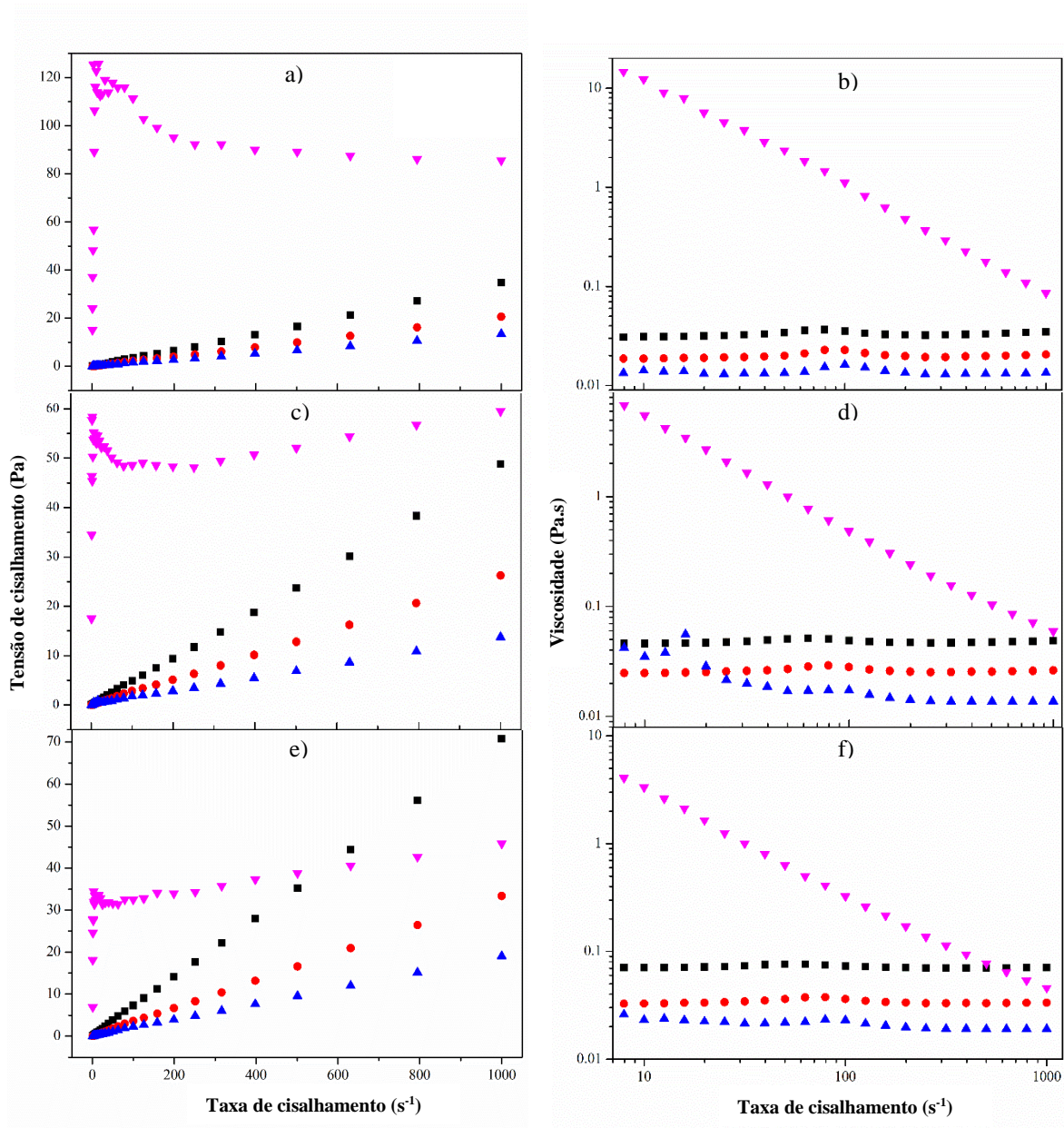
Figura 91 - Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento e o efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de OTMPE (a e b), OTMPentE (c e d) e OTMPHexE (e e f).



Símbolos: ■ = 20°C, ● = 40 °C, ▲ = 60 °C, ▼ = 80 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 92 - Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e o efeito da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade de ONPGE (a e b), OCPDE (c e d) e OCHDE (e e f).



Símbolos: ■ = 20°C, ● = 40°C, ▲ = 60°C, ▼ = 80°C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16 - Análise de regressão das curvas de fluxo do OTMPE, OTMPentE e OTMHexE.

Amostra	<i>OTMPE</i>	Equação da reta $y = a + b \cdot x$		
R² ajustado	0,99996 (20 °C)	0,9999 (40 °C)	0,99785 (60 °C)	0,35026 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	0,05526	0,03278	
	Inclinação (b)	0,0995	1,1086E-4	
40 °C	Intercepto (a)	0,04537	0,02474	
	Inclinação (b)	0,04648	8,36808E-5	
60 °C	Intercepto (a)	0,49486	0,06402	
	Inclinação (b)	0,02557	2,16527E-4	
80 °C	Intercepto (a)	36,54704	1,32121	
	Inclinação (b)	0,01852	0,00447	
Amostra	<i>OTMPentE</i>	Equação da reta $y = a + b \cdot x$		
R² ajustado	0,99996 (20 °C)	0,99991 (40 °C)	0,93966 (60 °C)	0,71152 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	0,03143	0,03734	
	Inclinação (b)	0,10834	1,2426E-4	
40 °C	Intercepto (a)	0,04664	0,02613	
	Inclinação (b)	0,05021	8,69367E-5	
60 °C	Intercepto (a)	4,3567	0,4945	
	Inclinação (b)	0,03501	0,00165	
80 °C	Intercepto (a)	52,90372	1,49639	
	Inclinação (b)	0,0424	0,00498	
Amostra	<i>OTMHexE</i>	Equação da reta $y = a + b \cdot x$		
R² ajustado	0,99998 (20 °C)	0,99993 (40 °C)	0,91372 (60 °C)	0,66238 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	0,08179	0,02733	
	Inclinação (b)	0,11708	9,2444E-5	
40 °C	Intercepto (a)	0,07158	0,02426	
	Inclinação (b)	0,05308	8,20444E-5	
60 °C	Intercepto (a)	5,98982	0,64551	
	Inclinação (b)	0,03898	0,00218	
80 °C	Intercepto (a)	53,33096	1,41568	
	Inclinação (b)	0,03705	0,00479	

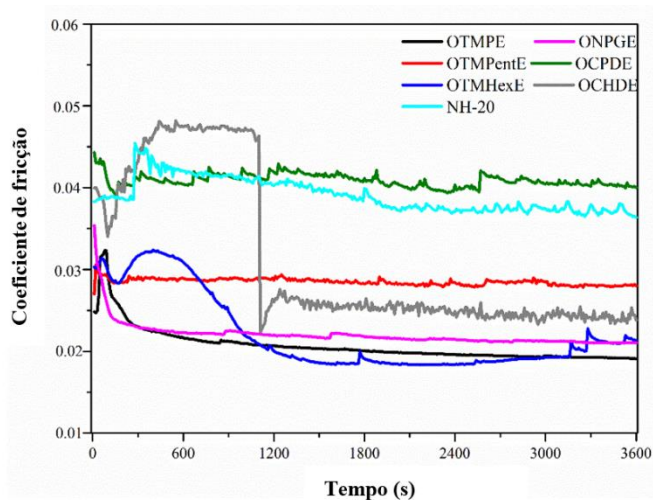
Tabela 17 - Análise de regressão das curvas de fluxo do ONPGE, OCPDE e OCHDE

Amostra	<i>ONPGE</i>		Equação da reta $y = a + b \cdot x$	
R² ajustado	0,99921 (20 °C)	0,99936 (40 °C)	0,99933 (60 °C)	-0,03254 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	-0,08036	0,05362	
	Inclinação (b)	0,03417	1,78425E-4	
40 °C	Intercepto (a)	-0,01402	0,02857	
	Inclinação (b)	0,02022	9,50707E-5	
60 °C	Intercepto (a)	0,02755	0,01921	
	Inclinação (b)	0,01328	6,39093E-5	
80 °C	Intercepto (a)	95,03464	6,54301	
	Inclinação (b)	-0,00639	0,02177	
Amostra	<i>OCPDE</i>			
R² ajustado	0,99969 (20 °C)	0,99966 (40 °C)	0,99822 (60 °C)	0,0476 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	-0,04305	0,04599	
	Inclinação (b)	0,04819	1,55548E-4	
40 °C	Intercepto (a)	1,34379E-5	0,02599	
	Inclinação (b)	0,02593	8,78942E-5	
60 °C	Intercepto (a)	0,19108	0,03058	
	Inclinação (b)	0,01343	1,03434E-4	
80 °C	Intercepto (a)	48,9397	1,58971	
	Inclinação (b)	0,0085	0,00538	
Amostra	<i>OCHDE</i>			
R² ajustado	0,99995 (20 °C)	0,99985 (40 °C)	0,99956 (60 °C)	0,41337 (80 °C)
		Valor	Erro padrão	
20 °C	Intercepto (a)	0,05858	0,0269	
	Inclinação (b)	0,07053	9,09905E-5	
40 °C	Intercepto (a)	0,04775	0,02231	
	Inclinação (b)	0,03322	7,54533E-5	
60 °C	Intercepto (a)	0,09959	0,02156	
	Inclinação (b)	0,01898	7,29244E-5	
80 °C	Intercepto (a)	29,51048	1,11181	
	Inclinação (b)	0,01769	0,00376	

6.3.4.5 Comportamento tribológico

O estudo tribológico ajuda a prever o comportamento de um lubrificante em sistemas de aplicação reais, avaliando parâmetros como lubrificidade, fricção e desgaste quando aplicados a componentes físicos que se movem uns com os outros. A formação de uma fina e eficiente camada de lubrificação (tribofilme) pode reduzir o coeficiente de atrito entre as peças e conseqüentemente aumentar a vida útil do equipamento. Todos os poliésteres foram submetidos à análise tribológica do tipo “four ball”, assim como o óleo mineral naftênico básico NH-20. As condições de teste foram carga de 55 N, temperatura de 75 °C, velocidade de 126 rad / s e duração de 60 minutos. O NH-20 foi escolhido como padrão de comparação nesta análise por apresentar viscosidade comparável à dos biolubrificantes sintetizados neste trabalho e por já ser um óleo mineral básico utilizado comercialmente.

Figura 93 - Avaliação do coeficiente de atrito em função do tempo para poliésteres e NH-20.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A FIGURA 93 mostra a variação do coeficiente de fricção (COF) com o tempo. Observa-se que todos os triésteres apresentaram médias de coeficiente de fricção menores que o NH-20 ($COF = 0,039 \pm 0,002$), variando entre $0,021 \pm 0,002$ e $0,028 \pm 0,000$. Os lubrificantes OTMPE e OTMPentE atingiram o equilíbrio na formação do tribofilme mais rapidamente que o OTMHex, que apresentou uma curva de COF com maior flutuação, indicando uma formação de filme menos efetiva. Ao verificar as curvas COF dos diésteres, verificamos que o OCPDE apresentou um COF ligeiramente superior ao NH-20, com valor médio de $0,041 \pm 0,001$,

enquanto o ONPGE e OCHDE apresentaram valores médios inferiores, com COF de $0,022 \pm 0,001$ e $0,031 \pm 0,009$, respectivamente. No entanto, ONPGE e OCPDE mostraram a formação de tribofilme mais rapidamente, enquanto OCHDE só alcançou uma cobertura estável após 1110 segundos de análise. Para avaliar se há diferença estatística entre os valores de COF nas amostras, foi realizado o teste de Kruskal-Wallis. O resultado revelou que houve diferença significativa entre as distribuições das amostras (1884; $p < 0,0001$). O pós-teste de Dunn foi então realizado para analisar as diferenças de variância nos valores médios do coeficiente de fricção entre os poliésteres e do NH-20. O resultado do teste mostrou que existe uma diferença significativa entre o NH-20 e os poliésteres, com os resultados expressos na TABELA 18.

Tabela 18 - Propriedades tribológicas de poliésteres e NH-20.

Biolubrificante	Coefficiente de atrito	DCD (mm)
	Média ± DP¹	Média ± DP¹
OTMPE	0,021 ± 0,002 ****	0,274 ± 0,010
OTMPentE	0,028 ± 0,000 ****	0,342 ± 0,010
OTMHexE	0,022 ± 0,005 ****	0,397 ± 0,024
ONPGE	0,022 ± 0,001 ****	0,279 ± 0,017
OCPDE	0,041 ± 0,001 ***	0,238 ± 0,014
OCHDE	0,031 ± 0,009 ****	0,448 ± 0,022
NH-20	0,039 ± 0,002	0,397 ± 0,018

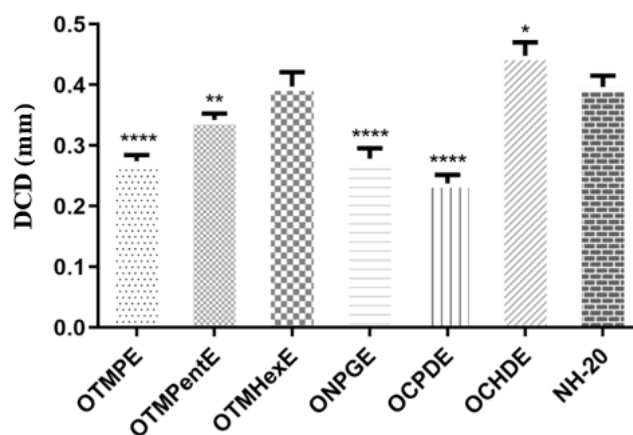
¹ Os valores estão expressos em média ± desvio padrão. * $p < 0,05$ vs NH-20.

O desgaste é caracterizado pela deformação ou remoção de material da superfície do metal ao entrar em contato com outras superfícies em movimento relativo (AFIFAH et al., 2019). Os dados da cicatriz de desgaste foram tratados estatisticamente para avaliar a diferença entre os resultados obtidos. Foi aplicado o teste ANOVA e o resultado revelou que há diferença significativa entre as amostras ($F(6, 14) = 61,45$; $p < 0,0001$). Para analisar as diferenças de variância entre as amostras e o NH-20 foi realizado o pós-teste de Dunnett, que confirmou a existência de diferença significativa entre as amostras em estudo, com resultados resumidos na FIGURA 94. Diâmetros reduzidos de cicatrizes de desgaste são uma indicação de que houve lubrificação satisfatória e, conseqüentemente, não há danos graves na superfície metálica. O diâmetro da cicatriz de desgaste (DCD) e a morfologia da superfície desgastada foram determinados usando um microscópio óptico. As imagens resumidas na TABELA 19 mostram que as superfícies metálicas lubrificadas com os poliésteres de ácido oleico apresentaram

cicatrizes de desgaste na forma de estrias lineares estreitas e rasas ao longo da direção de deslizamento, o que pode indicar a existência de um desgaste abrasivo.

Entre os triésteres, OTMPE e OTMPentE apresentaram menores diâmetros de cicatriz de desgaste, $0,274 \pm 0,010$ e $0,342 \pm 0,010$ mm, respectivamente, do que o NH-20 (DCD = $0,397 \pm 0,018$ mm), o que indica a formação de um tribofilme mais eficiente que reduziu os danos causados à superfície metálica. Porém, OTMHexE (DCD = $0,397 \pm 0,024$ mm) apresentou resultado DCD semelhante ao NH-20, sem diferença estatisticamente significativa. Apesar do reduzido coeficiente de atrito do OTMHexE, a não estabilidade na formação do tribofilme (FIGURA 93) resultou em maior desgaste da superfície metálica em relação aos demais triésteres. As cicatrizes dos diésteres, ONPGE e OCPDE, apresentaram valores reduzidos de DCD, com médias de $0,279 \pm 0,017$ e $0,238 \pm 0,014$ mm, respectivamente. É importante notar que embora OCPDE tenha um valor COF ligeiramente superior ao NH-20, o diéster forneceu uma melhor película de proteção de superfície indicada pelo menor tamanho de DCD. Este melhor resultado pode ser atribuído principalmente à presença dos grupos éster funcionais e das cadeias de ácido oleico na estrutura OCPDE. Finalmente, OCHDE (DCD = $0,448 \pm 0,022$ mm) apresentou maiores cicatrizes de desgaste do que NH-20. Esse comportamento deve estar relacionado ao atraso na formação do filme protetor (FIGURA 93) que resultou em um maior comprometimento da superfície. Os valores médios de DCD estão resumidos na TABELA 18.

Figura 94 - Variação do diâmetro da cicatriz de desgaste (DCD) para poliésteres e NH-20. * $p < 0,05$ vs NH-20.

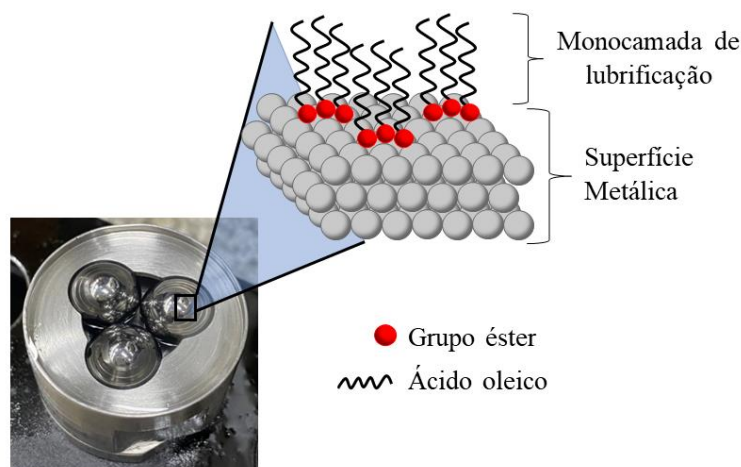


Fonte: Elaborada pelo autor.

Valores baixos de COF são desejáveis, pois indicam uma melhor e maior eficiência de lubrificação, gerando menos atrito. A seguir, discutiremos alguns fatores observados neste trabalho, como viscosidade, polaridade molecular e composição da graxa da matéria-prima, que influenciam na lubricidade e COF dos lubrificantes.

Outro fator importante que não pode ser esquecido no momento de selecionar um lubrificante é a polaridade da molécula. Moléculas com grupos polares e apolares são necessárias para uma boa lubrificação. Vários autores destacam óleos naturais e ésteres sintéticos como materiais com boas propriedades tribológicas por apresentarem essa característica de polaridade (AZIZ et al., 2016; SYAHIR et al., 2017; ZAINAL et al., 2018; CHAN et al., 2018). De acordo com Zaniyal et al. (2018), a parte polar dos óleos vegetais, o grupo éster, tem afinidade com a superfície do metal, o que permite a formação de uma monocamada protetora, enquanto a cadeia carbônica do ácido graxo, a parte apolar da molécula, está posicionada contrariamente à superfície metálica, formando uma barreira protetora e reduzindo o COF. Um esquema da monocamada de proteção formada por ésteres sintéticos e óleos naturais é ilustrado na FIGURA 95.

Figura 95 - Esquema da monocamada de lubrificação formada devido à polaridade das moléculas de poliésteres sintéticos ou óleos vegetais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

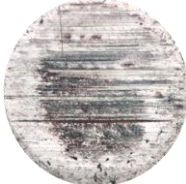
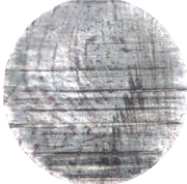
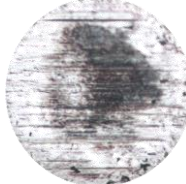

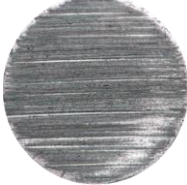
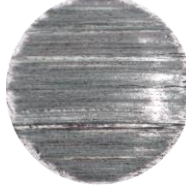
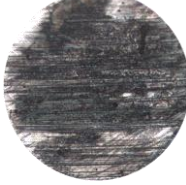
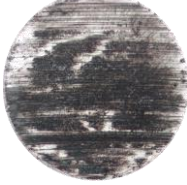
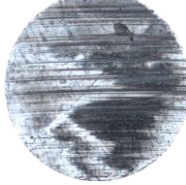



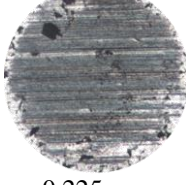

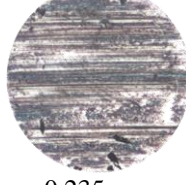
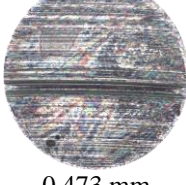
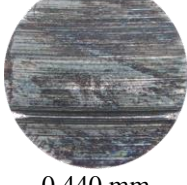
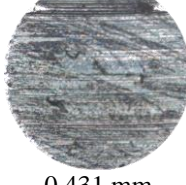
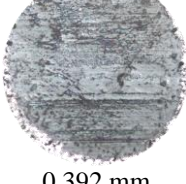
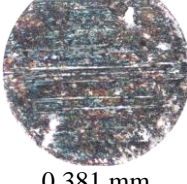
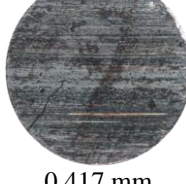
O grupo éster tem uma polaridade moderada, no entanto, é capaz de fornecer força adesiva suficiente para formar um tribofilme entre as superfícies deslizantes (CHAN et al., 2018). Tang et al. (2021) utilizaram moléculas de cumarina como aditivo ao óleo mineral, esta molécula possui um grupo éster e um anel aromático em sua estrutura. Os resultados deste

estudo indicaram que a carbonila do éster apresentou maior atividade de adsorção com cobre na superfície metálica do que o anel aromático. Avaliando as moléculas deste trabalho temos OTMPE, OTMPentE e OTMHexE com três grupos éster; ONPGE, OCPDE e OCHDE com dois grupos éster; e um óleo naftênico, NH-20, composto por moléculas de hidrocarbonetos não polares. Nesse sentido, infere-se que os triésteres por serem moléculas mais polares, apresentaram maior afinidade com as superfícies metálicas, o que permitiu a formação de um tribofilme mais eficiente e justificou as menores médias de COF quando comparados aos diésteres e NH-20.

Finalmente, a composição graxa da matéria-prima também influencia na lubricidade do produto. Todos os biolubrificantes nesta pesquisa usaram ácido oleico para a síntese de poliésteres. O ácido oleico foi escolhido principalmente porque está presente na maioria dos óleos naturais. Alguns autores destacam a importância do ácido oleico no enriquecimento das propriedades físicas e químicas de produtos como biolubrificantes e biodiesel. Syahir et al. (2017) destacam que óleos contendo alto teor de ácido oleico (C18: 1) geram baixos valores de COF e minimizam o desgaste, permitindo a formação de uma monocamada densa que reduz a rugosidade e protege as superfícies metálicas durante o contato. Além disso, os autores também afirmam que os ácidos graxos de cadeia longa (C18 e acima) têm melhores propriedades de lubricidade e antidesgaste em comparação com óleos contendo ácidos graxos mais curtos. Reeves et al. (2005) afirmam que óleos ricos em ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico, geram produtos com propriedades tribológicas superiores. Nesse sentido, a escolha do ácido oleico para a síntese dos poliésteres colaborou para a obtenção de resultados semelhantes ou superiores ao óleo básico NH-20.

Os resultados obtidos por meio do teste tribológico confirmam que a utilização de poliésteres sintetizados com polióis análogos ao TMP e NPG é vantajosa. Os poliésteres análogos apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com polióis comerciais e melhores que NH-20, como COF e DCD reduzidos. Os valores de COF e DCD ainda podem ser potencialmente melhorados com o uso de aditivos. Os poliésteres foram produzidos a partir um ácido graxo comum em óleos vegetais e gorduras animais e, portanto, são interessantes porque possuem características desejáveis para uso como biolubrificante e podem ser produzidas a partir de diferentes fontes renováveis.

Tabela 19 - Morfologia de superfícies do aço lubrificada com os poliésteres e o NH-20.

Biolubrificante	Diâmetro da cicatriz de desgaste - DCD (mm)		
	1ª bola	2ª bola	3ª bola
OTMPE	 0.286 mm	 0.270 mm	 0.267 mm
OTMPentE	 0.345 mm	 0.351 mm	 0.331 mm
OTMHexE	 0.370 mm	 0.408 mm	 0.414 mm
ONPGE	 0.270 mm	 0.268 mm	 0.298 mm
OCPDE	 0.225 mm	 0.253 mm	 0.235 mm
OCHDE	 0.473 mm	 0.440 mm	 0.431 mm
NH-20	 0.392 mm	 0.381 mm	 0.417 mm

6.3.5 Estudo de toxicidade com o modelo Zebrafish

O estudo da toxicidade de um biolubrificante é importante para avaliar a segurança de aplicação do material. Nesta pesquisa foi utilizado o estudo de toxicidade com o zebrafish. O zebrafish (*Danio rerio*) (FIGURA 96a) é um pequeno teleósteo usado hoje como organismo modelo em várias áreas da ciência. Suas características tornam este peixe um modelo seguro e de baixo custo para pesquisas científicas. Cada amostra foi administrada por via oral pura (20 μ L) em um grupo de seis peixes (FIGURA 96b). Um grupo de animais sem nenhum tratamento (grupo naïve) foi usado como controle.

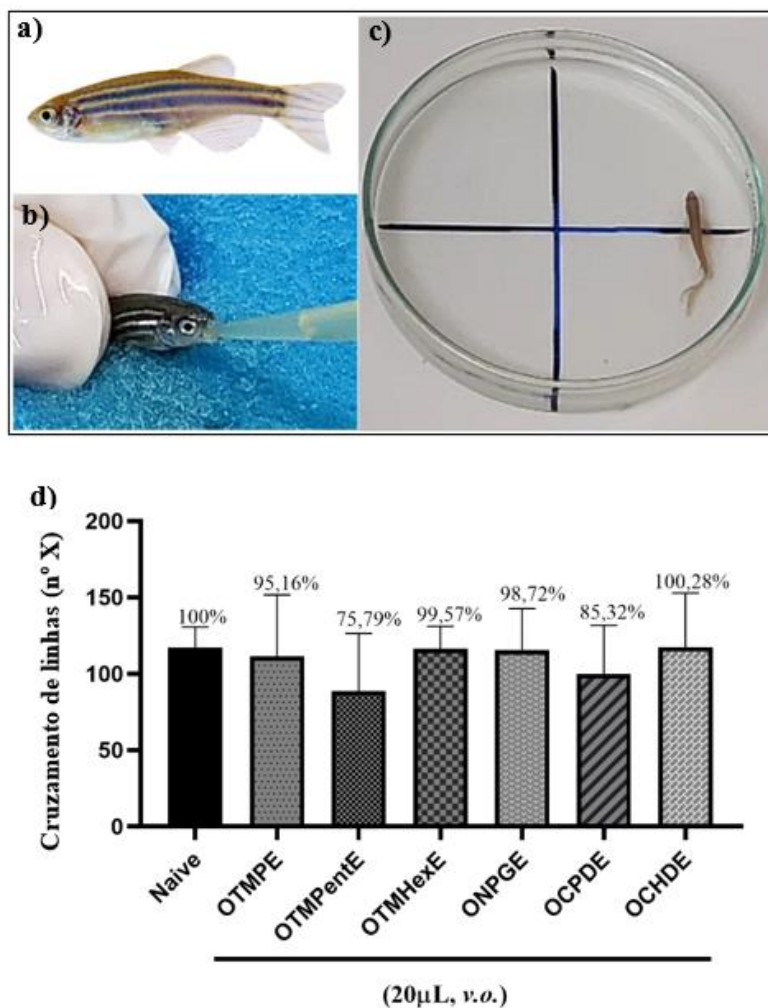
Inicialmente foi avaliado a atividade locomotora dos peixes após administração das amostras, assim como no grupo sem tratamento (naïve), através da verificação do número de cruzamento de linhas em um campo aberto por um período de 5 minutos (FIGURA 96c). Posteriormente foi avaliado a toxicidade aguda das amostras, onde a letalidade após um período de 96h para cada grupo.

O resultado do teste de locomoção indicou que a movimentação dos animais permaneceu acima de 75%, em relação ao grupo naïve (100%) (FIGURA 96d). O estudo estatístico, ANOVA, indicou que não houve diferença significativa na movimentação dos peixes em relação ao grupo controle, indicando que as amostras administradas por via oral não interferem no aparelho locomotor dos animais. Lira et al. (2020) mostraram que a atividade locomotora é um indicador importante para avaliar se a amostra administrada pode afetar o sistema nervoso central do indivíduo.

Após um período de 96 horas, o número de indivíduos mortos foi contabilizado. Não houve óbito nos grupos que receberam as amostras de triésteres (OTMPE, OTMPentE e OTMHexE) e do diéster OCPDE. Nos grupos em que foram administradas amostras ONPGE e OCHDE, apenas um óbito foi verificado em cada grupo. Dose letal é aquela que causa mortalidade em 50% da população estudada. Como as amostras foram administradas sem diluição e em nenhum dos grupos testados as amostras apresentaram letalidade que atingiu 50% da população, as amostras foram consideradas atóxicas.

Como conclusão do estudo, podemos inferir que as amostras de poliésteres foram consideradas seguras, pois não alteraram o aparelho locomotor e não foram tóxicas frente ao zebrafish adulto em 96h de análise.

Figura 96 - a) Zebrafish. b) Administração oral da amostra. c) Teste de campo aberto. d) Efeito de lubrificantes de base biológica na atividade locomotora de peixes-zebra adultos, analisados individualmente durante 0-5 min no teste de campo aberto. Cada coluna representa a média \pm erros padrão da média ($n = 6$ / grupo). Os números acima das barras indicam a porcentagem de atividade locomotora. ANOVA unilateral com pós-teste de Tukey. (* $p < 0,05$ vs Naive).



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.4 Conclusão

- A estratégia de produção de polióis analógicos ao TMP e NPG consistiu da realização de uma adição aldólica seguida da reação de Cannizzaro. A síntese ocorreu de forma satisfatória, obtendo-se álcoois puros TMPent, TMHex e CHD, com rendimentos de 44,94%, 56,25% e 89%, respectivamente.

- O diol CPD foi sintetizado a partir da condensação do malonato de metila com o brometo de alquila, seguida pela redução do éster a álcool. A síntese do CPD ocorreu de forma satisfatória em duas etapas, com rendimento de 85%.
- O diol CBD foi sintetizado da mesma forma que o diol CPD. O CBD alcançou um rendimento bruto de 56,4%. No entanto, foi verificado por RMN que 27% do produto formado foi não cíclico, resultado na instabilidade do anel de quatro membros. O produto secundário da reação, com abertura de anel, possui um átomo de hidrogênio na posição β , o que torna indesejável este diol para produção de lubrificantes.
- A síntese de lubrificantes com os análogos de TMP e NPG, bem como com álcoois comerciais (TMP e NPG), por meio da reação de esterificação com ácido oleico, ocorreram de forma satisfatória, produzindo ésteres com rendimentos acima de 78%.
- Todos os ésteres apresentaram boas propriedades físico-químicas, como baixa acidez ($< 0,24$ mg KOH / g), altas viscosidades e índices de viscosidade ($IV > 189,1$) e estabilidade oxidativa variando entre 1,73 e 6,43 horas.
- Estudos termogravimétricos revelaram comportamentos semelhantes para todos os compostos com três eventos térmicos de degradação. Os poliésteres apresentaram alta estabilidade termo-oxidativa com temperaturas de início da degradação térmica acima de 258 °C e perda de 50% de massa somente em temperaturas acima de 335 °C. Destacando-se que entre as moléculas sintetizadas, a mais estável entre os diésteres foi OCPDE e entre os triésteres, OTMPentE.
- Por meio de estudos de DSC verificou-se que os diésteres e triésteres do ácido oleico apresentam propriedades ideais para aplicação em ambientes com temperaturas negativas, uma vez que não solidificam ou perdem sua propriedade de fluxo em baixas temperaturas. As moléculas apresentaram o ponto de fusão variando entre -19 e -48 °C. Destaca-se o composto OCHDE, com o menor ponto de fusão em $-47,6$ °C.
- O estudo reológico revelou que os diésteres nas temperaturas de 20 , 40 e 60 °C apresentam um perfil predominantemente newtoniano. Os triésteres apresentam o mesmo comportamento apenas em 20 e 40 °C. O comportamento não newtoniano foi verificado para diésteres a 80 °C e para triésteres a 60 e 80 °C.
- Por meio do estudo tribológico, foi verificado o potencial dos poliésteres como lubrificantes. Todas as moléculas apresentaram valores reduzidos de coeficiente de atrito ($0,021 - 0,041$) e diâmetro de desgaste de cicatriz na superfície metálica ($0,274 - 0,448$ mm), com resultados semelhantes ou melhores ao óleo básico comercial NH-20.

- Por fim, os poliésteres foram submetidos à avaliação de toxicidade frente ao modelo zebrafish. Todos os compostos foram considerados seguros, pois não comprometeram a atividade motora dos peixes e não causaram mortalidade em níveis tóxicos na população por um período de 96 horas.

Com os resultados apresentados, conclui-se que os polióis sem hidrogênio beta foram sintetizados com sucesso e por meio de reações de esterificação com ácido oleico formaram moléculas com potencial para uso como biolubrificantes estáveis e atóxicos.

7 CONCLUSÃO

Pautada no tema de sustentabilidade e responsabilidade ambiental esta pesquisa visou gerar conhecimento na área de lubrificantes verdes, pelo desenvolvimento de produtos sustentáveis e ecologicamente corretos com potencial para minimizar os impactos ambientais causados pelos lubrificantes fósseis. Os óleos básicos (poliésteres) e insumos para a produção de lubrificantes (polióis sem o hidrogênio β) sintetizados mostraram-se eficientes, com desempenhos iguais ou melhores que os lubrificantes minerais usados como referência nesta pesquisa.

Diferentes ésteres lubrificantes foram sintetizados a partir do óleo de moringa e das vísceras da tilápia, duas espécies bastante difundidas e bem adaptadas ao clima do Brasil. Adicionalmente, ésteres de ácido oleico foram sintetizados com polióis, não comerciais, sintetizados nesta pesquisa. Todos os produtos lubrificantes apresentaram elevados rendimentos ($> 71\%$) e elevados níveis de conversão ($>95\%$) o que incentiva sua produção em escala industrial.

As modificações realizadas na cadeia dos óleos naturais resultaram em ésteres com propriedades desejáveis para aplicação como lubrificantes. Os ensaios físico-químicos evidenciaram altas viscosidades, índice de viscosidades (entre 153 e 221) e o mais importante, um melhoramento térmico em relação aos óleos de partidas (T_{onset} entre 258 e 323 °C).

Os ésteres de TMP e análogos do TMP ganharam destaque em todos os estudos desta pesquisa, por apresentarem elevada estabilidade térmica, viscosidade e apresentarem baixos pontos de fusão (entre -38,5 e -0,1 °C), o que é ideal para aplicações em baixas temperaturas. Os dioleatos de NPG e análogos também se mostraram eficientes em baixas temperaturas com ponto de fusão entre -47,4 e -19,4 °C. Já os ésteres de pentaeritritol (PE), com uma cadeia simétrica que permite uma melhor compactação, geram lubrificantes com aparência de gel em temperatura ambiente.

Os oleatos de TMP, NPG e análogos sintetizados formaram um filme tribométrico eficiente com baixos valores de coeficiente de atrito (0,021 - 0,041) e diâmetro de cicatrizes de desgaste (0,274 - 0,448), indicando que os polióis não comerciais sintetizados nessa pesquisa são promissores para a síntese de novos lubrificantes.

Todos os estudos foram concluídos com a avaliação da toxicidade dos ésteres lubrificantes utilizando os modelos de *Artemia salina* ou Zebrafish. Os resultados indicaram que os ésteres não apresentam toxicidade e deste modo são seguros para aplicações em sistemas de lubrificação abertos ou que facilmente possam alcançar o meio ambiente.

Destacando que os ésteres de moringa e tilápia, bem como os oleatos produzidos com os polióis análogos ao TMP e NPG são advindos de fontes renováveis, são biosseguros e apresentam boas propriedades físico-químicas, térmicas e de lubrificação, podemos afirmar que os dez ésteres produzidos são promissores biolubrificantes substitutos aos derivados fósseis.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-GHEIT, A. K.; ABD-EL-MOGHNY, T.; AL-ESEIMI, M. M.; 1997. Characterization of oils by differential scanning calorimetry. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 306, n. 1-2, p. 127-130, 1997.
- ABP. Associação Brasileira da Piscicultura. 2021. Anuário Brasileiro da Piscicultura Peixe BR 2021. <https://www.peixebr.com.br/anuario-2021/> (Acessed 17 June 2021).
- ADHVARYU, A.; BIRESAW, G.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. Friction behavior of some seed oils: biobased lubricant applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 45, n. 10, p. 3735-3740, 2006.
- AFIFAH, A. N.; SYAHRULLAIL, S.; AZLEE, N. I. W.; SIDIK, N. A. C.; YAHYA, W. J.; ABDRAHIM, E. (2019). Biolubricant production from palm stearin through enzymatic transesterification method. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 148, p. 178-184, 2019.
- ANVISA. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 669, de 17.2.2017. resolução AP nº 30, de 23.06.2016. resolução ANP nº 22, de 11.4.2014, Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: www.anp.gov.br.
- ANVISA. Resolução - RE nº 1.478, de 3 de junho de 2019. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-re-n-1.478-de-3-de-junho-de-2019-152008784>.
- AJITHKUMAR, G.; JAYADAS, N.H.; BHASI, M.; 2009. Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry. **Lubrication Science**, [s.l.], v. 21, n. 1, p. 13-26, 2009.
- ALMASI, S.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G.; SOUFI, M. D. A review on bio-lubricant production from non-edible oil-bearing biomass resources in Iran: Recent progress and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], p. 125830, 2021.
- AMEEN, N. H. A.; DURAK, E. Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 145, p. 1730-1747, 2020.
- ANGULO, B.; FRAILE, J. M.; GIL, L.; HERRERÍAS, C. I. Bio-lubricants production from fish oil residue by transesterification with trimethylolpropane. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 202, p. 81-87, 2018.
- ANGULO, B.; FRAILE, J. M.; GIL, L.; HERRERÍAS, C. I.; Comparison of chemical and enzymatic methods for the transesterification of waste fish oil fatty ethyl esters with different alcohols. **ACS Omega**, [s.l.], v. 5, n. 3, p. 1479-1487, 2020.
- ARRUDA, T. B. M. G.; DANTAS, M. B.; DE ARAÚJO, K. C.; RODRIGUES, F. E. A.; RICARDO, N. M. P. S.; BITU, S. G. Blends of diesel and biodiesel of cooking oil waste and moringa (*Moringa oleifera* Lam): kinetic and thermal analysis and monitoring during storage.

International Journal of Energy and Environmental Engineering, [s.l.], v. 8, n. 2, p. 135-141, 2017.

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

ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (And Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM, 2020.

ASTM D1298 Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

ASTM D2270-10(2016) Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C.

ASTM D974-21 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 18, p. 211-245, 2013.

ATTIA, N. K.; EL-MEKKAWI, S. A.; ELARDY, O. A.; ABDELKADER, E. A. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. **Fuel**, [s.l.], v. 271, p. 117578, 2020.

AYERZA (H), R.; 2019. Seed characteristics, oil content and fatty acid composition of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds from three arid land locations in Ecuador. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 140, 2019.

AZIZ, N. A. M.; YUNUS, R.; RASHID, U.; ZULKIFLI, N. W. M. Temperature effect on tribological properties of polyol ester-based environmentally adapted lubricant. **Tribology International**, [s.l.], v. 93, p. 43-49, 2016.

BARBOSA, M. S.; FREIRE, C. C.; BRANDÃO, L. M.; PEREIRA, E. B.; MENDES, A. A.; PEREIRA, M. M.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. Biolubricant production under zero-waste *Moringa oleifera* Lam biorefinery approach for boosting circular economy. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 167, p. 113542, 2021.

BARBOSA, T. P.; CAMARA, C. A.; SILVA, T. M.; MARTINS, R. M.; PINTO, A. C.; VARGAS, M. D. New 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-aza-anthraquinones and 2-aminoalkyl compounds from norlapachol with molluscicidal activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 23, p. 6464-6469, 2005.

BART, J. C. J.; CAVALLARO, S.; GUCCIARDI, E.; 2012. Biolubricants: Science and Technology, first ed. Elsevier.

BELAGUR, V. K.; CHITIMI, [s.l.], v. R Few physical, chemical and fuel related properties of *Calophyllum inophyllum* linn (honne) oil and its blends with diesel fuel for their use in diesel engine. **Fuel**, [s.l.], v. 109, p. 356-361, 2013.

BOLINA, I. C.; GOMES, R. A.; MENDES, A. A. Biolubricant Production from several oleaginous feedstocks using lipases as catalysts: current scenario and future perspectives. **BioEnergy Research**, [s.l.], p. 1-19, 2021.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. 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.

CAI, Z.; ZHUANG, X.; YANG, X.; HUANG, F.; WANG, Y.; LI, Y. *Litsea cubeba* kernel oil as a promising new medium-chain saturated fatty acid feedstock for biolubricant base oil synthesis. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 167, p. 113564, 2021.

CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; BALTANAS, M. A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 1, p. 245-254, 2010.

CANNIZZARO, S. Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, [s.l.], v. 88, n. 1, p. 129-130, 1853.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; SANTOS, H. F.; MIRANDA, A. M. D.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. D. C.; BRITO, D. H. A.; SCHULLER, A. P. D.; CÂMARA NETO, J. F.; MORAIS, S. M.; LUNA, F. M. T.; SCHANZ, M. T. G. F.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. Synthesis and characterization of novel polyol esters of undecylenic acid as ecofriendly lubricants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 96, n. 1, p. 75-82, 2019.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. D. C.; MAIER, M. E.; DE LIMA, A. P. D.; NETO, D. M. A.; DE BRITO, D. H. A.; PETZHOLD, C. L.; SCHANZ, M. T. G. F.; RICARDO, N. M.; 2014. 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, 2014.

CAVALCANTI, E. D.; AGUIEIRAS, É. C.; DA SILVA, P. R.; DUARTE, J. G.; CIPOLATTI, E. P.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; DA SILVA, J. A. C.; FREIRE, D. M. G. 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, 2018.

CECILIA, J. A.; BALLESTEROS PLATA, D.; ALVES SABOYA, R. M.; TAVARES DE LUNA, F. M.; CAVALCANTE, C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives. **Processes**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 257, 2020.

CHADWICK, J.; AMEWU, R. K.; MARTI, F.; GARAH, F. B. E.; SHARMA, R.; BERRY, N. G.; STOCKS, P. A.; BURRELL-SAWARD, H.; WITTLIN, S.; ROTTMANN, M.; BRUN, R.; TARAMELLI, D.; PARAPINI, S.; WARD, S. A.; O'NEILL, P. M. Antimalarial mannoxanes: hybrid antimalarial drugs with outstanding oral activity profiles and a potential dual mechanism of action. **ChemMedChem**, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 1357-1361, 2011.

CHAN, C. H.; TANG, S. W.; MOHD, N. K.; LIM, W. H.; YEONG, S. K.; IDRIS, Z. Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 93, p. 145-157, 2018.

CHOUDHURY, N. D.; SAHA, N.; BHAUMIK, S.; KATAKI, R. Production and evaluation of physicochemical, rheological, and tribological properties of *Cucurbita pepo* L. seed oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l.], p. 1-14, 2021.

CURTIS, R. F.; COXON, D. T.; LEVETT, G. Toxicity of fatty acids in assays for mycotoxins using the brine shrimp (*Artemia salina*). **Food and Cosmetics Toxicology**, [s.l.], v. 12, n. 2, p. 233-235, 1974.

DALBEY, W. E.; BILES, R. W. Respiratory toxicology of mineral oils in laboratory animals. **Applied Occupational and Environmental Hygiene**, [s.l.], v. 18, n. 11, p. 921-929, 2003.

DALBEY, W. E.; MCKEE, R. H.; GOYAK, K. O.; BILES, R. W.; MURRAY, J.; WHITE, R. Acute, subchronic, and developmental toxicological properties of lubricating oil base stocks. **International Journal of Toxicology**, [s.l.], v. 33, n. 1_suppl, p. 110S-135S, 2014.

DIN EN 14112, Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test), E. Standards, 2020.

DOMIN, D.; BENITO-GARAGORRI, D.; MEREITER, K.; FRÖHLICH, J.; KIRCHNER, K. Synthesis and reactivity of palladium and nickel β -diimine complexes: Application as catalysts for Heck, Suzuki, and Hiyama coupling reactions. **Organometallics**, [s.l.], v. 24, n. 16, p. 3957-3965, 2005.

ERHAN, S. Z.; PEREZ, J. M.; 2002. Biobased Industrial Fluids and Lubricants. AOCS Publishing, Illinois.

FAISAL, M. I.; IQBAL, S.; BASRA, S. M. A.; AFZAL, I.; SADDIQ, M. S.; BAKHTAVAR, M. A.; HAFEEZ, M. B.; REHMAN, H.; BASIT, A.; HABIB-UR-RAHMAN, M. Moringa landraces of Pakistan are potential source of premium quality oil. **South African Journal of Botany**, [s.l.], v. 129, p. 397-403, 2020.

FAO. 2020. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome.

FERNANDES, D. M.; SOUSA, R. M.; DE OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. A.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. *Moringa oleifera*: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, [s.l.], v. 146, p. 75-80, 2015.

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

FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, D. T. D.; DA SILVA JÚNIOR, J. H.; PORTO, D. L.; RICARDO, N. M. P. S. 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, 2019.

FITZSIMMONS, Kenvin. Latest trends in tilapia production and market worldwide. **World Aquaculture Society**, Rio de Janeiro, 2013.

FONSECA, C.; FRARE, L. M.; D'AVILA, L.; EDWIGES, T. Influence of different waste compositions from tilapia fish on methane production. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 265, p. 121795, 2020.

FOON, C. S.; LIANG, Y. C.; DIAN, N. L. H. M.; MAY, C. Y.; HOCK, C. C.; NGAN, M. A.; Crystallisation and melting behavior of methyl esters of palm oil. **American Journal of Applied Sciences**, [s.l.], v. 3, n. 5, p. 1859-1863, 2006.

FRANÇA, F. R. M.; DOS SANTOS FREITAS, L.; RAMOS, A. L. D.; DA SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Storage and oxidation stability of commercial biodiesel using *Moringa oleifera* Lam as an antioxidant additive. **Fuel**, [s.l.], v. 203, p. 627-632, 2017.

GARCÉS, R.; MARTÍNEZ-FORCE, E. E.; SALAS, J. J. Vegetable oil basestocks for lubricants. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 62, n. 1, p. 21-28, 2011.

GOPALAKRISHNAN, L.; DORIYA, K.; KUMAR, D. S. *Moringa oleifera*: A review on nutritive importance and its medicinal application. **Food Science and Human Wellness**, [s.l.], v. 5, n. 2, p. 49-56, 2016.

GRYGLEWICZ, S.; PIECHOCKI, W.; GRYGLEWICZ, G. Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 87, n. 1, p. 35-39, 2003.

GUL, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; MUJTABA, M. A. A review: role of fatty acids composition in characterizing potential feedstock for sustainable green lubricants by advance transesterification process and its global as well as Pakistani prospective. **BioEnergy Research**, [s.l.], p. 1-22, 2019.

HAGEMANN, J. W.; TALLENT, W. H.; KOLB, K. E. Differential scanning calorimetry of single acid triglycerides: effect of chain length and unsaturation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 49, n. 2, p. 118-123, 1972.

- HAPPE, M.; GRAND, P.; FARQUET, S.; AEBY, S.; HÉRITIER, J. C.; CORTHAY, F.; MABILLARD, E.; MARTI, R.; VANOLI, E.; GROGG, A. F.; NUSSBAUM, S.; RODUIT, A.; TIÈCHE, F.; SALEM, S.; CONSTANTIN, C.; SCHMITT, E.; ZAHNO, S.; ELLERT, C.; HABIB, A.; WYSSB, J.; FISCHER, F. Microwave barrel reactor use in trimethylolpropane oleate synthesis by *Candida antarctica* lipase in a biphasic non-solvent process. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 14, n. 8, p. 2337-2345, 2012.
- HAYCOCK, R.; CAINES, A.; HILLIER, J. Automotive lubricants reference book; SAE International, **2004**.
- HEISIG, G. B.; STODOLA, F. H. 1,1-Cyclobutanedicarboxylic acid and Cyclobutanedicarboxylic acid. **Organic Syntheses**, p. 23, [s.l.], v. 16, 1943.
- HO, C. K.; MCAULEY, K. B.; PEPPLEY, B. A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 113, p. 109261, 2019.
- HUSSEIN, R. Z.; ATTIA, N. K.; FOUAD, M. K.; ELSHELTAWY, S. T. Experimental investigation and process simulation of biolubricant production from waste cooking oil. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 144, p. 105850, 2021.
- JAIN, A. K.; SUHANE, A. Research approach & prospects of non edible vegetable oil as a potential resource for biolubricant — a review. **Advanced Engineering and Applied Sciences: An International Journal**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 23-32, 2012.
- JUHAIMI, F. A.; GHAFOOR, K.; AHMED, I. M.; BABIKER, E. E.; ÖZCAN, M. M. Comparative study of mineral and oxidative status of *Sonchus oleraceus*, *Moringa oleifera* and *Moringa peregrina* leaves. **Journal of Food Measurement and Characterization**, [s.l.], v. 11, n. 4, p. 1745-1751, 2017.
- KAMALAKAR, K.; MANOJ, G. S.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L. Influence of structural modification on lubricant properties of sal fat-based lubricant base stocks. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 76, p. 456-466, 2015a.
- KAMALAKAR, K.; MANOJ, G. S.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L. Thumba (*Citrullus colocynthis* L.) seed oil: a potential bio-lubricant base-stock. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 66, n. 1, p. 055, 2015b.
- KAMALAKAR, K.; RAJAK, A. K.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L. Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: a potential source for hydraulic oils. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 51, p. 249-257, 2013.
- KARA, K.; OUANJI, F.; LOTFI, E. M.; EL MAHI, M.; KACIMI, M.; ZIYAD, M. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 249-255, 2018.
- KARTHICKEYAN, V. Effect of cetane enhancer on *Moringa oleifera* biodiesel in a thermal coated direct injection diesel engine. **Fuel**, [s.l.], v. 235, p. 538-550, 2019.

KRATKY, L.; ZAMAZAL, P. Economic feasibility and sensitivity analysis of fish waste processing biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 243, p. 118677, 2020.

LIRA, S. M.; DIONÍSIO, A. P.; HOLANDA, M. O.; MARQUES, C. G.; DA SILVA, G. S.; CORREA, L. C.; SANTOS, G. B. M.; ABREU, F. A. P.; MAGALHÃES, F. E. A.; REBOUÇAS, E. L.; GUEDES, J. A. C.; OLIVEIRA, D. F.; GUEDES, M. I. F.; ZOCOLO, G. J. Metabolic profile of pitaya (*Hylocereus polyrhizus* (FAC Weber) Britton & Rose) by UPLC-QTOF-MSE and assessment of its toxicity and anxiolytic-like effect in adult zebrafish. **Food Research International**, [s.l.], v. 127, p. 108701, 2020.

LU, Z.; PAN, Y.; LIU, X.; ZHENG, G.; SCHUBERT, D. W.; LIU, C. Molar mass and temperature dependence of rheological properties of polymethylmethacrylate melt. **Materials Letters**, [s.l.], v. 221, p. 62-65, 2018.

MAGALHÃES, F. E. A.; BATISTA, F. L. A.; LIMA, L. M. G.; ABRANTE, I. A.; BATISTA, F. L. A.; ABRANTE, I. A.; DE ARAÚJO, J. I. F.; SANTOS, S. A. A. R.; DE OLIVEIRA, B. A.; RAPOSO, R. D. S.; CAMPOS, A. R. Adult zebrafish (*Danio rerio*) as a model for the study of corneal antinociceptive compounds. **Zebrafish**, [s.l.], v. 15, n. 6, p. 566-574, 2018.

MAHMUD, H. A.; SALIH, N.; SALIMON, J. Oleic acid based polyesters of trimethylolpropane and pentaerythritol for biolubricant application. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, [s.l.], v. 19, n. 9, 2015.

MAHMUD, H. A.; SALIMON, J. Production of lauric acid and pentaerythritol based biolubricant. **Journal of Science and Technology**, [s.l.], v. 5, n. 2, 2013.

MARQUES, J. P. C.; RIOS, I. C.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; UCHOA, A. F. J.; LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE JR.; C. L.; RICARDO, N. M. P. S. Potential bio-based lubricants synthesized from highly unsaturated soybean fatty acids: physicochemical properties and thermal degradation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 58, n. 38, p. 17709-17717, 2019.

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; TOKURA, L. K.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SANTOS, R. F. Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 42, p. 234-239, 2015.

MASKAN, M. Change in colour and rheological behavior of sunflower seed oil during frying and after adsorbent treatment of used oil. **European Food Research and Technology**, [s.l.], v. 218, n. 1, p. 20-25, 2003.

MCNUTT, J.; HE, Q. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 36, p. 1-12, 2016.

MENEGAZZO, M. L.; LUCAS, B. F.; ALCADE, L. B.; PETENUCCI, M. E.; FONSECA, G. G. Production of biodiesel via methyl and ethyl routes from Nile tilapia and hybrid Sorubim crude oils. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 150-154, 2015.

- MEYER, B.; FERRIGNI, N.; PUTNAM, J.; JACOBSEN, L.; NICHOLS, D.; MCLAUGHLIN, J. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Med**, [s.l.], v. 45, n. 5, p. 31-34, 1982.
- MIRHASHEMI, M. S.; MOHSENI, S.; HASANZADEH, M.; PISHVAEE, M. S. *Moringa oleifera* biomass-to-biodiesel supply chain design: An opportunity to combat desertification in Iran. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 203, p. 313-327, 2018.
- MOBARAK H.M, NIZA MOHAMAD E, MASJUKI HH, KALAM MA, AL MAHMUD KAH, HABIBULLAH M, ASHRAFUL, A.M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 33, p. 34-43, 2014.
- MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; ARBAB, M. I.; CHENG, S. F.; GOUK, S. W. Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 82, p. 169-176, 2014.
- MOORE, D. J.; PRYDE, E. H. Improved synthesis of 1, 1, 1-trimethylolalkanes from hexanal and nonanal. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 45, n. 7, p. 517-519, 1968.
- MORAES, P. S.; ENGELMANN, J. I.; IGANSI, A. V.; CADAVAL Jr, T. R. S. A.; ALMEIDA PINTO, L. A. Nile tilapia industrialization waste: Evaluation of the yield, quality and cost of the biodiesel production process. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 287, p. 125041, 2021.
- MOREIRA, D. R.; CHAVES, P. O. B.; FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; NETO, J. F. C.; PETZHOLD, C. L.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. *Moringa* polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 158, p. 112937, 2020.
- MURMU, M.; SENGUPTA, S.; PAL, R.; MANDAL, S.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Efficient tribological properties of azomethine-functionalized chitosan as a bio-lubricant additive in paraffin oil: experimental and theoretical analysis. **RSC Advances**, [s.l.], v. 10, n. 55, p. 33401-33416, 2020.
- MURRU, C.; BADÍA-LAÍÑO, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Oxidative stability of vegetal oil-based lubricants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 1459-1476, 2021.
- NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 764-774, 2012.
- NEGI, P.; SINGH, Y.; TIWARI, K. A review on the production and characterization methods of bio-based lubricants. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
- NOUMAN, W.; ANWAR, F.; GULL, T.; NEWTON, A.; ROSA, E.; DOMÍNGUEZ-PERLES, R. Profiling of polyphenolics, nutrients and antioxidant potential of germplasm's leaves from seven cultivars of *Moringa oleifera* Lam. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 83, p. 166-176, 2016.

NOWAK, P.; KUCHARSKA, K.; KAMIŃSKI, M. Ecological and health effects of lubricant oils emitted into the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s.l.], v. 16, n. 16, p. 3002, 2019.

NWOKOCHA, L. M.; AREMU, T. B. Studies on the biolubricant properties of *Moringa oleifera* seed oil: correlating viscosity and fatty acid composition. **Malaysian Journal of Science**, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 116-131, 2017.

OECD Guideline for Testing Acute Toxicity in Fishes, (1992) Test No. 1992. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948241.pdf/> (accessed 17 July 17, 1992).

OLIVEIRA, A. L. L.; ASSUNÇÃO, J. C. D. C.; PASCOAL, C. V. P.; BEZERRA, M. L. S.; SILVA, A. C. S.; DE SOUZA, B. V.; RODRIGUE, F. E. A.; RICARDO, N. M. P. S.; ARRUDA, T. B. M. G. Waste of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) to biodiesel production by enzymatic catalysis—optimization using factorial experimental design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 60, n. 9, p. 3554-3560, 2021.

OMASAKI, S. K.; JANSSEN, K.; KOMEN, H. Optimization of Nile tilapia breeding schemes for monosex culture conditions in smallholder production systems, **Aquaculture**, [s.l.], v. 481, p. 8-15, 2017.

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

PANCHAL, T. M.; PATEL, A.; CHAUHAN, D. D.; THOMAS, M.; PATEL, J. V. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 70, p. 65-70, 2017.

PATIENCE, N. A.; GALLI, F.; RIGAMONTI, M. G.; SCHIEPPATI, D.; BOFFITO, D. C. Ultrasonic intensification to produce diester biolubricants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 58, n. 19, p. 7957-7963, 2019.

PAUL, A. K.; BORUGADDA, V. B.; RESHAD, A. S.; BHALERAO, M. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Comparative Study of physicochemical and rheological property of waste cooking oil, castor oil, rubber seed oil, their methyl esters and blends with mineral diesel fuel. **Materials Science for Energy Technologies**, [s.l.], 2021.

RANI, S.; JOY, M. L.; NAIR, K. P. Evaluation of physicochemical and tribological properties of rice bran oil—biodegradable and potential base stock for industrial lubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 65, p. 328-333, 2015.

RAOF, N. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; AZIS, N.; YAAKUB, Z. Effect of molecular structure on oxidative degradation of ester based transformer oil. **Tribology International**, [s.l.], v. 140, p. 105852, 2019.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. *Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.

REEVES, C. J.; MENEZES, P. L.; JEN, T.; LOVELL, M. R. 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, 2015.

REEVES, C. J.; SIDDAIAH, A.; MENEZES, P. L. A review on the science and technology of natural and synthetic biolubricants. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 11, 2017.

RIOS, I. C.; CORDEIRO, J. P.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; UCHOA, A. F. U.; LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE JR.; C. L.; RICARDO, N. M. P. S. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 145, p. 112000, 2020.

RODRIGUES, J. S.; VALLE, C. P.; GUERRA, P. A. G. P.; RIOS, M. A. S.; MALVEIRA, J. Q.; RICARDO, N. M. P. S. Study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of biodiesel produced from fish viscera oil. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 161, p. 95-100, 2017.

RODRIGUES, J. S.; VALLE, C. P.; UCHOA, A. F. J.; RAMOS, D. M.; PONTE, F. A. F.; RIOS, M. A. S.; MALVEIRA, J. Q.; RICARDO, N. M. P. S. 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, 2020.

RORIZ, G.D.; DELPHINO, M.K.D.V.C.; GARDNER, I.A.; GONÇALVES, V. S. P. Characterization of tilapia farming in net cages at a tropical reservoir in Brazil. **Aquaculture Reports**, [s.l.], v. 6, p. 43-48, 2017.

SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; YUSOP, R. M.; SALIH, N. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. **Chemistry Central Journal**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 1-11, 2014.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s.l.], v. 112, n. 5, p. 519-530, 2010.

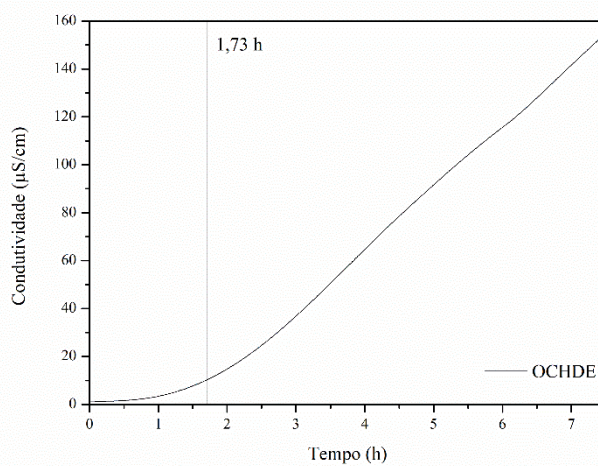
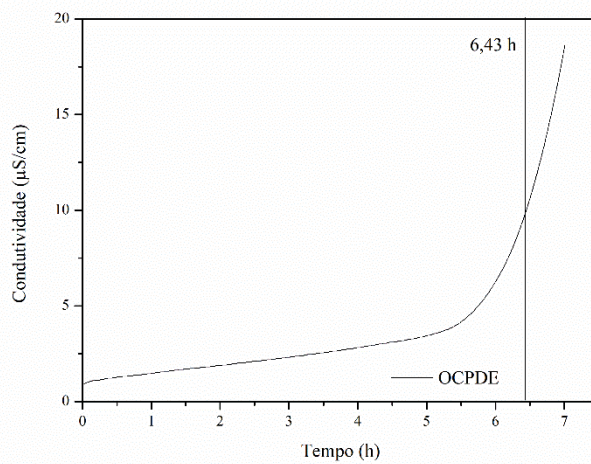
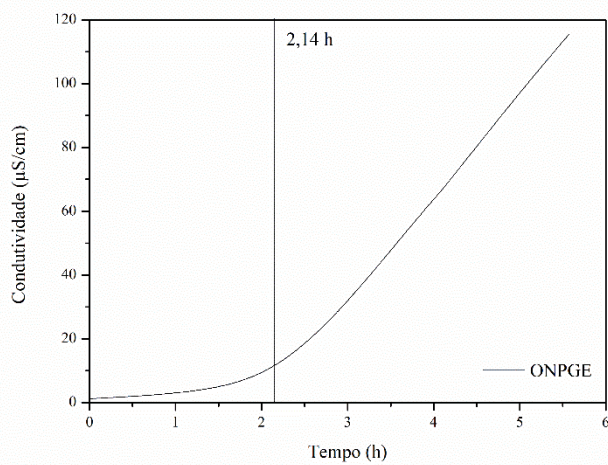
SANTOS, A. G. D.; ARAUJO, A. S.; CALDEIRA, V. P. S.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 506, n. 1-2, p. 57-61, 2010b.

SANTOS, F. F.; MALVEIRA, J. Q.; CRUZ, M. G.; FERNANDES, F. A. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, [s.l.], v. 89, n. 2, p. 275-279, 2010a.

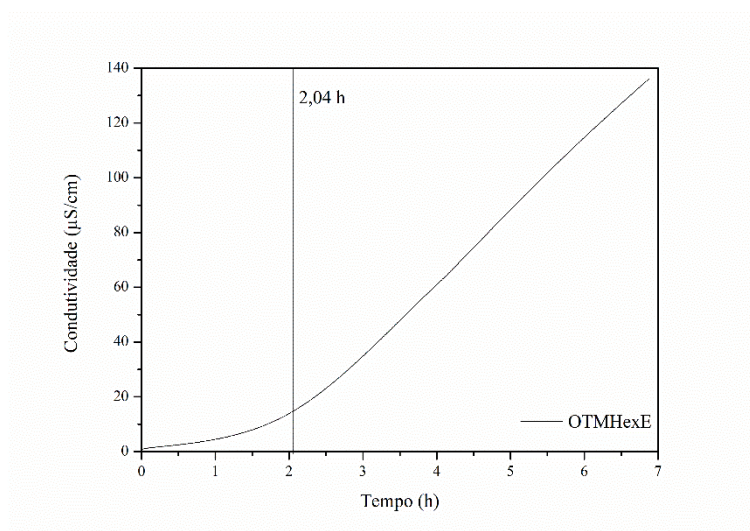
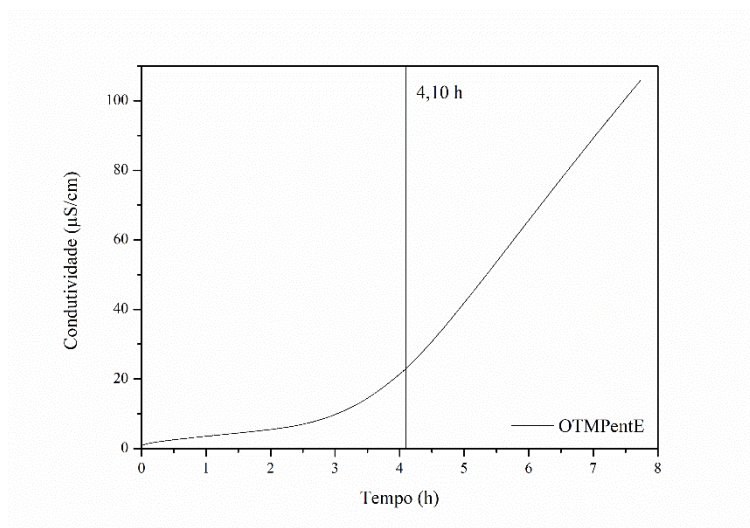
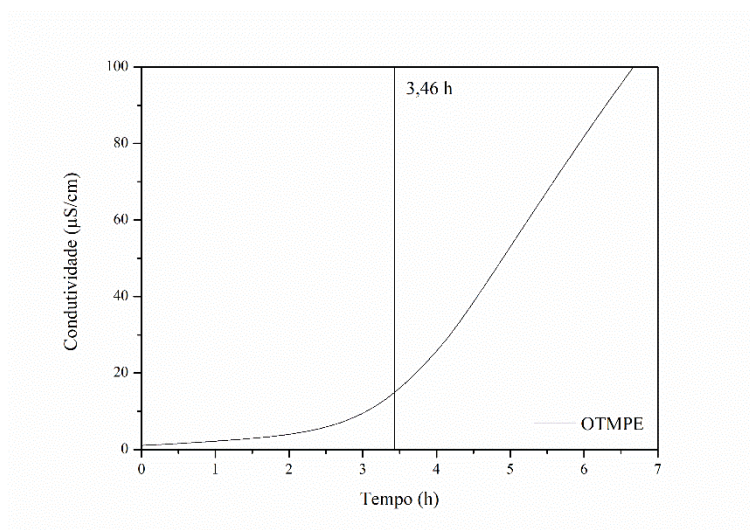
SCHNEIDER, M. P. Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.], v. 86, n. 12, p. 1769-1780, 2006.

- SHARMA, B.; RASHID, U.; ANWAR, F.; ERHAN, S. Lubricant properties of Moringa oil using thermal and tribological techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 96, n. 3, p. 999-1008, 2009.
- SIDDAIAH, A.; KASAR, A. K.; MANOJ, A.; MENEZES, P. L. Influence of environmental friendly multiphase lubricants on the friction and transfer layer formation during sliding against textured surfaces. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 209, p. 1245-1251, 2019.
- SILVA, J.F.X.; RIBEIRO, K.; SILVA, J.F.; CAHÚ, T.B.; BEZERRA, R.S Utilization of tilapia processing waste for the production of fish protein hydrolysate. **Animal Feed Science and Technology**, [s.l.], v. 196, p. 96-106, 2014.
- SINGH, Y.; FAROOQ, A.; RAZA, A.; MAHMOOD, M. A.; JAIN, S. Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 111, p. 701-713, 2017.
- SINGH, Y.; SHARMA, A.; SINGH, N. K.; NOOR, M. M. Effect of SiC nanoparticles concentration on novel feedstock *Moringa oleifera* chemically treated with neopentylglycol and their tribological behavior. **Fuel**, [s.l.], v. 280, p. 118630, 2020.
- SINGH, Y.; SHARMA, A.; SINGLA, A. Non-edible vegetable oil-based feedstocks capable of bio-lubricant production for automotive sector applications—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 26, n. 15, p. 14867-14882, 2019.
- SONI, S.; AGARWAL, M. Lubricants from renewable energy sources—a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 359-382, 2014.
- SOUZA, M. C.; DE SOUZA GONÇALVES, J. F.; GONÇALVES, P. C.; LUTIF, S. Y. S.; DE OLIVEIRA GOMES, J. Use of Jatropha and Moringa oils for lubricants: Metalworking fluids more environmental-friendly. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 129, p. 594-603, 2019.
- SUNIL, J.; VIGNESH, J.; VETTUMPERUMAL, R.; MAHESWARAN, R.; RAJA, R. A. The thermal properties of CaO-Nanofluids. **Vacuum**, [s.l.], v. 161, p. 383-388, 2019.
- SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L.S.; HARITH, M. H. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 168, p. 997-1016, 2017.
- TANG, H.; SUN, J.; ZHAO, Z.; HAN, Z. (2021). Effect of Friction Velocity on Tribological Behavior of Coumarin as Mineral Oil Additive. **Journal of Tribology**, [s.l.], v. 143, n. 2, 2021.
- TEIXEIRA, G. L.; AVILA, S.; SILVEIRA, J. L. M.; RIBANI, M.; RIBANI, R. H. Chemical, thermal and rheological properties and stability of sapucaia (*Lecythis pisonis*) nut oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 131, n. 3, p. 2105-2121, 2018.
- URBANUS, J. H.; LOBO, R. C.; RILEY, A. J. European Hazard Classification Advice for Crude Oil-Derived Lubricant Base Oils Compared with the Proposed Mineral Oil Mist

- TLV®. **Applied Occupational and Environmental Hygiene**, [s.l.], v. 18, n. 11, p. 815-817, 2003.
- VALENGA, M. G. P.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R. Agro-industrial waste and *Moringa oleifera* leaves as antioxidants for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 128, p. 331-337, 2019.
- VALLE, C. P.; RODRIGUES, J. S.; FECHINE, L. M. U. D.; CUNHA, A. P.; MALVEIRA, J. Q.; LUNA, F. M. T.; RICARDO, N. M. P. S. Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 191, p. 158-166, 2018.
- VILLAMIL, O.; V AQUIRO, H.; SOLANILLA, J. F. Fish viscera protein hydrolysates: Production, potential applications and functional and bioactive properties. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 224, p. 160-171, 2017.
- WANG, E.; MA, X.; TANG, S.; YAN, R.; WANG, Y.; RILEY, W. W.; REANEY, M. J. 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, 2014.
- WOHLER, F.; LIEBIG, J. Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. **Annalen der Pharmacie**, [s.l.], v. 3, p. 249-282, 1832.
- XIE, M.; CHENG, J.; ZHAO, G.; LIU, H.; ZHANG, L.; YANG, C. Natural wax from non-medicinal aerial part of *Codonopsis pilosula* as a biolubricant. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 242, p. 118403, 2020.
- YAO, L.; HAMMOND, E. G.; WANG, T.; BHUYAN, S.; SUNDARARAJAN, S. 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, 2010.
- YASA, S. R.; KRISHNASAMY, S.; SINGH, R. K.; PENUMARTHY, V. Synthesis and characterization of iso-undecenoic and iso-undecanoic acids based polyol esters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 56, n. 26, p. 7423-7433, 2017.
- ZAINAL, N. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; GULZAR, M.; MASJUKI, H. H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 82, p. 80-102, 2018.
- ZHANG, W.; WU, J.; YU, S.; SHEN, Y.; WU, Y.; CHEN, B.; NIE, K.; ZHANG, X. Modification and synthesis of low pour point plant-based lubricants with ionic liquid catalysis. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 153, p. 1320-1329, 2020.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS DIÉSTERES

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE B – GRÁFICOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS TRIÉSTERES

Fonte: Elaborada pelo autor.

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA “INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS”

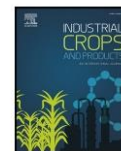
Industrial Crops & Products 158 (2020) 112937



Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

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



Moringa polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant

Denise Ramos Moreira^a, Pedro Oríbio Bastos Chaves^a, Elano Nery Ferreira^a, Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda^a, Francisco Eduardo Arruda Rodrigues^b, João Francisco Câmara Neto^a, César Liberato Petzhold^c, Martin E. Maier^d, Nágila Maria Pontes Silva Ricardo^{a,*}

^a Laboratory of Polymers and Materials Innovation, Department of Organic and Inorganic Chemistry, Sciences Center, Federal University of Ceará, Campus of Pici, 60440-900, Fortaleza, CE, Brazil

^b Federal Institute of Ceará, Campus Caucaia, 61609-090, Caucaia, CE, Brazil

^c Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

^d Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076, Tübingen, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Biolubricants
Moringa seed oil
Esterification reaction
Polyester
Aquatic toxicity

ABSTRACT

Due to the toxicity and low biodegradability, mineral lubricants have been sharing space with green lubricants. *Moringa oleifera* can grow naturally in dry regions with subtropical climates and the oil, rich in unsaturated compounds (79.87 %), may be a potential feedstock for fuel and lubricant base stocks. Moringa oil was hydrolyzed and then esterified with polyols, trimethylolpropane (MTMPE) and pentaerythritol (MPEE), in the temperature range of 130–140 °C. P-toluene sulfonic acid (p-TSA) was used as the catalyst. The products obtained were characterized using ¹H and ¹³C NMR, IR, and mass spectral techniques. The main physicochemical properties, the thermal behavior and toxicity against *Artemia salina* of products were evaluated. In addition, blends with the naphthenic lubricant, NH10, were prepared with 20 %, 35 %, and 50 % of the moringa esters. The synthesized samples have high viscosity indices (VI = 170) and they were found to be non-toxic against *A. salina* (LC₅₀ > 1000 ppm). MTMPE presented higher thermal stability and showed a melting point of -38.5 °C, which reveals its potential for applications in very low temperatures. Blends showed high viscosity indices and reduced toxicity compared to pure NH10. The study revealed that moringa esters are interesting to be applied as environmental friendly lubricants or additives.

1. Introduction

Lubricants have a high demand in industrial and automotive processes, as they minimize the wear of the surfaces in contact and increase the useful life of the mechanical components (Siddaiah et al., 2019; Xie et al., 2020). Currently, crude oil and its derivatives are of fundamental importance to the global economy and remain the main source of lubricants (Panchal et al., 2017). However, the presence of combustion residues (e.g., iron, calcium, magnesium, and zinc particles) of mineral oil and its disposal generate pollution in aquatic and terrestrial ecosystems, which determines low biodegradability (Panchal et al., 2017; Sunil et al., 2019). These oils contaminate soil, air, and water and strongly affect animal and plant life (Soni and Agarwal, 2014). Every year, over 50 % of the lubricants used in industrial processes worldwide are dumped incorrectly in the environment, which causes

contamination of natural resources (Gul et al., 2019; Siddaiah et al., 2019; Zhang et al., 2020). A hydrotreated naphthenic base oil was tested against *Artemia salina* shrimp and it was considered cytotoxic (Cavalcante et al., 2019). Due to toxicity and low biodegradability, conventional mineral lubricants are not friendly to the environment. Thus, the progressive depletion of oil reserves, climate change, and environmental problems have sparked interest in research that seeks alternative products, with less impact on the environment whilst providing similar or better performance than oil products (Campanella et al., 2010; Panchal et al., 2017; Rios et al., 2019).

Vegetable oil has important characteristics in relation to mineral lubricants: besides being biodegradable and non-toxic, they have important characteristics such as high viscosity index (VI) and lubrication, high flash point, good adhesion to metal and low loss by evaporation (Ameen and Durak, 2020; Panchal et al., 2017). However,

* Corresponding author at: Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, P.O. Box 6021, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil.
E-mail address: naricard@ufc.br (N.M.P.S. Ricardo).

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112937>

Received 20 June 2020; Received in revised form 3 September 2020; Accepted 8 September 2020

Available online 21 October 2020

0926-6690/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

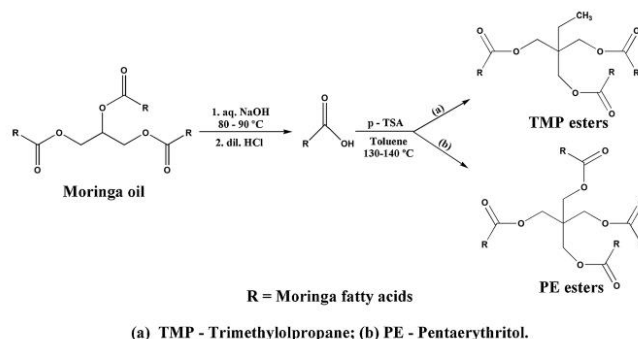


Fig. 1. Scheme of the synthetic route to produce new esters derived from moringa oil.

vegetable oils also have disadvantages that limit their use, such as low thermal and oxidative stability (Rios et al., 2019). Those limitations can be minimized or eliminated through appropriate chemical modifications, in this sense, several routes of modification of vegetable oils have been developed, an example is esterification using polyols without β -hydrogen like pentaerythritol (PE) and trimethylolpropane (TMP) (Cavalcante et al., 2019; Cavalcanti et al., 2018; Kamalakar et al., 2013; Padmaja et al., 2012; Yasa et al., 2017). The absence of β -hydrogen in esters produced with vegetable oils improves the thermal stability of biolubricants (Cavalcante et al., 2014, 2019; Salimon et al., 2014; Yasa et al., 2017). There are several applications for polyol esters such as basic stocks or additives in hydraulic oils, automotive oils, metal-working fluids, greases and textile lubricants (Ho et al., 2019).

Moringa oleifera Lamarck is a perennial species in the Moringaceae family, widely grown in several countries on the Asian, African and American continents (Karthickeyan, 2019; Rashid et al., 2008; Sharma et al., 2009). Moringa has multiple uses from its leaves to its seeds, with different properties. This species grows in a tropical climate, is tolerant to drought and can grow in poor soils with pH ranging from 5 to 9 (Mirhashemi et al., 2018; Mofijur et al., 2014; Rashid et al., 2008). Moringa crops is cheaper than other conventional oilseeds, being a more economical alternative for farmers (Faisal et al., 2019). The extracted oil from moringa seeds is rich in oleic acid (C18:1), with more than 60% in relation to the oil mass (Ayerza, 2019; Karthickeyan, 2019; Souza et al., 2019; Sharma et al., 2009). According to Adhvaryu et al. (2006) and Reeves et al. (2015) oils that contain fatty acid profiles rich in oleic acid form a better lubrication film and have greater thermal stability. The lubricating properties of moringa oil are already known, the pure oil in tests as machining fluids showed a better result than the commercial lubricant, resulting in a reduced worn area as a result of tribological tests (Souza et al., 2019). According to Sharma et al. (2009), due to the high content of monounsaturated fatty acids, moringa oil demonstrated great oxidative stability and thermal performance when compared to other vegetable oils. Two factors were decisive for choosing the moringa fatty acids as potential raw material to synthesize new esters with lubricating properties: First, the easiness of adaptation of moringa cultures under different environmental conditions and, second, the chemical composition of the oil extracted from its seeds.

The present study deals with the potential use of moringa seed oil as source for green and non-toxic lubricant stocks preparation by using p-toluene sulfonic acid as catalyst. Chemical modifications were made with the oil and the synthetic route used was hydrolysis of the triglycerides to produce free fatty acids followed by esterification with polyols (TMP and PE) that do not have a β -hydrogen atom. Chemical modifications were monitored by Infrared Spectroscopy (IR) and ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR). In addition, physicochemical and thermal degradation behavior were evaluated for the final products

and toxicity against *Artemia salina* shrimps.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Moringa oil was extracted by Soxhlet from moringa seeds obtained in Fortaleza - Ceará, through the Deusmar Queiroz Foundation. The use of this species was registered in the Brazilian National System of Management of Genetic Heritage and Associated Traditional Knowledge (SisGen) by registration number A53C3CE. Trimethylolpropane (TMP), pentaerythritol (PE), p-toluene sulfonic acid (p-TSA), dimethyl sulfoxide (DMSO), flash silica, and anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4) were supplied by Sigma-Aldrich (USA). Toluene, hexane, diethyl ether (Et_2O), sodium hydroxide (NaOH), and hydrochloric acid (HCl) were supplied by Synth (Brazil). The naphthalenic lubricant, NH10, was donated by Northeast Lubricants and Derivatives Refinery (Lubnor).

2.2. Methods

2.2.1. Extraction of Moringa oil

The moringa seeds (about 100 g) were cleaned, ground, and placed in a Soxhlet system. The material was extracted for 6 h with 500 mL of hexane under reflux. The extracted material was filtered, dried with anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4), and concentrated under reduced pressure using a rotary vacuum evaporator to obtain moringa seed oil with an average yield of 35.5% w/w.

2.2.2. Preparation of moringa fatty acids

The moringa oil (40 g, 0.045 mol) and the sodium hydroxide (NaOH) solution (32 g in 400 mL of water) were heated at 80–90 °C and stirred mechanically for 4 h (Fig. 1), following the methodology of Kamalakar et al. (2013) with modifications. After the heating time, the reaction was cooled to 50 °C, neutralized with dilute hydrochloric acid solution and extracted with ethyl acetate. The organic extract was dried over Na_2SO_4 and concentrated. The average yield obtained was 96.7%.

2.2.3. Preparation of trimethylolpropane esters of moringa fatty acids (MTMPE)

Trimethylolpropane (1.79 g, 0.013 mol), moringa fatty acid (20.0 g, 0.071 mol) and toluene (25 mL) were stirred at 135–140 °C in presence of p-TSA (0.2 g, 1% of initial moringa acid mass) as catalyst for 6 h (Fig. 1), methodology adapted from Kamalakar et al. (2013). The reaction mixture was cooled to room temperature and washed with water until neutrality. The organic layer was dried with Na_2SO_4 , filtered, and concentrated in vacuum. The product was purified by flash chromatography (hexane/ Et_2O , 95:5). The product was obtained with a 98.8%

Table 1
Relative percent composition of fatty acid in moringa oil.

Fatty Acids	Symbol	Determined values	Reported values		
			Souza et al., 2019	Fernandes et al. 2015	Sharma et al., 2009
Myristic	C14.0	–	0.10	–	–
Palmitic	C16.0	5.12	6.00	5.2	6.65
Palmitoleic	C16.1	Trace	1.30	1.4	–
Stearic	C18.0	5.38	3.40	4.0	6.09
Oleic	C18.1	78.32	78.77	81.6	73.85
Linoleic	C18.2	–	0.49	–	0.99
Linolenic	C18.3	–	0.13	–	–
Arachidic	C20.0	3.23	2.46	2.1	3.98
Gadoleic	C20.1	1.55	1.71	–	1.99
Behenic	C22.0	6.40	5.59	1.9	5.85
Lignoceric	C24.0	Trace	0.06	3.8	–
∑ Saturated		20.13	17.61	17.0	22.57
∑ Unsaturated		79.87	81.78	83.0	75.84
∑ Polyunsaturated		–	0.62	–	0.99

conversion and the structure of the ester was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR, IR, and mass analyses.

2.2.4. Preparation of pentaerythritol esters of moringa fatty acids (MPEE)

A similar procedure described in Section 2.2.3 was carried out for the preparation of pentaerythritol esters of moringa fatty acids (MPEE). Pentaerythritol (1.37 g, 0.010 mol) was mixed with moringa fatty acid (15.0 g, 0.053 mol) in presence of p-TSA (0.15 g, 1 % of initial moringa acid mass) (Fig. 1). The conversion was found to be 95.8 % for MPEE. The structure of MPEE was characterized by ^1H , ^{13}C NMR, IR, and mass analyses.

2.2.5. Spectral analysis

The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were obtained using a Bruker® spectrometer model DPX-300 operating at 300 MHz for hydrogen and 75.48 MHz for carbon. Deuterated chloroform was used as a solvent. The Infrared spectra (IR) were recorded on a Shimadzu spectrometer model IRTracer-100 in the ATR (attenuated total reflectance) mode, the spectra expressed by the wavenumber ratio (cm^{-1}) being the sample analysed from 4000 to 400 cm^{-1} . Mass spectrometry (MS) was recorded by electrospray ionization (ESI-TOF) analysis using a Bruker amaZon SL system.

2.2.6. Gas chromatography–mass spectrometry

Gas chromatography–mass spectrometry analysis was performed to determine the composition of the fatty acids present in moringa oil. For the analysis, moringa oil was hydrolyzed and then derivatized to form methyl esters. The methyl esters were evaluated with an Agilent 8890 GC system coupled with a gas chromatograph/mass spectrometric detector (GC/MSD, Model 5977 B, Agilent) using the column DB-5 (95 % dimethylpolysiloxane, 5 % phenylpolysiloxane, J&W Scientific (now Agilent), 18 m x 0.25 mm, film thickness $\text{dF} = 0.1\ \mu\text{m}$, temperature gradient: $80\text{ }^\circ\text{C}$ (3 min isotherm), $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to $320\text{ }^\circ\text{C}$, $320\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min isotherm); carrier gas: He ($1.1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), split injection at $280\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.7. Physicochemical analysis

The density was measured at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and kinematic viscosity at $40\text{ }^\circ\text{C}$ and $100\text{ }^\circ\text{C}$ using an SVM 3000 - Anton Paar, according to ASTM D1298 and ASTM D445, respectively. From the kinetic viscosity values, it was possible to calculate the viscosity index according to ASTM D2270. The acid value was conducted by using ASTM D974 method. The analyses were made in triplicate, and the value reported represents the average value.

2.2.8. Thermogravimetric analysis (Thermo-Oxidative Stability)

The thermal stability of the samples was conducted using a Shimadzu® DTG - 60H differential thermogravimetric/thermal analysis equipment, in synthetic air flow ($40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}$

min^{-1} until the maximum temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$ and alumina crucibles were used.

2.2.9. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential Scanning Calorimetry analysis were performed on a DSC Q2000 equipment from TA Instruments, in an inert atmosphere (N_2 , $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) in order to verify the melting and solidification points. The program had three runs: first (from room temperature to $100\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), second (from 100 to $-90\text{ }^\circ\text{C}$, $-10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) and third (from $-90\text{ }^\circ\text{C}$ to $100\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). The third run was done to confirm the results of the first run.

2.2.10. Toxicity against Artemia salina

The toxicities of MTMPE, MPEE, NH10, and blends were tested using *Artemia salina* lethality assay. This method follows the methodology of Meyer et al. (1982) adopted by Barbosa et al. (2005). Microcrustacean larvae grew in artificial seawater. In a small aquarium divided into two interconnected compartments, *A. salina* eggs were added to the closed side and a lamp was placed above the open aquarium compartment to attract the hatched egg shrimp. After 48 h, the prawns evolved into the Nauplius phase, then they were removed and counted visually with the naked eye using a Pasteur pipette. Concentrations were prepared from 20 mg of the samples and dissolved in 2 mL of volatile solvent, solutions with concentrations of 10000, 1000, 100, and 10 ppm were prepared. After preparing the respective concentrations, the flasks were opened to evaporate the volatile solvent used. Sea water and dimethyl sulfoxide were added under the same conditions to both, the samples and the control group. After 24 h under light, the dead larvae in each flask were counted and the lethal concentrations that kill 50 % (LC_{50}) value was estimated by linear regression plotting the number of dead larvae vs. the concentration of the samples. Tests were performed in triplicate and the results were presented as mean \pm SD of LC_{50} .

2.2.11. Statistical analysis

Values are presented as mean \pm SD (Standard deviation). One-way Kruskal-Wallis followed by Dunn's multiple comparisons was performed to analyse the data sets using GradPad Prism software version 6.0. $P < 0.05$ was considered statistically significant.

2.2.12. Blend preparation

Blends were produced with the esters derived from moringa oil (MTMPE and MPEE) and commercial lubricant NH10 (naphthenic base oil). The mixing of the two substances occurred under room conditions. Moringa esters were mixed in 20, 35 and 50 % by weight with NH10 lubricant. Mixtures showed high mixing compatibility, therefore, the 6 samples formulated (described as MTMPE20, MTMPE35, MTMPE50, MPEE20, MPEE35, and MPEE50) were perfectly homogeneous during storage and use. Blends and pure compounds were tested for toxicity

Table 2
Physicochemical properties of moringa oil, new esters and blends.

Substances		Kinematic viscosity (cSt)		Viscosity index (VI)	Density (20 °C) (g/cm ³)
		40 °C	100 °C		
Pure substances	MO	33.60	7.40	196	0.9071
	MTMPE	39.12	7.72	172	0.9093
	MPEE	64.20	12.10	190	0.9023
	NH10	10.13	2.39	23	0.8970
	MTMPE20	11.94	2.99	103	0.8861
Blends ^a	MTMPE35	14.63	3.45	115	0.8895
	MTMPE50	20.98	4.52	138	0.8928
	MPEE20	14.49	3.41	109	0.8870
	MPEE 35	19.04	4.32	141	0.8922
	MPEE50	25.08	5.28	152	0.8971

^a Blends of NH10 with synthesized esters with weight percentages of 20, 35 and 50 %.

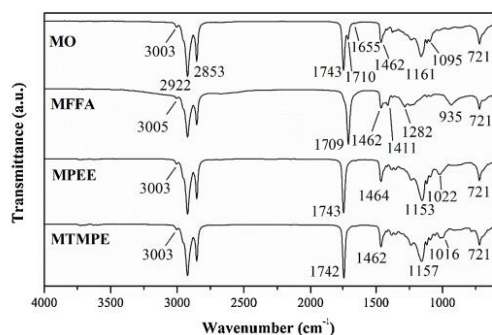


Fig. 2. Comparison of infrared spectra of moringa oil and its derivatives.

against *A. salina* larvae, in addition to viscosity, viscosity index, and density.

3. Results and discussion

3.1. Moringa oil yield and fatty acid composition

Moringa oil extracted by the Soxhlet system is a yellow liquid with a viscosity index 195.6 and an average yield of 35.3 % by weight of seeds. The composition of the oil was determined by GC-MS (Table 1). In the saturated portion of the moringa oil, palmitic, stearic, arachidic, behenic, and lignoceric acids were identified, corresponding to 20.13 % of the composition, of which behenic acid was the dominant acid. In the unsaturated portion of moringa oil, only monounsaturated fatty acids were identified: palmitoleic, oleic, and gadoleic acids, corresponding to 79.87 % of the composition. Oleic acid was the major fatty acid, accounting for 78.32 % of the total fatty acids. The constituents verified in the present study for moringa oil are in accordance with previous studies by Souza et al. (2019), Fernandes et al., (2015), and Sharma et al. (2009). The physicochemical properties of the moringa seed oil are showed in Table 2.

3.2. Structural characterization

Infrared spectroscopy was performed in order to monitoring the main structural changes of the synthesized compounds along the synthetic route showed in Fig. 1. In the free fatty acid spectrum, MFFA (Fig. 2) the carbonyl vibration frequency shifted to 1709 cm⁻¹ suggests that the triglyceride hydrolysis reaction occurred effectively. Due to the relatively high acidity of the moringa oil (total acid number 28.7 mg KOH/g) it is also possible to verify a small band at 1710 cm⁻¹ referring to the stretching vibration of the carboxylic acid carbonyl. The intense absorption band observed at 1743 cm⁻¹ (MPEE) and 1742 cm⁻¹ (MTMPE) is characteristic of the stretching vibration of the ester carbonyl group. The bands at 1153 cm⁻¹ (MPEE) and 1157 cm⁻¹ (MTMPE) corresponded to the stretching vibration of C—O—C ester bonds, confirming the ester functionalities in all the esterification products.

Through the ¹H NMR spectra (Fig. 3), it is possible to verify that the oil hydrolysis reaction occurred completely, due to the total disappearance of the signals in the region 4.11–4.33 ppm and 5.21–5.29 ppm referring to the methylenic and methinic hydrogens of the glycerol

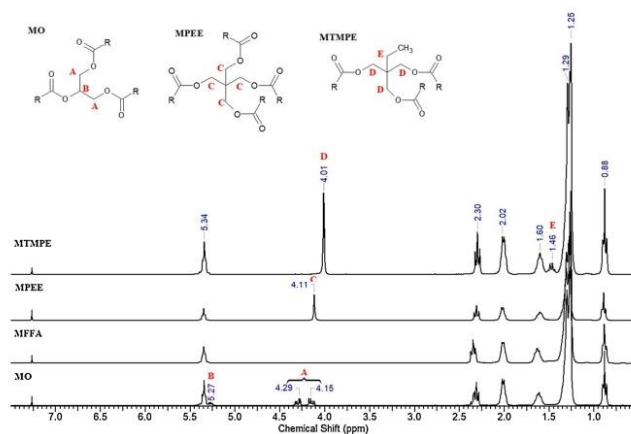


Fig. 3. Comparison of ¹H NMR spectra of moringa oil and its derivatives.

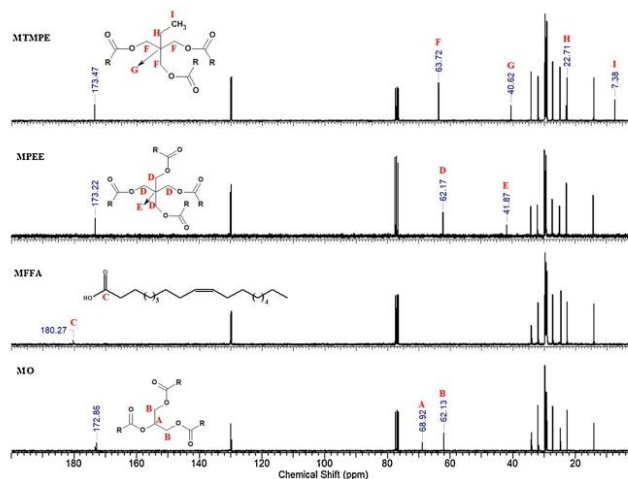


Fig. 4. Comparison of ^{13}C NMR spectra of moringa oil and its derivatives.

portion present in the oil, respectively. It is also possible to see the disappearance of the large and small-signal in the region between 10.0–9.5 ppm for the hydroxyl hydrogen of MFFA in the spectrum of polyesters (Fig. A. 1). After the esterification reaction with pentaerythritol alcohol, a singlet appeared at 4.11 ppm for the methylene protons of the esters. In the spectrum of MTMPE, it was possible to identify a singlet at 4.01 ppm for methylene protons of the esters and a quartet between 1.44–1.51 ppm for methylenic hydrogens of the ethyl group of the TMP.

The chemical shifts at 173.2 ppm and 173.5 ppm in ^{13}C NMR (Fig. 4) indicate the formation of ester carbonyls with pentaerythritol and trimethylolpropane alcohols, respectively. A single signal at 62.2 ppm in the MPEE spectrum refers to the methylene carbons of the pentaerythritol structure, while for MTMPE spectrum showed a signal at 63.7 ppm for the methylene carbons and the characteristic signal at 7.4 ppm of the methyl group of the trimethylolpropane skeleton. The chemical shifts of all hydrogens and carbons of the moringa fatty acid chain are found in the appendix (Fig. A. 2 and A. 3). All these attributions related to the biolubricant products are in consonance with previous research, in which the same compounds were synthesized with different raw materials (Cavalcante et al., 2019; Kamalakar et al., 2013; Padmaja et al., 2012; Yasa et al., 2017).

Spectrometric data of TMP esters of moringa fatty acids (MTMPE)

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 5.40–5.29 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 4.01 (s, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$); 2.32–2.27 (t, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.04–1.98 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.65–1.55 (m, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.51–1.44 (q, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.29–1.25 (m, $(-\text{CH}_2)_n$); 0.90–0.86 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 173.5 ($-\text{CO}-$); 130.0–129.7 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 63.7 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$); 40.6 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$); 34.2 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-$); 31.9 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 29.7–27.2 ($(-\text{CH}_2)_n$); 27.2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 25.0 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 23.1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$); 22.7 (CH_3-CH_2-); 14.1 ($-\text{CH}_3$); 7.4 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$).

IR (neat, cm^{-1}): 3003 ($=\text{C}-\text{H}$); 1743 ($-\text{C}=\text{O}$); 1153 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

ESI MS: m/z 949.93 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Spectrometric data of PE esters of moringa fatty acids (MPEE)

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 5.38–5.31 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 4.11 (s, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$); 2.33–2.28 (t, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.04–1.98 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.62–1.57 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.30–1.26 (m, $(-\text{CH}_2)_n$); 0.90–0.86 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 173.2 ($-\text{CO}-$); 130.0–129.7 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 62.2 ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$); 41.9 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$); 34.1 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-$); 31.9 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 29.8–27.2 ($(-\text{CH}_2)_n$); 27.2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); 24.9 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 22.7 (CH_3-CH_2-); 14.0 ($-\text{CH}_3$).

IR (neat, cm^{-1}): 3003 ($=\text{C}-\text{H}$); 1742 ($-\text{C}=\text{O}$); 1157 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

ESI MS: m/z 1216.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

3.3. Physicochemical characterization

The synthesized TMP and PE esters exhibited their kinematic viscosity at 40 °C with values of 39.12 and 64.20 cSt, in the range of ISO VG 32 and 68, respectively. At 100 °C, the kinematic viscosity was 7.72 and 12.10 cSt. All data related to viscosity are summarized in Table 2. Viscosities of 5–15 cSt at 100 °C are required for most industrial applications (Bart et al., 2012). The esters showed high viscosity indices, ranging from 170 to 190. The viscosity index is a parameter that aims to indicate a change in the oil fluidity according to temperature variations. There is an increase in the viscosity and VI values, by increasing the length of the fatty acid or alcohol chain, or the molecular weight (Belagur and Chitimi, 2013; Erhan and Perez, 2002). With the increase of an ester group in the MPEE compared to its MTMPE analog, the viscosity and VI increased. A similar effect was observed by Kamalakar et al. (2013); Padmaja et al. (2012), and Yasa et al. (2017).

The viscosities of MTMPE and MPEE were relatively higher compared to NH10 (all values are summarized in Table 2). An increase in the viscosity values of the blends was verified as the percentage of moringa esters increased at both temperatures 40 °C and 100 °C. A similar behavior was observed in the research of Belagur and Chitimi (2013), in which increasing the percentage of honne oil in blends with diesel fuel increased the viscosity values at 40 °C. Even with an increase of only 20 % in MTMPE or MPEE, it was already possible to verify significant changes in blend viscosity index. All percentages of addition of moringa esters to NH10 (VI = 23), showed higher viscosity indices when compared to the values of pure NH10. The VI values varied between 103–138 for MTMPE mixtures and 109–152 for MPEE mixtures. These results demonstrate that the addition of the moringa esters strongly influence the viscosity results and furthermore improved the NH10 viscosity indices through mixtures, expanding the range of NH10 use.

Other important parameters analysed in lubricants were density and acidity. The density of moringa esters is very close to that of moringa oil,

Table 3

T_{onset} and T_{peak} observed in thermogravimetric curves of moringa oil (MO), trimethylolpropane ester (MTMPE) and pentaerythritol ester (MPEE) of moringa oil.

	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$				$T_{peak}(^{\circ}\text{C})$			
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	1 st	2 nd	3 rd	4 th
MO	204	312	405	449	258	340	430	530
MTMPE	281	370	439	467	339	409	446	542
MPEE	262	385	434	474	338	407	448	541

shown in Table 2. The density of moringa esters was slightly higher than NH10. In this way, the density of the blends increases with the increase in the percentage of moringa esters in the mixture, a behavior also verified by Belagur and Chitimi (2013). The esters synthesized in this work showed acidity values of 3.9 and 3.3 mg KOH / g for MTMPE and MPEE, respectively.

3.4. Thermogravimetric analysis (Thermo-Oxidative Stability)

Thermogravimetric analysis can be utilized to evaluate the thermal stability of the biolubricants. The present data were obtained utilizing oxidative atmosphere and heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and compiled in Table 3. T_{onset} is the temperature which the thermal event occurs and T_{peak} is the temperature which the decomposition rate is maximum. The increase in thermal stability after modification of moringa oil can be easily demonstrated in the thermogravimetric curves, confirming that

the absence of β -hydrogen in esters improves the thermal stability of biolubricating base stock (Fig. 5 (A)). The derivative of thermogravimetric curve showed that the thermodegradation of moringa oil and its derivatives occurs in four thermal events (Fig. 5 (B)). Literature points the first thermal event as volatilization of the compounds (Ferreira et al., 2019; Rios et al., 2019). For this event, T_{onset} for MTMPE is around 20°C higher than MPEE, and suggested MTMPE as slightly more stable than MPEE. A similar behavior was observed in the study of Mahmud et al. (2015), in which the TMP trioleate (T_{onset} 189°C) showed greater thermal stability than the PE oleic acid ester (T_{onset} 177°C). The results can be attributed, according to the authors, to the symmetrical structure of the PE esters, which stimulates the formation of free radicals resulting from fragmentation, cleavage, and polymerization processes.

Both biolubricants showed T_{onset} for the first thermal event significantly higher than moringa oil. The other events are correlated to combustion and/or oxidation of the fatty acid chain of the esters. Relating to those events, the values found of T_{onset} and T_{peak} for MPEE and MTMPE were similar, and suggested the thermal degradation occurs in the same way for the both moringa oil derivatives. Despite the literature pointing to the use of moringa oil without any chemical modification as an environmentally friendly lubricant (Souza et al., 2019), the thermogravimetric analysis demonstrates the expressive increase in the thermal stability of the derivatives obtained after the esterification, which can improve the use of moringa esters as biolubricant.

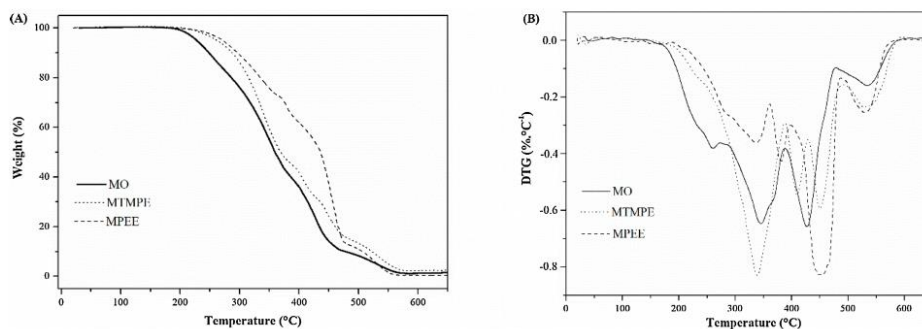


Fig. 5. (A) TGA curve at $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ of MO, MTMPE, and MPEE. (B) DTG curve of MO, MTMPE, and MPEE.

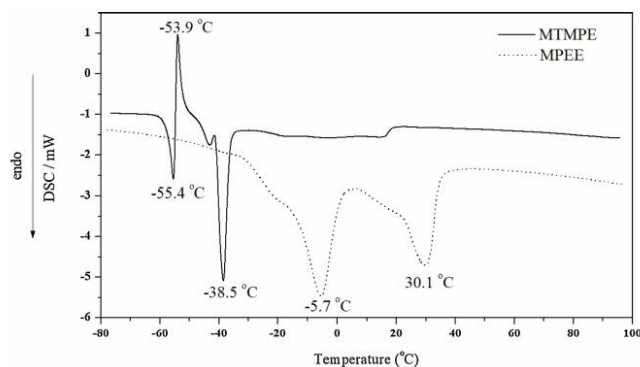


Fig. 6. DSC curve of MTMPE and MPEE.

Table 4
Toxicity of moringa esters, NH10, and their blends.

Substances	LC ₅₀ (ppm) ^b	
Pure substances	NH10	335.76 ± 30
	MPEE	2594.82 ± 100
	MTMPE	1872.99 ± 126
	MTMPE20	490.45 ± 30
	MTMPE35	631.81 ± 63
Blends ^a	MTMPE50	880.66 ± 85
	MPEE20	750.03 ± 63
	MPEE35	943.20 ± 94
	MPEE50	1245.26 ± 10

^a Blends of NH10 with synthesized esters with weight percentages of 20, 35 and 50 %.

^b Means ± standard deviation (ppm).

3.5. Differential scanning calorimetry (DSC)

An important parameter that allows pointing a better application for a lubricant is the pour point, *i.e.*, the lower temperature where an oil loses its flow characteristics. The melting point value of pure products is approximately equal to the pour point (Cavalcante et al., 2019; Yao et al., 2010) and therefore can contribute to the characterization of low temperature properties of biolubricants. DSC technique in this work was used to determine the melting point of the moringa esters. Several melting points can be observed in DSC curves of vegetable oils that can be related to the different crystalline forms that vegetable oils present when they are in a solid state. The melting points can be changed due to different characteristics presented by the triglycerides, such as type, quantity, and position of the unsaturation, as well as the size of the chain (Aboul-Gheit et al., 1997; Hagemann et al., 1972; Sharma et al., 2009). The DSC curve (2nd heating) of MTMPE (Fig. 6) showed a first melting at -55.4 °C that recrystallized at -53.9 °C in a more stable crystalline form with a m.p. of -38.5 °C. This result agrees with those found in the literature. In the work of Cavalcante et al. (2014), TMP ester with oleic acid showed a m.p. of -35 °C, whereas the TMP ester with 10-undecenoic acid showed a p.p. of -36 °C (Padmaja et al., 2012) and TMP trioleate sample studied by Happe et al. (2012) showed the m.p. of -37 °C. In the cooling curve of MTMPE (Fig. A. 4) a broad crystallization process was observed starting from 10 °C and extending to around -60 °C, follow by a second sharp crystallization process at -73 °C indicating the presence of different crystalline forms.

The DSC curve (2nd heating) of the MPEE sample (Fig. 6) presented a different melting behavior showing two endothermic peaks, possibly due to wide variation in fatty acid composition. The first melting peak at -5.9 °C should correspond to some crystalline form rich in oleic acid and the second one at 30.1 °C to a crystalline form poor in oleic acid (Foon et al., 2006). This higher melting point explains the appearance of a grease at room temperature. The cooling curve (Fig. A. 5) showed both crystallization processes at -11.47 °C and 20.6 °C. For the pentaerythritol ester, Padmaja et al. (2012) found the pour point temperature of

3 °C. The PE ester with lauric acid showed a high p.p. 25 °C (Mahmud and Salimon, 2013). These results suggested that the molecular configuration of the MTMPE is more effective in interrupting the packaging of the molecules compared to the MPEE, which has also a higher molar mass. The greater amount of fatty chains (maximum replacement of pentaerythritol) may have generated greater symmetry or rigidity of the molecule, resulting in an increase in the pour point and the melting point.

3.6. Toxicity against *Artemia salina*

To analyse the variances of the sample distributions, the non-parametric Kruskal-Wallis test was performed. According to the results, there was a significant difference between the variances of the moringa esters samples, MTMPE and MPEE, and the NH10 ($p < 0.05$) (Fig. A. 6). After verifying the sample differences, Dunn's post-hoc test was performed in order to observe the variance difference between each sample distribution. Indeed, it has been observed that NH10 has significant difference toxicity from the pure esters. MTMPE and MPEE showed no toxicity to brine shrimp nauplii, with LC₅₀ of 1872.99 ppm ± 126 and 2594.82 ppm ± 100, respectively. Whereas mineral base oil NH10 exhibited LC₅₀ value 335.76 ppm ± 30 and can be considered cytotoxic. LC₅₀ values higher than 1000 ppm are considered non-toxic against *Artemia salina* (Meyer et al., 1982). *A. salina* toxicity test was used to test the toxicity of different polyesters of undecylenic acid. The results revealed that the polyesters understudy presented non-toxicity with LC₅₀ above 1000 ppm, while the mineral oil showed toxicity against brine larvae (Cavalcante et al., 2019). The lack of toxicities in the MPEE and MTMPE samples must be directly related to the composition, rich in oleic acid, of moringa oil. According to the literature, oleic acid is the least toxic of all unsaturated fatty acids against brine shrimp *A. salina* (Curtis et al., 1974). Dataset is presented in Table 4.

The increase in the percentage of MTMPE and MPEE increased the LC₅₀ values of the mixtures (Fig. 7). The addition of 50 % of the two moringa esters generates LC₅₀ values with a significant incremental variation in the statistical tests ($p < 0.05$). This addition raises the LC₅₀ values of mixtures with MTMPE and MPEE to 880.66 ppm ± 85 and 1245.26 ppm ± 10, representing a low toxicity and non-toxic profile, respectively. Blends with MPEE in all percentages showed higher values of LC₅₀ than mixtures with MTMPE. This result was expected, since the pure MPEE had a higher LC₅₀ than MTMPE. In both blends with MPEE and MTMPE, the percentages of 20 % and 35 % did not present a significant incremental variation. However, the LC₅₀ values were higher than that of the pure commercial lubricant NH10, highlighting the non-toxicity of the blend with 35 % MPEE, which presented CL₅₀ of 943.20 ppm ± 94.

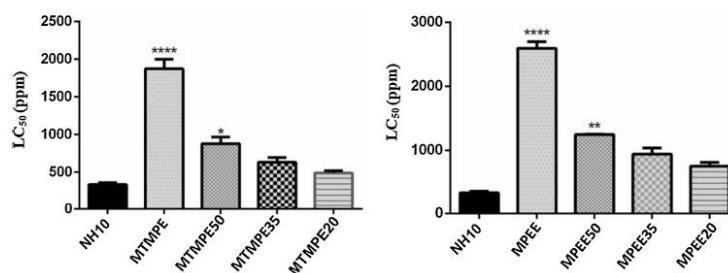


Fig. 7. Toxicity of blends from MTMPE and MPEE with mineral base oil (NH10). * $p < 0.05$ vs NH10.

4. Conclusions

The esters synthesized in this work showed high viscosity index (VI > 170), with viscosity grade ISO VG 32 and 68 for MTMPE and MPEE, respectively. The chemical modifications that were performed improved the thermal stability of the esters when compared to the moringa oil. MTMPE showed a T_{onset} higher than MPEE, indicating greater stability, and showed a low m.p. (-38.5 °C), which makes it a lubricant with potential for low temperature applications. MTMPEE and MPEE products did not present toxicity against *A. salina*, besides decreasing the toxicity of NH10 in the blends. In addition to presenting low toxicity, the blends also showed an improvement in the viscosity values and viscosity indices of NH10. The results suggest the potential of moringa esters to be used as ecological lubricants or additives for commercial lubricants.

CRedit authorship contribution statement

Denise Ramos Moreira: Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. Pedro Oríbio Bastos Chaves: Investigation. Elano Nery Ferreira: Investigation. Thailene Bezerra Mota Gomes Arruda: Conceptualization, Supervision, Writing - review & editing. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues: Conceptualization, Writing - review & editing. João Francisco Câmara Neto: Investigation, Formal analysis. César Liberato Pethold: Investigation, Writing - review & editing. Martin E. Maier: Data curation, Supervision, Writing - review & editing. Nagila Maria Pontes Silva Ricardo: Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgments

This study was supported in part by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - Brazil (CAPES) - Financial Code 001. N.M.P.S. Ricardo thanks CNPq for the research grant (N.M.P. S.R. N° 307837/2017-3). D.R.M. and N.M.P.S.R. thanks FUNCAP and CAPES-PROBRAL project, process 88831-144058/2017-01, Aid 0546/2018 for the financial support. Special thanks to the senior operators Egberto Silva, Francisco Pompeu and Ubiraja Negro da Lubnor. We also thank the Research Group on Applied Thermofluid Dynamics and the Lubricants Research Center for viscosity analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112937>.

References

- Aboul-Gheit, A.K., Abd-el-Moghny, T., Al-Eseimi, M.M., 1997. Characterization of oils by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* 306 (1-2), 127-130. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00312-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00312-2).
- Adhvarpu, A., Biresaw, G., Shama, B.K., Erhan, S.Z., 2006. Friction behavior of some seed oils: bio-based lubricant applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (10), 3735-3740. <https://doi.org/10.1021/ie051259z>.
- Ameen, N.H.A., Durak, E., 2020. Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions. *Renew. Energy* 145, 1730-1747. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.117>.
- Ayerza (H), R., 2019. Seed characteristics, oil content and fatty acid composition of *Moringa (Moringa oleifera Lam.)* seeds from three and land locations in Ecuador. *Ind. Crops Prod.* 40, 111575 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111575>.
- Barbosa, T.P., Camara, C.A., Silva, T.M., Martins, R.M., Pinto, A.C., Vargas, M.D., 2005. New 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-oxo-anthraquinones and 2-aminoalkyl compounds from norlapachol with molluscicidal activity. *Bioorg. Med. Chem.* 13 (23), 6464-6469. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.06.068>.

- Bart, J.C.J., Cavallaro, S., Gucciardi, E., 2012. *Biolubricants: Science and Technology*, first ed. Elsevier.
- Belagur, V.K., Chitimi, V.R., 2013. Few physical, chemical and fuel related properties of *Calophyllum inophyllum* linn (honne) oil and its blends with diesel fuel for their use in diesel engine. *Fuel* 109, 356-361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.015>.
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., Baltanás, M.A., 2010. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresour. Technol.* 101 (1), 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.035>.
- Cavalcante, I.M., Rocha, N.R.D.C., Maier, M.E., De Lima, A.P.D., Neto, D.M.A., De Brito, D.H.A., Pethold, C.L., Schanz, M.T.G.F., Ricardo, N.M.P., 2014. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. *Ind. Crops Prod.* 62, 453-459. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.022>.
- Cavalcante, I.M., Rocha, N.R.D.C., De Brito, D.H.A., Schuller, A.P.D., Câmara Neto, J.F., De Moraes, S.M., Luna, F.M.T., Schanz, M.T.G.F., Maier, M.E., Ricardo, N.M.P.S., 2019. Synthesis and characterization of novel polyol esters of undecylenic acid as ecofriendly lubricants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 96 (1), 75-82. <https://doi.org/10.1002/aocs.12160>.
- Cavalcanti, E.D., Aguiar, E.C., da Silva, P.R., Duarte, J.G., Cipolatti, E.P., Fernandez-Lafuente, R., da Silva, J.A.C., Freire, D.M.G., 2018. Improved production of biolubricants from soybean oil and different polyols via esterification reaction catalyzed by immobilized lipase from *Candida rugosa*. *Fuel* 215, 705-713. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.119>.
- Curtis, R.F., Coxon, D.T., Levett, G., 1974. Toxicity of fatty acids in assays for mycotoxins using the brine shrimp (*Artemia salina*). *Food Cosmet. Toxicol.* 12 (2), 233-235. [https://doi.org/10.1016/0015-6264\(74\)90369-1](https://doi.org/10.1016/0015-6264(74)90369-1).
- Erhan, S.Z., Perez, J.M., 2002. *Biobased Industrial Fluids and Lubricants*. AOCs Publishing, Illinois.
- Faisal, M.I., Iqbal, S., Basra, S.M.A., Afzal, I., Saddiq, M.S., Bakhtavar, M.A., Hafeez, M. B., Rehman, H., Basit, A., Habib-ur-Rahman, M., 2019. Moringa landraces of Pakistan are potential source of premium quality oil. *S. Afr. J. Bot.* 129, 397-403. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.10.002>.
- Fernandes, D.M., Sousa, R.M., de Oliveira, A., Morais, S.A., Richter, E.M., Muñoz, R.A., 2015. Moringa oleifera: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. *Fuel* 146, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.081>.
- Ferreira, E.N., Arruda, T.B.M.G., Rodrigues, F.E.A., Arruda, D.T.D., da Silva Júnior, J.H., Porto, D.L., Ricardo, N.M.P.S., 2019. Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel-Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. *Fuel* 245, 398-405. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.006>.
- Foon, C.S., Liang, Y.C., Dian, N.L.H.M., May, C.Y., Hock, C.C., Ngan, M.A., 2006. Crystallisation and melting behavior of methyl esters of palm oil. *Am. J. Appl. Sci.* 3 (5), 1859-1863.
- Gul, M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Zulkifli, N.W.M., Mujtaba, M.A., 2019. A review: role of fatty acids composition in characterizing potential feedstock for sustainable green lubricants by advance transesterification process and its global as well as Pakistani prospective. *Bioenergy Res.* 1-22. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10040-7>.
- Hagemann, J.W., Tallent, W.H., Kolb, K.E., 1972. Differential scanning calorimetry of single acid triglycerides: effect of chain length and unsaturation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49 (2), 118-123. <https://doi.org/10.1007/BF02612641>.
- Happe, M., Grand, P., Farquet, S., Aeb, S., Héritier, J.C., Corthay, F., Mabillard, E., Marti, R., Vanoli, E., Grogg, A.F., Nussbaum, S., Roduit, A., Tiethe, F., Salem, S., Constantin, C., Schmitt, E., Zahno, S., Ellert, C., Habib, A., Wyss, J., Fischer, F., 2012. Microwave barrel reactor use in trimethylolpropane oleate synthesis by *Candida antarctica* lipase in a biphasic non-solvent process. *Green Chem.* 14 (8), 2337-2345. <https://doi.org/10.1039/C2GC35479A>.
- Ho, C.K., Mcauley, K.B., Peppley, B.A., 2019. Biolubricants through renewable hydrocarbons: a perspective for new opportunities. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 113, 109261 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109261>.
- Kamalakar, K., Rajak, A.K., Prasad, R.B.N., Karuna, M.S.L., 2013. Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: a potential source for hydraulic oils. *Ind. Crops Prod.* 51, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.058>.
- Karthickeyan, V., 2019. Effect of cetane enhancer on *Moringa oleifera* biodiesel in a thermal coated direct injection diesel engine. *Fuel* 235, 538-550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.030>.
- Mahmud, H.A., Salimon, J., 2013. Production of lauric acid and pentaerythritol based biolubricant. *J. Sci. Technol.* 5 (2).
- Mahmud, H.A., Salih, N., Salimon, J., 2015. Oleic acid based polyesters of trimethylolpropane and pentaerythritol for biolubricant application. *Malaysian J. Anal. Sci.* 19 (1), 97-105.
- Meyer, B., Ferrigni, N., Putnam, J., Jacobsen, L., Nichols, D., McLaughlin, J., 1982. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Med.* 45 (5), 31-34. <https://doi.org/10.1055/s-2007-971236>.
- Mirhashemi, M.S., Mohseni, S., Hasanzadeh, M., Pishvae, M.S., 2018. *Moringa oleifera* biomass-to-biodiesel supply chain design: an opportunity to combat desertification in Iran. *J. Clean. Prod.* 203, 313-327. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.257>.
- Mofijur, M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Atabani, A.E., Arbab, M.I., Cheng, S.F., Gouk, S. W., 2014. Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. *Energy Convers. Manage.* 82, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.073>.
- Padmaja, K.V., Rao, B.V., Reddy, R.K., Bhaskar, P.S., Singh, A.K., Prasad, R.B., 2012. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks. *Ind. Crops Prod.* 35 (1), 237-240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.005>.

- Panchal, T.M., Patel, A., Chauhan, D.D., Thomas, M., Patel, J.V., 2017. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 70, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.105>.
- Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Knothe, G., 2008. *Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel. *Bioresour. Technol.* 99 (17), 8175–8179. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.066>.
- Reeves, C.J., Menezes, P.L., Jen, T., Lovell, M.R., 2015. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. *Tribol. Int.* 90, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.
- Rios, I.C., Cordeiro, J.P., Arruda, T.B.M.G., Rodrigues, F.E.A., Uchoa, A.F.U., Luna, F.M.T., Cavalcante Jr., C.L., Ricardo, N.M.P.S., 2019. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: an alternative for Brazil's green market. *Ind. Crops Prod.*, 112000 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>.
- Salimon, J., Abdullah, B.M., Yusop, R.M., Salih, N., 2014. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. *Chem. Cent. J.* 8 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-16>.
- Sharma, B., Rashid, U., Anwar, F., Erhan, S., 2009. Lubricant properties of Moringa oil using thermal and tribological techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 96 (3), 999–1008. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0066-8>.
- Siddaiah, A., Kasar, A.K., Manoj, A., Menezes, P.L., 2019. Influence of environmental friendly multiphase lubricants on the friction and transfer layer formation during sliding against textured surfaces. *J. Clean. Prod.* 209, 1245–1251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.322>.
- Soni, S., Agarwal, M., 2014. Lubricants from renewable energy sources—a review. *Green Chem. Lett. Rev.* 7 (4), 359–382. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.959565>.
- Souza, M.C., De Souza Gonçalves, J.F., Gonçalves, P.C., Lutfi, S.Y.S., De Oliveira Gomes, J., 2019. Use of Jatropha and Moringa oils for lubricants: metalworking fluids more environmental-friendly. *Ind. Crops Prod.* 129, 594–603. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.033>.
- Sunil, J., Vignesh, J., Vettumperumal, R., Maheswaran, R., Raja, R.A., 2019. The thermal properties of CaO-Nanofluids. *Vacuum* 161, 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.010>.
- Xie, M., Cheng, J., Zhao, G., Liu, H., Zhang, L., Yang, C., 2020. Natural wax from non-medicinal aerial part of *Codonopsis pilosula* as a biolubricant. *J. Clean. Prod.* 242, 118403 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118403>.
- Yao, L., Hammond, E.G., Wang, T., Bhuyan, S., Sundararajan, S., 2010. Synthesis and physical properties of potential biolubricants based on ricinoleic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87 (8), 937–945. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1574-1>.
- Yasa, S.R., Krishnasamy, S., Singh, R.K., Penumarthi, V., 2017. Synthesis and characterization of iso-undecenoic and iso-undecanoic acids based polyol esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (26), 7423–7433. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01760>.
- Zhang, W., Wu, J., Yu, S., Shen, Y., Wu, Y., Chen, B., Nie, K., Zhang, X., 2020. Modification and synthesis of low pour point plant-based lubricants with ionic liquid catalysis. *Renew. Energy* 153, 1320–1329. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.067>.

**ANEXO B – PEDIDO DE PATENTE DEPOSITADA NO INSTITUTO NACIONAL
DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL - INPI**



04/11/2020 870200139016
19:22

29409161924779462

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2020 022527 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 07272636000131

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av da universidade, 2853 - Benfica

Cidade: Fortaleza

Estado: CE

CEP: 60710-780

País: Brasil

Telefone: (85) 3366-9434

Fax: (85) 3366-9941

Email: patentes@ufc.br

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 04/11/2020 às
19:22, Petição 870200139016

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** SÍNTESE DE NOVOS POLIÁLCOOIS ANÁLOGOS DO TRIMETILOLPROPANO E DO NEOPENTILGLICOL E APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE POLIÉSTER COM PROPRIEDADES LUBRIFICANTES UTILIZANDO ÓLEO DE MORINGA COMO MATÉRIA-PRIMA**Resumo:** A presente invenção descreve a síntese de álcoois polihidroxiados análogos do trimetilolpropano e do neopentilglicol e a produção de poliésteres com propriedades lubrificantes utilizando os poliálcoois sintetizados e o óleo de moringa, para aplicações nas áreas industrial, automotiva, alimentícia e farmacêutica, dada a não toxicidade dos produtos relacionados, sem que as finalidades citadas limitem suas possíveis utilizações.

Os álcoois polihidroxiados denominados ciclohexanodimetanol e ciclopentanodimetanol são análogos do neopentilglicol, enquanto que o trimetilolhexano é análogo ao trimetilolpropano. Para a síntese dos poliésteres de moringa, foram utilizados tanto os poliálcoois hidroxiados encontrados comercialmente, no caso, o neopentilglicol e trimetilolpropano, quanto os análogos destes, objetos também desta patente. Diante do exposto, a presente invenção demonstra sua significância tecnológica, por apresentar álcoois polihidroxiados diversos dos encontrados no mercado, além dos poliésteres resultantes da reação destes poliálcoois com óleo de moringa, o que também demonstra que esta invenção possui caráter ambientalmente correto, uma vez que se vale de material renovável e biodegradável.

Figura a publicar: 3

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 04/11/2020 às 19:22, Petição 870200139016

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 4**Nome:** NÁGILA MARIA PONTES SILVA RICARDO**CPF:** 11279281391**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Pesquisador**Endereço:** Rua Oswaldo Cruz 2582, apt. 1502. Bairro Dionísio Torres**Cidade:** fortaleza**Estado:** CE**CEP:****País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:** naricard@ufc.br**Inventor 2 de 4****Nome:** TATHILENE BEZERRA MOTA GOMES ARRUDA**CPF:** 66973279368**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Pesquisador**Endereço:** Av. Crisanto Arruda, 178, Passaré**Cidade:** fortaleza**Estado:** CE**CEP:****País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:** tathilene@gmail.com**Inventor 3 de 4****PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 04/11/2020 às 19:22, Petição 870200139016

Nome: FRANCISCO EDUARDO ARRUDA RODRIGUES

CPF: 61344044387

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Pesquisador

Endereço: Av. Crisanto Arruda, 178, Passaré,

Cidade: fortaleza

Estado: CE

CEP:

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: tathilene@gmail.com

Inventor 4 de 4

Nome: DENISE RAMOS MOREIRA

CPF: 02473726337

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Pesquisador

Endereço: Avenida Francisco Sá, 7630. Barra do Ceará. Ap. 204, bloco 04.

Cidade: fortaleza

Estado: CE

CEP:

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: nise_quimica@hotmail.com

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	RELATÓRIO DESCRITIVO .pdf
Reivindicação	REINVINDICAÇÕES .pdf
Desenho	DESENHO.pdf
Resumo	RESUMO .pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	gru.pdf
sisgen	sisgen.pdf

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 04/11/2020 às 19:22, Petição 870200139016