

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**MODIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE MAMONA E DE SOJA  
EPOXIDADO PARA APLICAÇÃO EM BIOLUBRIFICANTES**

**Paola Stradolini da Silva**

**Dissertação de Mestrado**

**Porto Alegre, junho de 2022.**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**MODIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE MAMONA E DE SOJA  
EPOXIDADO PARA APLICAÇÃO EM BIOLUBRIFICANTES**

**Paola Stradolini da Silva**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, junho de 2022.

### CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Paola Stradolini da  
Modificação dos óleos de mamona e soja epoxidado  
para aplicação em Biolubrificantes / Paola Stradolini  
da Silva. -- 2022.

33 f.

Orientador: Cesar Liberato Petzhold.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Biolubrificantes. 2. Óleo vegetal. 3. Óleo de  
mamona. 4. Óleo de soja epoxidado. I. Petzhold, Cesar  
Liberato, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a).

*“Just because you can’t see it,  
doesn’t mean it, isn’t there”.*

*One More Light – Linkin Park*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Grace e Nivaldo e minha irmã Pâmela, por todo amor, compreensão, incentivo, apoio desde sempre, e por me ensinarem a importância do conhecimento e da família na vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold por aceitar me orientar, pela receptividade, compreensão, paciência, confiança, por acreditar que tudo daria certo, mesmo quando eu não acreditava, além do grande exemplo de profissional e pessoa. Cesar, muito obrigada por tudo!

Aos professores que tive durante toda minha vida acadêmica, em especial à professora Dra. Carla Maria Nunes Azevedo que me ensinou como ser uma boa profissional através de sua ética e respeito à profissão, bem como um ser humano melhor.

Aos meus amigos, que de alguma maneira me incentivaram, entenderam minhas ocasionais ausências e mau humor.

Aos meus animais de estimação e companheirinhos de pandemia Getúlio, Horácio, Kitana, Madalena e Yume, pelo amor incondicional.

À Empresa BBC Industria e Comércio Ltda. pelas amostras de óleo de soja epoxidado (Soyflex 6250).

Ao LATRIB, Laboratório de tribologia do departamento de engenharia mecânica da UFRGS pelas análises tribológicas.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

## RESUMO

Visando a substituição total e ou parcial do uso de materiais de origem petrolífera como base de lubrificantes, o presente trabalho apresenta a modificação química dos óleos vegetais de mamona (OM) e de soja epoxidado (OSE), sua caracterização e aplicação como óleo-base para biolubrificantes. As modificações químicas realizadas no óleo de mamona foram, a transesterificação (OMT) utilizando 1,4-butanodiol como reagente e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, a aminólise (OMA) com dietanolamina, cujo amida resultante foi empregada como material de partida para a reação de maleinização (MOMA) com anidrido maleico. Com o óleo de soja epoxidado foram realizadas as reações de transesterificação (OSET) e de abertura do anel epóxido (OSAA). Em ambas o óleo de soja epoxidado foi reagido com o 1,4-butanodiol, sendo que na transesterificação o hidróxido de potássio (KOH) foi empregado como catalisador, e na abertura de anel, o ácido tetrafluorobórico (HBF<sub>4</sub>). Os óleos base sintetizados e os óleos vegetais utilizados foram caracterizados via RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, SEC, IA, TGA, DSC, FTIR, viscosidade e análise tribológica. O óleo-base com as melhores características para aplicação como biolubrificante em peças metálicas foi o OMA, pois apresentou a melhor estabilidade térmica e não falhou no teste tribológico.

**Palavras-chave:** Biolubrificantes. Tribologia. Mamona. Soja epoxidado.

## **ABSTRACT**

Aiming the total or partial replacement of the use of materials of petroleum origin as a base of lubricants, the present work reports the synthesis of polyols from the modification of castor oil (OM) and epoxidized soybean oil (OSE), their characterization and application as a basis for biolubricants. The chemical modifications carried out in castor oil were transesterification (OMT) using 1,4-butanediol and sodium hydroxide (NaOH) as catalyst, aminolysis (OMA) with diethanolamine, which was then used as the starting product for the maleinization reaction (MOMA) with maleic anhydride. For epoxidized soybean oil, two syntheses were carried out, the transesterification (OSET) and the epoxide ring opening (OSAA), in both the epoxidized soybean oil was reacted with 1,4-butanediol using potassium hydroxide (KOH) as catalyst in the transesterification, and, tetrafluoroboric acid ( $\text{HBF}_4$ ) in the ring opening. All synthesized polyols and the vegetable oils used were characterized via  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, SEC, IA, TGA, DSC, FTIR, viscosity and tribology. The polyol that showed the best characteristics as biolubricants was OMA which showed higher thermal stability, and did not fail the tribological test.

**Keywords:** Biolubricant. Tribology. Castor oil. Epoxidized soybean oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação química da reação genérica de esterificação de ácidos graxos.....	19
Figura 2. Aplicações do óleo de mamona. ....	21
Figura 3. Esquema representativo da transesterificação do óleo de mamona. ....	27
Figura 4. Esquema representativo da reação de aminólise do óleo de mamona. ....	28
Figura 5. Esquema representativo da reação de maleinização do OMA. ....	28
Figura 6. Esquema representativo da transesterificação do óleo de soja epoxidado. ....	29
Figura 7. Esquema representativo da abertura dos anéis epóxidos presentes no óleo de soja epoxidado. ....	30
Figura 8. Tribômetro. ....	33
Figura 9. Lixadeira Arotec-Aropol VV. ....	33
Figura 10. Rugosímetro Mitutoyo SJ-201. ....	34
Figura 11. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H do óleo de mamona e dos óleos base sintetizados.....	36
Figura 12 Espectros de RMN- <sup>1</sup> H do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados. ....	37
Figura 13. Espectros de RMN- <sup>13</sup> C do óleo de mamona e dos óleos base sintetizados. ....	39
Figura 14. Espectros de RMN- <sup>13</sup> C do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados....	40
Figura 15. Espectros de FTIR do óleo de mamona e óleos base sintetizados. ....	42
Figura 16. Espectros de FTIR do óleo de soja epoxidado e óleos base sintetizados. ....	43
Figura 17. Cromatogramas do óleo de mamona, OMT, OMA e MOMA. ....	44
Figura 18. Cromatogramas do óleo de soja epoxidado, OSET e OSAA. ....	45
Figura 19. Termogramas TGA e DTG do óleo de mamona e óleos base sintetizados. (atmosfera inerte, 20 °C min <sup>-1</sup> ). ....	49
Figura 20. Termogramas TGA e DTG do óleo de soja epoxidado e óleos base sintetizados. ...	50
Figura 21. Termogramas de aquecimento de DSC dos derivados do óleo de mamona (a), do óleo de soja epoxidado (b) e os óleos base sintetizados. ....	53
Figura 22. Gráficos de força de atrito em relação ao tempo do óleo de mamona e dos óleos de base sintetizados. ....	54
Figura 23. Gráficos de força e atrito em relação ao tempo do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados. ....	55
Figura 24. Discos pós teste tribológico, com falha do tipo abrasão e adesão. do OM, OMT, OMA e MOMA, respectivamente.....	56
Figura 25. Discos pós-teste tribológico, com falha do tipo abrasão e adesão do OSE, OSET e OSAA, respectivamente ....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ácidos graxos presentes em óleos naturais .....	19
Tabela 2. Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	20
Tabela 3. Características físico-químicas do óleo de mamona.....	22
Tabela 4. Produção mundial de soja nos últimos 5 anos.....	23
Tabela 5. Características físico-químicas do óleo de soja.....	23
Tabela 6. Nome, fornecedor e teor de pureza dos reagentes utilizados.....	26
Tabela 7. Viscosidades dinâmica e índices de viscosidade dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.....	47
Tabela 8. Índice de acidez dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.....	48
Tabela 9. Valores de $T_{onset}$ , $T_{peak}$ e perda de massa por TGA, dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.....	51
Tabela 10. Médias das durações dos ensaios, força máxima aplicada e variação dos coeficientes de fricção finais dos ensaios tribológicos dos óleos vegetais e dos óleos base.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

AG – Ácido Graxo

AM – Anidrido Maleico

AOCS – *American Oil Chemists Society* – Sociedade Americana de Químicos de Petróleo

BIOBUT - Esterificação e abertura de anéis epóxidos com 1-butanol

BIOWAT – Esterificação e abertura de anéis epóxidos com água

cP – Centipoise

DEA – Dietanolamina

DHSOA – Ácido 10,12-dihidroxi-9-(estearoiloxi)octadecanóico

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Derivada Termogravimétrica

EHOTT – 18-(4-etilhexiloxi)-18-oxooctadecano-7,9,10-tril triestearato

ERA – Ácido Ricinoleico Epoxidado

FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HF<sub>4</sub> – Ácido Tetrafluorobórico

IA – Índice de Acidez

KOH – Hidróxido de Potássio

LATRIB – Laboratório de Tribologia

Massa molar numérica média -  $\bar{M}_n$

Massa molar ponderal média -  $\bar{M}_w$

MOMA – Maleato de OMA

NaCl – Cloreto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Sódio Anidro OM – Óleo de Mamona

OMT – Óleo de Mamona Transesterificado com 1,4-butanodiol

OMA – Óleo de Mamona Aminolisado com Dietanolamina

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

OSET – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com hidróxido de potássio

OSAA – Óleo de Soja epoxidado com Anéis Oxiranos Abertos

PTSA – Ácido p-toluenossulfônico

RA – Ácido Ricinoleico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RPM – Rotações Por Minuto

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

SEC – *Size Exclusion Chromatography* – Cromatografia por Exclusão de Tamanho

TGA – *Thermogravimetric Analysis* – Análise Termogravimétrica

T onset – Temperatura Inicial

T peak – Temperatura Máxima de Degradação

TSOA– ácido 9,10,12-tris-(estearoiloxi)octadecanóico

WCOME – Óleo de Soja em Éteres Metílicos de Óleo de Cozinha

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>LUBRIFICANTES .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>ÓLEOS VEGETAIS.....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Mamona.....	21
2.2.2	Soja.....	22
<b>2.3</b>	<b>BIOLUBRIFICANTES .....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>REAGENTES .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>SÍNTESE DOS ÓLEOS BASE A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS.....</b>	<b>26</b>
3.2.1	TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA .....	26
3.2.2	AMINÓLISE DO ÓLEO DE MAMONA.....	27
3.2.3	MALEINIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA AMINADO.....	28
3.2.4	TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO .....	29
3.2.5	ABERTURA DO ANEL OXIRANO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO .....	29
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>30</b>
3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	30
3.3.1.1	Grau de epoxidação (%) .....	30
3.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	30
3.3.3	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	31
3.3.4	Viscosidade.....	31
3.3.5	Índice de Acidez (IA) .....	31
3.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	32
3.3.7	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
3.3.8	Tribologia .....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....</b>	<b>35</b>
4.1.1	De Hidrogênio .....	35
4.1.2	De Carbono .....	38
<b>4.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3</b>	<b>CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.4</b>	<b>VISCOSIDADE .....</b>	<b>45</b>

<b>4.5</b>	<b>ÍNDICE DE ACIDEZ.....</b>	<b>47</b>
<b>4.6</b>	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....</b>	<b>48</b>
<b>4.7</b>	<b>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....</b>	<b>51</b>
<b>4.8</b>	<b>TRIBOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As inovações tecnológicas impulsionadas pela revolução industrial tiveram como efeito colateral um demasiado crescimento populacional, o que acarretou em um drástico aumento do consumo energético. Recursos naturais como as reservas de energia fósseis foram excessivamente explorados para suprir o aumento da demanda energética. As fontes de energias fósseis não são renováveis, uma vez que sua renovação necessita de condições específicas de temperatura e pressão, além de demorar milhões de anos para ocorrer (1).

Temendo esgotamento de energias fósseis como o petróleo e, concomitantemente, o aumento da poluição ambiental, pesquisadores ao redor do mundo empenham-se atualmente para desenvolver tecnologias a partir de fontes renováveis, para diminuir e ou substituir o consumo das reservas fósseis (2).

Fontes renováveis são capazes de se recompor em um tempo que suporta sua utilização sem restrições ou risco de esgotamento, podendo ser de origem vegetal ou animal. As fontes vegetais comumente conhecidas são cana de açúcar, milho, soja, girassol, madeira e celulose. A maioria sendo atualmente aplicada na produção de biocombustíveis, devido sua biodegradabilidade que provoca menor impacto à natureza (3).

Os lubrificantes em seus primórdios eram oriundos de reservas renováveis, como vegetais e animais. Com o passar do tempo e a descoberta de novas tecnologias, essas fontes foram gradativamente substituídas por fontes fósseis, principalmente pelo petróleo e derivados. Atualmente com a preocupação ambiental e de sustentabilidade retornou o interesse no uso dos recursos renováveis, em particular os de origem vegetal.

Os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos, isto é, ésteres graxos do glicerol, constituídos principalmente por longas cadeias hidrocarbônicas contendo ligações insaturadas (4). Os óleos vegetais são obtidos através da extração de sementes oleaginosas, tais como algodão, girassol, mamona, soja, etc. Por serem oriundos de vegetais, sua disponibilidade é determinada de acordo com a produção agrícola.

O Brasil detém o primeiro lugar na classificação mundial de produtores de soja, sendo responsável por aproximadamente 37,3 % da safra 2020/2021, totalizando cerca de 135 milhões de toneladas (5), e o terceiro lugar na classificação mundial de produtores de mamona, sendo responsável por uma parcela de 1,4 %, atrás apenas do continente asiático, com a Índia em primeiro lugar ( $\geq 90$  %) e a China em segundo

(1,6 %). Porém, vale ressaltar que a China não compete no mercado internacional, pois toda a sua produção é consumida no mercado nacional, o que torna o Brasil o segundo maior produtor/exportador do mundo. A sua fácil produção no clima subtropical, como o brasileiro e a não competição com a indústria alimentícia, torna a mamona objeto de interesse para estudos. Para a aplicação no setor industrial de lubrificantes torna-se atrativo devido a sua composição ser de > 90% do ácido graxo ricinoleico, que possui ligação insaturada e hidroxila na estrutura, possibilitando diversas modificações químicas (6) (7).

Um lubrificante necessita de uma boa fluidez, alto índice de viscosidade, baixo ponto de fluidez e alta estabilidade térmica oxidativa. O óleo vegetal *in natura* possui tais características, exceto a alta estabilidade térmica oxidativa, devido a presença de insaturações e de hidrogênio beta na sua estrutura molecular, o que limita suas aplicações como lubrificantes. Portanto, realizar modificações na estrutura molecular do óleo vegetal é a maneira que possibilita seu uso como lubrificante. Entre as principais modificações que podem ser realizadas são, a epoxidação, esterificação, transesterificação, entre outras. No caso da epoxidação, a instauração é transformada em um anel oxirano, extremamente reativo e que melhora a estabilidade térmica, além de possibilitar outras inúmeras modificações.

O intuito do presente trabalho encontra-se em sintetizar e caracterizar candidatos a óleos bases de biolubrificantes a partir da modificação química dos óleos vegetais de mamona e soja epoxidado. Os óleos bases foram obtidos a partir de sínteses utilizando em sua maioria, reagentes que podem ser de fontes renováveis, como o diol 1,4-butanodiol. Os mesmos foram caracterizados a partir das propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas com o intuito de classificá-los a partir das características necessárias para um bom lubrificante de peças metálicas.

A presente dissertação encontra-se estruturada em capítulos, da seguinte maneira: Revisão bibliográfica que aborda aspectos históricos e químicos relativos aos lubrificantes, óleos vegetais e estado da arte dos lubrificantes a base de mamona e soja. Experimental, que traz os reagentes utilizados, as rotas sintéticas empregadas e as técnicas analíticas aplicadas na caracterização dos óleos base sintetizados. Resultados e discussão que compreende a exposição dos dados obtidos a partir das caracterizações realizadas e da discussão dos resultados de forma a compreender os comportamentos observados. No último capítulo serão expostas as conclusões obtidas na presente dissertação, juntamente com os passos futuros da pesquisa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 LUBRIFICANTES

Por volta de 2500 a.C., no Egito, durante as construções das pirâmides, os blocos de construção eram transportados utilizando trenós, empregava-se troncos de árvore para diminuir o atrito com o solo para facilitar o transporte. Aos poucos esse método foi substituído pelo uso de sebo de boi e de carneiro. A literatura considera esse como o primeiro relato de lubrificantes na história (8) (9).

Ao longo da história há evidências do uso de lubrificantes nos eixos das carroças das corridas de biga, nos primeiros jogos olímpicos (a partir de 776 a.C.). Posteriormente, por volta de 200 d.C. os romanos adotaram o uso de lubrificantes. Na idade média (séculos V ao X) a gordura animal era empregada na lubrificação das rodas das carruagens e nos portões de castelos. Mais à frente, na Noruega do século VIII, os vikings utilizaram óleo de baleia pra lubrificar o eixo do leme e velas das embarcações que construíam (8) (10) (11).

Leonardo da Vinci (1452-1519) é apontado como o pai da tribologia moderna, devido seu pioneirismo nos estudos dos princípios de atrito e desgastes. Contudo, somente no século XVII, no ano de 1699 foram publicadas as duas leis fundamentais da fricção pelo físico francês Guillaume Amontons (1663-1705) e que, posteriormente, o também físico francês Charles-Augustin Coulomb (1736-1806) postulou em um tratado sobre atrito no ano de 1783 (11).

O primeiro lubrificante oriundo do petróleo é datado do século XVII, época em que surgiu a necessidade de um lubrificante com melhores propriedades que gordura animal para o uso em maquinário. O uso de lubrificante de gordura animal diminuiu seu consumo somente com a revolução industrial do século XVIII, quando o uso do lubrificante oriundo do petróleo começou a ser difundido (8) (10) (11).

A primeira extração de petróleo por perfuração de poço é datada do ano de 1859, quando o ex-maquinista norte-americano Edwin L. Drake (1819-1880) perfurou um poço de 21 metros de profundidade com o intuito de facilitar a extração. Somente sete anos depois iniciou-se maiores estudos do recurso, inicialmente utilizado como lubrificante em sua forma bruta, sem nenhum tipo de refino e, posteriormente, com o desenvolvimento de processos de refino começou a ser utilizado em outros eixos da indústria, como do combustível. Com o decorrer dos estudos do petróleo e a extração por perfuração, a indústria petroquímica começou a ganhar o espaço com os

lubrificantes de origem fóssil, devido ao seu baixo custo, grandes reservas e fácil obtenção.

Os lubrificantes comerciais se dividem em três categorias, sólidos, pastosos e líquidos, sendo exemplos deles o grafite, as graxas e os óleos, respectivamente. Para determinar o tipo de lubrificante a ser empregado deve-se analisar certos requisitos de lubrificação, sendo eles: o atrito, a película de separação das superfícies, o tipo de lubrificação, a viscosidade, o índice de viscosidade e o ponto de fluidez.

Há dois tipos principais de atrito, o sólido e o fluido. O atrito sólido ocorre quando duas superfícies sólidas, como o metal, se movem uma contra a outra. Isso provoca o aumento exacerbado das pressões e aumenta a temperatura, podendo as duas superfícies soldarem-se com esse aumento de temperatura. Nesse caso é mais aconselhável utilizar lubrificantes sólidos ou de alta viscosidade. O atrito fluido é o atrito gerado com o uso de lubrificantes para minimizar o atrito sólido, o atrito de uma superfície diretamente sob a outra, podendo ser aplicado desde água, óleos, metais macios a graxas. A adição do lubrificante entre as superfícies, faz com que forme uma película ente as mesmas (tribofilme), nesse caso as superfícies não se tocarão mais, tornando o deslizamento espontâneo. Vale ressaltar que embora as superfícies não se toquem nesse contexto, ainda há atrito, pois há o movimento das moléculas presentes no lubrificante, esse atrito é comumente chamado de atrito interno, uma medida de resistência interna do fluido, ou seja, a viscosidade do lubrificante (12).

A película formada pode ser fina, fluida e sólido. A película fina é quando não se forma um filme de espessura suficiente a cobrir ambas as superfícies a todo momento, isto é, uma lubrificação limite, o que acarreta em desgastes pontuais nas superfícies. A película fluida é a película ideal, pois o filme formado possui espessura suficiente para manter ambas superfícies separadas a todo o momento, isso se dá devido a lubrificação hidrodinâmica, que impede completamente o contato entre as superfícies. E em casos extremos de temperatura e pressão, as películas sólidas são empregadas, para formarem filmes capazes de suportar tais extremos.

A escolha da viscosidade é influenciada por duas temperaturas, a ambiente e a de funcionamento do maquinário, a velocidade com que a máquina opera e a pressão exercida sobre as superfícies metálicas. O índice de viscosidade, é relativo à resistência interna do fluido a escoar, sendo definido a partir da ASTM 2270 como uma medida da variação da viscosidade em função da temperatura, sendo o ideal um índice de viscosidade superior a 100. Um óleo com alto índice de viscosidade irá apresentar menor variação da viscosidade em mudanças de temperaturas do maquinário (12).

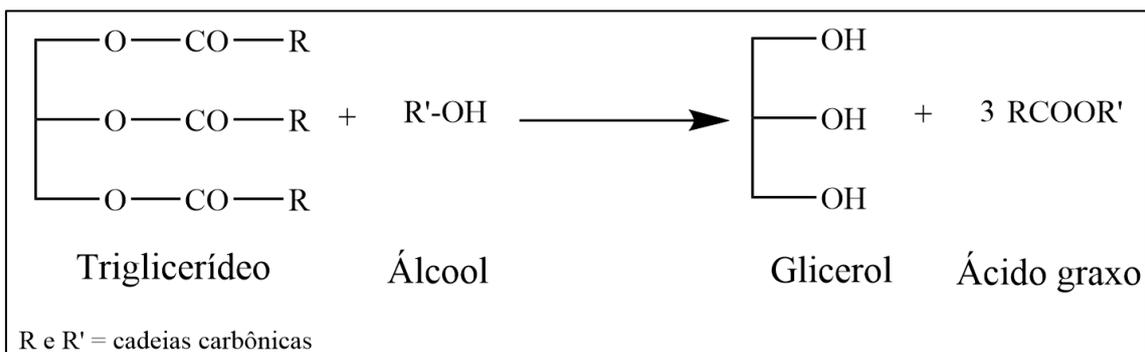
O ponto de fluidez, é a menor temperatura em que o lubrificante flui, sendo aconselhável escolher um lubrificante cujo ponto de fluidez seja no mínimo 9 °C inferior à temperatura de operação do maquinário, para evitar desgastes e possíveis danos. Os lubrificantes sólidos são utilizados quando a temperatura é alta, os lubrificantes pastosos, quando a pressão aumenta, e os líquidos quando a velocidade rotacional é maior.

O lubrificante é mundialmente conhecido e utilizado em processos produtivos, pois assegura o funcionamento adequado e uma maior vida útil dos equipamentos<sup>1</sup>. Isso faz com que as indústrias invistam em pesquisas e desenvolvimentos para o aperfeiçoamento da efetividade mecânica dos lubrificantes frente aos equipamentos. No ano de 2019, a demanda de lubrificante em todo o mundo aproximava-se de 45,4 milhões de toneladas, das quais cerca de 60 % foram empregados no setor automotivo, enquanto os 40% restantes eram destinados à indústria (13).

A formulação de lubrificantes é composta por óleos bases (> 90 %), detergentes, dispersantes, inibidores de corrosão, melhorador de índice de viscosidade, antioxidantes e antidesgastantes. Os óleos bases são oriundos do petróleo, conhecidos como óleos minerais, e constituídos principalmente de hidrocarbonetos parafínicos e/ou naftênicos, baixo teor de hidrocarbonetos aromáticos e uma cadeia carbônica possuindo  $\geq 15$  átomos de carbono. Destacam-se os óleos a base de poli(alfa-olefinas) e poli(isobutileno). Esses são empregados na elaboração de diversos produtos, tais como óleos automotivos, óleos para sistemas hidráulicos, óleos para turbinas, mancais e compressores, bem como em óleos isolantes, no qual a função não é de lubrificação, mas de isolante elétrico (10).

## 2.2 ÓLEOS VEGETAIS

Encontrados na natureza em forma de triglicerídeos (**Figura 1**), compostos do tipo ésteres, cuja estrutura química constitui-se pela presença de ácidos carboxílicos de cadeia linear com a presença de 14-24 carbonos (ácidos graxos) esterificado ao álcool glicerol. Entre as características dos óleos vegetais, estão, a solubilidade em solventes orgânicos apolares e ou de baixa polaridade, viscosidade, elevado ponto de fulgor, baixo custo e biodegradabilidade, além do fato de serem pouco tóxicos para organismos vivos (4).



**Figura 1.** Equação química da reação genérica de esterificação de triglicerídeos.

Fonte: Da autora, 2022.

Os ácidos graxos podem ser saturados, bem como mono-, di- e tri-insaturados e essas insaturações em sua maioria localizam-se entre os C-9 e C-10, C-12 e C-13, e C15-C16 respectivamente, apresentando isomeria cis. A **tabela 1** apresenta alguns ácidos graxos de ocorrência natural, sendo os mais abundantes na natureza os ácidos palmítico, esteárico e oleico (4). A **tabela 2** apresenta a composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais, como o de soja e o de mamona.

**Tabela 1.** Ácidos graxos presentes em óleos naturais.

Ácido graxo	Fórmula	Estrutura	Nome IUPAC	Fonte
Ácido mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Ácido tetradecanoico	Óleo de palma
Ácido palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Ácido hexadecanoico	Azeite de dendê
Ácido palmitoléico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Ácido hexadecenoico	Gordura animal
Ácido esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Ácido octadecanoico	Gordura animal
Ácido oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Ácido octadecenoico	Óleo de moringa
Ácido linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Ácido octadecadienoico	Óleo de uva
Ácido ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Ácido 12-hidroxi-octadecenoico	Óleo de rícino/mamona

Fonte: Adaptado de O'Brien, 2004 (14).

--	--	--	--	--

**Tabela 2.** Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Óleo vegetal	Composição de ácidos graxos (% m/m)					
	Palmítico C16:0	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Ricinoleico C18:1	Linoleico C18:2	Linolênico C18:3
Algodão	21,6	2,6	18,6	-	54,4	0,7
Canola	4,1	1,8	60,9	-	21	8,8
Mamona	0,7	0,9	2,8	90,2	4,4	0,2
Soja	8 a 13,3	2,4 a 5,4	17,7 a 26,1	-	49,8 a 57,1	5,5 a 9,5

Fonte: Adaptado de O'Brien, 2004 (14).

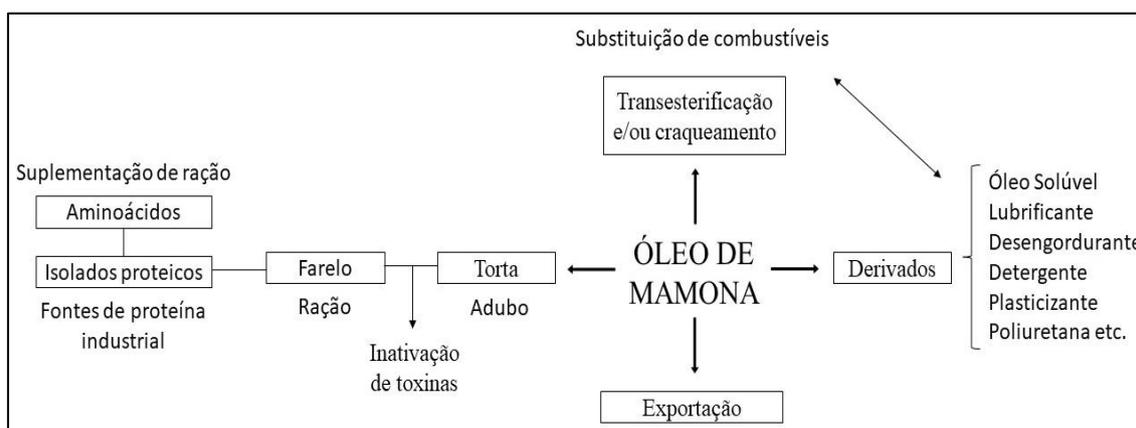
As insaturações presentes nos ácidos graxos influenciam no ponto de fusão, uma vez que a isomeria cis gera um impedimento estérico que dificulta o empacotamento regular da cadeia. Devido a isso, as interações moleculares de Van der Waals do tipo dispersão de London enfraquecem, diminuindo assim a energia necessária para as transições de fases ocorrerem, conseqüentemente, diminuindo o ponto de fusão. Logo, quanto maior o grau de insaturação presente na molécula, menor será seu ponto de fusão. Além disso, também influenciam a densidade, o comportamento térmico e as propriedades reológicas.

Define-se como densidade, a massa de um material necessária para ocupar determinado volume, tratando-se dos óleos vegetais as densidades ficam na faixa de 910-930 kg.m<sup>-3</sup> a temperatura ambiente (15). A densidade tende a aumentar de acordo com a eficiência do empacotamento das moléculas dos triglicerídeos, sendo assim, os triglicerídeos compostos por ácidos graxos saturados possuem melhor empacotamento que os compostos por ácidos graxos ramificados ou insaturados. Além disso, a eficiência de empacotamento também interfere no ponto de fusão e a entalpia de fusão, quanto melhor o empacotamento, maior o ponto de fusão e sua entalpia, além de tender a aumentar com o aumento do tamanho da cadeia do triglicerídeo.

Tratando das propriedades reológicas dos óleos, em sua maioria comportam-se como líquidos newtonianos e possuem viscosidades intermediárias na faixa de 30-60 cP a temperatura ambiente, tendendo a diminuir com o aumento da temperatura, em uma relação logarítmica.

## 2.2.1 Mamona

A mamona (*Ricinus Communis L.*), também conhecida como rícino no Brasil, é uma semente nativa do nordeste africano e sul asiático, devido ao clima tropical e subtropical da região, que favorece seu plantio, região que detém aproximadamente > 93 % da produção mundial, com os países Índia e China. O Brasil possui clima semelhante, desta forma o plantio se dá satisfatoriamente no país, principalmente no Nordeste, região que detém a maior parcela da produção nacional, mais precisamente no estado da Bahia. A mamona está em diversos setores industriais, como visto na **figura 2**, inserida na produção de pesticidas, desinfetantes, combustíveis, ração para animais invertebrados, combustíveis, corantes, lubrificantes entre outros. O teor de óleo na mamona varia de 35 a 57 %.



**Figura 2.** Aplicações do óleo de mamona.

Fonte: Da autora (2022).

O óleo de mamona tende a apresentar uma viscosidade muito maior, em comparação à maioria dos óleos, pois ele contém uma fração considerável de ácidos graxos com grupamento álcool ao longo de sua cadeia hidrocarbônica, o qual é capaz de formar ligações de hidrogênio relativamente fortes com moléculas vizinhas.

Outras características importantes do óleo estão apresentadas na **tabela 3**, destacando-se o índice de acidez, que determina a qualidade de um óleo bem como tem relação direta com o comportamento corrosivo do mesmo a partir da concentração de ácidos graxos livres (16). Quanto menor o índice de acidez melhor a qualidade do mesmo, e menor propensão ao comportamento corrosivo (14). O índice de iodo quantifica o nível de insaturações presentes no óleo. Valores altos de índice de iodo

representam um alto nível de insaturações presentes no óleo (14). Seu teor, presente nas sementes de mamona pode variar, chegando até 56,6 % de conversão em óleo.

**Tabela 3.** Características físico-químicas do óleo de mamona.

Característica	Faixa
Índice de acidez (mg KOH/g)	≤ 2*
Índice de refração, 20 °C	1,473 a 1,477
Índice de iodo (g I/100 g)	83 a 93
Índice de saponificação (mg KOH/g)	165,5 a 187
Teor de óleo (%)	34,6 a 56,6

\* American Society for Testing and Materials standard – ASTM.

Fonte: Adaptado de Yeboah *et al.* (17)

### 2.2.2 Soja

A soja (*Glycine Max L. Merrill*), é uma leguminosa originária do extremo oriente, tendo o clima tropical de altitude, subtropical e temperado favorecendo o plantio. (16) Porém atualmente, nas últimas cinco safras, a região encontra-se em quarto lugar na classificação mundial de produtores do grão, enquanto o Brasil, encontra-se em primeiro. Liderando a produção e exportação de soja no mundo, o Brasil é responsável por aproximadamente 37,3 % da última safra (2020/2021), com uma produção total de cerca de 135,4 milhões de toneladas, das quais 84 milhões foram destinadas à exportação. O segundo maior produtor foram os Estados Unidos da América produzindo 31 %, o que equivale aproximadamente 112,5 milhões de toneladas e o terceiro foi Argentina com 47 milhões de toneladas, como descrito na **tabela 4**. O óleo de soja é extraído da leguminosa de mesmo nome, cujo teor pode chegar até 20 %, deve possuir um índice de acidez menor ou igual a 2 mg KOH/g de acordo com a ASTM D974, um índice de refração na faixa de 1,470 a 1,476 a 20 °C. O índice de iodo apresenta-se na faixa de 123 mg I / g a 139 mg I / g e o de saponificação na faixa de 189 mg KOH/ g a 195 mg KOH/ g, conforme mostrados na **tabela 5**.

**Tabela 4.** Produção mundial de soja nos últimos 5 anos, em milhões de toneladas.

Ano	Brasil	EUA	Argentina	China	Índia	Demais	Total
2020/2021	135.409	112.549	47.000	19.600	10.450	37.939	362.947
2019/2020	128.500	96.667	48.800	18.100	9.300	38.051	339.418
2018/2019	119.700	120.515	55.300	15.967	10.930	38.865	361.277

2017/2018	123.400	120.065	37.800	15.283	8.350	39.283	344.181
2016/2017	114.900	116.931	55.000	13.596	10.992	38.761	350.180

Fonte: Adaptado de Soybean Processors Association of India (SOPA), 2021 (18).

**Tabela 5.** Características físico-químicas do óleo de soja.

Característica	Faixa
Índice de acidez (mg KOH/g)	$\leq 2^*$
Índice de refração, 20 °C	1,470 a 1,476
Índice de iodo (g I/100 g)	123 a 139
Índice de saponificação (mg KOH/g)	189 a 195
Teor de óleo (%)	18-20

\*American Society for Testing and Materials standard – ASTM.

Fonte: Adaptado de O'Brien, 2004. (14)

### 2.3 BIOLUBRIFICANTES

Salih *et al.* (2013) desenvolveram um método de modificação química para preparo de bases biolubrificantes a partir do ácido ricinoleico (maior componente presente no óleo de mamona) a fim de melhorar as propriedades físico-químicas e tribológicas dos ésteres a base do ácido ricinoleico. Eles avaliaram, o ácido ricinoleico (RA), o ácido ricinoleico epoxidado (ERA), o ácido 10,12-dihidroxi-9-(estearoiloxi)octadecanóico (DHSOA), obtido via reação do ERA com ácido esteárico e ácido p-toluenossulfônico (PTSA), o ácido 9,10,12-tris-(estearoiloxi)octadecanóico (TSOA), obtido via reação do DHSOA com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido esteárico, e o 18-(4-etilhexiloxi)-18-oxooctadecano-7,9,10-tril triestearato (EHOTT), obtido via reação do DHSOA com ácido sulfúrico. Os resultados mostraram que todos os produtos possuíam boas propriedades antidesgaste e de redução de atrito em concentrações baixas em todos as cargas de testes, indicando um bom potencial como base de biolubrificantes (19).

Saboya *et al.* (2017) desenvolveram a síntese de lubrificantes a partir da esterificação de ácidos graxos do óleo de mamona utilizando o álcool ramificado 2-etilhexanol e diferentes tipos resinas de troca catiônica como catalisadores. A caracterização dos produtos mostrou que o ricinoleato de 2-etilhexila exibiu excelentes propriedades em baixa temperatura (ponto de fluidez de - 39 °C), valor de índice de viscosidade compatível com óleos básicos sintéticos comerciais, maior

biodegradabilidade do que o óleo mineral e melhor estabilidade à oxidação do que a matéria-prima original (20).

Rios *et al.* (2019) desenvolveram a síntese de novas moléculas lubrificantes de base biológica a partir do óleo de mamona. A síntese ocorreu a partir da esterificação e abertura dos anéis epóxidos, com 1-butanol (BIOBUT) e água (BIOWAT). Estudaram a influência dos grupos hidroxila e do nível de ramificação nas propriedades físico-químicas e na degradação térmica das novas moléculas. Os resultados obtidos mostraram que as amostras menos polares (BIOBUT) apresentaram um melhor desempenho em baixa temperatura com um ponto de fluidez de - 48 °C e uma estabilidade de oxidação superior em um período de indução de 4,22 h em comparação com o BIOWAT com 3,27 h. O BIOWAT apresentou valores de viscosidade mais elevados na razão de 470 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C, além disso, a análise termogravimétrica indicou uma maior estabilidade térmica (21).

Borugadda e Goud (2016) estudaram o melhoramento da estabilidade oxidativa a partir da modificação estrutural de óleos de soja usados para aplicação como biolubrificantes. Primeiramente converteram o óleo de soja em ésteres metílicos de óleo de cozinha (WCOME), a partir da epoxidação *in-situ* utilizando resina de troca iônica ácida como catalisador. Implementaram um modelo estatístico com uma metodologia de superfície de resposta (RSM) para compreender as interações entre as variáveis do processo. A condição ótima obtida foi em uma temperatura de 53,71 °C, 28,17 % de catalisador, durante 7,51 horas e 1,72 mol de peróxido de hidrogênio (50 % por mol de insaturação). O conteúdo de epóxi apresentado nessas condições foi de 5,8 % de massa. Além disso, a caracterização mostrou uma melhoria na viscosidade e na estabilidade termo oxidativa do WCOME epoxidado quando comparado com o WCOME não modificado, indicando como uma alternativa para biolubrificantes o uso do óleo vegetal epoxidado (22).

Karmakar e Ghosh (2022) estudaram o óleo de soja como aditivo multifuncional e biocompatível para óleos lubrificantes. Sintetizaram homopolímeros e copolímeros (com diferentes monômeros) a base de óleo de soja utilizando acrilato de metila, 1-deceno e estireno em duas concentrações diferentes, 5 % e 10 % massa/massa. Os produtos foram caracterizados a partir das análises de SEC, FTIR, TGA, índice de viscosidade de acordo com a ASTM D2270-10, pour point de acordo com a ASTM D97, tribológica a partir da técnica *four balls* e teste de biodegradabilidade. Os resultados obtidos demonstraram que todos os polímeros apresentaram excelentes propriedades como aditivos em lubrificantes. A polimerização aumentou a estabilidade

térmica oxidativa do óleo de soja, os copolímeros com 1-deceno e estireno melhoraram o índice de viscosidade, os copolímeros com acrilato de metila e 1-deceno funcionaram como melhores aditivos antidesgaste, além disso o copolímero com acrilato de metila atuou como depressor de pour point (23).

O presente trabalho aborda a síntese de óleos bases para aplicação como biolubrificantes, sendo obtidos a partir dos óleos de mamona e de soja epoxidado. Foram realizadas reações de transesterificação, aminólise, maleinização e abertura de anel epóxido. Todos os óleos base obtidos foram analisados via propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas, caracterizando as suas estruturas químicas a partir de análises como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ), índice de acidez (IA) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), comportamentos térmicos a partir da análise da estabilidade térmica oxidativa via termogravimetria (TGA) e ponto de fluidez via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e, finalmente, testes reológicos para determinação da viscosidade e nos testes de tribologia para determinar a capacidade de lubrificação.

O diferencial da presente dissertação é a realização das sínteses de óleos base oriundos unicamente de fontes renováveis. Foram empregados óleos vegetais como produtos de partida e reagentes renováveis tais como o 1,4 butanodiol.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES

Todas as substâncias químicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho estão listadas na **tabela 6**.

**Tabela 6.** Nome, fornecedor e teor de pureza dos reagentes utilizados.

Nome	Empresa	Pureza (%)
1,4-butanodiol	<i>Sigma-Aldrich Corporation</i>	99
Acetona	Vetec	99
Ácido sulfúrico	Nuclear	98
Ácido tetrafluorobórico *	<i>Sigma-Aldrich Corporation</i>	48
Álcool etílico	Nuclear	96
Anidrido Maleico	Vetec	99
Cloreto de Sódio	Dinâmica	99
Dietanolamina	<i>Sigma-Aldrich Corporation</i>	98
Éter etílico	Nuclear	96
Fenolftaleína*	-	-
Hidróxido de Potássio	Dinâmica	85
Hidróxido de Sódio	Nuclear	99
Imidazol	<i>Sigma-Aldrich Corporation</i>	99
Óleo de Mamona	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	-
Óleo de soja epoxidado (SOYFLEX 6250)	BBC Indústria e Comércio Ltda	-
Sulfato de Sódio anidro	Anidrol Produtos para Laboratórios Ltda	99

\* Solução

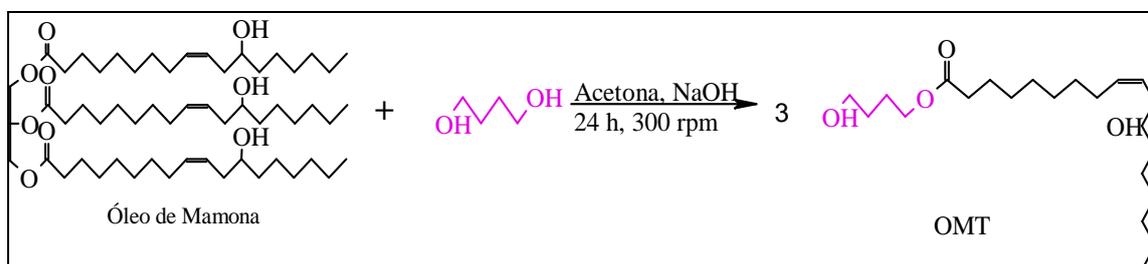
Fonte: Da autora (2022).

#### 3.2 SÍNTESE DOS ÓLEOS BASE A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

##### 3.2.1 Transesterificação do Óleo de Mamona

A reação foi realizada em um balão de fundo redondo fixado em um agitador mecânico, com velocidade de 300 rpm, em temperatura ambiente, por 24 horas. O 1,4-butanodiol foi misturado ao hidróxido de sódio e em seguida adicionou-se a acetona e o óleo de mamona. A reação química está equacionada na **figura 3**. As proporções utilizadas foram calculadas em razão m/m à quantidade de óleo de mamona, sendo 1:14

de solvente, 10:1 de co-solvente e 100:1 de catalisador (27). Obteve-se um rendimento mássico de 81 %.



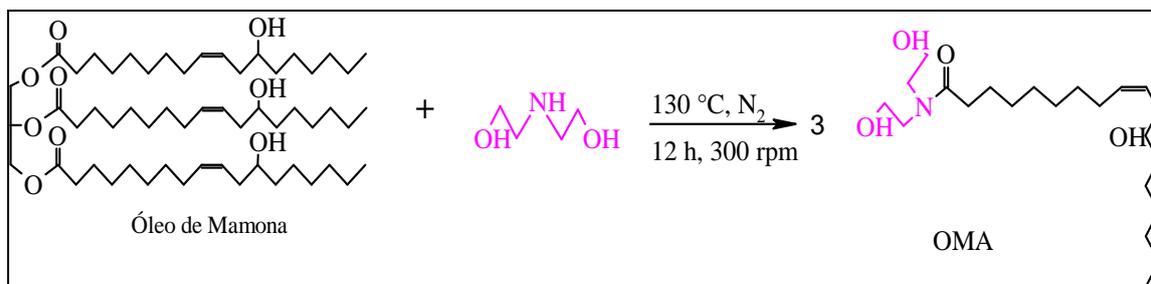
**Figura 3.** Esquema representativo da transesterificação do óleo de mamona.

Fonte: Da autora (2022).

A separação do produto, codificado como OMT (óleo de mamona transesterificado), e subprodutos (glicerol e água) foi realizada através de extração líquido-líquido. A mistura dos produtos e subprodutos foi inserida em um funil de decantação, onde foram realizadas seis lavagens alternando entre 100 mL de éter etílico e 100 mL de solução saturada de NaCl. As fases aquosas foram descartadas conforme especificações do Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos – UFRGS. As fases orgânicas contendo o produto final foram colocadas em frascos com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para a remoção de água, deixadas em repouso por 24 horas e então filtradas. O solvente (éter etílico) foi removido em rota- evaporador (Vacuum Pump 700 V, Buchi Switzerland) por um período de aproximadamente 3 horas, seguido de um período de 3 horas no sistema de vácuo para completa remoção de quaisquer resquícios de presença do éter etílico.

### 3.2.2 Aminólise do Óleo de Mamona

A reação de aminólise ocorreu em um balão de fundo redondo equipado com um agitador mecânico e uma manta de aquecimento. A reação ocorreu sob agitação constante de 300 rpm, em atmosfera inerte de nitrogênio, a 130 °C, por 12 horas. Adicionou-se o óleo de mamona ao balão e em seguida a dietanolamina, em uma proporção molar de 2:7 respectivamente (28). A reação está descrita na **figura 4**. O rendimento mássico foi de 79 %.



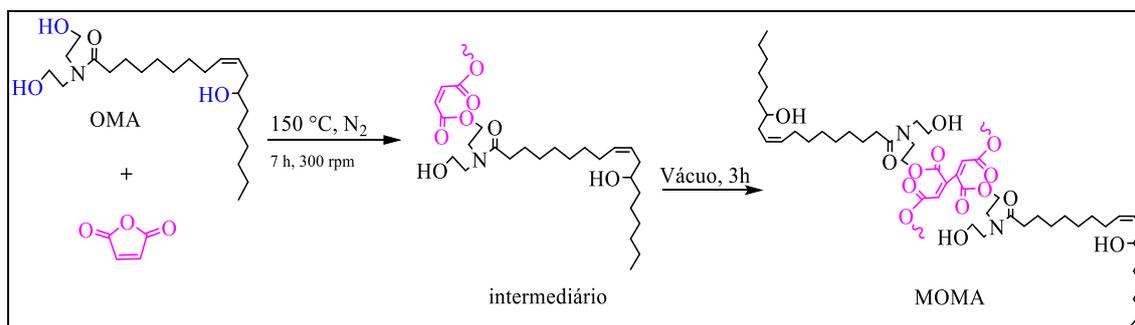
**Figura 4.** Esquema representativo da reação de aminólise do óleo de mamona.

Fonte: Da autora (2022).

Após o término da reação e seu resfriamento, foi realizada a extração líquido-líquido conforme descrito no item 3.2.1 para isolamento do produto principal, o monoéster foi nomeado como OMA (óleo de mamona aminado).

### 3.2.3 Maleinização do Óleo de Mamona Aminado

Posteriormente, o OMA foi inserido em um balão de fundo redondo, acrescentou-se o anidrido maleico. A reação ocorreu em agitação constante de 300 rpm, em atmosfera inerte de nitrogênio, a 150 °C, por 7 horas, com uma proporção de OMA para o anidrido maleico de 4:1 (m/m) respectivamente. Após o término da reação e seu resfriamento, a mesma foi submetida a pressão reduzida por 3 horas, para eliminar excesso de solvente e os produtos maleinizados (MOMA) obtidos sem posterior purificação, a equação química da reação está apresentada na **figura 5** (28). Obteve-se um rendimento mássico de 77 %.

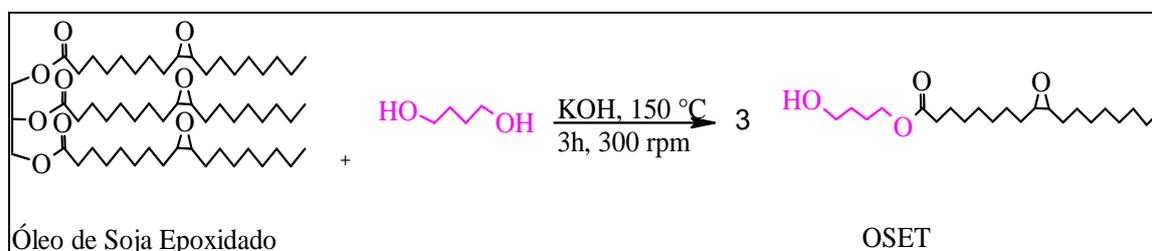


**Figura 5.** Esquema representativo da reação de maleinização do OMA.

Fonte: Da autora (2022).

### 3.2.4 Transesterificação do Óleo de Soja Epoxidado

A reação de transesterificação do óleo de soja epoxidado foi realizada em um balão de fundo redondo sob agitação constante a uma temperatura de 150 °C durante 3 horas. Foram adicionados o hidróxido de potássio e o 1,4-butanodiol no balão e homogeneizados, em seguida o óleo de soja epoxidado foi inserido. As proporções utilizadas foram calculadas em razão m/m à quantidade de óleo de soja epoxidado, sendo 1:3 de solvente e 100:1 de catalisador (27). Após o término da reação e seu resfriamento, foi realizada a extração líquido-líquido conforme descrito no item 3.2.1 para obtenção do produto principal, o óleo de soja epoxidado transesterificado, codificado com OSET. A **figura 6** mostra a equação química da síntese do OSET. Obteve-se um rendimento mássico de 80 %.



**Figura 6.** Esquema representativo da transesterificação do óleo de soja epoxidado.

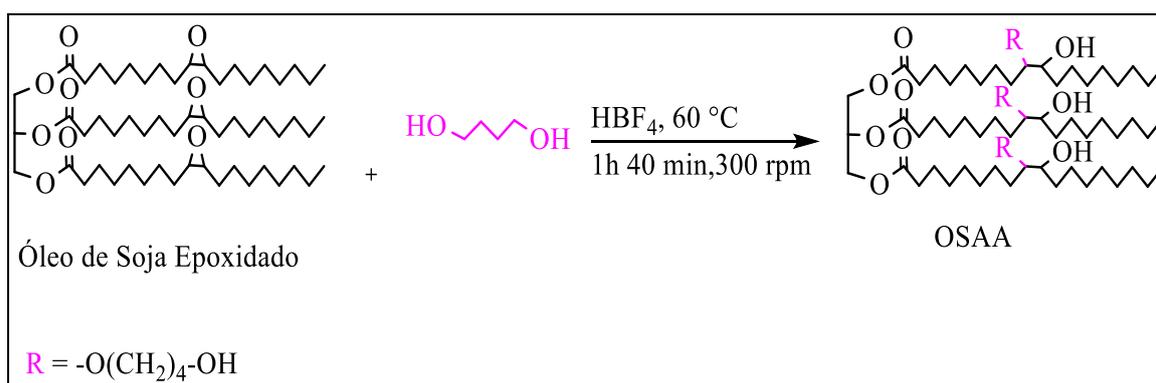
Fonte: Da autora (2022).

### 3.2.5 Abertura do Anel Oxirano do Óleo de Soja Epoxidado

A reação de abertura do anel oxirano do OSE foi realizada em um balão de fundo redondo sob agitação constante a uma temperatura de 60 °C, por 1 hora e 40 minutos. Foram adicionados o ácido tetrafluorobórico (HBF<sub>4</sub>) e o 1,4-butanodiol no balão e homogeneizados, em seguida o OSE. Após o término da reação e seu resfriamento, foi realizada a extração líquido-líquido conforme descrito no item 3.2.1 para isolamento do produto principal, o óleo de soja hidroxilado, codificado com OSAA. Foi utilizada uma proporção de 1:5 de mols epóxido presentes no óleo de soja epoxidado em relação ao 1,4-butanodiol. A quantidade do catalisador HBF<sub>4</sub> foi de 0,30% em relação a massa do óleo de soja epoxidado utilizado (26).

O ácido tetrafluorobórico (HBF<sub>4</sub>) utilizado como catalisador, é altamente corrosivo em vidros, por isso foi necessário diluí-lo em um tubo Falcon com parte do 1,4-butanodiol utilizado na reação, para posteriormente adicioná-lo ao balão de fundo

redondo. A **figura 7** mostra a equação química da reação de abertura de anel do OSE. Obteve-se um rendimento mássico de 87 %.



**Figura 7.** Esquema representativo da abertura dos anéis epóxidos presentes no óleo de soja epoxidado.

Fonte: Da autora (2022).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os óleos vegetais utilizados como materiais de partida e todos óleos base vegetais obtidos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono. Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker 400 MHz com campo de 9.4 T, equipado com console avance III e sonda de 5mm. Todas as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

##### 3.3.1.1 Grau de epoxidação (%)

O grau de epoxidação do óleo de soja epoxidado foi determinado a partir do espectro de RMN -<sup>1</sup>H, através da integração das áreas dos sinais relativos aos hidrogênios do grupo epóxido e dos hidrogênios metilênicos e empregou-se a equação 1.

$$\% \text{ de epóxido} = \frac{(A/2)}{(B/4)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, A é a soma das áreas dos hidrogênios do grupo epóxido e B a área dos hidrogênios metilênicos da unidade glicerol.

#### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os óleos vegetais e os óleos base vegetais foram caracterizados através da espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento Nicolet 6700 – Thermo, no modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de germânio, e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , operando no intervalo de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Determinou as massas molares médias  $\bar{M}_n$  (numérica) e  $\bar{M}_w$  (ponderal) e a dispersidade (razão  $\bar{M}_n/\bar{M}_w$ ), utilizando um cromatógrafo *Viscotek*, com módulo de GPCmax VE-2001 e sistema de multi-detectores TDA-302. Cerca de 15 mg de amostra foram dissolvidas em tetraidrofurano (THF) antes de serem injetadas no equipamento, utilizou-se uma vazão de  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Utilizou-se uma curva de calibração de amostra padrão de poliestireno monodisperso.

### 3.3.4 Viscosidade

A viscosidade dinâmica foi determinada nas temperaturas de 40 e 100 °C, utilizando o equipamento reômetro *ARES-G2 – TA Instruments*<sup>®</sup>, com sistema e aquecimento *Advanced Peltier System (APS)*. A geometria utilizada foi a cone-placa 40 mm, com ângulo de 2 °. O método empregado foi o *Flow ramp* com taxa de cisalhamento variando de 0,1 a  $300\text{ s}^{-1}$ .

### 3.3.5 Índice de Acidez (IA)

Foi determinado segundo o método *AOCS Official Method Cd 3<sup>a</sup>-63*, que quantifica o teor de ácidos graxos livres presentes em óleos base vegetais. Para esta análise adicionou-se 12,5 mL de uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) e 1 grama de amostra em um frasco Erlenmeyer, utilizou-se como indicador fenolftaleína (solução etanólica 0,5 %). A solução titulante empregada foi de NaOH (0,06 M). A análise foi feita em triplicata. A *AOCS* define índice de acidez como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos livres em 1 grama de amostra. Os valores do índice de acidez foram determinados a partir das equações 2.a e 2.b.

Cálculos:

$$IA(\text{mg NaOH/g}) = \frac{V_g \cdot M \cdot MM_{\text{NaOH}}}{m} \quad \text{Equação 2.a}$$

$$IA(\text{mg KOH/g}) = \left( \frac{IA(\text{mg NaOH/g amostra})}{MM_{\text{NaOH}}} \right) \cdot MM_{\text{KOH}} \quad \text{Equação 2.b}$$

Onde,

$V_g$  (mL): volume gasto de solução padronizada de NaOH.

$M$  (mol. L<sup>-1</sup>): molaridade da solução de NaOH.

$MM_{\text{NaOH}}$ : massa molar do NaOH, 40 g.mol<sup>-1</sup>.

$MM_{\text{KOH}}$ : massa molar do KOH, 56,1 g.mol<sup>-1</sup>.

$m$  (g): massa da amostra em análise.

### 3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para determinar a estabilidade térmica empregou-se a análise termogravimétrica e a derivada termogravimétrica (DTG). Utilizou-se o equipamento *SDT Q600 – TA Instruments*®, com porta amostra de alumínio, atmosfera inerte de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 20 °C. min<sup>-1</sup> até atingir 600 °C.

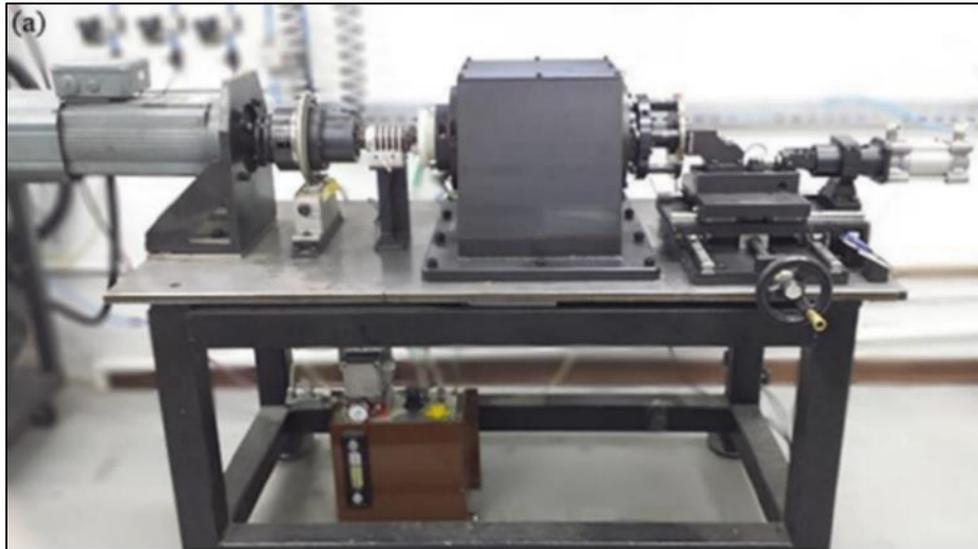
### 3.3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinar o *pour point* (ponto de fluidez) utilizou-se a técnica de DSC, que possibilita identificar mudanças químicas ou físicas acompanhadas com troca de calor. O *pour point* foi considerado o mesmo que a temperatura de fusão, conforme descrito na literatura (30). O equipamento utilizado foi o *DSC Q2000 – TA Instruments*®, com porta amostra do tipo *standard*, atmosfera inerte de nitrogênio. Na análise foi realizado um resfriamento da temperatura ambiente até atingir - 90 °C e um aquecimento até 200 °C, ambas a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.3.8 Tribologia

A capacidade lubrificante dos óleos vegetais e dos óleos modificados foi determinada a partir de ensaios tribológicos. Os testes foram realizados pela equipe do laboratório de tribologia LATRIB da UFRGS em um tribômetro (**Figura 8**). Para os testes, primeiramente foram lixados o pino e o disco em uma lixadeira Arotec-Aropol VV (**Figura 9**), com uma lixa 400 por um minuto para uniformizar a textura superficial, em seguida mediu-se a rugosidade. Cada ensaio teve duração de 60 minutos, aplicando

apenas no início o óleo base vegetal no disco, a força inicial foi de 50 N e taxa força de atrito por tempo de 0,2. Após o término de cada ensaio, mediu-se a rugosidade do desgaste formado no disco, bem como a altura e largura. A medição do desgaste formado foi realizada a partir do rugosímetro Mitutoyo SJ-201 (**Figura 10**) com o apalpador montado em um suporte específico para as medições nos discos. Foram medidas as rugosidades médias quadráticas dos discos, em triplicata, espaçadas por um ângulo de 120 °.



**Figura 8.** Tribômetro.

Fonte: Pavlak, 2017. (31)



**Figura 9.** Lixadeira Arotec-Aropol VV.

Fonte: [Arotec Indústria e Comércio](#).

Acesso em: 15 abr. 2022.



**Figura 10.** Rugosímetro Mitutoyo SJ-201.

Fonte: [Mitutoyo](https://www.mitutoyo.com).

Acesso em: 15 abr. 2022.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

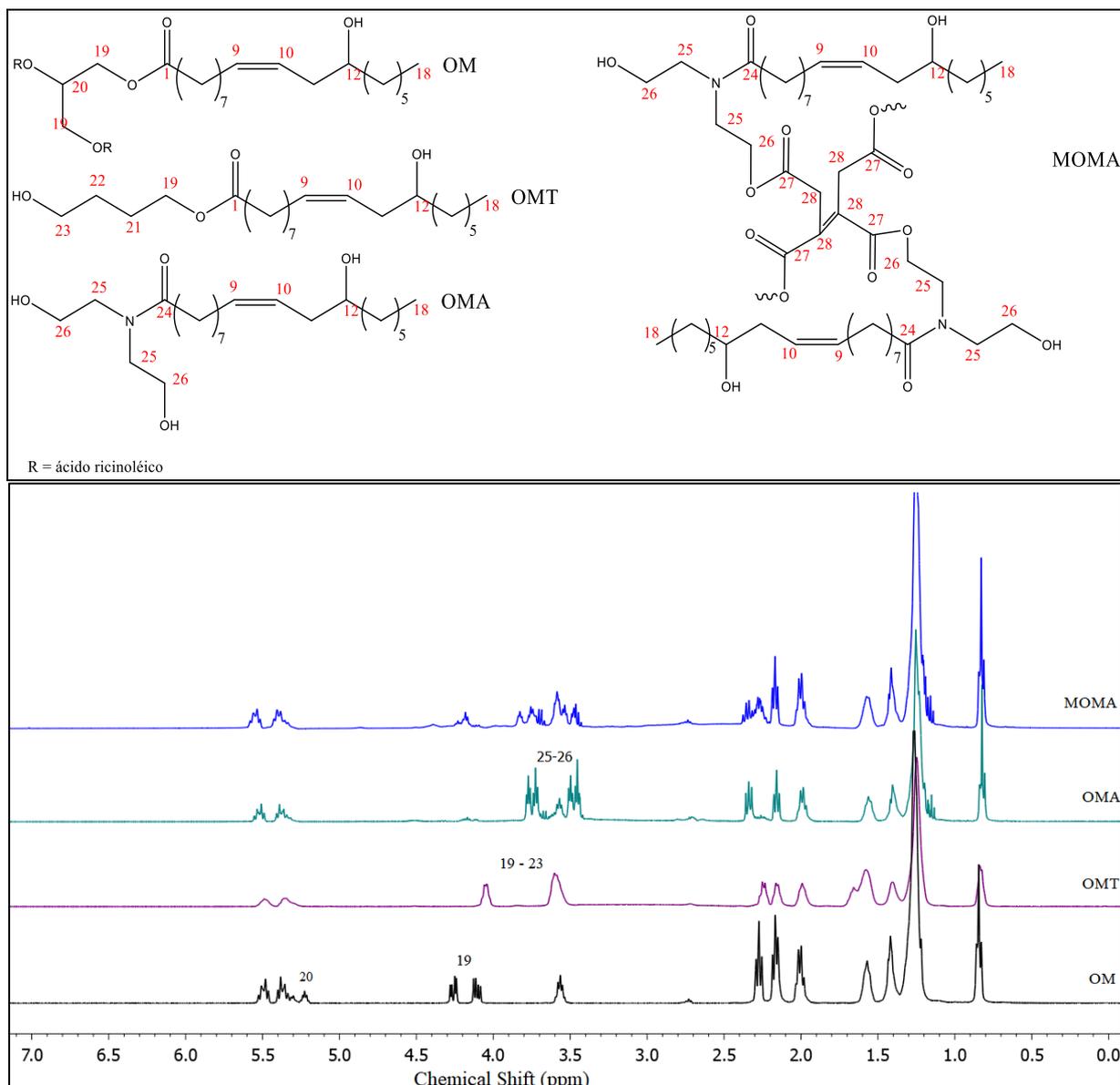
### 4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

#### 4.1.1 De Hidrogênio

As ressonâncias magnéticas nucleares de hidrogênio e de carbono foram realizadas com o propósito de confirmar a modificação dos óleos vegetais de partida e nos óleos base sintetizados. O grau de epoxidação do óleo de soja epoxidado foi calculado a partir do RMN  $^1\text{H}$ .

Na **figura 11** são comparados os espectros de RMN- $^1\text{H}$  do óleo de mamona e seus derivados, OMT, OMA e MOMA, relativos à transesterificação, a aminólise e a maleinização do OMA, respectivamente. Na **figura 12** são apresentados os espectros de RMN- $^1\text{H}$  do óleo de soja epoxidado e seus derivados, o transesterificado OSET, e o da abertura do anel oxirano, OSAA.

Ao analisar os RMN- $^1\text{H}$  da **figura 11**, é possível verificar que em todas as sínteses, a quebra do triglicerídeo ocorreu com êxito, pois os sinais relativos aos hidrogênios metínicos e metilênicos da porção do glicerol estão ausentes nos espectros dos derivados sintetizados. O mesmo é observado na **figura 12**, na comparação dos espectros de OSE e OSET. Os sinais dos hidrogênios metilênicos, destacados como ligados ao carbono 19, apresentam sinais no deslocamento químico na faixa de 4,0 a 4,4 ppm, enquanto o sinal do hidrogênio metínico, destacado como ligado ao carbono 20, ocorre no deslocamento químico de 5,3 ppm. Esse comportamento está de acordo com a literatura, como é possível ver nos trabalhos de L. A. Souza (35), de Rios e colaboradores (24), onde há a ausência dos sinais relativos à parte glicerol dos triglicerídeos, uma vez que se formam monoésteres de ácidos graxos. Além disso, ao comparar os espectros do OM e OMT, há o surgimento de dois sinais em 3,5 e 4,1 ppm, sinal relativo aos hidrogênios metilênicos da porção do 1,4-butanodiol inserido no ácido graxo. No espectro do OMA, aparecem dois dupletos de tripletos em 3,4 e 3,8 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao grupo amina e ao grupo –OH da dietanolamina, DEA, inserida via aminólise. Como o óleo base MOMA é derivado do OMA, o espectro também exhibe esses sinais relativos à amina e sinais relativos à maleinização, com anidrido maleico, no deslocamento químico de 4,2 ppm, pertencente aos hidrogênios olefinicos ligados aos carbonos assinalados como 28.

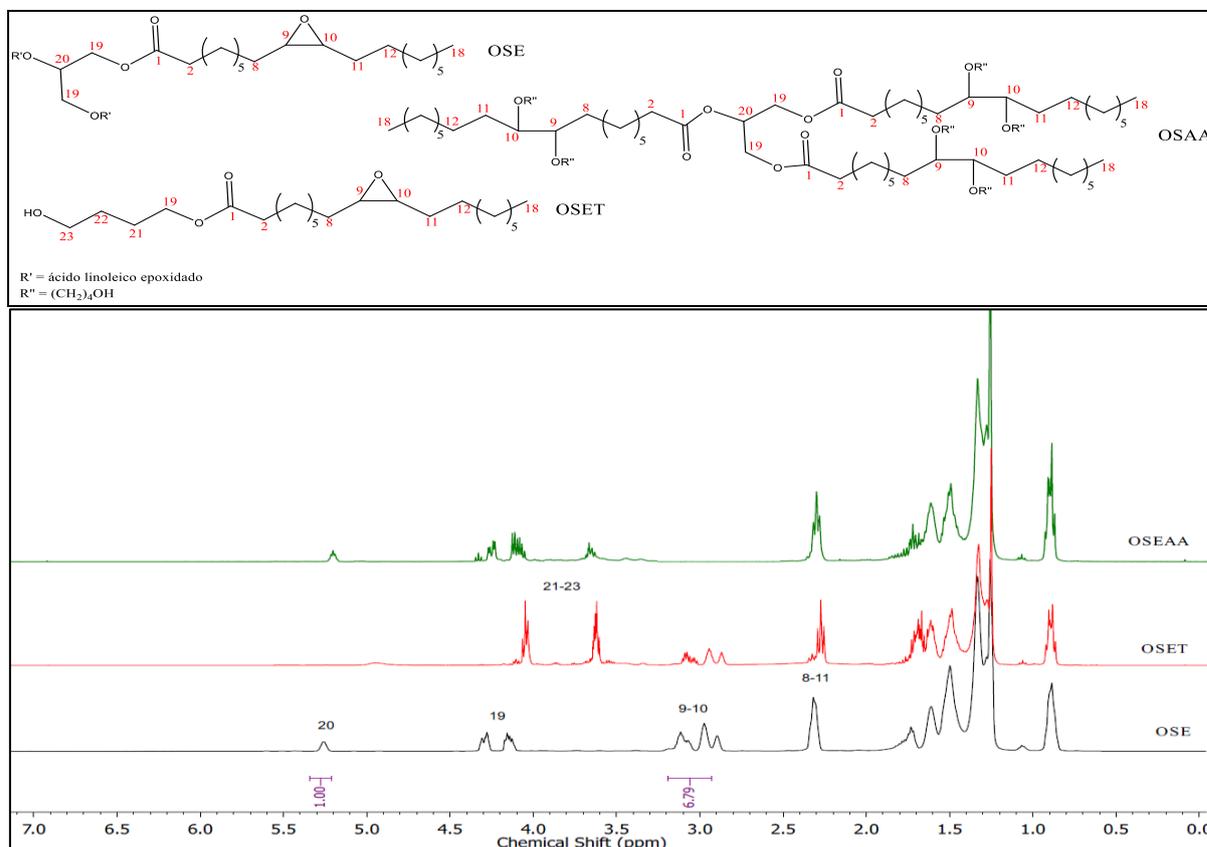


**Figura 11.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H do óleo de mamona e dos óleos base sintetizados (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz).

Fonte: Da autora (2022).

Ao analisar os espectros de RMN <sup>1</sup>H presentes na **figura 12** pertencentes ao óleo de soja epoxidado e seus óleos base, é possível confirmar a reação de transesterificação. O espectro do produto da transesterificação, OSET, apresenta os sinais referentes ao 1,4-butanodiol, e a ausência dos sinais do hidrogênio metínico e dos hidrogênios metilênicos da porção glicerol. O sinal presente na faixa de deslocamento químico de 2,9 a 3,2 ppm é próprio dos hidrogênios do oxirano, indicados na figura nos carbonos 9 e 10, e que foram utilizados para calcular o grau de epoxidação do óleo de soja epoxidado de partida (Equação 1).

O número de epóxidos médio presente no óleo de soja epoxidado foi determinado como 3,4. Esse grau foi utilizado na determinação da quantidade de óleo de soja epoxidado e butanodiol empregado na reação de abertura do anel oxirano com o catalisador ácido.



**Figura 12.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz).

Fonte: Da autora (2022).

Comparando o espectro de RMN <sup>1</sup>H do OSAA com o OSE, é visto que o sinal referente ao anel oxirano desaparece, e surge o sinal relativo aos hidrogênios ligados aos carbonos 19, 21, 22 e 23 do 1,4-butanodiol e os hidrogênios metínicos ligados aos carbonos 9 e 10 resultantes da abertura do anel oxirano na faixa de 3,5 a 4,1 ppm. A ausência do sinal dos hidrogênios epóxidos e o surgimento dos pertencentes ao produto, confirmam o sucesso da reação.

Os sinais na região de 0,9 a 2,0 ppm são referentes aos hidrogênios das cadeias carbônicas alifáticas, sendo o sinal na região de 0,88 ppm dos hidrogênios metílicos nos carbonos terminais, os sinais até o deslocamento químico de 2,00 ppm referem-se aos hidrogênios metilênicos presentes ao longo da cadeia (CH<sub>2</sub>). O sinal em 2,3 ppm refere-

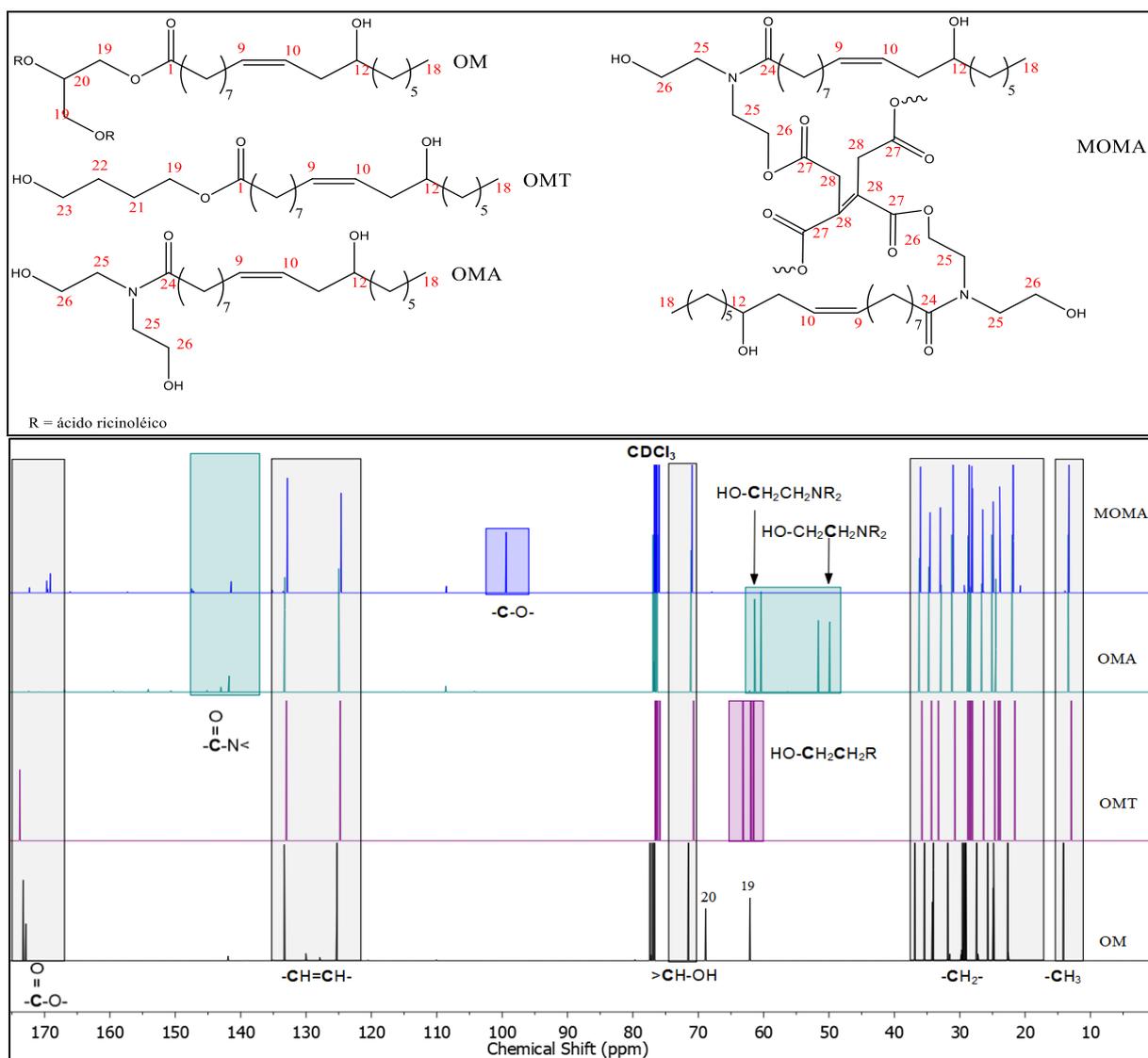
se aos hidrogênios metilênicos vizinhos à carbonila. No caso do óleo de mamona e derivados, o sinal presente na faixa de 2,00 e 2,50 ppm são dos hidrogênios ligados aos carbonos 8 e 11 vizinhos à ligação dupla. Os sinais na região de 5,5 ppm são pertencentes aos hidrogênios dos carbonos da ligação dupla, 9 e 10 e o sinal em 3,5 ppm é relativo ao hidrogênio presente no carbono 12, que está ligado à hidroxila.

Diante dos resultados obtidos pela análise de RMN  $^1\text{H}$  foi possível confirmar as estruturas químicas de cada óleo bruto e de todos os óleos base sintetizados, e que as reações tiveram êxito.

#### 4.1.2 De Carbono

A **figura 13** apresenta os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do óleo de mamona, OMT, OMA e MOMA. Os espectros apresentam sinais relativos as metilas terminais na faixa de 10 a 15 ppm, aos carbonos secundários ao longo da cadeia na faixa de deslocamento químico de 20 a 40 ppm, o carbono 12 ligado à hidroxila na faixa de 70 a 75 ppm, os carbonos vinílicos, em 120 a 135 ppm. Com as modificações químicas realizadas, os sinais dos carbonos da porção glicerol, assinalados como 19 e 20 no espectro do óleo de mamona (OM), ausentam-se nos demais espectros, corroborando com os resultados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ . Com a transesterificação do óleo de mamona, aparecem sinais na faixa de deslocamento químico de 60 a 65 ppm dos carbonos ligados ao oxigênio da porção do 1,4-butanodiol.

O sinal referente à carbonila do éster, numerado como carbono 1 nas estruturas químicas, apresenta-se na faixa de deslocamento químico de 165 a 175 ppm em todos os espectros, exceto no do OMA. Isto já era esperado, pois a aminólise resulta na formação de uma amida na estrutura química, cujo sinal da carbonila ocorre na região de deslocamento químico 140 a 145 ppm. Além disso, no espectro do OMA, aparecem os sinais dos carbonos ligados ao grupo amino e hidroxila na faixa de 45 a 60 ppm, respectivamente comportamento que procede com o descrito na literatura por Pin e colaboradores (28), no qual realizaram a aminólise do óleo de milho a partir da dietanolamina e também obtiveram uma amida de ácido graxo. No espectro do MOMA prevalece o sinal da amida, ressurgem o sinal referente ao éster da reação do anidrido, assim como os sinais referentes aos carbonos vinílicos do anidrido na faixa de deslocamento químico de 120 a 140 ppm. O sinal na região de 90 a 100ppm pode ser referente ao carbono resultante de uma possível reação de maleinização na hidroxila do carbono 12.

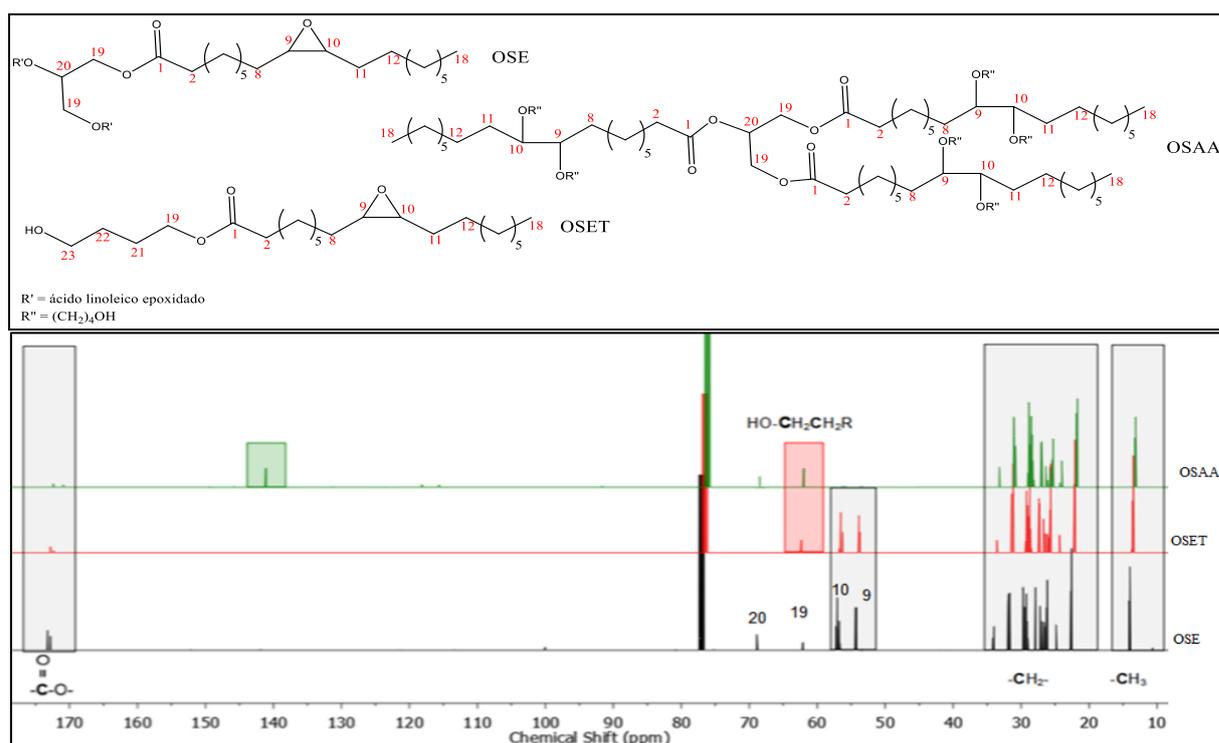


**Figura 13.** Espectros de RMN-<sup>13</sup>C do óleo de mamona e dos óleos base sintetizados (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz).

Fonte: Da autora (2022).

A **figura 14** apresenta os espectros de RMN <sup>13</sup>C do óleo de soja epoxidado, do OSET e do OSAA. Os espectros apresentam os sinais referentes às metilas terminais, e aos carbonos secundários, na faixa de deslocamento químico de 10 a 15 ppm e de 20 a 40 ppm, respectivamente. Outro sinal que todos espectros apresentam é relativo à carbonila de éster, presente na faixa de deslocamento químico 170 a 175 ppm. No óleo de soja transesterificado, OSET, os sinais referentes aos carbonos (C19 e C20) do glicerol não são observados, e surge o sinal proveniente do 1,4-butanodiol, mais precisamente do carbono ligado ao oxigênio, na faixa de deslocamento químico de 60 a 65 ppm. Os carbonos secundários da cadeia hidrocarbônica aparecem sobrepostos na

região de 20 a 40 ppm. No espectro do óleo de soja que sofreu abertura de anel, o OSAA, os sinais pertencentes aos carbonos do glicerol (C19 e C20) permaneceram, pois, a modificação ocorreu apenas no anel oxirano, que foi aberto e reagido com 1,4-butanodiol, sinal que aparece na mesma faixa correspondente ao OSET. A reação de abertura é confirmada pela ausência dos sinais referentes aos carbonos do epóxido e o aparecimento dos sinais em 60 e 68 ppm referentes aos carbonos C9 e C10. A região de deslocamento químico na faixa de 140 a 145 ppm refere-se a presença de carbonos vinílicos. A formação da insaturação pode ter ocorrido devido a uma reação de eliminação de água favorecida pela presença de um alto teor de hidroxilas presentes no óleo base e na presença de catalisador ácido. Os índices de hidroxila não foram determinados devido às restrições impostas pela pandemia da COVID-19. De qualquer maneira, os resultados obtidos via RMN <sup>13</sup>C confirmam que a reação de abertura de anel ocorreu com sucesso, porém a presença do meio ácido e longo tempo de reação favorecem a ocorrência de reações de eliminação.



**Figura 14.** Espectros de RMN-<sup>13</sup>C do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz).

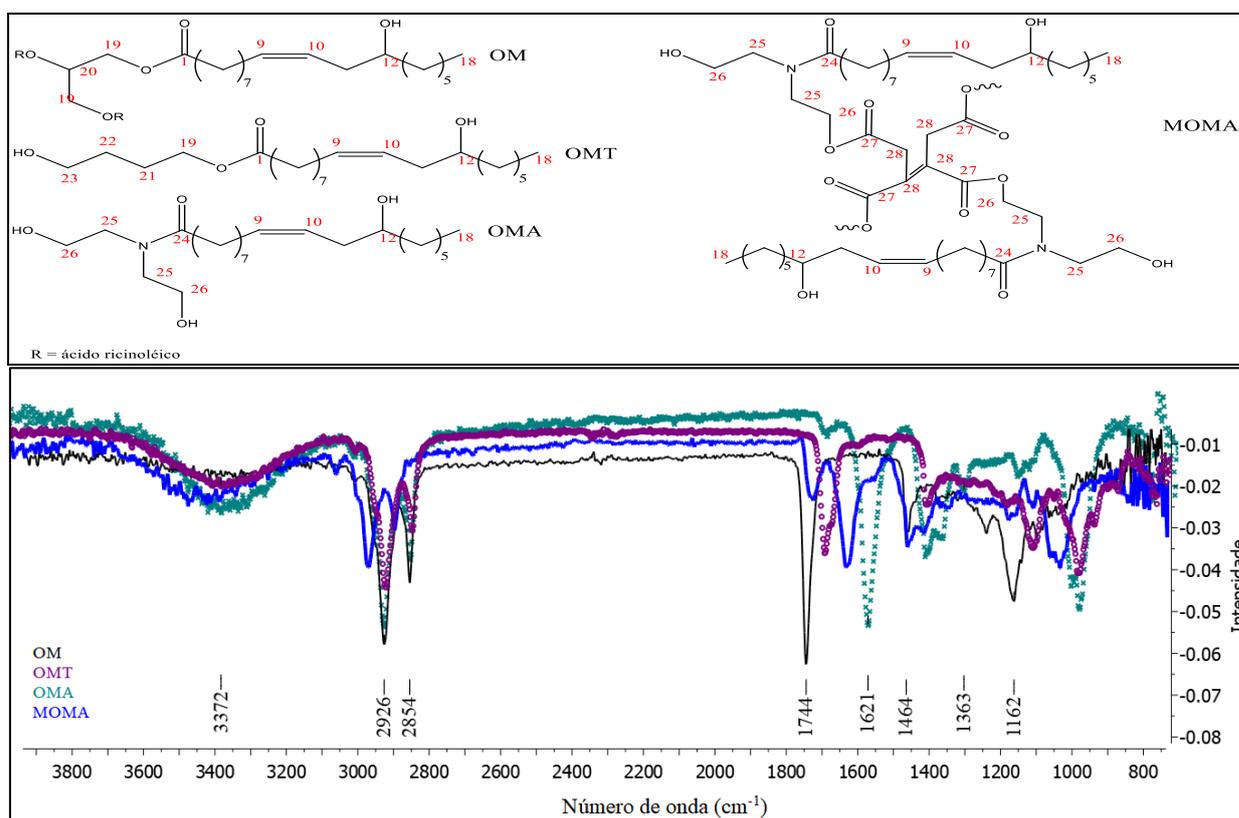
Fonte: Da autora (2022).

Perante os resultados alcançados via análise de RMN  $^{13}\text{C}$  foi possível confirmar as estruturas de cada óleo bruto e de todos os óleos base sintetizados e o sucesso da reação.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A **figura 15** mostra os espectros de FTIR do OM, OMT, OMA e MOMA. Verificou-se em todos os espectros a banda em  $3372\text{ cm}^{-1}$  e em  $1053\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento e deformação da hidroxila (-OH), respectivamente. Podendo essa hidroxila ser oriunda de álcool ou do ácido carboxílico. A banda de menor intensidade em  $3013\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C-H presente nos carbonos vinílicos C9 e C10. As bandas em  $2926\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  são originárias das vibrações de estiramento C-H do grupo metila e em  $1053\text{ cm}^{-1}$  da deformação do mesmo. A banda em  $1744\text{ cm}^{-1}$  e em  $1464\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento e deformação, respectivamente da carbonila de éster. Esses resultados são confirmados com os encontrados na literatura (3).

Nos espectros do OMA e do MOMA aparecem duas bandas adicionais, uma em  $1621\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1363\text{ cm}^{-1}$  pertencentes aos estiramentos N-H da amida e C-N da amina terciária, respectivamente. Nos espectros do OM e OMT aparecem a banda a  $1621\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O de éster.

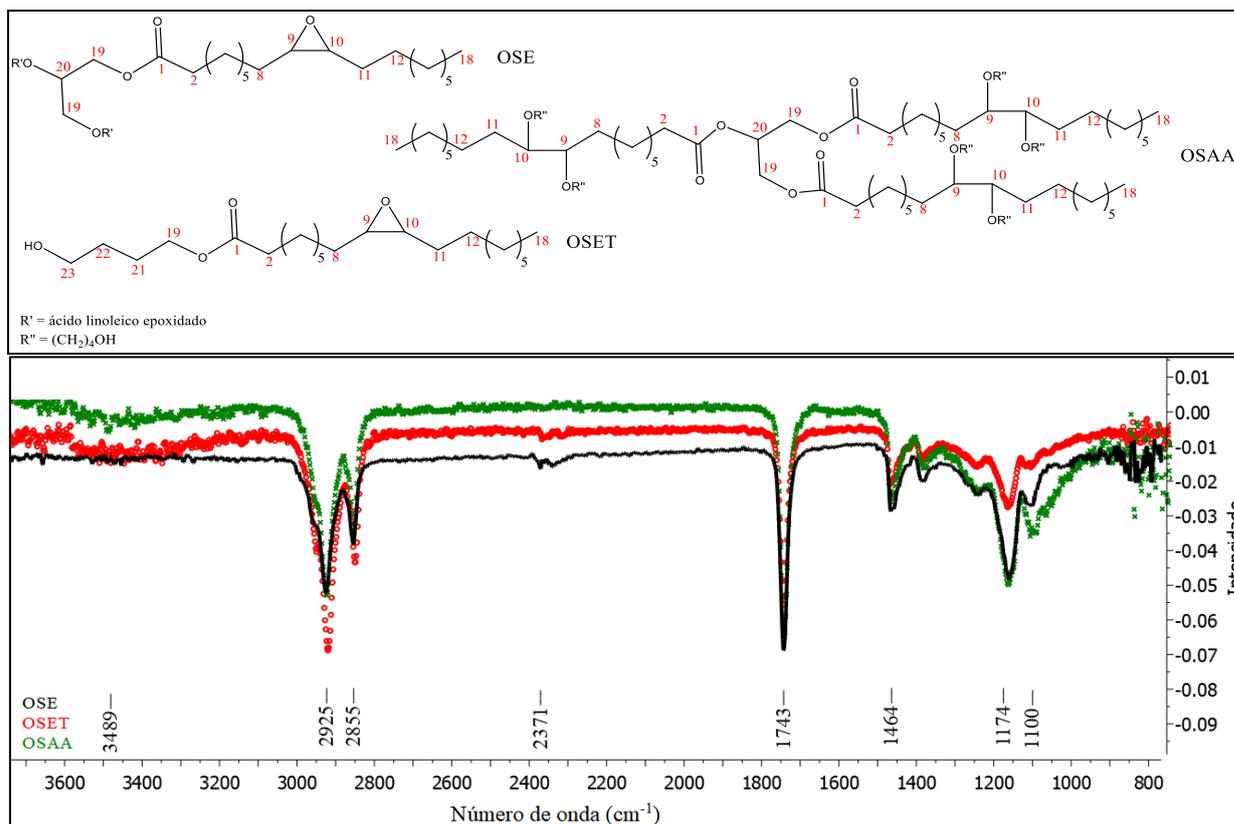


**Figura 15.** Espectros de FTIR do óleo de mamona e óleos base sintetizados.

Fonte: Da autora (2022).

A **figura 16**, referente aos espectros de FTIR do OSE, OSET e OSAA, apresenta algumas bandas vibracionais comuns aos espectros de FTIR do óleo de mamona e seus óleos base derivados, pois todos os óleos base são oriundos de triglicerídeos, no caso, do óleo de soja epoxidado e do óleo de mamona. Os óleos base derivados do óleo de soja, OSET e OSAA apresentam as bandas de estiramento em  $3489\text{ cm}^{-1}$  e deformação em  $1174\text{ cm}^{-1}$  relativos às hidroxilas que foram inseridas pelo 1,4-butanodiol. Já as bandas de estiramento em  $2925\text{ cm}^{-1}$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  e a banda de deformação em  $1100\text{ cm}^{-1}$  são pertencentes a ligação C-H do grupo metila, o estiramento em  $1743\text{ cm}^{-1}$  e a deformação em  $1464\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à presença da carbonila de éster presente em todas as cadeias. Infelizmente, a banda de epóxido que ocorre na região em torno de  $830\text{ cm}^{-1}$ , não apresentou uma boa resolução.

Diante dos resultados apresentados, foi possível confirmar a determinação estrutural tanto dos óleos brutos quanto dos óleos base sintetizados, quanto corroborar os resultados obtidos via RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 16.** Espectros de FTIR do óleo de soja epoxidado e óleos base sintetizados.

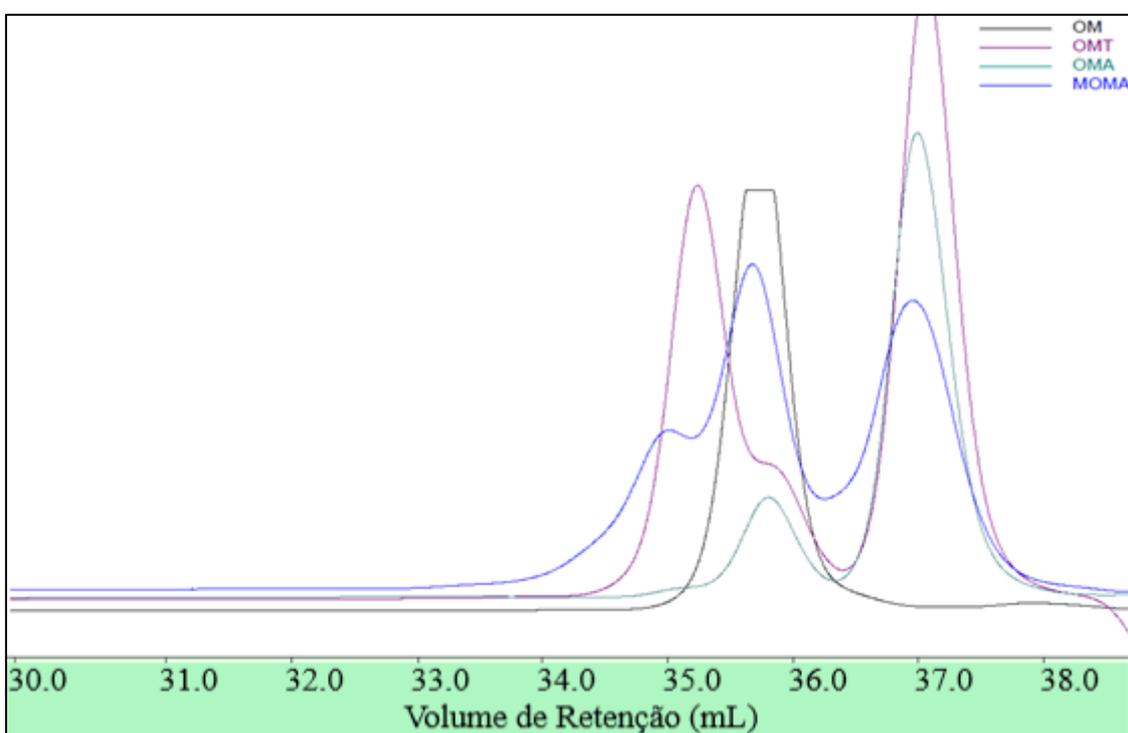
Fonte: Da autora (2022).

### 4.3 CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO

A cromatografia de exclusão por tamanho foi empregada para estimar a massa molar dos óleos modificados. A massa molar é importante pois possui relação direta com a viscosidade. Baixa massa molar significa um decréscimo nessas variantes, consequentemente, uma alta massa molar significa um acréscimo nas mesmas (32,33).

Na **figura 17** são apresentadas as curvas obtidas de SEC das amostras OM, OMT, OMA e MOMA. Para o OM, observa-se uma curva monomodal centrada no volume de retenção de 36 mL, correspondendo a uma massa molar numérica média ( $M_n$ ) de  $1037 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e uma massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de  $1316 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , empregando uma curva de calibração com padrões de poliestireno. Para o OMT, aparecem dois sinais, sendo o sinal mais intenso em maior volume de retenção, aproximadamente 37 mL, correspondendo a uma  $M_n$  de  $911 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e a  $M_w$  de  $1709 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Considerando a reação de transesterificação, uma diminuição da massa molar é esperada, porém a presença de um sinal a menor volume de retenção, aproximadamente 35 mL, o que corresponde a uma  $M_n$  de  $1610 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  é um indicativo da ocorrência de reações de

eterificação através dos grupos OH levando à formação de moléculas de maior massa molar. A presença de um ombro, no mesmo volume de retenção do OM, indica que a reação não foi completa. No caso do OMA, observa-se o mesmo comportamento, e um sinal mais intenso em um volume de retenção maior, de 37 mL, correspondendo a massas menores, sendo  $M_n$  de  $821 \text{ g.mol}^{-1}$  e o  $M_w$  de  $844 \text{ g.mol}^{-1}$ , o que está de acordo com a modificação realizada que leva à formação de amidas. A curva referente ao MOMA é multimodal, apresentando sinais a volume de retenção menores em relação ao OMA, indicando um aumento de massa ( $M_n$  de  $1856 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_w$  de  $2016 \text{ g.mol}^{-1}$ ), o que corrobora com a reação de maleinização. Entretanto, a presença do sinal em 37 mL indica a presença de OMA não reagido, mostrando que a reação não foi completa.

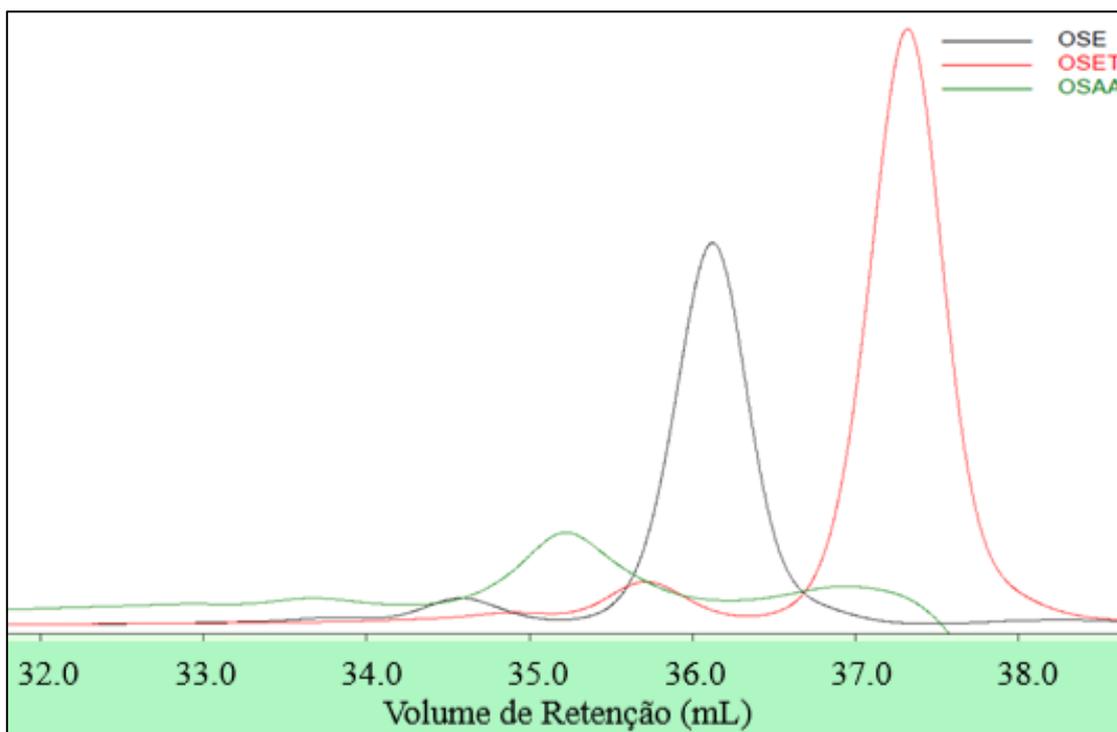


**Figura 17.** Cromatogramas do óleo de mamona, OMT, OMA e MOMA.

Fonte: Da autora (2022).

Na **figura 18** são mostradas as curvas de SEC das amostras OSE (a), OSET (b) e OSAA (c). O OSE, apresenta uma curva monomodal centrada em 36 mL, correspondendo a uma  $M_n$  de  $1280 \text{ g.mol}^{-1}$  e uma  $M_w$  de  $1544 \text{ g.mol}^{-1}$ . Observa-se também um sinal de baixa intensidade a menores volumes de eluição, próximos a 34,5 mL, o que é indicativo da presença de produtos de maior massa molar no óleo de partida. Na amostra transesterificada, OSET, observam-se dois sinais, um com volume de retenção maior em 37,5 mL, correspondendo a uma  $M_n$   $814 \text{ g.mol}^{-1}$  e a  $M_w$   $825$

$\text{g.mol}^{-1}$  conforme esperado, e outro no mesmo volume de retenção do OSE, indicando que a transesterificação não foi completa. Na curva do OSAA, ocorre somente um sinal intenso com um volume de retenção menor, em 35 mL, conseqüentemente uma maior massa molar ( $M_n$  de  $1726 \text{ g.mol}^{-1}$  e um  $M_w$  de  $1761 \text{ g.mol}^{-1}$ ), o que pode ser conseqüência de reações secundárias de eterificação. Cabe salientar, entretanto, que a reação de abertura de anel epóxido resulta numa mudança de estrutura química da molécula a qual pode levar a diferença de volume hidrodinâmico em solução em relação à amostra OSE.



**Figura 18.** Cromatogramas do óleo de soja epoxidado OSE, OSET e OSAA.

Fonte: Da autora (2022).

#### 4.4 VISCOSIDADE

A análise reológica foi realizada a fim de determinar as viscosidades dinâmicas a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  que posteriormente foram utilizadas para calcular o índice de viscosidade, conforme resumido na **Tabela 7**. A viscosidade é uma das características mais importantes de um lubrificante, pois é a principal responsável pela espessura da película lubrificante sobre o material (34).

Os derivados do óleo de mamona apresentaram os maiores valores de viscosidade, isso se deve ao ácido graxo ricinoleico, componente majoritário do óleo de

mamona, possuir uma hidroxila no carbono 12. Essa hidroxila faz com que a sua viscosidade seja maior que dos demais óleos, como o do óleo de soja epoxidado, devido a presença de interações moleculares do tipo ligações de hidrogênio que dificultam o movimento da cadeia (20,35).

O óleo de mamona mostrou uma viscosidade dinâmica de 242 cP à 40 °C, e de 20 cP à 100 °C, resultando em um índice de viscosidade de 95. O OMT, óleo de mamona que foi transesterificado, ou seja, um monoéster graxo de 1,4-butanodiol, apresentou um aumento na viscosidade passando para 550 cP e 111 cP, à 40 °C e 100 °C, respectivamente, e um índice de viscosidade de 296. Apesar da menor massa molar do OMT em relação ao OM, este aumento pode estar relacionado a presença de frações de maior massa molar resultantes da eterificação como evidenciado na análise de cromatografia por exclusão de tamanho. Além disso, cabe ressaltar que o OMT apresenta uma cadeia linear favorecendo um maior número de interações intermoleculares via ligação de hidrogênio, enquanto o OM possui uma cadeia ramificada (triglicerídeo). O OMA, óleo de mamona aminolizado com dietanolamina, apresentou uma viscosidade similar à do OMT à 40 °C, de 590 cP, mas superior à 100 °C, passando para 290 cP, o que desencadeou no maior índice de viscosidade, de 514. Essa característica se deve a presença de um maior número de ligações de hidrogênio. O MOMA, OMA maleinizado, mostrou uma altíssima viscosidade à 40 °C, de 1910 cP, devido à maior massa molar. Porém, a viscosidade à 100 °C decaiu drasticamente, alcançando o valor de 70 cP, devido à presença de OMA não reagido e à maior instabilidade térmica da molécula, conforme descrito na seção 4.6.

O óleo de soja epoxidado apresentou uma viscosidade de 180 cP e 21 cP à 40 °C e 100 °C respectivamente, acarretando em um índice de viscosidade de 138. O produto OSET, transesterificado com 1,4-butanodiol, obteve uma maior mobilidade na sua cadeia, devido à formação de um monoglicerídeo. OSET mostrou uma viscosidade de 151cP e 19 cP em 40 °C e 100 °C respectivamente, gerando um índice de viscosidade de 144. O OSAA, produto da reação de abertura dos anéis epóxidos do óleo de soja epoxidado, apresentou uma viscosidade de 363 cP e 39 cP a 40 °C e 100 °C respectivamente, resultou em um índice de viscosidade maior, de 157. Essa variação tão expressiva resulta na formação de maior número de interações intermoleculares de ligações de hidrogênio, introduzidas pela reação de abertura do anel epóxido e aumento da massa molar, conforme confirmado pelos dados de SEC. Esse comportamento foi visto por Moreira e colaboradores ao comparar produtos obtidos da mistura de lubrificante naftalênico e poliésteres de óleo de moringa. Foi observado que há um

aumento nos valores de viscosidade e VI, aumentando o comprimento da cadeia de ácidos graxos ou álcool e conseqüentemente massa molar (38).

**Tabela 7.** Viscosidades dinâmicas e índices de viscosidade dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.

Amostra	Viscosidade Dinâmica (cP)		Índice de Viscosidade*	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )
	40 °C	100 °C		
OM	242	20	95	1037
OMT	550	111	296	911
OMA	590	290	514	821
MOMA	1910	70	90	1856
OSE	180	21	138	1280
OSET	151	19	144	814
OSAA	363	39	157	1726

\* Determinado considerando uma densidade unitária dos produtos.

Fonte: Da autora (2022).

#### 4.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez possui uma grande importância quando se trata de lubrificantes, pois a acidez pode induzir a oxidação e corrosão de metais (22). A **tabela 8** apresenta os índices de acidez dos produtos obtidos. A acidez em óleos vegetais é oriunda normalmente de processos de hidrólise de ésteres durante a preparação e/ou armazenamento, como pode ser observado pelos valores de índice de acidez apresentados pelo OM e o OSE.

O derivado OMT, obtido a partir da reação de transesterificação a temperatura ambiente apresentou um baixo valor de acidez, enquanto o OMA, preparado a partir da reação com dietanolamina a 130 °C apresentou maior valor de acidez. Quando o OMA foi maleinizado a 150 °C, a acidez aumentou drasticamente devido ao fato da inserção do anidrido maleico, que na estrutura se apresenta na forma ácida.

Em relação aos derivados do óleo de soja epoxidado, o OSET, que foi transesterificado em meio básico a temperatura de 150 °C, apresentou um índice de acidez relativamente baixo, assim como o OSAA que foi preparado sob catálise ácida (HBF<sub>4</sub>) na temperatura de 60 °C.

A acidez tem relação direta com a oxidação, pois altos valores de acidez induzem a corrosão de metais, em vista disso, pode-se dizer que todos os compostos exceto o MOMA, estão aptos a serem candidatos a óleo-base de lubrificantes e que a preparação de derivados a temperaturas elevadas leva a um aumento de acidez no produto final quando não são empregados catalisadores básicos.

**Tabela 8.** Índice de acidez dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.

Amostra	OM	OMT	OMA	MOMA	OSE	OSET	OSAA
IA (mg KOH/ g)	< 2*	0,9	2,5	18,1	< 2 *	1,1	1,3

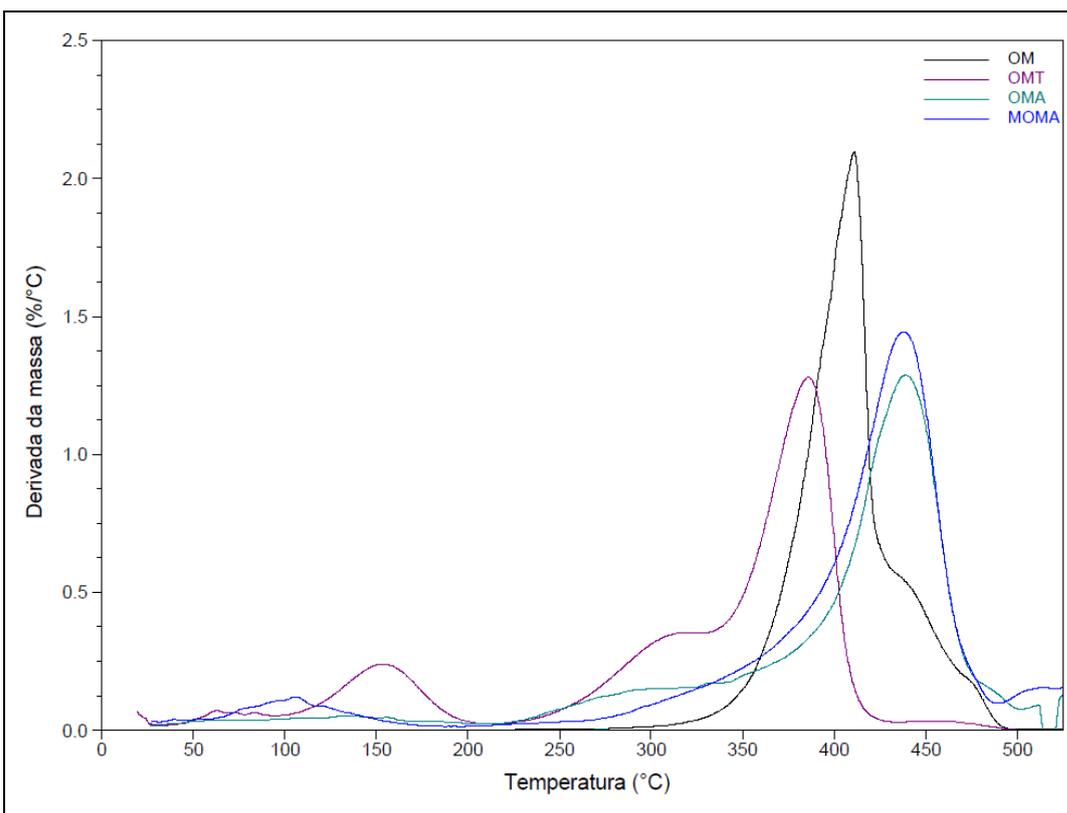
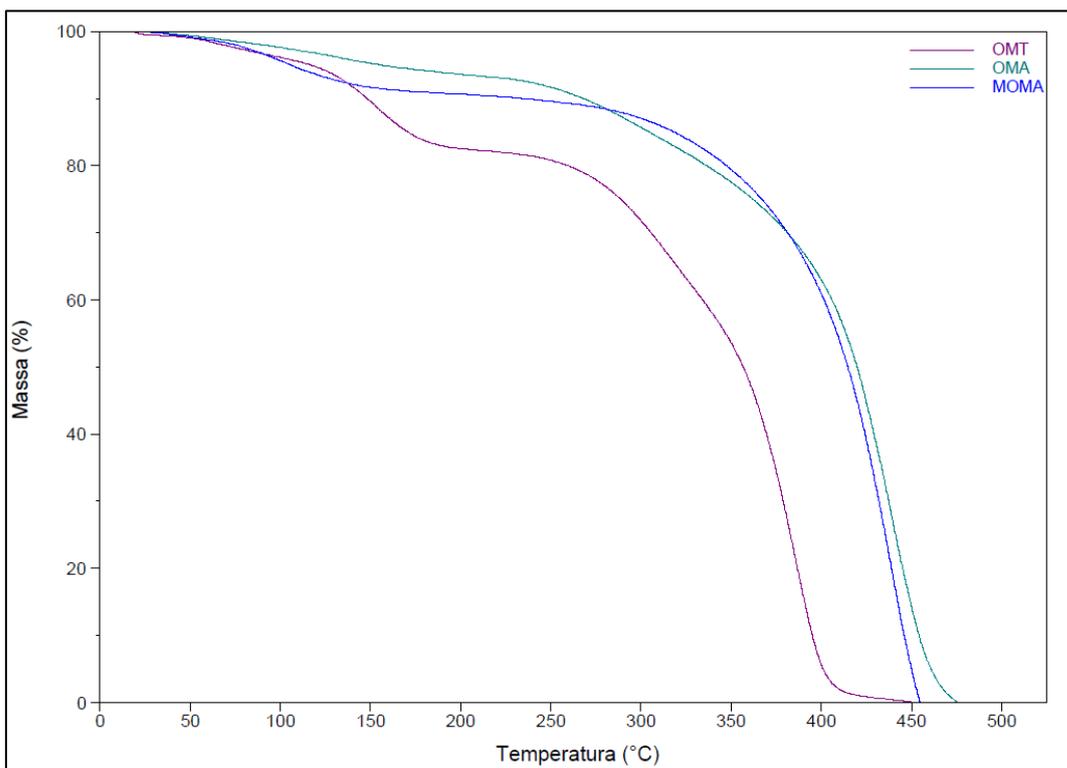
\*American Society for Testing and Materials standard – ASTM.

Fonte: Da autora (2022).

#### 4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria foi utilizada para determinar a perda ou ganho de massa em função da temperatura e a partir da derivada de primeira ordem dessa função obteve-se a temperatura máxima de degradação das amostras.

Na **figura 19**, são mostrados os termogramas e a derivada (DTG), das amostras do óleo de mamona e seus óleos base derivados, OMT, OMA e MOMA. O óleo de mamona apresentou apenas um estágio de perda de massa, correspondendo a cerca de 99% da massa inicial, com máxima temperatura de perda na temperatura de 411 °C. O OMT e o OMA apresentaram três estágios de perda de massa. O primeiro, em temperatura inferior a 200 °C, relativo à perda de voláteis como resíduo de solvente oriundo do processo de purificação. Um segundo processo entre 200 e 300 °C provavelmente devido a perda da porção éster e/ou amida e o terceiro referente à degradação da cadeia carbônica correspondendo a uma perda de 62 % e 77 % respectivamente. A temperatura máxima de degradação do OMT foi de 387 °C e do OMA 438 °C. O MOMA apresentou dois estágios de perda de massa, sendo o de maior perda o segundo, cerca de 89 %, o pico de degradação máxima mostrou-se igual ao do OMA, em 438 °C.

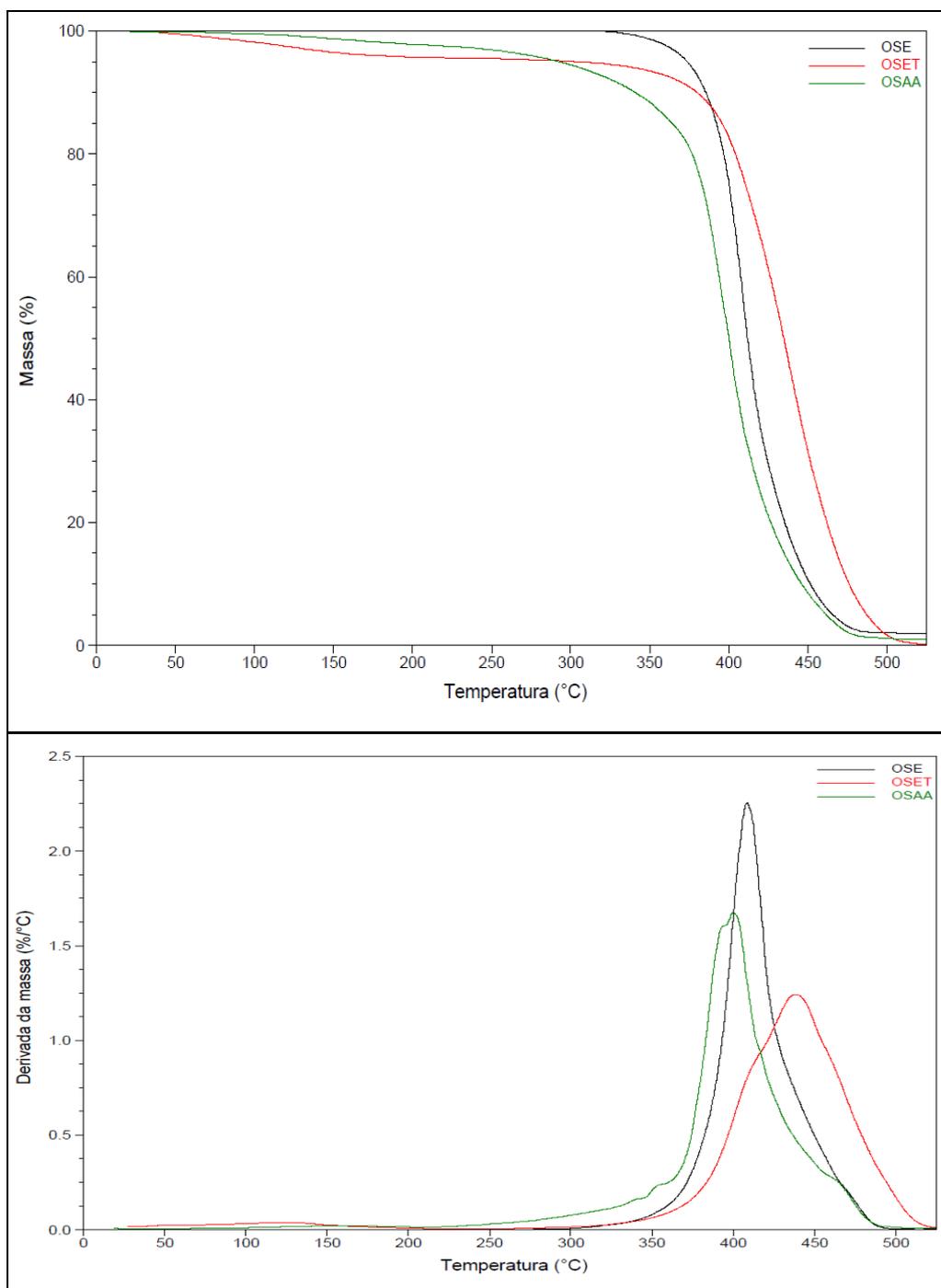


**Figura 19.** Termogramas TGA e DTG do óleo de mamona e óleos base sintetizados (atmosfera inerte de nitrogênio, 20 °C min<sup>-1</sup>).

Fonte: Da autora (2022).

A **figura 20** apresenta os termogramas e as curvas de DTG do óleo de soja epoxidado e seus derivados. Os óleos base, bem como o óleo de soja epoxidado,

apresentaram um único estágio de perda de massa correspondendo a 99 %. A temperatura máxima de degradação do OSE foi de 408 °C, do OSET, 438 °C e do OSAA, 400 °C.



**Figura 20.** Termogramas TGA e DTG do óleo de soja epoxidado e óleos base sintetizados (atmosfera inerte de nitrogênio, 20 °C min<sup>-1</sup>).

Fonte: Da autora (2022).

Na **tabela 9** são resumidos os estágios de perda de massa, porcentagem de perda, temperatura inicial ( $T_{\text{onset}}$ ) e temperatura máxima de degradação ( $T_{\text{peak}}$ ) dos óleos de partida e óleos base sintetizados.

**Tabela 9.** Valores de  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{peak}}$  e perda de massa por TGA, dos óleos vegetais e dos óleos base sintetizados.

Amostra	Primeiro estágio			Segundo estágio			Terceiro estágio		
	$T_{\text{onset}}$	$T_{\text{peak}}$	D	$T_{\text{onset}}$	$T_{\text{peak}}$	D	$T_{\text{onset}}$	$T_{\text{peak}}$	D
OM	368	411	99	-	-	-	-	-	-
OMT	117	153	16.	256	306	22	351	387	62
OMA	119	123	8	228	290	13	402	438	77
MOMA	99	107	9	381	438	89	-	-	-
OSE	385	408	99	-	-	-	-	-	-
OSET	380	438	99	-	-	-	-	-	-
OSAA	405	400	99	-	-	-	-	-	-

$T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{peak}}$  em °C; degradação (D) em %.

Fonte: Da autora (2022).

A estabilidade térmica dos óleos pode ser avaliada pela  $T_{\text{onset}}$  do processo de perda relativo à degradação do composto, excluindo nessa discussão a perda de voláteis. Levando isso em consideração, observa-se que OMT e OMA apresentaram uma menor estabilidade térmica que o óleo de mamona devido à menor massa molar desses compostos. No caso do MOMA, apesar da maior massa molar, apresentou menor  $T_{\text{onset}}$  devido à degradação inicial do derivado maleinizado.

No caso do OSE e seus derivados, o OSAA apresentou menor estabilidade devido à perda inicial dos substituintes inseridos com a abertura de anel e o OSET, de menor massa, apresentou maior estabilidade e uma temperatura máxima de degradação em 438 °C.

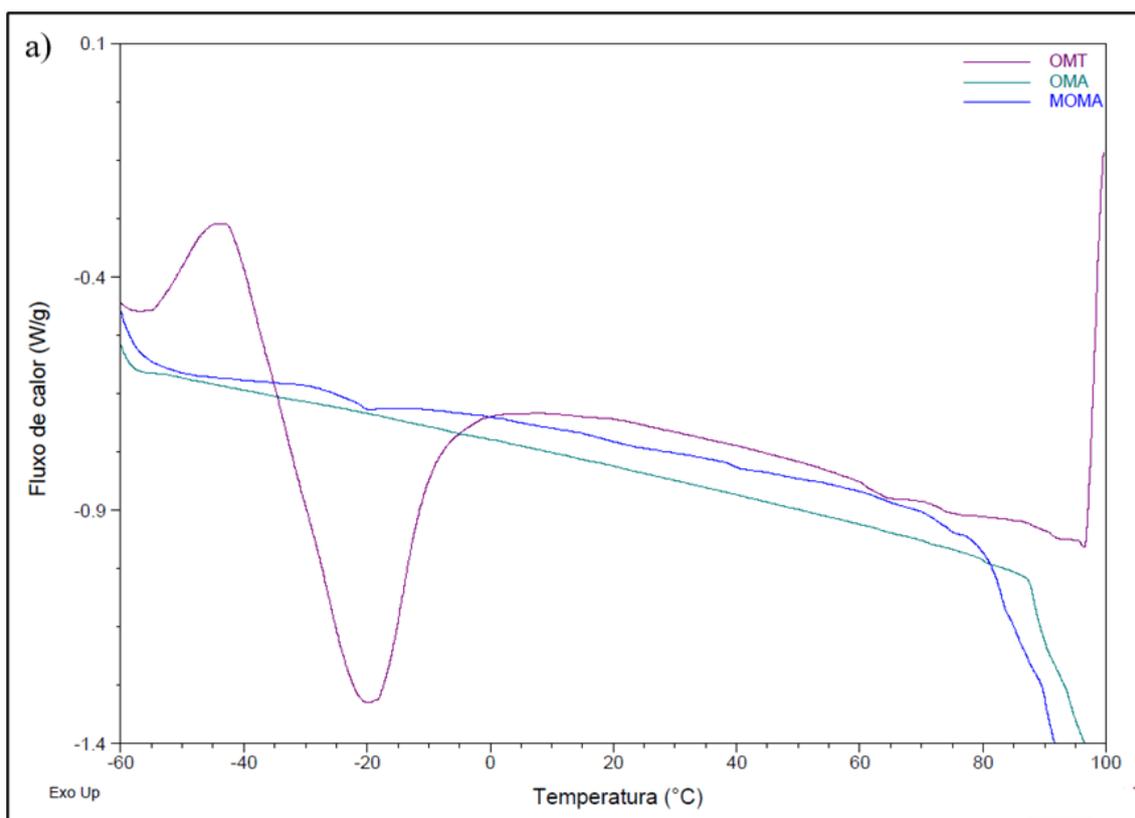
#### 4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise de DSC foi empregada para determinar o ponto de fluidez, conhecido como *pour point*, que é a menor temperatura em que o óleo possui caráter fluido e que abaixo dessa solidifica-se. Essa temperatura tem sido estimada na literatura por DSC através da determinação da temperatura de fusão, que é a temperatura em que ocorre a

transição de fases, de sólido para líquido (30). O ponto de fluidez é um parâmetro muito importante de se determinar quando se fala de óleos, pois a fluidez determina se o óleo pode ser utilizado como lubrificante (31).

A **figura 21** apresenta os termogramas de DSC dos derivados de óleo de mamona (**Figura 21a**) e do óleo de soja epoxidado e seus derivados (**Figura 21b**). Nota-se que o OMT e MOMA apresentaram eventos térmicos na faixa de temperatura analisada, provavelmente devido a presença de moléculas de maior massa molar. Observa-se, claramente para o OMT um processo de cristalização a frio a - 40 °C e a posterior fusão em - 20 °C. No caso do MOMA esses eventos térmicos são menos evidentes. Esse mesmo comportamento foi descrito por Salih e colaboradores, após a reação de abertura de anel epóxido do ácido ricinoleico epoxidado com PTSA e ácido esteárico o produto obtido apresentou um pour point de - 20°C. Esse comportamento pode estar atrelado a quebra do triglicerídeo e o aumento de hidroxilas no éster de ácido graxo obtido.

Considerando a temperatura de fusão como o *pour point*, o OMT é um lubrificante que poderia trabalhar até - 11 °C, pois é indicado utilizar um lubrificante que tenha o *pour point*, cerca de 9 °C abaixo do que a temperatura utilizada no maquinário (12). Já o OMA, não apresentou eventos térmicos na faixa de temperatura em que a análise foi realizada, sugerindo que o ponto de fusão seja abaixo de - 60 °C.



**Figura 21.** Termogramas do segundo aquecimento de DSC dos derivados do óleo de mamona (a), do óleo de soja epoxidado e óleos base sintetizados (b) (2º aquecimento, 20 °C.min<sup>-1</sup>).

Fonte: Da autora (2022).

Analisando os termogramas do óleo de soja epoxidado e seus derivados, OSET e OSAA, nota-se um comportamento similar entre OSE e OSET, ambos possuem dois eventos térmicos endotérmicos, que não estão presentes no termograma do OSAA. Isso indica a influência do anel epóxido sobre os eventos térmicos. O anel epóxido possui oxigênio em sua composição, o que fortalece as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, que devem ser quebradas para o composto fundir, devido a isso há uma necessidade maior de energia para fundir. O primeiro evento endotérmico durante o segundo aquecimento foi aproximadamente em -20 °C, e o segundo evento em cerca de -5 °C. Esse resultado está de acordo com o apresentado por Salih e colaboradores, em que estipularam a faixa de -16 a -10 °C para o que chamaram de ponto de solidificação. No caso do OSAA, um evento endotérmico numa ampla faixa de temperatura (entre -40 a 20 °C) é observado, indicando a heterogeneidade da amostra.

Os resultados de DSC sugerem o uso dos lubrificantes OSE e OSET a temperaturas acima de 4 °C, o OMT acima de -11 °C, OSAA acima de 20 °C, enquanto

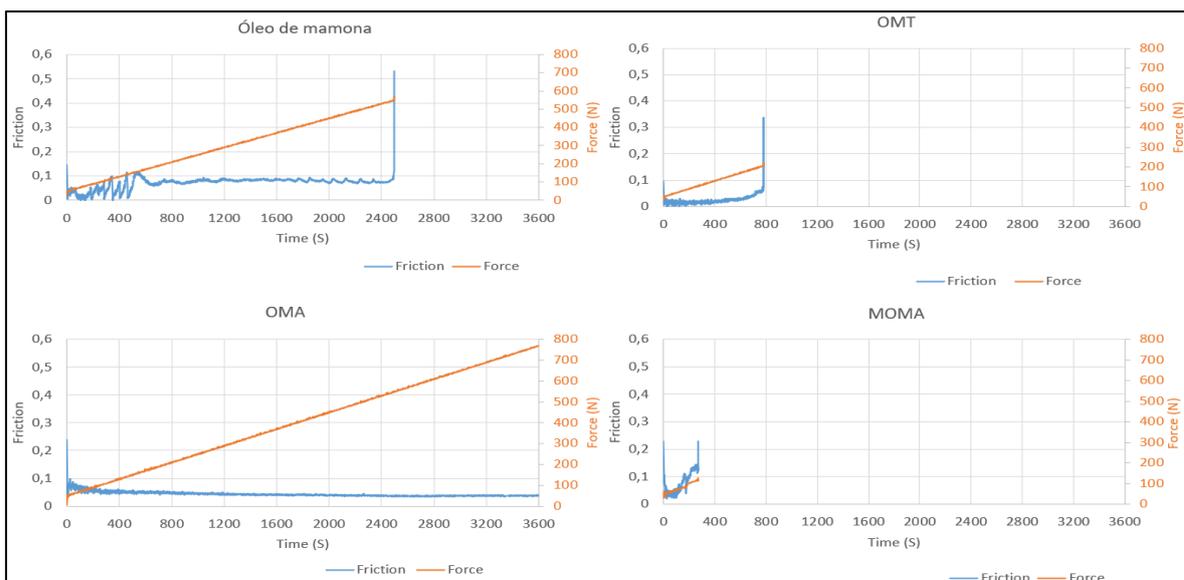
para o OMA o uso em temperaturas mais baixas, visto que não houve a presença de eventos térmicos de fusão na faixa de temperatura analisada.

#### 4.8 TRIBOLOGIA

A tribologia é uma área que envolve o estudo do atrito, da falha e da lubrificação, e foi empregada a fim de compreender a capacidade mecânica dos óleos base.

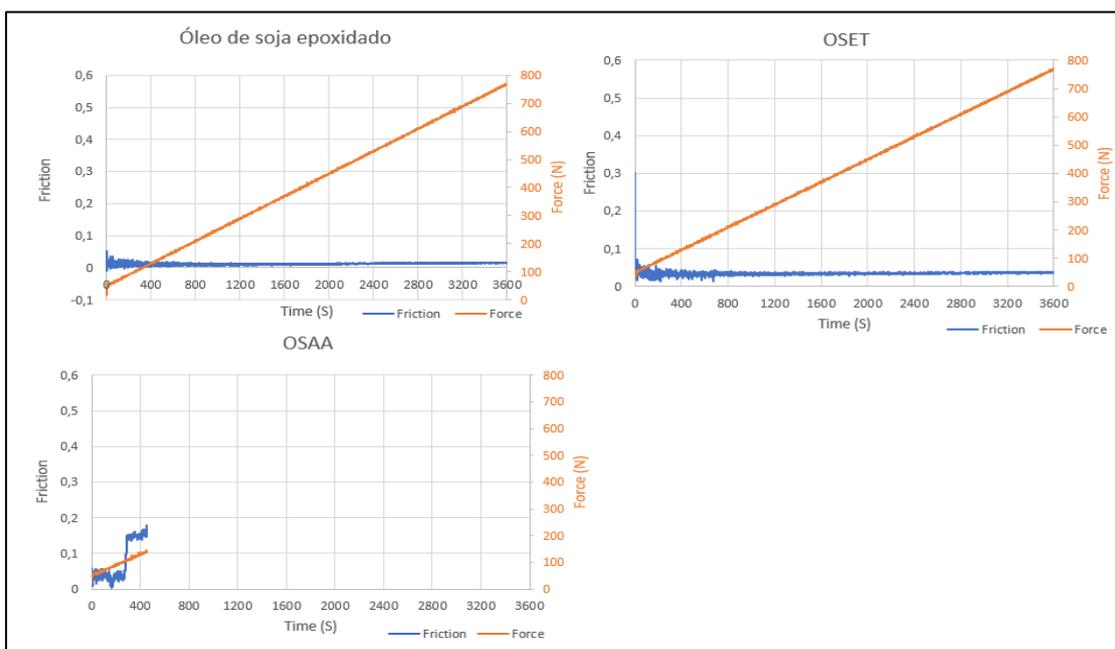
Os ensaios tribológicos foram realizados em triplicatas conforme descrito na parte experimental. Uma força inicial de 50 N foi aplicada, e aos poucos foi aumentada a uma taxa constante de 0,2 N. Os ensaios foram de 60 minutos ou até a ocorrência da falha por desgaste e os discos e pinos utilizados possuíam rugosidades de aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$ . A falha por desgaste de adesão é uma das mais prejudiciais que há, pois nessa pode ocorrer a remoção e ou estrago de parte do material da superfície de um sólido como resultado da ação mecânica (36, 37).

Na **tabela 10** estão apresentadas as médias dos tempos de ensaio de cada amostra. A falha por desgaste foi caracterizada pelo aumento abrupto do coeficiente de fricção, que inicialmente fica em torno de 0 a 0,1 N em determinado valor de força aplicada. As **figuras 22 e 23** apresentam os gráficos de atrito e força em relação ao tempo do óleo de mamona e do óleo de soja epoxidado e seus óleos bases sintetizados, respectivamente.



**Figura 22.** Gráficos de força e atrito em relação ao tempo do óleo de mamona e dos óleos base sintetizados.

Fonte: LATRIB (2022).



**Figura 23.** Gráficos de força e atrito em relação ao tempo do óleo de soja epoxidado e dos óleos base sintetizados.

Fonte: LATRIB (2022).

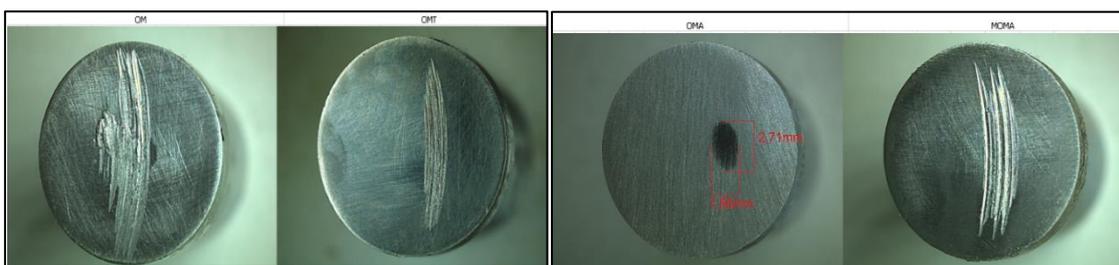
Avaliando a performance do óleo de mamona e dos óleos bases derivados no teste tribológico, apenas o OMA não apresentou falha por adesão durante o tempo de ensaio. O OM falhou após 40 min de teste, o OMT após 13 min e o MOMA após 5 min. Este é um indicativo que a presença de moléculas de maior massa molar é prejudicial à ação lubrificante. Na **figura 24** estão apresentados os pinos pós teste tribológico, onde é possível visualizar a falha por adesão nos óleos OM, OMT e MOMA, enquanto a falha por abrasão é parcialmente vista no OM e única falha apresentada no OMA, de forma oval com medidas de 1,6 mm de largura e 2,7 mm de altura.

**Tabela 10.** Médias das durações dos ensaios, força máxima aplicada e variação dos coeficientes de fricção finais dos ensaios tribológicos dos óleos vegetais e dos óleos base.

Amostra	Tempo (min)	Falha	Força (N)	Varição de Atrito
OM	40,0	Sim	500	0,5
OMT	13,0	Sim	80	0,3

OMA	60,0	Não	800	0,05
MOMA	5,0	Sim	120	0,2
OSE	60	Não	800	0,05
OSET	60	Não	800	0,05
OSAA	8	Sim	80	0,2

Fonte: Da autora (2022).



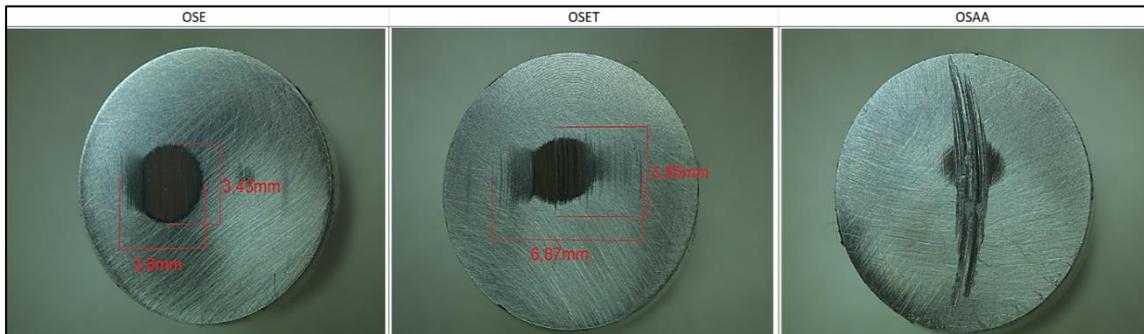
**Figura 24.** Pinos pós teste tribológico, com falha do tipo abrasão e adesão, do OM, OMT, OMA e MOMA, respectivamente.

Fonte: LATRIB (2022).

O óleo de soja epoxidado (OSE) e o óleo de soja epoxidado transesterificado (OSET) não sofreram falha do tipo desgaste por adesão, em contrapartida o óleo de soja com anéis epóxidos abertos (OSAA) mostrou falha após 8 min. Essa diferença de comportamento pode estar relacionada a maior viscosidade (363 cP), já que o OSE e o OSET são 180 e 151 cP, o que dificulta o movimento das cadeias carbônicas presentes no óleo base.

Outro ponto que deve ser considerado é presença do anel oxirano nos óleos a base de soja em que não houve falha por adesão, isso pode estar relacionado diretamente com a polaridade da molécula, que auxilia na adesão à superfície metálica, sem causar aumento excessivo na viscosidade como no caso do OSAA. Esse comportamento é similar aos resultados obtidos por Edla e colaboradores, quando modificaram quimicamente farelo de arroz e óleo de karanja, sendo uma das modificações através da epoxidação. Tanto o óleo de karanja quanto o de farelo de arroz epoxidado apresentaram menor coeficiente de atrito e menor cicatriz pós teste tribológico (39). A **figura 25** apresenta o estado pós-teste tribológico dos pinos utilizados. O OSE e o OSET apresentaram uma cicatriz arredondada referente ao disco

no pino, essas marcas são devido à abrasão, o OSE apresentou uma abrasão oval de largura de 3,8 mm e altura de 3,4 mm, já o OSET apresentou uma largura de 6,9 mm e altura de 3,9 mm. O OSAA também apresentou uma abrasão, porém não pode ser medida seu tamanho devido a falha por adesão.



**Figura 25.** Pinos pós teste tribológico, com falha do tipo abrasão e adesão do OSE, OSET e OSAA, respectivamente.

Fonte: LATRIB (2022).

## 5 CONCLUSÕES

Tendo em vista a proposta da presente dissertação bem como os resultados obtidos e apresentados foi possível sintetizar óleos base com potencial aplicação para biolubrificantes a base dos óleos vegetais de mamona e de soja epoxidado. Dois óleos base se mostraram sendo os mais promissores, o OMA oriundo do óleo de mamona e o OSET oriundo do óleo de soja epoxidado.

O OMA apresentou uma boa estabilidade térmica, com sua maior degradação ocorrendo na temperatura de 438 °C, um *pour point* menor que - 60 °C, uma viscosidade dinâmica a 40 °C de 590 cP, e de 290 cP a 100 °C, acarretando em um alto índice de viscosidade de 514, além de não ter ocorrido falha por desgaste no teste tribológico.

O OSET apresentou mesma estabilidade térmica que o OMA, com seu único estágio de degradação ocorrendo na temperatura de 438 °C, um *pour point* menor que - 5 °C, viscosidade dinâmica a 40 °C de 151 cP, e de 19 cP a 100 °C, acarretando a um índice de viscosidade de 144, além de não ter ocorrido falha por desgaste no teste tribológico.

Os resultados mostraram que a presença da amida na molécula do ácido ricinoleico provoca uma maior estabilidade térmica e uma menor variação da viscosidade com o aquecimento, garantindo um alto índice de viscosidade, o que é bom para biolubrificantes.

Além disso os resultados mostraram que a presença do anel oxirano e a esterificação do triglicerídeo com butanodiol provocam um aumento na estabilidade térmica oxidativa e um *pour point* em torno dos - 5 °C.

Embora tenha sido satisfatório a obtenção de óleos base para biolubrificantes, ainda há a necessidade de estudos mais profundos sobre a interação dos grupos amida e epóxi nas estruturas dos óleos base, pois parecem ser os responsáveis pela qualidade dos produtos, podendo ter relação direta com suas polaridades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Paraskar, P.M.; Prabhudesai, M.S.; Hatkar, V.M.; Kulkarni, R.D. Vegetable Oil Based Polyurethane Coatings – A Sustainable Approach: A Review. *Prog. Org. Coatings* **2021**, *156* (December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>.
- (2) 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. *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 997–1016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.106>.
- (3) Elango, R.K.; Sathiasivan, K.; Muthukumaran, C.; Thangavelu, V.; Rajesh, M.; Tamilarasan, K. Transesterification of Castor Oil for Biodiesel Production: Process Optimization and Characterization. *Microchem. J.* **2019**, *145* (October 2018), 1162–1168. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039>.
- (4) Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA. *Soja em números (safra 2020/21)*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2021. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsguide.40303> (accessed 2022-04-20).
- (5) National Commodity & Derivatives Exchange, *Performance Review of Commodity*. National Commodity & Derivatives Exchange, 2021. [https://ncdex.com/public/uploads/downloads/Castor%20Seed%20-](https://ncdex.com/public/uploads/downloads/Castor%20Seed%20) (accessed 2022-02-20).
- (6) CABI Organization. *Invasive Species Compendium*. CABI Organization. <https://www.cabi.org/isc/datasheet/47618#273B5280-E701-4863-98C5-99E0CB836378> (accessed 2022-02-20).
- (7) Lucheti Lubrificantes. *Lubrificantes - O surgimento e sua evolução*. Lucheti Lubrificantes. 2017. <https://www.lucheti.com.br/site/lubrificantes-o-surgimento-e-sua-evolucao/> (accessed 2021-08-25).
- (8) Honary, L.A.T., Richter, E. *Biobased Lubricant and Greases: Technology and Products*. John Wiley & Sons Ltd, 2011.
- (9) Pesquisa FAPESP. Da Vinci e a fricção. ed. 246. *Revista Pesquisa FAPESP*. 2016. <https://revistapesquisa.fapesp.br/folheie-a-edicao-246/> (accessed 2021-09-25).

- (10) Inovação Industrial. *História dos Lubrificantes: uso na indústria e rotinas humanas*. Inovação Industrial. 2018. <https://inovacaoindustrial.com.br/historia-dos-lubrificantes/> (accessed 2021-09-25).
- (11) PETROBRAS. Óleos básicos lubrificantes. PETROBRAS. 2019. <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Manual-de-Oleos-Basicos-Lubrificantes.pdf>. (accessed 2021-08-25).
- (12) D'Arce, M.A.B.R.O Processamento Industrial Do Óleo Vegetal e Do Farelo. *Visão agrícola* **2006**, 5, 140–141.
- (13) Damodaran, S., Parkin, K.L. *Química de Alimentos de FENNEMA*; Armed: Porto Alegre, **2019**, p. 1104.
- (14) O'Brien, R.D. *Fats and oils : formulating and processing for applications*; CRC Press LLC: New York, **2004**, p. 574.
- (15) Panhwar, T.; Mahesar, S.A.; Mahesar, A.W.; Kandhro, A.A.; Talpur, F.N.; Laghari, Z.H.; Chang, A.S.; Hussain Sherazi, S.T.H. Characteristics and Composition of a High Oil Yielding Castor Variety from Pakistan. *J. Oleo Sci.* **2016**, 65 (6), 471–476. <https://doi.org/10.5650/jos.ess15208>.
- (16) Omotehinse, S.A.; Igboanugo, A.C.; Ikhuoria, E.U.; Ehigie, C.A. Characterization of Castor Seed Oil Extracted from the Seed Species Native to Edo State , Nigeria. **2019**, 1 (1), 45–54.
- (17) Omohu, O.J.; Omale, A.C. Physicochemical Properties and Fatty Acid Composition of Castor Bean Ricinus Communis L. Seed Oil. *Eur. J. Biophys.* **2017**, 5 (4), 62. <https://doi.org/10.11648/j.ejb.20170504.11>.
- (18) Yeboah, A.; Ying, S.; Lu, J.; Xie, Y.; Amoanimaa-Dede, H.; Boateng, K. G. A.; Chen, M.; Yin, X. Castor Oil (Ricinus Communis): A Review on the Chemical Composition and Physicochemical Properties. *Food Sci. Technol.* **2021**, 41 (December), 399–413. <https://doi.org/10.1590/fst.19620>.
- (19) Koblitz, M.G.B. *Matérias-primas alimentícias. Composição e controle de qualidade*; Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, **2011**, p. 301
- (20) De Nascimento, B. *Óleos e lubrificantes: lubrificantes (petróleo e*

refinação livro 1). 2014. Kindle. p. 58.

- (21) Lubes em Foco. Especialistas projetam crescimento da demanda global de lubrificantes. *LUBES EM FOCO*. 2020. <http://www.lubes.com.br/Newsletter/News/2016/160115/pdf/160115-01.pdf> (ACCESSED 2021-09-22).
- (22) Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E. Biolubricant Basestocks from Chemically Modified Ricinoleic Acid. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2012**, *24* (1), 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2010.08.008>.
- (23) Saboya, R.M.A.; Cecilia, J.A.; García-Sancho, C.; Sales, A.V.; de Luna, F.M.T.; Rodríguez-Castellón, E.; Cavalcante, C.L. Synthesis of Biolubricants by the Esterification of Free Fatty Acids from Castor Oil with Branched Alcohols Using Cationic Exchange Resins as Catalysts. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *104* (February), 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.018>.
- (24) Rios, Í.C.; Cordeiro, J.P.; Arruda, T.B.M.G.; Rodrigues, F.E.A.; Uchoa, A.F.J.; Luna, F.M.T.; Cavalcante, 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. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *145* (November 2019), 112000. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>.
- (25) Borugadda, V.B.; Goud, V.V. Improved Thermo-Oxidative Stability of Structurally Modified Waste Cooking Oil Methyl Esters for Bio-Lubricant Application. *J. Clean. Prod.* **2016**, *112*, 4515–4524.
- (26) Karmakar, G.; Ghosh, P. Soybean Oil as a Biocompatible Multifunctional Additive for Lubricating Oil. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (1), 19–25. <https://doi.org/10.1021/sc500685r>.
- (27) Liu, W.; Duan, F.; Bi, Y. Fast and Simple Transesterification of Epoxidized Soybean Oil to Prepare Epoxy Methyl Esters at Room Temperature. *RSC Adv.* **2018**, *8* (23), 13048–13053. <https://doi.org/10.1039/c8ra00982a>.
- (28) Pin, J.M.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Cross-Linkable Liquid-Crystalline Biopolyesteramide as a Multifunctional Polymeric Platform Designed from Corn Oil Side-Stream Product of Bioethanol Industry. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (13),

1–8. <https://doi.org/10.1002/marc.201900093>.

(29) Kurańska, M.; Benes, H.; Polaczek, K.; Trhlikova, O.; Walterova, Z.; Prociak, A. Effect of Homogeneous Catalysts on Ring Opening Reactions of Epoxidized Cooking Oils. *J. Clean. Prod.* **2019**, *230*, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.096>.

(30) Ajithkumar, G., Jayadas, N. H., and Bhasi, M. Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry. *Lubrication Science* **2009**, *21*(1), 13-26. <https://doi.org/10.1002/lis.69>

(31) Cavalcanti, E.D.C.; Aguiéiras, É.C.G.; da Silva, P.R.; Duarte, J.G.; Cipolatti, E. P.; F, 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* **2018**, *215* (December 2017), 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.119>.

(32) Pavlak, R.P.; Neis, P.D.; Poletto, J.C.; De Barros, L.Y.; Ferreira, N.F. Wear, Friction and NVH Characterization Using a Laboratory-Scale Tribometer. *SAE Tech. Pap.* **2017**, Part F1298 (May). <https://doi.org/10.4271/2017-36-0003>.

(33) Lucas, E.F., Soares, B.G., Monteiro, E.E.C. *Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*; e-papers: Rio de Janeiro, **2001**.

(34) Salimon, J.; Abdullah, B. M.; Yusop, R. M.; Salih, N. Synthesis, Reactivity and Application Studies for Different Biolubricants. *Chem. Cent. J.* **2014**, *8* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-16>.

(35) Souza, L.A. Síntese de derivados oleicos e ricinoleicos e sua aplicação como plastificante para pvc e biolubrificantes. Pd.D. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, **2021**.

(36) Kania, D.; Yunus, R.; Omar, R.; Abdul Rashid, S.; Mohamad Jan, B. A Review of Biolubricants in Drilling Fluids: Recent Research, Performance, and Applications. *J. Pet. Sci. Eng.* **2015**, *135*, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.021>.

(37) Gahr, K-H.Z. *Microstructure and wear of materials*. Elsevier: New York, **1987**.

(38) 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 & Products*. **2020**, 158, 112937. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112937>.

(39) Edla, Sneha; Thampi, A. D.; Prasannakumar, Pranav; Rani, S. Evaluation of physicochemical, tribological and oxidative stability properties of chemically modified rice bran and karanja oils as viable lubricant base stocks for industrial applications. *Tribology International*. **2022**, 173, 107631. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107631>.