



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

LUCAS NATÃ DE MELO

**ESTUDO DO PROCESSO DE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS
VEGETAIS, COM FOCO NA AUTOINTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA, E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO DE SEUS PRODUTOS DE
REAÇÃO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro do Martins

57072-970 - Maceió – AL

LUCAS NATÃ DE MELO

ESTUDO DO PROCESSO DE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS, COM FOCO NA AUTOINTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA, E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO DE SEUS PRODUTOS DE REAÇÃO

Tese de doutorado apresentada no Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi

Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

MACEIÓ

2023

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

M528e Melo, Lucas Natã de.

Estudo do processo de interesterificação química de óleos vegetais, com foco na autointeresterificação do óleo de mamona, e avaliação do potencial uso de seus produtos de reação / Lucas Natã de Melo. – 2023.

221 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Janaína Heberle Bortoluzzi.

Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.

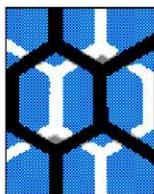
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 143-169.

Apêndices: f. 170-221.

1. Transesterificação. 2. Biodiesel. 3. Biolubrificantes. 4. Estolides. 5. Triacilgliceróis. 6. Diacilgliceróis. 7. Monoacilgliceróis. 8. Óleo de soja. 9. Óleo de coco. 10. Ácido ricinoleico. 11. Viscosidade. I. Título.

CDU: 66.067.16



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **LUCAS NATÃ DE MELO**, intitulada: *“Estudo do processo de interesterificação química de óleos vegetais, com foco na autointeresterificação do óleo de mamona, e avaliação do potencial uso de seus produtos de reação”*, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 10 de julho de 2023, às 14h, por meio de *videoconferência*.

Maceió, 10 de julho de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Data: 14/07/2023 11:57:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA, UFPR
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Documento assinado digitalmente
gov.br WAGNER ALVES CARVALHO
Data: 15/07/2023 07:42:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. WAGNER ALVES CARVALHO, UFABC
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Documento assinado digitalmente
gov.br SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 17/07/2023 10:30:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI, UFAL
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente
gov.br WANDER GUSTAVO BOTERO
Data: 15/07/2023 10:26:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. WANDER GUSTAVO BOTERO, UFAL

Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente
gov.br MARIO ROBERTO MENEGHETTI
Data: 17/07/2023 09:08:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. MARIO ROBERTO MENEGHETTI, UFAL
Coorientador

Documento assinado digitalmente
gov.br JANAINA HEBERLE BORTOLUZZI
Data: 12/07/2023 17:20:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. JANAINA HEBERLE BORTOLUZZI, UFAL
Presidente

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe, Maria José, e à minha companheira, Maria Lenilda, pela dedicação, paciência, confiança, compreensão e suporte essenciais durante toda esta jornada.

À Profa. Dra. Janaína Bortoluzzi, por todos os anos de orientação e compartilhamento de seu conhecimento, essenciais para a minha formação acadêmica e científica, além da amizade, disponibilidade, confiança e compreensão nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Mario Meneghetti, pela coorientação durante a minha pós-graduação e pelas valiosas discussões e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Simoni Meneghetti, pelas importantes contribuições e sugestões, bem como, juntamente com o Prof. Mario, pela confiança e pelo acolhimento no GCaR desde o início da minha formação científica.

Aos membros das bancas de defesa e de qualificação, pela disponibilidade em contribuir com o aprimoramento deste trabalho. Em especial, à Profa. Dra. Izabel Riegel, pelo auxílio com as determinações de tensão superficial, e ao Prof. Dr. Josué Carinhanha, pelas sugestões e disponibilização de reagentes para os testes de antiespumantes.

Às técnicas do NAPRMN, Carol e Isabella, pela pronta disponibilidade nas determinações de RMN.

Ao hialotecnista do IQB, Aldy, pelo auxílio com a construção do aparato para a determinação de ponto de fluidez.

Às alunas de iniciação científica que estiveram envolvidas no desenvolvimento deste projeto, Letícia e Glória.

Aos amigos da pós-graduação em Química Analítica do GCaR, Cristian, Débora, Filipe e Jailton, por todos os anos de amizade, companheirismo e resenhas, mesmo que muitas vezes a distância.

A todos os demais amigos e colegas de trabalho do GCaR: Alson, Bruna, Evellyn, Rayssa, dentre outros, pelas discussões, conversas descontraídas, conselhos e auxílios em análises, ou que, ainda que em pequenos gestos, possam ter contribuído para a realização deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro, e aos demais órgãos de fomento que apoiam as pesquisas desenvolvidas pelo GCaR (CNPq, FINEP, FAPEAL e INCT-Catálise).

RESUMO

Óleos e gorduras são importantes fontes biomássicas com diversas aplicações industriais e tecnológicas, na maioria das vezes após processos de modificação. Um exemplo é reação de transesterificação, a qual pode ser influenciada pela composição em termos de ácidos graxos (AGs) das matérias-primas. Desta forma, com o intuito inicial de comparar as reações de misturas de diferentes fontes de triacilgliceróis (TAGs), porém equivalentes em termos de composição em AGs, neste trabalho foram realizados estudos sobre a transesterificação de misturas binárias entre os óleos de mamona (OM), soja (OS) e coco (OC), na presença de metanol e NaOH, antes e após interesterificação química catalisada por CH_3OK . Para os casos em que o OM não está presente, os estudos mostraram que a redistribuição aleatória dos fragmentos graxos nos TAGs não afeta significativamente o comportamento cinético da reação de transesterificação. Por outro lado, misturas binárias contendo OM, antes e após interesterificação, mostraram comportamentos cinéticos diferenciados. Em outras palavras, a cinética da reação de transesterificação não depende apenas da composição em AGs dos óleos empregados quando utilizou-se OM como fonte de TAGs, mas também de como estes AGs estão organizados nos acilgliceróis. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que durante a interesterificação das misturas contendo este óleo, ocorre uma reação paralela de transesterificação, pois confirmou-se que, sob as condições adotadas neste trabalho, o grupo hidroxila presente no 12º carbono da porção ricinoleica do OM atua como agente de transesterificação. Nestes casos, foram observados aumentos de viscosidade (de 14 a 93%) em relação às misturas físicas contendo OM e surgimento de picos em elevados tempos de retenção em análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Análises de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) confirmaram que, durante a reação de interesterificação na presença de OM, ocorre a formação de estolides de acilgliceróis, cujas presenças explicam as menores taxas de transesterificação para misturas interesterificadas contendo este óleo. Esta é a primeira vez que a produção de estolides, oligômeros de ésteres de AGs com diversas aplicações industriais, é reportada em condições de interesterificação de TAGs. Estudos quantitativos por RMN ^{13}C apontaram elevados graus de esterificação (72-97%) das hidroxilas presentes no OM. Para entender melhor o processo reacional em estudo, foram realizadas as mesmas reações com OM puro (autointeresterificação). Após as reações de interesterificação do OM (80-120 °C, 15-150 min), mais uma vez observou-se a formação de estolides, bem como de di- e monoacilgliceróis, além de glicerol. Verificou-se também o aumento do grau de oligomerização e da viscosidade do material obtido com o aumento do tempo e da temperatura reacional. A amostra com maior viscosidade cinemática a 40 °C apresentou aumento de 146% em relação ao OM. A 120 °C, o processo reacional aparentou seguir cinética de segunda ordem, com constante de velocidade de $0,4984 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, em relação à concentração de TAGs. Os produtos derivados da autointeresterificação do OM demonstraram potencial de aplicação industrial como lubrificantes e antiespumantes após investigação de suas propriedades físico-químicas (viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor, cor ASTM, estabilidade termo-oxidativa, tensão superficial) e comparação com produtos similares reportados na literatura ou obtidos comercialmente.

Palavras-chave: Transesterificação. Biodiesel. Biolubrificantes. Estolides. Triacilgliceróis. Diacilgliceróis. Monoacilgliceróis. Óleo de soja. Óleo de coco. Ácido ricinoleico. Viscosidade.

ABSTRACT

Oils and fats are important biomass sources with several industrial and technological applications, most often after modification processes. An example is the transesterification reaction of these materials, which can be influenced by the composition of the raw materials in terms of fatty acids (FAs). Thus, with the initial aim of comparing the reactions of mixtures of different sources of triacylglycerols (TAGs), but equivalent in terms of FA composition, in this work, studies on the transesterification of binary mixtures of castor (OM), soybean (OS) and coconut (OC) oils, in the presence of methanol and NaOH, before and after CH₃OK-catalyzed chemical interesterification, were carried out. For cases in which OM is not present, studies have shown that random redistribution of fatty fragments in TAGs does not significantly affect the kinetic behavior of the transesterification reaction. On the other hand, binary mixtures containing OM, before and after interesterification, showed different kinetic behaviors. In other words, the kinetics of the transesterification reaction does not depend only on the FA composition of the oils used when utilizing OM as a source of TAGs, but also on how these FAs are organized in the acylglycerol molecules. From the results obtained, it was found that during interesterification of the mixtures containing this oil, parallel transesterification reaction occurs. It was confirmed that the hydroxyl group present on the 12th carbon of the ricinoleic portion of the OM acts as a transesterification agent under the interesterification conditions adopted in this work. In these cases, increases in viscosity in relation to physical mixtures containing OM (from 14 to 93%) and emergence of peaks of high retention times in high performance liquid chromatography (HPLC) determinations were observed. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) analyzes confirmed that during the interesterification reaction in the presence of OM, acylglycerol estolides are formed, which explains the lower transesterification rates for interesterified mixtures. This is the first time that the production of estolides, FA-based ester oligomers with several industrial applications, has been reported under TAG interesterification conditions. Quantitative ¹³C NMR studies indicated high degrees of esterification (72-97%) for the samples produced. In order to better understand the reaction process studied, the same reactions were carried out with neat OM. After OM interesterification (80-120 °C, 15-150 min), once again the formation of estolides was observed, as well as the formation of di- and monoacylglycerols, in addition to glycerol. There was also an increase in the degree of oligomerization and in the viscosity of the material obtained with the increase in reaction time and temperature. The sample with the highest kinematic viscosity at 40 °C showed an increase of 146% compared to OM. At 120 °C, the reaction demonstrated to follow second-order kinetics and a rate constant of 0.4984 L mol⁻¹ min⁻¹, with relation to TAG concentration. The products derived from the chemical interesterification of OM showed potential for industrial application as lubricants and antifoams after investigation of their physicochemical properties (viscosity, pour point, flash point, ASTM color, thermo-oxidative stability, surface tension) and comparison with similar products reported in the literature or obtained commercially.

Keywords: Transesterification. Biodiesel. Biolubricants. Estolides. Triacylglycerols. Diacylglycerols. Monoacylglycerols. Soybean oil. Coconut oil. Ricinoleic acid. Viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estruturas de ácidos graxos (AGs), ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAEs), estolides e triacilgliceróis (TAGs) hipotéticos. R = variadas cadeias graxas.....	13
Figura 2 -	Classificação da biomassa com relação à sua origem.....	20
Figura 3 -	Estrutura genérica de um triacilglicerol. A área sombreada representa a fração da cadeia carbônica do glicerol da molécula. R = cadeias alquílicas. <i>sn</i> = numeração estereoespecífica.....	22
Figura 4 -	Lista de ácidos graxos importantes e suas fórmulas químicas. (xx:y) = (Número de átomos de carbono:posição de insaturação).....	23
Figura 5 -	Exemplos de reações e produtos de importância industrial envolvendo o óleo de mamona a partir das ligações éster, duplas ligações e hidroxilas.....	25
Figura 6 -	Reações de troca de grupos éster: 1) acidólise; 2) alcoólise; 3) interesterificação. R, R ₁ , R ₂ e R ₃ representam variadas cadeias alquílicas.....	27
Figura 7 -	Reação de interesterificação entre dois triacilgliceróis genéricos com diferentes composições de ácidos graxos.....	28
Figura 8 -	Mecanismo de interesterificação por adição ao grupo carbonila. R = cadeias graxas.....	29
Figura 9 -	Reação de transesterificação. R ₁ , R ₂ e R ₃ representam cadeias variadas de ácidos graxos. R representa cadeias monoalquílicas curtas, geralmente CH ₃	32
Figura 10 -	Mecanismos reacionais da transesterificação catalisada com base (a) e ácido (b). R = cadeia alquílica curta. B = base. R' = cadeia do ácido graxo. R'' = molécula glicerídica.....	34
Figura 11 -	Processos de produção de biocombustíveis de primeira geração.....	36
Figura 12 -	Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	38
Figura 13 -	Estruturas genéricas de estolides de ácidos graxos livres e de triacilgliceróis.....	41
Figura 14 -	Estrutura de um estolide hipotético envolvendo ácidos insaturados e saturados.....	43
Figura 15 -	Diferentes mecanismos sugeridos para a ruptura do filme de espuma por antiespumantes à base de óleos. A) Mecanismo de ponte/desmolhamento: (a)-(b) entrada da gota do óleo na superfície do filme da espuma; (c)-(d) se B é positivo, o filme pode ser rompido por ponte/desmolhamento ou ponte/alongamento; (e)-(f) se B é negativo, a ponte é estável e a ruptura não ocorre. B) Mecanismo de ponte/alongamento: (a)-(b) preenchimento das superfícies do filme da espuma pela gota do antiespumante leva à formação de uma ponte oleosa com pressões capilares desbalanceadas nas interfaces óleo-água e ar-água; (c)-(d) alongamento da ponte com o tempo, até a formação de um filme estreito e instável que é rompido.....	49
Figura 16 -	Exemplos de moléculas derivadas de óleos vegetais utilizadas como lubrificantes (destacadas em vermelho) e rotas pelas quais elas podem ser obtidas.....	61
Figura 17 -	Comparação de viscosidade cinemática a 40 °C das misturas m:m entre os óleos de soja (OS) e de mamona (OM), bem como do OM puro, de acordo com a concentração de OM no meio.....	74
Figura 18 -	Espectros de FTIR de: A) óleo de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM); B) misturas (m:m) física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OC; e C) misturas (m:m) física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OM.....	77

Figura 19 - Cromatogramas (HPLC-UV) de: A) óleo de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM); B) misturas m:m física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OC; e C) misturas m:m física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OM.....	78
Figura 20 - Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) via transesterificação de misturas (m:m) físicas (MF) e interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM) em diferentes proporções.....	80
Figura 21 - Espectros de RMN ¹³ C de: A) mistura física dos óleos de soja e coco (1:1); B) mistura interesterificada dos óleos de soja e coco (1:1); C) mistura física dos óleos de soja e mamona (1:1); D) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (1:1).....	82
Figura 22 - Espectros de RMN ¹³ C de: A) mistura física dos óleos de soja e mamona (2:1); B) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (2:1); C) mistura física dos óleos de soja e mamona (1:2); D) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (1:2).....	83
Figura 23 - Espectros de RMN ¹³ C de: A) óleo de mamona e B) óleo de mamona interesterificado.....	84
Figura 24 - Relação entre quantidade formada dos diferentes acilgliceróis e concentração de óleo de mamona (OM) utilizada na interesterificação. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.....	86
Figura 25 - Esquema das reações concomitantes de inter- e transesterificação ativadas pelo catalisador metóxido.....	87
Figura 26 - Variação de viscosidade cinemática em relação aos diferentes tempos e temperaturas reacionais empregadas.....	103
Figura 27 - Espectros de FTIR das amostras de estolides (AE) obtidas a A) 80, B) 100, e C) 120 °C.....	104
Figura 28 - Espectros de FTIR de amostras de diferentes viscosidades: OM (258,00 ±2,38 mm ² s ⁻¹), AE:100-90 (436,94 ±0,11 mm ² s ⁻¹) e AE:120-150 (634,51 ±0,13 mm ² s ⁻¹).....	105
Figura 29 - Comparação dos cromatogramas (HPLC-UV) do óleo de mamona (OM) e amostras de estolides (AE) obtidas a A) 80, B) 100, e C) 120 °C.....	107
Figura 30 - Espectros de RMN ¹³ C de: A) óleo de mamona; B) AE:80-15; C) AE:80-45; D) AE:120-150.....	109
Figura 31 - Relação entre quantidade formada dos diferentes acilgliceróis e tempo reacional em diferentes temperaturas. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.....	111
Figura 32 - Continuação do esquema reacional proposto na Figura 25. Formação de estolides de MAGs e DAGs a partir dos DAGs (glicerolatos) formados nas etapas iniciais.....	112
Figura 33 - Relação entre viscosidade cinemática a 40 °C e número de estolide (EN) das amostras exibidas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.....	113
Figura 34 - Espectro de RMN ¹³ C de amostra contendo estolides (100 °C, 300 min)..	114
Figura 35 - Evolução do número de estolide (EN) em função do tempo reacional: comparação entre reação única com retirada de alíquotas (100 °C / 5-300 min / 280 g de óleo de mamona) e reações realizadas em batelada (100 °C / 15, 45, 90 e 150 min / 60 g de óleo de mamona).....	115
Figura 36 - Quantidade formada de glicerol e acilgliceróis a 120 °C em função do tempo reacional. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.....	116
Figura 37 - Taxas de reação para (A) primeira e (B) segunda ordens para a formação de estolides de acilgliceróis a 120 °C em relação à concentração de triacilgliceróis (TAGs).....	117

Figura 38 -	Curvas de DSC e temperaturas de início de oxidação (OOT) de AE:120-150, lubrificantes comerciais e óleo de mamona.....	124
Figura 39 -	Curvas de perda de massa (A) e de DTG (B) de AE:120-150, lubrificantes comerciais e óleo de mamona.....	125
Figura 40 -	Viscosidade cinemática a 40 °C e tensão superficial do OM e das amostras de estolides AE:100-150, AE:120-15, AE:120-45, AE:120-90 e AE:120-150.....	128
Figura 41 -	Relação entre viscosidade cinemática a 40 °C e tensão superficial das amostras estudadas.....	128
Figura 42 -	Avaliação de volume de espuma formada após adição (da esquerda para a direita: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%) da AE:120-150 a soluções de CTAB (A) e SDS (B).....	130
Figura 43 -	Avaliação de volume de espuma formada após adição (da esquerda para a direita: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%) do óleo de mamona (OM) a soluções de CTAB (A) e SDS (B).....	131
Figura 44 -	Avaliação de volume de espuma formada após adição de 0,2% (m:v) da AE:120-150 e dos antiespumantes comerciais a soluções de CTAB (A) e SDS (B) abaixo da concentração micelar crítica. Da esquerda para a direita: AE:120-150, A e 204.....	132
Figura 45 -	Avaliação de volume de espuma formada após adição de 0,1% (m:v) da AE:120-150 e dos antiespumantes comerciais a soluções de CTAB (A) e SDS (B) na concentração micelar crítica. Da esquerda para a direita: controle (sem adição de antiespumante), AE:120-150, A e 204.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores utilizados na reação de transesterificação.....	33
Tabela 2 -	Grau SAE de viscosidade para óleos de motor.....	53
Tabela 3 -	Grau SAE de viscosidade para óleos de transmissão.....	54
Tabela 4 -	Grau ISO de viscosidade para óleos lubrificantes industriais.....	54
Tabela 5 -	Vantagens e desvantagens do uso de óleo vegetais como lubrificantes.....	60
Tabela 6 -	Reagentes utilizados na primeira etapa do trabalho.....	66
Tabela 7 -	Viscosidade cinemática a 40 °C (n = 3) dos óleos vegetais e suas misturas m:m antes (MF) e após interesterificação (MI).....	73
Tabela 8 -	Composição de ácidos graxos dos óleos vegetais e suas misturas m:m físicas (MF) e interesterificadas (MI). Resultados em concentração (%) de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES).....	75
Tabela 9 -	Atribuição dos sinais de RMN ¹³ C dos carbonos das posições sn-1, sn-2 e sn-3 do glicerol e de seus derivados.....	81
Tabela 10 -	Quantificação de acilgliceróis por RMN ¹³ C em misturas (m:m) interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS) e mamona (OM).....	85
Tabela 11 -	Grau de esterificação do grupo C12-OH e variação de viscosidade cinemática (em relação às respectivas misturas físicas) das misturas interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS) e mamona (OM) em diferentes proporções m:m.....	88
Tabela 12 -	Reagentes utilizados na segunda etapa do trabalho.....	93
Tabela 13 -	Reações de interesterificação química com 1,2% de CH ₃ OK (em relação à massa de óleo de mamona) para produção de amostras de estolides (AE).....	94
Tabela 14 -	Viscosidade cinemática a 40 °C (n = 3) do óleo de mamona (OM) e das amostras de estolides (AE) produzidas pela interesterificação deste óleo.....	102
Tabela 15 -	Quantificação de acilgliceróis por RMN ¹³ C e determinação de número de estolide (EN) em amostras de estolides (AE).....	110
Tabela 16 -	Propriedades físicas do óleo de mamona (OM), das amostras de estolides (AE) do presente trabalho e de estolides reportados na literatura (E1-16), bem como respectivos parâmetros reacionais para obtenção destes compostos.....	120
Tabela 17 -	Comparação de propriedades físicas do óleo de mamona, amostra contendo estolide AE:120-150 e óleos lubrificantes comerciais.....	122
Tabela 18 -	Propriedades físico-químicas dos surfactantes utilizados nas soluções espumantes.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Amostra de estolide
AG	Ácido graxo
AGH	Ácido graxo hidroxilado
AGL	Ácido graxo livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i> (Sociedade Americana de Oleoquímica)
API	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano do Petróleo)
AR	Ácido ricinoleico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium bromide</i> (brometo de cetiltrimetilamônio)
DAG	Diacilglicerol
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)
EN	<i>Estolide number</i> (número de estolide)
FAAE	<i>Fatty acid alkyl ester</i> (éster alquílico de ácido graxo)
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i> (éster metílico de ácido graxo)
FID	<i>Flame ionization detector</i> (detector por ionização em chama)
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
GC	<i>Gas chromatography</i> (cromatografia gasosa)
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Padronização)
MAG	Monoacilglicerol
MME	Ministério de Minas e Energia

NLGI	<i>National Lubricating Grease Institute</i> (Instituto Americano de Graxas Lubrificantes)
OC	Óleo de coco
OM	Óleo de mamona
OOT	<i>Oxidation onset temperature</i> (temperatura de início de oxidação)
OS	Óleo de soja
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
RPVOT	<i>Rotating pressurized vessel oxidation test</i> (teste de oxidação em vaso rotatório pressurizado)
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> (Sociedade de Engenheiros Automotivos)
SDS	<i>Sodium dodecyl sulfate</i> (dodecil sulfato de sódio)
SEC	<i>Size-exclusion chromatography</i> (cromatografia por exclusão de tamanho)
TAG	Triacilglicerol
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
UV-vis	Ultravioleta e visível
VG	<i>Viscosity grade</i> (grau de viscosidade)

SUMÁRIO

Seção I	11
1 INTRODUÇÃO	12
Seção II	15
2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.3 Objetivos específicos	16
Seção III	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Biomassa	18
3.1.1 Óleos e gorduras de origem renovável	20
3.1.2 Óleo de mamona	24
3.1.3 Processos de modificação de óleos vegetais	26
3.2 Interesterificação	26
3.2.1 Interesterificação química	28
3.2.2 Interesterificação enzimática	30
3.2.3 Interesterificação envolvendo o óleo de mamona	30
3.3 Transesterificação	31
3.4 Biodiesel	34
3.4.1 Influência da composição de ácidos graxos na produção de biodiesel	37
3.5 Estolides	40
3.5.1 Estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados	45
3.6 Antiespumantes	46
3.6.1 Uso de óleo de mamona e de estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados como antiespumantes	50
3.7 Lubrificantes	51
3.7.1 Caracterização de lubrificantes	55
3.7.2 Utilização de óleos vegetais modificados como lubrificantes	58
3.7.3 Uso de estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados como lubrificantes	61
Seção IV	65
4.1 Metodologia experimental	66
4.1.1 Reagentes	66
4.1.2 Reações de interesterificação química	66
4.1.3 Caracterizações dos óleos individuais, misturas físicas e misturas interesterificadas	67
4.1.3.1 Teor de ácidos graxos livres	67

4.1.3.2	Composição de ácidos graxos.....	67
4.1.3.3	Viscosidade cinemática a 40 °C	68
4.1.3.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.3.5	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	69
4.1.3.6	Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C)	69
4.1.4	Reações de transesterificação	70
4.1.4.1	Quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs).....	70
4.2	Resultados e discussão	72
4.2.1	Caracterizações dos óleos individuais, misturas físicas e misturas interesterificadas	72
4.2.1.1	Viscosidade cinemática a 40 °C	72
4.2.1.2	Composição de ácidos graxos.....	74
4.2.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	74
4.2.2	Reações de transesterificação	79
4.2.3	Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C).....	80
4.3	Conclusões	91
Seção V.....		92
5.1	Metodologia experimental	93
5.1.1	Reagentes.....	93
5.1.2	Produção e caracterização de estolides.....	93
5.1.3	Caracterização dos estolides visando aplicação como biolubrificante	94
5.1.3.1	Viscosidade cinemática a 100 °C	95
5.1.3.2	Índice de viscosidade	95
5.1.3.3	Ponto de fluidez	96
5.1.3.4	Ponto de fulgor	96
5.1.3.5	Cor ASTM.....	97
5.1.3.6	Número de estolide (EN)	97
5.1.3.7	Estabilidade termo-oxidativa.....	98
5.1.4	Efeito do tempo reacional na formação de estolides e avaliação da formação de glicerol.....	98
5.1.5	Avaliação dos estolides visando aplicação como antiespumante	99
5.1.5.1	Tensão superficial.....	100
5.1.6	Análises estatísticas.....	100
5.2	Resultados e discussão	101
5.2.1	Viscosidade cinemática a 40 °C	101

5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	103
5.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C).....	108
5.2.4 Efeito do tempo reacional na formação de estolides e avaliação da formação de glicerol	113
5.2.5 Caracterização dos estolides visando aplicação como biolubrificante	118
5.2.5.1 Estabilidade termo-oxidativa.....	123
5.2.6 Determinação de tensão superficial e avaliação dos estolides visando aplicação como antiespumante	126
5.2.6.1 Tensão superficial.....	126
5.2.6.2 Estolides derivados do óleo de mamona como agentes antiespumantes	128
5.3 Conclusões	135
Seção VI.....	137
6.1 Conclusões gerais	138
6.2 Sugestões para futuros trabalhos.....	140
6.3 Produção científica.....	141
REFERÊNCIAS	143
APÊNDICES	170

Seção I

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A utilização de biomassa para a síntese de diversos produtos de valor agregado tem sido amplamente estudada nos últimos anos em função da redução de reservas de petróleo e das comprovadas consequências negativas que o uso desenfreado de derivados desta fonte fóssil, principalmente nos setores de transporte e industrial, traz para o meio ambiente. Os óleos e gorduras de origens vegetal e animal estão inseridos neste contexto, uma vez que tratam-se de matérias-primas renováveis que encontram aplicações na manufatura de diversos produtos de valor agregado, como combustíveis, lubrificantes, polímeros e alimentos.

No entanto, a depender da finalidade, a utilização destes materiais graxos requer modificações de propriedades físico-químicas dos mesmos, para que atendam a parâmetros exigidos por órgãos regulamentares e pelo consumidor.

Estas propriedades podem ser modificadas por meio de processos físicos e químicos. Nas últimas décadas, a formação de estolides¹ a partir de triacilgliceróis (TAGs) e/ou ácidos graxos (AGs) tem ganhado atenção quando deseja-se modificar estes materiais para a obtenção de novos lubrificantes, fluídos hidráulicos, emulsificantes, plastificantes, dentre outros (CHEN et al., 2020; ISBELL, 2011; ZERKOWSKI, 2008). O processo de obtenção de estolides é baseado na formação de ligações ésteres no meio das cadeias alquílicas dos AGs a partir da funcionalização de insaturações ou substituintes que contenham oxigênio presentes nestas cadeias graxas, particularmente hidroxilas. Conforme a natureza dos materiais de partida, estes compostos podem sofrer novas esterificações nos AGs já esterificados, ocasionando a formação de oligômeros. A partir deste procedimento, propriedades como viscosidade e estabilidade oxidativa de óleos vegetais podem ser modificadas de acordo com o interesse.

Outro processo recorrente de modificação de óleos é realizado por intermédio de reações de interesterificação. Através deste processo, é possível alcançar uma redistribuição dos AGs nas diferentes moléculas de TAGs, ou seja, as posições nas quais os AGs se encontram esterificados ao glicerol são modificadas, porém, não ocorrem alterações nas estruturas destes ácidos, tampouco na composição dos TAGs em termos de AGs. Estas modificações têm grande utilidade industrial, principalmente

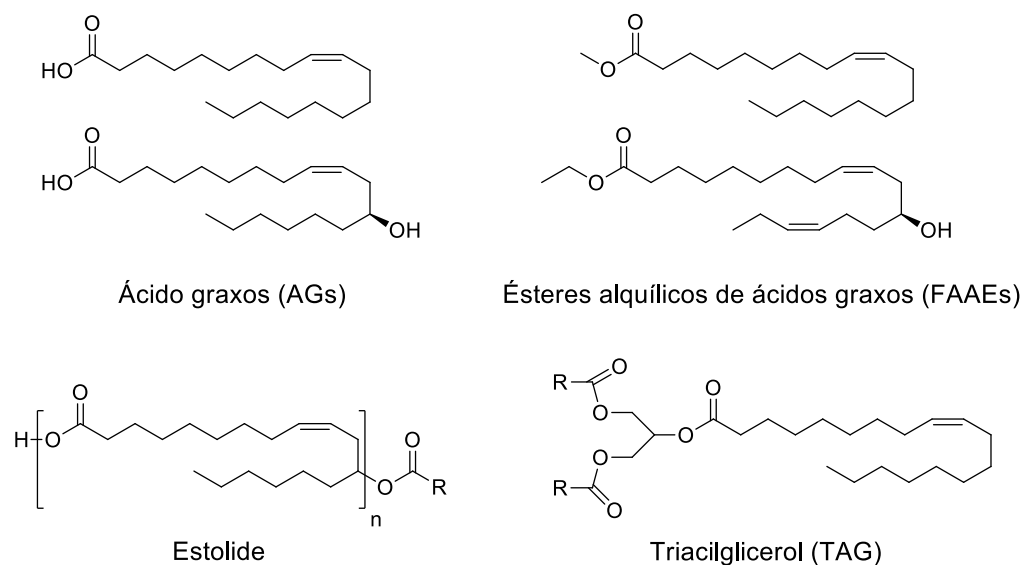
¹Oligômeros de ácidos graxos que contêm ligações éster secundárias na estrutura alquílica da molécula.

no setor alimentício, onde a formação de novos TAGs é direcionada para a obtenção de propriedades almeçadas para determinados alimentos (DIJKSTRA, 2020; JADHAV; ANNAPURE, 2021).

Um terceiro processo baseado na troca de grupos ésteres é a transesterificação (ou alcoólise), reação na qual ocorre a substituição do grupo alcóxido de um éster por outro grupo alcóxido, levando à formação de um novo éster e um novo álcool. A utilização de óleos e gorduras neste processo é geralmente feita na presença de monoálcoois de cadeia curta e catalisador, fazendo com que os AGs, antes esterificados ao glicerol, passem a formar grupo éster com o monoálcool. Os produtos principais desta reação são os ésteres alquílicos de AGs (*fatty acid alkyl esters*, FAAE), os quais apresentam menores viscosidades que os óleos ou gorduras de partida e são conhecidos como biodiesel. Este combustível de origem renovável é majoritariamente produzido a partir da transesterificação e é comercializado em misturas junto ao óleo diesel derivado do petróleo em diversos países, como no Brasil (OGUNKUNLE; AHMED, 2019; SALAHELDEEN et al., 2021).

Exemplos genéricos de estruturas químicas de AGs, FAAEs, estolides e TAGs podem ser observados na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas de ácidos graxos (AGs), ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAEs), estolides e triacilgliceróis (TAGs) hipotéticos. R = variadas cadeias graxas.



Fonte: Autor (2023).

A reação de transesterificação de TAGs com álcoois primários é influenciada por diversos fatores, como razão molar óleo:álcool:catalisador, teor de ácidos graxos livres (AGLs), temperatura, tempo reacional e umidade. Além destes, a natureza dos TAGs utilizados, mais precisamente sua composição de AGs, pode influenciar na reação devido aos diversos tamanhos e funcionalidades inerentes às cadeias graxas das diferentes matérias-primas que podem ser empregadas. Por exemplo, o emprego do óleo de mamona (OM), o qual contém grupos hidroxila em suas cadeias graxas, como matéria-prima neste processo tende a requerer condições reacionais mais severas para que a reação seja mais eficiente (BARBOSA et al., 2010; ELANGO et al., 2019). No entanto, na literatura não são encontrados estudos que comparem o processo reacional antes e após a redistribuição, ou alteração do posicionamento, dos AGs deste óleo nas moléculas de TAGs, ou seja, que avaliem o efeito causado por diferentes fontes de TAGs (óleos antes e após redistribuição), porém equivalentes em termos de AGs que se encontram esterificados a esses TAGs, em reações de transesterificação. Estudos como estes podem trazer importantes informações que auxiliem no entendimento dos processos de produção de biodiesel a partir de matérias-primas de composições menos convencionais de AGs, como o OM.

Desta forma, neste trabalho, dois estudos interligados foram realizados. A Seção IV trata da comparação da reação de transesterificação de diferentes óleos com perfis de TAG distintos, porém com a mesma composição em termos de AGs. Para que esta condição fosse alcançada, foi realizada interesterificação química² de misturas de TAGs de diferentes óleos vegetais (mamona, soja e coco). A Seção V trata da caracterização e investigação do potencial de aplicação de estolides formados durante a interesterificação química do OM (autointeresterificação), uma vez que, apesar de não relatadas na literatura dentre as principais rotas de produção (catálise ácida ou enzimática a partir de AGLs) destes oligômeros, em reações de troca de grupos ésteres envolvendo TAGs contendo ácidos graxos hidroxilados (AGHs) em meio alcalino existe a possibilidade de formação de alcóxidos destes ácidos, e, conseqüentemente, de estolides derivados destes TAGs.

²Reação catalisada por bases, como os alcóxidos de metais alcalinos. Quando lipases são empregadas como catalisador, a reação é denominada interesterificação enzimática.

Seção II

OBJETIVOS

2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o processo de interesterificação química envolvendo o óleo de mamona (OM) visando: i) a produção de diferentes fontes de triacilgliceróis (TAGs), porém de mesma composição em termos de ácidos graxos (AGs), para verificação de suas influências no comportamento cinético da reação de transesterificação após redistribuição dos fragmentos de ácido ricinoleico (AR) nos TAGs; ii) a obtenção de novos materiais e produtos de interesse industrial de origem renovável.

2.3 Objetivos específicos

- Estudar o processo de interesterificação química envolvendo diferentes óleos vegetais com composição em termos de AGs bastante diferentes, tais como as misturas i) do OM e do óleo de soja (OS), e ii) do OS e do óleo de coco (OC);
- Caracterizar de forma comparativa as matérias-primas, suas misturas físicas e interesterificadas através da viscosidade cinemática, espectroscopia no infravermelho (FTIR), técnicas cromatográficas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C);
- Comparar os comportamentos cinéticos das reações de transesterificação de misturas físicas e interesterificadas OS:OM e OS:OC em diferentes proporções, utilizando cromatografia gasosa para quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES);
- Estudar detalhadamente o processo reacional de interesterificação química do OM puro (autointeresterificação), variando temperatura e tempo reacional;
- Caracterizar físico-quimicamente (FTIR, HPLC, RMN, viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor, cor ASTM, estabilidade termo-oxidativa, tensão superficial) os produtos formados;
- Avaliar o potencial dos produtos interesterificados em aplicações industriais e tecnológicas, como biolubrificantes e antiespumantes.

Seção III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa é definida como material derivado de organismos vivos e vem sendo utilizada pelo homem para a geração de energia há milhares de anos. Este tipo de matéria-prima tem grande importância devido a razões de disponibilidade em bases renováveis e de sustentabilidade. O interesse no uso da biomassa tem crescido recentemente e, com isso, novas tecnologias têm surgido com o intuito de propiciar conversões de energia mais eficientes a partir deste tipo de material (ADELEKE et al., 2021; DIMIAN; BILDEA; KISS, 2019; NIKOLAISEN; JENSEN, 2013; RENTIZELAS, 2013). No Brasil, por exemplo, o Balanço Energético Nacional de 2023 da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) do Ministério de Minas e Energia (MME) indica que, em 2022, 47,4% da energia utilizada foi proveniente de fontes renováveis, dos quais aproximadamente 30% são referentes ao uso de biomassa (EPE, 2023). Em contraste, dados da Revisão Estatística da Energia Global de 2022 da British Petroleum (BP) demonstraram que mais de 80% do consumo mundial de energia ainda são provenientes da utilização de fontes fósseis (BP, 2022).

A biomassa pode ser utilizada como substituto para todas as formas de energia: eletricidade, geração de calor e combustíveis. Desde o Século XX, a maior parte do consumo energético mundial tem se baseado em fontes fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), as quais têm como alternativa a utilização de recursos naturais de fontes solar, eólica, geotérmica ou de biomassa. Por exemplo, o uso da biomassa propicia a produção de combustíveis sólidos, bioetanol, biogás e biodiesel que podem substituir os combustíveis convencionais derivados do petróleo. Estes produtos tem o potencial de reduzir impactos negativos provenientes do uso de combustíveis fósseis ao meio ambiente e da consequente produção de gases do efeito estufa, como óxidos de carbono (CO_x), de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), os quais contribuem para a redução da camada de ozônio e para o aquecimento global. Os efeitos do aquecimento global incluem derretimento de calotas polares e mudanças climáticas, como o excesso de chuvas e elevadas temperaturas em áreas urbanas. Além disso, o custo da utilização de combustíveis de fontes fósseis é governado, principalmente, pela disponibilidade destes recursos em decorrência do esgotamento das reservas

mundiais, apesar das diferentes visões sobre a gravidade deste problema (ADELEKE et al., 2021; OLSSON; HILLRING, 2012; SUDARSANAM et al., 2018).

Neste contexto, o uso da biomassa, única fonte de carbono não fóssil, para a produção de combustíveis, polímeros e outros químicos de valor agregado, segue o sétimo princípio da Química Verde que propõe que matérias-primas utilizadas em processos químicos sejam renováveis e não esgotáveis, desde que apropriadas tecnicamente e economicamente. Ademais, a utilização de fontes de energia de origens naturais como a biomassa é de suma importância para a valorização de *commodities* agrícolas, para a segurança energética de nações que dependem da importação de recursos fósseis, os quais estão geograficamente concentrados em poucos países, e para o desenvolvimento de regiões rurais (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002; GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020; MORONE; D'AMATO, 2019; OLSSON; HILLRING, 2012; POPA, 2018). Na região Nordeste do Brasil, por exemplo, a cadeia da biomassa desempenha um papel socioeconômico importante, gerando mais de 30000 postos de trabalho permanentes em atividades como corte, transporte, carregamento, descarregamento e gestão. No entanto, cerca da metade da demanda de biomassa é atendida por fontes ilegais, fazendo com que grande parte dos trabalhadores opere na ilegalidade (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

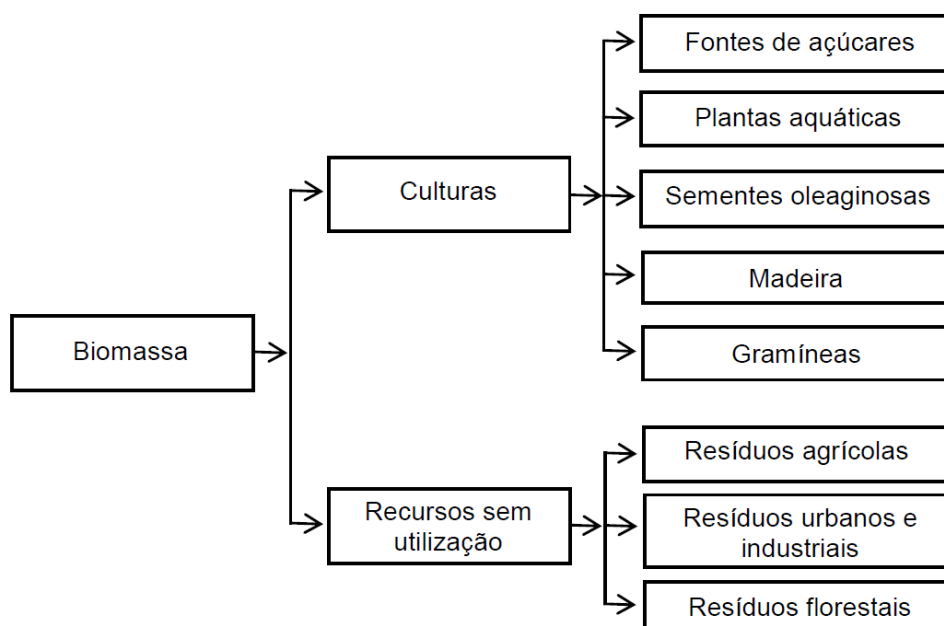
As fontes disponíveis de biomassa são variadas, e cada diferente tipo de biomassa pode ser encontrado em formas distintas. Tal fato faz com que estes materiais sejam classificados quanto a aspectos relacionados à origem, composição química ou questões alimentícias. Com relação à origem, a biomassa pode ser dividida em: culturas cultivadas; madeira, a qual pode ser incluída na primeira classificação; e rejeitos, muitas vezes considerados inutilizáveis, como os resíduos de origens agrícolas, urbanos, industriais e florestais (Figura 2). Quanto aos fatores de composição química, a biomassa pode ser dividida em carboidratos (amido, celulose e hemicelulose), lignina, óleos e gorduras de origens vegetal e animal, óleos essenciais e resinas naturais (DAYTON; FOUST, 2020; DIMIAN; BILDEA; KISS, 2019; GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020; NAIK et al., 2010; RENTIZELAS, 2013). No Brasil, em especial no Nordeste, há um grande potencial de aproveitamento de biomassa de culturas cultivadas (cana-de-açúcar, eucalipto, soja) ou nativas (recursos florestais). A produção de biocombustíveis (etanol da cana-de-açúcar e biodiesel de óleos e gorduras, particularmente do óleo extraído da soja) e o uso de lenha e carvão

vegetal pautam a maior parte do uso da biomassa na região (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

3.1.1 Óleos e gorduras de origem renovável

Óleos e gorduras fazem parte de um amplo grupo de substâncias químicas denominadas lipídios, os quais são divididos em lipídios não polares e polares. Os lipídios não polares incluem os ésteres de AGs, como os TAGs e os ésteres de colesterol, e fazem parte de rotas metabólicas após etapas de hidrólise. Ambos apresentam baixa solubilidade em água, porém são solúveis em solventes orgânicos. Por outro lado, os lipídios polares incluem AGs, colesterol, esfingolipídios e glicerofosfolipídios. Sob aspectos nutricionais, óleos e gorduras têm grande importância, uma vez que são fontes dietéticas de energia concentrada e fornecem moléculas essenciais que são transformadas pelo corpo humano em compostos necessários para o funcionamento de membranas celulares e regulação de processos biológicos (HIDALGO; ZAMORA, 2016; LUSAS et al., 2017).

Figura 2 - Classificação da biomassa com relação à sua origem.



Fonte: adaptado de Naik e colaboradores (2010).

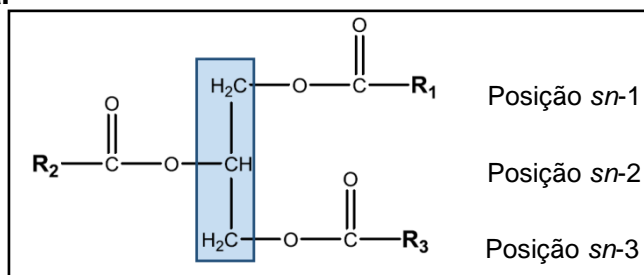
A principal diferença entre óleos e gorduras é o estado físico do material. Geralmente, os óleos, extraídos de sementes e tecidos de plantas ou de peixes, são líquidos à temperatura ambiente. Em contrapartida, as gorduras, geralmente obtidas de matérias-primas de origem animal (sebo bovino, banha suína etc), apresentam estado sólido ou pastoso sob as mesmas condições. As gorduras também podem ser derivadas de modificações (hidrogenação, interesterificação, fracionamento térmico) de óleos vegetais (LUSAS et al., 2017; THOMAS; MATTHÄUS; FIEBIG, 2015). No Brasil, de acordo com definições adotadas pela Resolução nº 481 de 15 de março de 2021 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a diferenciação entre óleos e gorduras se dá a partir da avaliação de seus estados físicos à temperatura de 25 °C (ANVISA, 2021).

Os óleos e gorduras de origem renovável têm ganhado interesse industrial significativo devido aos seus custos competitivos, grande disponibilidade e funcionalidades. Em geral, a cadeia de produção de óleos segue as seguintes etapas: crescimento e colheita da cultura; extração do óleo; purificação para reduzir o conteúdo de contaminantes; modificação de características para determinadas finalidades; e transporte e armazenamento desde o produtor ao consumidor final (DIJKSTRA; VAN DUIJN, 2016).

Estes materiais são majoritariamente constituídos por triésteres do glicerol (triacilgliceróis, TAGs), ou seja, AGs alifáticos contendo até 22 átomos de carbono se encontram esterificados com o glicerol em posições estereoespecíficas (*sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3), como mostra a Figura 3. A diferenciação destas posições é muito importante nos TAGs, uma vez que a molécula de glicerol passa a apresentar quiralidade ao ter substituintes diferentes nas posições 1 e 3, sendo possível a existência de duas formas enantioméricas para cada TAG. Estruturalmente, a fração de glicerol dos TAGs é similar para todos os tipos de óleos e gorduras, enquanto as cadeias alifáticas podem apresentar diferenças. Assim, estes materiais constituem a plataforma mais importante para produção de AGs (ou seus ésteres) e glicerol, dois importantes compostos químicos de base. Diacilgliceróis (DAGs) e monoacilgliceróis (MAGs) podem ser encontrados em pequenas quantidades (< 5%) em óleos e gorduras de boa qualidade. No entanto, más condições de armazenamento podem elevar a concentração destes acilgliceróis em óleos devido à ação de enzimas lipolíticas. DAGs e MAGs são produzidos industrialmente pela hidrólise parcial ou glicerólise de TAGs para aplicação como emulsificantes em alimentos. Estes compostos são bastante

suscetíveis à isomerização sob catálise ácida ou básica e são normalmente produzidos como uma mistura na qual 1-MAGs e 1,3-DAGs predominam (GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020; HIDALGO; ZAMORA, 2016; LUSAS et al., 2017; SCRIMGEOUR, 2005; THOMAS; MATTHÄUS; FIEBIG, 2015).

Figura 3 - Estrutura genérica de um triacilglicerol. A área sombreada representa a fração da cadeia carbônica do glicerol da molécula. R = cadeias alquílicas. sn = numeração estereoespecífica.



Fonte: Berry e colaboradores (2019).

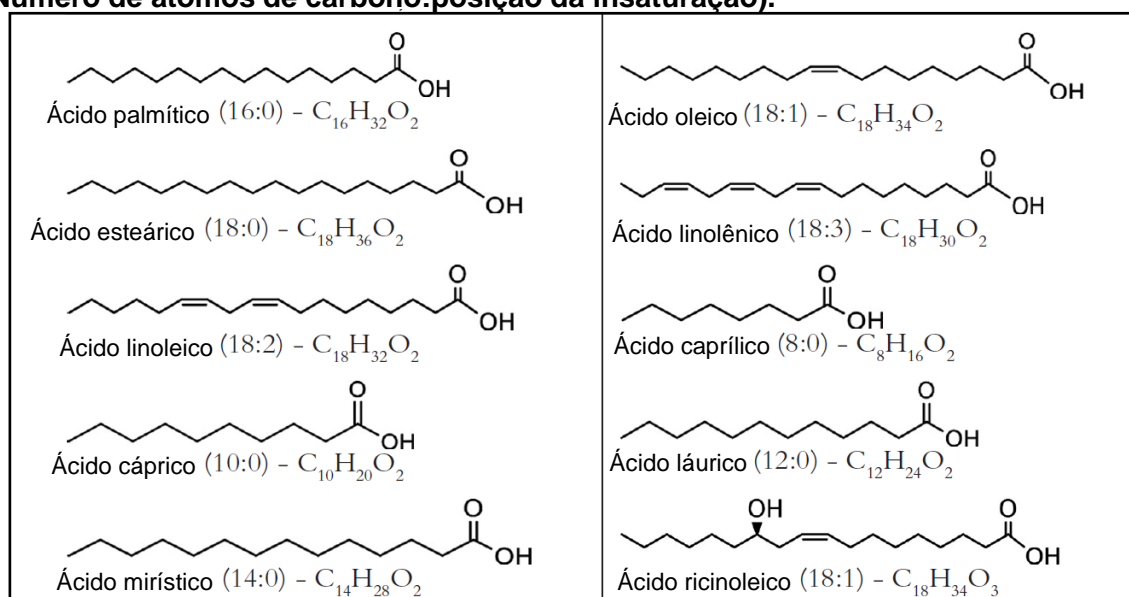
Os AGs que constituem os TAGs podem ser saturados ou insaturados, dependendo da ausência ou presença de duplas ligações em suas cadeias. A presença de insaturações de configuração Z (usualmente ditas como *cis*) faz com que a maioria dos óleos vegetais seja encontrada na forma líquida à temperatura ambiente, enquanto altos teores de AGs saturados fazem com que alguns óleos, como o de coco, se solidifiquem a temperaturas próximas a 20 °C. De modo geral, as cadeias graxas de TAGs variam entre os óleos e gorduras. Com base no tamanho das cadeias, os AGs podem ser categorizados em cadeia curta (<C₆), média (C₆-C₁₂), longa (C₁₃-C₂₂) e muito longa (>C₂₂) (GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020).

A maioria dos AGs (> 90%) encontrados na natureza apresenta número par de átomos de carbono. Tal fato é explicado pela rota biológica pela qual estes compostos são produzidos, através da qual as cadeias alifáticas são construídas a partir de duas unidades de carbono, com a inserção de uma, duas ou três duplas ligações em posições específicas da cadeia devido à ação de enzimas dessaturases. Outras enzimas também podem atuar para o crescimento das cadeias. Geralmente, AGs com número ímpar de carbonos são produzidos por microrganismos. Os AGs C₁₇ encontrados em gorduras do leite e da carne de bovinos, por exemplo, são de origem microbiana (KUMAR; SHARMA; UPADHYAYA, 2016; LUSAS et al., 2017; SCRIMGEOUR, 2005).

A designação de AGs é geralmente feita pelos números de átomos de carbono das cadeias e de insaturações encontradas, separados por dois pontos. A conformação e a posição da insaturação costumam ser exibidas após esta primeira designação. Por exemplo, os ácidos esteárico, oleico, linoleico e linolênico, os quais apresentam cadeias com 18 átomos de carbono, são designados por C18:0, C18:1 *cis* 9, C18:2 *cis/cis* 9,12 e C18:3 *cis/cis/cis* 9,12,15, respectivamente. Abreviações de uma ou duas letras também podem ser adotadas, pelas quais os ácidos supracitados são designados como St, O, L e Ln, respectivamente. Sob as condições da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), estes ácidos são denominados ácidos octadecanoico, 9-octadecenoico, 9-12-octadecadienoico e 9,12,15-octadecatrienoico, respectivamente. A estrutura e a fórmula química de alguns dos AGs mais comuns podem ser observadas na Figura 4 (GUNDEKARI; MITRA; VARKOLU, 2020; KENAR; MOSER; LIST, 2017; SCRIMGEOUR, 2005).

Informações de saturação dos AGs também oferecem uma maneira prática de denominar TAGs. Por exemplo, quando o glicerol é completamente esterificado com ácido esteárico, um ácido saturado, o TAG resultante pode ser denominado SSS ou StStSt (do inglês *stearic*). Ainda, para o glicerol esterificado somente com fragmentos de ácido oleico, o respectivo TAG pode ser denominado UUU (do inglês *unsaturated*) ou OOO (BERRY et al., 2019; LUSAS et al., 2017).

Figura 4 - Lista de ácidos graxos importantes e suas fórmulas químicas. (xx:y) = (Número de átomos de carbono:posição da insaturação).



Fonte: Gundekari e colaboradores (2020).

Em geral, os TAGs de óleos e gorduras são misturas heterogêneas de combinações de AGs de acordo com a composição de ácidos da matéria-prima. No entanto, distribuições aleatórias dos AGs nas três posições do glicerol são incomuns. Nos óleos vegetais, por exemplo, AGs saturados se encontram predominantemente esterificados nas posições *sn*-1 e *sn*-3, enquanto ácidos poli-insaturados são esterificados na posição *sn*-2. Nas gorduras animais, um comportamento oposto é observado, com AGs insaturados ocupando preferencialmente as posições *sn*-1 e *sn*-3 (HIDALGO; ZAMORA, 2016; THOMAS; MATTHÄUS; FIEBIG, 2015).

3.1.2 Óleo de mamona

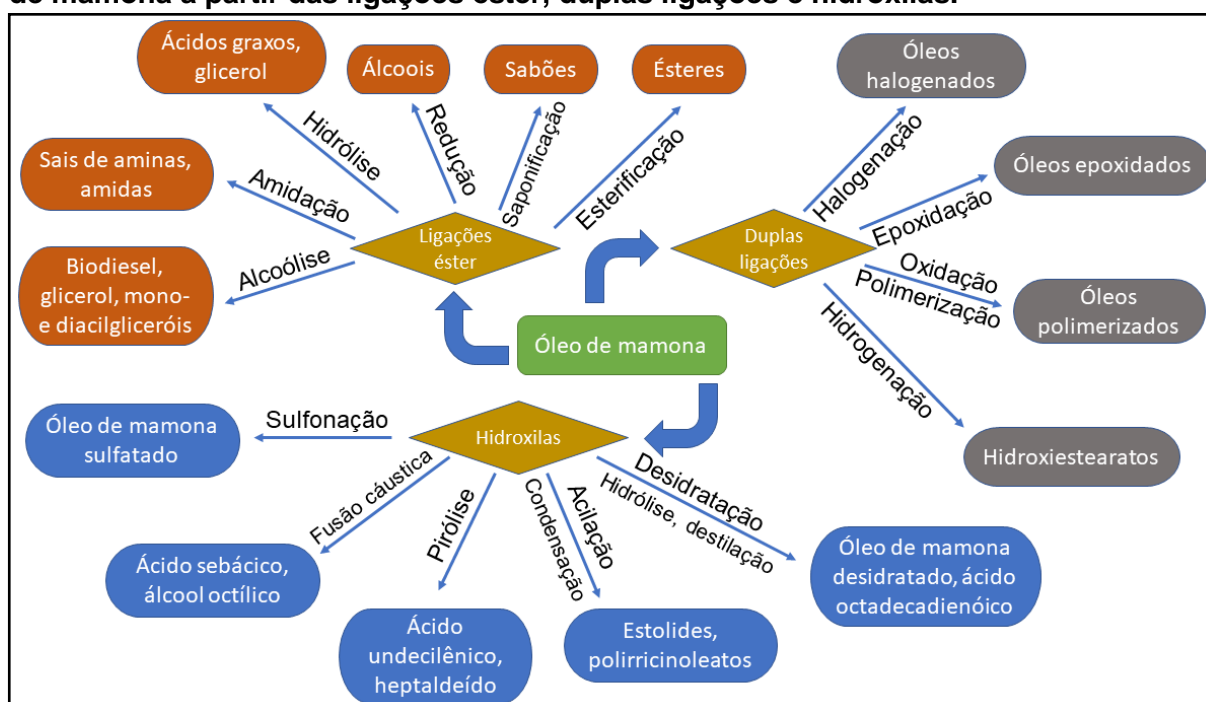
TAGs contendo ácidos graxos hidroxilados (AGHs) também são encontrados na natureza. Os principais ácidos com essas características são os ácidos ricinoleico (12-hidroxi-*cis*-9-octadecenoico), lesquerólico (14-hidroxi-*cis*-11-eicosenoico), densipólico (2-hidroxi-*cis*-9-*cis*-15-octadecadienoico) e auricólico (14-hidroxi-*cis*-11-*cis*-17-eicosadienoico). A hidroxilação de AGs de origem vegetal, animal ou de microrganismos é realizada por enzimas durante processos biossintéticos. O grupo OH proporciona a estes AGs funcionalidades singulares e polaridade que permitem seu uso na formação de variados produtos industriais, como lubrificantes, cosméticos, polímeros, tintas e fármacos (DIMIAN; BILDEA; KISS, 2019; KENAR; MOSER; LIST, 2017).

Dentre estes ácidos, o mais conhecido é o ácido ricinoleico (AR), o qual é encontrado no óleo extraído das sementes da mamona (*Ricinus communis* L.), único óleo de significância comercial que contém AGHs. Entre os óleos não comestíveis, o OM é o mais utilizado para a produção de diversos produtos, uma vez que este óleo pode participar em reações que envolvam tanto as ligações éster quanto insaturações e o grupo hidroxila, como pode ser observado na Figura 5 (MUBOFU, 2016). O AR é o principal constituinte deste óleo (aproximadamente 90%), acompanhado de menores quantidades dos ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e 9,10-dihidroxiesteárico (MCKEON, 2016; OGUNNIYI, 2006; PRASAD; RAO, 2017). As sementes deste vegetal são constituídas por 40-60% de óleo, o qual tem produção anual de cerca de dois milhões de toneladas por ano no mundo. Os maiores produtores de OM são a Índia, a China e o Brasil, os quais somam mais de 80% da

produção mundial. No Brasil, a Bahia é o maior produtor desta planta, sendo responsável por mais de 90% da produção (NUNES, 2019; YEBOAH et al., 2021).

O plantio da mamona apresenta forte adaptação a diferentes climas, solos pobres e estresses hídricos, podendo ser uma alternativa versátil para agricultores na rotatividade de culturas em regiões como o semiárido do Nordeste brasileiro. Esta região já foi alvo de incentivos de agricultura familiar para a produção de mamona com a finalidade de produção de biodiesel no país por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), porém este óleo se mostrou inviável até o momento para a produção de biodiesel devido às suas características físico-químicas e à concorrência com a destinação deste óleo a outros mercados (CÉSAR; BATALHA, 2010; CONEJERO; CÉSAR; BATISTA, 2017; OGUNNIYI, 2006; OSORIO-GONZÁLEZ et al., 2020; RODRIGUES, 2021). Dados do Ministério do Meio Ambiente (2018) indicam que o ramo de óleos vegetais do Nordeste brasileiro processa as sementes de soja e de algodão como matérias-primas principais em grandes fábricas, enquanto a mamona se encontra dentre as demais oleaginosas (dendê, coco, ouricuri, gergelim, oiticica) que são processadas em estabelecimentos menores, apresentando menor importância em termos de consumo de energia.

Figura 5 - Exemplos de reações e produtos de importância industrial envolvendo o óleo de mamona a partir das ligações éster, duplas ligações e hidroxilas.



Fonte: Adaptado de Mubofu (2016).

3.1.3 Processos de modificação de óleos vegetais

A utilização de óleos e gorduras é bastante difundida no setor alimentício, onde propiciam modificações de texturas, servem como meio de transferência de calor em processos de fritura, acrescentam sabores, cores, vitaminas solúveis em óleos, dentre outros. Estes materiais também são empregados como fontes de energia em alimentos destinados a animais e são componentes de diversos produtos industriais, como sabonetes, detergentes, lubrificantes, plásticos, revestimentos, tintas, carreadores de pesticidas, além de servirem como matéria-prima na manufatura de produtos químicos. Nas últimas duas décadas, tem crescido o interesse público quanto à aplicação destes materiais como fontes renováveis e biodegradáveis de carbono e na produção de combustíveis líquidos, como o biodiesel (LUSAS et al., 2017).

Contudo, muitas destas aplicações técnicas de óleos vegetais dependem de suas propriedades físicas, como solubilidade, ponto de fusão, plasticidade, viscosidade, dentre outras propriedades intrínsecas aos compostos constituídos por longas cadeias graxas. Com isso, grande parte dos processos industriais que empregam óleos e gorduras, tanto para a produção de alimentos quanto de produtos oleoquímicos, se baseia em modificações físicas ou químicas, especialmente dos grupos carboxílicos e insaturações presentes nas porções derivadas de AGs, a fim de alcançar as propriedades ideais para diferentes finalidades (HIDALGO; ZAMORA, 2016; KENAR; MOSER; LIST, 2017; SCRIMGEOUR, 2005).

Alguns dos processos químicos e físicos mais empregados para a modificação de óleos e gorduras, dentre outros, incluem a hidrólise (geralmente seguida de esterificação), hidrogenação, epoxidação, fracionamento, formação de combinações (misturas), formação de estolides e reações de troca de grupos éster, como a transesterificação e a interesterificação (DIJKSTRA; VAN DUIJN, 2016; HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020; SUAREZ; MENEGHETTI, 2020; THOMAS; MATTHÄUS; FIEBIG, 2015).

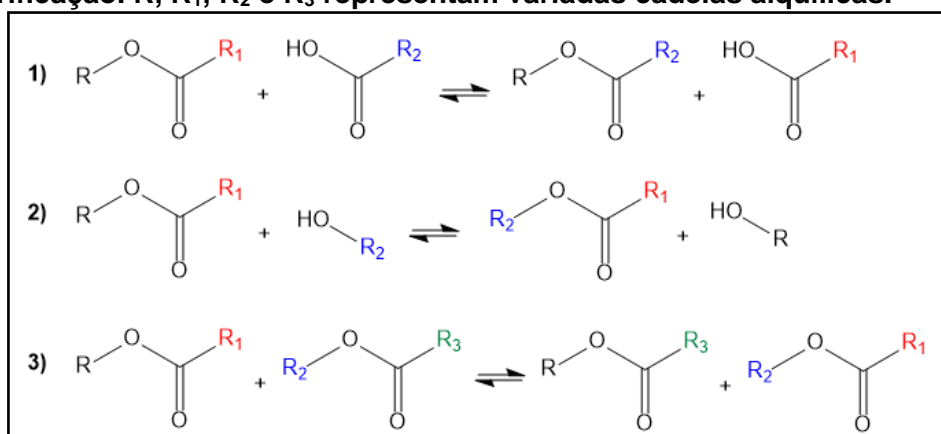
3.2 Interesterificação

Os grupos ésteres dos TAGs de óleos e gorduras podem ser trocados de três formas: reação com excesso de AGs (acidólise), álcoois (alcoólise ou

transesterificação) ou outros ésteres (interesterificação), como demonstrado na Figura 6. Geralmente, o ponto inicial deste tipo de reação é um TAG, e estas reações proporcionam rotas pelas quais óleos e gorduras podem ser modificados, na maioria das vezes, com o uso de catalisadores alcalinos (DIJKSTRA, 2008; SCRIMGEOUR, 2005).

A interesterificação pode ser aplicada tanto para um óleo individual (autointeresterificação) quanto para uma mistura de óleos e gorduras com o objetivo de produzir TAGs com propriedades diferentes dos materiais de partida. Por exemplo, este processo pode ser utilizado para modificar os fragmentos graxos das moléculas de TAGs de óleos vegetais para a produção de margarina, reduzindo a presença de gorduras *trans* que podem se formar durante o processo de hidrogenação (RIBEIRO et al., 2007; SCRIMGEOUR, 2005; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020).

Figura 6 - Reações de troca de grupos éster: 1) acidólise; 2) alcoólise; 3) interesterificação. R, R₁, R₂ e R₃ representam variadas cadeias alquílicas.



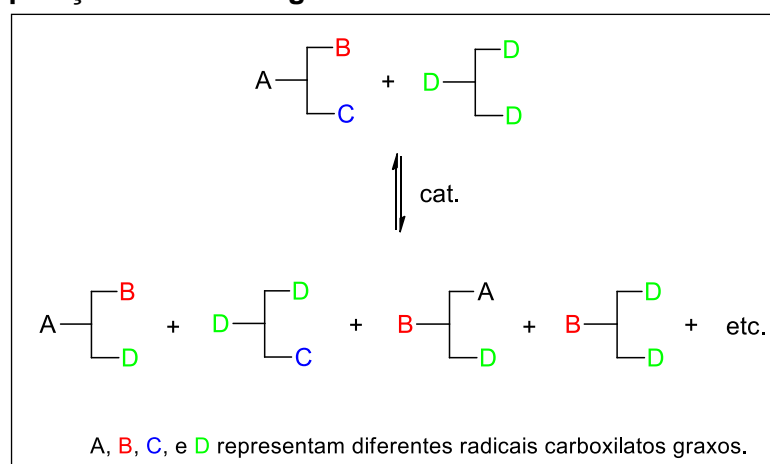
Fonte: Autor (2023).

Quando TAGs são submetidos à interesterificação com um catalisador químico, geralmente bases como os alcóxidos de metais alcalinos, são formadas misturas aleatórias de novos TAGs a partir dos TAGs iniciais (Figura 7). Por outro lado, a utilização de catálise enzimática propicia a redistribuição dos fragmentos de ésteres de AGs de forma mais seletiva. Quando realizada sem a presença de catalisador, esta reação exige o emprego de temperaturas acima de 200 °C, formando, geralmente, produtos de degradação térmica (DIJKSTRA, 2015; LUSAS et al., 2017; SCRIMGEOUR, 2005).

3.2.1 Interesterificação química

Quando catalisadores alcalinos são utilizados, a reação de interesterificação é classificada como química. Este processo é geralmente realizado a temperaturas entre 80 e 150 °C, com concentrações de catalisador menores ou iguais a 1% (m:m) em relação à massa de óleo, em tempos reacionais menores ou iguais a 60 min e pode ser executado de forma direta ou indireta, como será detalhado mais adiante. Fatores como pureza dos reagentes e umidade são de grande importância para a efetividade do catalisador utilizado e a reação pode ser terminada pela adição de água ou soluções ácidas. A literatura propõe dois mecanismos para a reação de interesterificação catalisada por bases: a condensação de Claisen e a adição de grupos carbonila (LIU, 2004). O mecanismo por condensação de Claisen foi proposto por Weiss e colaboradores (1961), com a formação de um β -cetoéster a partir da abstração de um hidrogênio α -carbonila de um grupo éster pela ação do catalisador alcalino. No mecanismo por adição à carbonila, proposto por Coenen (1974), o catalisador alcalino realiza ataque nucleofílico à carbonila do fragmento de AG esterificado ao glicerol, formando um intermediário tetraédrico, o qual se rearranja de forma a liberar uma molécula de FAME e formar um ânion glicerolato, o qual pode agir como nucleófilo para subseqüentes ataques. Como demonstrado na Figura 8, ambas as reações de intra- e interesterificação podem ocorrer (DIJKSTRA, 2020; DIJKSTRA; VAN DUIJN, 2016; JADHAV; ANNAPURE, 2021; LIU, 2004; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020).

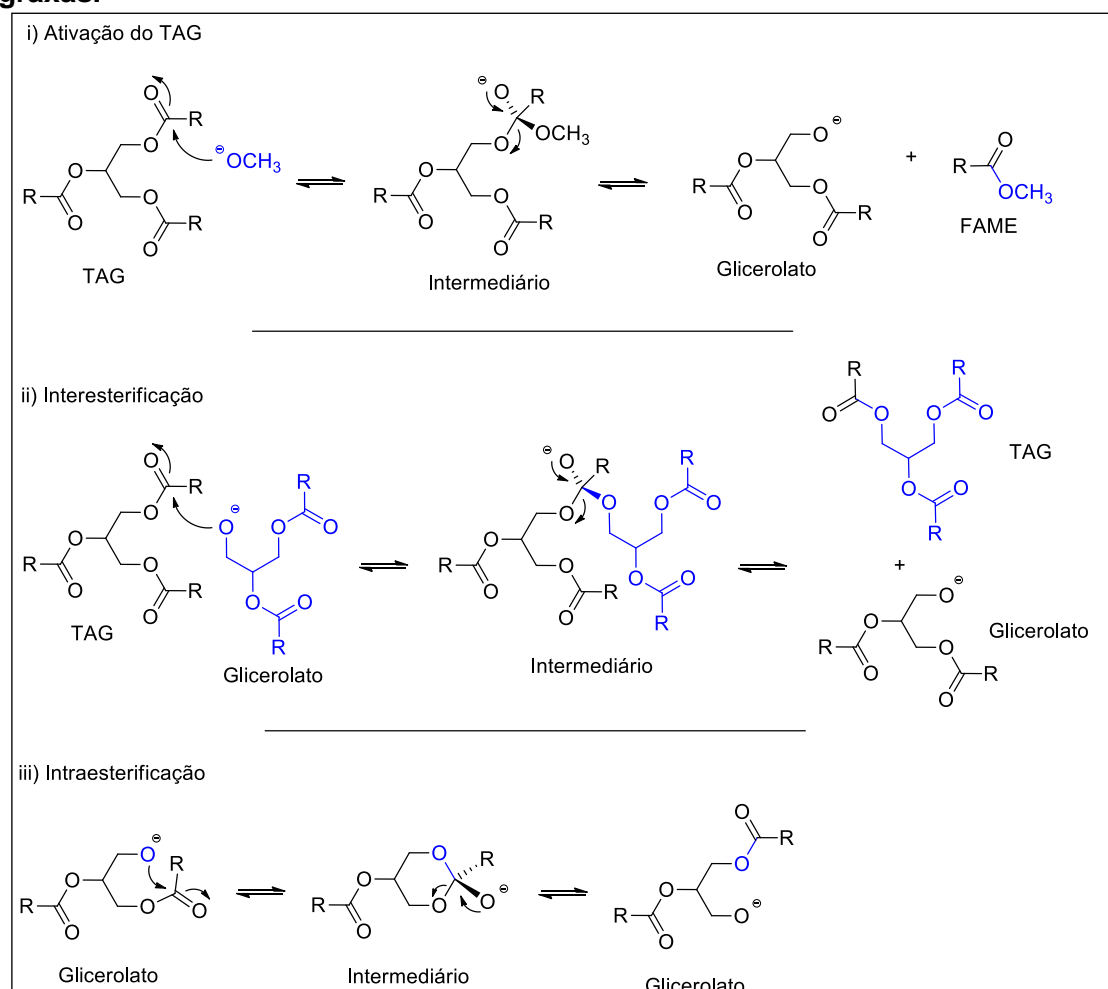
Figura 7 - Reação de interesterificação entre dois triacilgliceróis genéricos com diferentes composições de ácidos graxos.



Fonte: Melo e colaboradores (2020).

Em reações de interesterificação nas quais os fragmentos de AGs são redistribuídos entre as moléculas de TAGs iniciais de forma aleatória, o processo é classificado como indireto, ou não direcionado. Este é o tipo mais simples de interesterificação e tem utilidade principalmente quando modificações de óleos com composição preponderantes de determinado TAG são desejadas como, por exemplo, na modificação de banhas em indústrias alimentícias pela redistribuição de fragmentos de ácido palmítico, objetivando a melhoria de propriedades de cozimento a partir da produção de TAGs com menores pontos de fusão que os compostos de partida (HAAS, 2005; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020).

Figura 8 - Mecanismo de interesterificação por adição ao grupo carbonila. R = cadeias graxas.



Fonte: Melo e colaboradores (2020).

Diferentemente da interesterificação indireta, o processo direto, ou direcionado, modifica a randomização através de alterações no equilíbrio reacional. Neste tipo de procedimento, um ou mais TAGs produzidos são removidos seletivamente do meio

reacional por meio do emprego de temperaturas abaixo do ponto de fusão do componente de maior ponto de fusão formado. Desta forma, TAGs totalmente saturados cristalizam e precipitam. Paralelamente à formação e remoção destes novos TAGs do meio, a composição de AGs da fase líquida continua a ser alterada e o processo tende a prosseguir até que a maioria dos TAGs totalmente saturados precipite. A interesterificação direcionada costuma requerer mais tempo que a forma aleatória devido às baixas temperaturas adotadas e ao tempo adicional necessário para que os TAGs formados sejam cristalizados. Além disso, os catalisadores mais adequados para este tipo de interesterificação são ligas de sódio-potássio, uma vez que o emprego destas, diferentemente destes metais individualmente ou de seus respectivos alcóxidos, propicia atividade em baixas temperaturas (HAAS, 2005; ROUSSEAU; GHAZANI; MARANGONI, 2017; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020).

3.2.2 Interesterificação enzimática

Além dos catalisadores químicos, as lipases que catalisam a hidrólise dos grupos ésteres de óleos e gorduras também podem ser empregadas na interesterificação, desde que condições de baixa umidade sejam adotadas. Estas enzimas podem atuar de forma específica para determinados tipos de AGs, hidrolisar estereoespecificamente ligações éster nas posições *sn*-1 e *sn*-3 em diferentes taxas ou reagir regioselectivamente com ligações éster nas posições *sn*-1 e *sn*-3 em detrimento da posição *sn*-2, fazendo com que novos TAGs sejam formados de forma seletiva. Algumas das vantagens das lipases sobre catalisadores químicos são sua biodegradabilidade e atividade em temperatura e pressão ambientes. Por outro lado, processos catalisados por enzimas costumam requerer elevados tempos reacionais, além da baixa estabilidade e elevados custos associados a estes biocatalisadores (DIJKSTRA; VAN DUIJN, 2016; HAAS, 2005; JADHAV; ANNAPURE, 2021; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020; VILLENEUVE et al., 2000).

3.2.3 Interesterificação envolvendo o óleo de mamona

Uma vez que a reação de interesterificação tem grande difusão no setor industrial de alimentos, a maioria dos trabalhos recentes encontrados na literatura utiliza este tipo de reação, seja ela na forma química ou enzimática, para a

modificação de óleos e gorduras comestíveis visando alterações físico-químicas que melhorem suas propriedades alimentícias (AKTAS et al., 2019; BERRY et al., 2019; CAMPIONI et al., 2021; DE OLIVEIRA et al., 2021; IIDA et al., 2020; JADHAV; ANNAPURE, 2021; MOTAMEDZADEGAN et al., 2020; SEGURA; JACHMANIÁN, 2020; WIRKOWSKA-WOJDYŁA et al., 2021; ZHANG et al., 2021). A produção de combustíveis e lubrificantes renováveis por interesterificação também é reportada, seja pela reação entre TAGs ou pelo uso destes junto a ésteres de ácidos e álcoois de cadeia curta, como o acetato de metila, visando à produção de FAMES e acetinas (BRONDANI et al., 2019; DHAWAN; BARTON; YADAV, 2021; ESAN et al., 2021; GHAZANI et al., 2015; NUNES; CASTILHOS, 2020).

Por outro lado, a utilização do OM, um óleo não comestível, em estudos que envolvam este tipo de reação não é abundante na literatura. Apenas dois estudos são encontrados sobre a interesterificação envolvendo este óleo vegetal, nos quais os autores reportam a utilização das catálises enzimática ou química. Ghosh e Battacharyya (1999) utilizaram a lipase de *Mucor miehei* na interesterificação enzimática do OM com óleos de alto teor de AGs saturados, obtendo produtos com ponto de fusão e viscosidade cinemática menores que as misturas de partida e que o OM, respectivamente. Mais recentemente, Gómez e colaboradores (2022) promoveram a interesterificação química do OM e do óleo de sachá-inchi (*Plukenetia volubilis*) com o intuito de melhorar as propriedades secantes do primeiro óleo. Os autores reportaram que, além da composição em AGs, a localização destes no glicerol afeta a estabilidade oxidativa dos óleos estudados.

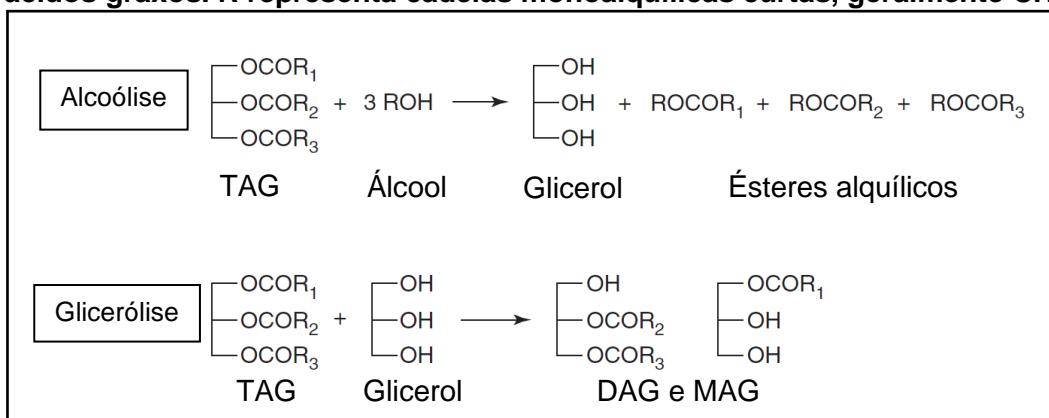
A preferência pelo uso da interesterificação enzimática, segundo Ghosh e Battacharyya (1999), se deve ao fato de que as lipases não promovem reações envolvendo a hidroxila do AR, como a formação de lactonas e estolides. No entanto, a ausência de estudos detalhados quanto à interesterificação química envolvendo o OM não esclarece de que maneira e em qual extensão estes produtos, muitas vezes indesejados em reações de trocas de grupos ésteres, são formados.

3.3 Transesterificação

Outro processo de modificação de óleos e gorduras por meio da troca de grupos ésteres é a transesterificação, também denominado alcoólise. Esta reação é baseada na substituição do grupo alcóxido de um éster por outro alcóxido, na presença de um

catalisador, levando à formação de um novo éster e um novo álcool. A utilização de TAGs de óleos e gorduras neste processo é similar à hidrólise, porém com a utilização de um álcool no lugar da água. A depender do álcool empregado, a transesterificação pode ser denominada de diferentes maneiras. Quando o metanol é utilizado, por exemplo, o processo é chamado de metanólise, com a formação de FAMES e glicerol. Este processo ocorre em diferentes etapas, nas quais DAGs e MAGs são formados como intermediários. Desta forma, traços destes acilgliceróis e de TAGs não convertidos podem estar presentes no produto final, mesmo sob condições reacionais ótimas. Em cada etapa, a reação consome um mol de álcool e produz um mol de éster. No total, um mol de TAG reage com três mols de álcool, produzindo três mols de ésteres e um mol de glicerol. Como pode ser observado na Figura 9, o emprego de glicerol como o álcool reagente faz com que o processo seja denominado glicerólise, tendo MAGs e DAGs como produtos (BALAT, 2009; KNOTHE; RAZON, 2017; OGUNKUNLE; AHMED, 2019; SALAHELDEEN et al., 2021; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020).

Figura 9 - Reação de transesterificação. R₁, R₂ e R₃ representam cadeias variadas de ácidos graxos. R representa cadeias monoalquílicas curtas, geralmente CH₃.



Fonte: adaptado de Senanayake e Shahidi (2020).

Os catalisadores alcalinos são preferencialmente empregados na reação de transesterificação, porém ácidos e enzimas também podem ser utilizados. Os alcóxidos de metais alcalinos são as bases mais utilizadas para esta finalidade. Estes compostos podem ser adicionados diretamente ao meio reacional ou podem ser obtidos a partir da dissolução de seus respectivos hidróxidos metálicos no álcool adotado. Além disso, os catalisadores empregados nesta reação podem ser classificados como homogêneos, os quais podem apresentar mais eficiência, porém

não podem ser reutilizados, ou heterogêneos, os quais podem ser recuperados do meio reacional, contudo podem apresentar eficiência moderada. Outras vantagens e desvantagens referentes aos diferentes tipos de catalisadores que podem ser utilizados na reação de transesterificação, bem como exemplos dos mesmos, podem ser observados na Tabela 1 (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; MATHEW et al., 2021; OGUNKUNLE; AHMED, 2019; SALAHHELDEEN et al., 2021).

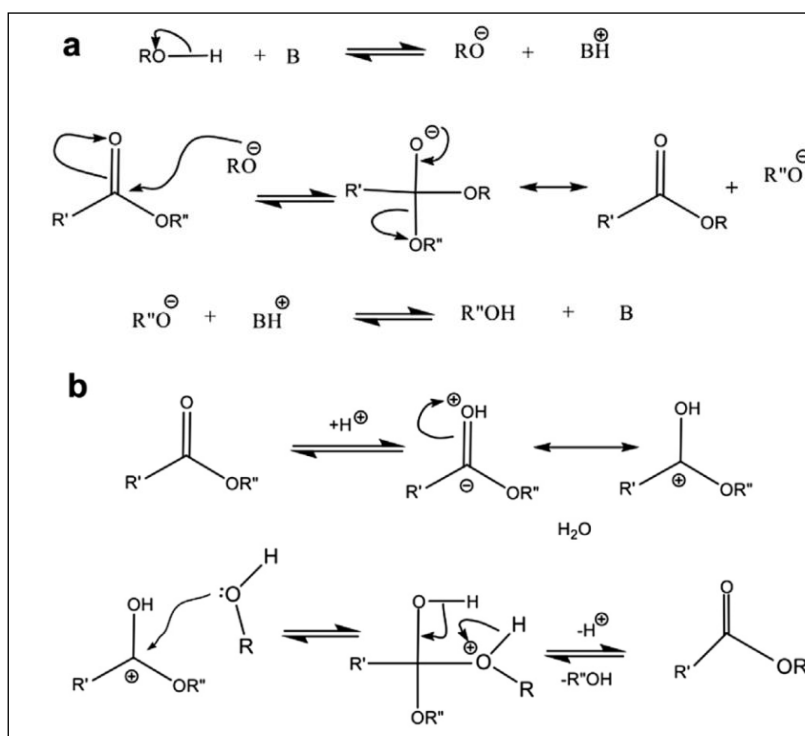
Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores utilizados na reação de transesterificação.

Tipo	Exemplos	Vantagens	Desvantagens
Alcalinos			
Homogêneos	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, condições operacionais simples	Exige baixos teores de ácidos graxos livres, condições anidras, pode formar sabões e emulsões, gera água residual
Heterogêneos	Óxidos e óxidos mistos de metais (Ca, Ti, Zr, Ce, Mn, Fe, Al), zeólitas	Não corrosíveis, recicláveis, fácil separação, alta seletividade	Exige baixos teores de ácidos graxos livres, condições anidras, gera água residual, altas razões álcool/óleo, elevadas pressão e temperatura
Ácidos			
Homogêneos	H ₂ SO ₄ concentrado, complexos organometálicos de Sn(IV)	Catalisam transesterificação e esterificação ao mesmo tempo, evitam saponificação	Corrosão, resíduos de neutralização, dificuldade de reciclagem, elevados tempos reacionais
Heterogêneos	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , zircônia, complexos organometálicos de Sn(IV)	Catalisam transesterificação e esterificação ao mesmo tempo, recicláveis, ambientalmente amigáveis	Baixa concentração de sítios ácidos, baixa microporosidade, difusão limitada, alto custo
Enzimáticos	Lipases	Evitam saponificação, não poluentes, fácil purificação	Alto custo, desnaturação

Fonte: adaptado de Leung e colaboradores (2010).

Os mecanismos reacionais da transesterificação utilizando catalisadores homogêneos podem ser observados na Figura 10. De maneira geral, tanto para a catálise alcalina quanto para a ácida, a conversão dos TAGs ocorre em três etapas: i) a produção de um intermediário tetraédrico instável; ii) a quebra do intermediário em DAG e FAME; iii) a recuperação do catalisador por transferência de próton. Estas três etapas são repetidas até que três moléculas de FAME e uma de glicerol sejam formadas (ARANSIOLA et al., 2014).

Figura 10 - Mecanismos reacionais da transesterificação catalisada com base (a) e ácido (b). R = cadeia alquílica curta. B = base. R' = cadeia do ácido graxo. R'' = molécula glicerídica.



Fonte: Aransiola e colaboradores (2014).

Ao final da reação, duas situações podem ser observadas: a formação de duas fases ou apenas uma fase. Quando duas fases são formadas, a fase superior contém TAGs não convertidos, ésteres alquílicos, DAGs e MAGs. Na fase inferior são encontrados glicerol, catalisador, álcool e outros resíduos. Quando não há separação de fases, todas essas substâncias se encontram presentes em uma emulsão, com a formação de géis e sabões (DA SILVA et al., 2017).

3.4 Biodiesel

A formação de ésteres monoalquílicos de óleos e gorduras de origem renovável por transesterificação é um dos processos mais importantes de modificação destas matérias-primas, uma vez que a utilização destes ésteres contorna problemas operacionais associados ao uso direto de óleos e gorduras em motores a diesel para substituir combustíveis fósseis, principalmente em razões de incompatibilidade associadas à alta viscosidade e ao baixo índice de cetano destes materiais de partida. Os FAAEs formados como produto principal da transesterificação de TAGs com

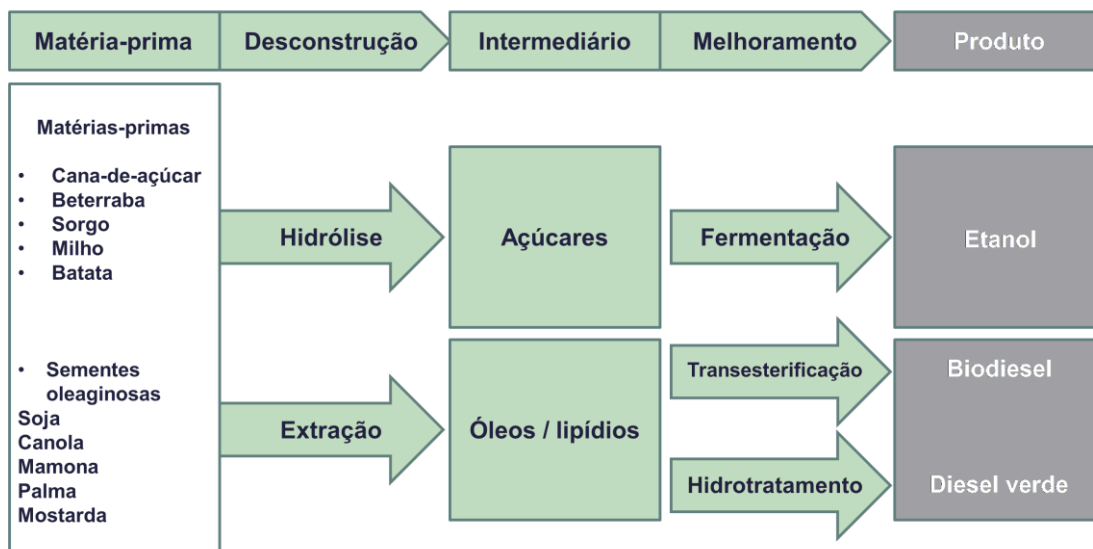
monoálcoois de cadeia curta são conhecidos como biodiesel. Algumas das vantagens da utilização do biodiesel são baixo teor de enxofre, ausência de compostos aromáticos, elevados pontos de fulgor, excelente lubricidade, biodegradabilidade, redução de emissões de gases de escape (exceção feita a NO_x), miscibilidade com o diesel derivado do petróleo em misturas de variadas proporções e compatibilidade com a infraestrutura de distribuição de combustíveis. Por outro lado, devem ser consideradas questões associadas à estabilidade oxidativa e às propriedades de escoamento em baixas temperaturas. Por razões econômicas, de reatividade e de altas conversões alcançadas, o metanol é o álcool mais utilizado para a produção deste biocombustível, apesar de se tratar de um produto tóxico derivado de fontes fósseis e de solubilidade limitada em óleos e gorduras. Em contrapartida, a transesterificação utilizando etanol apresenta vantagens em termos de sustentabilidade e toxicidade, ainda que apresente limitações devido à formação de emulsões estáveis e à dificuldade na separação de biodiesel e glicerol, associada à alta solubilidade e menor reatividade deste álcool (ERCHAMO et al., 2021; HÁJEK et al., 2021; MATHEW et al., 2021; NO, 2017; RAMOS et al., 2017).

O biodiesel é um dos três principais biocombustíveis de primeira geração utilizados comercialmente, juntamente com o etanol e o biogás. Os combustíveis de primeira geração são aqueles que são produzidos a partir de fontes de açúcares, como o milho ou cana-de-açúcar, ou lipídios, como os óleos vegetais (Figura 11). Por outro lado, os biocombustíveis de gerações superiores costumam ser produzidos a partir de algas e material lignocelulósico, o qual requer processos mais severos para a desconstrução da biomassa e consequentes aprimoramentos para formar o etanol ou outros combustíveis à base de hidrocarbonetos. Processos que envolvem hidrotreamento podem ser utilizados como uma alternativa à transesterificação, dos quais o biodiesel gerado pode ser denominado diesel verde (DAYTON; FOUST, 2020; HÁJEK et al., 2021; NAIK et al., 2010; VERMA et al., 2021).

Industrialmente, os processos de produção de biodiesel geralmente envolvem a adição de óleo, álcool e catalisador, seguida pela separação de FAMES e glicerol em um separador. O biocombustível formado é então lavado, eliminando álcool e catalisador, e secado previamente à sua comercialização. Processos eficientes incluem etapas de recuperação e reutilização do álcool removido em etapas anteriores (KNOTHE; RAZON, 2017). Para a maioria dos óleos e gorduras de composições convencionais de AGs, um fator limitante para a transesterificação pode ser a

separação de fases entre álcool e óleo, uma vez que o catalisador, na maioria das vezes, se encontra dissolvido na fase alcoólica (SINGH et al., 2020).

Figura 11 - Processos de produção de biocombustíveis de primeira geração.



Fonte: adaptado de Dayton e Foust (2020).

Variados óleos e gorduras podem ser utilizados como fonte de TAGs para a transesterificação, desde *commodities*, como o OS, a materiais residuais, como óleos provenientes de fritura de alimentos. A escolha da matéria-prima para este processo está, na maioria das vezes, ligada a questões econômicas, climáticas e geográficas. No entanto, produções de FAMEs mais eficientes nem sempre são alcançadas a partir dos mesmos parâmetros reacionais. Os óleos vegetais, por exemplo, apesar de, em sua maioria, serem constituídos em termos de AGs pelos ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico, podem exigir diferentes condições reacionais para a obtenção de maiores conversões de TAGs em FAMEs, além de apresentarem diferenças quanto a propriedades do biodiesel produzido. Tal fato se deve às diferentes concentrações dos AGs de óleo para óleo. Esta tendência é ainda mais observada neste tipo de reação quando matérias-primas de composições de AGs menos convencionais, como o OM, são utilizadas (ANWAR, 2021; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; KNOTHE, 2016; SALAHELDEEN et al., 2021).

No Brasil, de acordo com a Resolução nº 3 de 20 de março de 2023 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), do MME, o Governo Federal determinou novas diretrizes para o teor de mistura obrigatória do biodiesel no diesel

comercializado no país a partir de abril de 2023, com ampliação de 10% para 12%, com previsão de chegada a 15% até 2026, bem como de aumento de fomento à produção de biodiesel derivada de agricultura familiar nas regiões Norte e Nordeste (CNPE, 2023).

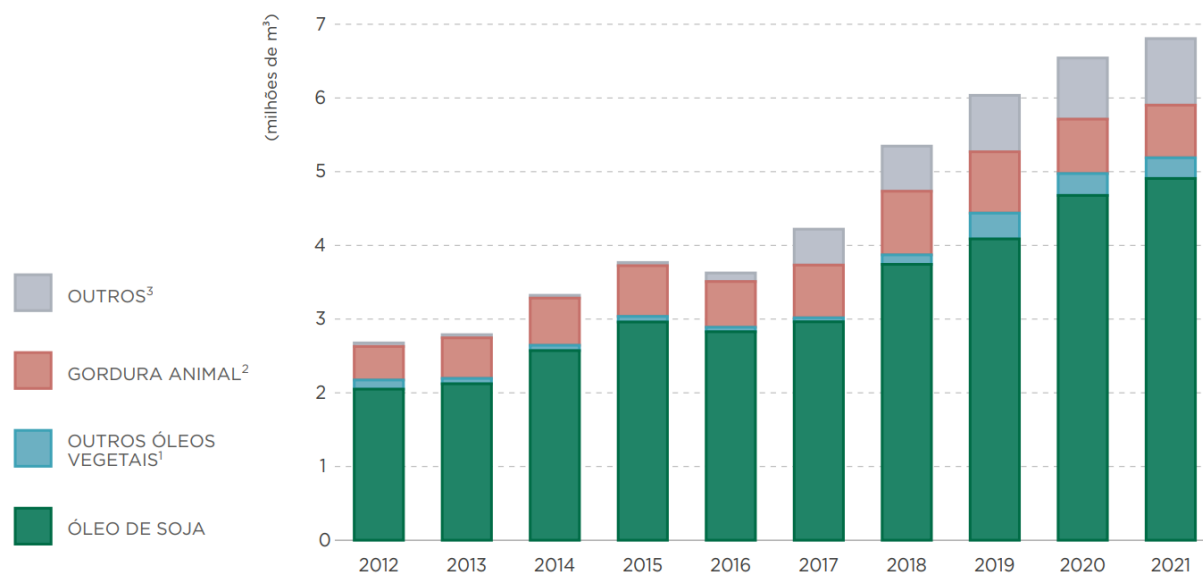
O Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2022, publicado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), divulgou dados quanto ao uso e produção do biodiesel no Brasil em 2021 e em anos anteriores. Segundo este documento, 6,8 milhões de m³ de biodiesel foram produzidos no país em 2021, correspondentes a 54,5% da capacidade total (ANP, 2022). Pode-se associar este quantitativo a questões de demanda de mercado, bem como ao baixo percentual (< 20%) de soja plantada no país destinado para a produção deste biocombustível (APROBIO, 2021). Exceção feita à Região Sul, foi observada diminuição de produção em todas as regiões em comparação a 2020. No entanto, a elevada produção de biodiesel na Região Sul (aproximadamente 3,1 milhões de m³) proporcionou aumento de 5% da produção nacional em relação a 2020. Como demonstrado na Figura 12, o OS vem sendo a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil na última década, seguido por gorduras animais de origem bovina, suína e frango, óleo de algodão e outros materiais graxos (ANP, 2022). Dados da Revisão Estatística da Energia Global de 2022 da BP indicam que, em 2021, o Brasil foi responsável por 13,5% da produção mundial de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (13,8%), Ásia Pacífico (32,6%) e Europa (33,7%) (BP, 2022).

3.4.1 Influência da composição de ácidos graxos na produção de biodiesel

Variados fatores, incluindo tipo e quantidade de catalisador e álcool em relação ao óleo, pureza dos reagentes (teor de AGLs e umidade), temperatura, tempo reacional e composição de AGs dos TAGs, podem influenciar na reação de transesterificação. A presença de AGLs e água no meio reacional, por exemplo, costuma ocasionar a formação de sabões, além do consumo e conseqüente redução de atividade do catalisador, resultando em baixas conversões (ARANSIOLA et al., 2014; ATADASHI et al., 2013; FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MENEGHETTI et al., 2006;

MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013; SALAHELDEEN et al., 2021; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VERMA; SHARMA, 2016).

Figura 12 - Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.



¹Inclui óleo de algodão, canola, girassol, macaúba, milho, palma e palmiste. ²Inclui gordura bovina, de frango e de porco. ³Inclui óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Fonte: ANP (2022).

Um grande número de trabalhos quanto à produção de biodiesel a partir de diferentes fontes é reportado na literatura (ANWAR, 2021; VERMA; SHARMA, 2016). Na maioria dos casos, a natureza química dos óleos ou gorduras utilizados como matéria-prima, ou seja, suas composições em termos de AGs, é fundamental para determinar os parâmetros (quantidade de catalisador, por exemplo) que proporcionarão altos rendimentos de FAMEs. O conhecimento dos parâmetros otimizados é essencial para que processos industriais sejam eficientes e tenham custos reduzidos (BAMBASE et al., 2021).

Pinzi e colaboradores (2011) realizaram estudos sobre a influência da composição de AGs de diferentes matérias-primas sobre a temperatura e a conversão de acilgliceróis na metanólise em meio alcalino. Os autores utilizaram óleos contendo variadas composições de AGs, entre C8 e C18, com diferentes graus de insaturação. Estes estudos demonstraram que os parâmetros reacionais e as conversões de acilgliceróis são influenciados pela composição de AGs, uma vez que a melhor temperatura reacional mostrou dependência tanto do tamanho quanto do grau de insaturação das cadeias graxas. Adicionalmente, os óleos com maiores graus de

insaturação exibiram conversões de TAGs em FAMEs mais rápidas. Estas mesmas características estruturais dos óleos foram estudadas por Sáez-Bastante e colaboradores (2014). Os autores observaram que, ao realizar a metanólise com KOH de diferentes óleos assistida por ultrassom, maiores rendimentos em FAMEs são obtidos para as matérias-primas contendo elevados graus de insaturação e cadeias graxas mais longas.

Além disso, estas características estruturais dos óleos costumam influenciar diretamente em propriedades do biodiesel produzido por transesterificação, como índice de cetano, índice de iodo, estabilidade oxidativa, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, corrosão a metais e eficiência de combustão (CHUAH et al., 2016; ISLAM et al., 2013; KHETHIWE; CLEVER; JEREKIAS, 2020; KUMBHAR et al., 2022; MAIRIZAL et al., 2020; NIYAS; SHAIJA, 2022; PAWAR et al., 2023; PHAM et al., 2013; RAMOS et al., 2009; REDDY et al., 2018; ROCHA et al., 2019; SARAF; THOMAS, 2007; SRINIVASAN et al., 2020; WANG et al., 2012).

Óleos contendo AGHs, como o OM, apresentam alta solubilidade em álcoois, porém sua composição não convencional pode afetar a transesterificação sob outros aspectos, muitas vezes requerendo condições mais severas, principalmente em termos de quantidade de álcool e catalisador, para que o processo seja mais eficiente em comparação com o uso de óleos de composições convencionais (BARBOSA et al., 2010; ELANGO et al., 2019; JEONG; PARK, 2009; LIU et al., 2022; OSORIO-GONZÁLEZ et al., 2020; SERRA et al., 2011; UTAMI et al., 2022). Ao comparar a metanólise dos óleos de mamona e de *Physaria*, Knothe e colaboradores (2012) verificaram que, apesar de ambas as matérias-primas conterem AGHs em seus TAGs, a maior quantidade de AGs C18 convencionais do segundo óleo proporcionou melhores propriedades aos seus FAMEs.

Sabendo-se que as propriedades físico-químicas do biodiesel dependem das matérias-primas utilizadas, estudos sobre a produção de FAMEs a partir de misturas de diferentes formas de biomassa são importantes para que a resistência à degradação e a qualidade do produto final sejam aumentadas, além de possibilitarem alternativas para regiões com acesso insuficiente a uma única matéria-prima (ADEPOJU et al., 2021; FREIRE et al., 2012; KARMAKAR et al., 2021; MCCORMICK; WESTBROOK, 2010; VALENTE et al., 2011). Vieira e colaboradores (2021), por exemplo, reportaram que a adição de OM a óleos residuais de frituras para a produção

de biodiesel proporcionou redução do índice de iodo e, conseqüentemente, aumento da estabilidade oxidativa do biocombustível.

Barbosa e colaboradores (2010) estudaram a etanolise alcalina de misturas de diferentes proporções entre os óleos de mamona, de soja e de algodão. Os autores relataram que maiores rendimentos de ésteres alquílicos e processos de purificação mais eficientes foram observados para as misturas com maiores quantidade de OS em detrimento do OM.

Em estudo sobre a metanolise de misturas de natureza similar ao anterior, porém com catalisadores à base de estanho, mais uma vez, Serra e colaboradores (2011) observaram uma maior formação de FAMEs para as misturas contendo menores concentrações de OM. Este comportamento faz com que muitas vezes a produção de biodiesel a partir de óleos com composições não convencionais de AGs, como o OM, requeira a utilização de elevadas quantidades de álcool e catalisador, principalmente em meio alcalino, no qual existe a possibilidade de formação de alcóxidos do AR devido ao seu grupo hidroxila. Estes compostos podem competir com a geração dos alcóxidos do respectivo álcool empregado na transesterificação, os quais são fundamentais para que a formação de FAMEs transcorra (BANERJEE et al., 2017; DA SILVA et al., 2009; HINCAPIÉ et al., 2014; KEERA; EL SABAGH; TAMAN, 2018; MENEGHETTI et al., 2006; SÁNCHEZ et al., 2015).

A reação entre alcóxidos de AGs, como o AR, e outros AGs pode levar à formação de moléculas denominadas estolides, as quais podem ser formadas como coprodutos em muitos processos de modificação de materiais graxos, como transesterificação, esterificação e saponificação (CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010; MOMHA et al, 2020; NOBLE; EISNER; SCANLAN, 1960). Além disso, como será detalhado no próximo tópico, estolides vêm ganhando popularidade como materiais de origem renovável capazes de substituir parcial ou totalmente compostos derivados do petróleo visando diversas aplicações devido às suas características físico-químicas, bem como a aspectos ambientais e de sustentabilidade.

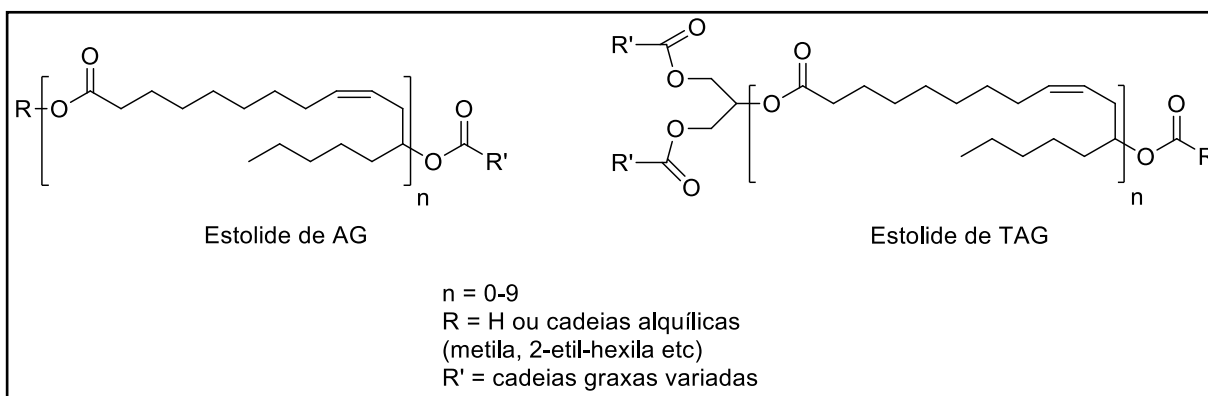
3.5 Estolides

Estolides são oligômeros constituídos por monômeros de AGs conectados através de ligações ésteres secundárias nas cadeias alquílicas. Estes compostos podem ser encontrados na natureza em materiais graxos e estruturas poliméricas

derivados de determinados seres vivos que efetuam a biossíntese de AGs oxigenados. Alguns exemplos da ocorrência natural de estolides são: i) cutina, suberina e ceras cuticulares de vegetais (POLLARD et al., 2008; SCHULTEN; SIMMLEIT; RUMP, 1986); ii) ceras e resinas secretadas por animais (BERTRAM, 1949; MCLEAN et al., 2015; SMEDLEY et al., 2002; TAMBURINI; DYER; BONADUCE, 2017; TULLOCH, 1980); iii) óleos extraídos de fungos e sementes vegetais (HAYES; KIEIMAN; PHILLIPS, 1995; LUCEJKO et al., 2018; MOREAU et al., 2008; PLATTNER et al., 1979; ROMSDAHL et al., 2019; SMITH et al., 2013; SMITH; ZHANG, 2016; ZHANG et al., 2012); iv) diésteres graxos endógenos encontrados em variados tecidos de mamíferos, denominados ésteres de acila graxa de AGHs (*fatty acyl esters of hydroxy fatty acids*, FAHFAs) (BREJCHOVA et al., 2022; YORE et al., 2014); e v) polihidroxicanoatos produzidos por bactérias (LEE, 1996; LI; YANG; LOH, 2016).

Além disso, os estolides podem ser sintetizados em laboratório a partir de TAGs ou de seus AGLs, esterificados a variados álcoois, como pode ser observado na Figura 13 (BREDSGUARD et al., 2016; LIST; KENAR; MOSER, 2017).

Figura 13 - Estruturas genéricas de estolides de ácidos graxos livres e de triacilgliceróis.



Fonte: Autor (2023).

Geralmente, os estolides de TAGs são produzidos pela reação de óleos que contém AGHs com outros AGLs. Em contraste, os estolides de AGLs são obtidos através da reação entre dois AGs diferentes, desde que um deles possua insaturações, grupos hidroxila ou epóxido. Os grupos ácidos carboxílicos livres apresentados pelos compostos formados podem ser subsequentemente esterificados com álcoois ramificados, como o 2-etil-hexanol, com o objetivo de aperfeiçoar o

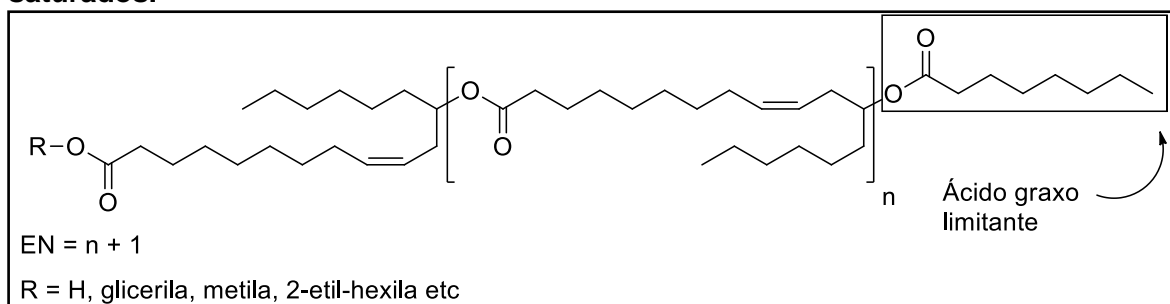
produto para determinadas aplicações. A depender dos AGs utilizados, estolides com estruturas variadas podem ser obtidos (CERMAK et al., 2015b, 2017; CHEN et al., 2020).

As propriedades inerentes a estes compostos, como estabilidade hidrolítica, biodegradabilidade, detergência, baixa volatilidade ou alto índice de viscosidade fazem com que os estolides tenham potencial de utilização em variadas aplicações, a quais incluem óleos de base, aditivos para lubrificantes, emulsificantes alimentícios, plastificantes e ingredientes para a formulação de cosméticos, tintas e revestimentos (ASHBY et al., 2016; DWORAKOWSKA et al., 2019; ISBELL; LOWERY; CERMAK, 2020; ROMSDAHL et al., 2019; STOLP; GRONLUND; KODALI, 2019; ZERKOWSKI; NUÑEZ; SOLAIMAN, 2008). Estas características fazem com que um número expressivo de patentes que descrevem a produção, formulação e aplicação de produtos contendo estolides seja encontrado na literatura (BENSON et al., 2016; BRISSAUD; BAUDRY; PIERRE, 2008; BYRNE, 2020; FOREST; BREDSGUARD; THOMPSON, 2017; JEONG; LEE; KIM, 2017; LAWATE, 1995).

Uma grande parte dos estudos encontrados na literatura é focada no uso de ácidos monoinsaturados, como o ácido oleico, porém muitos outros materiais graxos, refinados ou não, têm sido alvo de trabalhos para a produção de estolides, como os óleos de mamona, *Physaria*, coco e outros vegetais. Ademais, o grau de oligomerização destes compostos pode ser variado, proporcionando a obtenção de produtos com distintas propriedades físico-químicas. Uma das possíveis maneiras de controlar a oligomerização é a adição de AGs saturados, os quais não possuem funcionalidades (insaturações ou hidroxilas) que possam contribuir para o crescimento do oligômero, atuando como um ácido limitante. No entanto, a incorporação deste tipo de composto pode afetar negativamente o ponto de fluidez do material (BREDSGUARD et al., 2016; CHEN et al., 2020; ISBELL, 2011; ZERKOWSKI, 2008).

A extensão da oligomerização ou polimerização dos estolides costuma ser indicada pelo número de estolide (EN). Como pode ser observado na Figura 14, o EN é definido pela fórmula $EN = n + 1$, onde n representa o número de monômeros de AGs esterificados à cadeia de outros ácidos, sem contabilizar o AG limitante. Logo, um dímero entre dois AGs, interligados por grupo éster no interior da cadeia graxa, possui EN igual a 1 e pode ser denominado monoestolide (CERMAK et al., 2017; ISBELL, 2011; ZERKOWSKI, 2008).

Figura 14 - Estrutura de um estolide hipotético envolvendo ácidos insaturados e saturados.



Fonte: adaptado de Isbell (2011).

Duas metodologias são reportadas na literatura para a produção de estolides: a catálise em meio ácido e a catálise enzimática. A maioria dos estudos faz uso da catálise em meio ácido, a qual foi aprimorada pelos pesquisadores Steven Cermak e Terry Isbell, os quais são responsáveis por grande parte dos estudos e desenvolvimentos referentes à produção de estolides encontrados na literatura (CHEN et al., 2020; ZERKOWSKI, 2008).

Na catálise em meio ácido, os ácidos sulfúrico, perclórico e *p*-toluenossulfônico são os mais utilizados. Na formação de estolides a partir de AGs insaturados, o ácido mineral catalisa a adição eletrofílica do grupo carboxila de um AG à dupla ligação de outro. Neste mecanismo, ocorre a protonação da insaturação para formação de carbocátion, o qual é adicionado nucleofilicamente por outra molécula de AG, com ou sem migração do carbocátion ao longo da cadeia. A utilização de ácidos fortes, como o ácido perclórico, proporciona taxas de formação mais rápidas, maiores rendimentos e elevados valores de EN. Ácidos que contém grandes proporções de água, como os ácidos clorídrico, fosfórico e nítrico, proporcionam menores rendimentos devido à hidrólise dos estolides. Quando AGHs são empregados, o ácido mineral catalisa uma série de reações de condensação (esterificação de Fischer) para gerar o oligômero (BREDSGUARD et al., 2016; CERMAK et al., 2017; CHEN et al., 2020). Estudos sobre o uso de catalisadores heterogêneos, como argilas, aluminossilicatos e ácido perclórico suportado em sílica, bem como líquidos iônicos, também são reportados na literatura (BORUGADDA; DALAI, 2018; ERHAN; ISBELL, 1997; NORDIN et al., 2011; WANG; SUN, 2017).

Em rotas enzimáticas, assim como em reações de inter- e transesterificação, as lipases são utilizadas como catalisadores. No entanto, a formação de estolides por meio desse processo é alcançada somente quando AGHs são utilizados. O tempo

reacional é a principal desvantagem desta rota, o qual pode ultrapassar 24 horas (AGUIEIRAS et al., 2011; ARSLAN; RANCKE-MADSEN; BRASK, 2020; BÓDALO-SANTOYO et al., 2005; BÓDALO et al., 2008; GRECO-DUARTE et al., 2019; YOSHIDA et al., 1997).

Uma grande variedade de técnicas instrumentais pode ser utilizada para a identificação de estolides, bem como quantificar a extensão da oligomerização. O EN de estolides produzidos a partir de AGLs insaturados, por exemplo, pode ser determinado a partir da transesterificação dos produtos com metanol, seguida por análise por cromatografia gasosa (GC) para determinação do teor de AGHs e não hidroxilados (CERMAK et al., 2017).

Determinações por RMN ^1H e ^{13}C também podem ser utilizadas para identificação e quantificação da oligomerização destes compostos a partir da observação de sinais característicos da formação de estolides (CERMAK et al., 2017). Ainda, técnicas cromatográficas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) são bastante utilizadas para a caracterização de estolides. Por SEC, por exemplo, o grau de oligomerização pode ser avaliado através da determinação de suas massas moleculares, uma vez que se conheça a estrutura dos monômeros (BANTCHEV et al., 2019; CERMAK; ISBELL, 2009; ERHAN; ISBELL, 1997; GRECO-DUARTE et al., 2019; HOONG et al., 2020; ISBELL.; CERMAK, 2002; LUCEJKO et al., 2018; MOREAU et al., 2008; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016; VADGAMA; ODANETH; LALI, 2019).

Estudos sobre a produção de estolides a partir de AGLs apontam que a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica sensível e apropriada para monitorar a síntese destes compostos a partir da observação das bandas referentes a vibrações de estiramento de ligações C=O e C-O de grupos éster (ERHAN; KLEIMAN; ABBOTT, 1996; GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; HOONG et al., 2020). Nestes trabalhos, os autores relatam a possibilidade de detectar estolides a partir do surgimento de banda em 1150 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento de ligações C-O. Além disso, os autores puderam diferenciar a banda correspondente ao grupo éster dos estolides, entre 1745 e 1730 cm^{-1} , da banda referente ao grupo ácido carboxílico, em 1710 cm^{-1} .

3.5.1 Estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados

Diferentemente da produção de estolides a partir de duplas ligações de AGs não hidroxilados, a qual ganhou popularidade a partir da década de 1990 (BURG; KLEIMAN, 1991), o OM tem sido empregado para este fim desde o início do século XX (GRÜN, 1913; TWITCHELL, 1907; ZOLLINGER, 1924). Outros óleos naturais não comestíveis contendo AGHs, como os óleos das sementes de espécies de *Physaria*, bem como AGHs obtidos sinteticamente, também têm sido utilizados para o mesmo propósito (LAWATE, 1995; LUTZ; THOMPSON, 2017; SCHOENFELD, 1951).

Na maioria das vezes, os estolides são obtidos sob tratamento térmico (100-250 °C), frequentemente com remoção de água coproduzida, emprego de pressão reduzida e na presença de catalisadores, de acordo com os conceitos da esterificação de Fischer-Speier de ácidos carboxílicos com álcoois.

A maioria dos estudos reportados na literatura relacionados aos estolides derivados do OM descreve esterificações envolvendo o AR na forma livre (produzido a partir da hidrólise do OM ou adquirido comercialmente) ou esterificado com metanol (ricinoleato de metila), utilizando seu grupo hidroxila para estabelecer a nova ligação éster. Nestes estudos, tanto catalisadores ácidos quanto lipases são utilizados (AGUIEIRAS et al., 2011, 2020; BÓDALO et al., 2008; CERMAK; BRANDON; ISBELL, 2006; GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; GRECO-DUARTE et al., 2019; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016). No entanto, a produção de estolides de TAGs, DAGs e MAGs a partir deste óleo também é encontrada na literatura (ISBELL.; CERMAK, 2002). Um exemplo recente é a formação de trímeros e tetrâmeros (EN 2-3) em reações de 24 horas de duração, via catálise enzimática (ARSLAN et al., 2020). A partir da combinação de diferentes lipases em reações em sequência (formação de estolides de TAGs e hidrólise específica das esterificações da fração do glicerol), os autores realizaram modificações dos produtos a fim de alcançar propriedades específicas.

Algumas aplicações encontradas na literatura para os estolides derivados de AGHs incluem aditivos para combustíveis (LIN, 2002), dispersantes de pigmentos (HIBBERT, 1997), monômeros (DWORAKOWSKA et al., 2019; VADGAMA; ODANETH; LALI, 2019) e plastificantes (MEHTA; KATHALEWAR; SABNIS, 2014) em composições poliméricas, e emulsificantes úteis na quebra de emulsões envolvendo petróleo (DE GROOTE; MONSON; KEISER, 1931), na manufatura de cosméticos

(BENSON et al., 2016; WAGNER et al., 2021) e no preparo de alimentos (ORTEGA-REQUENA, 2014). Quanto à esta última aplicação, os estolides do AR esterificados a poligliceróis, conhecidos como polirricinoleato de poliglicerol (*polyglycerol polyricinoleate*, PGPR), são importantes emulsificantes industriais lipofílicos empregados principalmente na manufatura de chocolate, na qual proporciona excelente grau de controle sobre as propriedades de fluxo deste alimento, causando redução do limite de escoamento (BASTIDA-RODRÍGUEZ, 2013; ORFANAKIS et al., 2013; PRICE et al., 2022; VAN DER GRACHT, 1957). Estolides derivados do AR de elevados graus de polimerização (massas molares superiores a 10000 g mol^{-1}) costumam ser denominados ácido polirricinoleico e têm grande utilidade como modificadores de resistência na produção de polímeros (LEBARBÉ et al., 2013; PETROVIC et al., 2008).

Exemplos adicionais de aplicações de estolides de AGHs são como antiespumantes (NAKAGAWA; OMORI, 2003) e, particularmente, lubrificantes (BREDSGUARD et al., 2016; POTULA et al., 2014).

3.6 Antiespumantes

De maneira geral, são denominados espumas os materiais constituídos por células gasosas dispersas em uma fase contínua de um líquido, sólido ou gel. No entanto, em estudos de sistemas coloidais, costumam ser consideradas espumas as dispersões macroscópicas de gases em fases líquidas, tendo sua existência e propriedades controladas por forças coloidais e superficiais, além de interações entre os filmes que separam as bolhas (BERGERON; WALSTRA, 2005; KONTOGEOORGIS; KIIL, 2016). Uma vez que existe uma diferença considerável de densidade entre a fase dispersa e o meio de dispersão, as bolhas tendem a subir até a superfície do líquido, formando agregados de bolhas separadas por películas de líquido de espessura entre 1 nm e $1 \text{ }\mu\text{m}$ (CHANG, 2016). É importante ressaltar que os líquidos puros não são capazes de formar espuma, a menos que um surfactante esteja presente para que um grau razoável de estabilidade seja atingido em virtude da capacidade deste tipo de material de diminuir a tensão superficial do líquido e fortalecer o filme interfacial (CHANG, 2016; PUGH, 1996).

Os antiespumantes, por sua vez, são compostos utilizados no controle de formação de espumas indesejadas em diferentes processos tecnológicos, como na

fabricação de papel, processamento de alimentos, processos de fermentação, refino de petróleo, dentre outros (CHANG, 2016; DENKOV, 2004; HÖFER et al., 2000), evitando a formação de produtos defeituosos, interrupções de processos operacionais e avarias em válvulas (BERGERON; WALSTRA, 2005).

Os antiespumantes de elevada eficiência geralmente são materiais hidrofóbicos, pouco solúveis no meio espumante e capazes de substituir ou reduzir a quantidade de surfactante na interface, diminuindo a estabilidade do filme de espuma. Antiespumantes comerciais destinados a soluções aquosas, por exemplo, costumam consistir de óleos hidrofóbicos preenchidos (3-10%, m:m) por partículas de sílica (tamanho médio na faixa de 0,1-1,0 μm) providas de camada superficial de mesmo caráter, melhorando sua dispersão na fase oleosa. Óleos de variadas bases (mineral, vegetal, silicone, fluorocarbonetos), sem preenchimento, também apresentam propriedades antiespumantes, porém inferiores aos que possuem partículas sólidas em sua composição (BERGERON; WALSTRA, 2005; GARRETT, 1992; PUGH, 2016; ZHANG et al., 2003).

Outros exemplos de compostos tipicamente utilizados como antiespumantes incluem fosfato de tributila (TBP), polidimetilsiloxano (PDMS), amidas, partículas sólidas não dispersas (sílica hidrofóbica, polímeros de baixa solubilidade em água), emulsificantes, emulsões do tipo óleo-em-água, ceras, variadas moléculas anfifílicas (álcoois, AGs e seus derivados, como sais de Ca, Al e Zn, ésteres graxos, dentre outros) (BERGERON; WALSTRA, 2005; DENKOV; MARINOVA; TCHOLAKOVA, 2014; HÖFER et al., 2000; PUGH, 1996). Os organofosfatos, álcoois, ésteres de AGs e PDMS fazem parte do grupo de antiespumantes que levam o filme da espuma à ruptura por meio da formação de gotículas de óleo não dissolvidas na superfície do filme (PUGH, 2016).

Estes compostos são adicionados à fase aquosa, previamente à formação da espuma, e atuam de forma a inibir ou prevenir este processo, causando baixa espumabilidade no meio. Além disso, apesar de a maioria dos aditivos químicos utilizados no controle de espumas abranger ambos os papéis e da variação de nomenclatura de acordo com a indústria onde são usados, os antiespumantes podem ser diferenciados dos desespumantes, os quais são adicionados ao meio visando a desestabilização das espumas após a formação destas (DEOTALE et al., 2023; PUGH, 2016).

Geralmente, os antiespumantes possuem baixas tensões superficiais em comparação com o meio espumante (DEOTALE et al., 2023). Os compostos à base de silicone, por exemplo, apresentam tensões superficiais de cerca de 20 mN m^{-1} (OWEN, 1980; REN et al., 2023). Porém, em casos nos quais a tensão superficial da solução espumante não é inferior à da água em mais de 20 mN m^{-1} , torna-se desnecessário o uso de inibidores de espuma de tensões superficiais tão baixas quanto às apresentadas por antiespumantes à base de silicone, podendo estes serem substituídos por compostos mais viáveis economicamente, como ésteres de glicerol de origens natural ou sintética (PUGH, 1996).

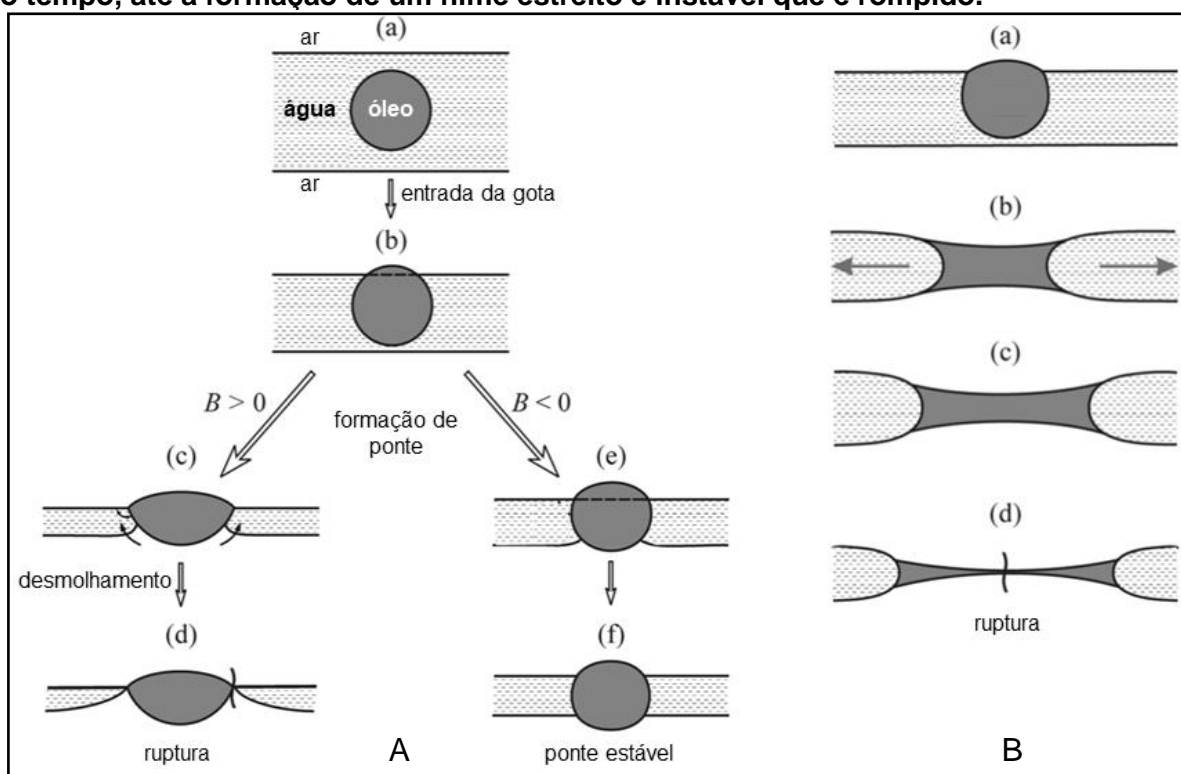
Uma vez que uma vasta gama de produtos químicos antiespumantes pode ser aplicada em diferentes processos industriais, diversos mecanismos foram propostos para explicar sua ação a partir de estudos experimentais e teóricos. A literatura aponta que os antiespumantes compostos por partículas sólidas causam a ruptura de filme das espumas por meio do mecanismo de formação de ponte/desmolhamento (*bridging/dewetting*), a partir do contato inicial da partícula com as duas superfícies opostas do filme da espuma, seguido pela formação de uma ponte sólida entre estas. A atividade destes antiespumantes está fortemente relacionada a sua hidrofobicidade para que o filme seja perfurado. Em soluções espumantes de alta concentração de surfactantes de elevada atividade, por exemplo, este tipo de antiespumante não apresenta eficiência como os compostos à base de óleos em decorrência da adsorção dos surfactantes nas partículas sólidas, conferindo a estas um caráter hidrofílico (DENKOV; MARINOVA, 2006).

De maneira análoga à quebra do filme de espumas por sólidos, o mecanismo amplamente aceito para a ação de antiespumantes à base de óleos é a entrada da gotícula na interface ar-água, seguida de formação de ponte/desmolhamento (em função da natureza hidrofóbica da superfície oleosa) e de espalhamento da gota sobre o filme de espuma, levando-o à ruptura (DENKOV; MARINOVA, 2006; PUGH, 2016). Em geral, os baixos valores de tensão superficial (inferiores aos valores das soluções espumantes) conferem aos antiespumantes melhorias na entrada e no espalhamento destes no filme líquido das espumas (KONTOGEOGRIS; KIIL, 2016). A estabilidade da ponte oleosa formada depende principalmente da molhabilidade da gotícula, e o mecanismo é geralmente expresso em termos do coeficiente de ponte, B , que está relacionado às energias interfaciais de ar-água, óleo-água e ar-óleo. Valores positivos

de B indicam sucesso do mecanismo de ponte/desmolhamento e consequente quebra do filme (DENKOV; MARINOVA, 2006; PUGH, 2016).

Ainda, estudos experimentais com óleos à base de silicone consideram um possível segundo mecanismo para a ação dos antiespumantes à base de óleos, com o preenchimento do óleo adquirindo uma forma bicôncava de região mais estreita localizada no centro da ponte, produzindo instabilidades capilares que levam à ruptura do filme após alongamento da gota de óleo (DENKOV; MARINOVA, 2006; GARRETT, 1992). Ambos os mecanismos discutidos para a ação de antiespumantes à base de óleos podem ser observados na Figura 15.

Figura 15 - Diferentes mecanismos sugeridos para a ruptura do filme de espuma por antiespumantes à base de óleos. A) Mecanismo de ponte/desmolhamento: (a)-(b) entrada da gota do óleo na superfície do filme da espuma; (c)-(d) se B é positivo, o filme pode ser rompido por ponte/desmolhamento ou ponte/alongamento; (e)-(f) se B é negativo, a ponte é estável e a ruptura não ocorre. B) Mecanismo de ponte/alongamento: (a)-(b) preenchimento das superfícies do filme da espuma pela gota do antiespumante leva à formação de uma ponte oleosa com pressões capilares desbalanceadas nas interfaces óleo-água e ar-água; (c)-(d) alongamento da ponte com o tempo, até a formação de um filme estreito e instável que é rompido.



Fonte: adaptado de Denkov e Marinova (2006).

3.6.1 Uso de óleo de mamona e de estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados como antiespumantes

Dentre os óleos de base vegetal, os óleos de mamona, soja, coco, girassol, amendoim e palma são exemplos de materiais graxos que podem ser utilizados no controle da formação de espumas (DEOTALE et al., 2023; HÖFER et al., 2000; IFEJKA; JOEL; AIMIKHE, 2022). Um grande número de patentes reporta a utilização do OM para esta finalidade. Alguns exemplos são a modificação deste óleo com compostos de organossilício visando aplicação como antiespumantes na produção de álcool polivinílico (SUN et al., 2018) e o emprego do OM sulfonado ou epoxidado em formulações úteis no controle da formação de bolhas em tintas e de espumas produzidas no tratamento de efluentes, respectivamente (CHEN; YANG, 2020; ZHUANG, 2019).

Como mencionado anteriormente, as propriedades emulsificantes e tensoativas de estolides são responsáveis pelo bom desempenho destes compostos em aplicações em que estas características são de suma importância, como em formulações cosméticas e na produção de alimentos. Adicionalmente, estas propriedades tornam propício o emprego destes materiais em aplicações complementares. Dentre estas, podem-se citar os agentes antiespumantes.

O uso mais importante de antiespumantes é na indústria de papel e celulose, onde espumas volumosas e estáveis freqüentemente aparecem em vários estágios do processamento. Elas são causadas pela liberação de ingredientes tensoativos da polpa, como lixívia negra, sabões, fibras e partículas (PUGH, 2016). Neste tipo de indústria, compostos derivados de AGHs encontram aplicações como impermeabilizantes e antiespumantes (BEOPOULOS et al., 2014). Por exemplo, Parry (1950) descreveu em patente a produção de compostos contendo funções éster e éter a partir da reação entre estolides do AR e óxido de etileno, utilizados como antiespumantes na fabricação de papel, formulação de colas e água de alimentação de caldeiras.

Zoleski e Gaetani (1984) usaram estolides de massa molar entre 600 e 3500 g mol⁻¹, derivados do ácido 12-hidroxiesteárico, como aditivos antiespumantes em lubrificantes de base mineral.

Nakagawa e Omori (2003) usaram os produtos obtidos da condensação entre AGs (C10-C20) mono e di-hidroxilados para a formulação de óleos de processamento

solúveis em água, úteis para processos de corte e moagem devido às suas propriedades antiespumantes e excelente lubricidade.

3.7 Lubrificantes

Os lubrificantes são produtos de extrema importância para o funcionamento de máquinas e motores, atuando para o aumento do tempo de vida destes equipamentos por meio da redução de fricção, de desgaste, de consumo de energia e de emissões. Estas características conferem proteção às superfícies dos materiais, seja na forma de um fluido que mantém superfícies opostas separadas ou pela formação de um filme químico em superfícies. Majoritariamente, os lubrificantes são produzidos a partir da utilização de óleos de base produzidos em refinarias e aditivos provenientes de indústrias químicas especializadas. A maior parte dos lubrificantes produzidos no mundo é destinada ao setor automotivo (55%), seguida pelos óleos industriais (30%), óleos de processo (10%) e óleos marítimos (5%). No setor industrial, a maior parte destes materiais é destinada a turbinas, equipamentos hidráulicos, engrenagens e compressores (60%), seguida por óleos para metalurgia, graxas e outras finalidades (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; PANCHAL et al., 2017; SRIVASTAVA, 2014).

Em situações nas quais o principal propósito não é apenas a redução de fricção e de desgaste, lubrificantes especiais denominados fluidos funcionais podem ser utilizados. Alguns exemplos destes materiais são fluidos hidráulicos, óleos de transformador, fluidos para transferência de calor e fluidos refrigerantes para metalurgia (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Apesar de existirem lubrificantes sólidos (grafite, dissulfeto de molibdênio, politetrafluoretileno), semissólidos (graxas) e gasosos (ar comprimido, gases nobres), a maioria deles é encontrada na forma líquida, com variações de viscosidade e outras propriedades físico-químicas. As graxas são utilizadas em aplicações nas quais os lubrificantes líquidos não são convenientes, como, por exemplo, em situações que envolvem risco de vazamento de lubrificante ou que exijam ênfase especial quanto à selagem. Por outro lado, os lubrificantes sólidos são utilizados como pós finos em revestimentos ou como aditivos em graxas e lubrificantes líquidos (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; SRIVASTAVA, 2014; STEPINA; VESELY, 1992).

Outra possível classificação dos lubrificantes pode ser realizada com base no tipo de óleo de base utilizado para a formulação do produto final. Estes tipos de óleos são geralmente diferenciados em (KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017; NEGI; SINGH; TIWARI, 2021; REEVES; SIDDAIAH; MENEZES, 2017; SRIVASTAVA, 2014):

- óleos minerais: obtidos do processamento do petróleo. São misturas complexas de hidrocarbonetos parafínicos (lineares ou ramificados), olefínicos, naftênicos e/ou aromáticos;
- óleos rerrefinados: obtidos da remoção de componentes voláteis e de baixa solubilidade dos produtos do refinamento do petróleo;
- óleos sintéticos: obtidos a partir de modificações químicas de produtos derivados do petróleo. Exemplos: polialfaolefinas (PAO), polialquilenoglicol (PAG), ésteres sintéticos e silicones;
- óleos de base biológica: obtidos de plantas, animais, resíduos agrícolas ou outras fontes biomássicas.

Muitas vezes, os óleos de base não atendem os requisitos necessários para utilização como lubrificante em determinadas aplicações, fazendo com que o uso de aditivos seja necessário para contornar as limitações e melhorar o desempenho dos lubrificantes. Os aditivos propiciam diferentes melhorias aos óleos de base, como aumento de índice de viscosidade, inibição de corrosão e ferrugem, diminuição de ponto de fluidez, redução de fricção, propriedades antioxidantes, dentre outras. Em fluídos hidráulicos, os aditivos representam 1-2% da composição total do óleo, enquanto que em óleos de motores estes modificadores podem representar até 10% do volume total (MINAMI, 2017; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; SONI; AGARWAL, 2014).

Várias organizações profissionais e sociedades têm classificações estabelecidas para fluídos e graxas, baseadas em tipo de óleo de base, grau de viscosidade, finalidade ou aditivos. As classificações mais encontradas são as estabelecidas pelos seguintes órgãos (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; SRIVASTAVA, 2014):

- Instituto Americano do Petróleo (API);
- Organização Internacional de Padronização (ISO);

- Instituto Nacional de Graxas Lubrificantes (NLGI);
- Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE);
- Associação Americana de Produtores de Engrenagens (AGMA).

As classificações para lubrificantes industriais e automotivos feitas pela ISO e pela SAE, respectivamente, são duas das mais importantes e adotadas comercialmente. Estas classificações são baseadas na viscosidade (de acordo com padrões da ISO ou da Sociedade Americana para Testes e Materiais, ASTM) dos materiais e podem ser observadas nas Tabelas 2, 3 e 4. A SAE classifica os óleos de motor em seis graus de inverno e outros cinco graus isolados. Graus cruzados também podem existir. Por exemplo, um óleo classificado por 10W-40 deve atender aos requerimentos dos graus 10W e 40. O primeiro número (10W) se refere ao grau de viscosidade em baixas temperaturas (W significa inverno, do inglês *winter*), enquanto o segundo número (40) representa a viscosidade em altas temperaturas. A classificação para lubrificantes da SAE abrange tanto os óleos de motor quanto os óleos para engrenagens automotivas ou óleos de transmissão (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2 - Grau SAE de viscosidade para óleos de motor.

Grau de viscosidade SAE	Máxima viscosidade de arranque (cP) à baixa temperatura (°C)	Máxima viscosidade de bombeamento (cP) à baixa temperatura (°C)	Mínima viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) a 100 °C	Máxima viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) a 100 °C	Mínima viscosidade (cP) a 150 °C
0W	6200 a -35	60000 a -40	3,8	-	-
5W	6600 a -30	60000 a -35	3,8	-	-
10W	7000 a -25	60000 a -30	4,1	-	-
15W	7000 a -20	60000 a -25	5,6	-	-
20W	9500 a -15	60000 a -20	5,6	-	-
25W	13000 a -10	60000 a -15	9,3	-	-
20	-	-	5,6	<9,3	2,6
30	-	-	9,3	<12,5	2,9
40	-	-	12,5	<16,3	2,9 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	-	-	12,5	<16,3	3,7 (15W-40, 20W-40, 25W-40, 40)
50	-	-	16,3	<21,9	3,7
60	-	-	21,9	<26,1	3,7

Fonte: Srivastava (2014).

Segundo o padrão ISO 3448 (Tabela 4), os óleos lubrificantes industriais são divididos em vinte diferentes graus de viscosidade. O número presente em cada classificação representa a viscosidade cinemática média a 40 °C, exatamente ou por

aproximação. Cada grau de viscosidade subsequente tem viscosidade aproximadamente 50% maior, enquanto os valores mínimos e máximos variam $\pm 10\%$ do valor médio. Por exemplo, o grau ISO VG 100 se refere a lubrificantes de viscosidade cinemática a 40 °C de $100 \pm 10 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (ISO, 1992; SRIVASTAVA, 2014).

Tabela 3 - Grau SAE de viscosidade para óleos de transmissão.

Grau de viscosidade SAE	Máxima temperatura (°C) para uma viscosidade de 150000 cP	Mínima viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$) a 100 °C	Máxima viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$) a 100 °C
70W	-55	4,1	-
75W	-40	4,1	-
80W	-26	7,0	-
85W	-12	11,0	-
80	-	7,0	<11,0
85	-	11,0	<13,5
90	-	13,5	<18,5
110	-	18,5	<24,0
140	-	24,0	<32,5
190	-	32,5	<41,0
250	-	41,0	-

Fonte: Srivastava (2014).

Tabela 4 - Grau ISO de viscosidade para óleos lubrificantes industriais.

Grau ISO	Média de viscosidade cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Limites de viscosidade cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	
		Mínimo	Máximo
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,52
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	6,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9,00	11,0
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90,0	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650
ISO VG 2200	2200	1980	2420
ISO VG 3200	3200	2880	3520

Fonte: ISO (1992).

No Brasil, de acordo com a Resolução ANP Nº 22 de 11 de abril 2014, é obrigatória a exibição do grau de viscosidade em rótulos dos lubrificantes comercializados, seguindo as classificações da SAE ou da ISO para lubrificantes e da NLGI para graxas. Além disso, quanto ao desempenho, os lubrificantes comercializados no país devem ser classificados segundo os níveis dispostos por uma ou mais das seguintes entidades: API, Comitê Internacional para Padronização e Aprovação de Lubrificantes (ILSAC), Associação Europeia de Construtores de Automóveis (ACEA), Organização Japonesa de Padronização de Automóveis (JASO), Associação Nacional de Produtores Marítimos (NMMA) ou de especificações de fabricantes de veículos ou equipamentos (ANP, 2014).

3.7.1 Caracterização de lubrificantes

A determinação de uma variedade de testes físico-químicos, mecânicos e em motores é essencial para avaliar o desempenho e enquadramento dos lubrificantes. Diferentes países e seus institutos de padronização indicam definições de testes e metodologias para realizá-los. A maioria dos lubrificantes pode ser caracterizada pelos seguintes testes iniciais, descritos por entidades especializadas (ISO, ASTM) os quais proporcionam informações suficientes sobre o tipo de produto e possíveis aplicações (MANNING; HOOVER, 2003; PAWLAK, 2003; SRIVASTAVA, 2014):

- Viscosidade cinemática a 40 e 100 °C: medida da resistência ao escoamento do fluido sob a gravidade em temperaturas específicas (ISO 3104; ASTM D445);
- Índice de viscosidade: medida arbitrária da resistência a alterações de viscosidade com respeito à temperatura (ISO 2909; ASTM D2270);
- Índice total de acidez (TAN): proporciona indicadores de propriedades corrosivas, teor de ácidos minerais e acidez referente a compostos orgânicos na amostra (ASTM D974, D664);
- Índice total de basicidade (TBN): representado pela quantidade de ácido (perclórico ou clorídrico) necessária para neutralizar totalmente ou parcialmente a basicidade do lubrificante (ISO 3771; ASTM 2896);

- Ponto de fluidez: proporciona indicativos da capacidade de fluxo do óleo em baixas temperaturas, da natureza graxa do produto e da capacidade de bombeamento (ISO 3016; ASTM D97);
- Porcentagem de cinzas: proporciona indicativos de impurezas no óleo com a formação de cinzas. Na maioria das vezes atribuídas a contaminantes inorgânicos ou metálicos (ISO 6245, 3987; ASTM D482, D874);
- Cor ASTM: proporciona indicativos do grau de refino, oxidação e contaminação dos óleos (ISO 2049; ASTM D1500);
- Corrosão ao cobre a 100 °C por 3 horas: medida qualitativa da tendência do produto a corroer o cobre (ISO 2160; ASTM D130);
- Análises elementais: cálcio, zinco, fósforo, bário, magnésio, molibdênio, etc;
- Ponto de fulgor: proporciona indicativos dos riscos de incêndio e explosões associados ao produto (ISO 2592, 2719; ASTM D93, D92);
- Estabilidade termo-oxidativa: avalia a resistência de óleos à oxidação sob condições operacionais simuladas, geralmente em vaso rotativo pressurizado (*Rotating pressurized vessel oxidation test*, RPVOT) com oxigênio, a 150 °C (ASTM D 2272).

Dentre os testes supracitados, viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e estabilidade termo-oxidativa estão entre as propriedades que costumam ter grande destaque na literatura quanto à caracterização de novos lubrificantes.

A viscosidade e o ponto de fluidez, por exemplo são dois importantes parâmetros físicos que devem ser considerados ao substituir lubrificantes tradicionais por biolubrificantes. A habilidade dos lubrificantes em revestir apropriadamente superfícies em funcionamento é comumente quantificada por aferições de viscosidade e índice de viscosidade, o que faz com que estas propriedades estejam entre as mais essenciais para todos as classes destes materiais. A viscosidade de um óleo é essencialmente uma medida da resistência do óleo ao cisalhamento e varia inversamente com a temperatura. As indústrias de petróleo comumente empregam medições baseadas em viscosidade cinemática, ν (razão entre viscosidade dinâmica e densidade), convenientemente em temperaturas de 40 e 100 °C e expressas em centiStokes ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). O índice de viscosidade é um número arbitrário e sem dimensão que expressa a resistência dos lubrificantes a modificações de viscosidade

com o aumento de temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, maior é a resistência do óleo ao espessamento em baixas temperaturas e ao estreitamento em altas temperaturas. Lubrificantes com índice de viscosidade > 100 geralmente são considerados úteis para muitas aplicações. Com o advento dos óleos sintéticos e dos aditivos, a escala de índice de viscosidade pode variar de valores negativos a valores superiores a 200. Ainda assim, o índice de viscosidade continua a ser considerado como um indicativo de qualidade (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; MANNING; HOOVER, 2003).

Em biolubrificantes à base de ésteres, a viscosidade aumenta proporcionalmente ao tamanho das cadeias do ácido carboxílico ou do álcool. Ainda, a presença de grupos hidroxila pode modificar o índice de viscosidade destes óleos devido a interações por ligação de hidrogênio (CECILIA et al., 2020).

Outra característica fundamental de óleos lubrificantes é manutenção do estado líquido em uma larga faixa de temperatura. A faixa utilizável desses líquidos é geralmente situada entre o ponto de fluidez e o ponto de fulgor da substância. O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o óleo apresenta características de fluído, sendo crucial para óleos que operam em baixas temperaturas (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). Em lubrificantes derivados de óleos vegetais, esta propriedade de escoamento em baixas temperaturas está relacionada diretamente ao índice de viscosidade. Recentemente, esterificações com álcoois de elevada ramificação têm sido empregadas como uma alternativa para obtenção de biolubrificantes estáveis à oxidação e de baixos pontos de fluidez. A presença de insaturações leva a diminuições de ponto de fluidez. Além disso, a conformação destas duplas ligações exerce papel importante, uma vez que os lubrificantes contendo estas funcionalidades com configuração *cis* tendem a apresentar pontos de fluidez inferiores aos de configuração *trans*, os quais podem empilhar-se mais eficientemente, de maneira similar aos hidrocarbonetos saturados (AGUIEIRAS et al., 2020; CECILIA et al., 2020; HO; MCAULEY; PEPPEY, 2019; SYAHIR et al., 2017; ZHANG et al., 2020).

O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual um lubrificante pode ser aquecido antes que seus vapores, misturados ao ar, inflamem sem continuação de queima. Por outro lado, o ponto de combustão é a temperatura na qual a combustão do óleo é sustentada. Estas propriedades são úteis para a determinação da volatilidade e da resistência ao fogo de lubrificantes. Ainda, o ponto de fulgor tem

grande importância na classificação de produtos em regulamentações internacionais de transporte (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

A estabilidade termo-oxidativa de lubrificantes é geralmente determinada por meio de testes em bancada sob condições simuladas padronizadas, os quais proporcionam vantagens em termos de custo para avaliação de novos lubrificantes e aditivos, bem como em termos de comparação entre diferentes materiais e determinação da vida útil restante de lubrificantes em uso (COCHRAN; RIZVI, 2003). Testes realizados efetuando o contato de oxigênio de alta pureza com o óleo a elevadas temperaturas na presença de catalisadores metálicos, como o teste RPVOT (ASTM 2272), têm grande popularidade na indústria de lubrificantes. No entanto, um grande número de estudos relata o uso da técnica de DSC para a determinação acelerada da estabilidade oxidativa destes materiais, bem como de óleos e gorduras em geral (CONCEIÇÃO et al., 2007; DANTAS et al., 2011; DOLL; SHARMA, 2012; FREIRE et al., 2012; FOX; STACHOWIAK, 2007; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016; PARDAUIL et al., 2011; SHARMA; STIPANOVIC, 2003; ZHANG et al., 2021). Por meio desta técnica, a temperatura e o fluxo de calor podem ser mensurados em associação com as transições do material em função do tempo e da temperatura (TAN et al., 2002).

3.7.2 Utilização de óleos vegetais modificados como lubrificantes

A maior parte dos lubrificantes comerciais é derivada do petróleo, principalmente em razão de que estes tipos de óleos apresentam maiores intervalos de troca de óleo, ou seja, a frequência de desligamento de equipamentos para a troca de lubrificante é diminuída (PANCHAL et al., 2017). No entanto, derivados desta fonte fóssil trazem desvantagens em questões ambientais. Além disso, óleos tóxicos podem ser problemáticos em determinados processos, como na produção de alimentos, cosméticos e fármacos, além de situações que envolvem risco de derramamento em solos e água. Apesar de existir a possibilidade de que óleos biodegradáveis sejam formulados a partir da seleção de óleos sintéticos, o uso de óleos de base biológica é preferível em situações que exijam alta biodegradabilidade e baixa toxicidade (SALIH; SALIMON, 2022; SRIVASTAVA, 2014). Adicionalmente, óleos sintéticos apresentam desvantagens quanto ao custo, tolerância de fricção, emissão de poluentes e incompatibilidade com óleos minerais (KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017). Desta

forma, existe uma necessidade quanto ao desenvolvimento de novos lubrificantes e aditivos que sejam ambientalmente amigáveis e, sobretudo, eficientes, uma vez que perdas atribuídas à fricção e ao desgaste devido a lubrificações deficientes equivalem a aproximadamente 1,5% do produto interno bruto (PIB) de países desenvolvidos (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; HSIEN, 2015).

Muitos lubrificantes de base biológica podem ser obtidos de óleos e gorduras de origens vegetal e animal. Os óleos vegetais têm sido utilizados como lubrificantes em máquinas e em veículos de transporte desde períodos anteriores à descoberta das fontes de petróleo, as quais logo substituíram estes materiais renováveis por questões de custo e desempenho. No entanto, atualmente, com a alta do preço do petróleo, diminuição de suas reservas e preocupações de bases ecológicas, os óleos vegetais têm voltado a ser alternativas no setor (PANCHAL et al., 2017).

Somado a questões de biodegradabilidade e sustentabilidade, estes materiais devem apresentar características adequadas para o uso como lubrificante, como resistência à corrosão e estabilidade oxidativa. Além das características intrínsecas aos materiais de origem renovável, algumas das vantagens do uso de óleos vegetais como lubrificantes são sua excelente lubricidade, podendo ser superior à de óleos minerais devido a fatores de atração a superfícies metálicas; elevado índice de viscosidade, ou seja, pequenas alterações de viscosidade com o aumento de temperatura; e elevados pontos de fulgor (NEGI; SINGH; TIWARI, 2021; TULASHIE; KOTOKA, 2020; XU et al., 2021). O OM apresenta melhor desempenho quanto a propriedades de escoamento em baixas temperaturas e à lubricidade em altas temperaturas que a maioria dos óleos vegetais. Tal fato faz com que este óleo tenha popularidade no uso como lubrificante em diversas aplicações (SINGH, 2011; ZAINAL et al., 2018).

Por outro lado, limitações em termos de estabilidade oxidativa e de escoamento em baixas temperaturas fazem com que os óleos vegetais sejam submetidos a modificações estruturais e tratamentos com aditivos, além de modificações genéticas de suas sementes para que seu desempenho como lubrificante seja melhorado. Outras vantagens e desvantagens do uso de óleos vegetais como lubrificantes podem ser verificadas na Tabela 5 (MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021; SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010).

As limitações supracitadas são decorrentes das insaturações presentes nos AGs e do grupo β -CH da fração de glicerol dos TAGs. As duplas ligações C=C reagem

facilmente com o oxigênio do ar e o hidrogênio β pode ser removido da estrutura molecular, transformando o grupo éster nas funções ácido carboxílico e olefina. No entanto, deve-se considerar que um grau mínimo de insaturação é necessário para que as propriedades de escoamento em baixas temperaturas do lubrificante sejam mantidas (MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021; ZAINAL et al., 2018).

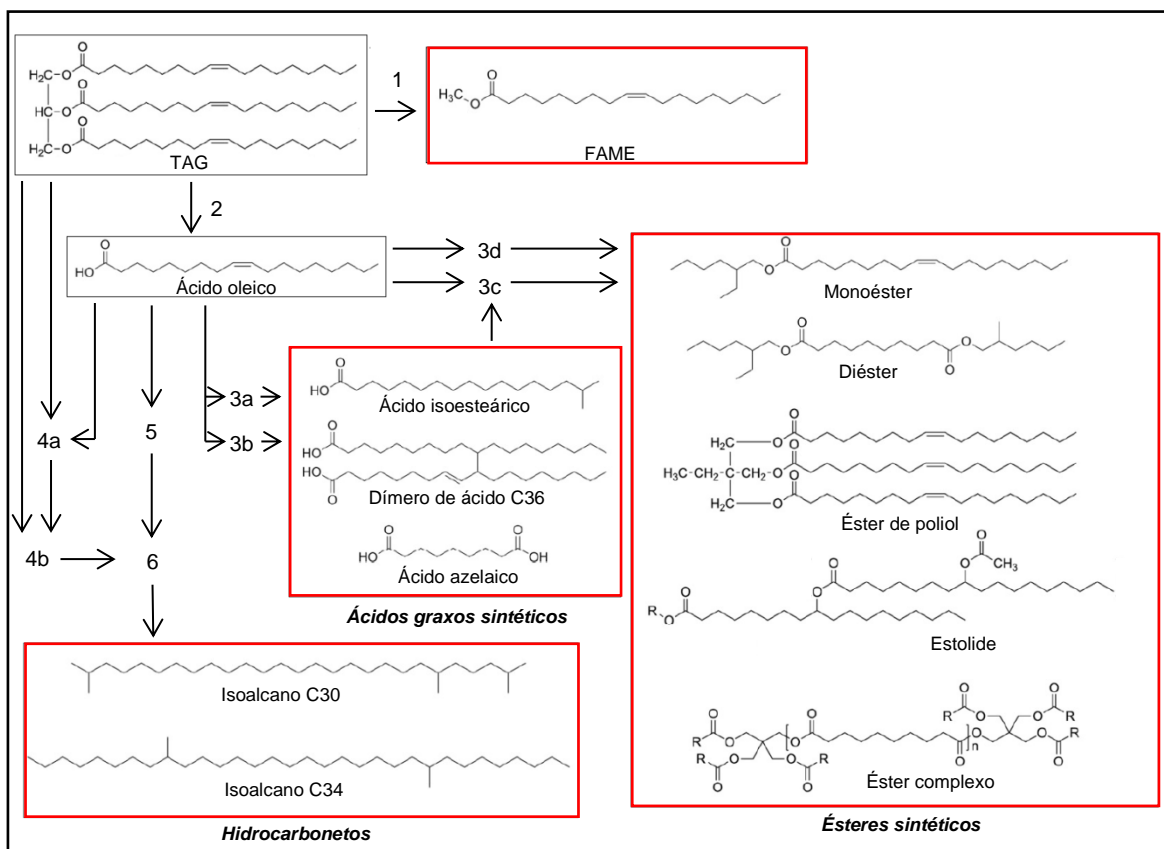
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens do uso de óleo vegetais como lubrificantes.

Vantagens	Desvantagens
Alta biodegradabilidade	Baixa estabilidade térmica
Baixa poluição ambiental	Baixa estabilidade oxidativa
Compatibilidade com aditivos	Altos pontos de congelamento
Baixo custo de produção	Baixa proteção à corrosão
Amplas possibilidades de produtos	
Baixa toxicidade	
Altos pontos de fulgor	
Baixa volatilidade	
Altos índices de viscosidade	

Fonte: Shashidhara e Jayaram (2010).

A vida útil de óleos vegetais pode ser estendida através da utilização de compostos de enxofre e aromáticos que retardam e/ou inibem sua oxidação, como absorventes de radiação ultravioleta, decompositores de peróxido, antioxidantes inibidores de reações em cadeia e desativadores de íons metálicos. Ainda, processos de modificação baseados em reações que modifiquem os óleos estruturalmente, tanto em relação ao grupo carboxila quanto às cadeias graxas, podem ser adotados. Exemplos de reações utilizadas para esta finalidade são esterificação, transesterificação, hidrogenação, dimerização/oligomerização, metátese, oxidação e formação de ligações C–C e C–O. Etapas de produção e estruturas de possíveis lubrificantes derivados de óleos vegetais modificados podem ser observadas na Figura 16 (HO; MCAULEY; PEPPEY, 2019; MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021; PANCHAL et al., 2017; SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010; XUE et al., 2019; ZAINAL et al., 2018).

Figura 16 - Exemplos de moléculas derivadas de óleos vegetais utilizadas como lubrificantes (destacadas em vermelho) e rotas pelas quais elas podem ser obtidas.



1: Transesterificação; 2: hidrólise; 3a: oligomerização; 3b: clivagem oxidativa; 3c: esterificação; 3d: formação de estolide; 4a: descarboxilação cetônica; 4b: desoxigenação; 5: descarboxilação eletroquímica; 6: hidroisomerização.

Fonte: adaptado de Ho e colaboradores (2019).

3.7.3 Uso de estolides derivados de ácidos graxos hidroxilados como lubrificantes

A literatura aponta que principal aplicação de estolides é na formulação de lubrificantes, tanto como óleos de base quanto como aditivos (BREDSSGUARD et al., 2016; CHEN et al., 2020). O uso de óleos vegetais como lubrificantes é bastante difundido na oleoquímica, especialmente em aplicações tecnológicas envolvendo o OM e seus estolides devido a vantagens em termos de biodegradabilidade e propriedades de escoamento em baixas temperaturas (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; CHEN et al., 2020; PRASAD; RAO, 2017).

Diferentes aplicações lubrificantes de estolides incluem óleos de motor, fluidos hidráulicos, óleos para engrenagens e fluidos para compressores (CERMAK et al., 2015b, 2017; CHEN et al., 2020). A excelente lubricidade e a produção de estolides

derivados de AGHs para este fim têm sido enfatizadas desde publicações mais antigas (DILWORTH; UHRIG; BECKER, 1959; PETROV, 1945; ZOLLINGER, 1924) a trabalhos mais recentes que serão exemplificados na sequência.

Isbell e Cermak (2002) e Isbell e colaboradores (2006) produziram estolides dos TAGs dos óleos de mamona e de *Physaria* a partir da reação destes óleos com AGLs (C2-C18), tanto na presença quanto na ausência de catalisador (2-etilhexanoato de estanho(II)). Deve-se ressaltar que, para os procedimentos sem catalisador, os autores empregaram temperatura de 200 °C. Os pesquisadores observaram que os melhores valores de índice de viscosidade e de ponto de fluidez foram apresentados pelos TAGs contendo todos os seus grupos hidroxila esterificados. Apesar de conter moléculas maiores, a viscosidade cinemática da grande maioria dos estolides formados foi menor que a dos óleos originais devido à diminuição das interações por ligação de hidrogênio. Além disso, os óleos esterificados com ácidos saturados de cadeia curta (C6) mostraram melhor desempenho com relação ao ponto de fluidez.

Os mesmos autores também investigaram a formação de estolides derivados da transesterificação desses óleos com 2-etilhexanol seguida da esterificação dos grupos OH dos FAAEs formados com variados AGLs (CERMAK; BRANDON; ISBELL, 2006). Os estolides gerados da esterificação dos grupos OH com ácidos oleico e 2-etilhexanóico apresentaram as melhores propriedades de fluxo a frio (pontos de fluidez entre -48 e -54 °C). Modificações e caracterizações adicionais destes estolides foram investigadas em trabalhos subsequentes (BIRESAW; BANTCHEV; CERMAK, 2011; DOLL et al., 2017; MOSER; CERMAK; ISBELL, 2008).

Aguieiras e colaboradores (2011) avaliaram o uso de diferentes lipases imobilizadas para a síntese enzimática de estolides pela reação entre ricinoleato de metila e os ácidos esteárico ou oleico. O material obtido, quando comparado com amostras de lubrificantes comerciais, apresentou propriedades adequadas de viscosidade, baixo ponto de fluidez e ausência de corrosividade.

García-Zapateiro e colaboradores (2013) investigaram a produção e propriedades de estolides derivados dos ácidos oleico e ricinoleico e suas misturas com óleos vegetais, usando ácidos sulfúrico, p-toluenossulfônico e perclórico como catalisadores. Estolides com massas moleculares entre 4,4 e 6,9 vezes maiores que os AGs de partida foram obtidos, sendo observados maiores graus de polimerização para os estolides produzidos com ácido sulfúrico como catalisador.

Lutz e Thompson (2017) obtiveram uma mistura de ácidos 9- e 10-hidroxiesteárico a partir da hidrólise de estolides previamente preparados e derivados de AGs não hidroxilados. Os AGs sintéticos foram utilizados no desenvolvimento de estolides de alta viscosidade ($> 2000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 40°C). Para fins comparativos, os autores relataram que o uso de ácido 12-hidroxiesteárico com 85% de pureza sob as mesmas condições produziu estolides de viscosidade ($523 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 40°C) e estabilidade oxidativa reduzidas.

Greco-Duarte e colaboradores (2019) desenvolveram estudos sobre a produção enzimática de estolides com propriedades lubrificantes adequadas (ponto de fluidez, índice de viscosidade e estabilidade oxidativa) a partir do AR. O EN dos produtos atingiu valores de 6-7 após 24 h de reação, conforme determinado por SEC e RMN ^{13}C . Robic e Auffray (2019) relataram a formação de estolides dos ácidos ricinoleico ou 12-hidroxiesteárico pela reação destes na presença de lipase em um meio livre de solventes. Os autores relataram a formação de estolides com EN de 2-4 e observaram um aumento de 146 para 323 no índice de viscosidade dos estolides do AR após a esterificação do grupo ácido carboxílico do produto com 2-etil-hexanol.

Pesquisas nas quais a produção de estolides visa sua utilização como aditivos em formulações lubrificantes também são encontradas na literatura (GUAN; LIU; ELI, 2021). Um exemplo recente relata a funcionalização de estolides de AGLs através da esterificação do grupo ácido carboxílico deste composto com diésteres de polietilenoglicol (PEG) para utilização como modificadores de viscosidade e índice de viscosidade em óleos de base minerais e sintéticos (ISBELL et al., 2020; ISBELL; LOWERY; CERMAK, 2020). Méheust e colaboradores (2021) detalharam a produção de polirricinoleatos e poli-hidroxiestearatos de grande faixa de massa molecular a partir dos ésteres metílicos dos respectivos AGs, visando o emprego dos polímeros como modificadores de viscosidade para aplicações em biolubrificantes. Lawate (1995) descreveu em patente a esterificação dos óleos de mamona e *Physaria* com diversos AGs saturados com o intuito de aumentar a viscosidade de óleos vegetais em misturas.

Duas das principais vantagens da formação de estolides de AGs para aplicação como lubrificantes são a redução do grau de insaturação, melhorando a estabilidade oxidativa do material de partida, e a formação de moléculas ramificadas devido ao processo de oligomerização, diminuindo o ponto de fluidez dos óleos originais (BREDSGUARD et al., 2016; CHEN et al., 2020). Vale ressaltar que a primeira

vantagem citada acima não se aplica aos estolides formados a partir da esterificação dos grupos OH de AGHs. No entanto, para estolides com desempenho insuficiente quanto à estabilidade oxidativa, estudos de Cermak e colaboradores (2008) e Cermak e Isbell (2003a) demonstraram que a utilização de aditivos antioxidantes em pequenas quantidades (1,5% em relação à massa de óleo) é suficiente para conferir aos estolides estabilidade oxidativa comparável ou superior à de lubrificantes de origens mineral e sintética.

Seção IV

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO
DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS
INTERESTERIFICADOS: ÓLEOS CONSTITUÍDOS POR
DIFERENTES TRIACILGLICERÓIS, PORÉM
EQUIVALENTES EM TERMOS DE COMPOSIÇÃO DE
ÁCIDOS GRAXOS

4.1 Metodologia experimental

As análises por RMN ^{13}C foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN), no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As demais atividades desta etapa do trabalho foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), IQB/UFAL.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nesta etapa do presente trabalho, bem como dados de pureza e origem, estão encontrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Reagentes utilizados na primeira etapa do trabalho.

Reagente	Pureza (%)	Origem
Ácido clorídrico (HCl)	≥ 99	Merck/Alemanha
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	85	Dinâmica/Brasil
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	95-98	Êxodo Científica/Brasil
Biftalato de potássio	≥ 99,5	Vetec/Brasil
Clorofórmio (CHCl ₃)	99,8	Dinâmica/Brasil
Clorofórmio-d (CDCl ₃)	99,8	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Etanol	95	Dinâmica/Brasil
Éter etílico	98	Dinâmica/Brasil
Fenoltaleína	P.A.	Labsynth/Brasil
Hexano (HPLC)	99	Êxodo Científica/Brasil
Hidróxido de potássio (KOH)	85	Vetec/Brasil
Hidróxido de sódio (NaOH)	≥ 98	Vetec/Brasil
Isopropanol (HPLC)	99,8	Êxodo Científica/Brasil
Metanol (HPLC)	99,8	Dinâmica/Brasil
Metanol	99,8	Êxodo Científica/Brasil
Metóxido de potássio (CH ₃ OK)	≥ 97	Merck/Alemanha
Óleo de coco	Comercial	Ducoco/Brasil
Óleo de mamona	Comercial	Sucroquímica/Brasil
Óleo de soja	Comercial	Bunge Alimentos/Brasil
Sulfato de magnésio (MgSO ₄)	≥ 98	Vetec/Brasil
Tolueno	99,5	Êxodo Científica/Brasil
Tricaprilina	≥ 99	Sigma-Aldrich/Estados Unidos

Fonte: Autor (2023).

4.1.2 Reações de interesterificação química

Embora o termo seja usado por alguns autores para designar todos os tipos de reações de troca de ésteres, neste estudo, a interesterificação será tratada como a

reação de troca intra- e intermolecular de AGs na fração do glicerol de TAGs. As reações foram realizadas de acordo com metodologias descritas na literatura (BOCKISCH, 1998; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; RIBEIRO et al., 2007; SENANAYAKE; SHAHIDI, 2020). Foram utilizadas misturas físicas (60 g) envolvendo OS e OM ou OS e OC, em proporções 2:1, 1:1 ou 1:2 (m:m), em balão de fundo redondo (100 mL) sob vácuo e imerso em banho de óleo a 120 °C, com agitação constante (500 rpm) durante 60 min. Com o intuito de evitar a presença de água no meio reacional, as misturas de óleos foram mantidas sob vácuo e agitação constante a 100 °C durante 15 min antes do início da reação. O catalisador CH₃OK (1,2% em relação à massa de óleo) foi dissolvido em uma alíquota de cerca de 10 mL da mistura e adicionado ao meio reacional sob atmosfera inerte. Após a reação, os produtos foram neutralizados com solução de HCl 0,03 mol L⁻¹, lavados com água destilada, centrifugados a 9000 rpm, antes e após a adição de MgSO₄, e mantidos sob vácuo a 100 °C durante 30 min para a remoção de umidade.

4.1.3 Caracterizações dos óleos individuais, misturas físicas e misturas interesterificadas

4.1.3.1 Teor de ácidos graxos livres

O teor de AGLs ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$) dos óleos individuais foi determinado de acordo com metodologia oficial Ca 5a-40 da Sociedade Americana de Oleoquímica (AOCS). Foi pesado aproximadamente 1,0 g das amostras em Erlenmeyer de 25 mL e, em seguida, foram adicionados 10 mL de solução 1:1 (v:v) de etanol:tolueno. A solução foi titulada com solução padronizada de NaOH $0,0089 \pm 0,0006 \text{ mol L}^{-1}$. Como indicador, foi utilizada solução de fenolftaleína em etanol (1%, m:v). Para a prova em branco, foi feita a titulação da solução orgânica sem a presença de amostra. As determinações foram feitas em triplicata.

4.1.3.2 Composição de ácidos graxos

A composição de AGs dos óleos individuais e das misturas antes e após interesterificação foi determinada por cromatografia gasosa (GC) utilizando as metodologias oficiais Ce 1e-91 e Ce 2-66 da AOCS. Primeiramente, os triacilgliceróis das amostras foram convertidos a seus respectivos FAMES. Para isso, foram pesados

aproximadamente 0,5 g de amostra em balão de fundo redondo (50 mL) de boca esmerilhada. Após a adição de 10 mL de metanol e 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado, o balão foi conectado imediatamente a um sistema de refluxo, no qual permaneceu por duas horas a 65 °C com agitação constante. O conteúdo do balão foi dissolvido em 10 mL de éter etílico e transferido a um funil de separação, no qual passou por processo de lavagem com solução concentrada de cloreto de sódio e água destilada. Após separação da fase orgânica, o excesso de solvente foi evaporado em banho-maria a 40 °C previamente à análise cromatográfica dos FAMES.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás GC-2010 (Shimadzu, Japão), acoplado com detector por ionização em chama (FID) e coluna capilar Zebron ZB-WAXplus (Phenomenex Inc., Estados Unidos) com fase estacionária de polietilenoglicol e as seguintes dimensões: 30 m x 0,32 mm D.I. x 0,25 µm de espessura do filme. Hidrogênio ultra puro (Messer, Brasil) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo de 2 mL min⁻¹. O injetor foi mantido à temperatura de 240 °C com razão de *split* de 1:30. A programação de aquecimento da coluna iniciou à temperatura de 160 °C, aumentando em seguida até 245 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, na qual foi mantida durante 3 min. O tempo total de análise foi de 8,67 min, com detector mantido a 250 °C.

A composição de AGs foi determinada por meio de normalização dos picos cromatográficos e comparações com tempos de retenção de padrões analíticos de FAMES de cadeias entre C14 e C20 (Sigma-Aldrich, Brasil).

4.1.3.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática das amostras foi determinada em triplicata de acordo com as designações da norma D 445 da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM). Para tal, foram utilizados banho termostático (Julabo, Alemanha) mantido a 40 °C e viscosímetros capilares Cannon-Fenske (Cannon, Estados Unidos). Foram depositados aproximadamente 9 mL de amostra no viscosímetro capilar, o qual permaneceu imerso no banho termostático durante 10 min. Em seguida, o tempo que a amostra leva para atravessar o espaço entre os meniscos superior e inferior do viscosímetro foi cronometrado. Os valores obtidos foram multiplicados pelas respectivas constantes de calibração dos viscosímetros utilizados para obtenção das medidas de viscosidade em mm² s⁻¹ ou cSt.

4.1.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por FTIR utilizando espectrômetro Nicolet IR200 (Thermo Fisher, Estados Unidos), por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR). Para tal, duas gotas de amostra foram depositadas e espalhadas sobre o cristal de diamante do acessório. Os espectros foram obtidos na região entre 400 e 4000 cm^{-1} no modo de transmitância.

4.1.3.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As caracterizações por HPLC foram realizadas por meio de adaptação de metodologia desenvolvida por Carvalho e colaboradores (2012). Para tal, foi utilizado cromatógrafo ProStar (Varian, Estados Unidos) com detector UV em comprimento de onda de 205 nm. Foi utilizada uma fase móvel consistindo de gradiente de metanol com uma mistura de isopropanol:hexano 5:4 (v:v). O gradiente de fase móvel iniciou com 100% de metanol, chegando em 50% de metanol e 50% de isopropanol:hexano em 20 min. Uma eluição isocrática desta mistura foi mantida durante 10 min, totalizando análise de 30 min. A separação foi realizada a 40 °C em uma coluna Nucleodur 100-5 C18 EC (Macherey-Nagel, Alemanha) com as seguintes dimensões: 250 mm x 4,6 mm D.I. x 5 μm de tamanho de partícula. O volume de injeção foi de 20 μL e fluxo de fase móvel de 1 mL min^{-1} . No preparo de amostras, cerca de 40 mg das mesmas foram dissolvidos em 2 mL da mistura isopropanol:hexano. Estas soluções foram filtradas em filtros de politetrafluoroetileno de 0,45 μm de tamanho de poro (Millipore, Estados Unidos).

4.1.3.6 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos utilizando um espectrômetro Avance-400 NMR Ultra Shield (9,4 Tesla, Bruker, Estados Unidos), a uma frequência central de 150,893 MHz, com tempo de aquisição de 0,9044 s, largura espectral de 36,2 kHz e utilizando sonda multinuclear para tubos de 5 mm de diâmetro a 295,15 K. Foi empregada sequência de spin-eco de modulação-J (J-mod), pela qual espectros nos quais as ressonâncias de metino e metila têm fase oposta àquelas dos sinais

quaternários e de metileno. No preparo das amostras, 40 mg dos óleos foram dissolvidos em 0,6 mL de CDCl_3 .

4.1.4 Reações de transesterificação

As reações de metanólise dos óleos individuais e das misturas físicas e interesterificadas (10 g) foram realizadas a 70 °C em balão de fundo redondo de duas bocas (50 mL) utilizando razão molar óleo:álcool:NaOH de 1,00:5,00:0,14 a fim de obter rendimentos intermediários de FAMEs (HINCAPIÉ et al., 2014; KEERA; EL SABAGH; TAMAN, 2018; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; VERMA; SHARMA, 2016). Foram removidas alíquotas do meio reacional em 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10,0, 20,0 e 30,0 min. As amostras foram depositadas em um sistema de separação, neutralizadas com solução de H_3PO_4 5% (v:v) e lavadas com solução saturada de cloreto de sódio com o intuito de obter produtos com pH = 7 e livres de impurezas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm e o sobrenadante foi separado para determinações subsequentes.

4.1.4.1 Quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs)

Os FAMEs obtidos após transesterificação foram quantificados por meio de metodologia baseada em GC-FID, validada por Silva e colaboradores (2018). As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo GC-2010 (Shimadzu, Japão), acoplado com coluna capilar VF-1MS (Agilent Technologies, Estados Unidos) com fase estacionária de dimetilpolissiloxano e as seguintes dimensões: 2,2 m x 0,25 mm D.I. x 0,25 μm de espessura do filme. Hidrogênio ultra puro (Messer, Brasil) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo de 1,6 mL min^{-1} . O injetor foi mantido à temperatura de 240 °C com razão de *split* de 1:80. A programação de aquecimento da coluna iniciou à temperatura de 50 °C, na qual foi mantida por 1 min. Na sequência, foi aquecida até 180 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} . Logo após, a coluna foi aquecida de 180 °C a 230 °C e de 230 °C a 340 °C, com taxas de 7 °C min^{-1} e 30 °C min^{-1} , respectivamente, sendo mantida na última por 3 min e totalizando análise de 21 min. O detector foi mantido a 250 °C.

Foram preparadas soluções de 1,0 mL contendo 0,10 g de amostra e 0,08 g de tricaprilina (padrão interno) em CHCl_3 , da qual 1 μL foi injetado no sistema

cromatográfico. O rendimento (%FAME, $\pm 0,6\%$) em ésteres metílicos das amostras foi determinado de acordo com a equações 1 e 2:

$$\%FAME = \frac{m_{PI} A_{FAME} f}{A_{PI} m_{FAME}} \times 100 \quad (1)$$

$$f = \frac{m_{B100} A_{PI}}{A_{B100} m_{PI}} \quad (2)$$

onde m_{PI} é a massa do padrão interno, A_{FAME} é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres metílicos da amostra, f é o fator de resposta de uma amostra contendo 100% de FAMEs (B100), A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno, m_{FAME} é a massa da amostra, m_{B100} é a massa da amostra B100 e A_{B100} é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres metílicos da amostra B100.

4.2 Resultados e discussão

A comparação da reatividade química entre uma mistura física de dois óleos com a respectiva mistura obtida após interesterificação foi realizada a partir da investigação de três diferentes óleos vegetais com composições de AGs distintas: OS, OC e OM. A maior parte dos AGs que constituem o OS contém uma ou mais insaturações em suas cadeias; o OC se destaca por sua alta concentração de AGs saturados de cadeia curta; e a composição do OM contém aproximadamente 90% de AR, um AG hidroxilado. Tal característica é responsável por propriedades singulares apresentadas por este último óleo, como elevadas viscosidade e solubilidade em metanol e etanol (BARBOSA et al., 2010; SERRA et al., 2011).

Esta seção trata do estudo comparativo do perfil da reação de transesterificação de diferentes óleos com perfis de TAG distintos, porém com a mesma composição de AGs. Para tal, prevê-se que esta condição dos óleos de partida seja alcançada com a interesterificação de uma mistura de TAGs de duas diferentes fontes com composições distintas de AGs. Portanto, misturas de diferentes proporções m:m de OS:OM e OS:OC foram preparadas e submetidas a reações de interesterificação. Vale ressaltar que o teor de AGLs dos óleos individuais (determinado em $\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$ pela metodologia Ca 5a-40 da AOCS) foi de 0,2% para o OM e inferior a 0,1% para OS e OC.

4.2.1 Caracterizações dos óleos individuais, misturas físicas e misturas interesterificadas

4.2.1.1 Viscosidade cinemática a 40 °C

Após as reações de interesterificação e tratamento dos produtos reacionais, a caracterização das amostras iniciou pela determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D 445). Os valores de viscosidade dos óleos individuais e de suas misturas antes e após interesterificação podem ser verificados na Tabela 7. É possível observar que a mistura física OS:OC 1:1 tem um valor de viscosidade ($30,56 \pm 0,05 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) próximo à média entre os valores dos óleos individuais ($33,15 \pm 0,01$ e $27,58 \pm 0,03 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), enquanto a mistura interesterificada destes óleos apresentou uma leve diminuição de viscosidade ($28,05 \pm 0,11 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) em relação à mistura física. No entanto, a diferença entre os valores de viscosidade da mistura física

OS:OM 1:1 ($77,00 \pm 0,31 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) e dos óleos individuais ($33,15 \pm 0,01$ e $258,00 \pm 2,38 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) não representa um valor próximo à média, com uma importante redução de viscosidade observada. Um comportamento semelhante pode ser constatado para as demais proporções entre OS e OM estudadas. Esta redução pode ser explicada pela diminuição da probabilidade de interações por ligações de hidrogênio entre os grupos OH presentes em grande quantidade nos TAGs do OM. Contudo, as misturas interesterificadas OS:OM apresentaram aumentos de viscosidade em relação às suas respectivas misturas físicas diretamente proporcionais à concentração de OM na mistura, como pode ser verificado na Figura 17. A fim de corroborar a tendência observada, foi realizada uma reação de interesterificação com as mesmas condições descritas no tópico 4.2, porém utilizando apenas os TAGs do OM como reagentes. A viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ dos produtos desta reação apresentou um valor de $497,85 \pm 0,56 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, com um aumento de 93% em relação ao OM puro (Figura 17).

Tabela 7 - Viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($n = 3$) dos óleos vegetais e suas misturas m:m antes (MF) e após interesterificação (MI).

Amostra	Viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Varição de viscosidade ^d (%)
OS ^a	$33,15 \pm 0,01$	
OC ^b	$27,58 \pm 0,03$	
OM ^c	$258,00 \pm 2,38$	
MF OS:OM 2:1	$60,06 \pm 0,36$	
MI OS:OM 2:1	$68,24 \pm 0,15$	14
MF OS:OM 1:1	$77,00 \pm 0,31$	
MI OS:OM 1:1	$110,83 \pm 0,14$	44
MF OS:OM 1:2	$111,65 \pm 0,36$	
MI OS:OM 1:2	$164,72 \pm 1,01$	47
MF OS:OC 1:1	$30,56 \pm 0,05$	
MI OS:OC 1:1	$28,05 \pm 0,11$	-8

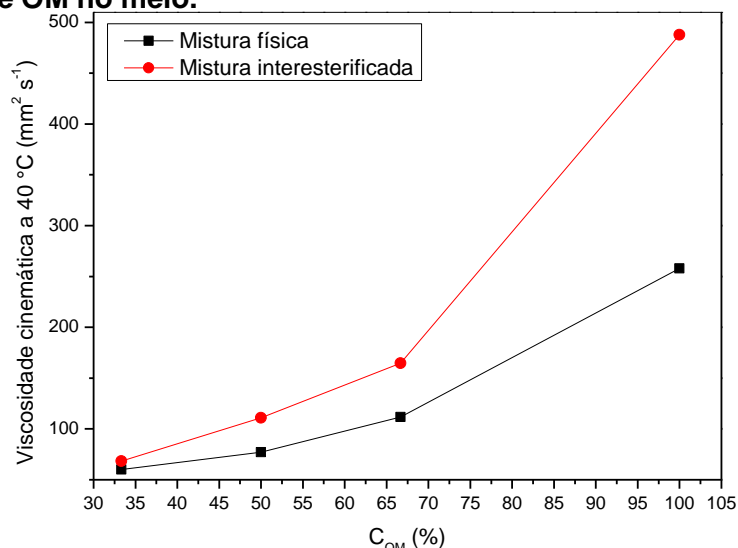
^aOS = óleo de soja. ^bOC = óleo de coco. ^cOM = óleo de mamona. ^dVarição em relação à viscosidade das respectivas misturas físicas.

Fonte: Autor (2023).

Os resultados obtidos sugerem que modificações de estrutura química possam estar ocorrendo ao utilizar o OM no processo de interesterificação química, uma vez que uma possível redistribuição dos fragmentos de AR nos TAGs do OS reduziria a probabilidade de interações por ligações de hidrogênio entre os grupos OH, o que causaria diminuição de viscosidade em relação às misturas físicas. Assim, a

composição de AGs de todos os óleos foi determinada para avaliar possíveis alterações de estrutura após reação.

Figura 17 - Comparação de viscosidade cinemática a 40 °C das misturas m:m entre os óleos de soja (OS) e de mamona (OM), bem como do OM puro, de acordo com a concentração de OM no meio.



Fonte: Autor (2023).

4.2.1.2 Composição de ácidos graxos

As composições de AGs dos três óleos individuais utilizados, as quais estão de acordo com resultados reportados na literatura (BARBOSA et al., 2010; ORSAVOVA et al., 2015; SCRIMGEOUR, 2005; SERRA et al., 2011), estão apresentadas na Tabela 8. Além disso, a partir dos dados observados, é possível verificar que as composições de AGs de suas misturas antes e após interesterificação são as mesmas, seguindo as proporções mássicas adotadas dos óleos de partida. Estes resultados apontam que não há alterações de composição de AGs e sugerem a ocorrência de uma redistribuição aleatória dos mesmos (HURTOVA et al., 1996).

4.2.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Com o intuito de obter mais detalhes sobre a natureza dos produtos obtidos após interesterificação, os óleos individuais e suas respectivas misturas de razão 1:1 (m:m) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Tabela 8 - Composição de ácidos graxos dos óleos vegetais e suas misturas m:m físicas (MF) e interesterificadas (MI). Resultados em concentração (%) de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES).

Ácido graxo	OS ^a	OC ^b	OM ^c	MF	MI	MF	MI	MF	MI	MF	MI
				OS:OM	OS:OM	OS:OM	OS:OM	OS:OM	OS:OM	OS:OC	OS:OC
				2:1	2:1	1:1	1:1	1:2	1:2	1:1	1:1
Ácido caprílico, C8:0 ^d		5,2								2,9	3,4
Ácido cáprico, C10:0 ^d		4,2								2,7	3,0
Ácido láurico, C12:0 ^d		40,1								22,6	24,2
Ácido mirístico, C14:0 ^d		20,9								9,2	9,5
Ácido palmítico, C16:0 ^d	11,6	12,6	1,1	8,6	8,8	6,7	7,7	6,6	6,1	10,3	10,4
Ácido esteárico, C18:0 ^d	3,0	2,3	0,9	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f	n.d. ^f
Ácido oleico, C18:1 <i>cis</i> 9 ^d	24,6	11,7	3,8	19,2	19,5	15,8	17,2	13,1	13,9	18,0	17,8
Ácido linoleico, C18:2 <i>cis/cis</i> 9,12 ^d	54,2	3,0	4,9	40,8	40,0	31,9	31,9	25,0	25,9	30,5	28,5
Ácido linolênico, C18:3 <i>cis/cis/cis</i> 9,12,15 ^d	6,7		0,4	5,1	4,5	3,9	3,3	3,8	3,6	3,8	3,3
Ácido ricinoleico, C18:1 <i>cis</i> 9, 12-OH ^e			88,7	26,3	27,2	41,7	39,9	51,5	50,5		

^aOS = óleo de soja. ^bOC = óleo de coco. ^cOM = óleo de mamona. ^dDesvio padrão de $\pm 1,0\%$. ^eDesvio padrão de $\pm 1,2\%$. ^fn.d. = não detectado.

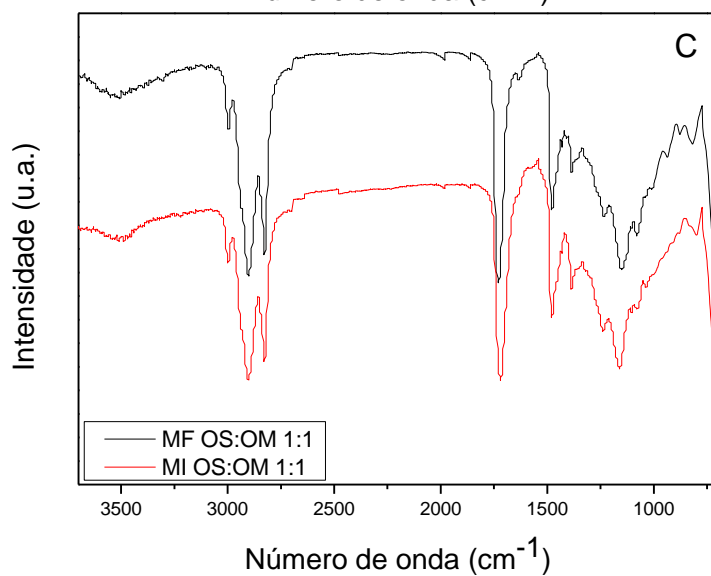
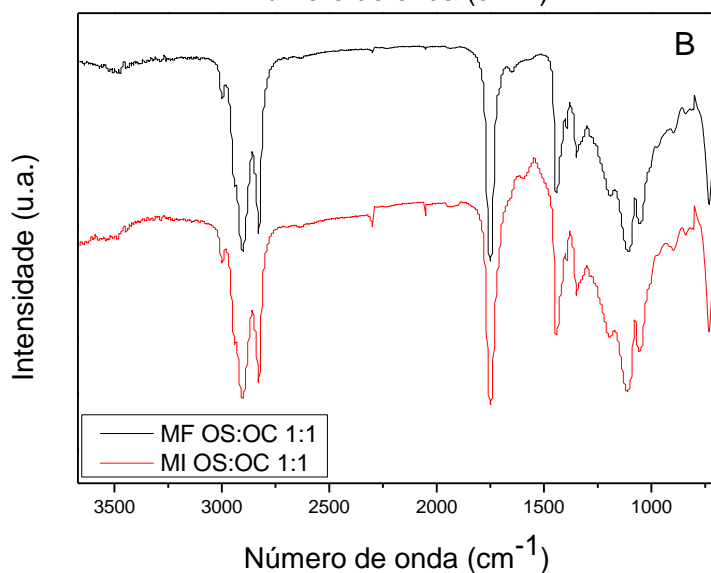
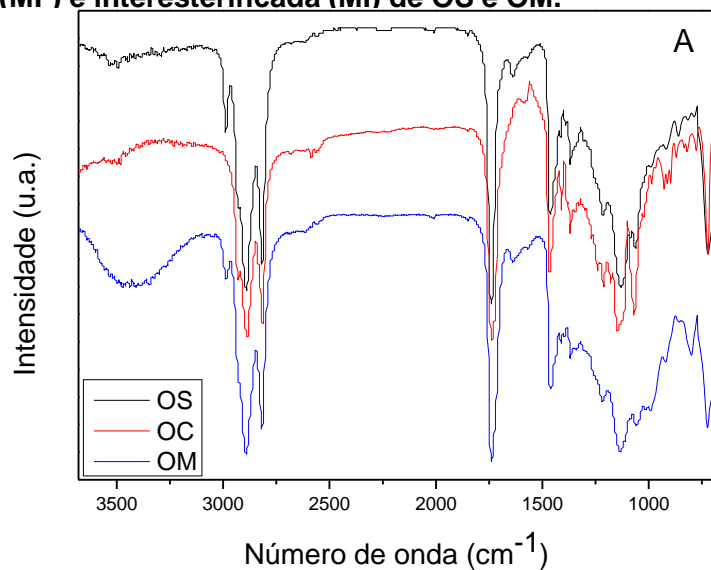
Fonte: Autor (2023).

Como podem ser observados na Figura 18, todos os espectros de FTIR obtidos apresentaram bandas típicas de TAGs, ou seja, vibrações de estiramento de ligações C-H de grupos CH₂, CH₃ e =CH (2970 e 2830 cm⁻¹), vibrações de estiramento de ligações C=O e C-O de grupos éster (1750-1720 e 1300-1000 cm⁻¹, respectivamente), vibrações de deformação angular referente a grupos -(CH₂)_n- das cadeias saturadas dos AGs (720 cm⁻¹) e vibrações de deformação angular de ligações HC=CH com conformação *cis* (entre 730 e 675 cm⁻¹). As amostras contendo OM exibiram bandas referentes a vibrações de estiramento de ligações O-H e C-OH de álcoois secundários (3600-3200 e 800 cm⁻¹, respectivamente) presentes nos fragmentos de AR (SOCRATES, 2001). Além disso, a ausência de banda intensa entre 970 e 960 cm⁻¹ referentes a vibrações de deformação angular de ligações HC=CH com conformação *trans* nos espectros dos óleos interesterificados indica que não ocorre isomerização das ligações C=C durante o processo (HIDALGO; ZAMORA, 2016).

As caracterizações qualitativas por HPLC-UV dos TAGs dos óleos individuais, misturas físicas e misturas interesterificadas podem ser observadas na Figura 19. Os óleos individuais apresentaram perfis cromatográficos distintos, refletindo suas diferentes composições de AGs (Figura 19A). Ademais, a comparação de perfis cromatográficos das misturas de razão 1:1 (m:m) sugere a formação de novos acilgliceróis após interesterificação (Figura 19B e 19C), uma vez que a técnica de HPLC em fase reversa possibilita a separação de MAGs, DAGs e TAGs de acordo com número de carbonos, tamanho das cadeias de AGs e quantidade de insaturações (BUCHGRABER et al., 2004; CARVALHO et al., 2012).

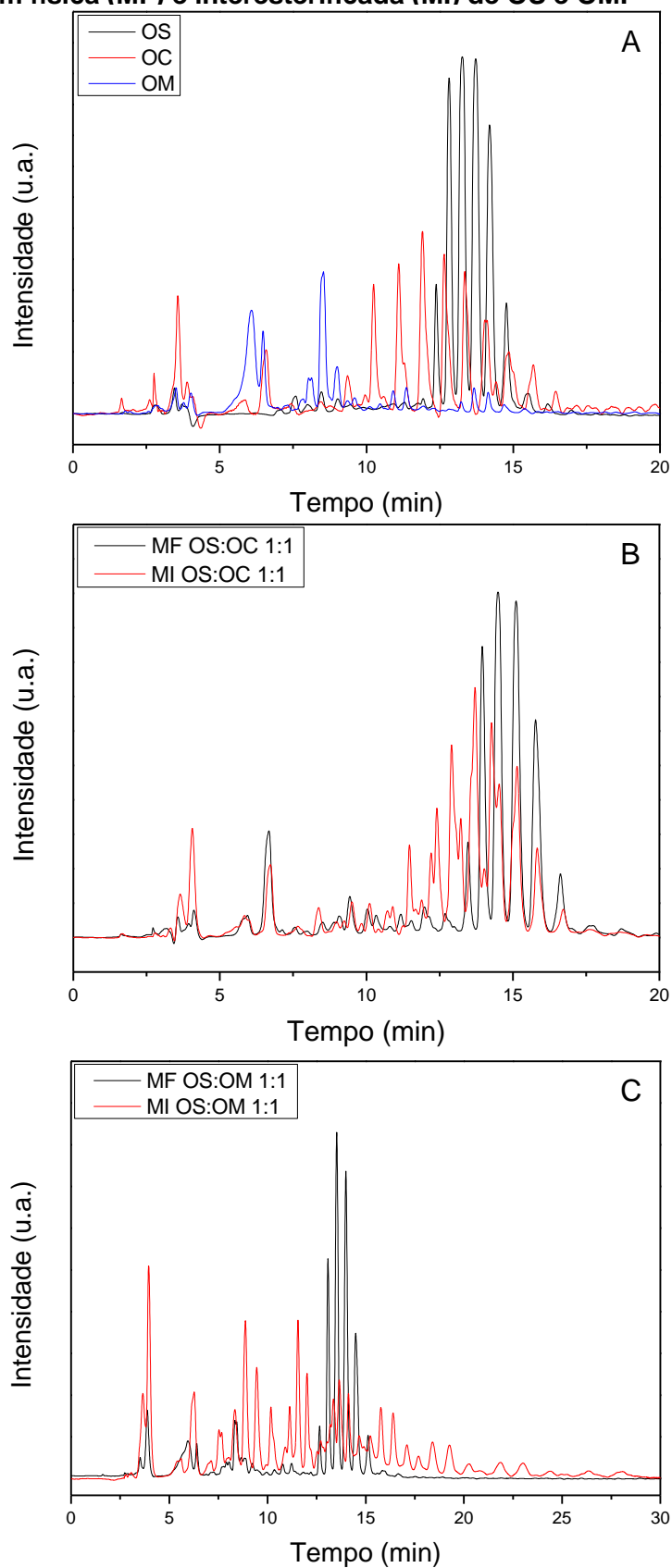
Deve-se destacar que, diferentemente do cromatograma obtido após análise da mistura interesterificada OS:OC, além dos picos referentes à provável formação de novos acilgliceróis, a mistura interesterificada OS:OM apresentou novos picos cromatográficos com tempos de retenção superiores ao do TAG de maior tempo de retenção de sua respectiva mistura física (16 min), indicando a formação de produtos com aumento de número de carbonos em suas estruturas. Os cromatogramas referentes às misturas antes e após interesterificação nas demais proporções m:m utilizadas (Apêndice A, pág. 170) indicam tendência semelhante à observada na Figura 19.

Figura 18 - Espectros de FTIR de: A) óleo de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM); B) misturas (m:m) física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OC; e C) misturas (m:m) física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OM.



Fonte: Autor (2022).

Figura 19 - Cromatogramas (HPLC-UV) de: A) óleo de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM); B) misturas m:m física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OC; e C) misturas m:m física (MF) e interesterificada (MI) de OS e OM.



Fonte: Autor (2022).

4.2.2 Reações de transesterificação

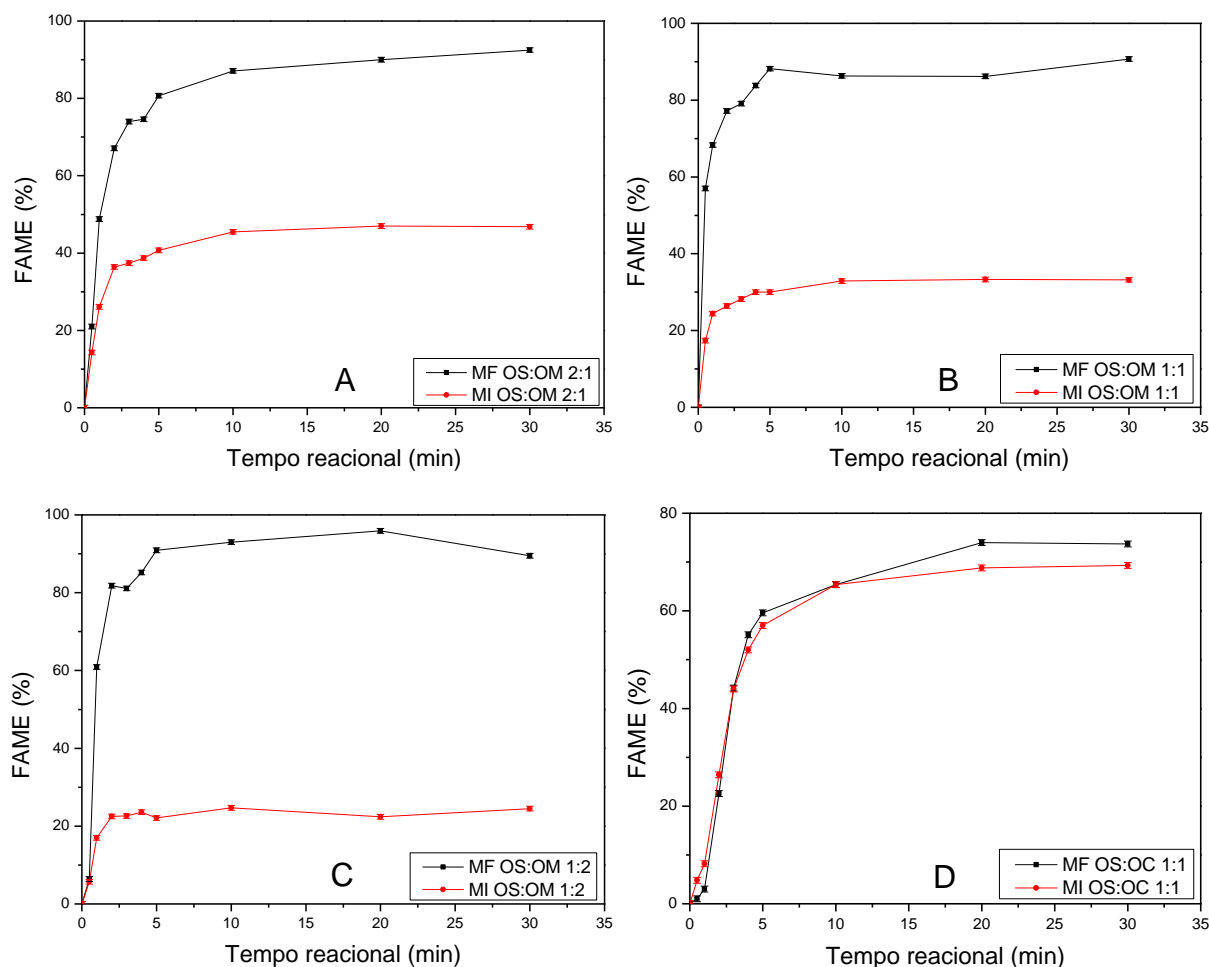
Com o intuito de comparar a reatividade química dos óleos constituídos por diferentes TAGs, porém de mesma composição em termos de AGs, um estudo quanto à transesterificação das amostras antes e após interesterificação foi realizado de acordo com a metodologia descrita no tópico 4.4 (Figura 20). As misturas interesterificadas foram neutralizadas com ácido fosfórico 5% (v:v) antes do início das reações de transesterificação, uma vez que catalisadores de caráter alcalino foram utilizados em ambas as reações de troca de grupos ésteres estudadas.

Primeiramente, ao comparar a produção de FAMEs a partir das misturas entre OS e OM antes e após interesterificação (Figura 20A, 20B e 20C), percebe-se que, para todas as proporções estudadas, houve diferenças de perfil reacional, com as misturas físicas apresentando maiores taxas de reação e maiores conversões em FAMEs. Esta desigualdade se intensifica ao passo que a concentração de OM no meio aumenta, o que pode ser explicado por questões de transferência de massa atribuída aos crescentes valores de viscosidade cinemática das misturas interesterificadas de acordo com a concentração deste óleo no meio, uma vez que foi mantido um padrão de agitação magnética (500 rpm) para todas as reações.

Por outro lado, a mistura física OS:OC 1:1 apresentou taxa de reação e conversão em FAMEs levemente maiores em relação à respectiva mistura interesterificada (Figura 20D). Esta tendência pode ser explicada termodinamicamente pela maior estabilidade dos novos TAGs formados em grande quantidade após interesterificação dos óleos (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995). No entanto, tal comportamento não pode ser considerado o único fator responsável pelas elevadas diferenças observadas para os sistemas OS:OM antes e após interesterificação e sugerem a possibilidade da ocorrência de reações paralelas durante interesterificação das misturas OS:OM. Tais reações paralelas estariam relacionadas à composição singular de AGs do OM e explicariam, igualmente, o surgimento de picos cromatográficos de altos tempos de retenção (>16 min; Figura 19C e Apêndice A, pág. 170) e as diferenças de viscosidade (Tabela 7) e de reatividade em transesterificação (Figura 20A, 20B e 20C). Estes resultados, aliados à ausência de novos AGs formados após interesterificação, comprovada por determinações por FTIR (Figura 18) e composição de AG (Tabela 8), descartam algumas reações paralelas, como a isomerização de *cis* para *trans* das ligações C=C

e a desidratação do radical ricinoleato e podem ser um indicativo da produção de oligômeros de AGs derivados da formação de alcóxidos do AR em meio alcalino (CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010; MENEGHETTI et al., 2006).

Figura 20 - Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) via transesterificação de misturas (m:m) físicas (MF) e interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS), coco (OC) e mamona (OM) em diferentes proporções.



Fonte: Autor (2023).

4.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

A fim de identificar possíveis alterações estruturais decorrentes do processo de interesterificação química empregado nas misturas envolvendo o OM, foram realizadas análises por RMN ^{13}C . De forma geral, RMN é uma técnica analítica bastante útil para a identificação dos TAGs e/ou outros compostos derivados destes formados quando condições semelhantes são empregadas.

Por exemplo, quando os coprodutos MAGs e DAGs são formados, estes podem ser facilmente identificados pela análise dos deslocamentos químicos dos dados obtidos por RMN ^{13}C na região entre 60,0 e 75,0 ppm, na qual estão localizados os carbonos das posições *sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3 do glicerol e de seus derivados acilados, como pode ser observado na Tabela 9 (CANTON et al., 2020; CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010; EGHBILI et al., 2020; GUNSTONE, 1991; HATZAKIS et al., 2011; NG, 2000; VLAHOV; GIULIANI; DEL RE, 2010). Este tipo de identificação pode ser facilitada com o uso do experimento J-mod, uma vez que, no espectro, os sinais referentes aos carbonos de grupos metila (CH_3) e metino (CH) se encontrarão em fase diferente dos sinais de carbonos de metileno (CH_2) e quaternários.

Tabela 9 - Atribuição dos sinais de RMN ^{13}C dos carbonos das posições *sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3 do glicerol e de seus derivados.

Acilglicerol	Deslocamentos (δ) de RMN ^{13}C dos carbonos do glicerol e derivados	
	CH_2 (δ , ppm)	CH (δ , ppm)
TAG	62,1	68,9
1,2-DAG	61,5 e 62,0	72,1
1,3-DAG	65,0	68,4
1-MAG	63,3 e 65,2	70,3
2-MAG	61,5	67,5
Glicerol	62,7-63,7	72,1-73,1

Fonte: Autor (2023).

Os espectros obtidos por RMN ^{13}C das misturas m:m OS:OC 1:1, (Figuras 21A e 21B) e OS:OM (Figuras 21C e 21D), antes e após interesterificação, podem ser observados na Figura 21.

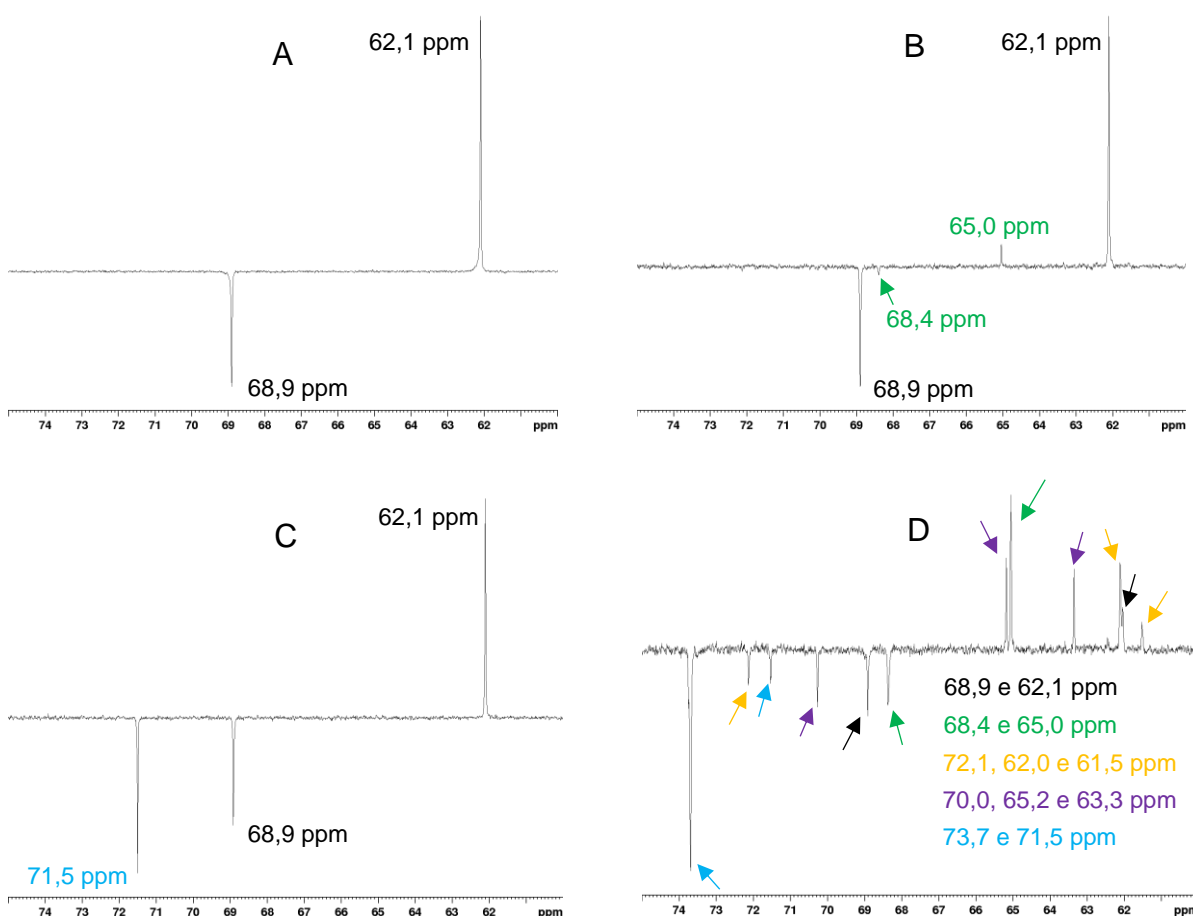
Primeiramente, pode-se destacar que os espectros de ambas as misturas físicas apresentam os sinais referentes aos carbonos de CH_2 e CH de TAGs, em 62,1 e 68,9 ppm, respectivamente (Figuras 21A e 21C). Como esperado, além destes sinais, o espectro da mistura contendo OM exibe sinal característico do carbono ligado ao grupo OH do AR em 71,5 ppm (GRECO-DUARTE et al., 2019; HUSAIN et al., 1993; ISBELL.; CERMAK, 2002).

Ao observar o espectro da mistura interesterificada de OS e OC (Figura 21B), nota-se os mesmos sinais referentes a TAGs verificados no espectro desta mistura antes da interesterificação. No entanto, além destes, são observados sinais de menor

intensidade com deslocamentos de 65,0 e 68,4 ppm, característicos de resíduos de 1,3-DAGs (ver Tabela 9), os quais são formados como intermediários da reação de interesterificação.

Diferentemente do que pôde ser constatado a partir da comparação dos espectros de RMN ^{13}C referentes à mistura OS:OC, a interesterificação da mistura OS:OM (Figura 21D) resultou em espectro bastante distinto do que apresentou sua respectiva mistura física (Figura 21C). Mais uma vez, podem ser observados sinais referentes a 1,3-DAGs com deslocamentos de 65,0 e 68,4 ppm, porém com maiores intensidades do que foi observado para a mistura interesterificada entre OS e OC (Figura 21B).

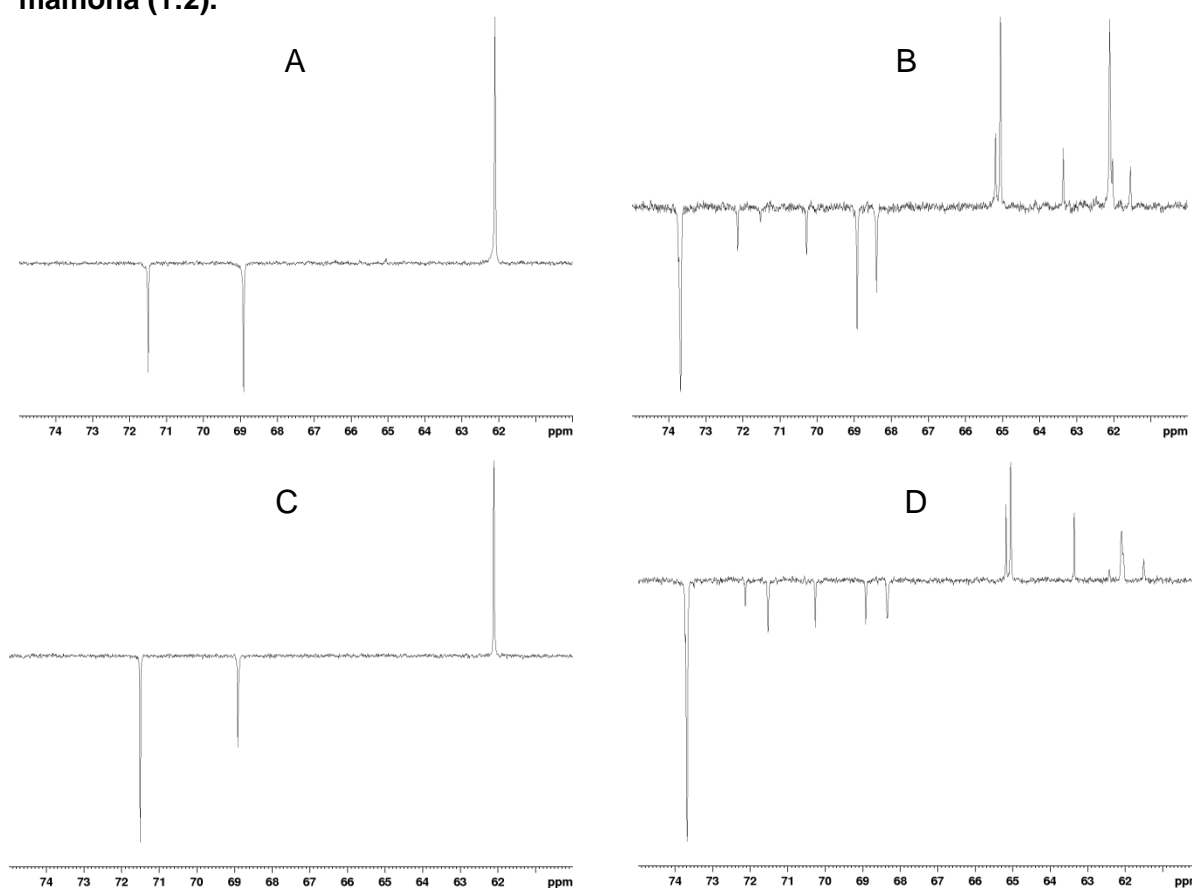
Figura 21 - Espectros de RMN ^{13}C de: A) mistura física dos óleos de soja e coco (1:1); B) mistura interesterificada dos óleos de soja e coco (1:1); C) mistura física dos óleos de soja e mamona (1:1); D) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (1:1).



Fonte: Autor (2023).

No entanto, além destes, pode-se destacar: i) a diminuição de intensidade dos sinais referentes aos carbonos de TAGs, em 62,1 e 68,9 ppm; ii) o surgimento de sinais referentes a 1,2-DAGs, em 61,5, 62,0 e 72,1 ppm; iii) o surgimento de sinais referentes a 1-MAGs, em 63,3, 65,2 e 70,0 ppm; iv) a diminuição pronunciada do sinal de C12-OH do AR em 71,5 ppm, seguida de surgimento de um novo sinal de elevada intensidade em 73,7 ppm, o qual pode ser atribuído à transformação do C12-OH em um grupo éster (GRECO-DUARTE et al., 2019; ISBELL.; CERMAK, 2002). Na Figura 22 podem ser observados os espectros referentes às demais proporções m:m estudadas de OS e OM, antes e após interesterificação, onde pode ser observada tendência semelhante ao que foi verificado nas Figuras 21C e 21D.

Figura 22 - Espectros de RMN ^{13}C de: A) mistura física dos óleos de soja e mamona (2:1); B) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (2:1); C) mistura física dos óleos de soja e mamona (1:2); D) mistura interesterificada dos óleos de soja e mamona (1:2).



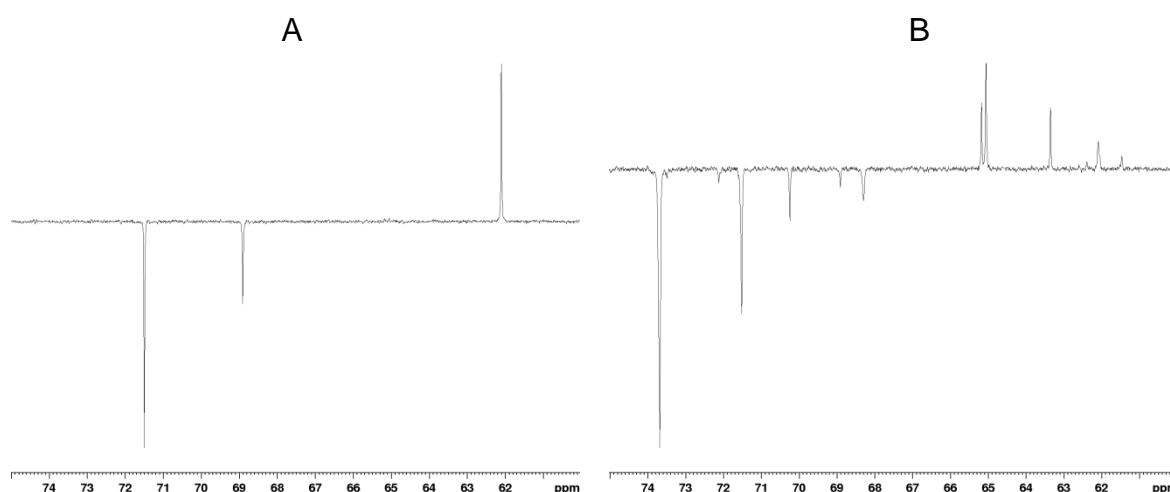
Fonte: Autor (2023).

Estes resultados mostram que, apesar da ausência de alterações em composições de AGs (ver Tabela 8), outras espécies além de TAGs são formadas ao

proceder-se interesterificação química envolvendo o OM. Tal fato deve estar relacionado à estrutura química singular deste óleo, com o grupo OH presente no C12 do AR promovendo reações químicas que não são observadas em misturas com composições mais convencionais de AGs.

Com o intuito de obter mais detalhes sobre este comportamento, foram realizados experimentos de RMN ^{13}C do OM puro e da amostra interesterificada contendo apenas TAGs deste óleo, utilizada anteriormente nos estudos comparativos de viscosidade cinemática (ver Figura 17, pág. 74) e produzida sob as mesmas condições das demais misturas, descritas no tópico 4.2. Os resultados desta comparação podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Espectros de RMN ^{13}C de: A) óleo de mamona e B) óleo de mamona interesterificado.



Fonte: Autor (2023).

Mais uma vez, a tendência observada para as misturas entre OS e OM pode ser notada para a interesterificação de OM puro, indicando a formação de novos acilgliceróis (1-MAGs, 1,2-DAGs e 1,3-DAGs) e a esterificação do grupo álcool do AR. Os espectros completos dos óleos individuais e misturas antes e após interesterificação, tanto de RMN ^{13}C quanto de ^1H (Bruker Avance-400 NMR Ultra Shield, 600 MHz), podem ser encontrados nos Apêndices B e C, respectivamente.

A quantificação de misturas complexas contendo TAGs, 1-MAGs, 1,2-DAGs, 1,3-DAGs por RMN ^1H pode ser difícil devido a questões de sobreposição de sinais de dois ou mais compostos estruturalmente relacionados (OTTE et al., 2014).

Alternativamente, estes compostos derivados do glicerol podem ser quantificados por RMN ^{13}C sem prévia separação, desde que algumas condições sejam adotadas: i) obtenção de espectros desacoplados ao próton durante o tempo de aquisição; ii) pulsos uniformes para toda a largura espectral; iii) tempo de espera entre os pulsos ao menos cinco vezes maior que o tempo de relaxação longitudinal do respectivo átomo de carbono (CASAS et al., 2012; CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010). Ainda, desde que carbonos com ressonâncias equivalentes sejam comparados, longos tempos de relaxação não são necessários para que resultados satisfatórios sejam obtidos (OTTE et al., 2014).

Assim, de acordo com estes parâmetros, as diferentes classes de acilgliceróis formadas após interesterificação das misturas envolvendo OM foram quantificadas a partir da integração dos sinais referentes ao carbono na posição *sn*-2 no fragmento de glicerol das moléculas. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10. Vale ressaltar que os espectros não apresentaram sinais referentes ao glicerol, o que pode estar relacionado à eliminação deste durante o processo de lavagem das amostras. Além disso, como demonstrado na Figura 8 (pág. 29), FAMES são formados durante o processo de interesterificação química. No entanto, a quantificação de FAMES neste estudo foi desconsiderada, uma vez que o sinal em 51,4 ppm, referente ao carbono de grupos $-\text{O}-\text{CH}_3$ destes compostos, foi observado tanto em algumas amostras interesterificadas quanto no OS utilizado, como pode ser observado no Apêndice B (CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010; KNOTHE; CERMAK; EVANGELISTA, 2012; SELVARAJ et al., 2019).

Tabela 10 - Quantificação de acilgliceróis por RMN ^{13}C em misturas (m:m) interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS) e mamona (OM).

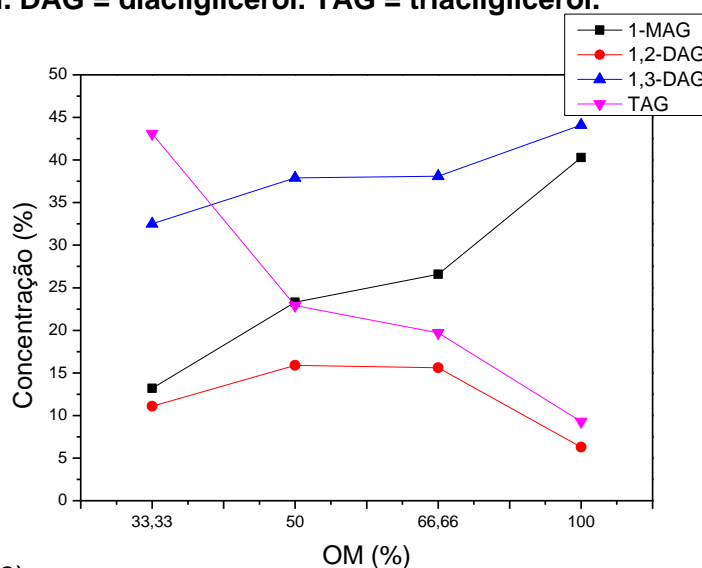
Amostra	Acilglicerol ^a (%)				
	1-MAG	2-MAG	1,2-DAG	1,3-DAG	TAG
MI OS:OM 2:1	13,2	n.d. ^b	11,2	32,5	43,1
MI OS:OM 1:1	23,3	n.d. ^b	15,9	37,9	22,9
MI OS:OM 1:2	26,6	n.d. ^b	15,6	38,1	19,7
OM interesterificado	40,3	n.d. ^b	6,3	44,1	9,3

^aMAG = monoacilglicerol, DAG = diacilglicerol, TAG = triacilglicerol; ^bn.d. = não detectado.

Fonte: Autor (2023).

Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram, principalmente, que existe uma relação diretamente proporcional entre o aumento da quantidade de OM na mistura interesterificada, o desaparecimento dos TAGs e a formação de MAGs e DAGs, com exceção do 1,2-DAG, o qual apresentou um decréscimo ao utilizar-se apenas OM no meio reacional. Esta tendência pode ser melhor observada na Figura 24, a qual relaciona a concentração de OM às quantidades formadas dos diferentes acilgliceróis.

Figura 24 - Relação entre quantidade formada dos diferentes acilgliceróis e concentração de óleo de mamona (OM) utilizada na interesterificação. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.



Fonte: Autor (2023).

O desaparecimento de TAGs, acompanhado do surgimento de MAGs e DAGs de acordo com a concentração de OM no meio reacional, confirma a hipótese que, sob as condições de interesterificação química empregadas, a esterificação do grupo C12-OH do AR ocorre devido à reação deste grupo como agente de transesterificação, papel comumente realizado por monoálcoois de cadeia curta na produção de biodiesel. Esta transformação ocorre quando o catalisador metóxido ativa o grupo C12-OH, possibilitando as reações concomitantes de inter- e transesterificação, como mostra o esquema reacional da Figura 25 (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

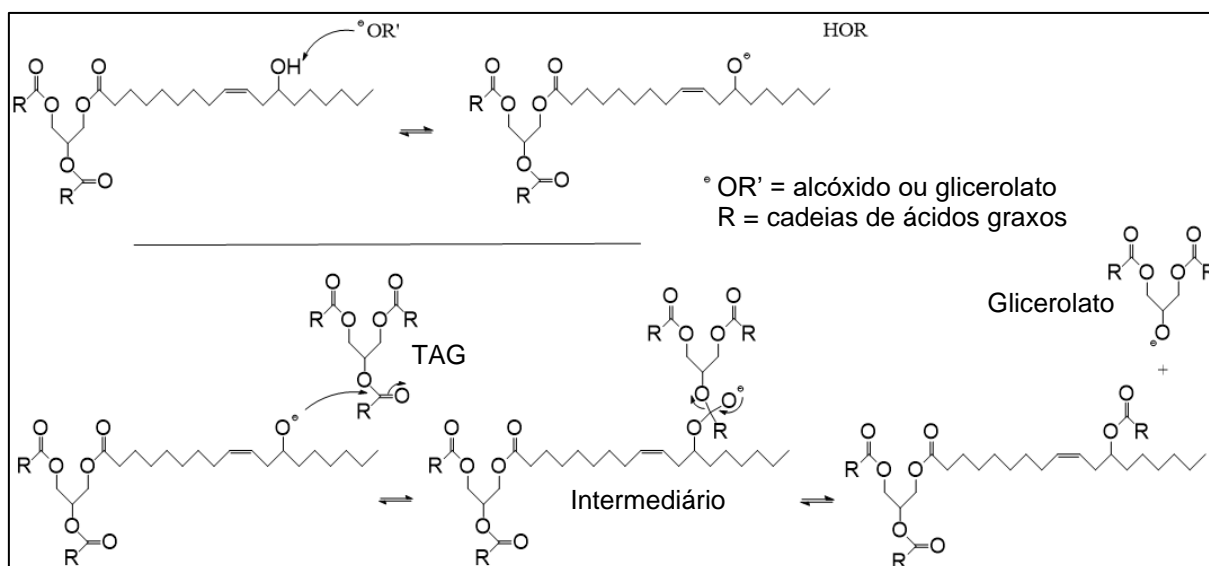
Uma descrição mais detalha do processo segue as seguintes etapas: i) abstração do próton do grupo C12-OH do AR pelo catalisador metóxido, formando metanol e ânion TAG-ricinoleato; ii) ataque nucleofílico do ânion ao grupo C=O de

outro TAG; iii) formação de intermediário entre os dois TAGs, o qual se rearranja de maneira a formar um TAG com grupo éster secundário na cadeia do fragmento de AR e um ânion glicerolato, o qual pode agir como ativador de outros grupos C12-OH.

O aumento de variação de viscosidade cinemática diretamente proporcional à concentração de OM no meio sugere que, quando a ligação éster secundária é realizada com outro fragmento de AR, uma nova condensação pode ocorrer entre a hidroxila deste novo fragmento e um terceiro AG, estabelecendo um processo de oligomerização de AGs na molécula de acilglicerol.

Por outro lado, elevadas quantidades de OS no meio reacional, apesar de possibilitarem a esterificação da maioria dos grupos C12-OH do OM, tornam este tipo de oligomerização menos provável, uma vez que a condensação entre o grupo C12-OH e um AG proveniente do OS impossibilita a continuação do crescimento da molécula e, conseqüentemente, leva à formação de produtos de menores viscosidades em comparação com os que são formados a partir da utilização de maiores teores de OM.

Figura 25 - Esquema das reações concomitantes de inter- e transesterificação ativadas pelo catalisador metóxido.



Fonte: Autor (2023).

Esta hipótese foi corroborada a partir da comparação do grau de esterificação do grupo C12-OH com a variação de viscosidade antes e após interesterificação das misturas OS:OM e do OM puro, como pode ser observado na Tabela 11. O grau de

esterificação foi calculado a partir da integração dos sinais de RMN ^{13}C em 71,5 ppm, referente ao C12-OH do AR, e em 73,7 ppm, referente ao C12 esterificado (ARSLAN; RANCKE-MADSEN; BRASK, 2020; GRECO-DUARTE et al., 2019; ISBELL et al., 2006; OTTE et al., 2014).

Percebe-se que a mistura interesterificada contendo maior concentração de OS proporcionou esterificação próxima da totalidade dos grupos C12-OH do OM. No entanto, esta amostra apresentou menor aumento de viscosidade em relação à sua respectiva mistura física devido às questões de crescimento das moléculas discutidas anteriormente (ISBELL et al., 2006).

Tabela 11 - Grau de esterificação do grupo C12-OH e variação de viscosidade cinemática (em relação às respectivas misturas físicas) das misturas interesterificadas (MI) dos óleos de soja (OS) e mamona (OM) em diferentes proporções m:m.

Amostra	Grau de esterificação (%)	Variação de viscosidade
MI OS:OM 2:1	97	+ 14%
MI OS:OM 1:1	90	+ 44%
MI OS:OM 1:2	87	+ 47%
OM interesterificado	72	+ 93%

Fonte: Autor (2023).

É importante destacar que a formação de carboxilatos substituintes no C12 dos fragmentos de AR do OM é reportada na literatura através da esterificação de TAGs, AGLs ou FAAEs hidroxilados com ácidos carboxílicos (ERCIYES; DANDIK; KABASAKAL, 1991; ISBELL.; CERMAK, 2002; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016; WANG; SUN, 2017). Estes compostos formados são denominados estolides, os quais são oligômeros de AGs contendo grupo éster secundário nas cadeias alquílicas da molécula, podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório e têm aplicações na produção de lubrificantes, óleos de motor, fluídos hidráulicos, revestimentos, dispersantes de pigmentos, plastificantes, emulsificantes, cosméticos, dentre outras (BREDSGUARD et al., 2016; CHEN et al., 2020; ISBELL, 2011; ROMSDAHL et al., 2019; ZERKOWSKI, 2008).

Majoritariamente, a literatura aponta que os estolides, sejam eles de acilgliceróis, AGs ou FAAEs, são produzidos através da reação destes compostos com outros AGLs, utilizando temperaturas acima de 180 °C ou catálise enzimática,

ácida e por líquidos iônicos. A formação da ligação éster secundária no AG pode ocorrer tanto por meio da condensação do grupo C-OH de um AG hidroxilado com o grupo ácido carboxílico de outro AG (ou éster) quanto pela oligomerização de AGs insaturados com a adição de grupo ácido carboxílico nos carbonos olefínicos (CHEN et al., 2020; ISBELL, 2011; ZERKOWSKI, 2008).

No entanto, a formação de estolides, como produto principal ou coproduto em reações com o uso de catalisadores alcalinos também foi alvo de investigações. Meneghetti e colaboradores (2006), por exemplo, consideraram baixos rendimentos de FAAEs obtidos após transesterificação do OM em meio básico como um provável resultado da formação de alcóxidos derivados do AR devido ao grupo C12-OH deste AG.

Em um estudo sobre a cinética da esterificação entre o OM e o ácido oleico a 200, 225 e 250 °C, Erciyes e colaboradores (1991) concluíram que nenhum efeito catalítico foi observado quando a reação foi realizada na presença de hidróxido de potássio. Por outro lado, ao investigar melhorias para a produção de PGPR, Tenore (2007) patenteou um procedimento no qual uma mistura reacional entre poliglicerol e AR foi aquecida (200 °C) na presença de uma combinação entre os hidróxidos de sódio e cálcio visando a polimerização de tal mistura até o alcance de um índice de acidez de 6 mg KOH g⁻¹.

Chinelatto Júnior e colaboradores (2010), relataram a formação de estolides em reações secundárias durante o processo de transesterificação do OM com metanol e catalisador alcalino homogêneo para produção de biodiesel. Os estolides formados foram detectados em pequenas quantidades a partir da oligomerização dos FAMEs hidroxilados produzidos.

Brissaud e colaboradores (2008) patentearam uma metodologia de síntese de estolides a partir da reação entre um AG hidroxilado (preferencialmente ácido 12-hidroxi-esteárico) e um monoálcool de cadeia ramificada, como o 2-etil-hexanol. Os autores citaram a possibilidade do uso de catalisadores básicos como os alcóxidos de metais alcalinos neste processo, porém destacaram que o emprego de ácidos como o *p*-toluenossulfônico é preferível.

Por fim, Byrne e colaboradores (2020) descreveram, em patente, métodos para produção e utilização de estolides de alcóxidos de óleos vegetais. O processo reacional envolve, primeiramente, a alcoxilação do glicerol com um óxido de alceno,

como o óxido de etileno. Em seguida, é realizada a combinação de catalisador alcalino, OM e glicerol previamente alcoxlado para formar os estolides.

De forma geral, apesar da utilização de bases fortes como catalisador em meio homogêneo, o presente estudo se diferencia dos demais citados por conta dos seguintes aspectos: i) são produzidos estolides de acilgliceróis, ou seja, a esterificação secundária ocorre em um AG esterificado a uma molécula de glicerol; ii) as condições de interesterificação química empregadas no presente estudo envolvem apenas a utilização de óleos com baixos teores de AGLs, sem a adição de outros reagentes ou solventes orgânicos.

4.3 Conclusões

O estudo do uso de misturas de óleos antes e após interesterificação química para produzir FAMEs mostrou que, desde que sejam utilizadas matérias-primas com composições usuais de AGs (cadeias saturadas e insaturadas de hidrocarbonetos, sem grupos funcionais como hidroxilas), como os óleos de soja e de coco, a transesterificação de triacilgliceróis (TAGs) de diferentes óleos ou gorduras, equivalentes em termos de composição de AGs, apresenta perfis de reação quase idênticos, ou seja, quando a composição é conhecida, pode-se prever o comportamento cinético da reação.

Contudo, resultados diferentes foram alcançados ao utilizar matéria-prima contendo AGHs, como o OM, o qual apresentou perfis de produção de FAMEs bastante distintos antes e após interesterificação química. A utilização de OM em reações de interesterificação química faz com que reações de transesterificação ocorram paralelamente, com os fragmentos de AR atuando como agentes de transesterificação devido à presença do grupo hidroxila no C12 da cadeia deste ácido, o qual passa a apresentar ligação éster secundária com outros fragmentos de AGs. Com isso, produtos de elevadas massas moleculares (estolides) são formados, provocando aumento de viscosidade cinemática do sistema e formação de mono- e diacilgliceróis.

A formação de produtos com estruturas químicas distintas em relação às respectivas misturas físicas ao proceder interesterificação química do OM frente a outros óleos indica que, sob estas condições, uma redistribuição aleatória dos fragmentos de AGs, produzindo apenas novas moléculas de TAGs, não pode ser alcançada.

Devido à formação de estolides, as misturas de acilgliceróis de elevada viscosidade cinemática formados após interesterificação química envolvendo o OM apresentam potencial de aplicação biotecnológica, especialmente como lubrificantes, óleos de base e similares, bem como antiespumantes. Para que isto seja confirmado, a caracterização destes materiais quanto ao desempenho nestas aplicações, a qual será tratada na próxima seção, é de suma importância.

Seção V

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE
ESTOLIDES OBTIDOS POR MEIO DO PROCESSO DE
INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA ENVOLVENDO O
ÓLEO DE MAMONA

5.1 Metodologia experimental

As análises por RMN ^{13}C foram realizadas no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN), no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As determinações de tensão superficial foram realizadas no Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces (GPIMn), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As demais atividades desta etapa do trabalho foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), IQB/UFAL.

5.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nesta etapa do presente trabalho, bem como dados de pureza e origem, estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 - Reagentes utilizados na segunda etapa do trabalho.

Reagente	Pureza (%)	Origem
1,5-pentanodiol	97	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Ácido clorídrico (HCl)	≥ 99	Merck/Alemanha
Clorofórmio-d (CDCl_3)	99,8	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Etanol	95	Dinâmica/Brasil
Metóxido de potássio (CH_3OK)	≥ 97	Merck/Alemanha
Óleo de mamona	Comercial	Sucroquímica/Brasil
Sulfato de magnésio (MgSO_4)	≥ 98	Vetec/Brasil
Triacetina	99	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	90	Synth/Brasil
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	≥ 98	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Antiespumante A concentrado	-	Sigma-Aldrich/Estados Unidos
Antiespumante 204	-	Sigma-Aldrich/Estados Unidos

Fonte: Autor (2023).

5.1.2 Produção e caracterização de estolides

Com o intuito de avaliar a formação de estolides utilizando condições reacionais de interesterificação química, foram realizadas 21 diferentes reações (AE:80-15 – AE:120-150) envolvendo o OM, nas quais foram variados temperatura e tempo de reação, como pode ser observado na Tabela 13.

Para todas as reações, 60 g de óleo e 0,72 g de CH_3OK (1,2% em relação à massa de óleo) foram utilizados. Todas as reações foram feitas a partir do OM puro.

De forma geral, o procedimento reacional descrito no tópico 4.2 (pág. 66) foi adotado nesta etapa do trabalho, desde a manutenção do meio reacional livre de água à neutralização, lavagem e secagem dos produtos obtidos.

Os produtos obtidos nas reações foram caracterizados em termos de viscosidade cinemática a 40 °C, FTIR, HPLC-UV e RMN ¹³C de maneira análoga aos procedimentos descritos nos tópicos 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5 e 4.3.6 da Seção IV.

Tabela 13 - Reações de interesterificação química com 1,2% de CH₃OK (em relação à massa de óleo de mamona) para produção de amostras de estolides (AE).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo reacional (min)
AE:80-15	80	15
AE:80-30	80	30
AE:80-45	80	45
AE:80-60	80	60
AE:80-90	80	90
AE:80-120	80	120
AE:80-150	80	150
AE:100-15	100	15
AE:100-30	100	30
AE:100-45	100	45
AE:100-60	100	60
AE:100-90	100	90
AE:100-120	100	120
AE:100-150	100	150
AE:120-15	120	15
AE:120-30	120	30
AE:120-45	120	45
AE:120-60	120	60
AE:120-90	120	90
AE:120-120	120	120
AE:120-150	120	150

Fonte: Autor (2023).

5.1.3 Caracterização dos estolides visando aplicação como biolubrificante

Além das caracterizações descritas acima, os produtos obtidos das reações apresentadas na Tabela 13 foram caracterizados em termos de algumas propriedades, particularmente com o intuito de avaliar o potencial de aplicação destes

materiais como lubrificantes: viscosidade cinemática a 100 °C, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor, cor ASTM, número de estolide (EN) e estabilidade termo-oxidativa.

5.1.3.1 Viscosidade cinemática a 100 °C

De forma geral, as determinações de viscosidade cinemática a 100 °C foram feitas de maneira similar às determinações realizadas a 40 °C (ver tópico 4.3.3), de acordo com a norma D 445 da ASTM e adotando viscosímetros capilares Cannon-Fenske (Cannon, Estados Unidos). As medições foram efetuadas em triplicata.

5.1.3.2 Índice de viscosidade

O Índice de viscosidade (IV) dos produtos reacionais e do OM puro foram determinados de acordo com o padrão D 2270 da ASTM, com o intuito de caracterizar a variação de viscosidade cinemática dos produtos obtidos com o aumento de temperatura. Para amostras com valores de viscosidade cinemática a 40 °C (U) maiores que a viscosidade cinemática a 40 °C de um óleo hipotético de $IV = 100$ que tem a mesma viscosidade cinemática a 100 °C do óleo com IV a ser determinada (H), as determinações foram realizadas de acordo com a equação 3:

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 \quad (3)$$

onde L é a viscosidade cinemática a 40 °C de um óleo de $IV = 0$ que tem a mesma viscosidade cinemática a 100 °C do óleo com IV a ser determinada. Por outro lado, as determinações de IV de amostras com valores de U menores que valores de H foram realizadas de acordo com as equações 4 e 5:

$$IV = \frac{(\text{antilog } N) - 1}{0,00715} + 100 \quad (4)$$

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad (5)$$

onde Y é a viscosidade cinemática a 100 °C da amostra com IV a ser determinada. Os valores de viscosidade cinemática a 40 e 100 °C das amostras foram determinados de acordo com a metodologia D 445 da ASTM descrita nos tópicos 4.3.3 e 7.3.1.

5.1.3.3 Ponto de fluidez

Os pontos de fluidez das amostras de estolides e do OM puro foram determinados de acordo com as designações do padrão D 97 da ASTM, a fim de estabelecer a menor temperatura na qual é observado movimento do espécime. As determinações foram realizadas em banho resfriado contendo mistura de etanol e dióxido de carbono solidificado. O frasco contendo amostra começou a ser averiguado quando a temperatura do espécime foi de 9 °C acima do ponto de fluidez esperado para o respectivo óleo. O frasco foi removido do banho a cada diminuição de 3 °C observada no termômetro (-100 a 30 °C; Incoterm, Brasil) e o movimento da amostra após inclinação do frasco foi examinado. Quando a amostra permaneceu estática ao manter-se o frasco na posição horizontal por 5 s, foram adicionados 3 °C à temperatura medida e este valor foi adotado como o ponto de fluidez, com uma precisão de ± 3 °C.

5.1.3.4 Ponto de fulgor

Com o intuito de determinar a menor temperatura na qual a aplicação de uma fonte de ignição causa inflamação dos vapores das amostras de estolides e do OM puro, foi utilizada metodologia descrita pelo padrão D 93 da ASTM para determinação do ponto de fulgor por unidade de teste Pensky-Martens em recipiente fechado. Nas medições, foram utilizadas as unidades de teste APM-7 Pensky-Martens Closed Cup Test Unit e FC-7 Flash Point Control Unit (Tanaka Scientific, Japão). Uma vez que o recipiente amostral do equipamento utilizado requer a utilização de aproximadamente 75 mL de amostra para realização do teste, além do OM, a medição foi realizada em amostra análoga à reação de maior grau de oligomerização (AE21), porém produzida a partir de 150 g de OM. Triacetina (ponto de fulgor = 138 °C) e 1,5-pentanodiol (ponto de fulgor = 142 °C) foram utilizados para verificação periódica do equipamento, com precisão de ± 5 °C.

5.1.3.5 Cor ASTM

A determinação da cor das amostras de estolides e do OM puro foi feita de acordo com a escala de cor de dois dígitos da ASTM usada para classificar óleos e produtos derivados do petróleo. A escala de 16 valores varia de 0,5 (amarelo claro) a 8,0 (preto), mudando gradualmente em passos de 0,5. As determinações foram feitas de acordo com metodologia baseada em espectroscopia no UV-vis desenvolvida por Leong e colaboradores (2018), os quais correlacionaram resultados de resposta espectral em termos de absorvância em amostras de óleos com valores de cor ASTM obtidos pelo método colorimétrico convencional designado pelo padrão ASTM D 1500. No presente trabalho, foi utilizado espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão), com medições de absorvância na faixa de 200 a 800 nm. Aproximadamente 3 mL das amostras foram depositados em cubetas de quartzo (10 mm x 10 mm x 44 mm) para análises em triplicata. Os valores de cor ASTM (C_{ASTM}) foram calculados utilizando a equação 6:

$$C_{ASTM} = 14,4682e^{-0,5\left[\left(\frac{Abs-2,1818}{1,642}\right)^2 + \left(\frac{W-714,2849}{157,9937}\right)^2\right]} \quad (6)$$

onde W é valor de comprimento de onda (nm) referente a um determinado valor de absorvância (Abs) do espectro obtido escolhido pelo analista, entre 0,5 e 1,5 (LEONG et al., 2018). Foi utilizado o valor de Abs de 0,75 para todas as amostras analisadas. Valores de C_{ASTM} intermediários (entre dois valores adjacentes da escala ASTM) foram reportados como sendo menor que a cor designada de maior valor.

5.1.3.6 Número de estolide (EN)

O número de estolide (EN) é definido como o número médio de AGs adicionados ao AG base (ver Figura 13, pág. 43). A determinação do EN de amostras contendo estolides é um importante parâmetro para avaliar o grau de oligomerização destes compostos. O EN das amostras foi determinado por RMN ^{13}C (ver tópico 4.3.6), a partir da razão entre a integração dos sinais de -C-O-C (73,7 ppm) e -C-O-H (71,5 ppm) (GRECO-DUARTE et al., 2019; ISBELL et al., 2006).

5.1.3.7 Estabilidade termo-oxidativa

As amostras de estolide foram comparadas com o OM puro e com lubrificantes industriais comerciais de bases mineral e sintética, das marcas Fajaro e Lubrichemical (ISO VG 320 e 680, respectivamente), em termos de estabilidade termo-oxidativa por meio de análises simultâneas termogravimétricas (TGA) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC), utilizando analisador térmico SDT 650 Discovery (TA Instruments, EUA), de acordo com estudos similares encontrados na literatura (DANTAS et al., 2011; DOLL; SHARMA, 2012; JAYADAS; NAIR, 2006; POLITI; MATOS; SALES, 2013; QUINCHIA et al., 2011; SHARMA; STIPANOVIC, 2003) e com o padrão ASTM E 2009. As determinações foram realizadas sob atmosfera de ar sintético (Messer, Brasil), com fluxo de 50 mL min⁻¹, numa faixa de temperatura de 25-600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas em cadinhos de alumina, com utilização de 3,0-5,0 mg de amostra.

5.1.4 Efeito do tempo reacional na formação de estolides e avaliação da formação de glicerol

Dois estudos foram realizados para avaliar a evolução do número de estolide (EN) e a distribuição das diferentes classes de acilgliceróis dos óleos estudados de forma mais detalhada, utilizando menores tempos reacionais por meio da retirada de alíquotas do meio. Primeiramente, uma reação em condições similares às descritas no tópico 7.2 foi realizada a 100 °C, partindo de 280 g de OM (com o intuito de promover mínimas modificações no meio após a retirada das alíquotas) e com 1,2% do catalisador CH₃OK em relação à massa do óleo. Foi efetuada a retirada de alíquotas de cerca de 2 mL do meio reacional em 10 diferentes tempos: 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0, 45,0, 120,0, 180,0, 240,0 e 300,0 min. As amostras foram neutralizadas, lavadas, centrifugadas e preparadas em CDCl₃ para obtenção de seus respectivos EN por RMN ¹³C.

Na sequência, uma segunda reação foi executada sob condições similares, porém empregando-se temperatura de 120 °C e partindo de 60 g de OM. Foram retiradas alíquotas de 50-80 mg (de acordo com testes prévios) do meio reacional em 12 diferentes tempos reacionais (1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 150, 300 e 600 min), as quais foram adicionadas diretamente a frascos contendo CDCl₃ para subsequente realização de determinações de composição de acilgliceróis por RMN ¹³C, com o

intuito de identificar e quantificar a formação de glicerol de maneira confiável ao não incluir a etapa de lavagem dos produtos.

5.1.5 Avaliação dos estolides visando aplicação como antiespumante

O efeito da adição do OM e de amostras de estolides frente à formação de espumas foi determinado por meio de avaliação qualitativa da espumabilidade (volume inicial de espuma) de soluções antes e após a adição de antiespumante, adaptada do método de Bartsch, pelo qual este parâmetro pode ser examinado após 10 agitações manuais de cilindro de vidro contendo a solução e posterior apoio da vidraria sobre superfície plana (DENKOV, 2004; GARRETT, 2014).

Os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) foram utilizados para preparar, em água destilada, soluções de 25 mL de CTAB e SDS nas concentrações de 0,7 e 0,5 mmol L⁻¹, respectivamente. Estas condições foram adotadas após a realização de testes iniciais com o intuito de produzir volumes de espumas que não suplantassem o patamar do frasco utilizado (40 mL), evitando medições imprecisas (VERMA; KUMAR; RAJ, 2021). A estas soluções, foram adicionadas quantidades crescentes de OM ou de amostra de estolides: 0% (controle), 0,1%, 0,2%, 0,4% e 0,8% (m:v). A quantidade de espuma formada foi comparada em termos de diferentes concentrações e diferentes antiespumantes utilizados: OM, estolides e dois antiespumantes comerciais (à base de polímeros de silicone e de poliéteres).

Em seguida, os estolides foram comparados com os antiespumantes comerciais em condições de máxima espumabilidade dos surfactantes, na concentração micelar crítica³ (CMC) (PUGH, 2016). Para isso, foram preparadas soluções de 20 e 10 mL de CTAB e SDS, respectivamente, em provetas de 100 mL. Estes volumes foram adotados após avaliação inicial que visou, mais uma vez, produzir volumes de espumas que não ultrapassassem o limite da vidraria utilizada.

³ Concentração onde se inicia o processo de formação das micelas do surfactante, a uma dada temperatura e concentração eletrolítica.

5.1.5.1 Tensão superficial

As determinações de tensão superficial do OM e das amostras de estolides foram realizadas por meio do método da gota pendente, o qual consiste na observação do perfil de uma gota de um fluido que cai sobre outro através da ponta de uma agulha. Foi utilizado um tensiômetro de confecção caseira e o *software* OpenDrop® v3.3 (BERRY et al., 2015; HUANG et al., 2021) para calcular a tensão superficial com base na imagem da gota. Água foi utilizada como líquido de calibração.

5.1.6 Análises estatísticas

Os dados de viscosidade cinemática a 40 °C foram tratados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA) de fator duplo com interação, com o intuito de avaliar a influência do tempo reacional e temperatura na resposta. A correlação entre os dados de tensão superficial e viscosidade cinemática a 40 °C foram avaliadas por meio das correlações de Pearson e Spearman. O *software* OriginPro 2018 (OriginLab Corporation, EUA) foi utilizado para construção dos gráficos e realização dos testes, considerando um nível de significância de 95%.

5.2 Resultados e discussão

A interesterificação do OM procedida na seção anterior gerou misturas de diferentes acilgliceróis e estolides responsáveis pelo aumento de viscosidade cinemática acima de 90% em comparação com os materiais de partida. Desta forma, na presente seção, o estudo da interesterificação química deste óleo será mais detalhado, com a investigação da influência de parâmetros reacionais na formação dos produtos, além da determinação de propriedades físicas que avaliem estes produtos frente a lubrificantes e antiespumantes de diferentes origens encontrados na literatura e comercialmente.

5.2.1 Viscosidade cinemática a 40 °C

Após realização das reações de interesterificação e tratamento dos produtos reacionais, a caracterização das amostras foi iniciada pela determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (D 445 ASTM). Os valores de viscosidade do OM e das 21 amostras interesterificadas a partir deste óleo (ver Tabela 13) podem ser verificados na Tabela 14. Inicialmente, é possível observar que a amostra AE:80-15 ($258,88 \pm 0,18 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) não apresentou diferença de viscosidade cinemática em relação ao OM ($258,00 \pm 2,38 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), indicando que, na menor temperatura estudada (80 °C), não houve a formação de estolides nos 15 min iniciais da reação. Além disso, como pode ser verificado mais detalhadamente na Figura 26, foi observada uma variação de viscosidade diretamente proporcional aos tempos reacionais e às temperaturas adotadas, de modo que foram obtidas amostras contendo estolides com valores de viscosidade entre $342,36 \pm 0,32$ e $634,51 \pm 0,13 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, os quais representam aumentos entre 33 e 146% em relação à viscosidade original do OM.

Testes de ANOVA de fator duplo a 95% de confiança indicaram interação significativa entre temperatura e tempo reacional (fatores A e B, respectivamente), bem como médias populacionais significativamente diferentes tanto em termos do fator A quanto do fator B.

De acordo com o padrão internacional ISO 3448 para lubrificantes industriais (ver Tabela 4, pág. 54) foram obtidos produtos de grau ISO VG 320 (AE:80-30, AE:80-45 e AE:100-15), ISO VG 460 (AE:100-45, AE:100-60, AE:100-90, AE:100-120,

AE:100-150, AE:120-15, AE:120-30, AE:120-45 e AE:120-60) e ISO VG 680 (AE:120-150).

Tabela 14 - Viscosidade cinemática a 40 °C (n = 3) do óleo de mamona (OM) e das amostras de estolides (AE) produzidas pela interesterificação deste óleo.

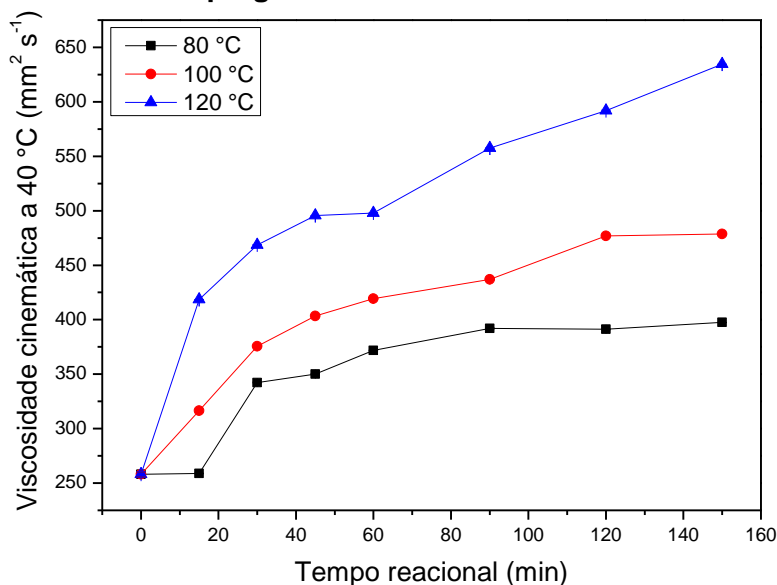
Amostra	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	Varição de viscosidade ^a (%)
OM	258,00 ±2,38	-
AE:80-15	258,88 ±0,18	<1
AE:80-30	342,36 ±0,32	33
AE:80-45	349,97 ±0,65	36
AE:80-60	371,81 ±0,32	44
AE:80-90	392,09 ±0,49	47
AE:80-120	391,16 ±0,37	52
AE:80-150	397,53 ±0,13	54
AE:100-15	316,44 ±1,17	23
AE:100-30	375,66 ±0,35	46
AE:100-45	403,39 ±0,39	56
AE:100-60	419,19 ±0,19	63
AE:100-90	436,94 ±0,11	69
AE:100-120	476,83 ±0,69	85
AE:100-150	478,80 ±0,23	86
AE:120-15	418,43 ±0,10	62
AE:120-30	468,62 ±0,08	82
AE:120-45	495,51 ±0,21	92
AE:120-60	497,85 ±0,56	93
AE:120-90	557,43 ±0,01	116
AE:120-120	591,99 ±0,51	130
AE:120-150	634,51 ±0,13	146

^aVarição em relação à viscosidade do OM puro.

Fonte: Autor (2023).

Os resultados observados na Figura 26 indicam que a viscosidade dos produtos aparentou atingir um patamar em 90 e 150 min de reação quando as temperaturas de 80 e 100 °C foram adotadas, respectivamente. Este comportamento não foi observado para as reações à temperatura de 120 °C, sugerindo que produtos de maior grau de oligomerização e, conseqüentemente, valores de viscosidade cinemática a 40 °C superiores a 634,51 ±0,13 mm² s⁻¹ podem ser alcançados em reações mais longas, a 120 °C.

Figura 26 - Variação de viscosidade cinemática em relação aos diferentes tempos e temperaturas reacionais empregadas.



Fonte: Autor (2023).

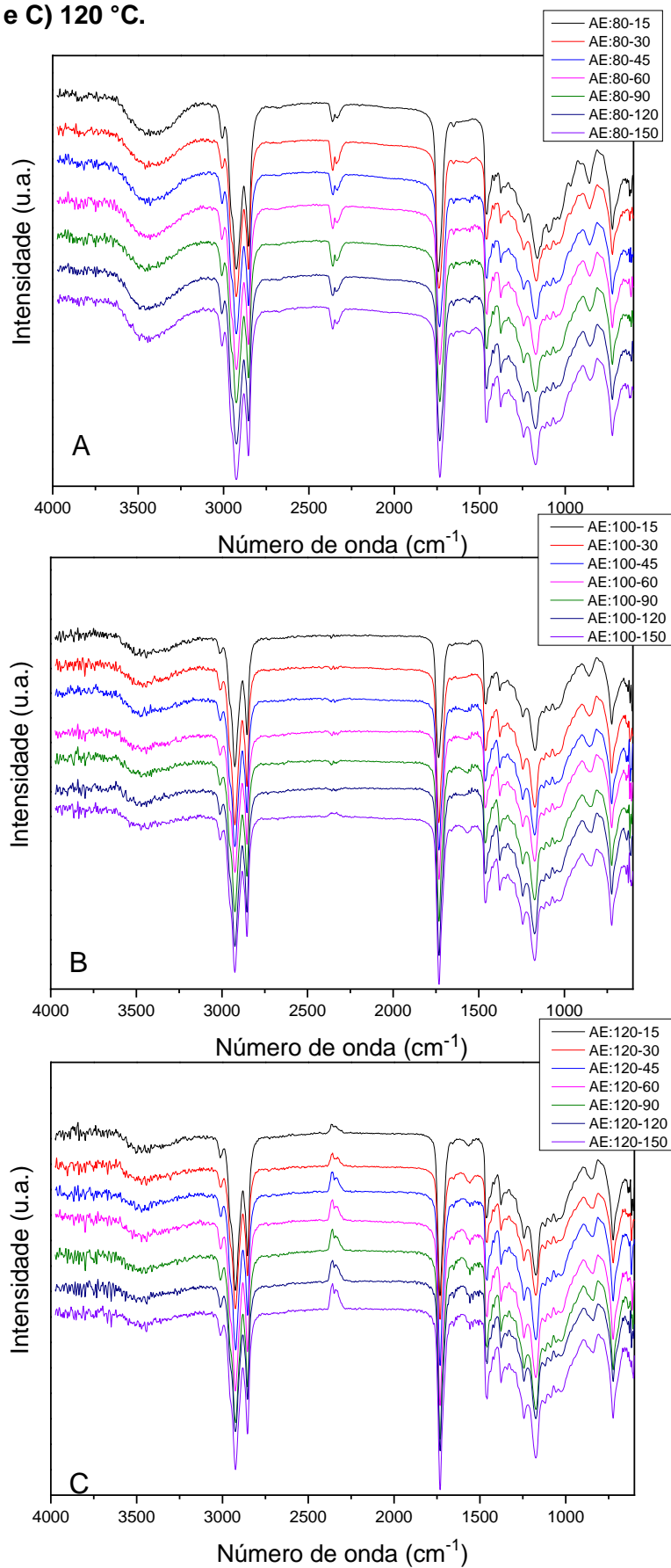
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

De forma análoga às amostras produzidas na seção anterior, as amostras de estolides detalhadas na presente seção foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para elucidação de possíveis alterações estruturais decorrentes do processo de interesterificação química do OM. Estas caracterizações podem ser observadas nas Figuras 27, 28 e 29.

Uma vez que no presente trabalho os estolides são formados a partir de AGs esterificados ao glicerol, diferentemente de estolides de AGLs, de forma que ambas as ligações C=O dos estolides (após reação) e de acilgliceróis (antes da reação) se encontram na mesma faixa de número de onda ($1750-1720\text{ cm}^{-1}$), a diferenciação entre as bandas de estolides e TAGs foi impossibilitada (DONG et al., 2020; ERHAN; KLEIMAN; ABBOTT, 1996; GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; HOONG et al., 2020; ISMAIL et al., 1993; MUELLER et al., 2011).

Outras importantes observações podem ser feitas a partir dos resultados de espectroscopia no FTIR: i) aparente diminuição da banda referente a vibrações de estiramento de ligações O-H ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) com o aumento de viscosidade das amostras contendo estolides, indicando o crescimento dos oligômeros a partir da condensação destes grupos (GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013); ii) ausência

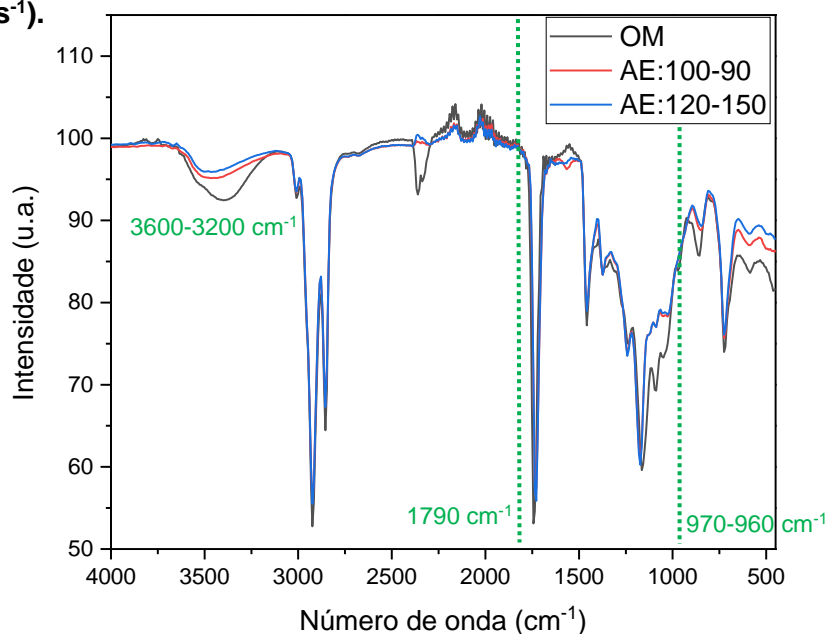
Figura 27 - Espectros de FTIR de amostras de estolides (AE) obtidas a A) 80, B) 100, e C) 120 °C.



Fonte: Autor (2023).

de banda intensa entre 970 e 960 cm^{-1} referentes a vibrações de deformação angular de ligações HC=CH com conformação *trans*, indicando que não ocorre isomerização das ligações C=C durante o processo (ISBELL; KLEIMAN; ERHAN, 1992; SOCRATES, 2001); e iii) ausência de banda em 1790 cm^{-1} referentes a vibrações de estiramento de ligações C=O de lactonas, indicando que este tipo de composto não é formado como coproduto (ERHAN; KLEIMAN; ABBOTT, 1996; GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; SALIMON et al., 2011). Estas características podem ser melhor verificadas na Figura 28, na qual estão presentes espectros de FTIR das amostras de menor (OM), intermediário (AE:100-90) e maior (AE:120-150) valores de viscosidade.

Figura 28 - Espectros de FTIR de amostras de diferentes viscosidades: OM ($258,00 \pm 2,38 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), AE:100-90 ($436,94 \pm 0,11 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) e AE:120-150 ($634,51 \pm 0,13 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).



Fonte: Autor (2023).

É importante destacar que, quanto à primeira observação mencionada, uma diminuição da intensidade da banda de estiramento OH seria observada se os estolides fossem formados a partir da esterificação do grupo OH da cadeia com AGLs. No caso deste trabalho, esta esterificação ocorre a partir dos ésteres do fragmento glicerol, levando à formação de DAGs, MAGs e glicerol, como será discutido nos próximos tópicos. Com isso, novos grupos OH são formados, mantendo, assim, a intensidade da sua banda de estiramento. No entanto, uma vez que todas as amostras analisadas passaram por etapa de lavagem ao término das reações, possíveis

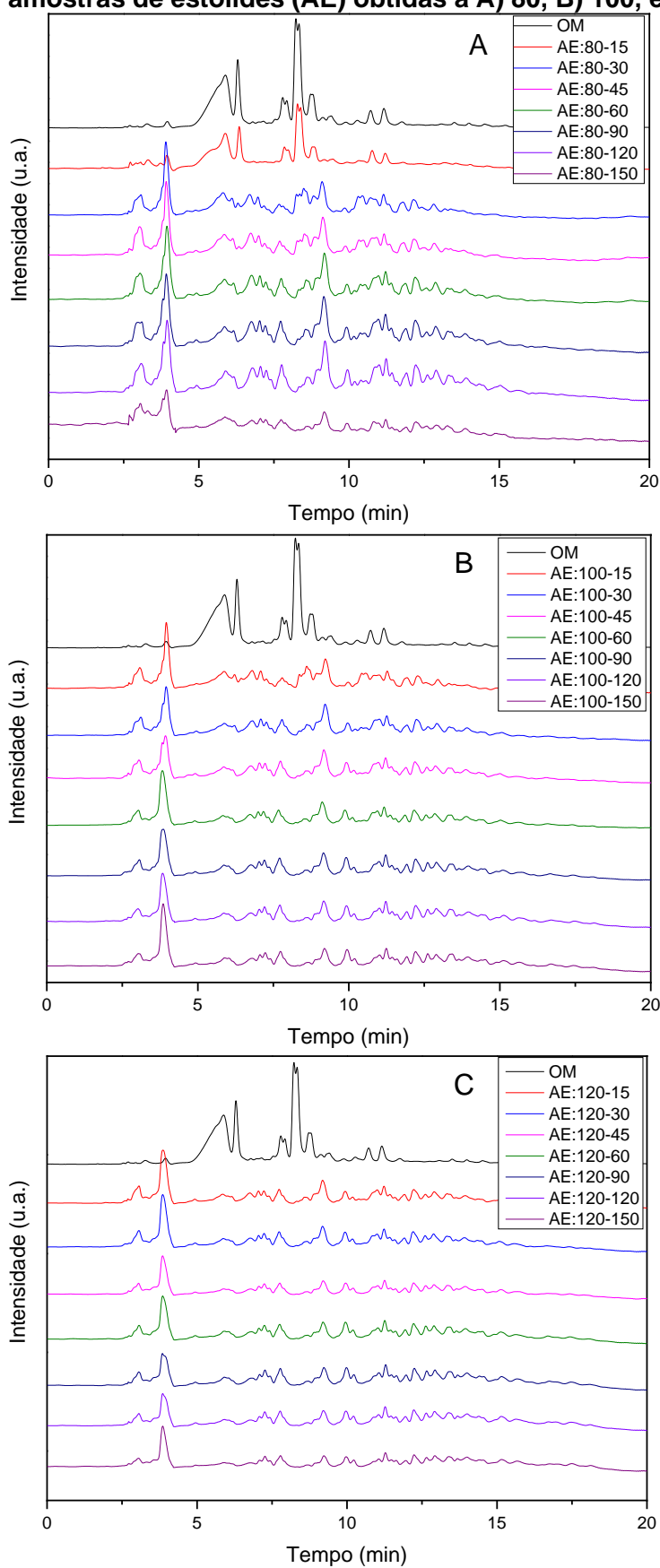
moléculas de glicerol formadas foram eliminadas devido à afinidade deste composto com a água.

A técnica de HPLC é bastante difundida na literatura para a determinação de estolides de AGs (CERMAK; ISBELL, 2009; ERHAN; ISBELL, 1997; LUCEJKO et al., 2018; MOREAU et al., 2008; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016). Os resultados referentes às determinações por HPLC-UV podem ser observados na Figura 29. Os perfis cromatográficos das amostras de estolides foram comparados entre si de acordo com a evolução de viscosidade cinemática, bem como com relação ao perfil cromatográfico do OM. De maneira similar às análises cromatográficas realizadas na seção anterior, com exceção da AE:80-15, a qual não apresentou alterações de viscosidade em relação ao OM, os cromatogramas das amostras produzidas apontam a formação de novos acilgliceróis após o processo de interesterificação química.

Adicionalmente, o surgimento de novos picos cromatográficos com tempos de retenção superiores ao do TAG de maior tempo de retenção do OM (12 min), assim como nas misturas interesterificadas entre OM e OS (ver Figura 19 e Apêndice A, págs. 78 e 170, respectivamente), confirma a formação de produtos com aumento do número de carbonos em suas estruturas, decorrente da oligomerização dos fragmentos de AR.

Vale destacar que, apesar do uso de quantidades de amostra aproximadamente iguais nos experimentos de HPLC, a área total dos picos cromatográficos diminuiu com o aumento da viscosidade das amostras. Este comportamento sugere que a eluição dos estolides de elevados graus de oligomerização em sua totalidade através da coluna de fase reversa utilizada foi impossibilitada. A utilização da técnica de SEC, a qual é capaz de separar oligômeros e polímeros em função do tamanho dos analitos, pode ser uma alternativa para melhores separação cromatográfica e elucidação estrutural dos estolides formados (BANTCHEV et al., 2019; DE HARO et al., 2018; GRECO-DUARTE et al., 2019; HOONG et al., 2020; LLUCH et al., 2015; PÉRES et al., 2014; VADGAMA; ODANETH; LALI, 2019).

Figura 29 - Comparação dos cromatogramas (HPLC-UV) do óleo de mamona (OM) e amostras de estolides (AE) obtidas a A) 80, B) 100, e C) 120 °C.



Fonte: Autor (2023).

5.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

Assim como na Seção IV, as alterações estruturais decorrentes do processo de interesterificação química empregando o OM foram investigadas por RMN ^{13}C . Para este estudo, foram mantidas as temperaturas de 80, 100 e 120 °C e escolhidas as amostras de tempos reacionais 15, 45, 90 e 150 min da Tabela 13, totalizando 12 amostras de estolides. Inicialmente, monoacilgliceróis (MAGs), diacilgliceróis (DAGs) e TAGs foram detectados a partir dos deslocamentos químicos dos carbonos nas posições *sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3 da fração de glicerol destes compostos, localizados entre 60,0 e 75,0 ppm (ver Tabela 9, pág. 81).

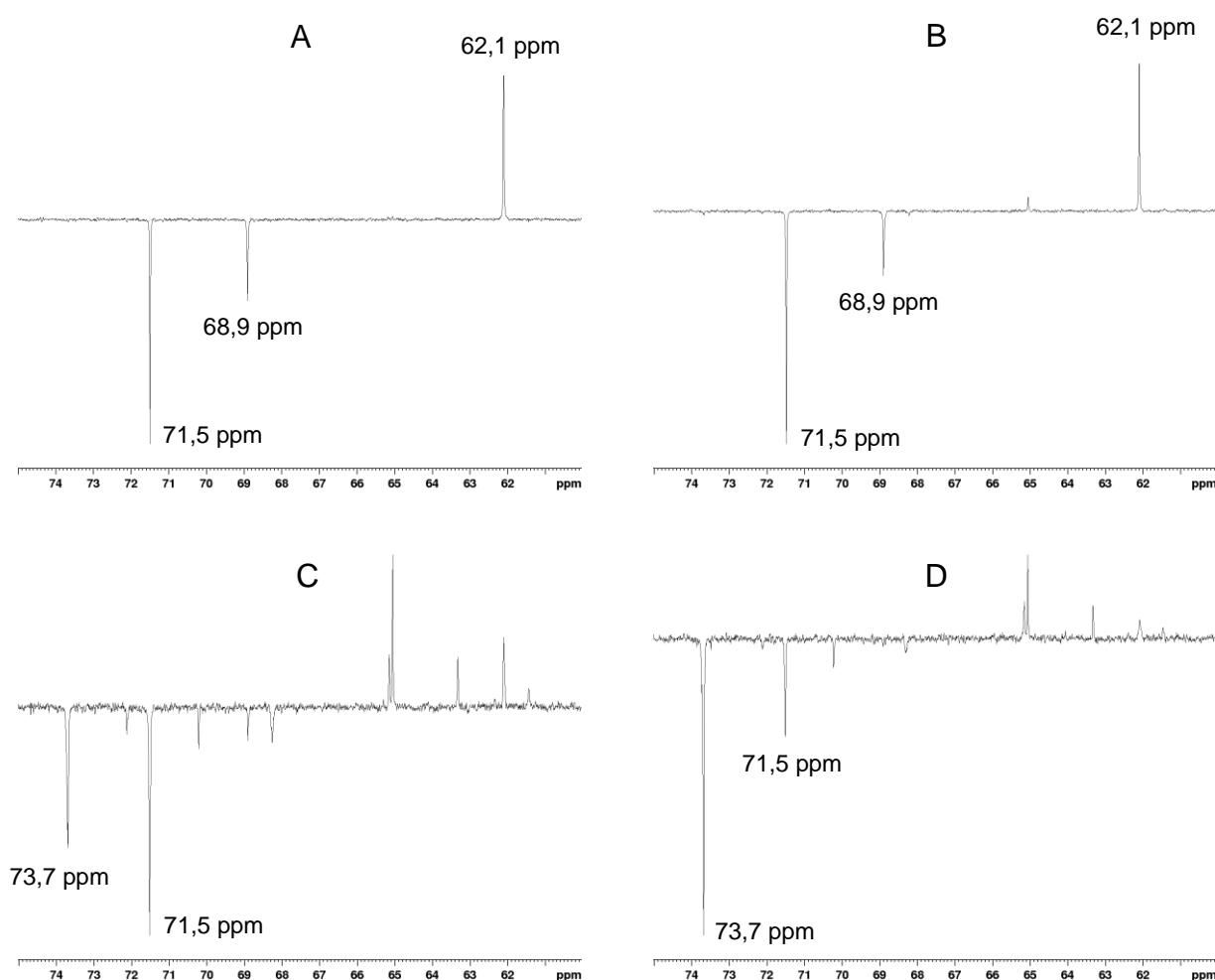
Como exemplos, os espectros obtidos por RMN ^{13}C do OM e das amostras de estolides AE:80-15, AE:80-45 e AE:120-150 podem ser observados nas Figuras 30A, 30B, 30C e 30D, respectivamente. Como discutido anteriormente, percebe-se que, antes da reação, o OM apresentou os sinais referentes aos carbonos de CH_2 e CH de TAGs, em 62,1 e 68,9 ppm, respectivamente, além do sinal do carbono $\text{C}_{12}\text{-OH}$ em 71,5 ppm (Figura 30A). Como esperado, uma vez que esta amostra não apresentou diferenças de viscosidade e perfil cromatográfico em relação ao OM, no espectro de AE:80-15 (Figura 30B), nota-se os mesmos sinais em 62,1, 68,9 e 71,5 ppm, verificados no espectro de OM. Sinais de menores intensidades em 65,0 e 68,4 ppm, característicos de 1,3-DAGs formados como intermediários em reações de troca de grupos éster, também foram observados.

Em contrapartida, os espectros de AE:80-45 e AE:120-150 (Figuras 30C e 30D), reações que resultaram em mudanças de viscosidade e perfil cromatográfico em diferentes extensões, apresentaram sinais comprovando a formação de novos acilgliceróis (1-MAGs, 1,2-DAGs e 1,3-DAGs), em maiores intensidades relativas aos sinais de TAGs, além da esterificação do grupo OH da cadeia do AR com a diminuição do sinal em 71,5 ppm, acompanhada do surgimento de sinal intenso em 73,7 ppm. É notável o aumento de intensidade deste sinal de acordo com o aumento de viscosidade das amostras contendo estolides. Os espectros completos das amostras selecionadas para estas determinações, tanto de RMN ^{13}C quanto de ^1H (Bruker Avance-400 NMR Ultra Shield, 600 MHz), podem ser encontrados nos Apêndices D e E, respectivamente.

De modo similar ao procedimento da seção anterior, os espectros obtidos nas análises por RMN ^{13}C das amostras de estolides foram utilizados para a quantificação

de TAGs, MAGs e DAGs, a partir da integração dos sinais referentes ao carbono na posição *sn*-2 na fração do glicerol das moléculas, sem prévia separação e de acordo com parâmetros da literatura (CASAS et al., 2012; CHINELATTO JÚNIOR et al., 2010; OTTE et al., 2014; VLAHOV; GIULIANI; DEL RE, 2010). Sinais referentes ao glicerol (ver Tabela 9, pág. 81) ou a FAMES não foram observados nos espectros, os quais poderiam surgir em função do catalisador utilizado. Além disso, o número de estolide (EN) das amostras, o qual avalia a extensão da oligomerização de AGs dos estolides, foi determinado a partir dos resultados de RMN ^{13}C a partir da razão entre a integração dos sinais em 73,7 ppm e 71,5 ppm, de acordo com a literatura (GRECO-DUARTE et al., 2019; ISBELL et al., 2006). Estes resultados estão elencados na Tabela 15.

Figura 30 - Espectros de RMN ^{13}C de: A) óleo de mamona; B) AE:80-15; C) AE:80-45; D) AE:120-150.



Fonte: Autor (2023).

Na Seção IV, a quantificação de acilgliceróis indicou uma relação direta entre o aumento da proporção de OM no meio, o desaparecimento de TAGs e a formação de 1-MAGs e 1,3-DAGs. Estes resultados auxiliaram na esquematização do processo reacional ilustrado na Figura 25 (pág. 87). Na presente seção, a concentração de OM no meio foi fixada em 100%, enquanto os parâmetros temperatura e tempo reacional foram variados. Os resultados exibidos na Tabela 15 indicam que a relação entre o desaparecimento de TAGs e a formação de 1-MAGs e 1,3-DAGs também é diretamente proporcional aos aumentos de temperatura e de tempo reacional. Estas relações podem ser melhor visualizadas na Figura 31.

Tabela 15 - Quantificação de acilgliceróis por RMN ^{13}C e determinação de número de estolide (EN) em amostras de estolides (AE).

Amostra	Acilglicerol ^a (%)					EN
	1-MAG	2-MAG	1,2-DAG	1,3-DAG	TAG	
AE:80-15	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	2,9	97,1	-
AE:80-45	29,5	n.d. ^b	17,9	32,2	20,4	0,78
AE:80-90	32,7	n.d. ^b	18,9	33,9	14,5	1,30
AE:80-150	34,3	n.d. ^b	10,2	38,1	17,4	1,49
AE:100-15	24,8	n.d. ^b	17,3	31,6	26,3	0,67
AE:100-45	37,0	n.d. ^b	20,7	30,6	11,7	1,63
AE:100-90	37,9	n.d. ^b	18,9	31,5	11,7	2,27
AE:100-150	43,7	n.d. ^b	17,7	38,6	n.d. ^b	2,76
AE:120-15	42,6	n.d. ^b	19,8	29,3	8,3	1,46
AE:120-45	40,9	n.d. ^b	12,6	39,3	7,2	2,76
AE:120-90	44,5	n.d. ^b	13,4	42,1	n.d. ^b	3,04
AE:120-150	48,6	n.d. ^b	18,2	33,2	n.d. ^b	3,99

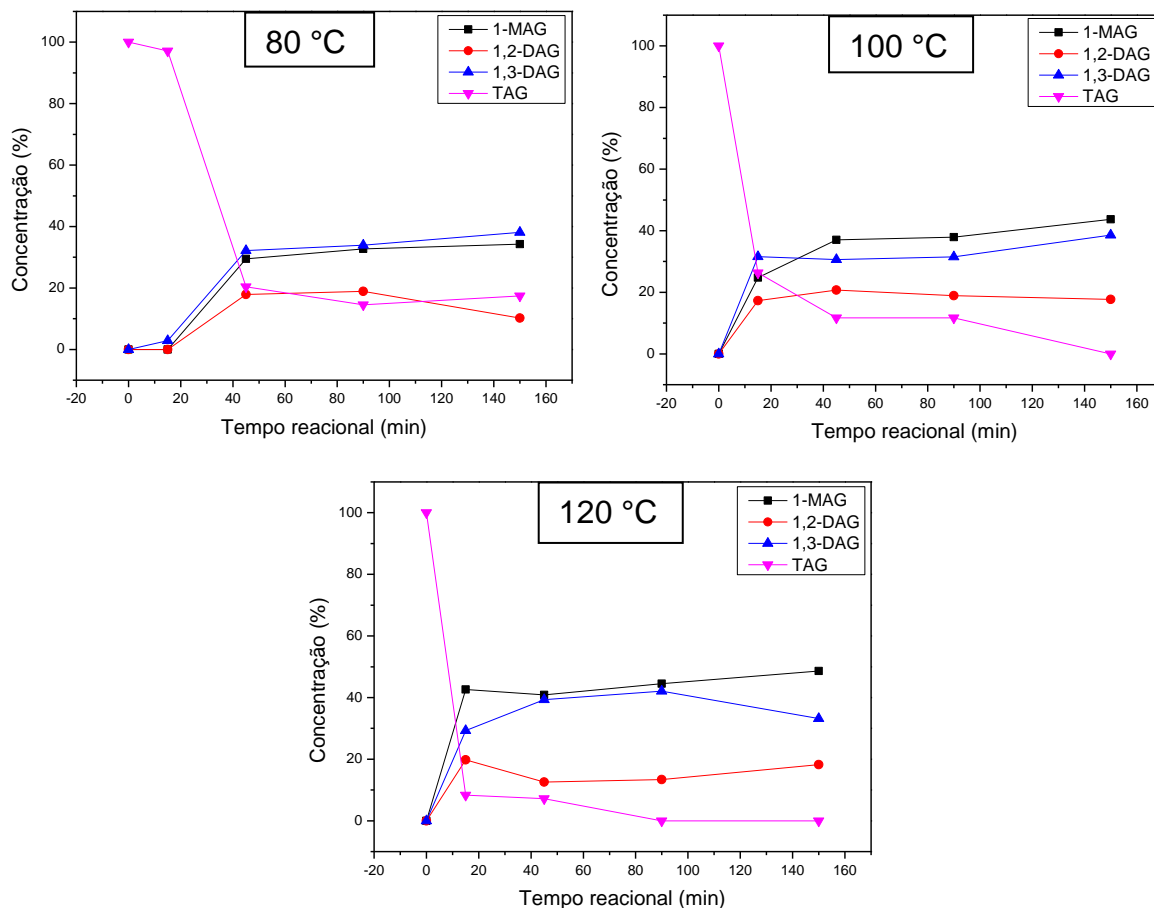
^aMAG = monoacilglicerol, DAG = diacilglicerol, TAG = triacilglicerol; ^bn.d. = não detectado.

Fonte: Autor (2023).

Como pode ser observado, nas temperaturas de 100 e 120 °C, os TAGs foram totalmente consumidos em tempos reacionais de 150 e 90 min, respectivamente. Para as três temperaturas estudadas, a diminuição da concentração de TAGs foi acompanhada do aumento de concentrações de 1-MAGs e 1,3-DAGs. No entanto, percebe-se que, para as reações a 120 °C, após o consumo total de TAGs (90 min), há uma aparente redução de 1,3-DAGs no meio, acompanhada de formação de mais moléculas de 1-MAG. Este comportamento sugere que o processo de oligomerização

dos fragmentos de AR continua mesmo após o consumo total de TAGs, ocorrendo a formação de estoldes de DAGs e MAGs além dos estoldes de TAGs.

Figura 31 - Relação entre quantidade formada dos diferentes acilgliceróis e tempo reacional em diferentes temperaturas. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.



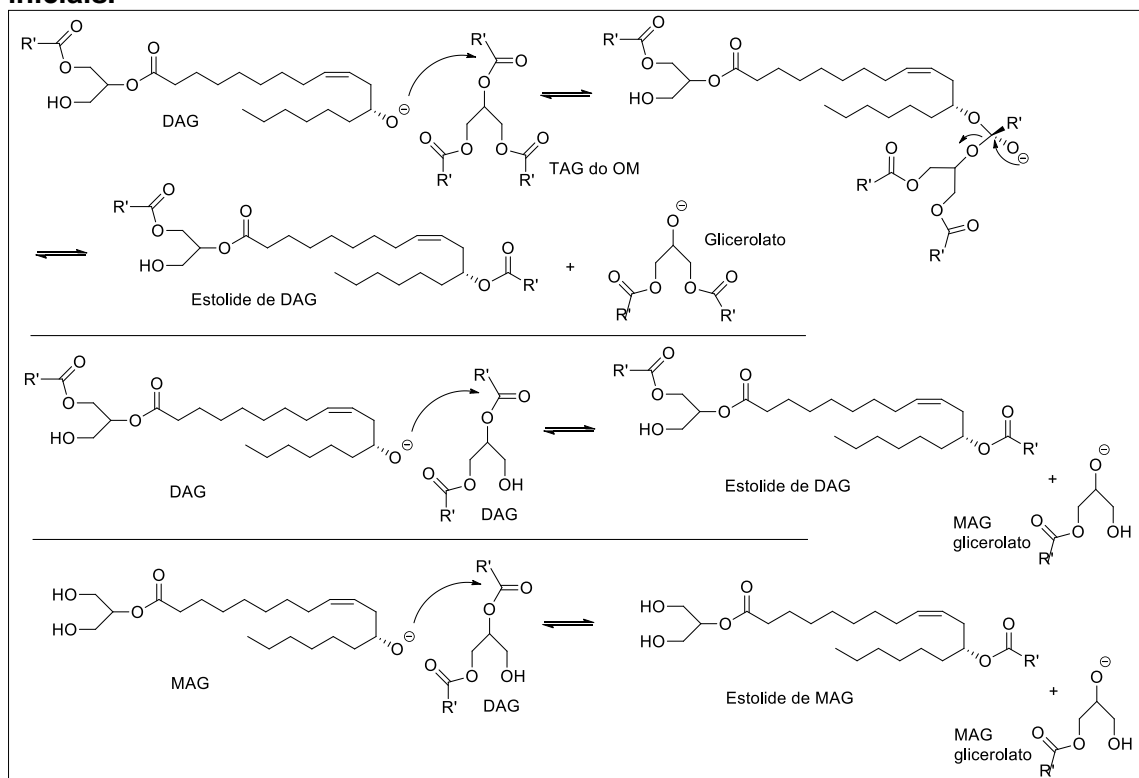
Fonte: Autor (2023).

Um esquema ilustrando a continuação do processo reacional discutido na Seção IV (ver Figura 25, pág. 87) pode ser verificado na Figura 32. A ausência de 2-MAGs e as concentrações observadas de 1,2-DAGs, em média, estão de acordo com a literatura, que reporta que, em condições de equilíbrio de migração de grupos acila em moléculas de glicerol, as razões molares 2-MAGs:1-MAGs e 1,2-DAGs:1,3-DAGs são, aproximadamente, de 1:9 e 1:2, respectivamente (LASZLO; COMPTON; VERMILLION, 2008; SCRIMGEOUR, 2005).

O esquema da Figura 32 demonstra que DAGs gerados a partir da formação de glicerolato nas etapas iniciais (ver Figura 25) podem ter seus grupos C12-OH

ativados pelo catalisador ou por outros glicerolatos, propiciando o ataque nucleofílico à carbonila dos demais acilgliceróis.

Figura 32 - Continuação do esquema reacional proposto na Figura 25. Formação de estolides de MAGs e DAGs a partir dos DAGs (glicerolatos) formados nas etapas iniciais.



Fonte: Autor (2023).

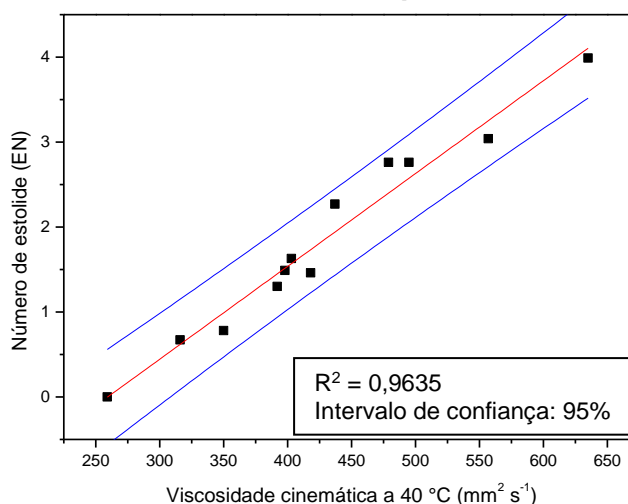
Como esperado, a evolução do EN (ver Tabela 15) das 12 amostras de estolides avaliadas seguiu uma tendência diretamente proporcional ao aumento de viscosidade cinemática, uma vez que, como discutido anteriormente, o crescimento do grau de oligomerização dos fragmentos de AGs gera moléculas de massas cada vez maiores. O maior valor de EN, 3,99, foi observado para a amostra AE21 (120 °C, 150 min), a qual apresentou viscosidade cinemática de $634,51 \pm 0,13 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 40 °C.

Em geral, o EN é uma importante estimativa da média da extensão da oligomerização (ver Figura 13, pág. 43). Para o OM, por exemplo, baseado na porcentagem de AR em sua composição, a esterificação total de um TAG, ou seja, a formação de um monoestolide (EN = 1) em todos os fragmentos de AG da molécula, resultaria em um EN próximo a 2,7 (ISBELL.; CERMAK, 2002). Em misturas de diferentes estolides, como no presente trabalho, o EN representa a soma das médias de distribuição oligomérica dos mesmos (ISBELL; KLEIMAN, 1994). Isto significa que

o EN de 3,99 obtido para a AE21 pode ser considerado a soma de valores individuais de EN dos diferentes estolides de MAGs e DAGs presentes na mistura.

Ao relacionar EN e viscosidade cinemática a 40 °C das amostras de estolides (ver Tabela 14), como demonstrado na Figura 33, é possível observar uma relação linear com $R^2 = 0,9635$. Uma vez que a determinação de viscosidade cinemática é uma clara estimativa do grau de oligomerização das amostras de estolides, estes resultados atestam a evolução de EN observada e indicam que a metodologia utilizada produziu resultados satisfatórios.

Figura 33 - Relação entre viscosidade cinemática a 40 °C e número de estolide (EN) das amostras exibidas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.



Fonte: Autor (2023).

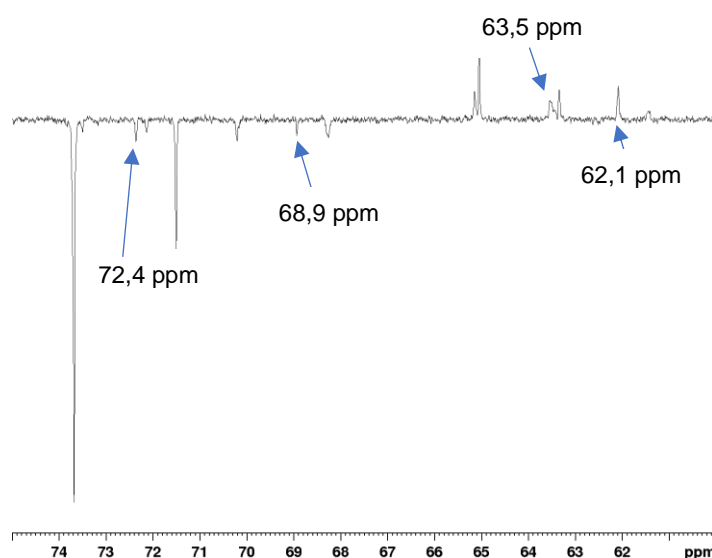
5.2.4 Efeito do tempo reacional na formação de estolides e avaliação da formação de glicerol

Com o intuito de prosseguir com a investigação da evolução do EN e da formação dos diferentes acilgliceróis a partir da reação de interesterificação química do OM em faixa mais ampla de tempos reacionais, uma reação em condições similares às adotadas anteriormente foi realizada. A reação foi realizada a 100 °C a partir de 280 g de OM. Foram retiradas alíquotas do meio reacional em 10 diferentes intervalos de tempo, finalizando a reação em 300 min. Como exemplo, o espectro de RMN ¹³C da amostra obtida para o maior tempo reacional estudado pode ser observado na Figura 34. Os espectros completos de RMN ¹³C e ¹H referentes à

amostras estudadas nesta etapa do estudo podem ser verificadas nos Apêndices F e G, respectivamente.

Como foram retiradas alíquotas de 2 mL do meio reacional, com o propósito de provocar mínimas alterações no meio, a realização de determinações de viscosidade cinemática ficou impossibilitada, visto que são necessários aproximadamente 9 mL de amostra para esta análise.

Figura 34 - Espectro de RMN ^{13}C de amostra contendo estolides (100 °C, 300 min).



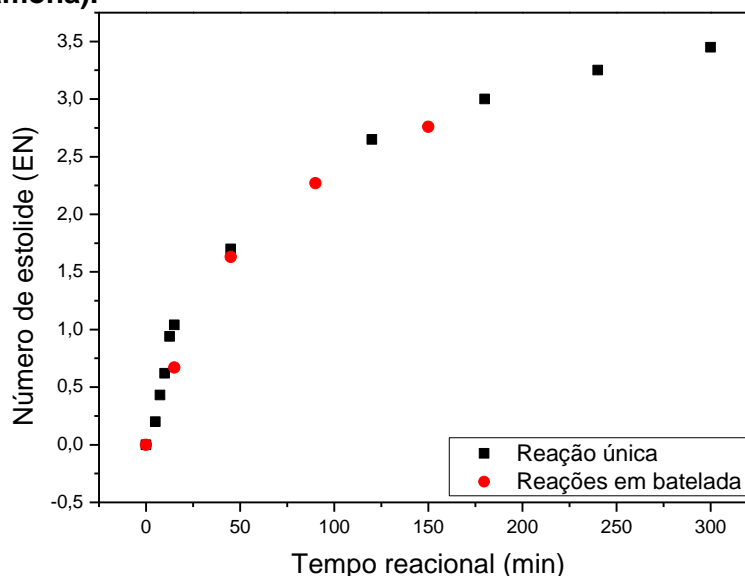
Fonte: Autor (2023).

Ao comparar com as determinações realizadas para as amostras de estolides elencadas na Tabela 15, as principais diferenças observadas no espectro demonstrado na Figura 34 foram: i) o surgimento de sinais em 63,5 e 72,4 ppm referentes ao glicerol (ver Tabela 9), que pode ser atribuído a procedimentos de lavagem insuficientes para a eliminação deste composto; e ii) a presença de sinais em 62,1 e 68,9 ppm referentes a TAGs, os quais não foram detectados a partir de 150 min nas reações realizadas a 100 °C discutidas anteriormente (AE:100-150, ver Tabela 15). A presença de TAGs mesmo após 300 min de reação pode estar relacionada a questões de transferência de massa associadas à utilização de massa de OM de aproximadamente 4,7 vezes maior que a utilizada previamente.

A evolução do EN em função dos tempos reacionais a 100 °C, tanto para as alíquotas retiradas de reação contínua realizada a partir de 280 g de OM quanto para as diferentes reações realizadas em batelada elencadas na Tabela 15, pode ser

verificada na Figura 35. Os perfis similares de evolução de EN para as duas condições avaliadas demonstram concordância entre as amostras obtidas em termos de grau de oligomerização.

Figura 35 - Evolução do número de estolide (EN) em função do tempo reacional: comparação entre reação única com retirada de alíquotas (100 °C / 5-300 min / 280 g de óleo de mamona) e reações realizadas em batelada (100 °C / 15, 45, 90 e 150 min / 60 g de óleo de mamona).



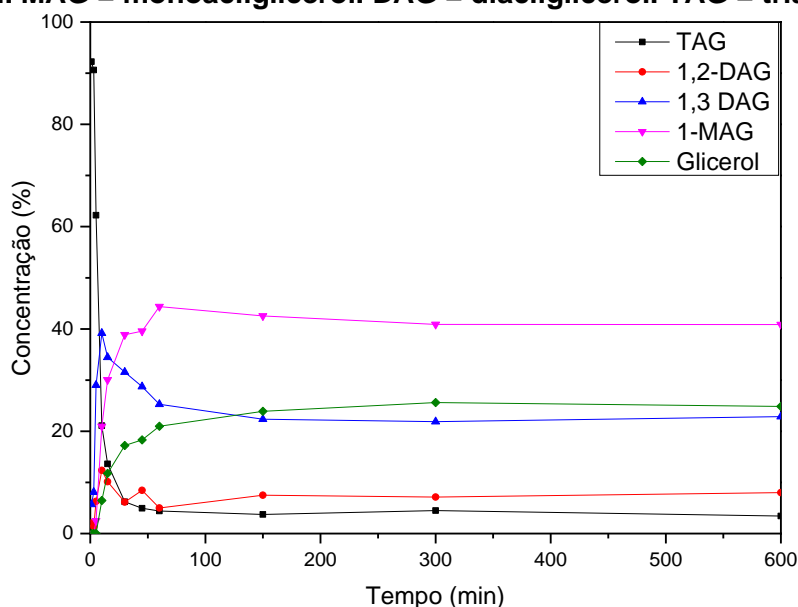
Fonte: Autor (2023).

Em seguida, com o intuito de possibilitar determinações confiáveis da formação de glicerol e, conseqüentemente, dos diferentes acilgliceróis, uma segunda reação de interesterificação química do OM foi realizada, de forma que as alíquotas retiradas do meio reacional não passassem pelo processo de lavagem, etapa na qual o glicerol ou parte dele é eliminado devido à sua polaridade. A reação teve tempo total de 600 min e foi realizada a 120 °C, temperatura na qual supõe-se que será formada a máxima concentração de glicerol sob as condições utilizadas neste trabalho. Foram retiradas alíquotas do meio reacional em 12 diferentes intervalos, as quais foram adicionadas diretamente a frascos contendo CDCl_3 .

As concentrações de glicerol e dos diferentes tipos de acilgliceróis em função do tempo reacional podem ser observadas na Figura 36. Esta investigação permitiu a verificação de formações consideráveis de 1-MAG e 1,3-DAG em tempos inferiores a 15 min. Uma vez que estes acilgliceróis de menores massas moleculares se encontram em maiores concentrações que os TAGs, a probabilidade de o catalisador

ou ânion glicerolato ativar grupos C12-OH de DAGs e MAGs aumenta, como sugere o crescimento da concentração de glicerol até 300 min de reação, indicando um aumento da formação de glicerol diretamente proporcional ao crescimento dos oligômeros. Assim como em condições adotadas previamente, a formação de 2-MAGs não foi observada.

Figura 36 - Quantidade formada de glicerol e acilgliceróis a 120 °C em função do tempo reacional. MAG = monoacilglicerol. DAG = diacilglicerol. TAG = triacilglicerol.

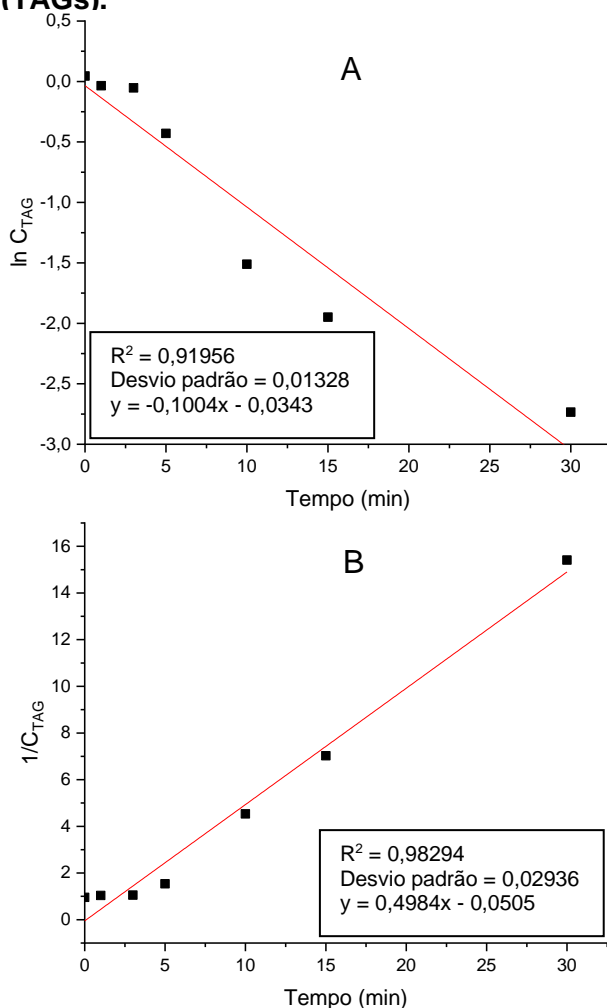


Fonte: Autor (2023).

Considerando que para que a primeira molécula de estolide de acilglicerol seja formada, ao menos uma molécula de TAG deixa de existir, a cinética do processo reacional foi estudada de forma relativa, em função do desaparecimentos de TAGs para a formação de 1,2- e 1,3-DAGs, até o tempo reacional de 30 min (controle cinético, como pode ser observado na Figura 37). De acordo com a densidade ($0,972 \pm 0,003 \text{ g cm}^{-3}$, determinada a partir da pesagem de 500 μL do óleo) e massa molar (927 g mol^{-1} , calculada a partir da composição de AG do óleo), foram construídos gráficos relacionando a concentração molar de TAGs vs. tempo reacional para primeira e segunda ordens, uma vez que os estudos encontrados na literatura quanto à cinética de formação de estolides reportam que estas reações de esterificação dos grupos OH do OM com variados AGs costumam seguir estes modelos (ERCIYES; DANDIK; KABASAKAL, 1991; ERDEM-ŞENATALAR; ERENCEK; ERCIYES, 1995; KULKARNI; SAWANT, 2003; MODAK; KANE, 1965).

Como pode ser observado nas Figuras 37A e 37B, a 120 °C, a reação aparenta seguir uma cinética de segunda ordem ($R^2 = 0,98294$), com uma constante de velocidade de reação (k) de $0,4984 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Apesar das condições singulares de autoesterificação do OM estudadas neste trabalho, os resultados obtidos indicam a possibilidade de que esta reação siga a mesma ordem reacional de reações de formação de estolide a partir da reação entre OM e ácido oleico (MODAK; KANE, 1965). Deve-se ressaltar que os parâmetros obtidos não representam a cinética do processo como um todo, dada a complexidade das misturas de acilgliceróis obtidas após as reações, contendo estolides de variados graus de oligomerização.

Figura 37 - Taxas de reação para (A) primeira e (B) segunda ordens para a formação de estolides de acilgliceróis a 120 °C em relação à concentração de triacilgliceróis (TAGs).



Fonte: Autor (2023).

5.2.5 Caracterização dos estolides visando aplicação como biolubrificante

A formação de estolides do AR é uma alternativa promissora para a melhoria do OM visando diversas aplicações por conta de fatores como maior resistência à hidrólise que estas ligações éster secundárias apresentam em relação às dos TAGs, além de propriedades lubrificantes superiores às de outros óleos vegetais ou minerais devido à estrutura química singular destes oligômeros (CERMAK; BRANDON; ISBELL, 2006; GRECO-DUARTE et al., 2019; ISBELL et al., 2020; SALIMON et al., 2011; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016; YAO et al., 2010). Desta forma, algumas das propriedades lubrificantes básicas (ponto de fluidez, viscosidade cinemática a 40 e 100 °C, índice de viscosidade e cor) do OM e de oito diferentes amostras de estolides discutidas previamente foram comparadas com as respectivas características de estolides da literatura, provenientes de TAGs ou AGLs do OM, ou estolides com viscosidades a 40 °C comparáveis com as amostras do presente estudo em termos de grau ISO. Estes dados podem ser verificados na Tabela 16.

Primeiramente, é possível observar que, assim como nas determinações de viscosidade cinemática a 40 °C observadas anteriormente (ver Tabela 14), o ponto de fluidez, a viscosidade a 100 °C e o índice de viscosidade das amostras de estolides também evoluíram de acordo com o grau de oligomerização dos fragmentos de AR. A amostra de maior EN (AE:120-150) apresentou o menor ponto de fluidez (-30 ± 3 °C) e o maior índice de viscosidade (173), características fundamentais quanto à estabilidade de lubrificantes frente a variações de temperatura. Muitas máquinas trabalham sob condições de fricção e variação de velocidade, cargas e temperatura, fatores que fazem com que a maioria dos lubrificantes no mercado tenha índices de viscosidade entre 90 e 160 (YAO et al., 2014). A diminuição do ponto de fluidez com o aumento do grau de esterificação dos estolides está relacionada à diminuição de interações por ligação de hidrogênio entre fragmentos de AR por meio do grupo C12-OH, bem como pela resistência à agregação e à cristalização devido à menor possibilidade de empilhamento das cadeias de AGs de acilgliceróis após surgimento de ligação éster no meio das cadeias (ISBELL et al., 2006; ZERKOWSKI, 2008).

A cor de óleos, em geral, é uma importante propriedade física para os consumidores. Algumas vezes, óleos sintetizados necessitam passar por processos de descoloração, uma vez que mudanças de cor podem ser associadas à degradação, contaminação ou oxidação do material (CERMAK; ISBELL, 2001; LEONG et al., 2018;

SANTANA; SEPULVEDA; BARBEIRA, 2007). Após a formação de estolides, foi observado escurecimento do OM, com coloração avermelhada (cor ASTM <3,0). Contudo, após neutralização, lavagem e secagem das amostras, esta coloração foi reduzida a <1,5, como demonstrado na Tabela 16. Os espectros de UV-vis do OM e das amostras de estolides antes e após tratamento, utilizados para determinação de cor ASTM no presente trabalho, podem ser verificados no Apêndice H (pág. 221).

Como discutido anteriormente, no presente estudo, as misturas de estolides de acilgliceróis produzidas a partir do OM estão de acordo com as classificações ISO VG 320, ISO VG 460 e ISO VG 680 segundo o padrão internacional ISO 3448 para viscosidade cinemática de lubrificantes industriais. Desta forma, estas amostras foram comparadas em termos de suas propriedades físicas com estolides de viscosidades semelhantes (E1-9) e estolides derivados do OM reportados na literatura (E10-16).

Como pode ser observado na Tabela 16, os trabalhos citados, em sua maioria, apresentaram desvantagens em termos de: i) prévios processamentos de óleos, como a hidrólise para obtenção de AGLs; ii) utilização de mais de uma matéria-prima; iii) reagentes extremamente perigosos, como o ácido perclórico; iv) procedimentos longos (≥ 24 h). Por outro lado, no presente estudo, foram obtidos estolides de propriedades comparáveis utilizando apenas o OM sem prévia modificação como matéria-prima, em reações de no máximo 2,5 h e sem a utilização de ácidos minerais fortes como catalisador.

Por via de regra, as amostras contendo estolides do OM obtidas no presente estudo apresentaram ponto de fluidez e índice de viscosidade condizentes ou superiores em desempenho aos dos estolides de alta viscosidade derivados de óleos vegetais reportados na literatura. Por outro lado, a maioria dos estolides derivados do OM, AR ou ricinoleato de metila encontrados na literatura apresentaram desempenho superior em relação às duas propriedades citadas. Porém, deve-se destacar que estes compostos, em sua maioria, foram produzidos a partir de FAAEs ou AGLs junto a outros reagentes específicos, demonstraram menores valores de EN, baixas viscosidades e são, conseqüentemente, destinados a outras aplicações lubrificantes mais adequadas.

Tabela 16 - Propriedades físicas do óleo de mamona (OM), das amostras de estolides (AE) do presente trabalho e de estolides reportados na literatura (E1-16), bem como respectivos parâmetros reacionais para obtenção destes compostos.

Amostra	Matéria-prima	Cat. / Outros reagentes	T (°C)	Tempo (h)	Ponto de fluidez (°C)	ν a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	ν a 100 °C (mm ² s ⁻¹)	IV	Cor	EN
OM	-	-	-	-	-15 ±3	258,00 ±2,38	21,09 ±0,10	96	<1,0 ^r	-
AE:80-15	OM	CH ₃ OK	80	0,25	-15 ±3	258,88 ±0,18	21,61 ±0,02	102	<1,0 ^r	-
AE:80-30	OM	CH ₃ OK	80	0,50	-18 ±3	342,36 ±0,32	30,26 ±0,01	121	<1,5 ^r	-
AE:80-150	OM	CH ₃ OK	80	2,50	-21 ±3	397,53 ±0,13	37,54 ±0,13	141	<1,5 ^r	1,49
AE:100-60	OM	CH ₃ OK	100	1,00	-24 ±3	419,19 ±0,19	41,34 ±0,08	148	<1,5 ^r	-
AE:100-150	OM	CH ₃ OK	100	2,50	-24 ±3	478,80 ±0,23	48,11 ±0,10	159	<1,5 ^r	2,76
AE:120-90	OM	CH ₃ OK	150	1,50	-24 ±3	557,43 ±0,01	55,63 ±0,02	166	<1,5 ^r	3,04
AE:120-120	OM	CH ₃ OK	150	2,00	-27 ±3	591,99 ±0,51	57,39 ±0,10	162	<1,5 ^r	-
AE:120-150	OM	CH ₃ OK	150	2,50	-30 ±3	634,51 ±0,13	63,66 ±0,07	173	<1,5 ^r	3,99
E1 ^a	Óleo de coco ^p e AO	HClO ₄	60	24	-27	317,7	33,0	145	13 ^s	1,8
E2 ^a	Óleo de coco ^p e AO	HClO ₄ /ROH/BF ₃	60-80	≥33	-18	417,3	38,9	140	18 ^s	-
E3 ^b	<i>Cuphea</i> ^p e AO	HClO ₄	60	24	-3	356,9	33,0	132	14 ^{-s}	2,13
E4 ^c	AO e ALa	HClO ₄	45	24	-21	297,9	31,0	143	8 ^s	2,23
E5 ^d	Crambe ^p e AO	HClO ₄	65	24	-	679,0	58,6	151	-	2,7
E6 ^e	Ácido caproico e AO	HClO ₄	45	24	-24	515,5	39,7	122	11 ^s	3,3
E7 ^f	<i>Thlaspi arvense</i> L. ^p e AO	HClO ₄	60	24	-15	692,3	61,5	156	13 ^{-s}	1,49
E8 ^g	Óleo de girassol ^p	H ₂ SO ₄	50	12	-	430,8	50,1	-	-	-
E9 ^h	AO e ALa	H ₂ O ₂ , ROH, Amina ^q	80-210	40	-15	608	59	164		
E10 ⁱ	AR	Lipase	40	20	-48	210,9	27,1	164	-	6,5

Tabela 16 – Continuação.

Amostra	Matéria-prima	Cat. / Outros reagentes	T (°C)	Tempo (h)	Ponto de fluidez (°C)	ν a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	ν a 100 °C (mm ² s ⁻¹)	IV	Cor	EN
E11 ^j	OM e AGs variados	Piridina, Sn(II)-cat ou s/ cat.	50-200	4-26	(-45)-18	79,0-226,8	14,0-26,6	122-234	-	0,80-2,69
E12 ^k	Ésteres do AR e AGs variados	S/ cat.	200	24	(-54)-6	34,5-70,6	7,6-12,2	164-196	2-16 ^s	-
E13 ^l	RM e ácidos dicarboxílicos	S/ cat.	180	12	-54	56,3	10,1	169	-	-
E14 ^m	RM e AO	Lipase	80	≥100	-24	23,9	5,2	153	-	-
E15 ⁿ	AR	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ ou PTSA	50-100	2-6	-	582-6713	53-233	-	-	-
E16 ^o	RM e ALa	Sn(II)-cat	150	48	-	20,1	4,8	174	-	-

^aCERMAK et al., 2015a. ^bCERMAK; ISBELL, 2004. ^cCERMAK; ISBELL, 2003b. ^dISBELL; EDGCOMB; LOWERY, 2001. ^eCERMAK; ISBELL, 2002. ^fCERMAK et al., 2015b. ^gGARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2010. ^hHOONG et al., 2019. ⁱGRECO-DUARTE et al., 2019. ^jISBELL et al., 2006. ^kCERMAK; BRANDON; ISBELL, 2006. ^lSAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016. ^mAGUIEIRAS et al., 2011. ⁿGARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013. ^oISBELL et al., 2020; ISBELL; LOWERY; CERMAK, 2020. ^pÁcidos graxos livres derivados de óleo extraído da matéria-prima. ^qDi-isobutilamina ^rEscala ASTM. ^sEscala Gardner.

AE – amostra de estolide; OM – óleo de mamona; AO – ácido oleico; ALa – ácido láurico; AR – ácido ricinoleico; AG – ácido graxo; RM – ricinoleato de metila; ROH – Isooctadecanol ou 2-etil-hexanol; PTSA – ácido p-toluenossulfônico; ν – viscosidade cinemática; IV – índice de viscosidade; EN – número de estolide.

Fonte: Autor (2023).

Além disso, considerando que a escala de cor Gardner adotada nos trabalhos citados utiliza uma série de 18 variações de cor em uma faixa do amarelo claro (Gardner 1) ao marrom escuro (Gardner 18), pode-se considerar que os estolides do presente trabalho apresentaram menores valores de cor em relação à maioria das reportadas na literatura (HADI et al., 2021).

Uma vez que a amostra de estolides AE:120-150 apresentou melhor desempenho frente aos testes iniciais para avaliação de lubrificantes, a mesma foi comparada a lubrificantes comerciais ISO VG 680 de diferentes marcas, recomendados para lubrificações de equipamentos industriais como engrenagens, mancais, correntes e redutores. A comparação pode ser observada na Tabela 17.

Tabela 17 - Comparação de propriedades físicas do óleo de mamona, amostra contendo estolide AE:120-150 e óleos lubrificantes comerciais.

Amostra	Base	Ponto de fluidez (°C)	Ponto de fulgor (°C)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² s ⁻¹)	Índice de viscosidade
OM	-	-15 ±3	258 ±5	258,00 ±2,38	21,09 ±0,10	96
AE:120-150	Estolide	-30 ±3	246 ±5	634,51 ±0,13	63,66 ±0,07	173
Shell Omala S2 G	Mineral	-9	272	680	38	92
Texaco Meropa 680	Mineral	-6	256	641,4	41,4	85
Lubrax Gear	Mineral	-6	300	673,0	37,6	92
Mobil SHC	Sintético	-42	234	680	75,5	192
Biosynthetic BT75	Estolide	-18	260	695,6	78,8	197

Fonte: Autor (2023).

Pode-se perceber que, exceção feita aos lubrificantes à base de óleo sintético e de estolides, os lubrificantes comerciais de mesmo grau ISO que a AE:120-150 apresentam desempenho inferior que ambos o OM e a AE:120-150 tanto para operações de escoamento em baixas temperaturas (pontos de fluidez entre -9 e -6 °C) quanto para variação de viscosidade em altas temperaturas (índice de viscosidade entre 85 e 92). Ainda que a AE:120-150 tenha apresentado ponto de fulgor inferior à maioria dos demais lubrificantes e ao OM, comportamento que pode ser atribuído à presença de MAGs e DAGs de baixo grau de oligomerização na mistura, o valor de 246 ±5 °C é suficiente para proporcionar segurança operacional, de manuseio e de armazenamento, além de ser condizente com valores de ponto de fulgor de outros lubrificantes derivados de óleos minerais, sintéticos e de base natural reportados na

literatura (ABDELKHALIK et al., 2018; CECILIA et al., 2020; HO; MCAULEY; PEPPLLEY, 2019; MÉHEUST et al., 2021; RUDNICK; ERHAN, 2006; SRIVASTAVA, 2014).

5.2.5.1 Estabilidade termo-oxidativa

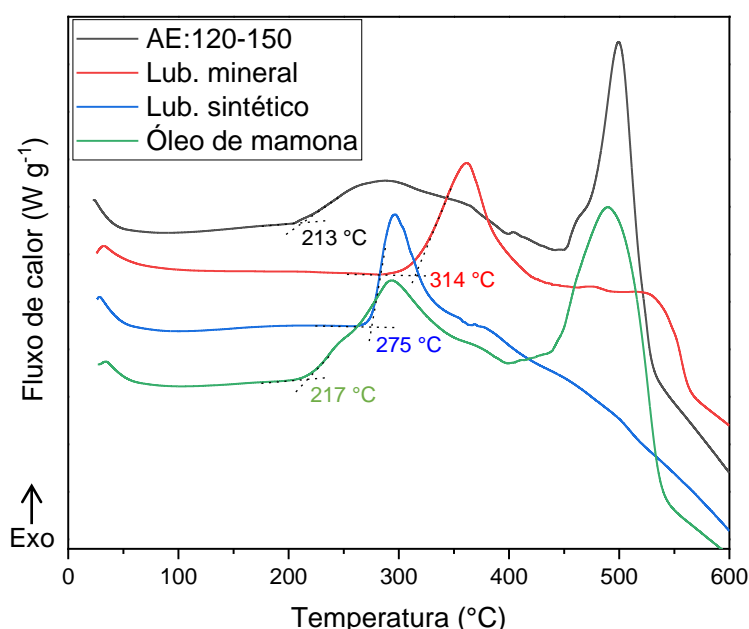
Com o intuito de dar continuidade à caracterização dos estolides produzidos visando aplicação como lubrificantes, a AE:120-150 foi comparada em termos de estabilidade termo-oxidativa tanto ao OM quanto a dois lubrificantes de alta viscosidade ($320-680 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) comercializados no Brasil, de bases mineral e sintética, recomendados para aplicações industriais. Para tal, tanto determinações por DSC quanto TGA foram realizadas.

Por DSC, dois modos podem ser utilizados para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos: o modo dinâmico e o modo isotérmico (SHARMA; STIPANOVIC, 2003). No modo dinâmico, o material é aquecido sob atmosfera oxidante à determinada taxa de aquecimento. Em isoterma, a amostra é aquecida até a temperatura de isoterma sob atmosfera inerte. Ao atingir a temperatura desejada, um fluxo de gás oxidante é introduzido e a mesma é mantida sob estas condições até o início da oxidação. Em ambos os métodos, a temperatura ou o tempo de início de oxidação do material são caracterizados por elevado aumento de liberação de calor, avaliado através da observação de eventos térmicos que resultam em um fluxo de calor diferencial entre os cadinhos da amostra e de referência. Os resultados costumam ser expressos em termos de temperatura de início de oxidação (*oxidation onset temperature*, OOT) ou tempo de indução de oxidação (*oxidation induction time*, OIT), ambos correspondentes à intersecção da extrapolação da linha de base e da linha tangente à exoterma (PARDAUIL et al., 2011; SCHMID; RITTER; AFFOLTER, 2006; SHARMA; STIPANOVIC, 2003; TAN et al., 2002).

Devido à estabilidade do OM e seus derivados em análises por DSC sob condições isotérmicas (DANTAS et al., 2011) e ao fato de que o equipamento utilizado não oferece a possibilidade do emprego de pressurização, o que diminuiria a volatilidade do material e aumentaria a concentração dos gases reagentes (SHARMA; STIPANOVIC, 2003), conseqüentemente diminuindo o tempo de análise, o modo dinâmico foi escolhido para a comparação da estabilidade termo-oxidativa das amostras. A fins comparativos, de acordo com recomendações da literatura

(SHARMA; STIPANOVIC, 2003) e da metodologia E 2009 da ASTM, apenas o primeiro pico foi considerado para avaliação de oxidação, o qual indica a formação de hidroperóxidos (MOTA et al., 2022; POLITI; MATOS; SALES, 2013). Como pode ser observado na Figura 38, enquanto a AE:120-150 e o OM apresentaram dois picos exotérmicos, ambos os lubrificantes comerciais apresentaram apenas um pico. Quanto às suas respectivas OOTs, o lubrificante mineral apresentou a maior estabilidade (314 °C), seguido por lubrificante sintético (275 °C), OM (217 °C) e AE:120-150 (213 °C). Estes valores são condizentes com a natureza e formulação das amostras comparadas, uma vez que o OM, antes e após a formação de estolides, apresenta funcionalidades suscetíveis à oxidação (insaturações nos seus AGs e grupos β -CH da fração de glicerol dos acilgliceróis) (MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021; ZAINAL et al., 2018). Ainda, de acordo com os fabricantes, os lubrificantes comerciais avaliados, além de terem hidrocarbonetos saturados como principais componentes de seus óleos de base, possuem diversos aditivos em suas formulações, dentre os quais fazem parte os protetores frente à oxidação e à corrosão.

Figura 38 - Curvas de DSC e temperaturas de início de oxidação (OOT) de AE:120-150, lubrificantes comerciais e óleo de mamona.

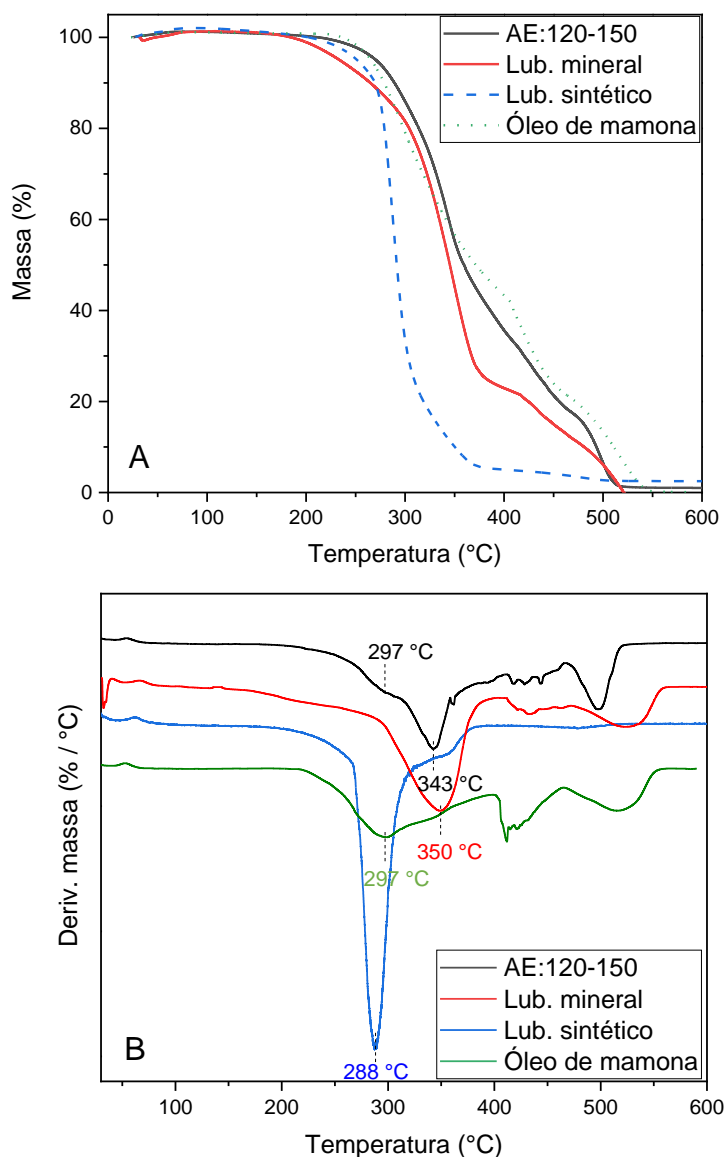


Fonte: Autor (2023).

As amostras também foram caracterizadas em termos de perda de massa em função da temperatura (Figura 39). Como pode ser observado nos gráficos de TGA (Figura 39A), em temperaturas acima de 550 °C, praticamente não foi observada a presença de resíduos para todas os óleos. Em geral, a literatura aponta

que a decomposição térmica de óleos vegetais em atmosfera oxidante pode ocorrer em dois ou três estágios e está relacionada com o grau de insaturação do material (POLITI; MATOS; SALES, 2013). As curvas de DTG (Figura 39B) demonstram que a degradação termo-oxidativa do lubrificante de base sintética ocorre em uma única etapa contínua, enquanto que para as demais amostras este processo ocorre em duas ou mais etapas distintas, correspondentes à volatilização do AR e às decomposições das cadeias graxas (saturadas e insaturadas), das misturas complexas que compõem estas amostras e dos resíduos de carbono (GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; JAYADAS; NAIR, 2006; QUINCHIA et al., 2011).

Figura 39 - Curvas de perda de massa (A) e de DTG (B) de AE:120-150, lubrificantes comerciais e óleo de mamona.



Fonte: Autor (2023).

O comportamento observado para o lubrificante sintético pode ser explicado por sua composição homogênea em PAO. Por outro lado, o perfil apresentado pelo lubrificante de base mineral é contraditório ao que é reportado pela literatura, a qual reporta a decomposição ocorrendo em um único estágio devido à homogeneidade destes materiais (POLITI; MATOS; SALES, 2013). Quando comparado às demais amostras, este lubrificante, o qual apresentou maior estabilidade oxidativa após análises por DSC, também demonstrou pico máximo de eventos de perda de massa na maior temperatura (350 °C).

Além disso, ao observar as curvas de DTG do OM e da AE:120-150, é possível constatar um comportamento similar ao que foi reportado por García-Zapateiro e colaboradores (2013) em estudos de comparação da degradação térmica do AR antes e após a formação de estolides de viscosidade comparável com a AE:120-150 ($582 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), com aparente redução do primeiro pico de DTG (em 297 °C no presente estudo) após a oligomerização. Segundo os autores, este pico é oriundo da decomposição de frações não oligomerizadas. Ainda, foi observado que, após a formação de estolides (AE:120-150), o pico máximo de DTG surgiu em temperatura elevada (343 °C) em comparação com o OM e próxima ao pico máximo do lubrificante de base mineral (350 °C) de mesmo grau de viscosidade que a AE:120-150 (ISO VG 680).

De modo geral, a AE:120-150 e o OM demonstraram estabilidade termo-oxidativa comparável ou superior à de biolubrificantes à base de estolides do AR, derivados de outras modificações do OM ou de diferentes óleos vegetais reportados na literatura (ADHVARYU; LIU; ERHAN, 2005; DOLL; SHARMA, 2012; GONZÁLEZ et al., 2016; QUINCHIA et al., 2011; SAMMAIAH; PADMAJA; PRASAD, 2016). No entanto, os resultados obtidos apontam que, para que os estolides obtidos apresentem estabilidade comparável com lubrificantes sintéticos e minerais, faz-se necessária a adição de antioxidantes.

5.2.6 Determinação de tensão superficial e avaliação dos estolides visando aplicação como antiespumante

5.2.6.1 Tensão superficial

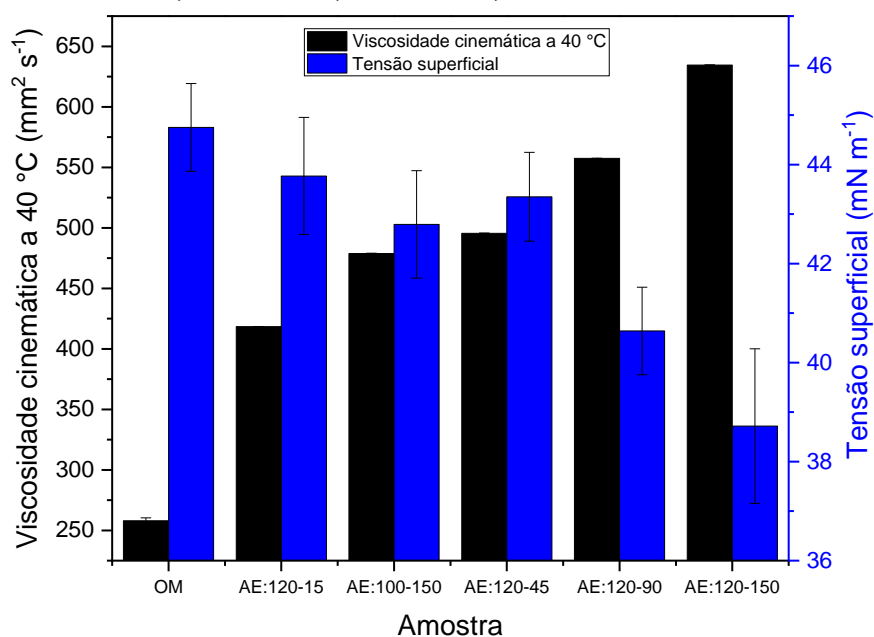
A tensão superficial de um líquido, ou energia livre de superfície, determina a maior parte das propriedades superficiais e interfaciais, como umectação, adesão,

adsorção, penetração e formação de espuma ou de gotículas, governando, assim, o comportamento químico e físico dos líquidos e tendo uma grande influência na qualidade final de muitos produtos como lubrificantes, combustíveis, detergentes e produtos farmacêuticos (ESTEBAN et al., 2012; WOOL, 2012). Esta propriedade resulta de um desequilíbrio das forças moleculares em um líquido. Na superfície, as moléculas do líquido são atraídas umas pelas outras e exercem uma força resultante, a qual leva à agregação das mesmas. Valores elevados de tensão superficial significam que as moléculas tendem a interagir fortemente. Desta maneira, os materiais polares apresentam altos valores de energia superficial (WOOL, 2012). Além disso, esta propriedade depende de variáveis como temperatura, pressão e, no caso de misturas, composição (ESTEBAN et al., 2012).

O OM e os produtos reacionais AE:100-150, AE:120-15, AE:120-45, AE:120-90 e AE:120-150 foram caracterizados em termos de suas tensões superficiais. Uma maior tensão superficial ($44,75 \pm 0,89 \text{ mN m}^{-1}$) foi observada para a amostra de menor viscosidade, OM, enquanto a amostra de maior viscosidade, AE:120-150, apresentou a menor tensão superficial ($38,72 \pm 1,56 \text{ mN m}^{-1}$) dentre as amostras analisadas (Figura 40). Pode-se associar estes resultados à polaridade das amostras, uma vez que as hidroxilas presentes nos fragmentos de AR do OM proporcionam a este óleo um maior caráter polar que os estolides de elevados graus de oligomerização. No entanto, a tensão superficial obtida para o OM diferiu do que aponta a literatura, a qual reporta um valor de 39 mN m^{-1} , a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (MELO-ESPINOSA et al., 2014; THOMAS; MATTHÄUS; FIEBIG, 2015). Ainda, a AE:120-150 demonstrou ter propriedades tensoativas, exibindo tensão superficial comparável à de ésteres de PEG do AR utilizados como surfactantes não iônicos (GHOSH; BHATTACHARYYA, 1998).

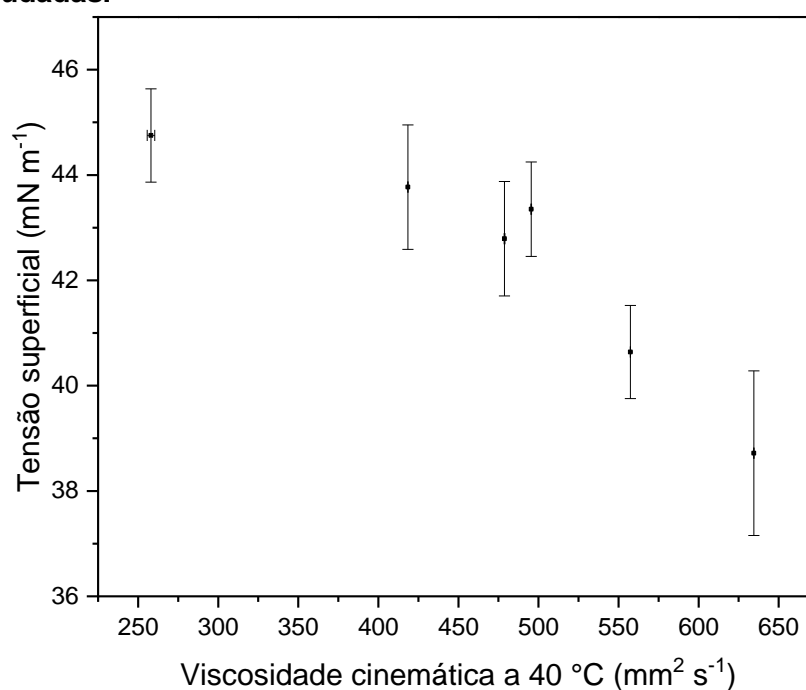
A relação entre tensão superficial e viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ das amostras estudadas pode ser melhor observada na Figura 41. A tendência de aumento inversamente proporcional entre estas duas propriedades para as amostras estudadas foi avaliada estatisticamente. Por meio das correlações de Pearson e Spearman, foram observadas correlações significativas entre os valores a um nível de significância de 0,05 (p-valores de 0,0143 e 0,0048, respectivamente).

Figura 40 - Viscosidade cinemática a 40 °C e tensão superficial do OM e das amostras de estolides AE:100-150, AE:120-15, AE:120-45, AE:120-90 e AE:120-150.



Fonte: Autor (2023).

Figura 41 - Relação entre viscosidade cinemática a 40 °C e tensão superficial das amostras estudadas.



Fonte: Autor (2023).

5.2.6.2 Estolides derivados do óleo de mamona como agentes antiespumantes

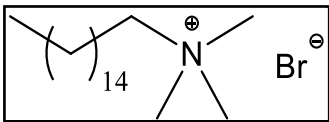
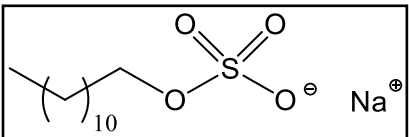
A partir destes resultados, os diferentes valores de tensão superficial obtidos foram demonstrados por meio de testes de eficiência antiespumante do OM e da

AE:120-150. De acordo com a literatura, óleos vegetais e variados ésteres de AGs, como os estolides, podem ser utilizados como antiespumantes em diversas aplicações, como na formulação de colas e fabricação de papel (PARRY, 1950), bem como em aditivos inibidores de espumas empregados na formulação de lubrificantes e óleos solúveis em água (NAKAGAWA; OMORI, 2003; ZOLESKI; GAETANI, 1984).

Adicionalmente, como discutido no tópico 3.6, os antiespumantes são caracterizados por serem pouco solúveis nas soluções espumantes, por possuírem baixas tensões superficiais e, conseqüentemente, por terem alta atividade superficial, a qual pode melhorar sua entrada e espalhamento no filme líquido das espumas, ocasionando sua desestabilização e ruptura (CHANG, 2016; KONTOGEOORGIS; KIIL, 2016; OWEN, 1980; REN et al., 2023; SRIVASTAVA, 2014).

Neste estudo, como meio espumante, foram utilizadas soluções dos surfactantes iônicos CTAB e SDS, a partir das quais a espumabilidade (volume inicial de espuma), foi avaliada após agitação manual de frascos contendo estas soluções. Algumas características destes surfactantes podem ser observadas na Tabela 18. Visto que o limite inferior da coluna de espuma é frequentemente difuso após o término da agitação, a metodologia utilizada (teste de Bartsch) recomenda a observação apenas da posição do limite superior da espuma, que é bem definido (DENKOV, 2004).

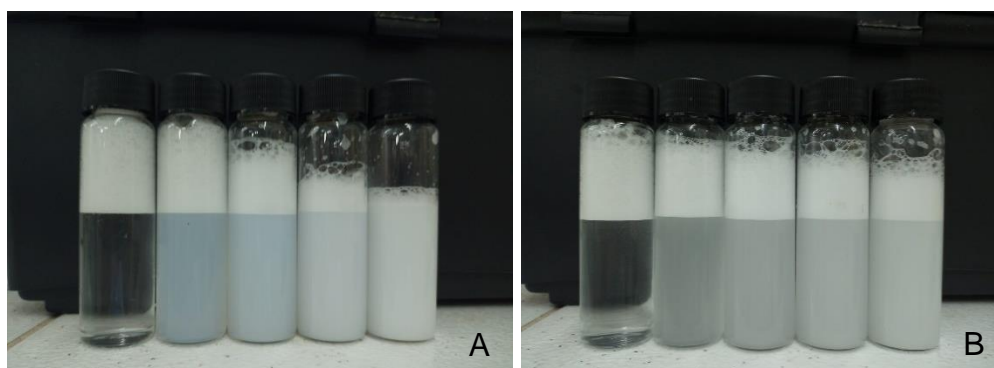
Tabela 18 - Propriedades físico-químicas dos surfactantes utilizados nas soluções espumantes.

Características	Surfactantes	
	CTAB	SDS
Nome	CTAB	SDS
Estrutura		
Natureza iônica	Catiônico	Aniônico
Forma	Pó branco	Pó branco
Massa molar (g mol ⁻¹)	364,45	288,38
CMC (mmol L ⁻¹)	0,9	8,7
Tensão superficial na CMC a 25 °C (mN m ⁻¹)	39,2	37,5

Fonte: adaptado de Verma e colaboradores (2021).

Como pode ser observado nas Figuras 42A e 42B, apesar do emprego de concentração de SDS uma ordem de magnitude abaixo de sua CMC, o que facilitaria a entrada e espalhamento das gotas de óleo no filme da espuma por conta da grande diferença de tensão superficial entre óleo e solução aquosa nesta faixa de concentração (HARIKRISHNAN et al., 2017), a adição gradual (0,1-0,8%, m:v) da AE:120-150 a soluções dos dois surfactantes apresentou uma maior eficiência frente à solução de CTAB em concentração próxima à CMC, na qual a tensão superficial da solução é equivalente à que foi determinada para esta amostra de estolides. Além disso, foi verificada uma diminuição do volume de espuma proporcional ao aumento da concentração dos estolides no meio.

Figura 42 - Avaliação de volume de espuma formada após adição (da esquerda para a direita: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%) da AE:120-150 a soluções de CTAB (A) e SDS (B).



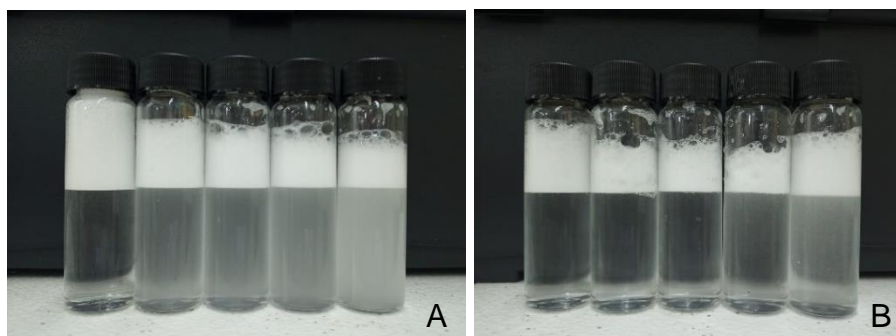
Fonte: Autor (2023).

Visto que foi evidenciada a formação de emulsões, prováveis justificativas para a maior ação antiespumante frente ao CTAB são as elevadas concentrações de óleo empregadas, associadas às diferenças de tamanho das cadeias hidrofóbicas de CTAB (C16) e SDS (C12). A maior cadeia apresentada pelo CTAB pode proporcionar uma interação mais eficiente com os oligômeros de AGs, fazendo com que os surfactantes atuem como estabilizadores da emulsão do óleo na água e passem a não encontrar-se adsorvidos na interface das bolhas, etapa essencial para que ocorra a formação de espumas (PUGH, 2016).

Estas características foram observadas em menores intensidades para a adição de OM (Figuras 43A e 43B), dado que esta amostra apresenta um número maior de hidroxilas não esterificadas, proporcionando menor afinidade do óleo com a cauda hidrofóbica dos surfactantes e melhor solubilidade em água em comparação à AE:120-150. Ainda que a formação dos estolides sob as condições estudadas seja

acompanhada da formação de DAG, MAG e glicerol, tornando o número de hidroxilas equivalente antes e após a reação, este último composto é eliminado das amostras após etapa de lavagem.

Figura 43 - Avaliação de volume de espuma formada após adição (da esquerda para a direita: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%) do óleo de mamona (OM) a soluções de CTAB (A) e SDS (B).



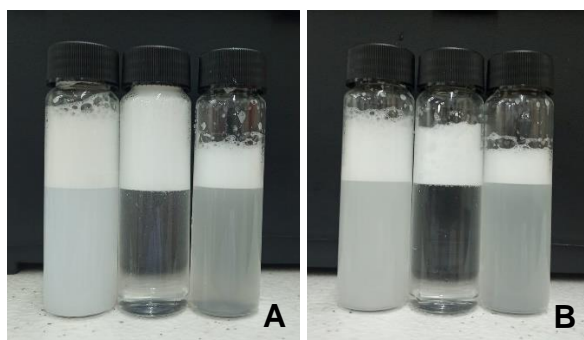
Fonte: Autor (2023).

Apesar deste comportamento e de sua maior tensão superficial em relação aos estolides, o OM apresentou melhor ação antiespumante frente à solução de SDS até a concentração de 0,4% (m:v) quando comparada à adição da AE:120-150 (Figuras 42B e 43B). Tal fato, bem como a maior eficiência da AE:120-150 frente à solução de CTAB em detrimento do SDS, pode ser explicado pela baixa eficiência de MAGs e DAGs, principais constituintes dos estolides de acilgliceróis produzidos no presente estudo, frente a soluções espumantes deste surfactante aniônico (FEBRYANTARA et al., 2018). No entanto, para a concentração de 0,8%, um efeito contrário foi observado para a adição de OM, com aumento do volume de espuma. Este comportamento pode ser um indicativo de que foi atingida uma concentração crítica de antiespumante que desestabiliza possíveis agregados pré-micelares de monômeros de SDS existentes no meio, melhorando a espumabilidade da solução (PUGH, 2016).

Além dos testes entre as amostras de diferentes viscosidades estudadas neste trabalho, a ação antiespumante da AE:120-150 também foi comparada frente ao uso de antiespumantes comerciais de diferentes composições. Em termos de volume de espuma formada, ao ser comparada com os produtos comerciais na concentração de 0,2% (m:v), a AE:120-150 demonstrou melhor eficiência apenas que o antiespumante A (polímeros de silicone) frente à solução espumante de CTAB (Figuras 44A e 44B). De maneira similar aos estolides, a adição do antiespumante 204, de base orgânica,

proporcionou eficiência antiespumante acompanhada da turbidez das soluções, o que pode ser desvantajoso para determinados processos.

Figura 44 - Avaliação de volume de espuma formada após adição de 0,2% (m:v) da AE:120-150 e dos antiespumantes comerciais a soluções de CTAB (A) e SDS (B) abaixo da concentração micelar crítica. Da esquerda para a direita: AE:120-150, A e 204.



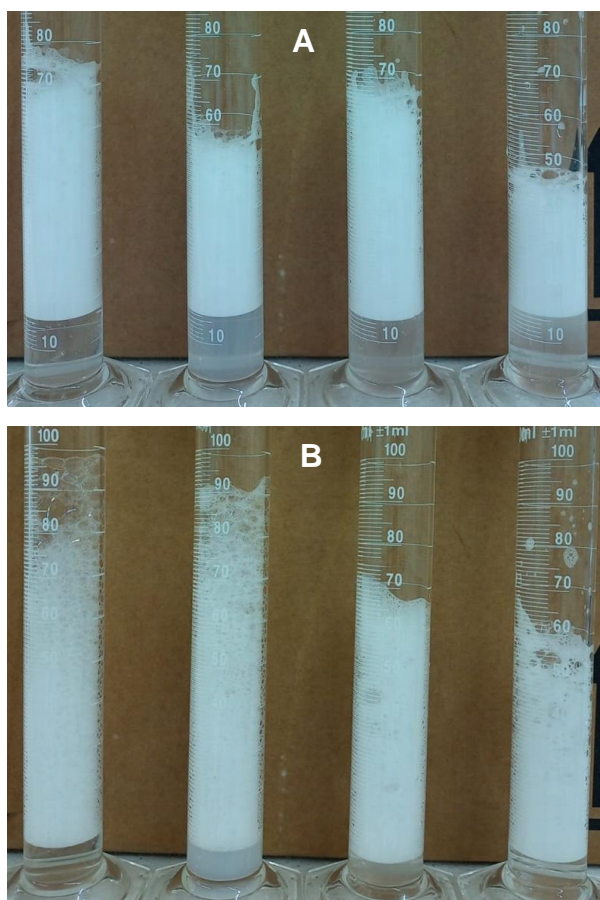
Fonte: Autor (2023).

Por fim, considerando que a literatura aponta que o máximo de espumabilidade é alcançado em valores próximos à CMC dos surfactantes ($0,9 \text{ mmol L}^{-1}$ para o CTAB e $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ para o SDS) (PUGH, 2016; VERMA; KUMAR; RAJ, 2021) e que os antiespumantes são geralmente empregados em concentrações de até 0,1% (m:v) (DENKOV, 2004), a ação antiespumante da AE:120-150 foi comparada, sob estas condições, à dos produtos comerciais. Como pode ser observado nas Figuras 45A e 45B, apesar do emprego da CMC dos surfactantes e utilização de metade da concentração de antiespumante, um comportamento similar ao do uso de 0,2% de antiespumante em soluções dos surfactantes abaixo da CMC (Figuras 44A e 44B) foi verificado. Mais uma vez, a AE:120-150 apresentou maior efeito inibidor quanto à formação de espumas que o antiespumante A frente ao CTAB. Além disso, a manutenção da ação antiespumante, acompanhada de aparente redução da formação de emulsão e turbidez, indica que, além da provável ação associada à formação de emulsões, as tensões superficiais equivalentes da AE:120-150 e de CTAB na CMC também exercem papel importante para o efeito antiespumante desta amostra.

Quando comparada com o produto comercial de mesma natureza (orgânica), antiespumante 204, a AE:120-150 demonstrou menor atividade quanto à inibição de espumas frente a ambos os surfactantes estudados. Uma possível maneira eficiente de elevar a atividade antiespumante dos estolides produzidos no presente trabalho pode ser a utilização destes materiais como componentes em antiespumantes

compostos. Por exemplo, a introdução de partículas sólidas de caráter hidrofóbico na fase oleosa pode reduzir a barreira de entrada das gotas de óleo no filme espumante e proporcionar alta eficiência em concentrações inferiores (DENKOV; MARINOVA; TCHOLAKOVA, 2014).

Figura 45 - Avaliação de volume de espuma formada após adição de 0,1% (m:v) da AE:120-150 e dos antiespumantes comerciais a soluções de CTAB (A) e SDS (B) na concentração micelar crítica. Da esquerda para a direita: controle (sem adição de antiespumante), AE:120-150, A e 204.



Fonte: Autor (2023).

De modo geral, apesar de apresentar eficácia com relação à diminuição do volume de espuma gerado ao comparar com o uso do antiespumante A frente ao CTAB, o emprego da AE:120-150 em elevadas concentrações demonstrou limitações, visto que a atividade foi acompanhada de turbidez do meio devido à formação de emulsões. Por outro lado, as vantagens apontadas pela literatura para o uso de concentração de óleo de no máximo 0,1% frente a soluções de elevada espumabilidade foram corroboradas após adição da AE:120-150 nesta concentração

a soluções deste surfactante na CMC, dado que a ausência de efeitos negativos no desempenho de produção, como contaminação e turbidez, é um dos requerimentos básicos para agentes inibidores de espumas em processos industriais (DEOTALE et al. 2023).

5.3 Conclusões

A investigação da formação dos estolides de acilgliceróis a partir do processo de interesterificação química do OM demonstrou relações diretamente proporcionais entre aumento do grau de oligomerização (EN), aumento de viscosidade cinemática, consumo de TAGs e surgimento de DAGs e MAGs de acordo com tempo reacional e temperatura utilizados.

Foram obtidas misturas de estolides de acilgliceróis com classificações ISO VG 320, ISO VG 460 e ISO VG 680, de acordo com o padrão internacional ISO 3448 para lubrificantes industriais, dentre as quais a amostra de maior viscosidade cinemática a 40 °C (AE:120-150) apresentou acréscimo de 146% em relação ao OM, EN de 3,99 e consumo total de TAGs, sugerindo a formação de estolides de DAGs e MAGs.

Caracterizações por FTIR e HPLC auxiliaram na confirmação do processo de oligomerização dos fragmentos de AR por meio das observações de redução gradual da banda referente à ligação O-H e surgimentos de picos cromatográficos de elevados tempos de retenção, respectivamente. Vale destacar que nenhuma nova função química surge durante o processo de interesterificação/esterificação do OM com a formação de estolides, porém o glicerol formado nas amostras analisadas foi eliminado durante a etapa de lavagem dos produtos reacionais.

A reação realizada a 120 °C em faixa mais ampla de tempos reacionais, sem lavagem dos produtos, permitiu a observação da presença de concentrações consideráveis de glicerol. A formação deste composto é explicada pela elevada probabilidade de fragmentos de AR esterificados ao glicerol em MAGs e DAGs presentes em grandes quantidades sofrerem ataque nucleofílico de grupos C12-OH previamente ativados. Além disso, a retirada de alíquotas em menores tempos reacionais permitiu realizar uma estimativa dos parâmetros da cinética reacional de formação dos estolides a 120 °C, como ordem de reação (segunda ordem) e constante de velocidade (de 0,4984 L mol⁻¹ min⁻¹).

Quando comparadas com estolides reportados na literatura e lubrificantes comerciais, as amostras de estolides produzidas no presente trabalho apresentaram ter processo de produção menos custoso (em termos de quantidade de reagentes e tempo reacional) e propriedades físicas similares ou superiores (exceção feita aos de base sintética frente a ponto de fluidez e índice de viscosidade e a formulações comerciais em geral frente à estabilidade termo-oxidativa), atestando a possibilidade

de aplicação biotecnológica destes materiais, principalmente da amostra de maior grau de oligomerização, como óleos de base ou lubrificantes de alta viscosidade, destinados a aplicações industriais.

Além disso, devido às suas propriedades tensoativas, os estolides produzidos neste trabalho demonstraram potencial de aplicação como antiespumantes, uma vez que foi observado efeito contra a formação de espumas em soluções de surfactantes (particularmente de CTAB), inclusive com maior eficiência que um dos antiespumantes comerciais testados. No entanto, quando utilizados em concentrações acima do que recomenda a literatura, a ação inibidora de espumas da AE:120-150 aparentou estar associada à formação de emulsões.

Seção VI

**CONCLUSÕES GERAIS,
SUGESTÕES PARA FUTUROS
TRABALHOS E PRODUÇÃO
CIENTÍFICA**

6.1 Conclusões gerais

Na primeira etapa deste trabalho, foi realizado um estudo comparativo da produção de FAMEs a partir da transesterificação de óleos vegetais compostos por diferentes TAGs, porém equivalentes em relação à composição de AGs. Para alcançar esta condição do material de partida, foi realizada interesterificação química de misturas binárias dos óleos de soja, de coco e de mamona. Este estudo foi bem sucedido para a mistura entre OS e OC, matérias-primas com composições convencionais de AGs (majoritariamente C12-C18, com variados graus de insaturação), do qual foi possível concluir que a redistribuição aleatória dos AGs, sem alterações estruturais, não é um fator decisivo para o comportamento cinético da transesterificação, uma vez que perfis semelhantes foram observados para a transesterificação desta mistura antes e após interesterificação química.

Todavia, quando foi empregado o OM, óleo vegetal que contém cerca de 90% de AGHs em sua composição, a redistribuição dos ácidos via interesterificação química foi impossibilitada devido à ação do AR como agente de uma transesterificação paralela que ocorre durante a interesterificação, levando à formação de estolides de acilgliceróis. Estes produtos exibiram aumento de viscosidade e diminuição de rendimento de FAMEs em transesterificação diretamente proporcionais à quantidade de OM na mistura partida. Assim, outras metodologias, como a interesterificação enzimática, devem ser adotadas para que a influência da redistribuição aleatória de AGHs em TAGs utilizados para a produção de FAMEs seja avaliada.

A segunda etapa do presente trabalho foi dedicada à investigação dos estolides de acilgliceróis derivados da interesterificação química do OM (autointeresterificação). Foram obtidos estolides com maiores graus de oligomerização, viscosidade e teores de MAGs e DAGs a partir de reações realizadas sob condições mais severas de tempo reacional e temperatura. Além disso, as ausências de TAGs, AGLs e FAMEs, bem como o aumento da concentração de glicerol, demonstraram que os estolides de MAGs e DAGs são preferencialmente formados neste processo.

Quanto à aplicação como lubrificantes, os estolides produzidos a partir da autointeresterificação do OM apresentaram vantagens em termos de segurança e custo operacional quando comparados com compostos similares produzidos a partir de óleos vegetais reportados na literatura. Além disso, quanto à maioria das

propriedades físico-químicas avaliadas (ponto de fluidez, ponto de fulgor e índice de viscosidade), a amostra de maior EN produzida no presente trabalho apresentou desempenho similar ou superior ao de lubrificantes comerciais de base mineral com mesmo grau ISO de viscosidade.

Além disso, ao ser comparada com antiespumantes comerciais no controle de espumas em soluções aquosas, esta amostra demonstrou eficiência em termos de redução de espuma gerada frente ao CTAB, sendo, inclusive, mais eficiente que um dos antiespumantes comerciais utilizados. No entanto, a turbidez que acompanhou a inibição de espumas pode ser um fator limitante para a aplicação da amostra de forma individual.

Desta forma, os estolides de acilgliceróis derivados do OM produzidos sob condições de interesterificação química demonstraram potencial de aplicação industrial como um lubrificante ou óleo de base para finalidades que exijam óleos de elevada viscosidade, como o funcionamento de engrenagens, mancais, cilindros, correntes, redutores e outros equipamento industriais, bem como demonstrou ter propriedades tensoativas necessárias para outras aplicações, como antiespumantes, desde que sob condições adequadas.

6.2 Sugestões para futuros trabalhos

- Estudar a reação de transesterificação de misturas de outros materiais graxos com o OM antes e após interesterificação enzimática;
- Separar e identificar os diferentes estolides formados a partir de suas massas moleculares por SEC ou espectrometria de massas;
- Estudar cineticamente o processo de interesterificação química do OM variando temperaturas reacionais;
- Produzir e caracterizar estolides de misturas de OM e outros materiais graxos de diferentes composições de AGs e teores de AGs livre;
- Testar o uso de diferentes catalisadores na formação dos estolides;
- Caracterizar os estolides formados quanto à estabilidade oxidativa utilizando técnicas diferentes (RPVOT, Rancimat, DSC pressurizada, dentre outras);
- Avaliar a necessidade da utilização de aditivos para melhorar o desempenho do material;
- Testar a eficiência antiespumante dos estolides em menores concentrações ou na forma de emulsões, com ou sem a adição de partículas sólidas ao óleo;
- Testar a eficiência antiespumante dos estolides frente a soluções de surfactantes não iônicos e a misturas espumantes que simulem processos industriais, como a fermentação.

6.3 Produção científica

Artigos publicados:

MELO, L. N. et al. Studies on Inter- And Transesterification: Different Oils with the Same Fatty Acid Composition and Their Reaction Behaviors. *Energy and Fuels*, v. 34, n. 5, p. 5948–5957, maio 2020.

MELO, L. N. et al. Métodos para Determinação da Composição de Triacilgliceróis: Uma Revisão da Última Década. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 1, 2020.

Artigos em etapa de finalização:

MELO, L. N. et al. Alkali-catalyzed production of acylglycerol estolides from castor oil and investigation of their lubricant properties.

MELO, L. N. et al. Synthesis, applications and natural occurrence of estolides from oxygenated fatty acids (artigo de revisão).

Resumos em congressos:

MELO, L. N. et al. Produção de biodiesel envolvendo misturas dos óleos de soja e de mamona após processo de interesterificação. VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, Florianópolis-SC, 2019.

MELO, L. N. et al. Metodologias cromatográficas para a identificação de triacilglicerídeos interesterificados utilizados na produção de biodiesel. VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel, Florianópolis-SC, 2019.

MELO, L. N. et al. Estudo da interesterificação dos óleos de mamona e soja: relações entre viscosidade cinemática e perfis cromatográficos. V Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió-AL, 2019.

MELO, L. N. et al. Studies on base-catalyzed inter- and transesterification of different triacylglycerol mixtures having the same fatty acid composition. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maceió-AL, 2022.

MELO, L. N. et al. Quantification of estolides samples obtained from castor oil oligomerization using ^{13}C NMR spectroscopy. 20th ENQA - Brazilian Meeting on Analytical Chemistry and 8th CIAQA – Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Bento Gonçalves-RS, 2022.

MELO, L. N. et al. Studies on base-catalyzed inter- and transesterification of different triacylglycerol mixtures having the same fatty acid composition. VII Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió-AL, 2022.

MELO, L. N. et al. Base-catalyzed production of fatty acid oligomers from castor oil. XXI B-MRS Meeting, Maceió-AL, 2023 (resumo aprovado).

REFERÊNCIAS

- ABDELKHALIK, A. et al. Using thermal analysis techniques for identifying the flash point temperatures of some lubricant and base oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 1, p. 131–136, mar. 2018.
- ADELEKE, A. A. et al. Sustainability of multifaceted usage of biomass: A review. **Heliyon**, v. 7, n. 9, set. 2021.
- ADEPOJU, T. F. et al. Quaternary blend of Carica papaya - Citrus sinensis - Hibiscus sabdariffa - Waste used oil for biodiesel synthesis using CaO-based catalyst derived from binary mix of Lattorina littorea and Mactra coralline shell. **Renewable Energy**, v. 171, p. 22–33, jun. 2021.
- ADHVARYU, A.; LIU, Z.; ERHAN, S. Z. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial Crops and Products**, v. 21, p. 113–119, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução RDC nº 481, de 15 de março de 2021. Dispõe sobre os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-rdc-n-481-de-15-de-marco-de-2021-309012789>>. Acesso em: 31 jul. 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 22, de 11 de abril de 2014. Estabelece os critérios de obtenção do registro de graxas e óleos lubrificantes destinados ao uso veicular e industrial e aditivos em frasco para óleos lubrificantes de motores automotivos, bem como as responsabilidades e obrigações dos detentores de registro, produtores e importadores. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2014. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/lubrificantes>>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2022**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>>. Acesso em: 11 jun. 2023.
- AGUIEIRAS, E. C. G. et al. Estolides synthesis catalyzed by immobilized lipases. **Enzyme Research**, v. 2011, n. 1, 2011.
- AGUIEIRAS, E. C. G. et al. Enzymatic synthesis of neopentyl glycol-bases biolubricants using biodiesel from soybean and castor bean as raw materials. **Renewable Energy**, v. 148, p. 689–696, abr. 2020.
- AKTAS, A. B. et al. IR spectroscopy and chemometrics for physical property prediction of structured lipids produced by interesterification of beef tallow. **LWT**, v. 110, p. 25–31, ago. 2019.

- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins currents status and future challenges of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 686-694, 2002.
- ANWAR, M. Biodiesel feedstocks selection strategies based on economic, technical, and sustainable aspects. **Fuel**, v. 283, p. 119204, jan. 2021.
- APROBIO. **Brasil tem capacidade para produzir mais de 11 bi de litros de biodiesel por ano**. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/noticia/pbrasil-tem-capacidade-para-produzir-mais-de-11-bi-de-litros-de-biodiesel-por-anop>>. Acesso em: 01 ago. 2023.
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, fev. 2014.
- ARSLAN, A.; RANCKE-MADSEN, A.; BRASK, J. Enzymatic synthesis of estolides from castor oil. **Catalysts**, v. 10, n. 8, ago. 2020.
- ASHBY, R. D. et al. Sophorolipid-Derived Unsaturated and Epoxy Fatty Acid Estolides as Plasticizers for Poly(3-Hydroxybutyrate). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 3, p. 347–358, mar. 2016.
- ATADASHI, I. M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14–26, jan. 2013.
- BALAT, M. Biodiesel fuel from triglycerides via transesterificationa review. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 31, n. 14, p. 1300–1314, jan. 2009.
- BAMBASE, M. E. et al. Biodiesel production from refined coconut oil using hydroxide-impregnated calcium oxide by cosolvent method. **Renewable Energy**, v. 163, p. 571–578, jan. 2021.
- BANERJEE, A. et al. Biodiesel production from castor oil: ANN modeling and kinetic parameter estimation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 253–262, set. 2017.
- BANTCHEV, G. B. et al. Estolide Molecular Weight Distribution via Gel Permeation Chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 4, p. 365–380, abr. 2019.
- BARBOSA, D. C. et al. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3791–3794, dez. 2010.
- BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. **Biolubricants: Science and Technology**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- BASTIDA-RODRÍGUEZ, J. The Food Additive Polyglycerol Polyricinoleate (E-476): Structure, Applications, and Production Methods. **ISRN Chemical Engineering**, 2013, p. 124767, 2013.

BENSON, H. et al. **Cosmetic compositions comprising estolide esters and uses for hair treatment**. Depositante: Clariant International Ltd. WO2016/174256.

Depósito: 29 abr. 2016. Concessão: 03 nov. 2016. Disponível em:

<<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2016174256>>. Acesso em: 25 nov. 2021.

BERGERON, V.; WALSTRA, P. Foams. In: Lyklema, J (Eds.). **Fundamentals of Interface and Colloid Science**. San Diego: Elsevier, 2005. p. 7.1-7.38.

BERRY, J. D. et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226-237, 2015.

BERRY, S. E. et al. Interesterified fats: What are they and why are they used? A briefing report from the Roundtable on Interesterified Fats in Foods. **Nutrition Bulletin**, v. 44, n. 4, p. 363–380, 2019.

BERTRAM, S. H. The constitution of woolwax. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 26, n. 9, p. 454-456, 1949.

BIRESAW, G.; BANTCHEV, G. B.; CERMAK, S. C. Tribological properties of vegetable oils modified by reaction with butanethiol. **Tribology Letters**, v. 43, n. 1, p. 17-32, 2011.

BOCKISCH, M. **Fats and Oils Handbook**. Champaign: AOCS Press, 1998.

BÓDALO-SANTOYO, A. et al. Enzymatic biosynthesis of ricinoleic acid estolides. **Biochemical Engineering Journal**, v. 26, n. 2–3, p. 155–158, nov. 2005.

BÓDALO, A. et al. Production of ricinoleic acid estolide with free and immobilized lipase from *Candida rugosa*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 3, p. 450–456, maio 2008.

BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. In-situ synthesis and characterization of biodegradable estolides via epoxidation from canola biodiesel. **Lubricants**, v. 6, n. 4, out. 2018.

BP. **Statistical Review of World Energy 2022 - 71st edition**. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2023.

BREDSGUARD, J. W. et al. Estolides: Bioderived Synthetic Base Oils. In: SHARMA, B. K.; BIRESAW, G. (Eds.). **Environmentally Friendly and Biobased Lubricants**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. p. 35–49.

BREJCHOVA, K. et al. Triacylglycerols containing branched palmitic acid ester of hydroxystearic acid (PAHSA) are present in the breast milk and hydrolyzed by carboxyl ester lipase. **Food Chemistry**, v. 388, p. 132983, 2022.

BRISSAUD, S.; BAUDRY, M.; PIERRE, R. **Method for the synthesis of estolide esters**. Depositante: Stearinerie Dubois Fils. WO2008/040864. Depósito: 27 set. 2007. Concessão: 28 jul. 2008. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2008040864&_fid=IN211466477>. Acesso em: 25 nov. 2021.

BRONDANI, L. N. et al. Kinetic Modeling of Supercritical Interesterification with Heterogeneous Catalyst to Produce Methyl Esters Considering Degradation Effects. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 2, p. 816–827, jan. 2019.

BUCHGRABER, M. et al. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 9, p. 621–648, 2004.

BURG, D. A.; KLEIMAN, R. Preparation of meadowfoam dimer acids and dimer esters, and their use as lubricants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 68, n. 8, p. 600-603, 1991.

BYRNE, H. et al. **Estolides of vegetable oil alkoxyates and methods of making and using**. Depositante: Huntsman Petrochemical LLC. US2020/0362266A1. Depósito: 23 out. 2017. Concessão: 19 nov. 2020. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US311115626&_cid=P22-KXP7DJ-56437-1>. Acesso em: 25 nov. 2021.

CAMPIONI, N. C. et al. Zero- trans fats designed by enzyme-catalyzed interesterification of rice bran oil and fully hydrogenated rice bran oil. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 28, n. 46, 2021.

CANTON, M. et al. Multiple solvent signal presaturation and decoupling artifact removal in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. **Magnetic Resonance**, v. 1, p. 155–164, 2020.

CARVALHO, M. S. et al. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 763–769, 2012.

CASAS, A. et al. Rapid quantitative determination by ^{13}C NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 180–186, 2012.

CECILIA, J. A. et al. An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives. **Processes**, v. 8, n. 3, mar. 2020.

CERMAK, S. C. et al. Synthesis and physical properties of pennycress estolides and esters. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 179–184, maio 2015a.

CERMAK, S. C. et al. Synthesis and physical properties of new coco-oleic estolide branched esters. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 171–177, nov. 2015b.

CERMAK, S. C. et al. Estolides: Synthesis and Applications. In: **Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 431–475.

CERMAK, S. C.; BIRESAW, G.; ISBELL, T. A. Comparison of a new Estolide oxidative stability package. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 9, p. 879–885, set. 2008.

CERMAK, S. C.; BRANDON, K. B.; ISBELL, T. A. Synthesis and physical properties of estolides from lesquerella and castor fatty acid esters. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 1, p. 54–64, jan. 2006.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Synthesis of Estolides from Oleic and Saturated Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' SocietyAOCS**, v. 78, n. 6, p. 557–565, 2001.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters. **Industrial Crops and Products**, v. 16, p. 119–127, 2002.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Improved oxidative stability of estolide esters White. **Industrial Crops and Products**, v. 18, n. 3, p. 223–230, 2003a.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Synthesis and physical properties of estolide-based functional fluids. **Industrial Crops and Products**, v. 18, n. 2, p. 183–196, 2003b.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Synthesis and Physical Properties of Cuphea–Oleic Estolides and Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 3, p. 297–303, 2004.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Synthesis and physical properties of mono-estolides with varying chain lengths. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 1, p. 205–213, jan. 2009.

CÉSAR, A. D. S.; BATALHA, M. O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. **Energy Policy**, v. 38, n. 8, p. 4031–4039, ago. 2010.

CHANG, Q. **Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control**. San Diego: Elsevier, 2016.

CHEN, S.; YANG, B. **Water body-oriented low-COD defoaming agent non-toxic to microorganisms and preparation method of defoaming agent**. Depositante: Jiangsu Saiouxinyue Defoamer Co Ltd. CN112057906A. Depósito: 27 ago. 2020. Concessão: 11 dez. 2020. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/073660355/publication/CN112057906A?q=pn%3DCN112057906A>>. Acesso em: 02 ago. 2023.

CHEN, Y. et al. Fatty Acid Estolides: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 3, p. 231–241, mar. 2020.

CHINELATTO JÚNIOR, L. S. et al. Structural Characterization and Quantification of Ricinoleic Acid Estolide by NMR Formed During Castor Oil Biodiesel Production.

Annals of Magnetic Resonance, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2010.

CHUAH, L. F. et al. Influence of fatty acids content in non-edible oil for biodiesel properties. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 2, p. 473–482, fev. 2016.

COCHRAC, G. J.; RIZVI, S. Q. A. Oxidation of Lubricants and Fuels. In: TOTTEN, G. E. (Eds.). **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. West Conshohocken: ASTM International, 2003. p. 787–824.

COENEN, J. W. E. Fractionnement et Interesterification des Corps Gras dans la Perspective du Marche Mondial des Matières et des Produits Finis. II. Interesterification. **Revue Francaise des Corps Gras**, v. 21, n. 8, p. 403–413, 1974.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 5, p. 964–975, 2007.

CONEJERO, M. A.; CÉSAR, A. D. S.; BATISTA, A. P. The organizational arrangement of castor bean family farmers promoted by the Brazilian Biodiesel Program: A competitiveness analysis. **Energy Policy**, v. 110, p. 461–470, 2017.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE. Resolução nº 3, de 20 de março de 2023. Altera a Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018, que dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 mar. 2023. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-473383252>>. Acesso em 11 jun. 2023.

DA SILVA, F. L. et al. Study of correlations between composition and physicochemical properties during methylic and ethylic biodiesel synthesis. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 18–26, jan. 2017.

DA SILVA, N. L. et al. Biodiesel production from castor oil: Optimization of alkaline ethanolysis. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 11, p. 5636–5642, nov. 2009.

DANTAS, M. B. et al. Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 607–611, 2011.

DAYTON, D. C.; FOUST, T. D. **Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2020.

DE GROOTE, M.; MONSON, L. T.; KEISER, E. H. **Process for breaking petroleum emulsions**. Depositante: Tretolite Co. US1812393A. Depósito: 03 mar. 1930. Concessão: 30 jun. 1931. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US1812393A>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

DE HARO, J. C. et al. Full conversion of oleic acid to estolides esters, biodiesel and choline carboxylates in three easy steps. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p.

579–585, maio 2018.

DE OLIVEIRA, P. D. et al. Enzymatic interesterification effect on the physicochemical and technological properties of cupuassu seed fat and inaja pulp oil blends. **Food Research International**, v. 145, p. 110384, jul. 2021.

DEOTALE, S. M. et al. Foaming and defoaming—concepts and their significance in food and allied industries: a review. **Discover Chemical Engineering**, v. 3, n. 9, 2023.

DELPECH, M. C. et al. Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 294-298, 2007.

DENKOV, N. D. Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. **Langmuir**, v. 20, p. 9463-9505, 2004.

DENKOV, N. D.; MARINOVA, K. G. Antifoam effects of solid particles, oil drops and oil-solid compounds in aqueous foams. In: BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. (Eds.). **Colloidal Particles at Liquid Interfaces**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. p. 383-444.

DENKOV, N. D.; MARINOVA, K. G.; TCHOLAKOVA, S. S. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 57-67, 2014.

DHAWAN, M. S.; BARTON, S. C.; YADAV, G. D. Interesterification of triglycerides with methyl acetate for the co-production biodiesel and triacetin using hydrotalcite as a heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 375, p. 101–111, set. 2021.

DIJKSTRA, A. J. Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions. **OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides**, v. 15, n. 3, p. 208–212, 2008.

DIJKSTRA, A. J. Interesterification, chemical or enzymatic catalysis. **Lipid Technology**, v. 27, n. 6, p. 134–136, jun. 2015.

DIJKSTRA, A. J. Some Thoughts on the Mechanism of Ester Interchange Reactions Involving Acylglycerols. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 10, p. 2000188, out. 2020.

DIJKSTRA, A. J.; VAN DUIJN, G. Vegetable Oils: Oil Production and Processing. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds.). **Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Elsevier, 2016. p. 373–380.

DILWORTH, J. P.; UHRIG, K.; BECKER, H. C. **Stabilized calcium fatty acid base grease**. Depositante: Texaco Inc. US2877181A. Depósito: 02 maio 1956. Concessão: 10 mar. 1959. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2877181A>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S.; KISS, A. A. **Applications in Design and Simulation**

of **Sustainable Chemical Processes**. [s.l.] Elsevier, 2019.

DOLL, K. M. et al. Derivatization of castor oil based estolide esters: Preparation of epoxides and cyclic carbonates. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 269-277, 2017.

DOLL, K. M.; SHARMA, B. K. Physical properties study on partially bio-based lubricant blends: thermally modified soybean oil with popular commercial esters. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 5, n. 1, p. 33–37, mar. 2012.

DONG, Y. et al. An indirect analytical approach based on ATR-FTIR spectroscopy for determining the FFA content in vegetable oils. **RSC Advances**, v. 10, n. 40, p. 24073–24078, jun. 2020.

DWORAKOWSKA, S. et al. Cross-Linking of Polyesters Based on Fatty Acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, n. 11, nov. 2019.

EGHBILI, A. I. et al. Synthesis and Characterization of Glycerol from Vegetable Oil. **Journal of Chemistry and Chemical Sciences**, v. 10, n. 6, p. 277–286, 2020.

ELANGO, R. K. et al. Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1162–1168, mar. 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **BEN - Relatório Síntese 2023**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>>. Acesso em: 01 ago. 2023.

ERCHAMO, Y. S. et al. Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 11, p. 6708, 2021.

ERCIYES, A. T.; DANDIK, L.; KABASAKAL, O. S. The Kinetics of the Esterification Reaction Between Castor Oil and Oleic Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 9, p. 639–641, 1991.

ERDEM-ŞENATALAR, A.; ERENCEK, E.; ERCIYES, A. Mechanism and kinetics of the CoCl₂-catalyzed esterification reaction of castor oil with oleic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 8, p. 891-894, 1995.

ERHAN, S. M.; ISBELL, T. A. Estolide production with modified clay catalysts and process conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 3, p. 249–254, 1997.

ERHAN, S. M.; KLEIMAN, R.; ABBOTT, T. P. Quantitation of Estolides by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 563–567, 1996.

ESAN, A. O. et al. A concise review on alternative route of biodiesel production via interesterification of different feedstocks. **International Journal of Energy**

Research, v. 45, n. 9, p. 12614–12637, jul. 2021.

ESTEBAN, B. et al. Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines. **Fuel**, v. 102, p. 231-238, 2012.

FEBRYANTARA, R. et al. Study on Palm Oil-Based Glycerol Ester as An Antifoaming Agent. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 209, p. 012038, 2018.

FOREST, J.; BREDSGUARD, J.; THOMPSON, T. **Compositions comprising estolide compounds and methods of making and using the same**. Depositante: Biosynthetic Technologies, LLC. US20170292006. Depósito: 28 abr. 2017. Concessão: 12 dez. 2017. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US205085347&_cid=P22-KXP7MW-59670-1>. Acesso em: 25 nov. 2021.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. **Tribology International**, v. 40, n. 7, p. 1035–1046, jul. 2007.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1638–1643, 1984.

FREIRE, L. M. S. et al. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel**, v. 95, p. 126–130, maio 2012.

GARCÍA-ZAPATEIRO, L. A. et al. Oleins as a source of estolides for biolubricant applications. **Grasas y Aceites**, v. 61, n. 2, p. 171–174, abr. 2010.

GARCÍA-ZAPATEIRO, L. A. et al. Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1289–1298, jul. 2013.

GARRETT, P. R. The Mode of Action of Antifoams. In: GARRETT, P. R. (Eds.). **Defoaming - Theory and Industrial Applications**. Boca Raton: CRC Press, 1992. p. 1-118.

GARRETT, P. R. **The Science of Defoaming - Theory, Experiment and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

GHAZANI, S. M. et al. Engineering the viscosity and melting behaviour of triacylglycerol biolubricants via interesterification. **RSC Advances**, v. 5, n. 47, p. 37180–37187, 2015.

GHOSH, M.; BHATTACHARYYA, D. K. Enzymatic interesterification of blends of castor oil and some oils rich in saturated fatty acids. **Fett/Lipid**, v. 101, n. 6, p. 214–216, 1999.

GHOSH, M.; BHATTACHARYYA, D. K. Enzymatic Preparation of Polyethylene Glycol Esters of Castor Oil Fatty Acids and Their Surface-Active Properties. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 1, n. 4, p. 503-505, 1998.

GÓMEZ, C. et al. Interesterification and blending with Sacha Inchi oil as strategies to improve the drying properties of Castor Oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 162, p. 106572, jan. 2022.

GONZÁLEZ, M. et al. Impact of natural sources-derived antioxidants on the oxidativestability and rheological properties of castor oil based-lubricatinggreases. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 297-303, 2016.

GRECO-DUARTE, J. et al. Understanding the degree of estolide enzymatic polymerization and the effects on its lubricant properties. **Fuel**, v. 245, p. 286–293, jun. 2019.

GRÜN, A. **Verfahren zur direkten Darstellung eines Gemisches von Monochlorhydrin, Dichlorhydrin und Polyricinolsäureestern**. CH58669A. Depósito: 01 set. 1911. Concessão: 17 mar. 1913. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=pn%3DCH58669A>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

GUAN, S.; LIU, X.; ELI, W. The synthesis of nanocarbon-poly(ricinoleic acid) composite as a lubricant additive with improved dispersity and anti-wear properties. **RSC Advances**, v. 11, p. 18171, 2021.

GUNDEKARI, S.; MITRA, J.; VARKOLU, M. Classification, characterization, and properties of edible and non-edible biomass feedstocks. In: HUSSAIN, C. M.; SUDARSANAM, P. (Eds.). **Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 89–120.

GUNSTONE, F. D. ¹³C-NMR studies of mono-, di- and tri-acylglycerols leading to qualitative and semiquantitative information about mixtures of these glycerol esters. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 58, n. 3, p. 219–224, 1991.

HAAS, M. J. Animal Fats. In: SHAHIDI, F. (Eds.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Hoboken: Wiley, 2005. p. 161–212.

HADI, M. H. H. et al. The amber-colored liquid: A review on the color standards, methods of detection, issues and recommendations. **Sensors**, v. 21, n. 20, p. 1–38, 2021.

HÁJEK, M. et al. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 9, 2021.

HARIKRISHNAN, A. R. et al. Effects of interplay of nanoparticles, surfactants and base fluid on the surface tension of nanocolloids. **The European Physical Journal E**, v. 40, n. 53, 2017.

HASHEMPOUR-BALTORK, F. et al. Vegetable oil blending: A review of

physicochemical, nutritional and health effects. **Trends in Food Science and Technology**, v. 57, p. 52–58, nov. 2016.

HATZAKIS, E. et al. High-resolution NMR spectroscopy: An alternative fast tool for qualitative and quantitative analysis of diacylglycerol (DAG) oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 11, p. 1695–1708, 2011.

HAYES, D. G.; KIEIMAN, R.; PHILLIPS, B. S. The Triglyceride Composition, Structure, and Presence of Estolides in the Oils of Lesquerella and Related Species. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p. 559–569, 1995.

HIBBERT, P. G. **Polyalkylene glycol anhydroxy carboxylic acid dispersant**. Depositante: Zeneca Inc. US5646212A. Depósito: 02 set. 1994. Concessão: 08 jul. 1997. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5646212A>>. Acesso em: 12 jun. 2021.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Triacylglycerols: Structures and Properties. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds.). **Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Elsevier, 2016. p. 351–356.

HINCAPIÉ, G. M. et al. Effect of microwave-assisted system on transesterification of castor oil with ethanol. **Universitas Scientiarum**, v. 19, n. 3, p. 193–200, 2014.

HO, C. K.; MCAULEY, K. B.; PEPPEY, B. A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, out. 2019.

HÖFER, R et al. Foams and Foam Control. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. p. 571–598.

HOONG, S. S. et al. Synthesis and physicochemical properties of novel lauric acid capped estolide esters and amides made from oleic acid and their evaluations for biolubricant basestock. **Industrial Crops and Products**, v. 140, nov. 2019.

HOONG, S. S. et al. Synthesis of Estolide Ester and Amide from Acetylated Polyhydroxy Estolide for Lubricant Base Oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 10, out. 2020.

HSIEN, W. L. Y. **Towards Green Lubrication in Machining**. [s.l.] Springer, 2015.

HUANG, E. et al. OpenDrop: Open-source software for pendant drop tensiometry & contact angle measurements. **Journal of Open Source Software**, v. 6, n. 58, p. 2604, 2021.

HURTOVA, S. et al. Random Interesterification of Fat Blends with Alkali Catalysts. **Fett/Lipid**, v. 98, n. 2, p. 60–65, 1996.

HUSAIN, S. et al. Quantitative determination of castor oil in edible and heat-abused oils by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil**

Chemists' Society, v. 70, n. 12, p. 1251–1254, 1993.

IFEJKA, V. E.; JOEL, O. F.; AIMIKHE, V. J. Characterization of selected plant seed oils as anti-foam agents in natural gas treatment units. **Biomass Conversion and Biorefnery**, 2022.

IIDA, H. et al. Interesterification of methyl stearate and soybean oil over potassium titanate. **Catalysis Communications**, v. 144, p. 106095, set. 2020.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 3448:1992**: Industrial liquid lubricants – ISO Viscosity Classification, 1992.

ISELL, T. A.; CERMAK, S. C. Synthesis of Triglyceride Estolides from Lesquerella and Castor Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 12, p. 1227–1233, 2002.

ISELL, T. A. et al. Physical properties of triglyceride estolides from lesquerella and castor oils. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 3, p. 256–263, maio 2006.

ISELL, T. A. Chemistry and physical properties of estolides. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 1, p. 8–20, jan. 2011.

ISELL, T. A. et al. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Diesters from Estolides Containing Epoxides and Diols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 4, p. 409–423, abr. 2020.

ISELL, T. A.; EDGCOMB, M. R.; LOWERY, B. A. Physical properties of estolides and their ester derivatives. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 11–20, 2001.

ISELL, T. A.; KLEIMAN, R. Characterization of Estolides Produced from the Acid-Catalyzed Condensation of Oleic Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 4, p. 379–383, 1994.

ISELL, T. A.; KLEIMAN, R.; ERHAN, S. M. Characterization of Monomers Produced from Thermal High-Pressure Conversion of Meadowfoam and Oleic Acids into Estolides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 12, p. 1177–1183, 1992.

ISELL, T. A.; LOWERY, B. A.; CERMAK, S. C. Viscometric Properties of Polyethylene Glycol Di-Esters of Estolides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 4, p. 425–435, abr. 2020.

ISLAM, M. A. et al. Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 591–596, 2013.

ISMAIL, A. A. et al. Rapid Quantitative Determination of Free Fatty Acids in Fats and Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 4, p. 335–341, 1993.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and**

Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 446–471, 2014.

JADHAV, H. B.; ANNAPURE, U. Designer lipids -synthesis and application – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 116, p. 884–902, out. 2021.

JAYADAS, N. H.; NAIR, K. P. Coconut oil as base oil for industrial lubricants- evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties. **Tribology International**, v. 39, n. 9, p. 873–878, set. 2006.

JEONG, G. T.; PARK, D. H. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 156, p. 431–441, maio 2009.

JEONG, H. J.; LEE, J.; KIM, Y. W. **Method of producing estolide having high structural stability**. Depositante: SK Innovation Co., LTD. US n. 20160107976. Depósito: 15 out. 2015. Concessão: 19 dez. 2017. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US161881049&_cid=P22-KXP7ZJ-63582-1>. Acesso em: 25 nov. 2021.

KARMAKAR, B. et al. Factorial optimization of biodiesel synthesis from castor-karanja oil blend with methanol-isopropanol mixture through acid/base doped Delonix regia heterogeneous catalysis. **Fuel**, v. 285, fev. 2021.

KARMAKAR, G.; GHOSH, P.; SHARMA, B. K. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants. **Lubricants**, v. 5, n. 44, nov. 2017.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979–984, dez. 2018.

KENAR, J. A.; MOSER, B. R.; LIST, G. R. Naturally Occurring Fatty Acids. In: AHMAD, M. U. (Eds.). **Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 23–82.

KHETHIWE, E.; CLEVER, K.; JEREKIAS, G. Effects of Fatty Acids Composition on Fuel Properties of Jatropha Curcas Biodiesel. **Smart Grid and Renewable Energy**, v. 11, n. 10, p. 165–180, 2020.

KNOTHE, G. Biodiesel and its properties. In: MCKEON, T. A. et al. (Eds.). **Industrial Oil Crops**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 15–42.

KNOTHE, G.; CERMAK, S. C.; EVANGELISTA, R. L. Methyl esters from vegetable oils with hydroxy fatty acids: Comparison of lesquerella and castor methyl esters. **Fuel**, v. 96, p. 535–540, jun. 2012.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, jan. 2017.

KONTOGEORGIS, G. M.; KIIL, S. **Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2016.

KULKARNI, M.; SAWANT, S. Kinetics of the Catalytic Esterification of Castor Oil with Lauric Acid Using n-Butyl Benzene as a Water Entrainer. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 1033-1038, 2003.

KUMAR, A.; SHARMA, A.; UPADHYAYA, K. C. Vegetable Oil: Nutritional and Industrial Perspective. **Current Genomics**, v. 17, n. 3, p. 230–240, 2016.

KUMBHAR, V. et al. Statistical analysis on prediction of biodiesel properties from its fatty acid composition. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 30, p. 101775, 2022.

LASZLO, J. A.; COMPTON, D. L.; VERMILLION, K. E. Acyl migration kinetics of vegetable oil 1,2-diacylglycerols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 4, p. 307–312, 2008.

LAWATE, S. S. **Triglyceride oils thickened with estolides of hydroxy-containing triglycerides**. Depositante: The Lubrizol Corporation. US n. 5427704. Depósito: 28 jan. 1994. Concessão: 27 jun. 1995. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US38486911&_cid=P22-KXP8LK-69855-1>. Acesso em: 25 nov. 2021.

LEBARBÉ, T. et al. Fully bio-based poly(L-lactide)-b-poly(ricinoleic acid)-b-poly(L-lactide) triblock copolyesters: investigation of solid-state morphology and thermo-mechanical properties. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 3357–3369, 2013.

LEE, S. Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 1-14, 1996.

LEONG, Y. S. et al. UV-vis spectroscopy: A new approach for assessing the color index of transformer insulating oil. **Sensors**, v. 18, n. 7, p. 1–15, 2018.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, Z.; YANG, J.; LOH, X. J. Polyhydroxyalkanoates: Opening doors for a sustainable future. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 4, p. 1-20, 2016.

LIN, J. **Fuel additive and fuel composition containing the same**. Depositante: Infineum International Ltd. US6458173B1. Depósito: 18 ago. 2000. Concessão: 01 out. 2002. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US6458173B1>>. Acesso em: 12 jun. 2021.

LIST, G. R.; KENAR, J. A.; MOSER, B. R. History of Fatty Acids Chemistry. In: AHMAD, M. U. (Eds.). **Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–22.

LIU, K et al. Synthesis, characterization and application of a novel carbon-doped mix metal oxide catalyst for production of castor oil biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, p. 133768, 2022.

LIU, L. How Is Chemical Interesterification Initiated: Nucleophilic Substitution or α -Proton Abstraction? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 331–337, 2004.

LLUCH, C. et al. Versatile post-polymerization modifications of a functional polyester from castor oil. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 64–71, nov. 2015.

LUCEJKO, J. J. et al. Long-lasting ergot lipids as new biomarkers for assessing the presence of cereals and cereal products in archaeological vessels. **Scientific Reports**, v. 8, n. 3935, dez. 2018.

LUSAS, E. W. et al. Animal and Vegetable Fats, Oils, and Waxes. In: KENT, J. A.; BOMMARAJU, T. V.; BARNICKI, S. D. (Eds.). **Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**. 13. ed. Cham: Springer, 2017. p. 823–932.

LUTZ, M.; THOMPSON, T. **Ultra high-viscosity estolide base oils and method of making the same**. Depositante: Biosynthetic Technologies LLC. US20170152209A1. Depósito: 17 nov. 2016. Concessão: 01 jun. 2017. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US20170152209A1>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

MAIRIZAL, A. Q. et al. Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions. **Renewable Energy**, v. 145, p. 375–381, jan. 2020.

MALHOTRA, D.; MUKHERJEE, J.; GUPTA, M. N. Lipase catalyzed transesterification of castor oil by straight chain higher alcohols. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 119, n. 3, p. 280–283, 2015.

MANNING, R. E.; HOOVER, M. R. Flow Properties and Shear Stability. In: TOTTEN, G. E. (Eds.). **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. West Conshohocken: ASTM International, 2003. p. 833–878.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: The role of interesterification. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, p. 329–335, 1995.

MASUELLI, M. A. Intrinsic Viscosity Determination of High Molecular Weight Biopolymers by Different Plot Methods. Chia Gum Case. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 6, n.1, p. 13-25, 2018.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 148751, nov. 2021.

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 1, p. 690–698, jan. 2010.

MCKEON, T. A. Castor (*Ricinus communis* L.). In: MCKEON, T. A. et al. (Eds.). **Industrial Oil Crops**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 75–112.

MCLEAN, S. et al. Triacylglycerol Estolides, a New Class of Mammalian Lipids, in the Paraoccal Gland of the Brushtail Possum (*Trichosurus vulpecula*). **Lipids**, v. 50, n. 6, p. 591–604, jun. 2015.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, jun. 2006.

MÉHEUST, H. et al. Bio-Based Polyricinoleate and Polyhydroxystearate: Properties and Evaluation as Viscosity Modifiers for Lubricants. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 2, p. 811–818, 2021.

MEHTA, B.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Diester Based on Castor Oil Fatty Acid as Plasticizer for Poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 40354, 2014.

MELO, L. N. et al. Studies on Inter- And Transesterification: Different Oils with the Same Fatty Acid Composition and Their Reaction Behaviors. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 5, p. 5948–5957, maio 2020.

MELO-ESPINOSA, E. A. et al. Surface tension prediction of vegetable oils using artificial neural networks and multiple linear regression. **Energy Procedia**, v. 57, p. 886-895, 2014.

MENEGHETTI, S. M. P. et al. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2262–2265, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, some applications and biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MINAMI, I. Molecular science of lubricant additives. **Applied Sciences**, v. 7, n. 445, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Biomassa para energia no Nordeste: atualidades e perspectivas**. Brasília: MMA, 2018.

MODAK, S.; KANE, J. Studies in Estolides. I. Kinetics Formation and Decomposition of Estolide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 42, p. 428-432, 1965.

MOMHA, R. et al. Synthesis and biological evaluation of four new ricinoleic acid-derived 1-o-alkylglycerols. **Marine Drugs**, v. 18, p. 113, 2020.

MOREAU, R. A. et al. The identification of mono-, di-, tri-, and tetragalactosyl-diacylglycerols and their natural estolides in oat kernels. **Lipids**, v. 43, n. 6, p. 533–548, jun. 2008.

MORONE, P.; D'AMATO, D. The role of sustainability standards in the uptake of bio-based chemicals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 19, p.

45–49, out. 2019.

MOSER, B. R.; CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Evaluation of Castor and Lesquerella Oil Derivatives as Additives in Biodiesel and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1349-1352, 2008.

MOTA, L. T. C. et al. Evaluation of Oxidative Stability and Kinetic Parameters of the Cottonseed and Soybean Biodiesels by Rancimat and Differential Scanning Calorimetry Techniques. **Journal of Energy and Power Technology**, v. 4, n. 4, p. 042, 2022.

MOTAMEDZADEGAN, A. et al. Functionality improvement of virgin coconut oil through physical blending and chemical interesterification. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 1513, set. 2020.

MUBOFU, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. **Sustainable Chemical Processes**, v. 4, n. 11, 2016.

MUELLER, J. J. et al. Simultaneous determination of mono-, di-, and triglycerides in multiphase systems by online fourier transform infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 24, p. 9321–9327, dez. 2011.

MURRU, C.; BADÍA-LAÍÑO, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Oxidative Stability of Vegetal Oil-Based Lubricants. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 4, p. 1459–1476, fev. 2021.

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, fev. 2010.

NAKAGAWA, H; OMORI, Y. **Water-soluble processing oil**. Depositante: Neos Co Ltd. JP3368045B2. Depósito: 15 abr. 1994. Concessão: 20 jan. 2003. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/JP3368045B2/en?q=JP+Patent+3368045B2>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

NEGI, P.; SINGH, Y.; TIWARI, K. A review on the production and characterization methods of bio-based lubricants. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, n. 20, p. 10503–10506, 2021.

NG, S. Quantitative analysis of partial acylglycerols and free fatty acids in palm oil by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 7, p. 749–755, 2000.

NIKOLAISEN, L. S.; JENSEN, P. D. Biomass feedstocks: Categorisation and preparation for combustion and gasification. In: ROSENDAHL, L. (Eds.). **Biomass Combustion Science, Technology and Engineering**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 36–57.

NIYAS, M. M.; SHAIJA, A. Effect of repeated heating of coconut, sunflower, and palm oils on their fatty acid profiles, biodiesel properties and performance, combustion,

and emission, characteristics of a diesel engine fueled with their biodiesel blends. **Fuel**, v. 328, p. 125242, 2022.

NO, S. Y. Application of straight vegetable oil from triglyceride based biomass to IC engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 80–97, mar. 2017.

NORDIN, N. A. M. et al. New silica supported HClO₄ as efficient catalysts for estolide synthesis from oleic acid. **Advanced Materials Research**, v. 173, p. 140–145, 2011.

NUNES, A. L. B.; CASTILHOS, F. Chemical interesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst. **Fuel**, v. 267, p. 117264, maio 2020.

NUNES, M. **Maior produtor de mamona no Brasil, Bahia tem investimento no cultivo da planta no oeste**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/ba/bahia/avanca/noticia/2019/08/10/maior-produtor-de-mamona-no-brasil-bahia-tem-investimento-na-cultura-da-planta-no-oeste-da-bahia.ghtml>>. Acesso em: 15 dez. 2021.

OGUNKUNLE, O.; AHMED, N. A. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. **Energy Reports**, v. 5, p. 1560–1579, nov. 2019.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1086–1091, jun. 2006.

OLSSON, O.; HILLRING, B. A global bioenergy market. In: SAYIGH, A. (Eds.). **Comprehensive Renewable Energy**. [s.l.] Elsevier, 2012. v. 5p. 75–85.

ORFANAKIS, A. et al. Characterization of polyglycerol polyricinoleate formulations using NMR spectroscopy, mass spectrometry and dynamic light scattering. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 90, n. 1, p. 39-51, 2013.

ORSAVOVA, J. et al. Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 6, p. 12871–12890, 2015.

ORTEGA-REQUENA, S. et al. Optimized enzymatic synthesis of the food additive polyglycerol polyricinoleate (PGPR) using Novozym® 435 in a solvent free system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 84, p. 91-97, 2014.

OSORIO-GONZÁLEZ, C. S. et al. Production of biodiesel from castor oil: A review. **Energies**, v. 13, n. 10, p. 2467, maio 2020.

OTTE, D. A. L. et al. ¹³C NMR spectroscopy for the quantitative determination of compound ratios and polymer end groups. **Organic Letters**, v. 16, n. 6, p. 1566–1569, 2014.

OWEN, M. J. The Surface Activity of Silicones: A Short Review. **Industrial &**

Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 19, p. 97-103, 1980.

PANCHAL, T. M. et al. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 65–70, abr. 2017.

PARDAUIL, J. J. R. et al. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 5873–5877, maio 2011.

PARRY, E. G. **New hydroxy fatty acid estolide ester-ethers**. Depositante: Imperial Chemical Industries Ltd. GB640464A. Depósito: 30 jun. 1947. Concessão: 19 jul. 1950. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/010090454/publication/GB640464A?q=pn%3DGB640464A>>. Acesso em: 11 jun. 2023.

PAWAR, S. et al. Use of Fatty Acid Chemical Composition for Predicting Higher Calorific Value of Biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, 2023 (no prelo).

PAWLAK, Z. **Tribochemistry of Lubricating Oils**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2003.

PÉRES, E. U. X. et al. Biopolyester from ricinoleic acid: Synthesis, characterization and its use as biopolymeric matrix for magnetic nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 260–267, 2014.

PETROV, H. A. **The method of obtaining a lubricant**. SU65870A1. Depósito: 03 mar. 1945. Concessão: 30 nov. 1945. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/SU65870A1>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

PETROVIC, Z. S. et al. Polyester Polyols and Polyurethanes from Ricinoleic Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 1184–1190, 2008.

PHAM, P. X. et al. Engine Performance Characteristics for Biodiesels of Different Degrees of Saturation and Carbon Chain Lengths. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, v. 6, n. 1, p. 188–198, 2013.

PINZI, S. et al. Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transesterification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1044–1050, jan. 2011.

PLATTNER, R. D. et al. Hydroxy Acids and Estolide Triglycerides of *Heliophila alexandrinensis* L.f. Seed Oil. **Lipids**, v. 14, n. 6, p. 576–579, 1979.

POLITI, J. R. S.; MATOS, P. R. R.; SALES, M. J. A. Comparative study of the oxidative and thermal stability of vegetable oils to be used as lubricant bases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 1437–1442, 2013.

POLLARD, M.; BEISSON, F.; LI, Y.; OHLROGGE, J. B. Building lipid barriers:

biosynthesis of cutin and suberin. **Trends in Plant Science**, v. 13, n. 5, p. 236-246, 2008.

POPA, V. I. Biomass for Fuels and Biomaterials. In: POPA, V.; VOLF, I. (Eds.). **Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–37.

POTULA, S. B. et al. **Castor oil fatty acid based estolide esters and their derivatives as potential lubricant base stocks**. Depositante: Council of Scientific & Industrial Research. US8742150B2. Depósito: 14 maio 2009. Concessão: 03 jun. 2014. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=US73408110&_cid=P10-LIRA0B-48965-1>. Acesso em: 11 jun. 2023.

PRASAD, R. B. N.; RAO, B. V. S. K. Chemical Derivatization of Castor Oil and Their Industrial Utilization. In: AHMAD, M. U. (Eds.). **Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 279–303.

PRICE, R. et al. Linking the yield stress functionality of polyglycerol polyricinoleate in a highly filled suspension to its molecular properties. **LWT**, 165, p. 1-9, 2022.

PUGH, R. J. **Bubble and Foam Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 67-142, 1996.

QUINCHIA, L. A. et al. Natural and Synthetic Antioxidant Additives for Improving the Performance of New Biolubricant Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 12917-12924, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, jan. 2017.

RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, jan. 2009.

RAWLINS, J. W.; MENDON, S. K.; LIU, Y. **Vernonia oil polyols**. Depositante: University of Southern Mississippi. WO/2009/048927. Depósito: 08 out. 2008. Concessão: 16 abr. 2009. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2009048927&_cid=P10-LIRH67-20916-1>. Acesso em: 11 jun. 2023.

REDDY, A. N. R. et al. Experimental evaluation of fatty acid composition influence on Jatropha biodiesel physicochemical properties. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 1, p. 013103, jan. 2018.

REEVES, C. J.; SIDDAIAH, A.; MENEZES, P. L. A Review on the Science and Technology of Natural and Synthetic Biolubricants. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 3, n. 11, mar. 2017.

REN, C. et al. Antifoaming Agent for Lubricating Oil: Preparation, Mechanism and Application. **Molecules**, v. 28, p. 3152, 2023.

RENTIZELAS, A. A. Biomass supply chains. In: ROSENDAHL, L. (Eds.). **Biomass Combustion Science, Technology and Engineering**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 9–35.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1295–1300, 2007.

ROBIC, A.; AUFRAY, P. **Enzymatic method for forming estolides**. Depositante: Produits Chimiques Auxiliaires et de Synthèse. WO2019092137A1. Depósito: 08 nov. 2018. Concessão: 16 maio 2019. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/WO2019092137A1>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

ROCHA, J. G. et al. Influence of fatty acid methyl ester composition, acid value, and water content on metallic copper corrosion caused by biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1751–1761, 2019.

RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100197, 2021.

ROMSDAHL, T. et al. Nature-Guided Synthesis of Advanced Bio-Lubricants. **Scientific Reports**, v. 9, p. 11711, 2019.

RUDNICK, L. R.; ERHAN, S. Z. Natural Oils as Lubricants. In: RUDNICK, L. R. (Eds.). **Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 356–363.

ROUSSEAU, D.; GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. Chemical Interesterification of Food Lipids: Theory and Practice. In: AKOH, C. C. (Eds.). **Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. p. 351–382.

SÁEZ-BASTANTE, J. et al. Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. **Fuel**, v. 125, p. 183–191, jun. 2014.

SALAHDELDEEN, M. et al. Current state and perspectives on transesterification of triglycerides for biodiesel production. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1121, set. 2021.

SALIH, N.; SALIMON, J. A Review on New Trends, Challenges and Prospects of Ecofriendly Friendly Green Food-Grade Biolubricants. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 1185–1207, 2022.

SALIMON, J. et al. Synthesis and Physical Properties of Estolide Ester Using Saturated Fatty Acid and Ricinoleic Acid. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, v. 2011, p. 1–4, 2011.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and**

Technology, v. 112, n. 5, p. 519–530, maio 2010.

SAMMAIAH, A.; PADMAJA, K. V.; PRASAD, R. B. N. Synthesis and physical properties of novel estolides from dicarboxylic acids and methyl ricinoleate. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 3, p. 486–494, mar. 2016.

SÁNCHEZ, N. et al. Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel. **Fuel**, v. 147, p. 95–99, maio 2015.

SANTANA, D. W. E. A.; SEPULVEDA, M. P.; BARBEIRA, P. J. S. Spectrophotometric determination of the ASTM color of diesel oil. **Fuel**, v. 86, n. 5–6, p. 911–914, 2007.

SARAF, S.; THOMAS, B. Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 360–364, jan. 2007.

SCHMID, M.; RITTER, A.; AFFOLTER, S. Determination of oxidation induction time and temperature by DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 367-371, 2006.

SCHOENFELD, H. D. **Improvements in and relating to emulsifying agents and to processes and compositions in which, or in the preparation of which, emulsifying agents are used.** Depositante: Benninga Mitcham Ltd. GB657659A. Depósito: 06 maio 1948. Concessão: 26 set. 1951. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/009879028/publication/GB657659A?q=pn%3DGGB657659A>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SCHULTEN, H. R.; SIMMLEIT, N.; RUMP, H. H. Soft ionization mass spectrometry of epicuticular waxes isolated from coniferous needles. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 41, p. 209-224, 1986.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: SHAHIDI, F. (Eds.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 1–44.

SEGURA, N.; JACHMANIÁN, I. Zero- trans fats by enzymatic interesterification of blends beef tallow / rice bran oil. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 27, n. 4, 2020.

SELVARAJ, R. et al. Microwave mediated production of FAME from waste cooking oil: Modelling and optimization of process parameters by RSM and ANN approach. **Fuel**, v. 237, p. 40–49, 2019.

SENANAYAKE, S. P. J. N.; SHAHIDI, F. Modification of Fats and Oils via Chemical

and Enzymatic Methods. In: SHAHIDI, F. (Eds.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Hoboken: Wiley, 2020. p. 1–29.

SERRA, T. M. et al. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2203–2206, jun. 2011.

SHARMA, B. K. et al. Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 2, p. 129–136, 2006.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 402, p. 1–18, 2003.

SHASHIDHARA, Y. M.; JAYARAM, S. R. Vegetable oils as a potential cutting fluid—An evolution. **Tribology International**, v. 43, n. 5–6, p. 1073–1081, maio 2010.

SILVA, F. L. et al. Determination of Alkyl esters content by gas chromatography: Validation of method based on short column and response factor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 6, p. 1336–1343, 2018.

SINGH, A. K. Castor oil-based lubricant reduces smoke emission in two-stroke engines. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 287–295, mar. 2011.

SINGH, D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, fev. 2020.

SMEDLEY, S. R. et al. Mayolenes: Labile defensive lipids from the glandular hairs of a caterpillar (*Pieris rapae*). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 10, p. 6822–6827, 2002.

SMITH, M. A. et al. Characterization of novel triacylglycerol estolides from the seed oil of *Mallotus philippensis* and *Trewia nudiflora*. **Lipids**, v. 48, n. 1, p. 75–85, jan. 2013.

SMITH, M. A.; ZHANG, H. Apocynaceae Seed Lipids: Characterization and Occurrence of Isoricinoleic Acid and Triacylglycerol Estolides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 1, p. 105–114, jan. 2016.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2001.

SONI, S.; AGARWAL, M. Lubricants from renewable energy sources – a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 7, n. 4, p. 359–382, out. 2014.

SRINIVASAN, G. R. et al. Influence of fatty acid composition on process optimization and characteristics assessment of biodiesel produced from waste animal fat. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, 2020.

SRIVASTAVA, S. P. **Developments in lubricant technology**. Hoboken: Wiley,

2014.

STEPINA, V.; VESELY, V. **Lubricants and Special Fluids**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1992.

STOLP, L. J.; GRONLUND, P. J.; KODALI, D. R. Soybean Oil Fatty Acid Ester Estolides as Potential Plasticizers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 6, p. 727–738, jun. 2019.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Some efforts in developing sustainable processes for integrated production of chemicals and fuels in fat and oil-based biorefineries. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 25, 2020.

SUDARSANAM, P. et al. Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 22, p. 8349–8402, nov. 2018.

SUN, J. et al. **Antifoaming agent containing organosilicone modified castor oil for PVA (Polyvinyl Alcohol) production and preparation method of antifoaming agent**. Depositante: Xian Suny Fine Chemicals Co Ltd. CN107551609A. Depósito: 29 set. 2017. Concessão: 09 jan. 2018. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/060984618/publication/CN107551609A?q=pn%3DCN107551609A>>. Acesso em: 02 ago. 2023.

SYAHIR, A. Z. et al. A review on bio-based lubricants and their applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 997–1016, dez. 2017.

TAMBURINI, D.; DYER, J.; BONADUCE, I. The characterisation of shellac resin by flow injection and liquid chromatography coupled with electrospray ionisation and mass spectrometry. **Scientific Reports**, v. 7, p. 14784, 2017.

TAN, C. P. et al. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, v. 76, p. 385–389, 2002.

TENORE, R. R. **Process for the direct manufacture of polyglycerol polyricinoleate**. Depositante: Stepan Company. WO2007027447A1. Depósito: 17 ago. 2006. Concessão: 08 mar. 2007. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/WO2007027447A1/>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

THOMAS, A.; MATTHÄUS, B.; FIEBIG, H.-J. Fats and Fatty Oils. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 1–84.

TULASHIE, S. K.; KOTOKA, F. The potential of castor, palm kernel, and coconut oils as biolubricant base oil via chemical modification and formulation. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 16, p. 100480, maio 2020.

TULLOCH, A. P. Beeswax—Composition and Analysis. **Bee World**, v. 61, n. 2, p. 47–62, 1980.

TWITCHELL, E. **Process of effecting a combination between selected members of the alcohols and fatty acid**. US844426A. Depósito: 13 nov. 1905. Concessão: 19 fev. 1907. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US844426A/>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

UTAMI, M. et al. Synthesis of biodiesel from castor oil catalyzed by sodium hydroxide dispersed on bentonite. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 53, p. 102526, 2022.

VADGAMA, R. N.; ODANETH, A. A.; LALI, A. M. New synthetic route for polyricinoleic acid with Tin (II) 2-ethylhexanoate. **Heliyon**, v. 5, n. 6, 2019.

VALENTE, O. S. et al. Physical-chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1700–1702, 2011.

VAN DER GRACHT, W. J. F. R. **Surface active compounds and method for the production thereof**. Depositante: Lever Brothers Co. US2785978A. Depósito: 07 abr. 1952. Concessão: 19 mar. 1957. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2785978A/>>. Acesso em: 14 jun. 2023.

VERMA, A.; KUMAR, N.; RAJ, R. Direct prediction of foamability of aqueous surfactant solutions using property values. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, n. 114635, 2021.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–1071, set. 2016.

VERMA, T. N. et al. A comprehensive review of the influence of physicochemical properties of biodiesel on combustion characteristics, engine performance and emissions. **Journal of Traffic and Transportation Engineering**, v. 8, n. 4, p. 510–533, 2021.

VIEIRA, B.; NADALETI, W. C.; SARTO, E. The effect of the addition of castor oil to residual soybean oil to obtain biodiesel in Brazil: Energy matrix diversificatio. **Renewable Energy**, v. 165, p. 657-667, 2021.

VILLENEUVE, P. et al. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 9, p. 113–148, 2000.

VLAHOV, G.; GIULIANI, A. A.; DEL RE, P. ¹³C NMR spectroscopy for determining the acylglycerol positional composition of lampante olive oils. Chemical shift assignments and their dependence on sample concentration. **Analytical Methods**, v. 2, n. 7, p. 916–923, 2010.

WAGNER, R. et al. **Nonionic polymeric fatty acid compounds for the treatment of fibrous amino acid-based substrates, especially hair**. Depositante: Momentive Performance Materials GMBH. WO2021123911A2. Depósito: 15 dez. 2020.

Concessão: 24 jun. 2021. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/WO2021123911A2>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

WANG, G.; SUN, S. Synthesis of ricinoleic acid estolides by the esterification of ricinoleic acids using functional acid ionic liquids as catalysts. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 7, p. 753–759, 2017.

WANG, L. B. et al. Influence of fatty acid composition of woody biodiesel plants on the fuel properties. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 40, n. 4, p. 397–404, 2012.

WEISS, T. J.; JACOBSON, G. A.; WIEDERMANN, L. H. Reaction mechanics of sodium methoxide treatment of lard. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 38, p. 396–399, 1961.

WIRKOWSKA-WOJDYŁA, M. et al. The influence of interesterification on the thermal and technological properties of milkfat-rape seed oil mixture and its potential use in incorporation of model meat batters. **Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 1–12, jan. 2021.

WOOL, R. P. New Polymers, Renewables as Raw Materials. In: MEYERS, R. A. (Eds.). **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. Nova Iorque: Springer, 2012. p. 6896–6938.

XU, J. et al. The conversion of linoleic acid into hydroxytetrahydrofuran-structured bio-lubricant. **Journal of Environmental Management**, v. 291, ago. 2021.

XUE, W. et al. The direct synthesis of a bio-lubricant by the oligomerization of methyl linoleate: Via castor oil. **Green Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 6658–6666, 2019.

YAO, L. et al. Synthesis and physical properties of potential biolubricants based on ricinoleic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 8, p. 937–945, 2010.

YAO, L. et al. Physical and monolayer film properties of potential fatty ester biolubricants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 7, p. 910–917, 2014.

YEBOAH, A. et al. Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 399–413, 2021.

YORE, M. M. et al. Discovery of a class of endogenous mammalian lipids with anti-diabetic and anti-inflammatory effects. **Cell**, v. 159, n. 2, p. 318–332, 2014.

YOSHIDA, Y. et al. Enzymatic synthesis of estolides by a bioreactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 261–267, 1997.

ZAINAL, N. A. et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.

82, p. 80–102, 2018.

ZERKOWSKI, J. A. Estolides: From structure and function to structured and functionalized. **Lipid Technology**, v. 20, n. 11, p. 253–256, nov. 2008.

ZERKOWSKI, J. A.; NUÑEZ, A.; SOLAIMAN, D. K. Y. Structured estolides: Control of length and sequence. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p. 277–284, mar. 2008.

ZHANG, H. et al. Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 633-644, 2003.

ZHANG, H. et al. Rapid identification of triacylglycerol-estolides in plant and fungal oils. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 186–194, maio 2012.

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

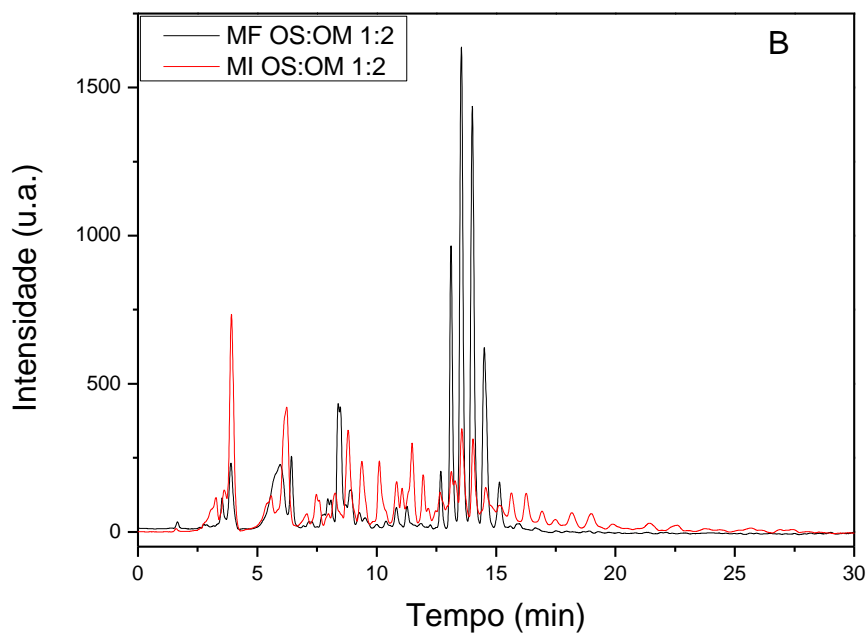
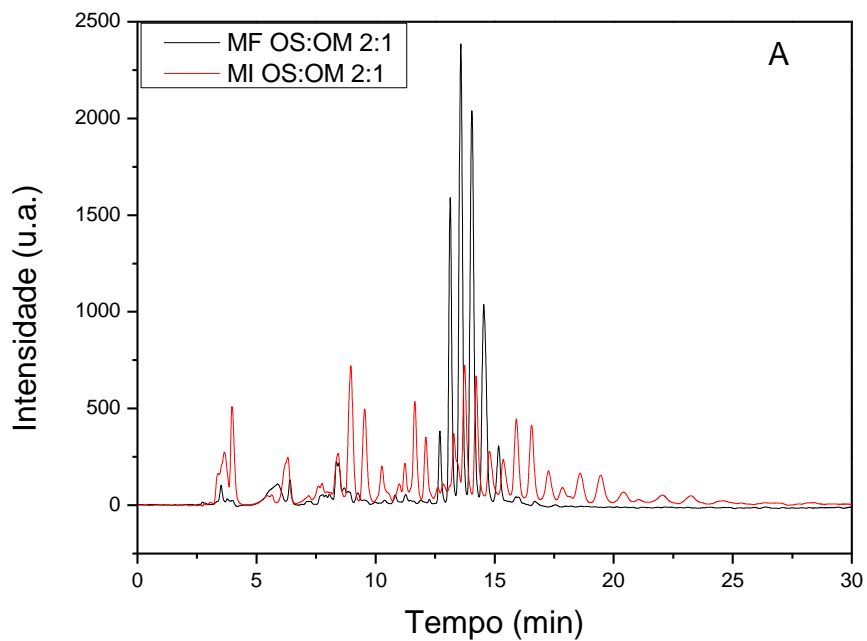
ZHANG, Z. et al. Modification of palm-based oil blend via interesterification: Physicochemical properties, crystallization behaviors and oxidative stabilities. **Food Chemistry**, v. 347, p. 129070, jun. 2021.

ZHUANG, F. **Low viscosity defoamer formula**. Depositante: Zhuang Faying. CN109943135A. Depósito: 21 dez. 2017. Concessão: 28 jun. 2019. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/067004620/publication/CN109943135A?q=pn%3DCN109943135A>>. Acesso em: 02 ago. 2023.

ZOLESKI, B. H.; GAETANI, F. J. **Low foaming railway diesel engine lubricating oil compositions**. Depositante: Texaco Inc. US4428850A. Depósito: 28 jan. 1982. Concessão: 31 jan. 1984. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4428850A>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

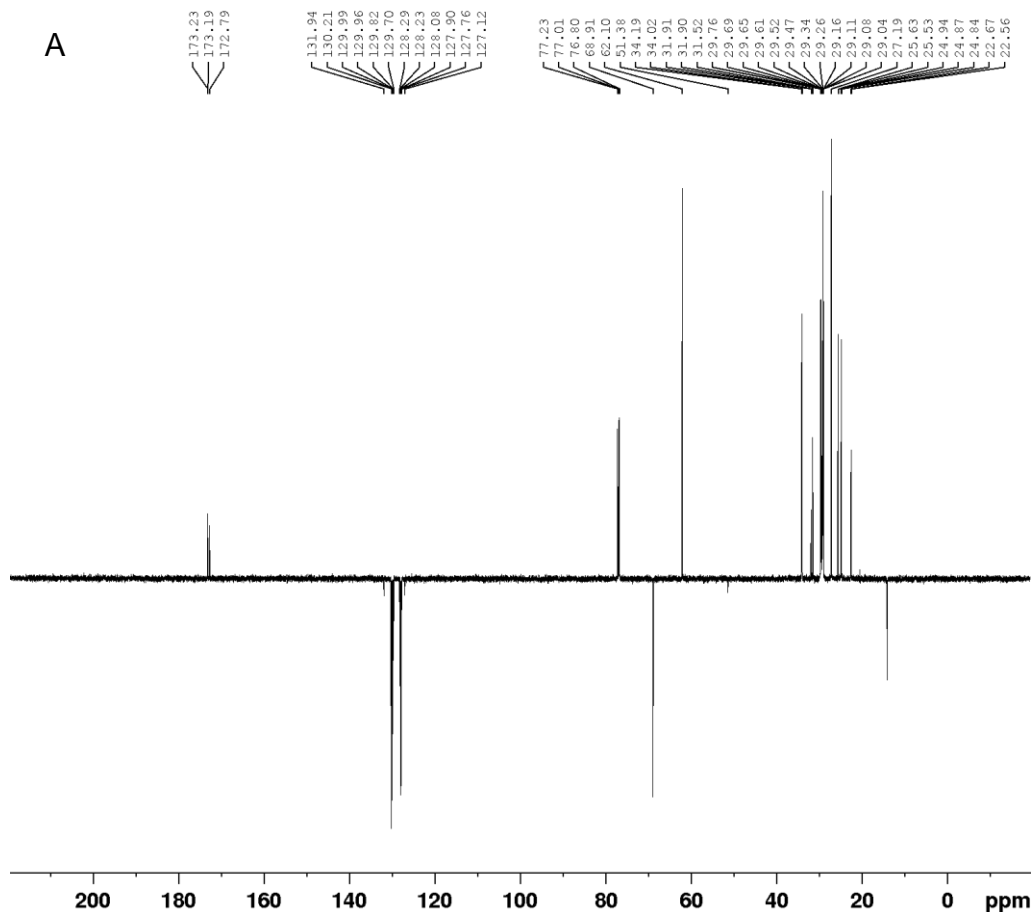
APÊNDICES

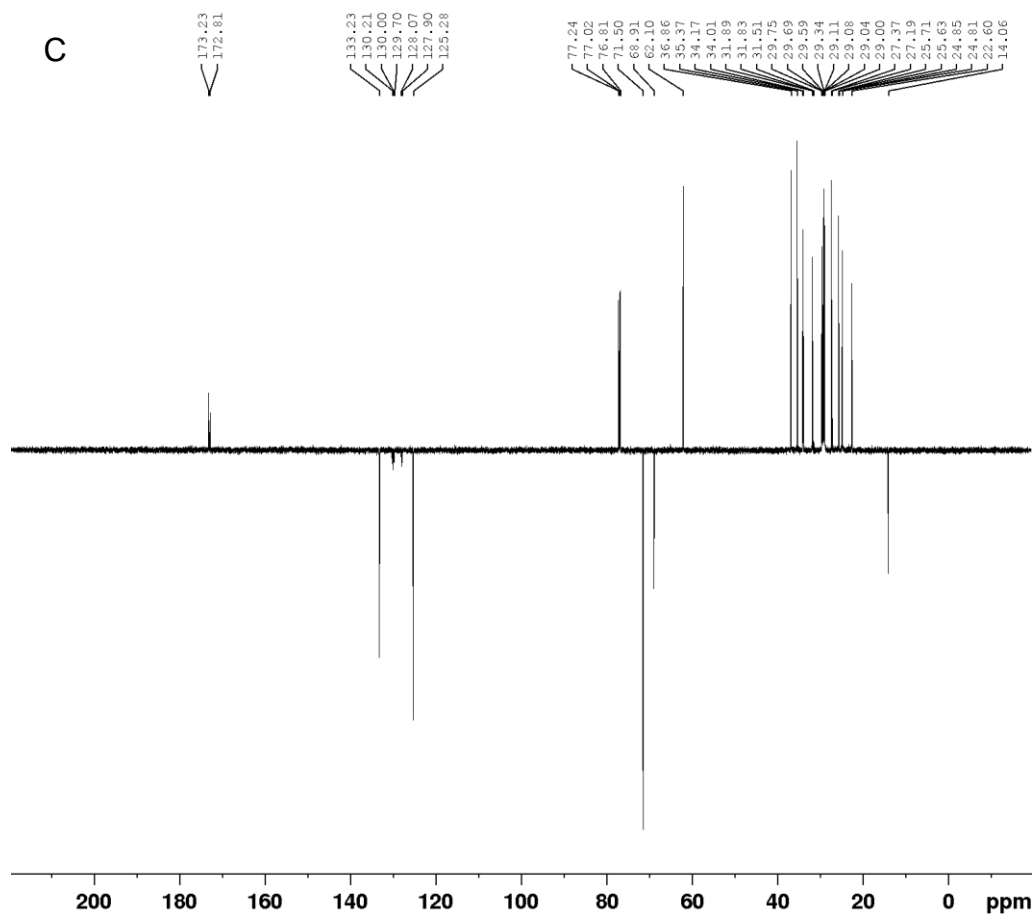
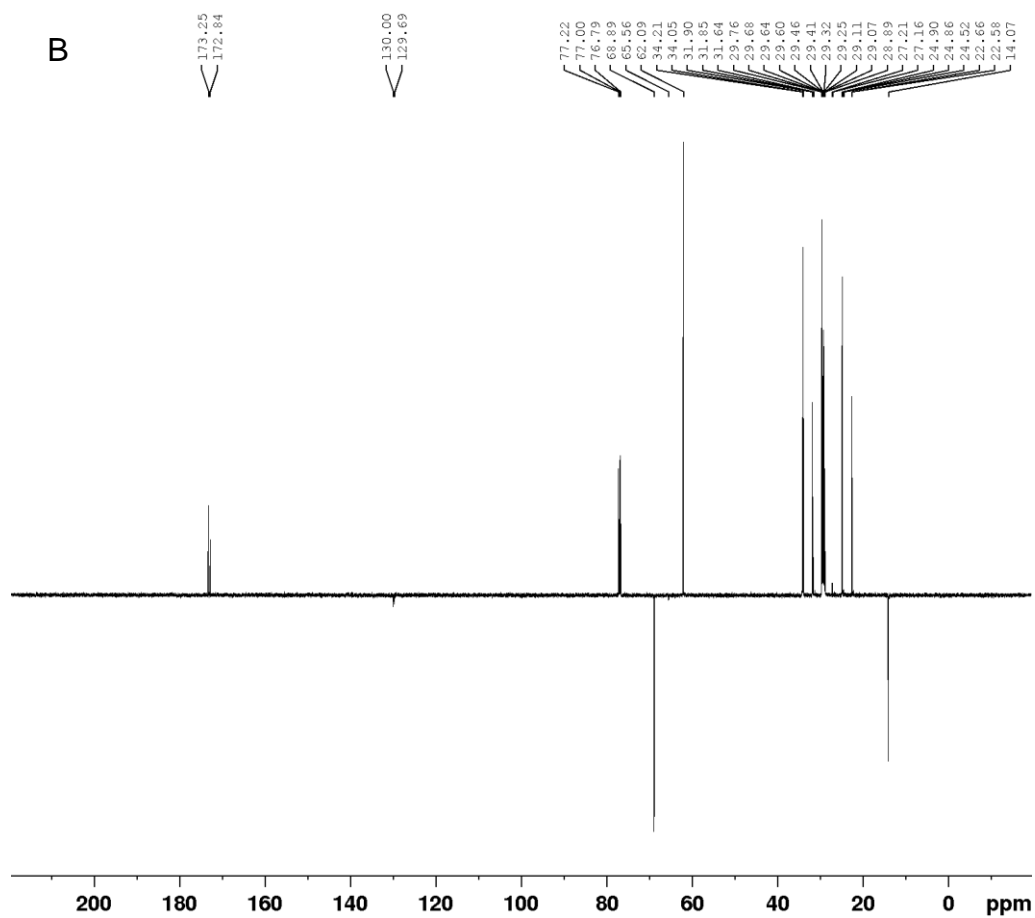
APÊNDICE A – Cromatogramas (HPLC-UV) das misturas físicas (MF) e interesterificadas (MI) entre os óleos de soja (OS) e mamona (OM) em proporções m:m 2:1 (A) e 1:2 (B).

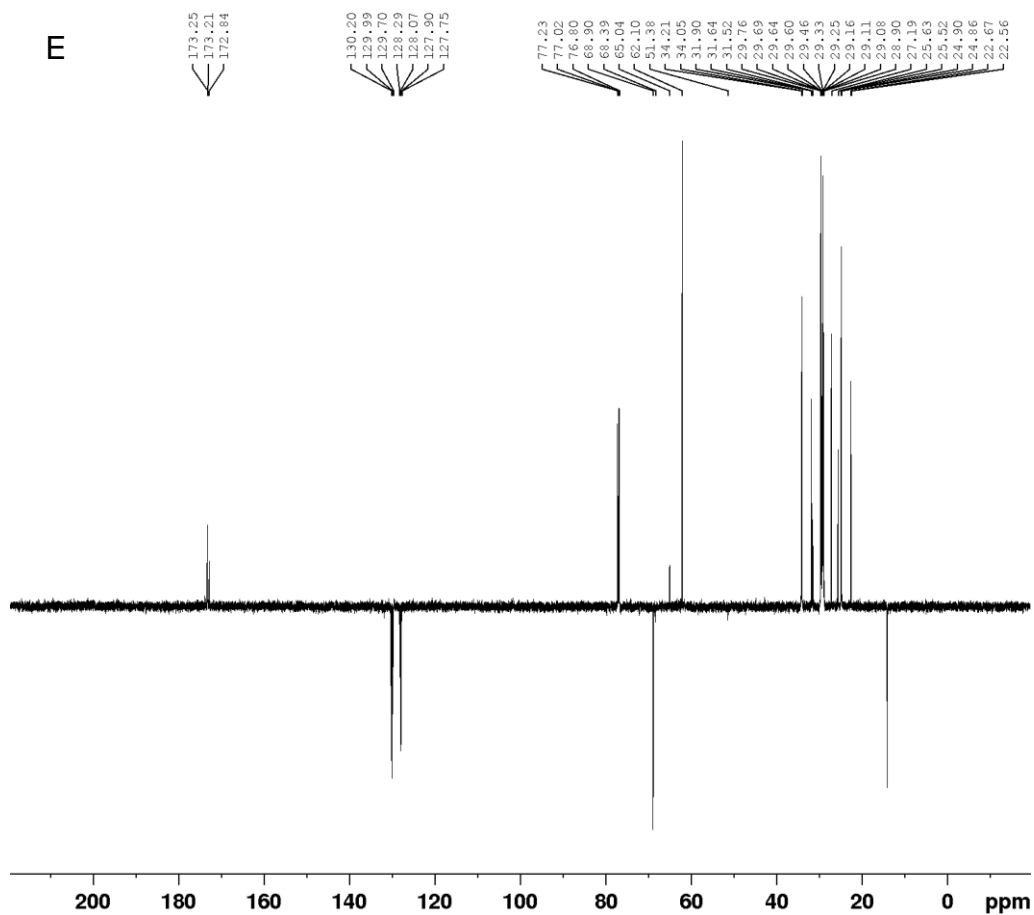
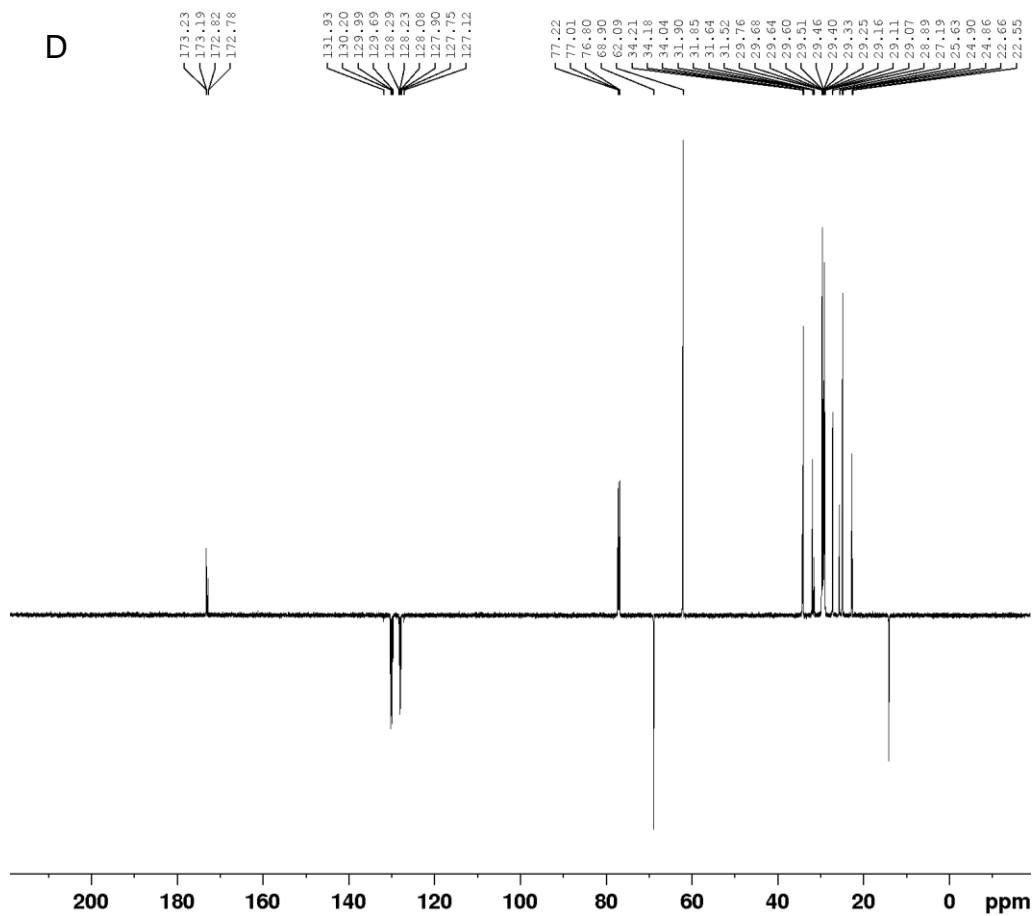


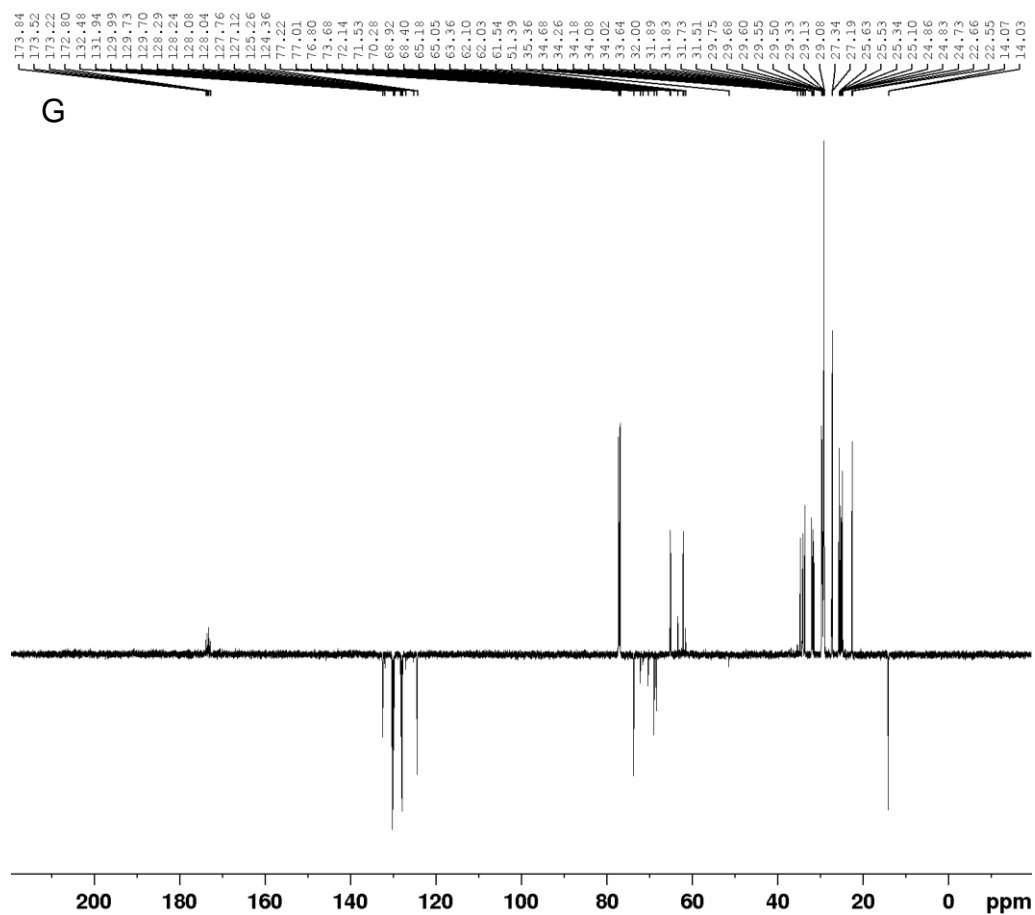
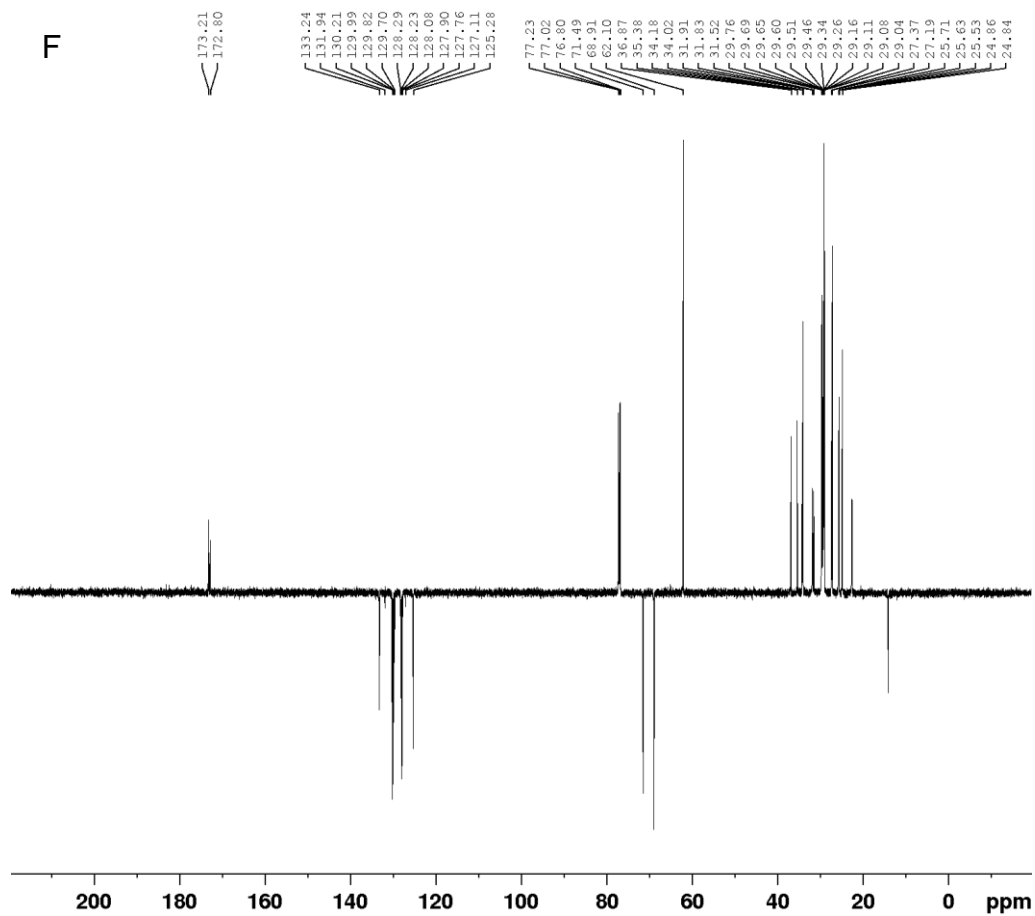
Fonte: Autor (2023).

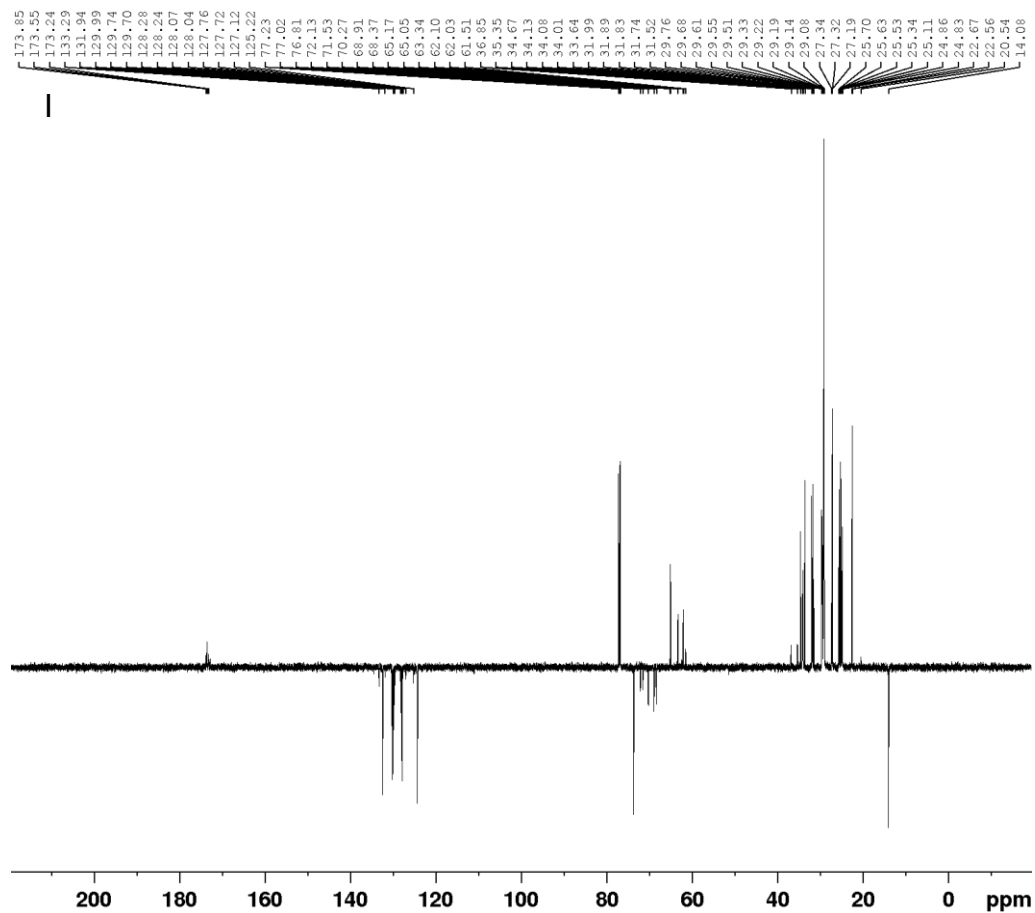
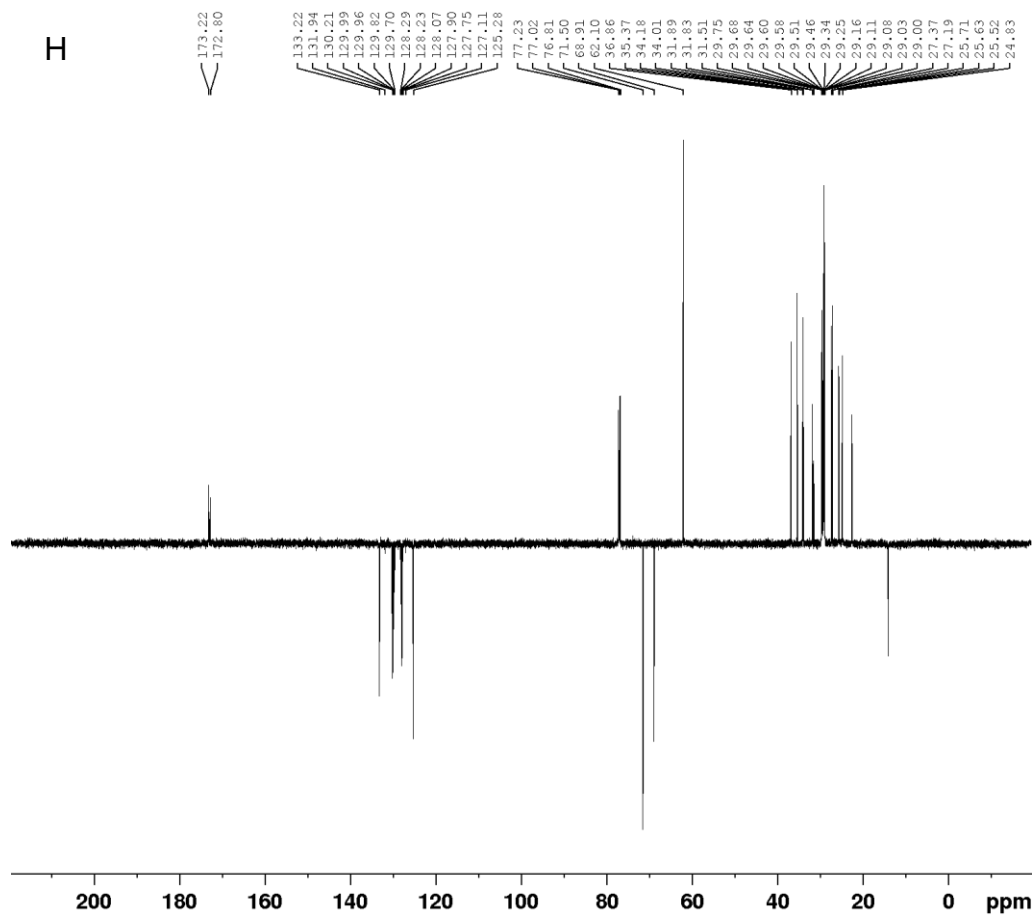
APÊNDICE B – RMN ^{13}C de: A) óleo de soja (OS); B) óleo de coco (OC); C) óleo de mamona (OM); D) OS:OC física (1:1, m:m); E) OS:OC interesterificada (1:1, m:m); F) OS:OM física (2:1, m:m); G) OS:OM interesterificada (2:1, m:m); H) OS:OM física (1:1, m:m); I) OS:OM interesterificada (1:1, m:m); J) OS:OM física (1:2, m:m); K) OS:OM interesterificada (1:2, m:m); L) OC:OM física (1:1, m:m); M) OC:OM interesterificada (1:1, m:m); N) OM interesterificado.

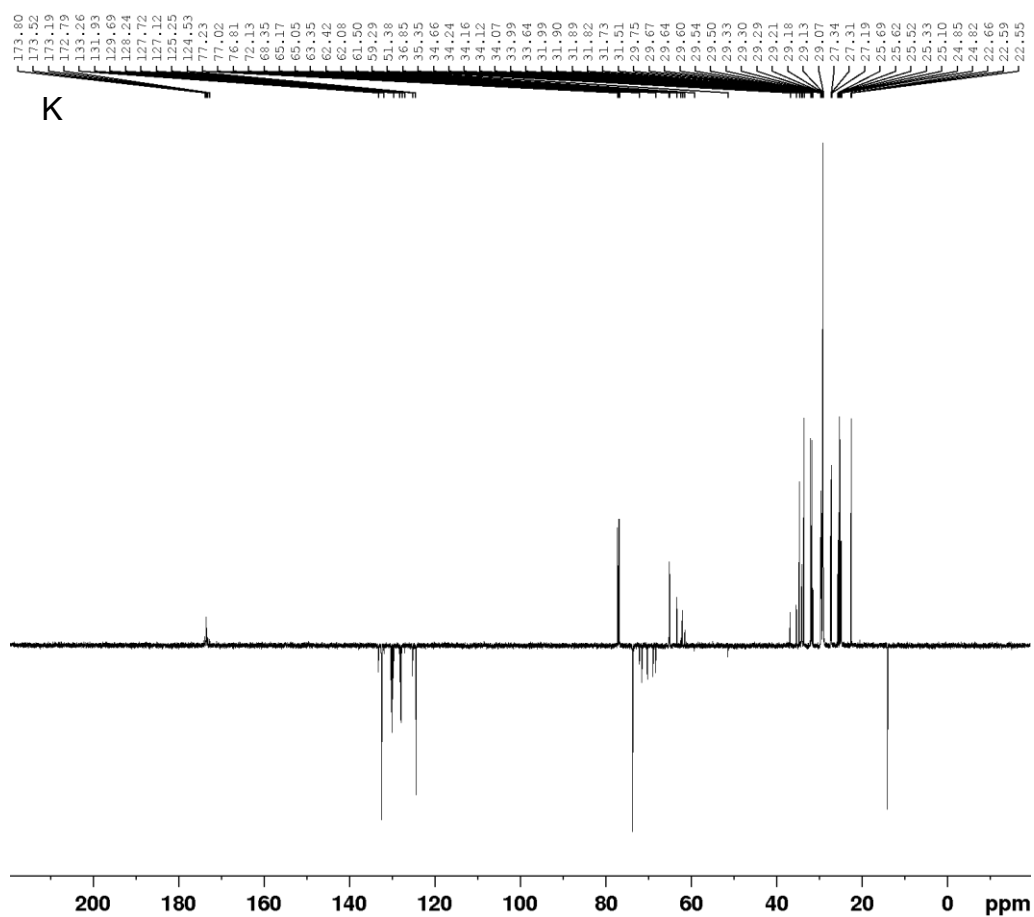
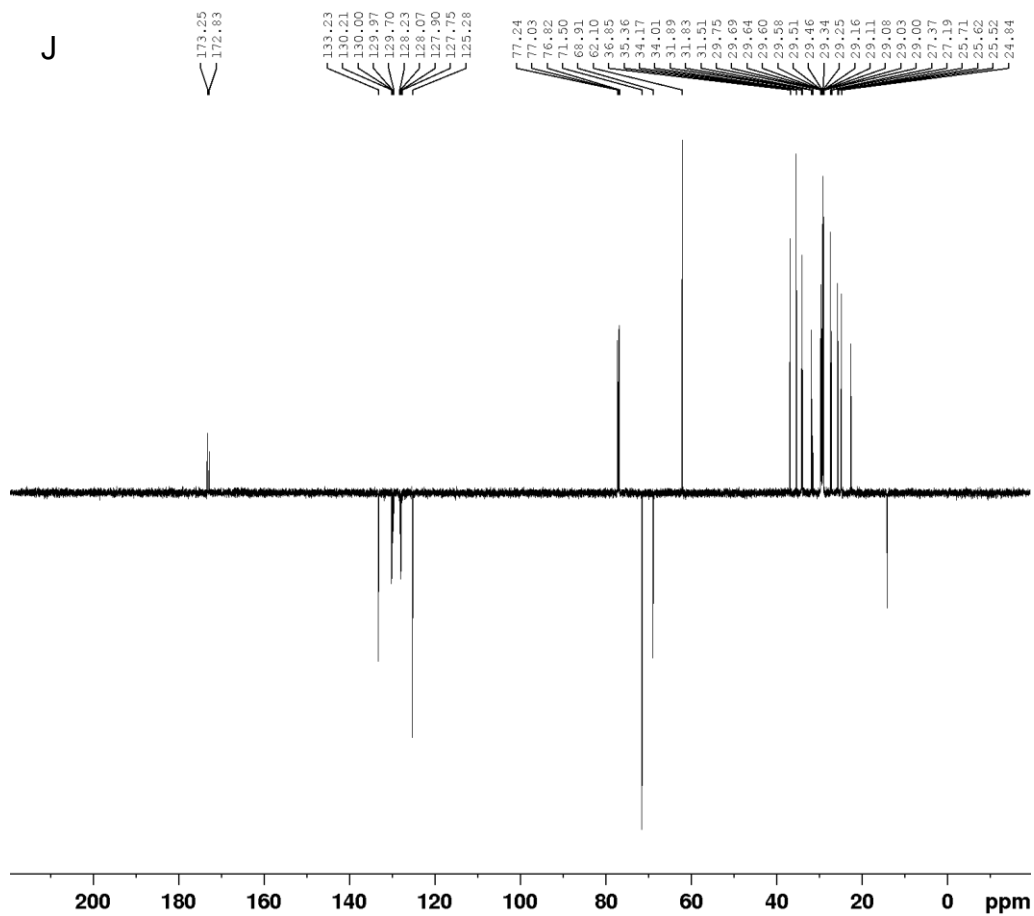


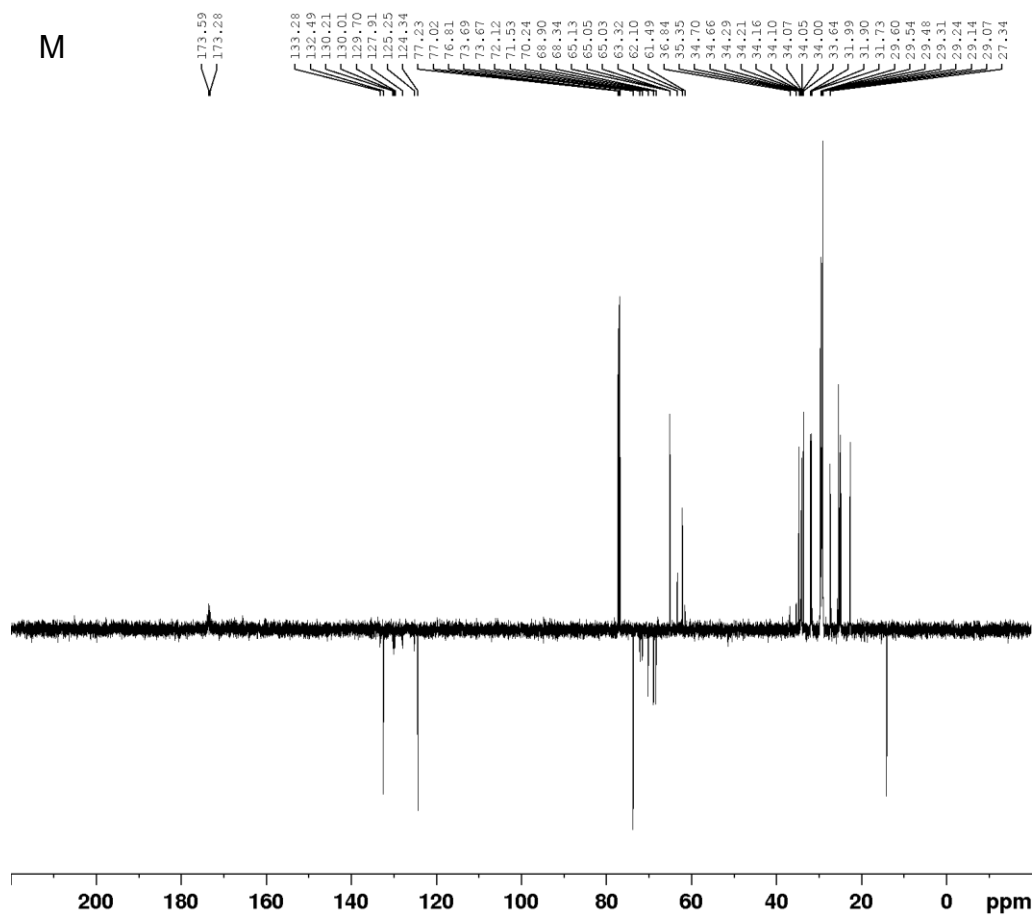
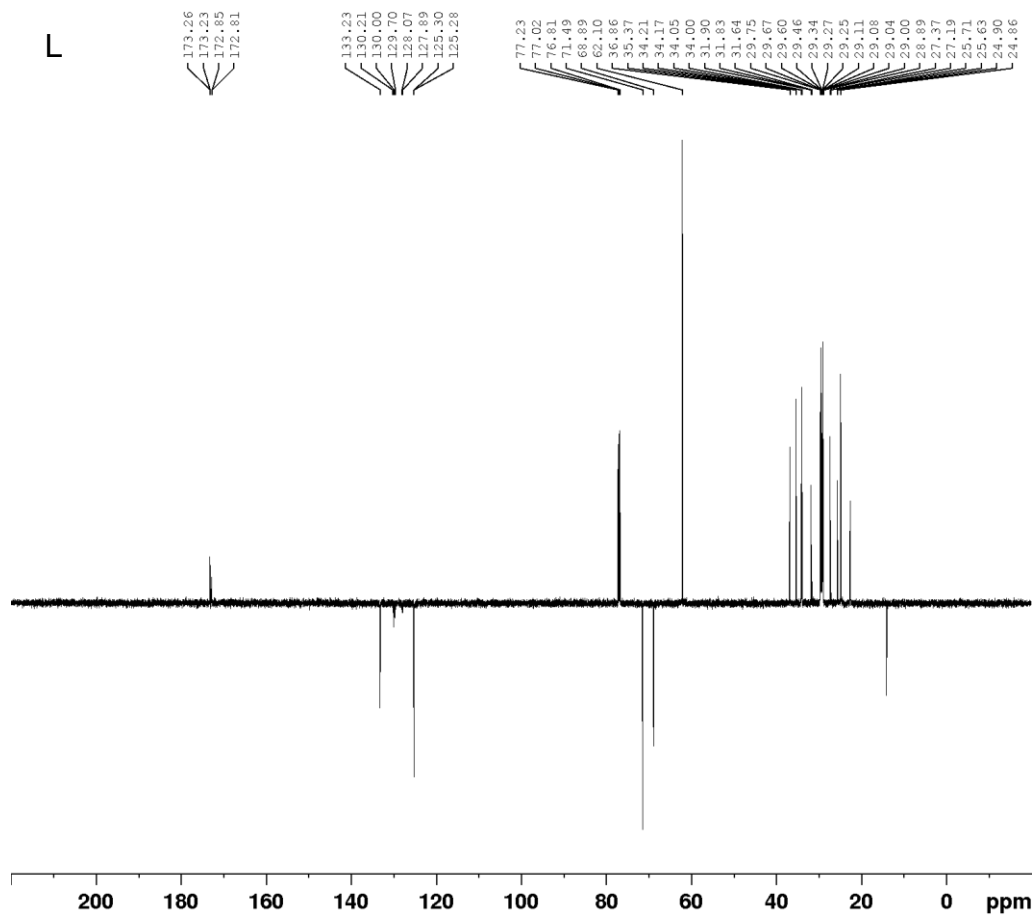


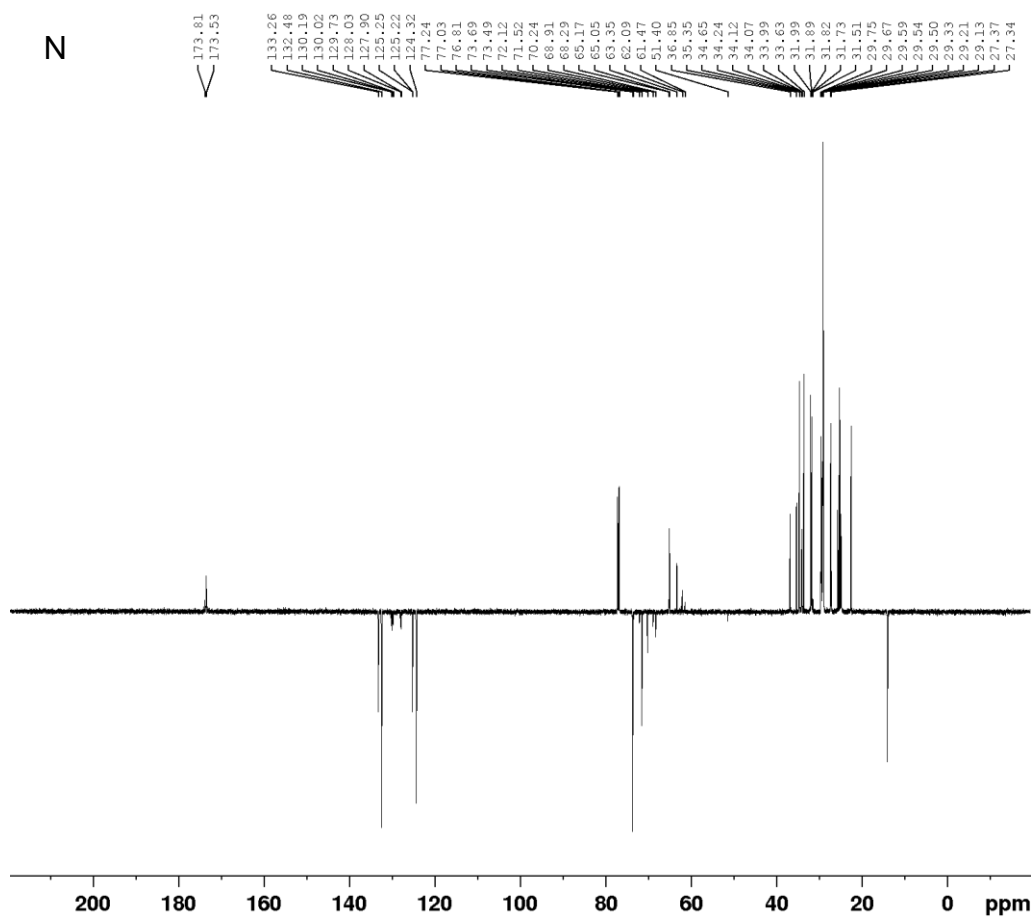








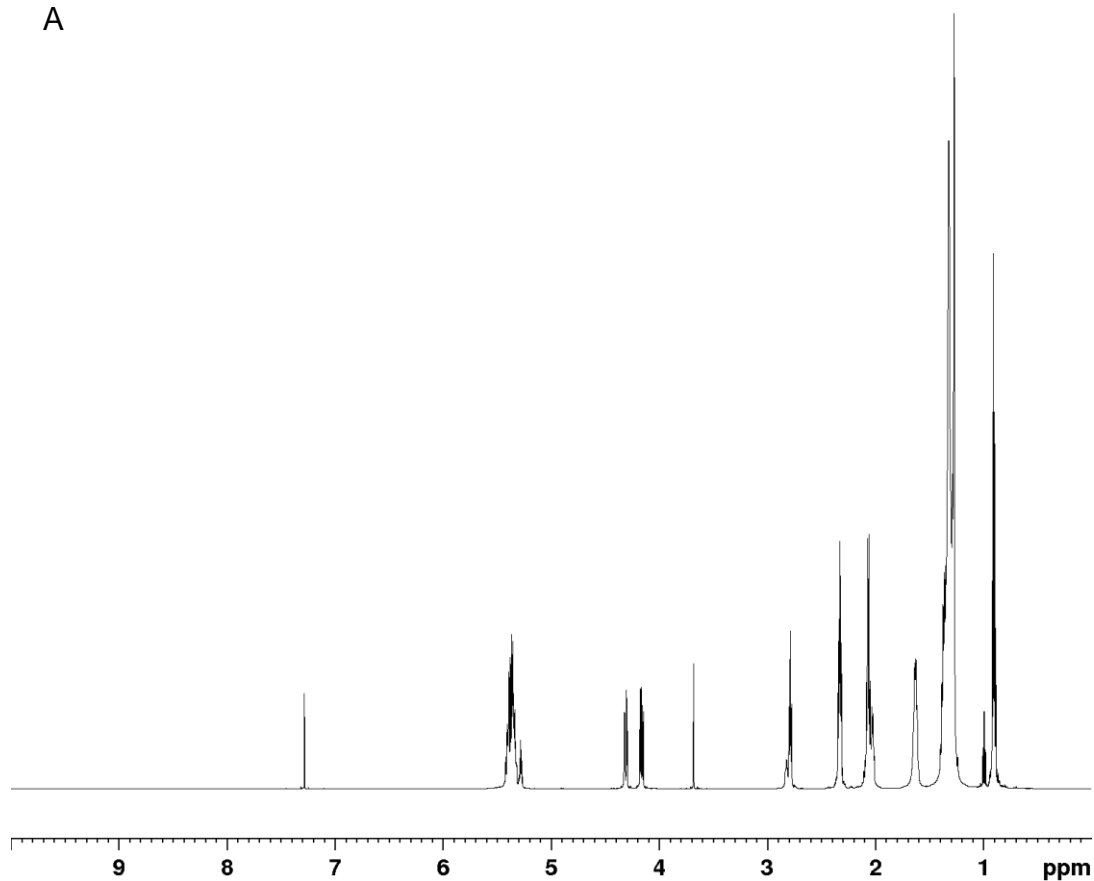




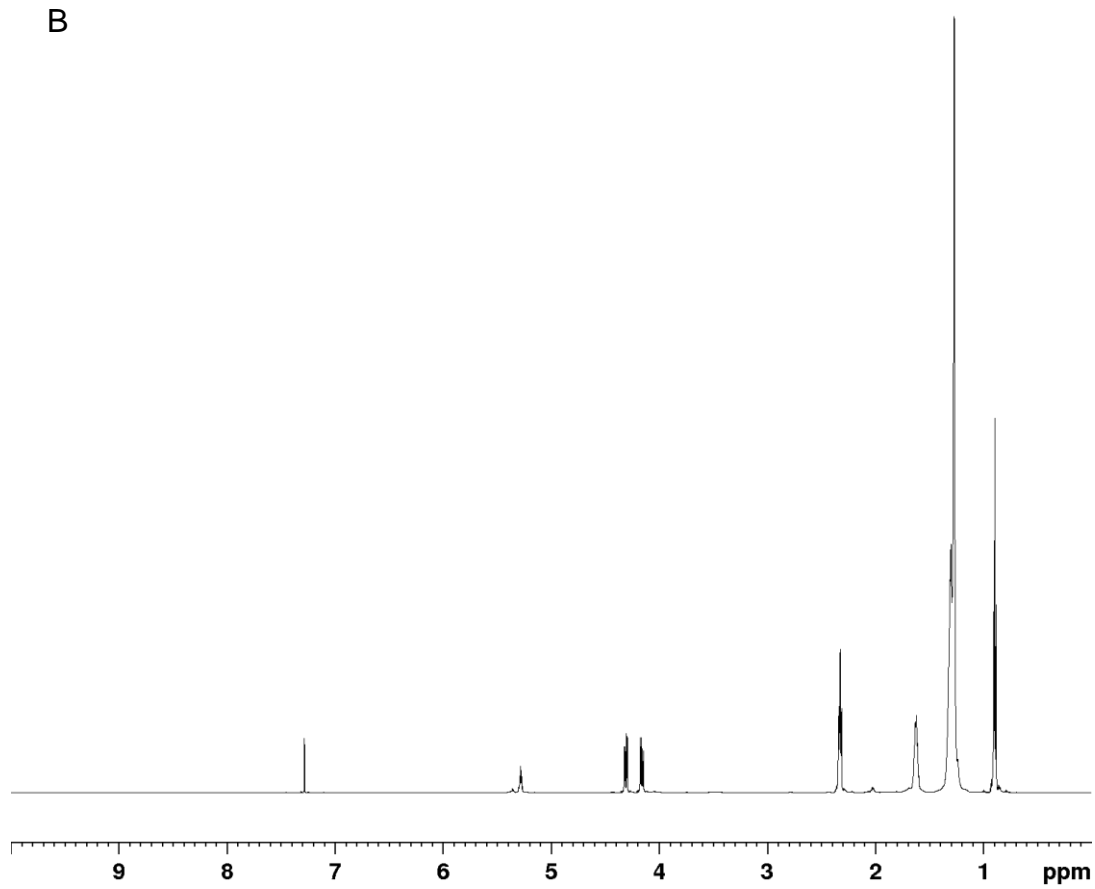
Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE C – RMN ^1H de: A) óleo de soja (OS); B) óleo de coco (OC); C) óleo de mamona (OM); D) OS:OC física (1:1, m:m); E) OS:OC interesterificada (1:1, m:m); F) OS:OM física (2:1, m:m); G) OS:OM interesterificada (2:1, m:m); H) OS:OM física (1:1, m:m); I) OS:OM interesterificada (1:1, m:m); J) OS:OM física (1:2, m:m); K) OS:OM interesterificada (1:2, m:m); L) OC:OM física (1:1, m:m); M) OC:OM interesterificada (1:1, m:m); N) OM interesterificado.

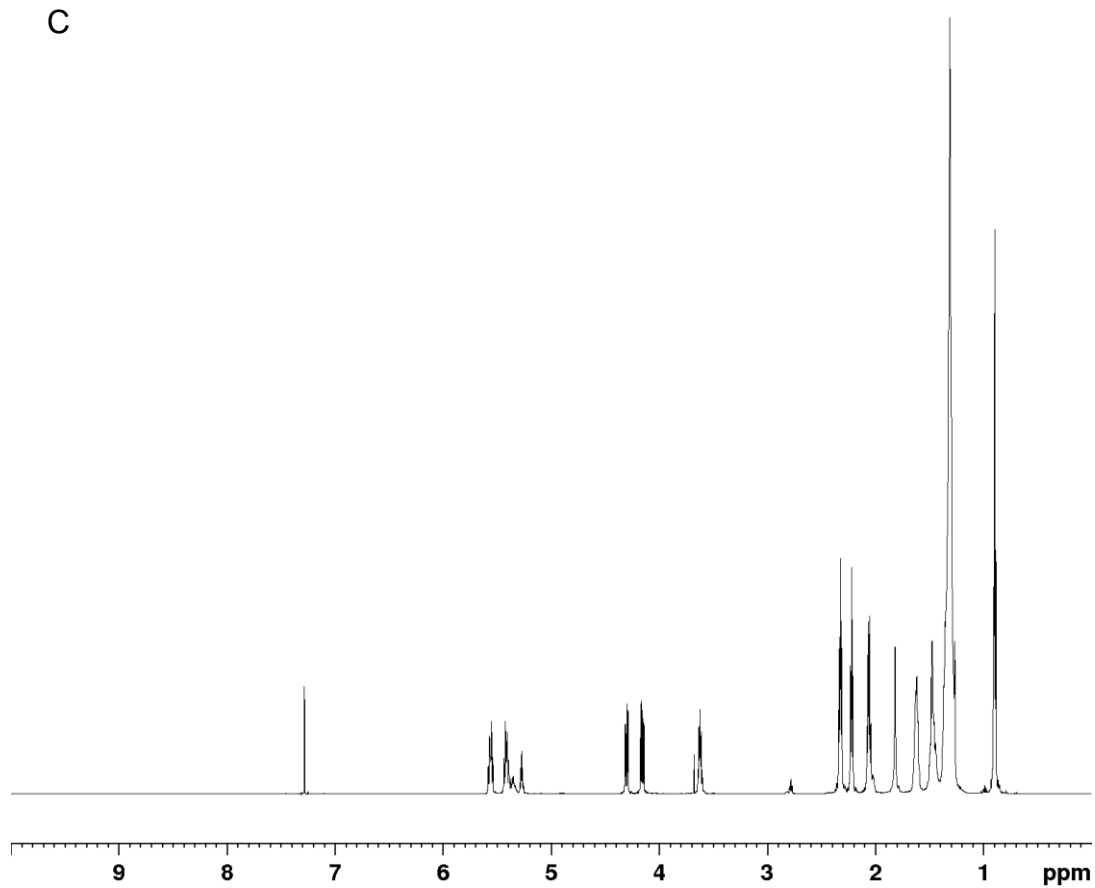
A



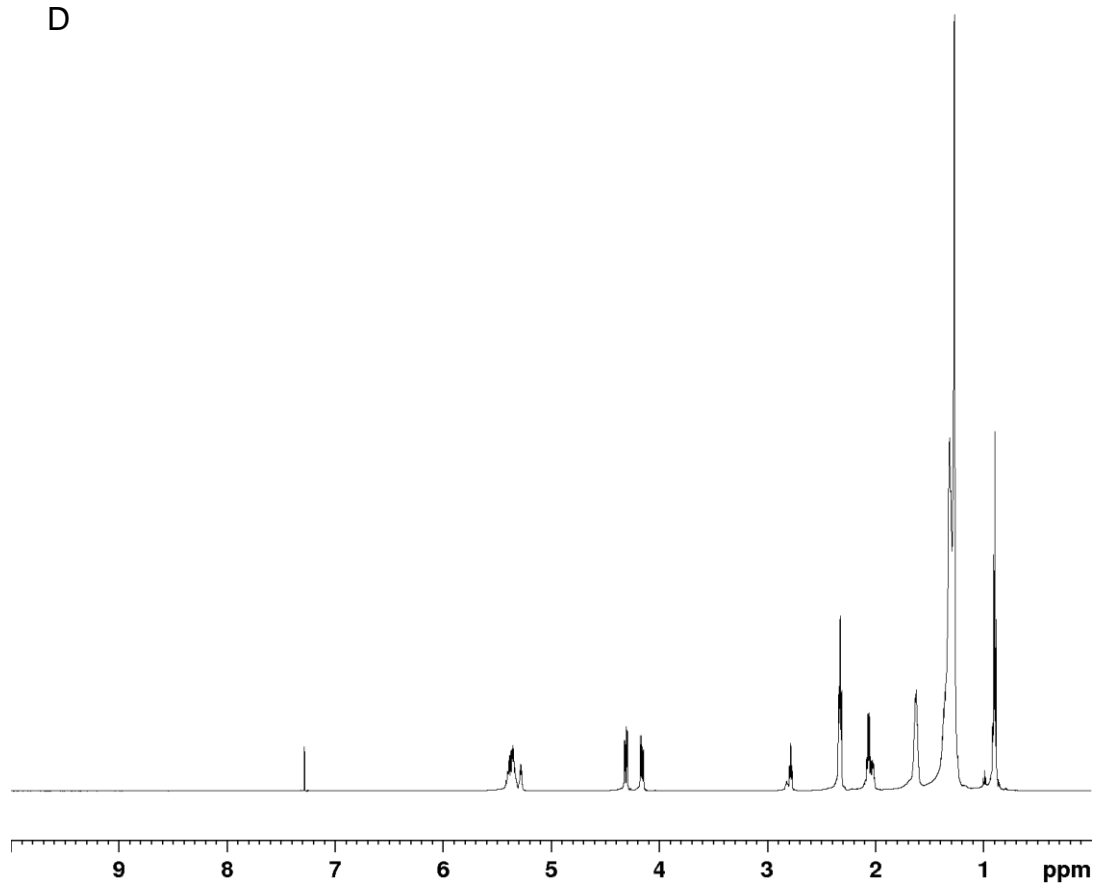
B



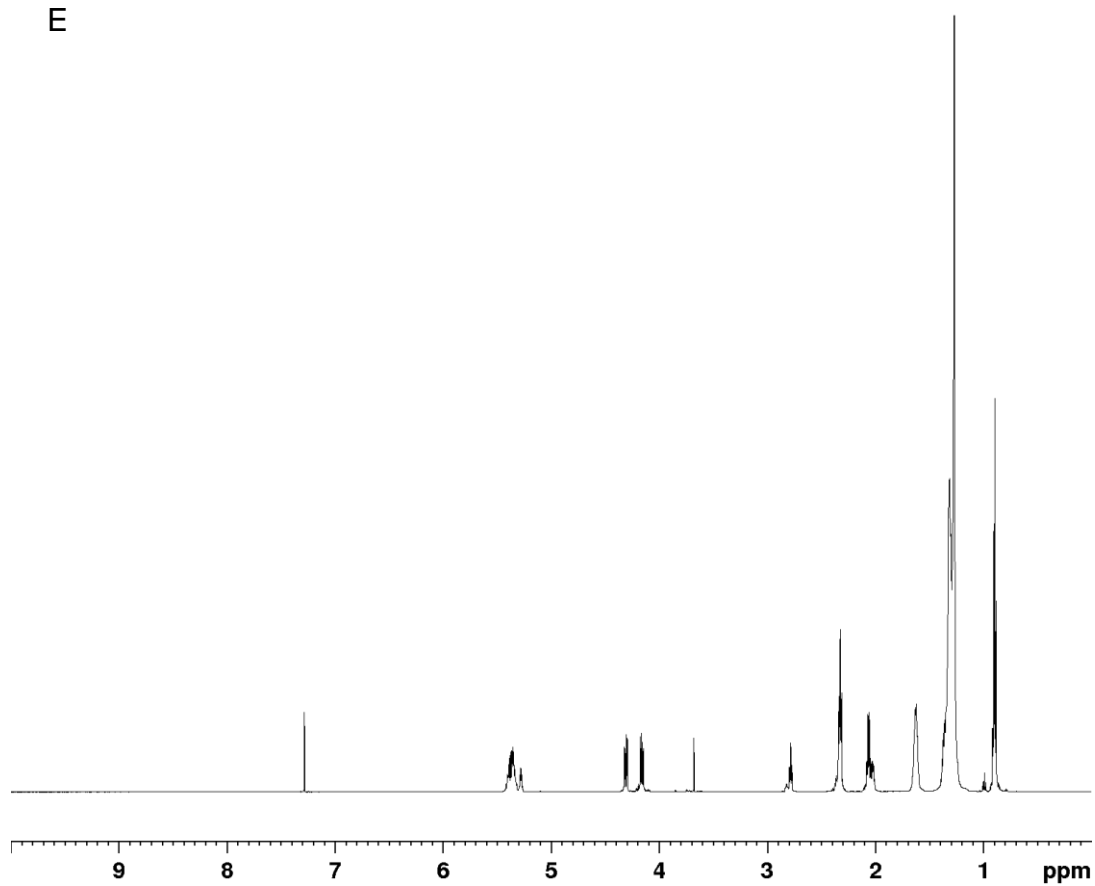
C



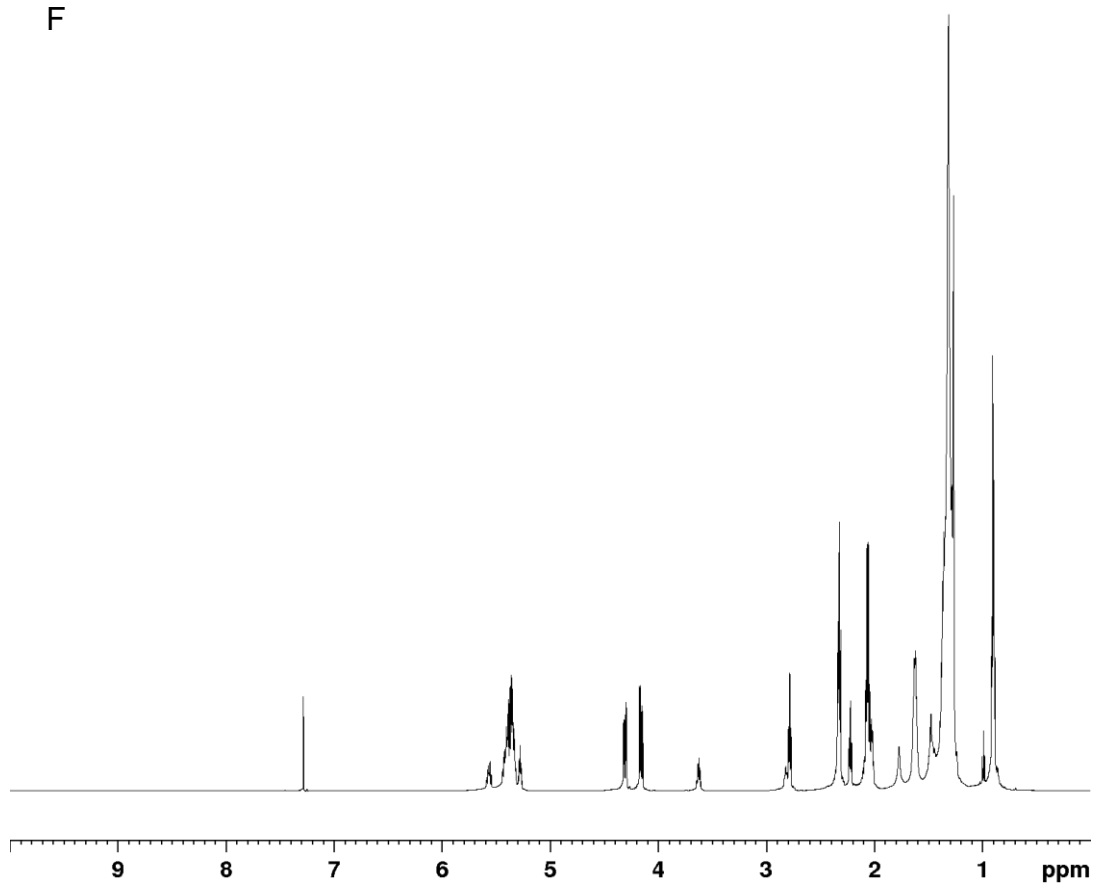
D



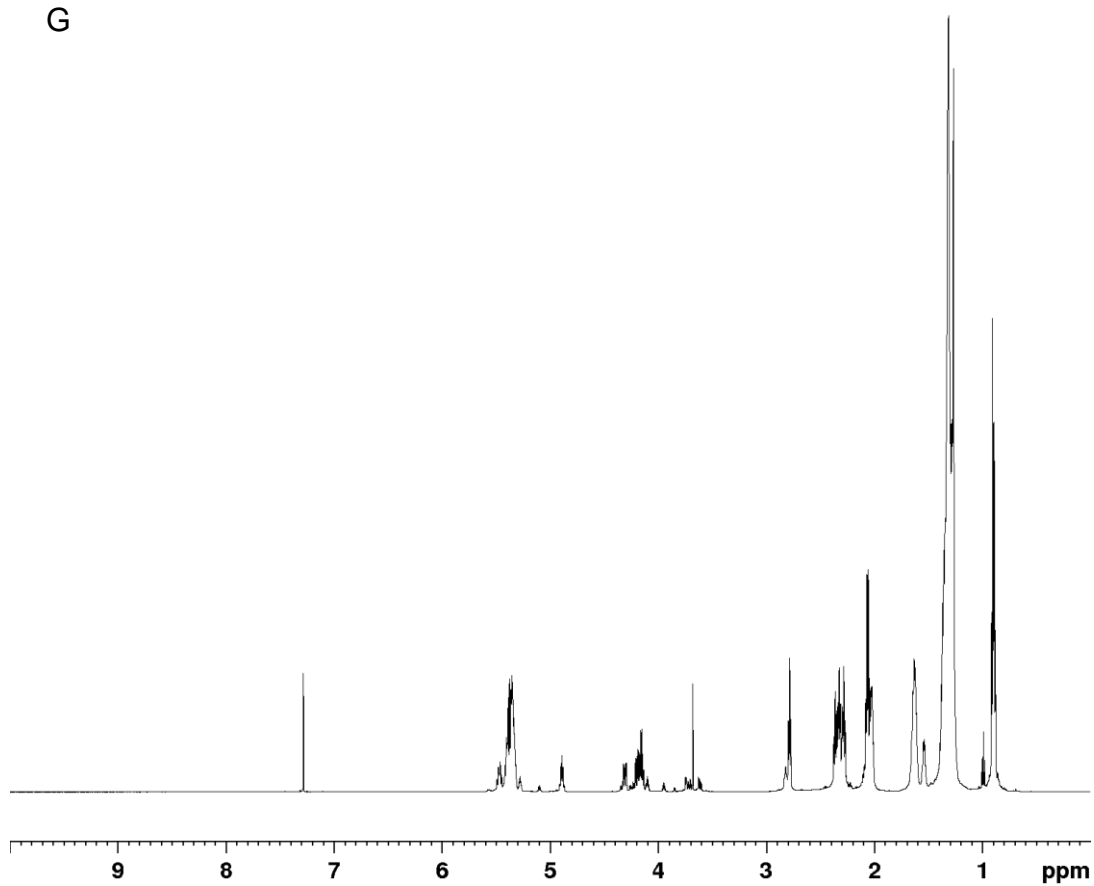
E



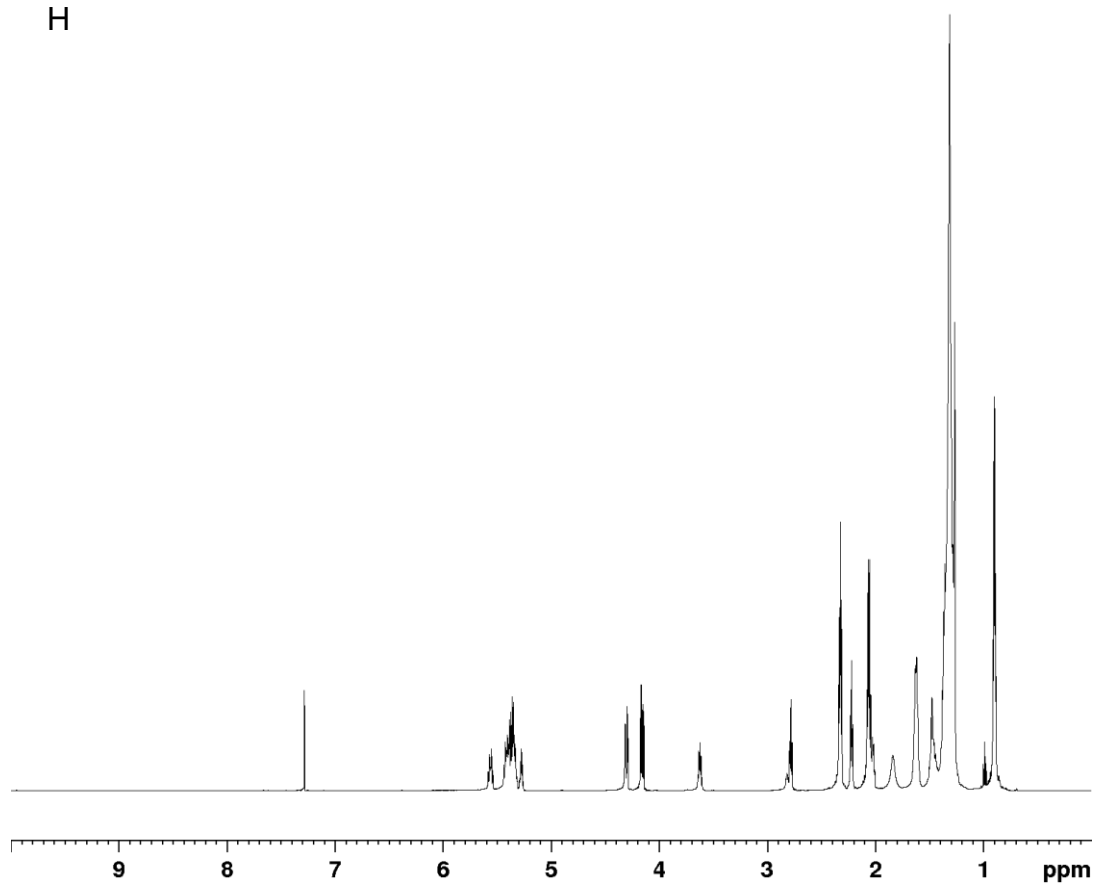
F



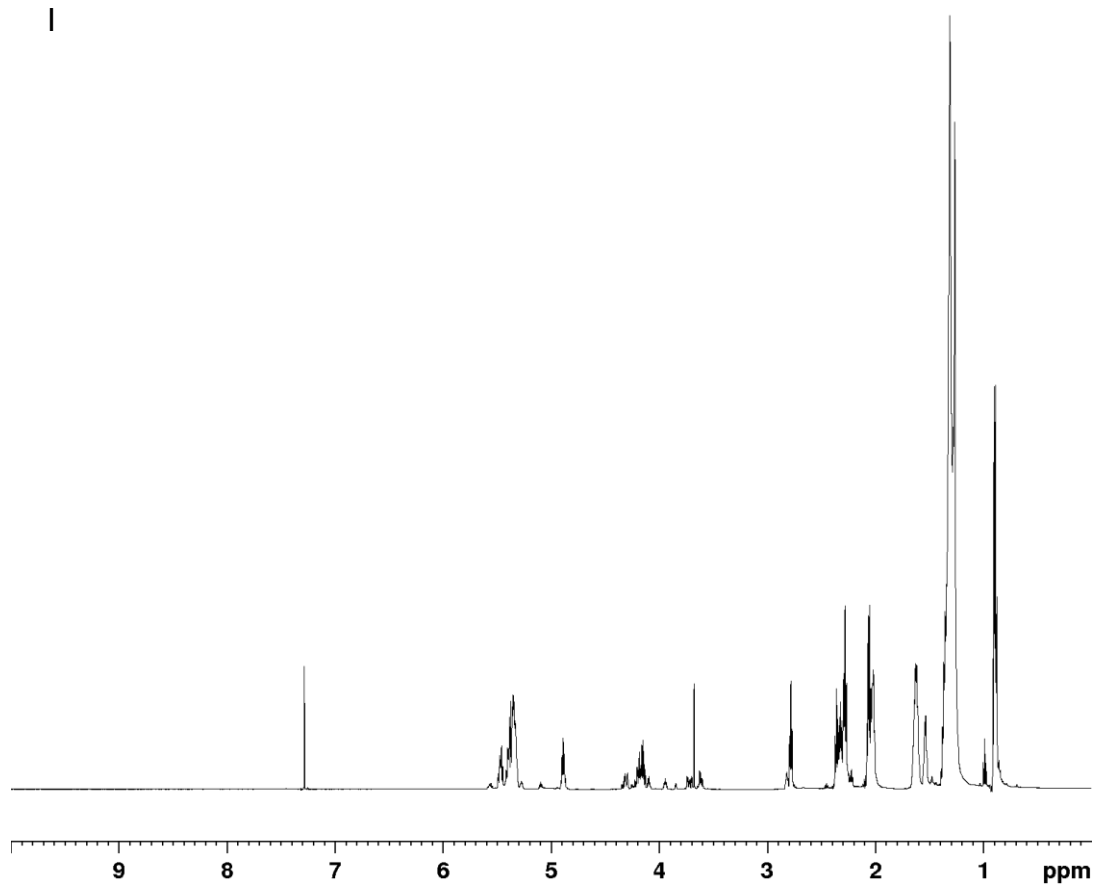
G



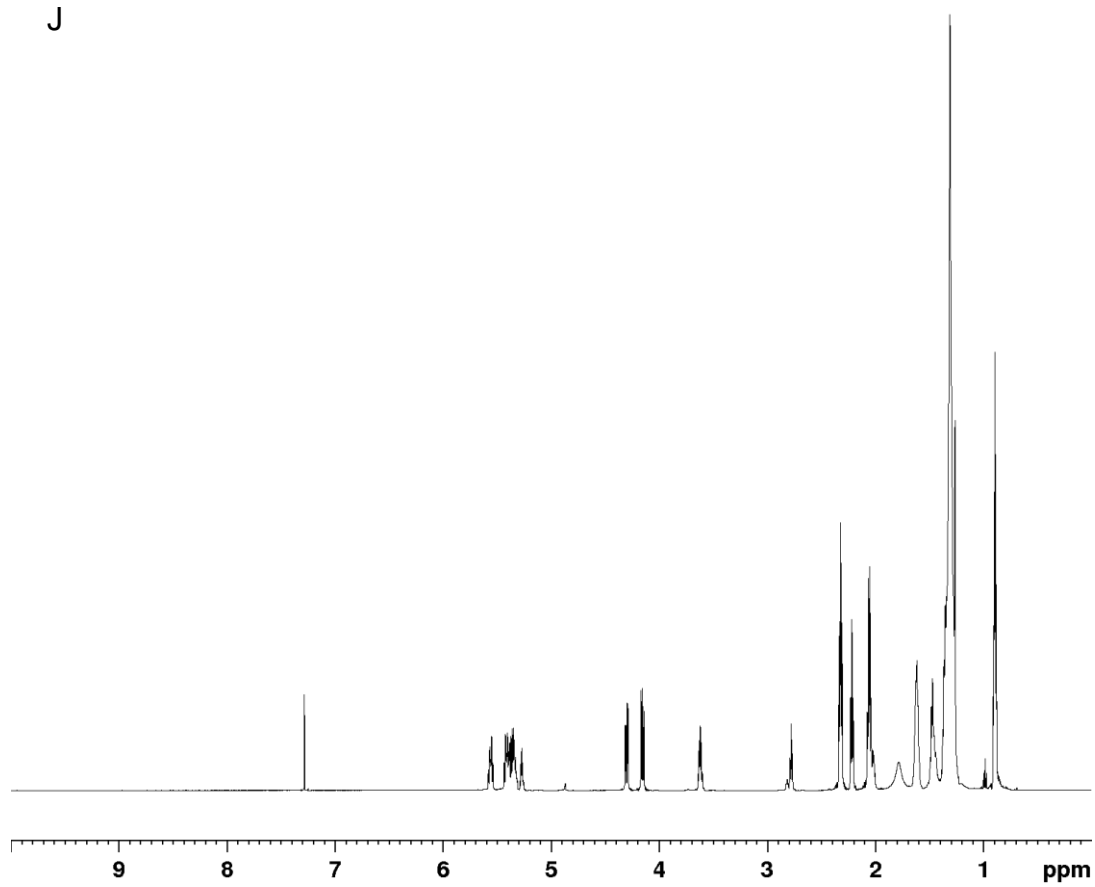
H



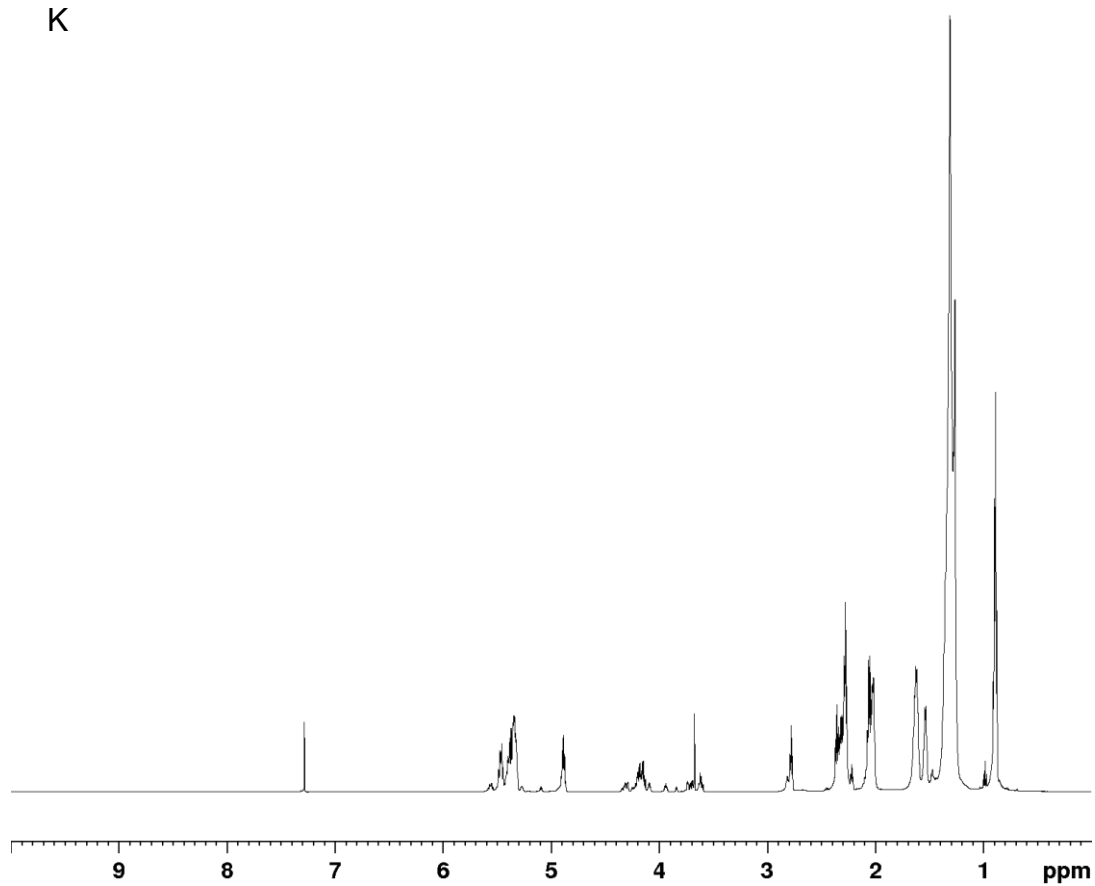
I



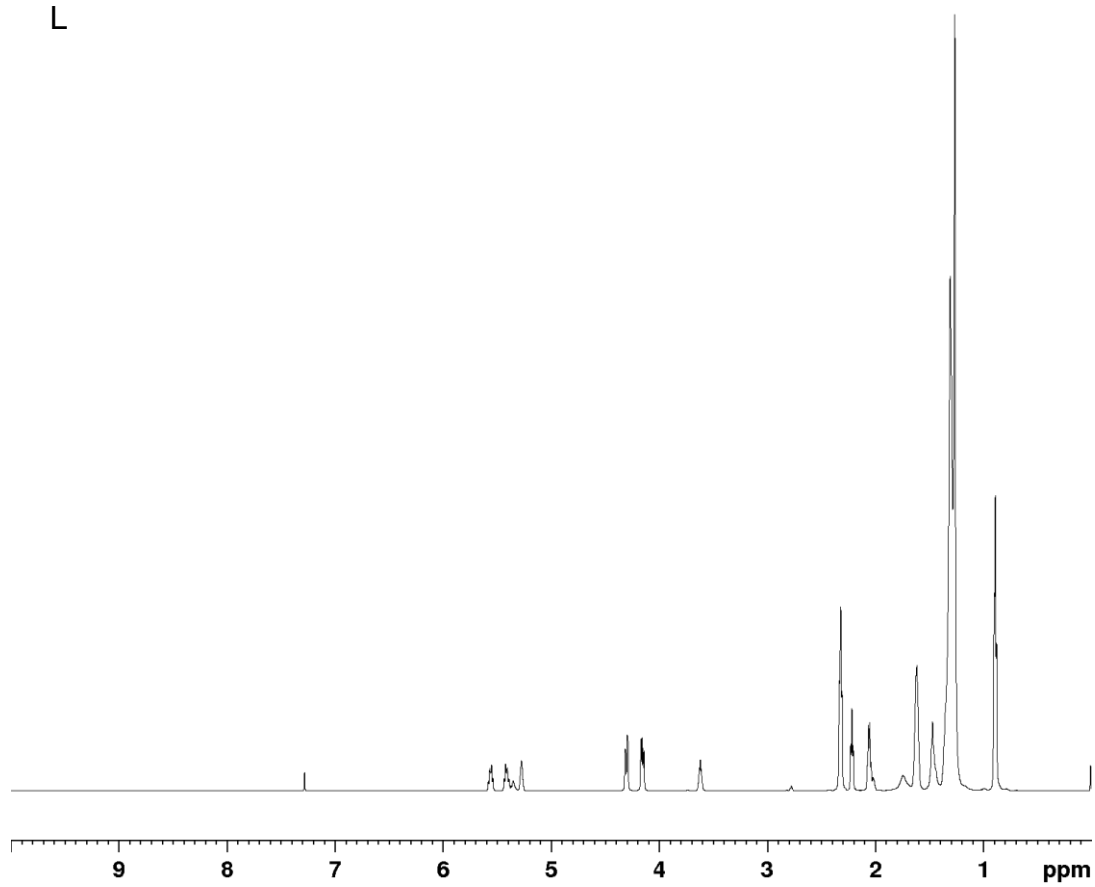
J



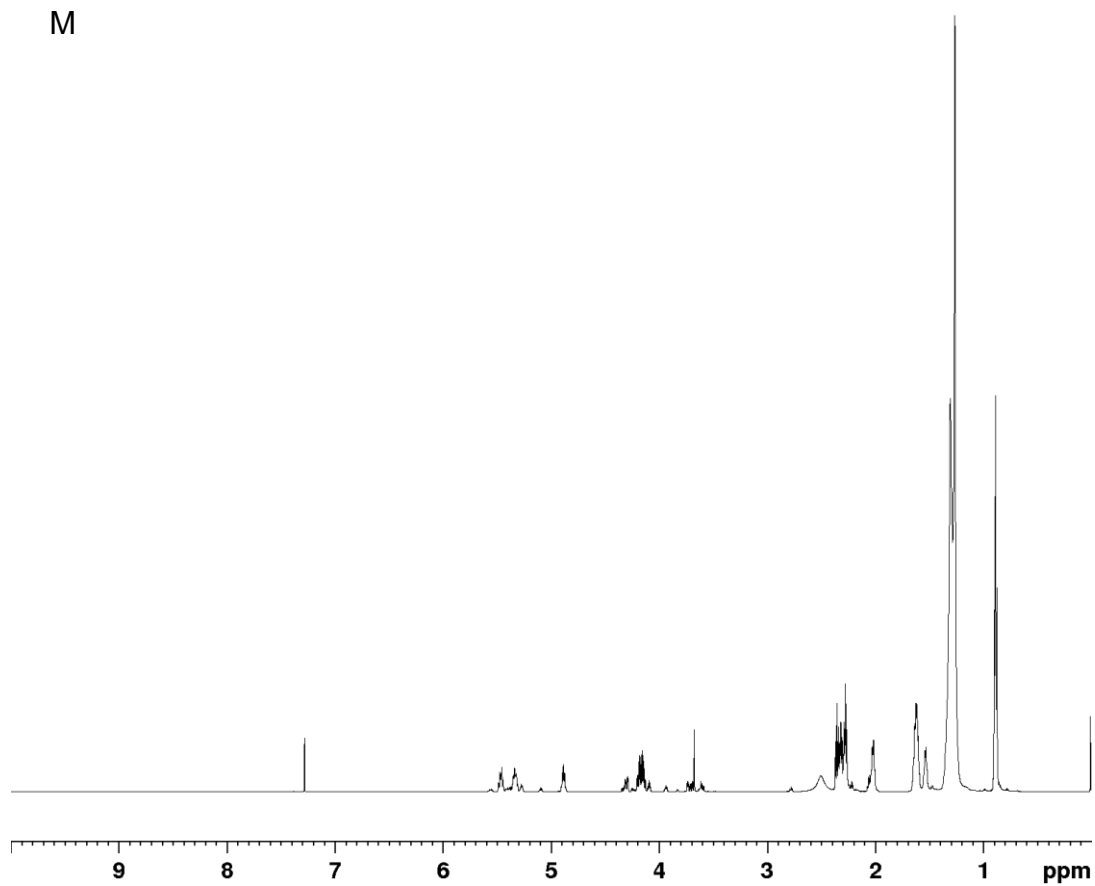
K



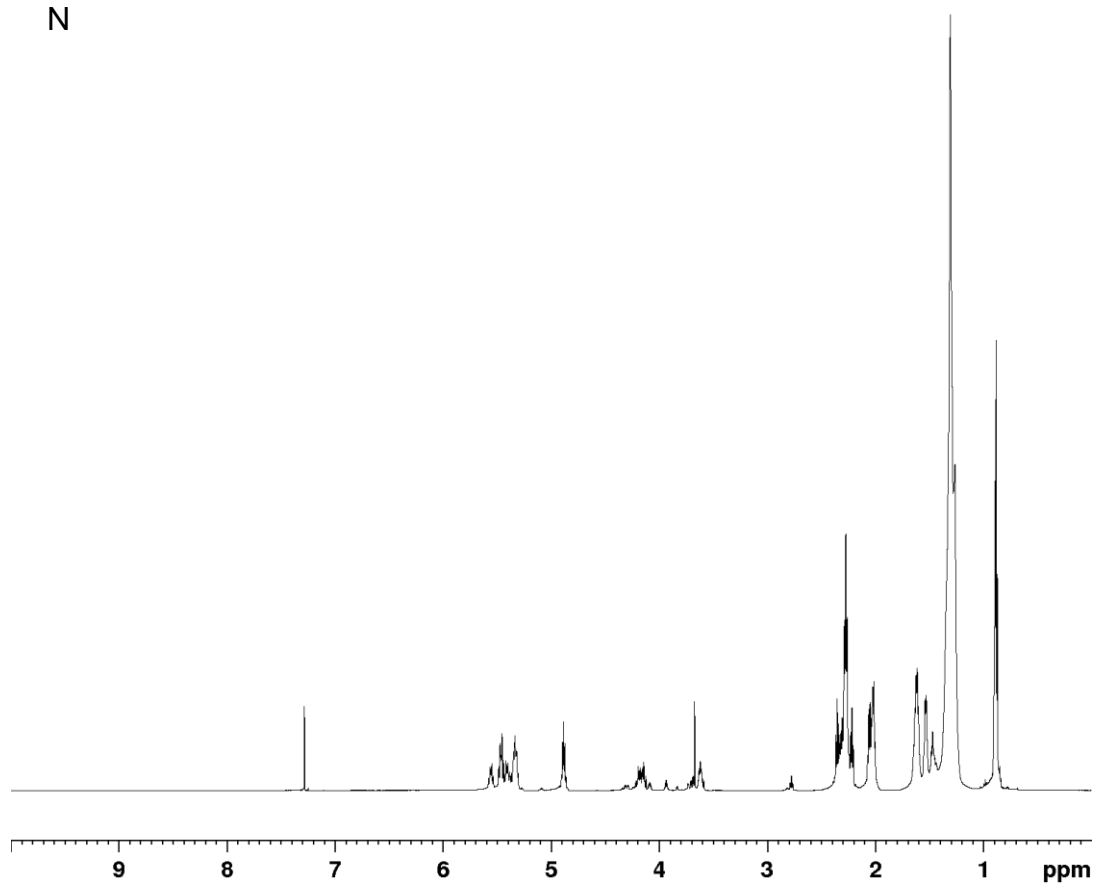
L



M



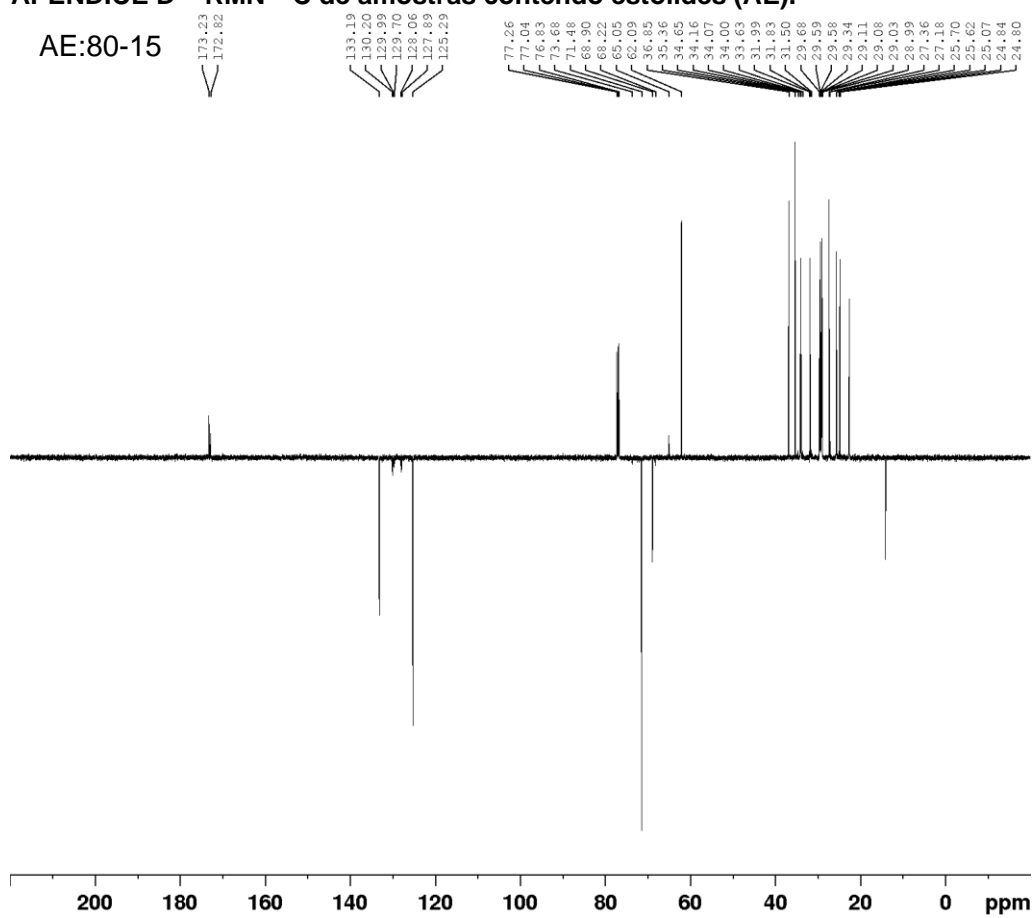
N



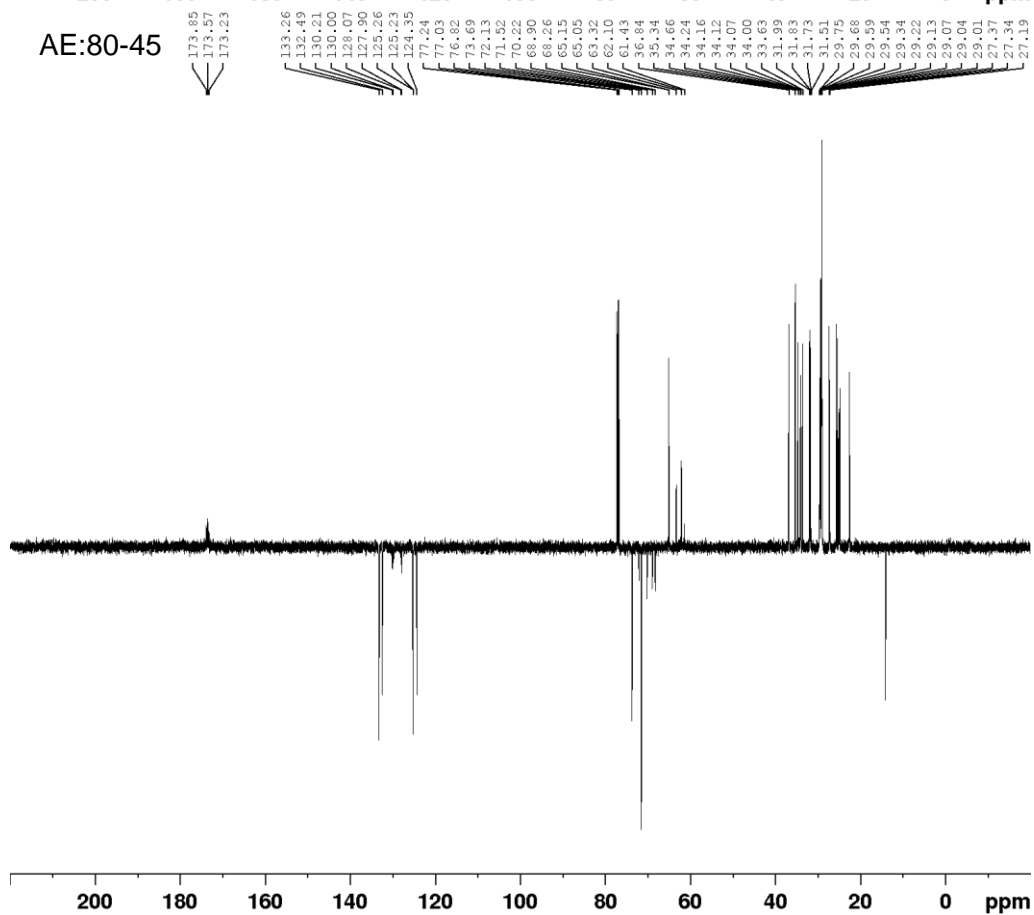
Fonte: Autor (2023).

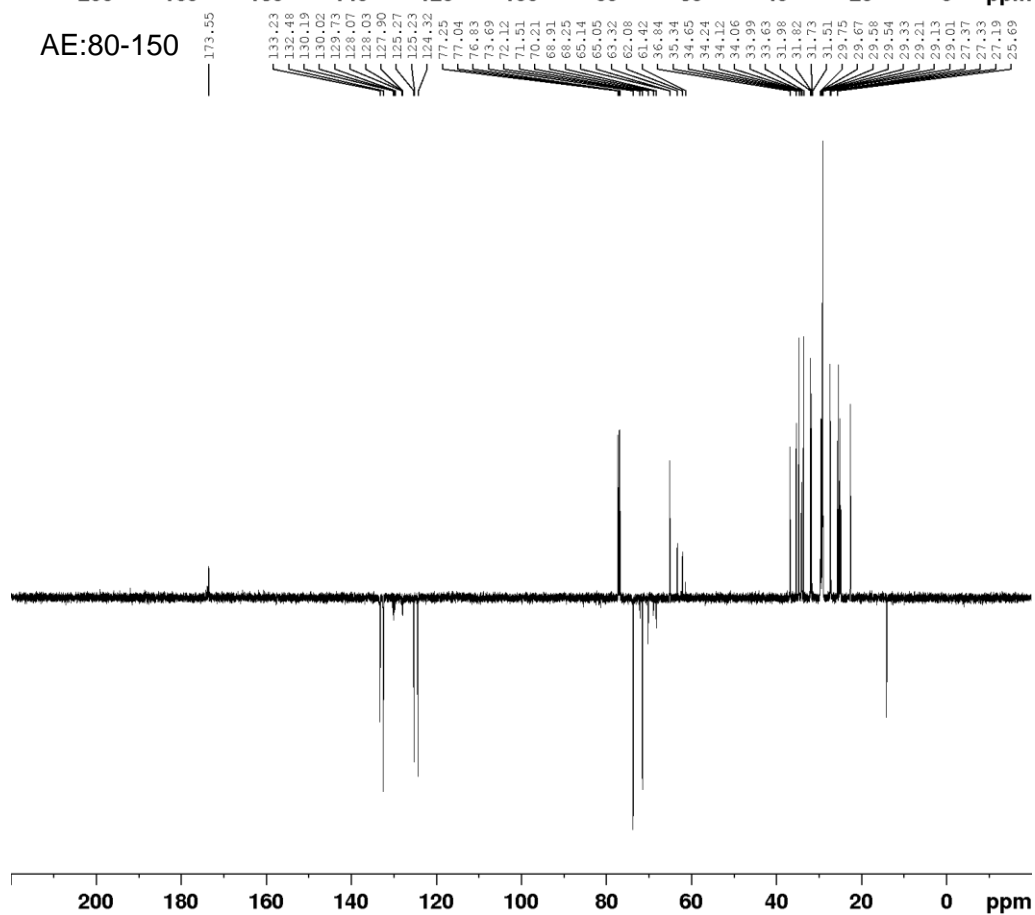
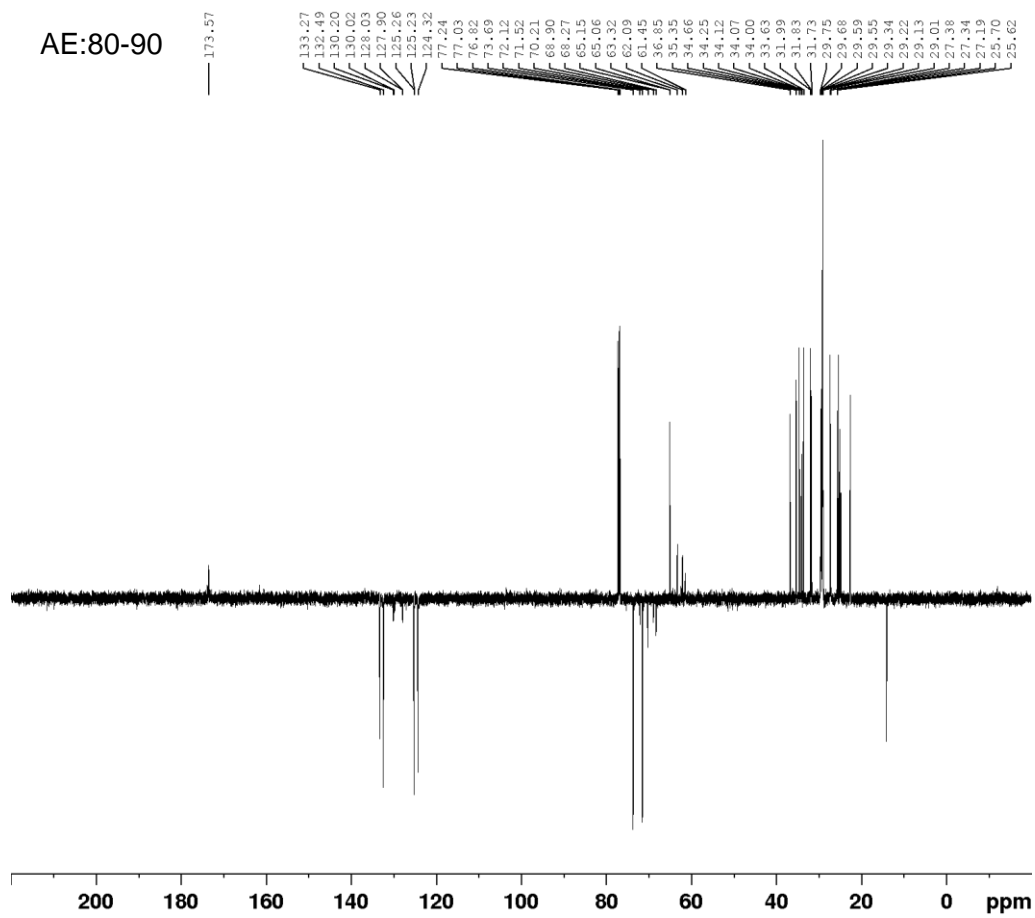
APÊNDICE D – RMN ^{13}C de amostras contendo estolides (AE).

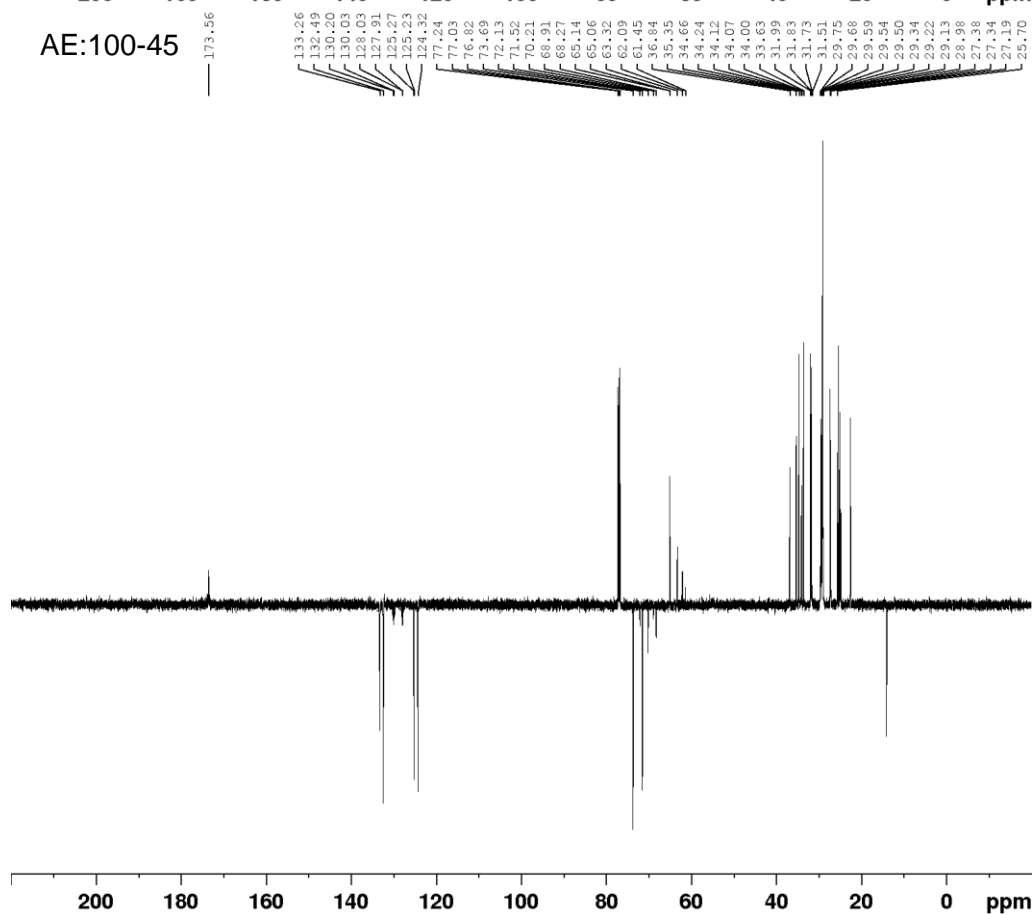
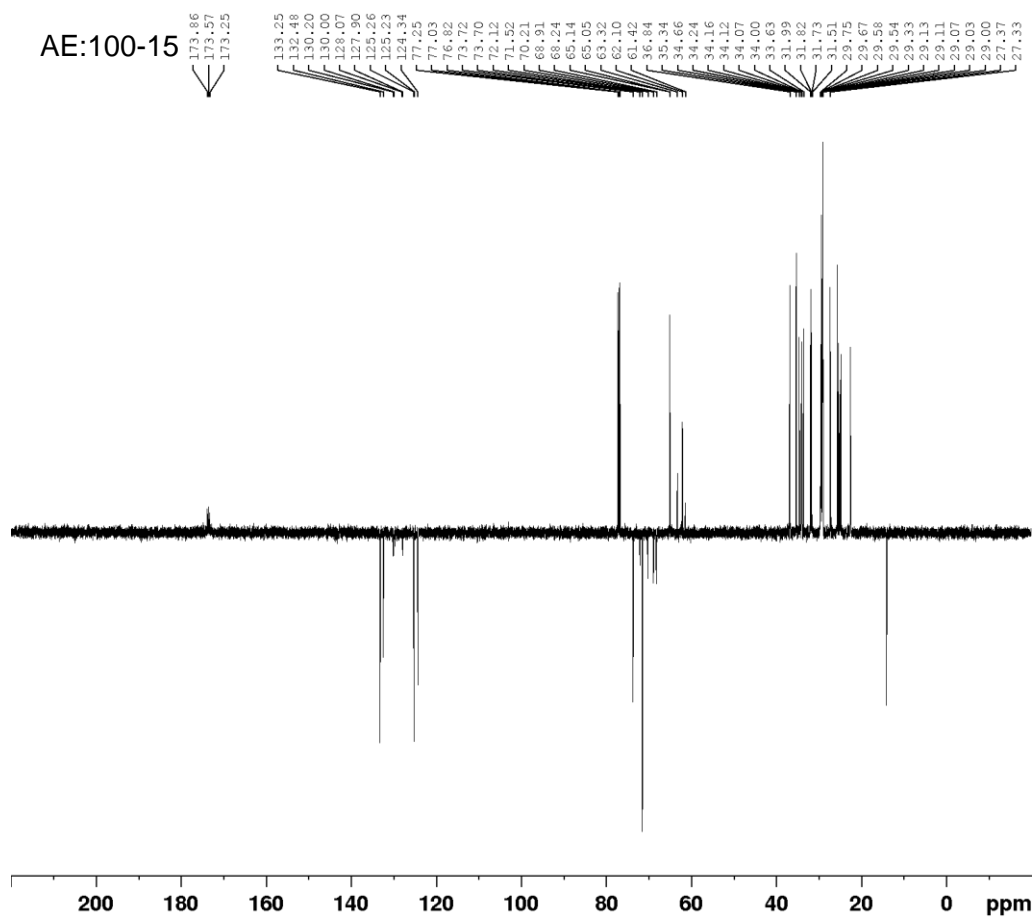
AE:80-15

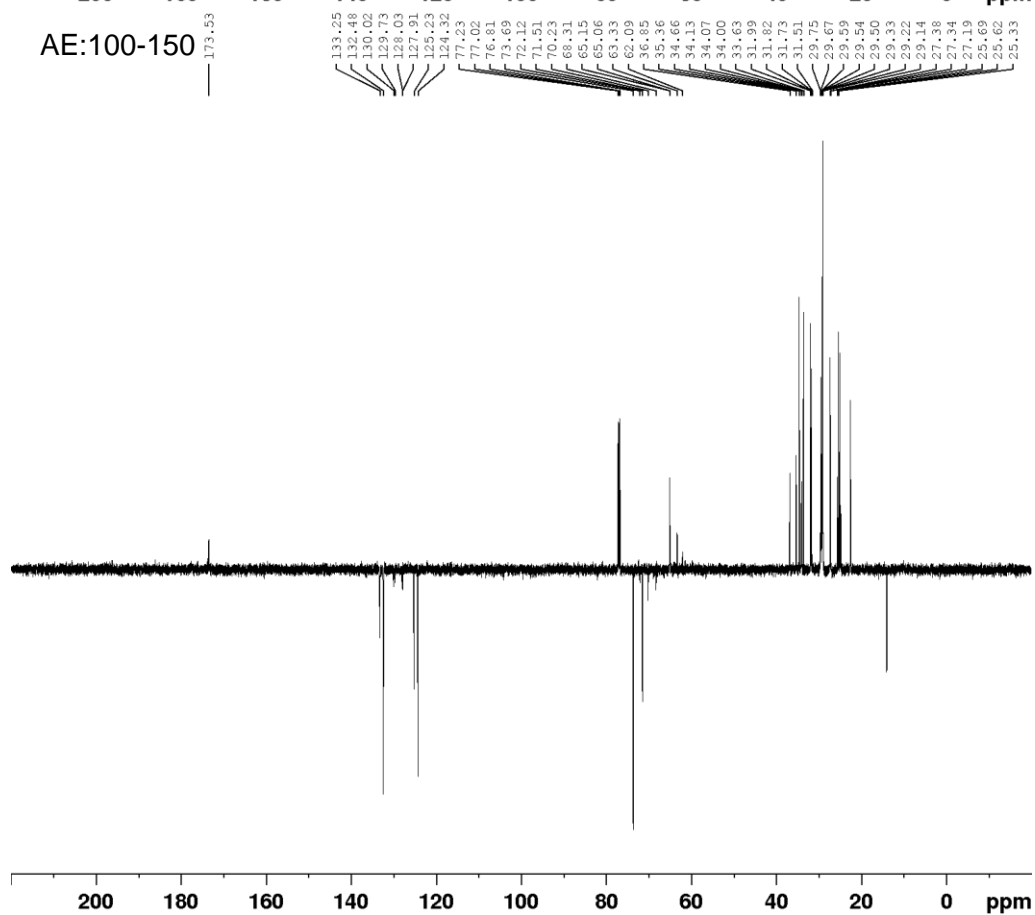
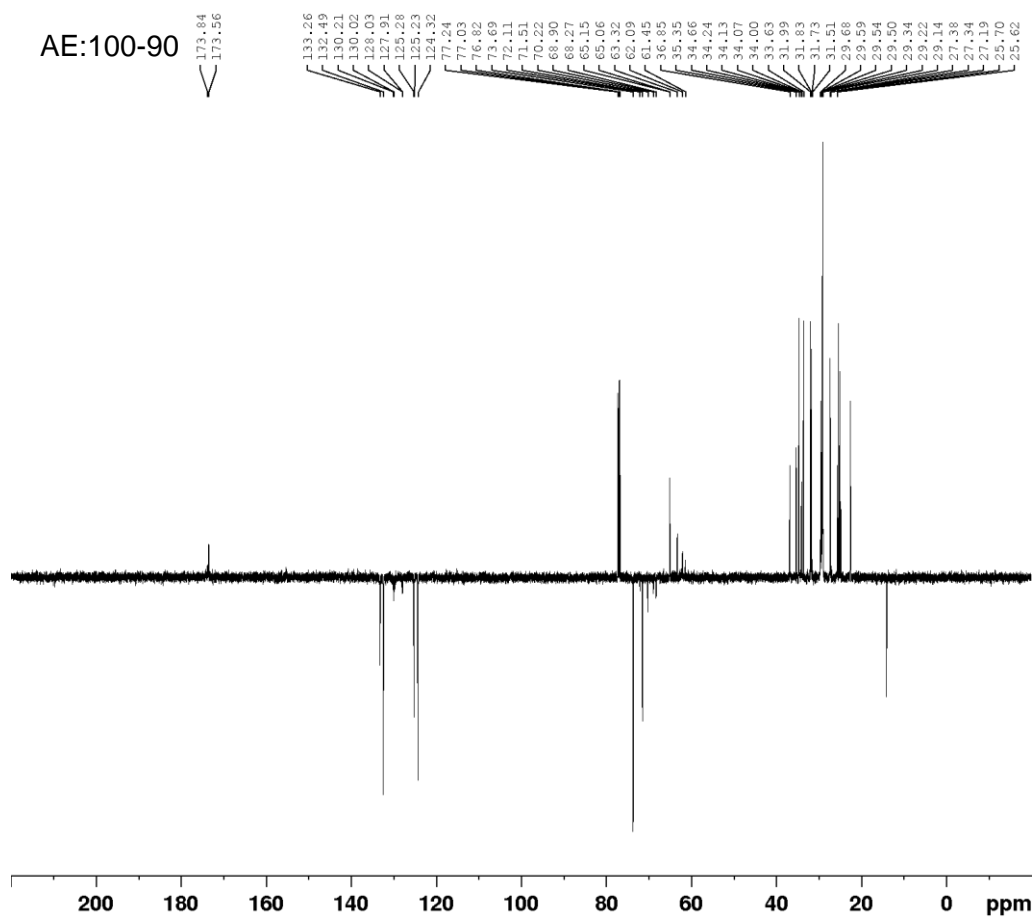


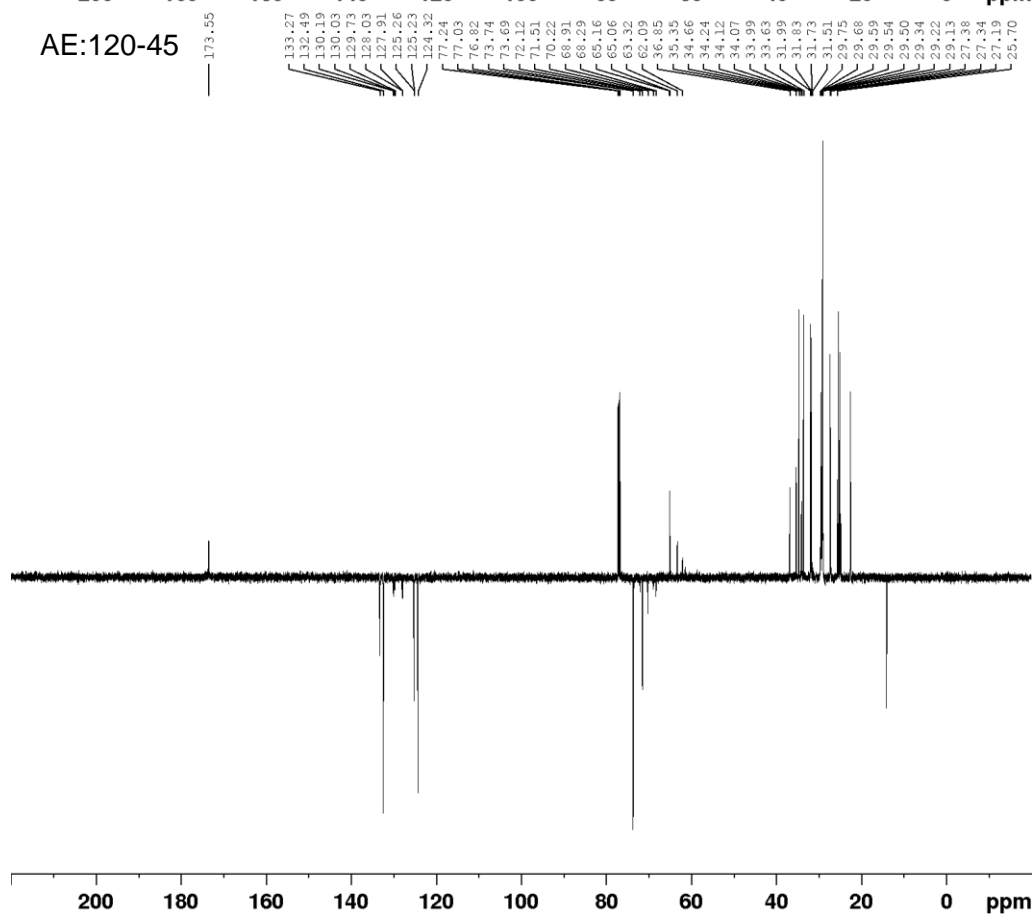
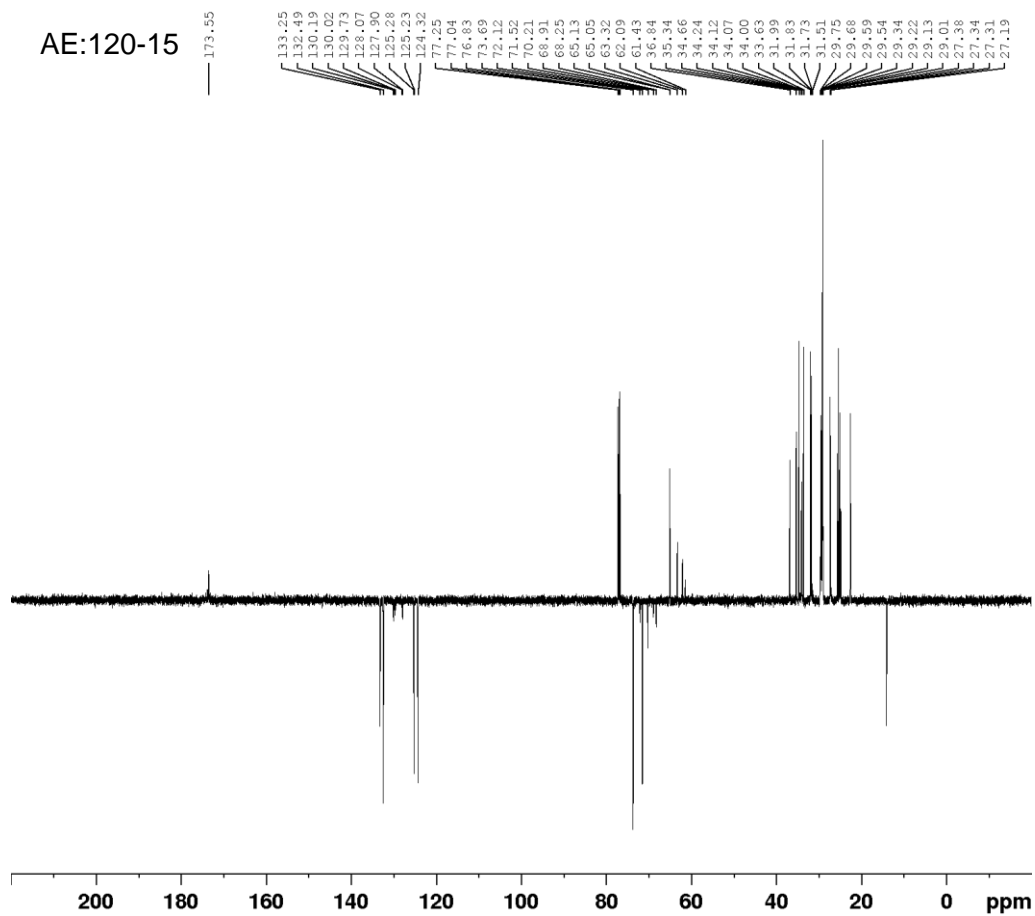
AE:80-45

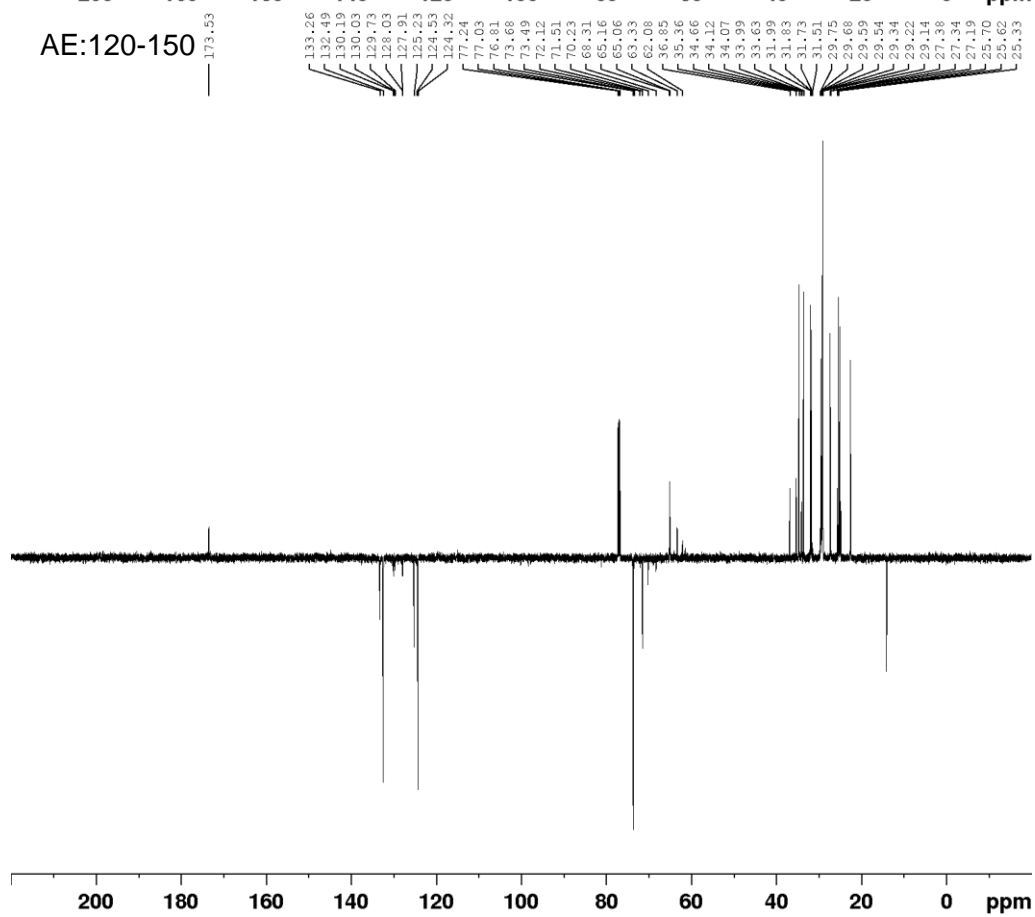
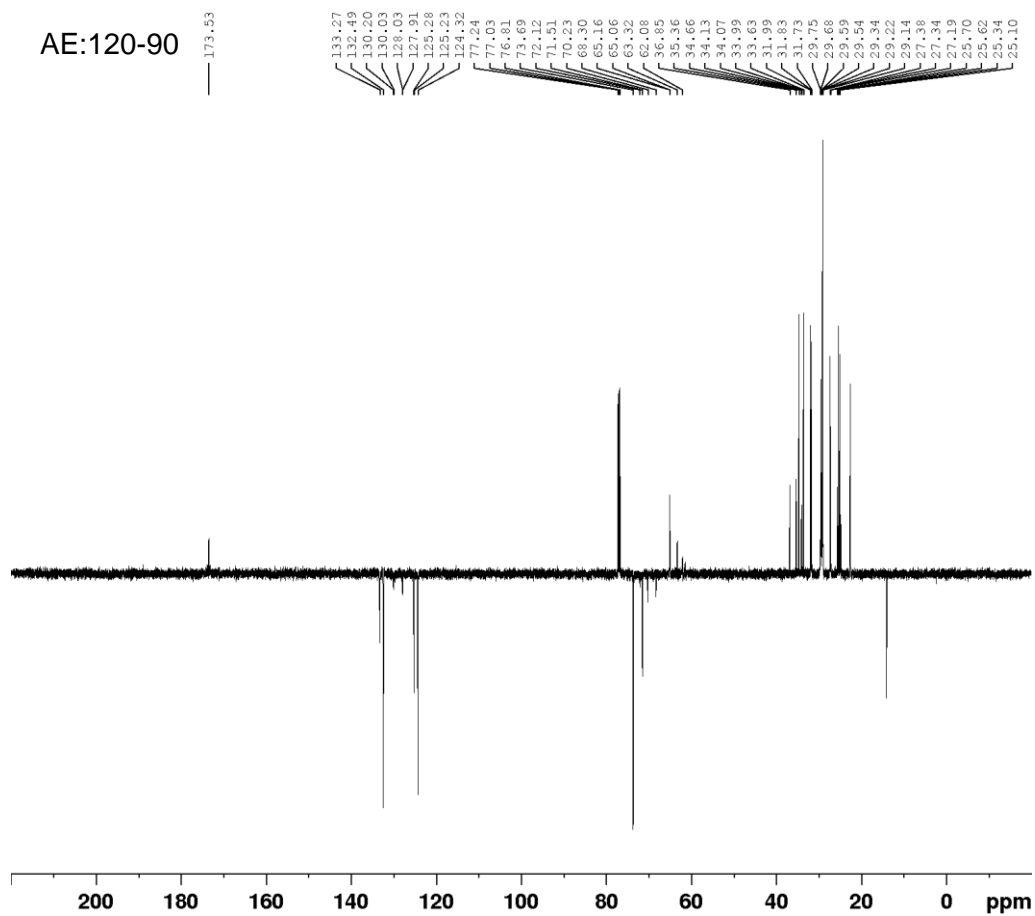








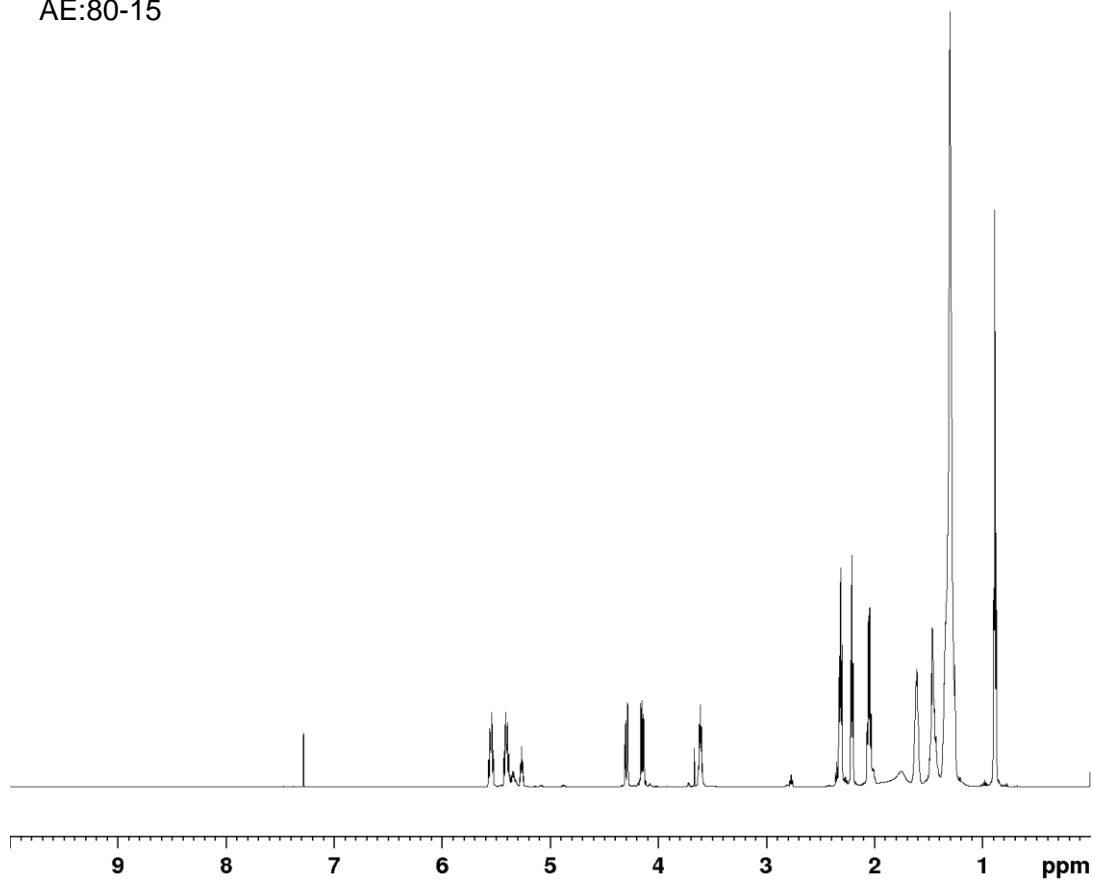




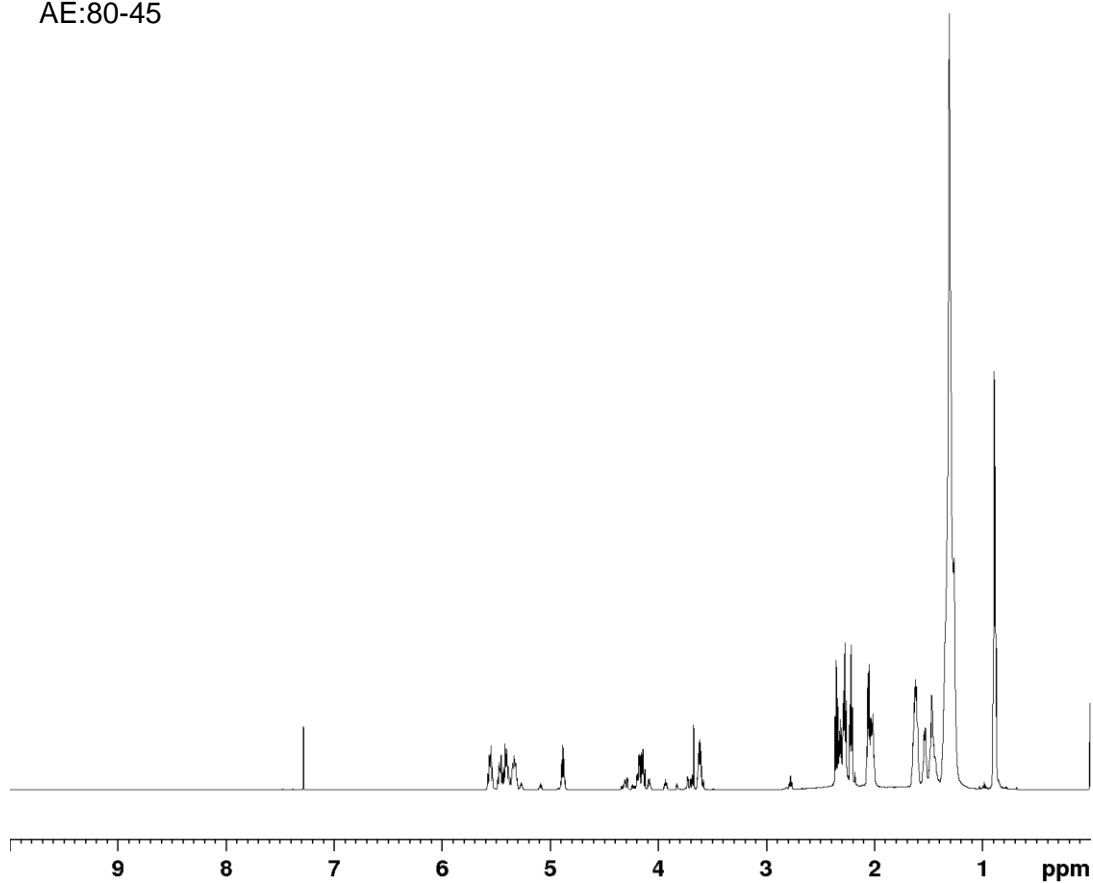
Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE E – RMN ¹H de amostras contendo estolides (AE).

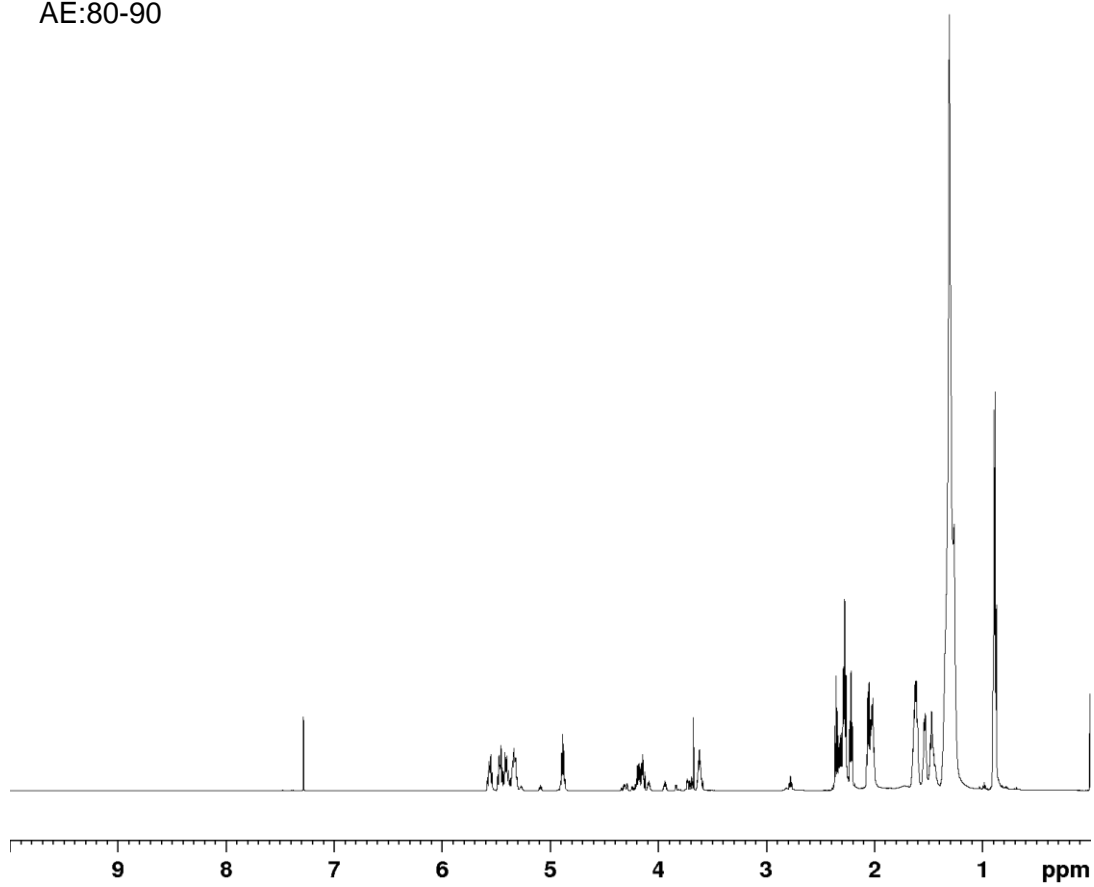
AE:80-15



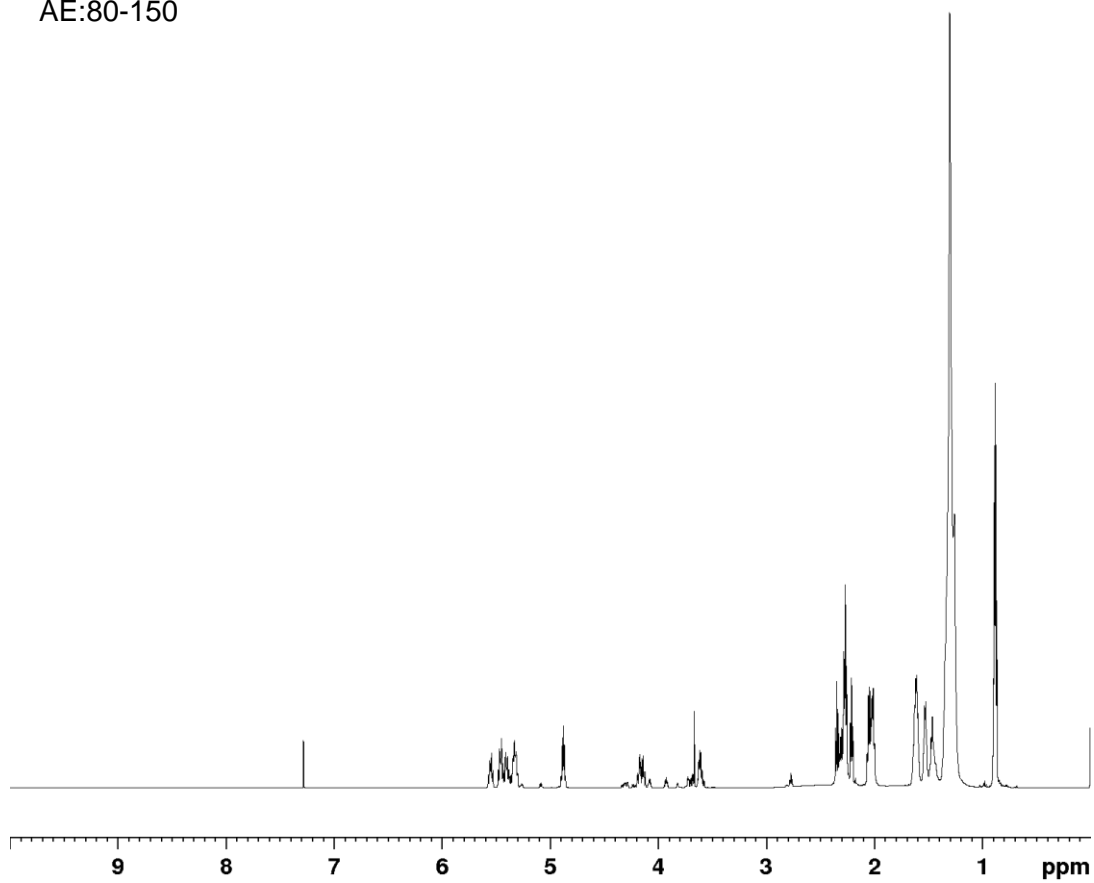
AE:80-45



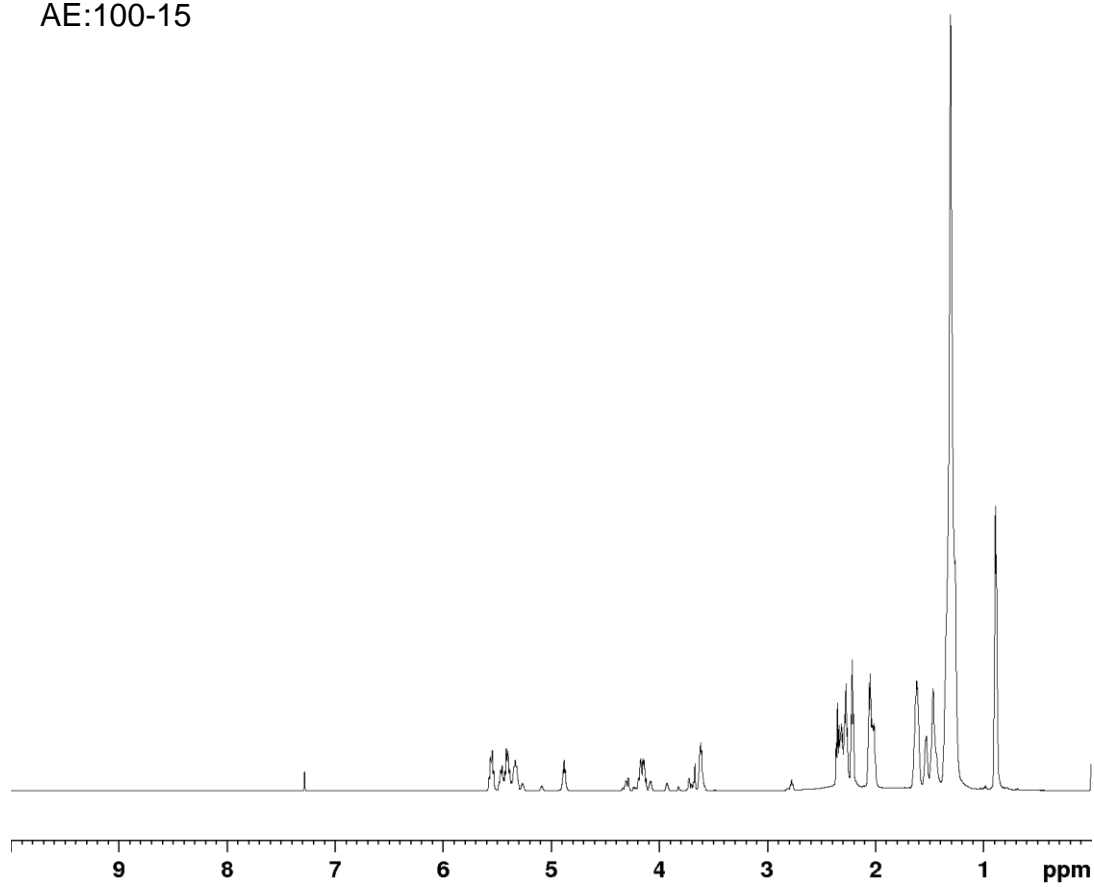
AE:80-90



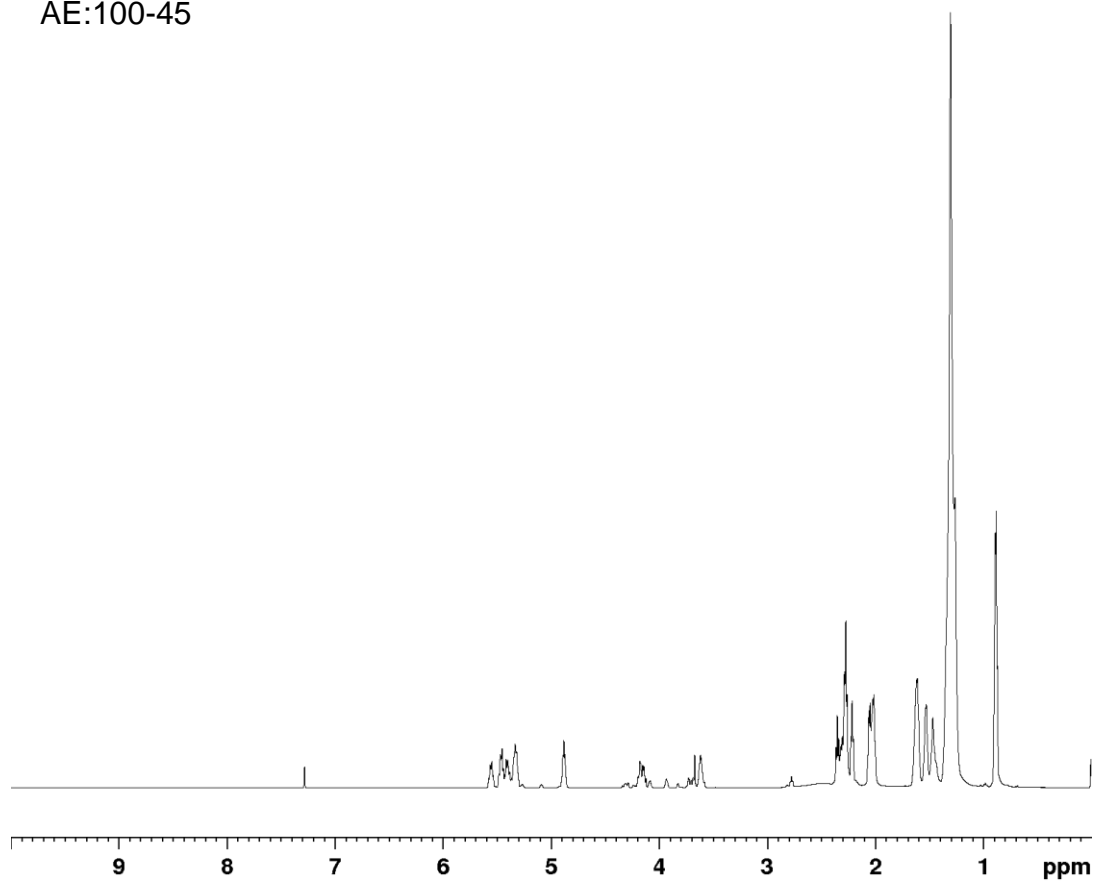
AE:80-150



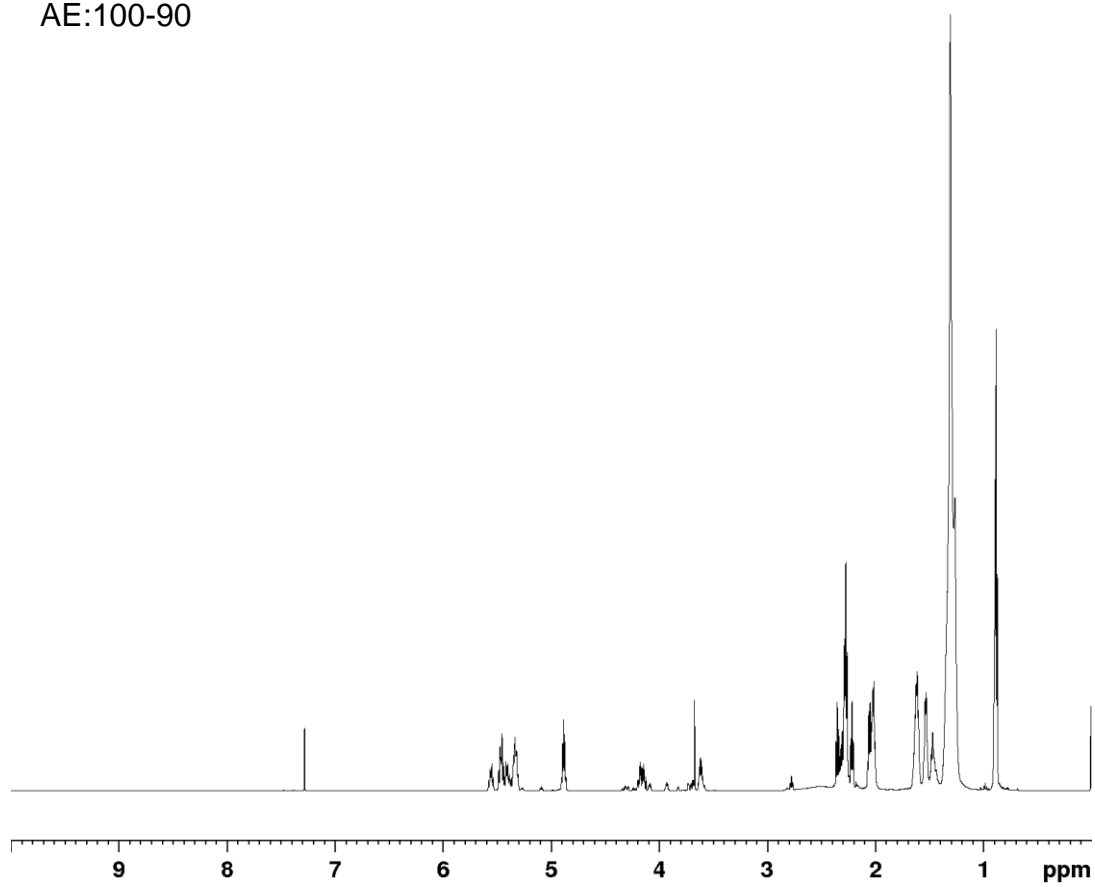
AE:100-15



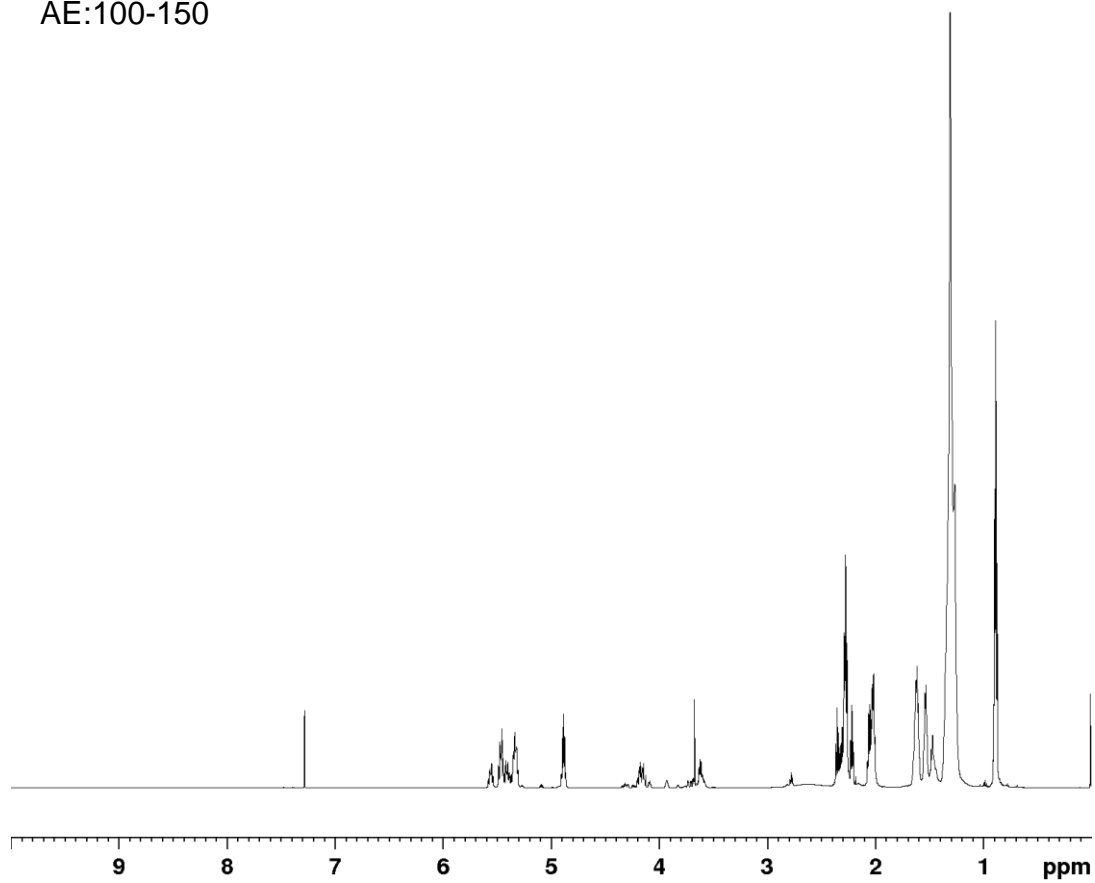
AE:100-45



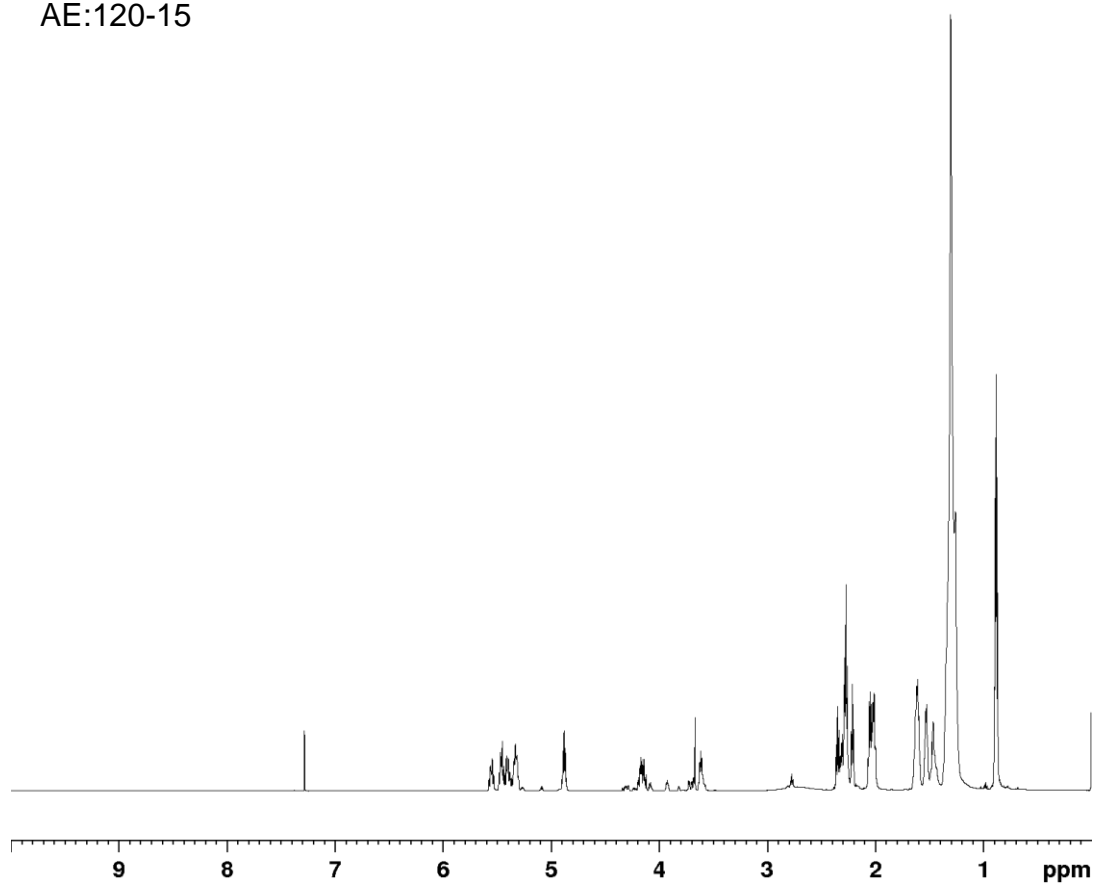
AE:100-90



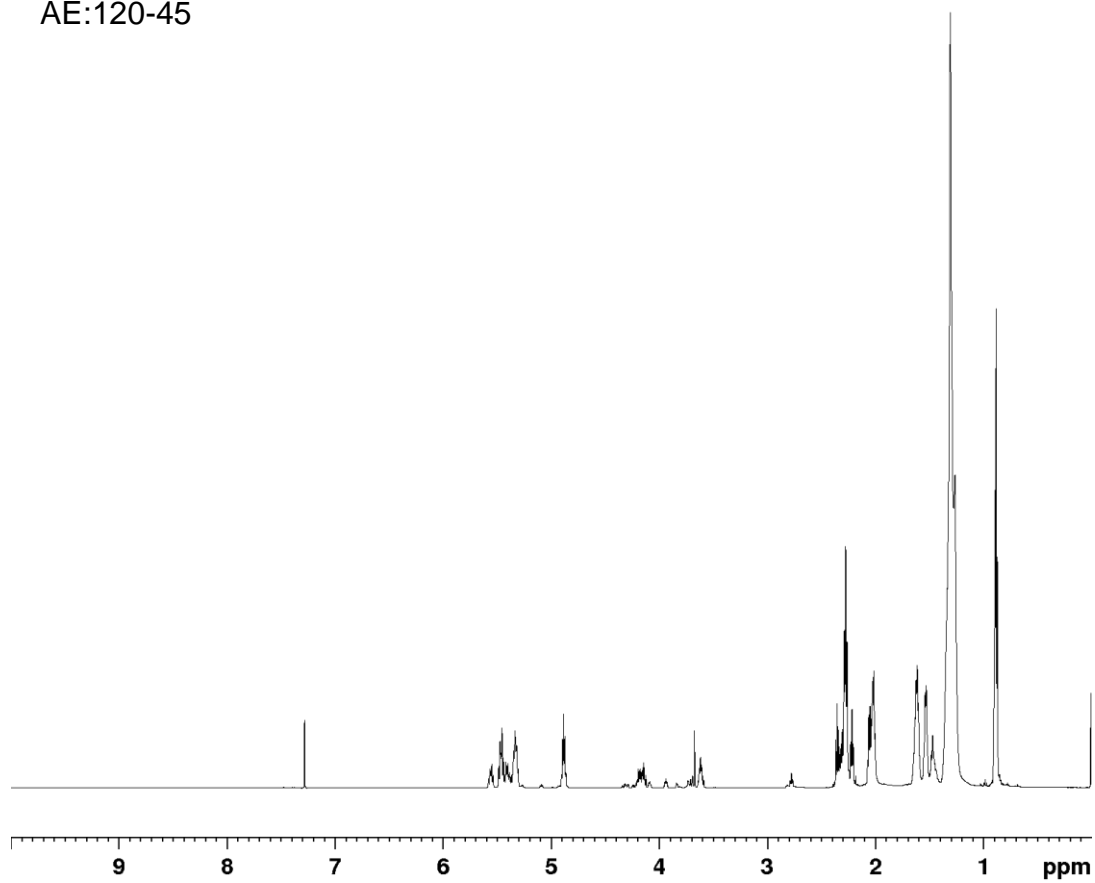
AE:100-150



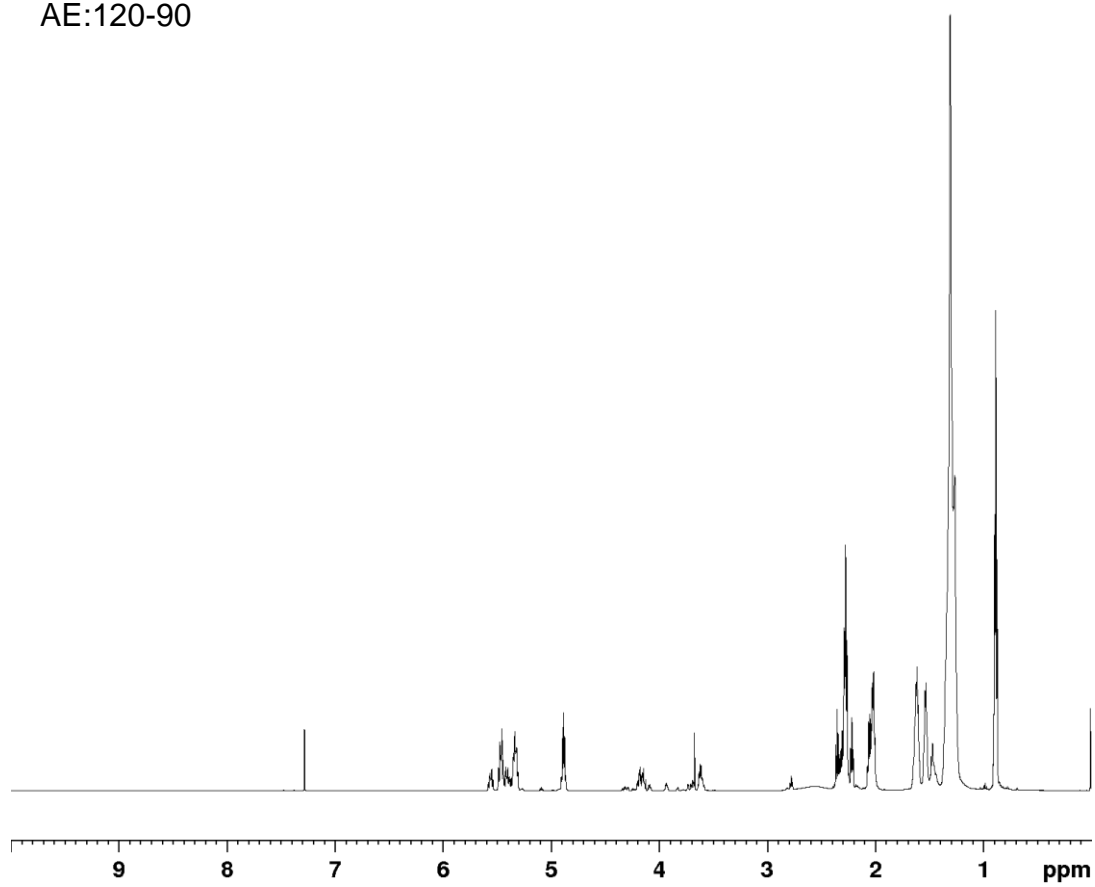
AE:120-15



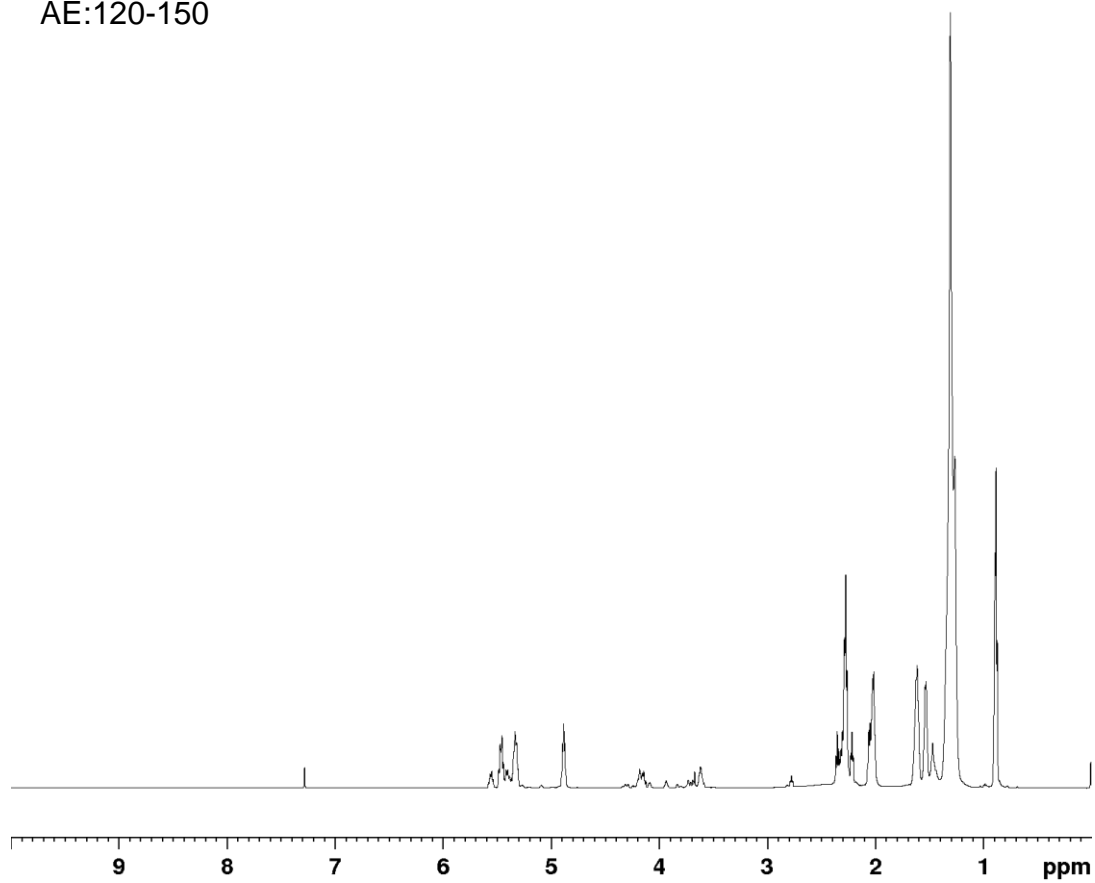
AE:120-45



AE:120-90

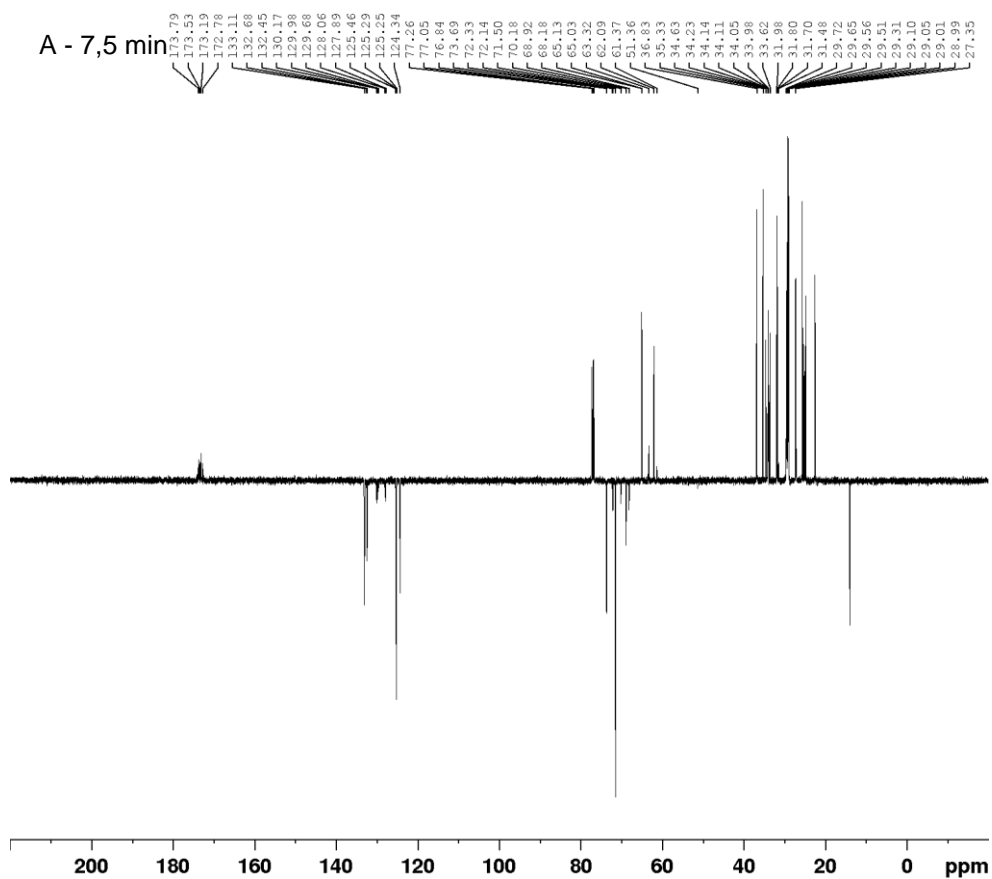
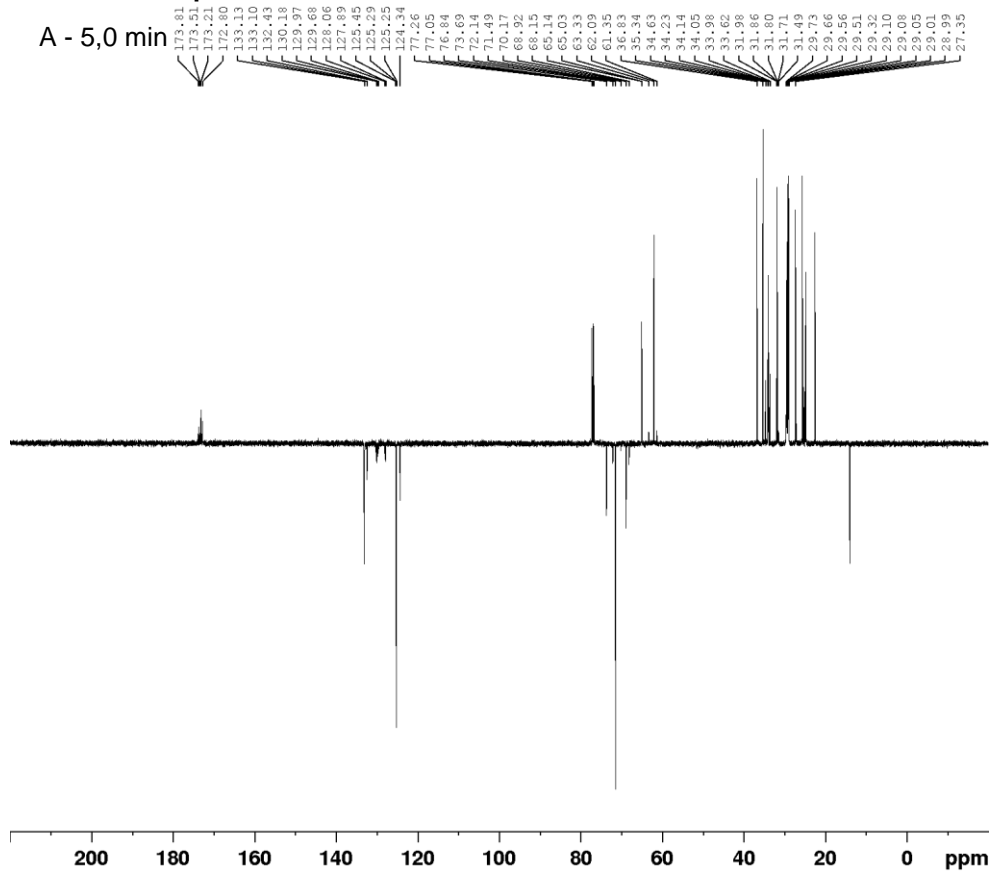


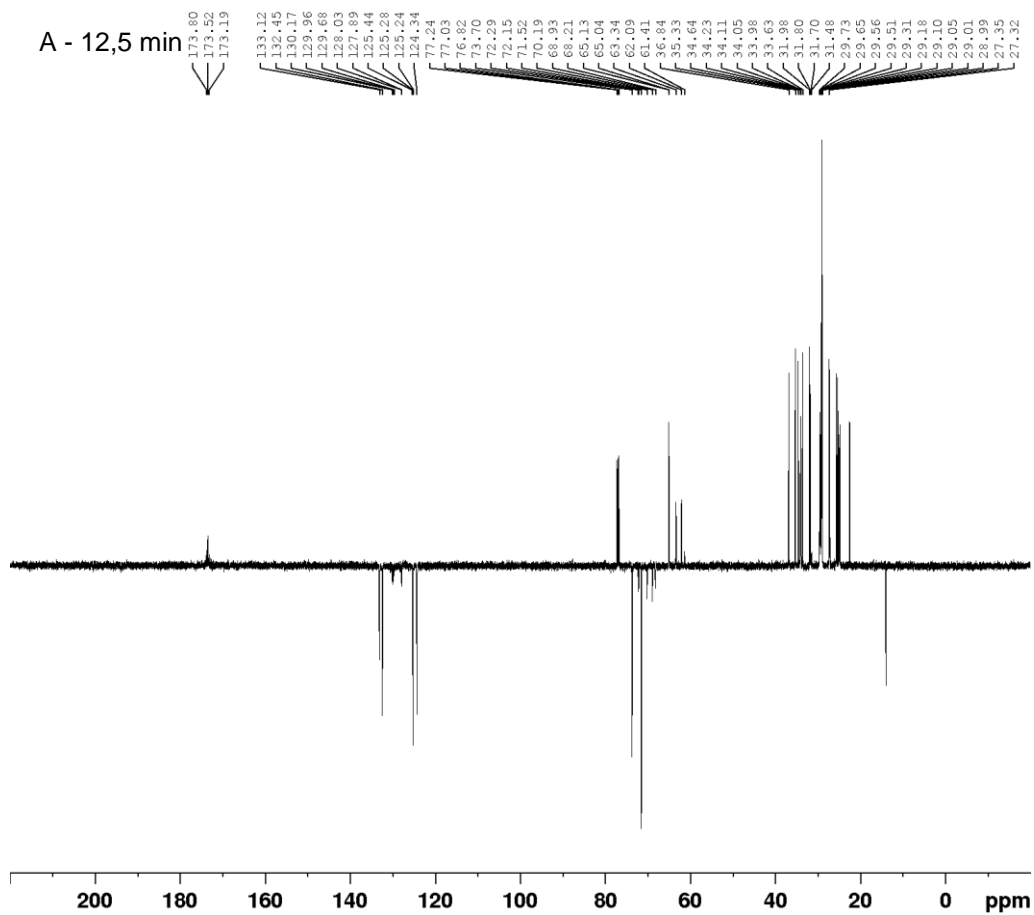
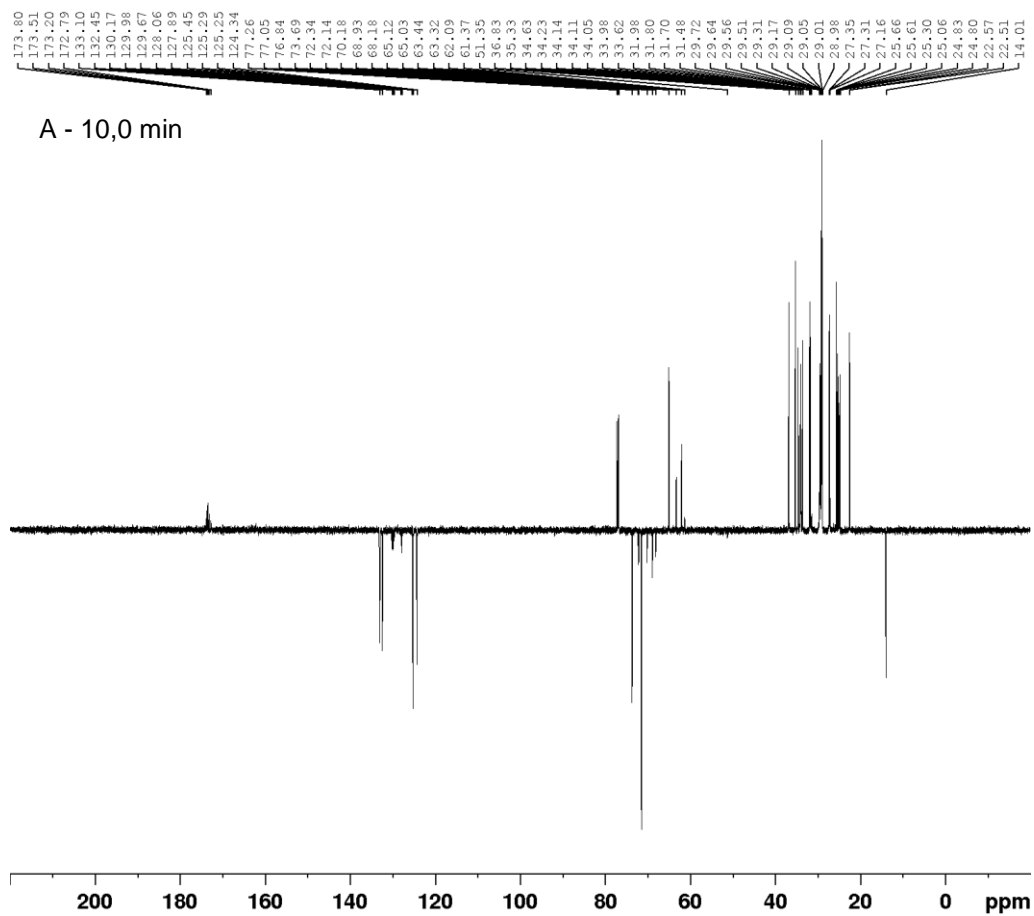
AE:120-150

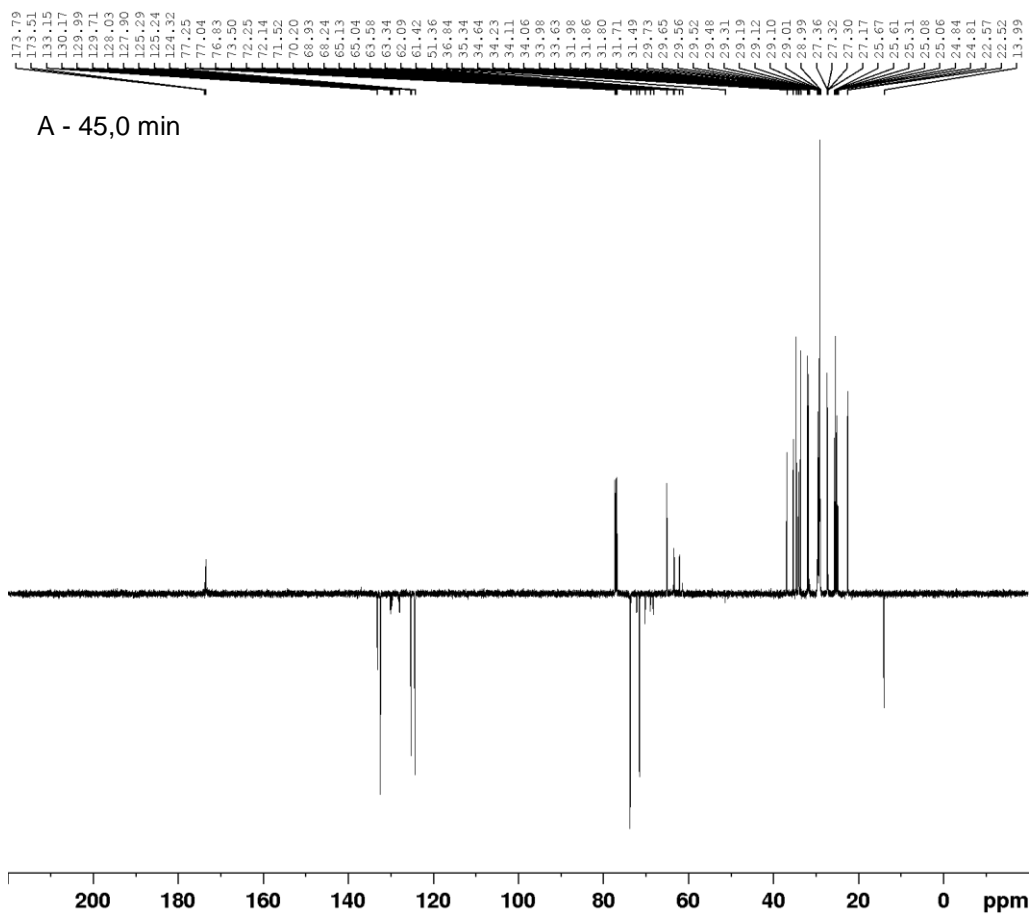
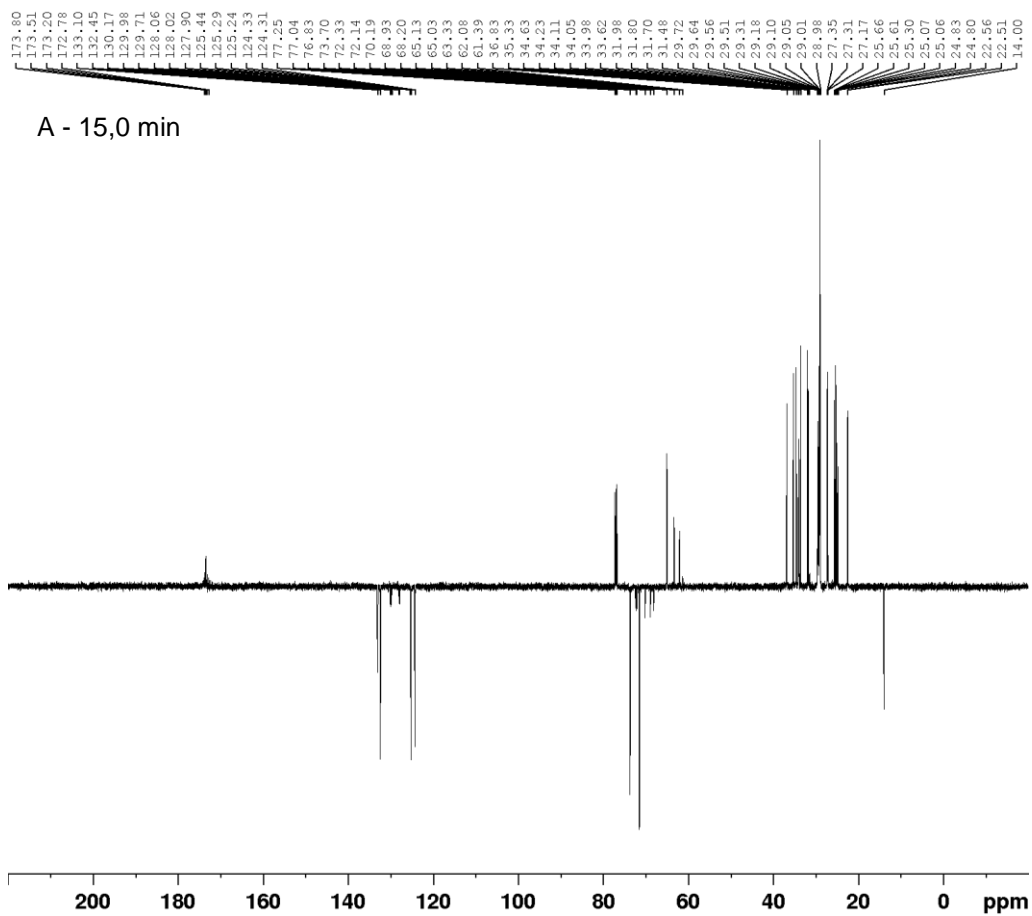


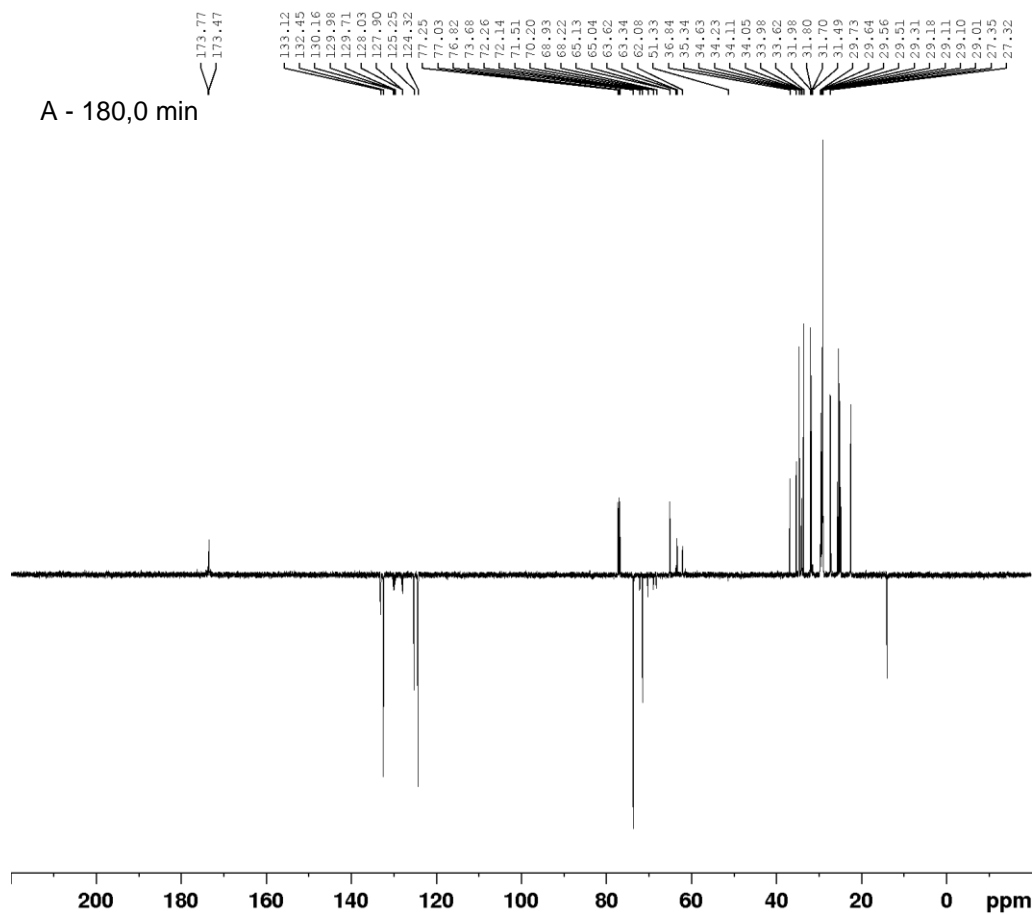
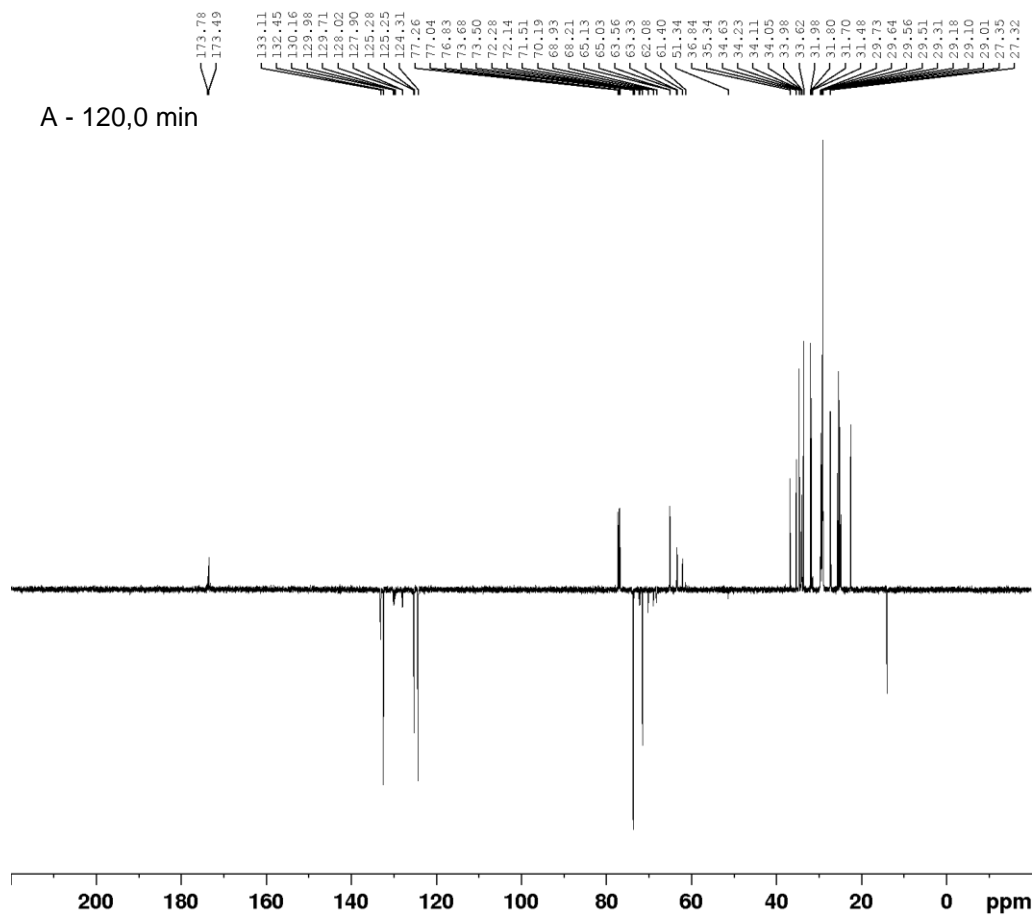
Fonte: Autor (2023).

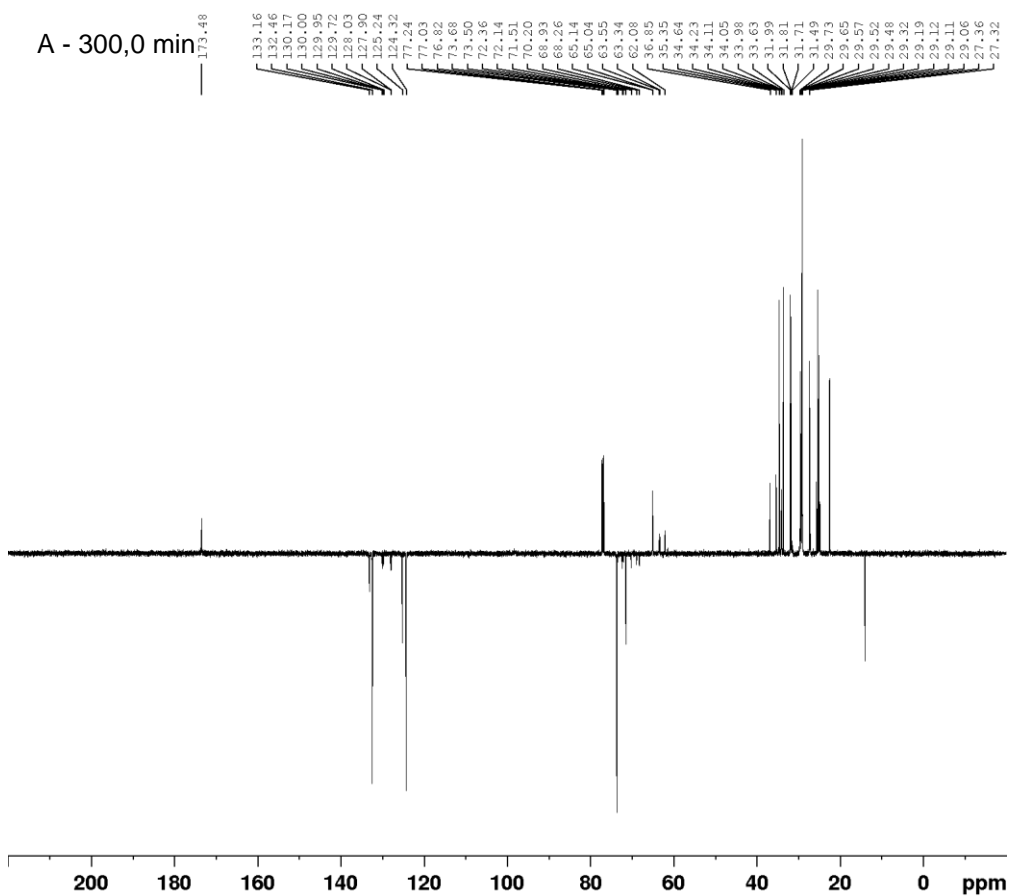
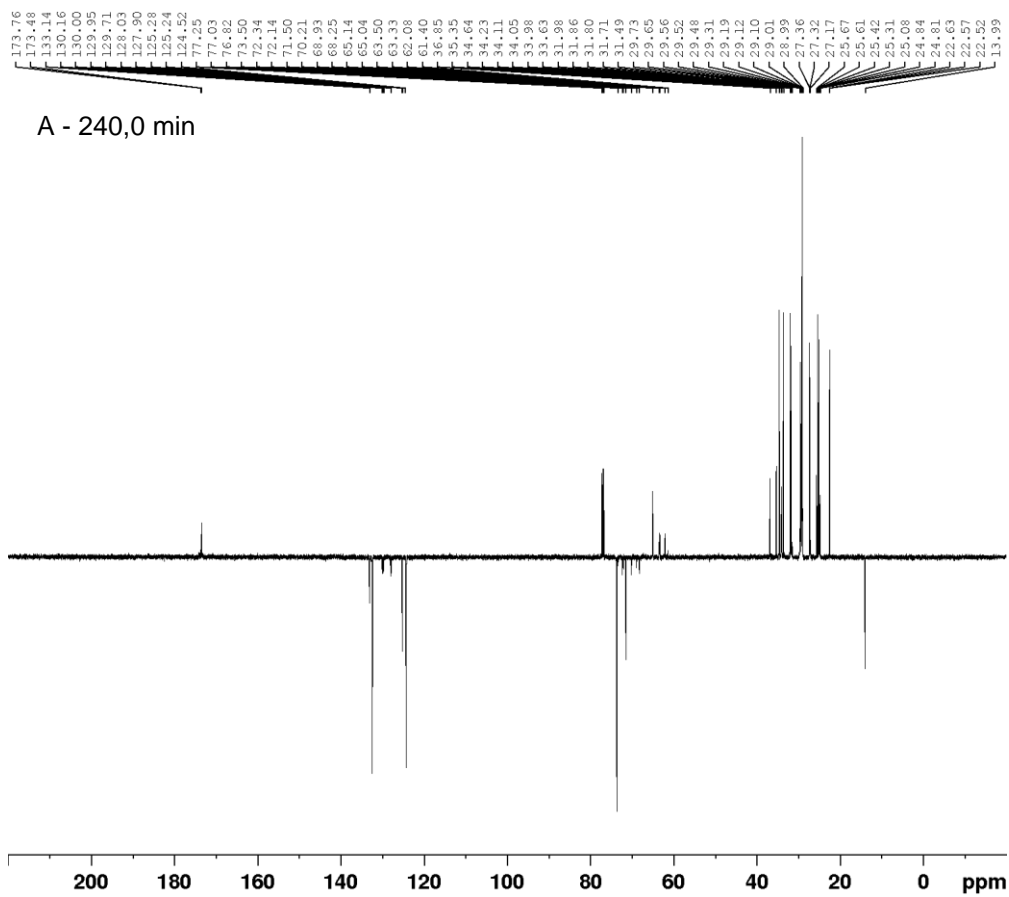
APÊNDICE F – RMN ^{13}C de amostras contendo estolides produzidas a (A) 100 e (B) 120 °C em diferentes tempos reacionais.

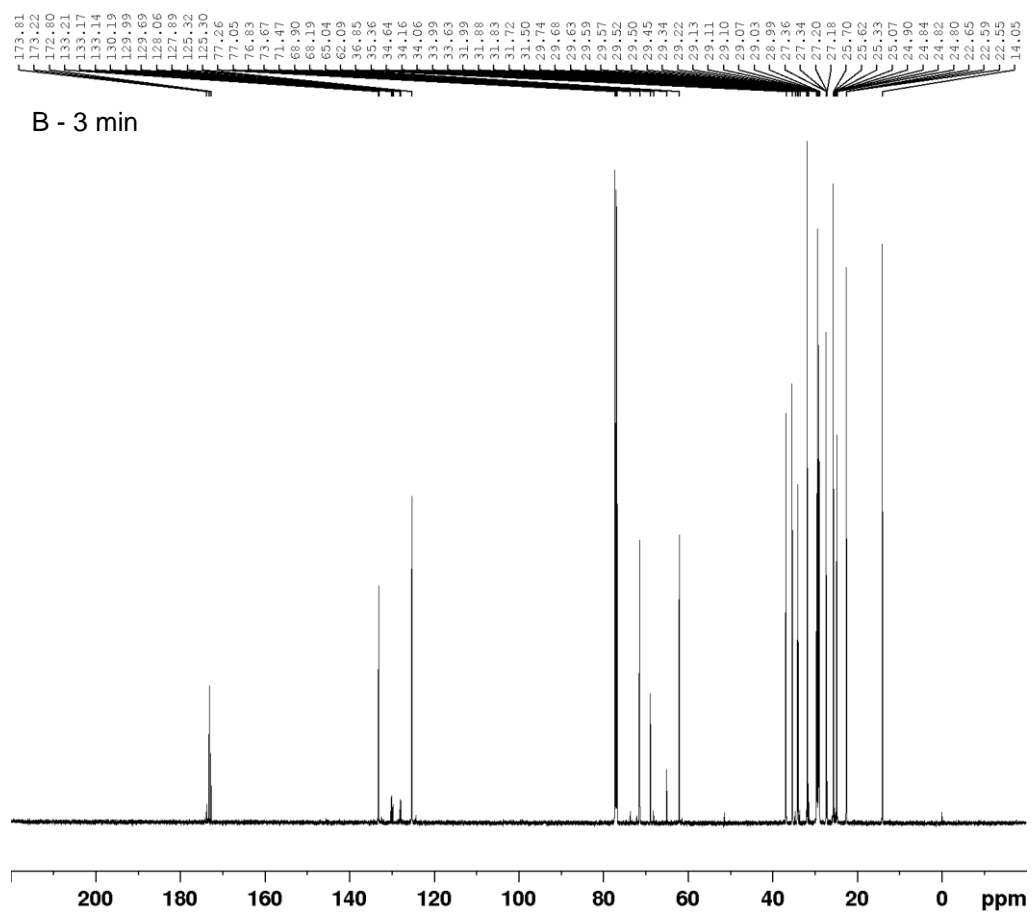
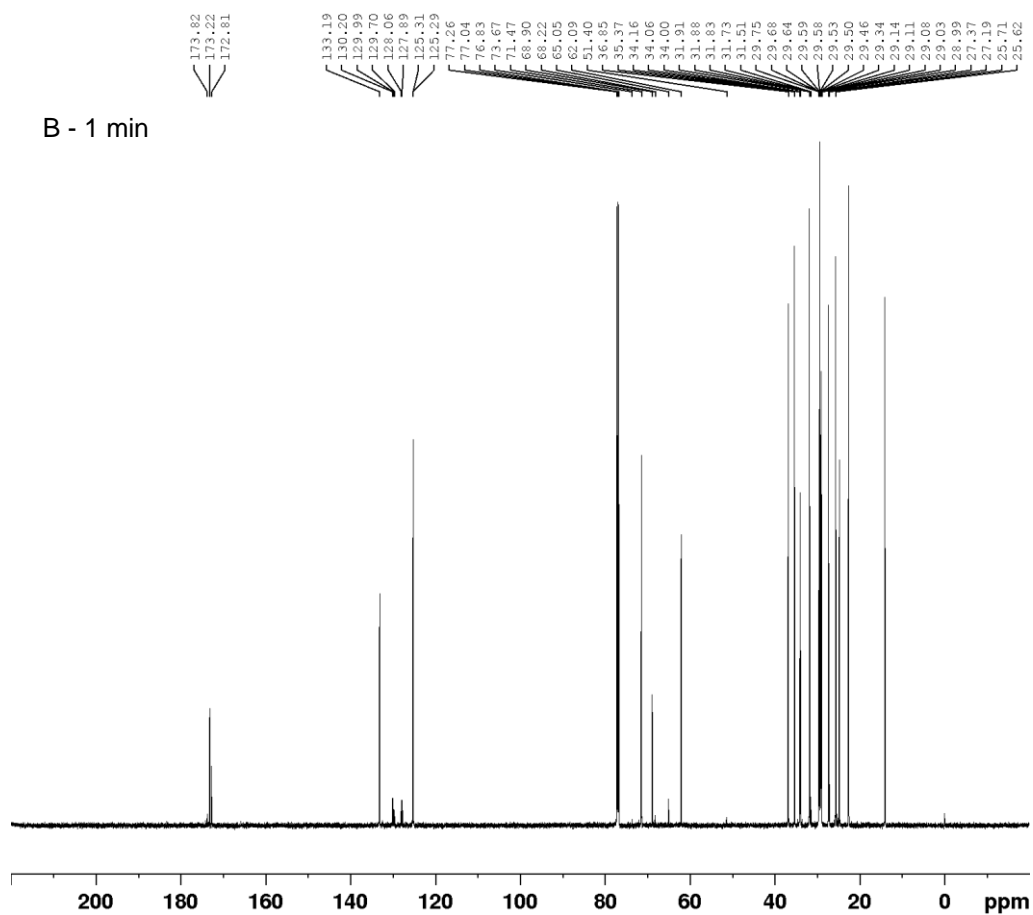


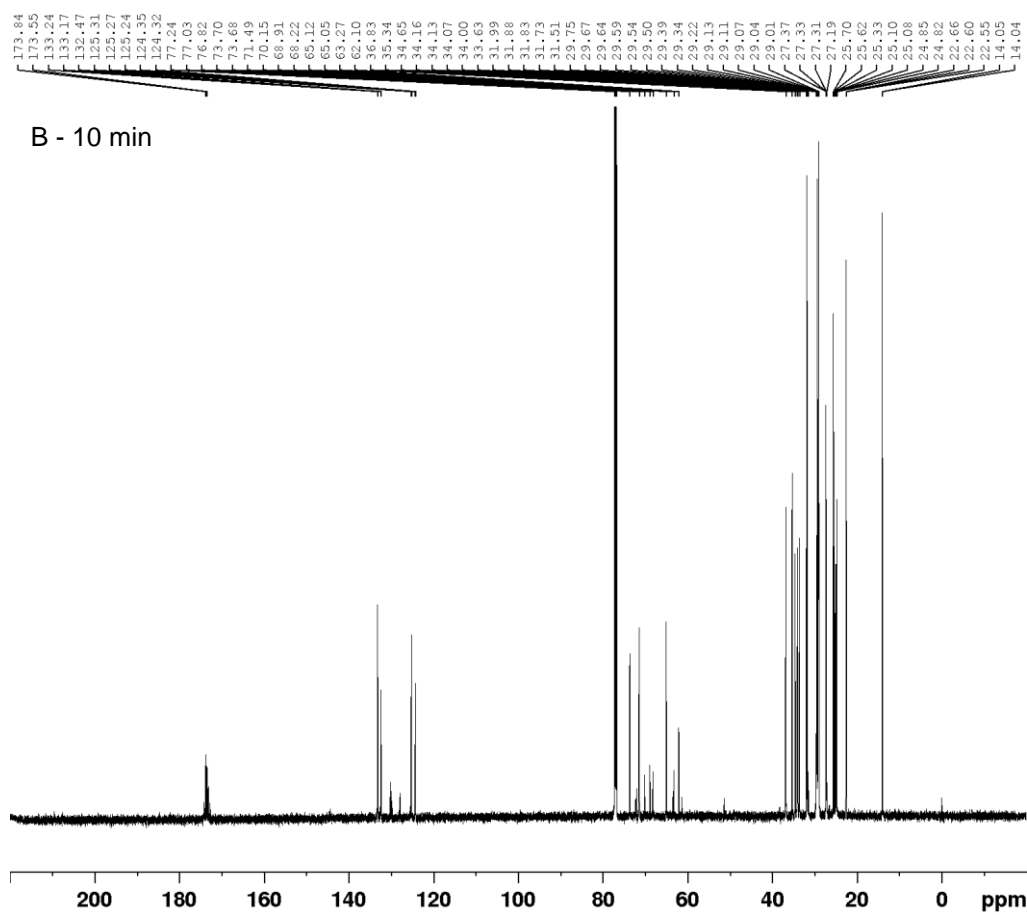
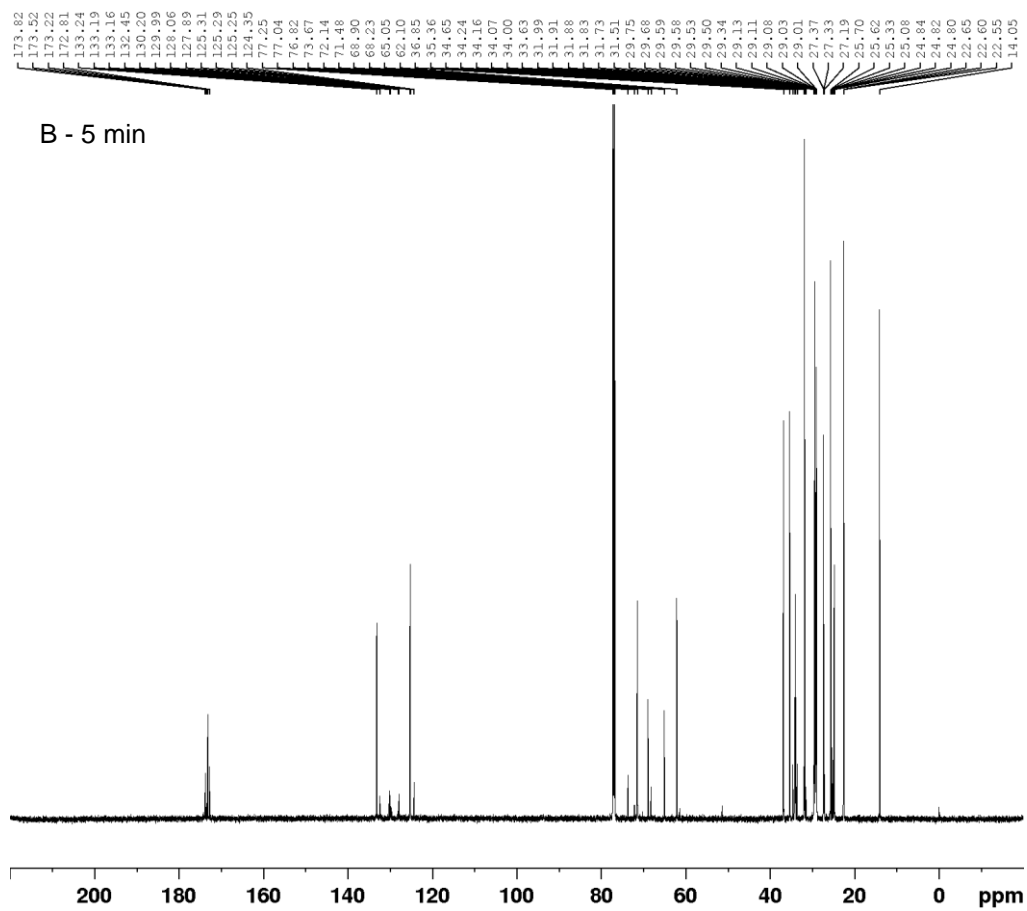


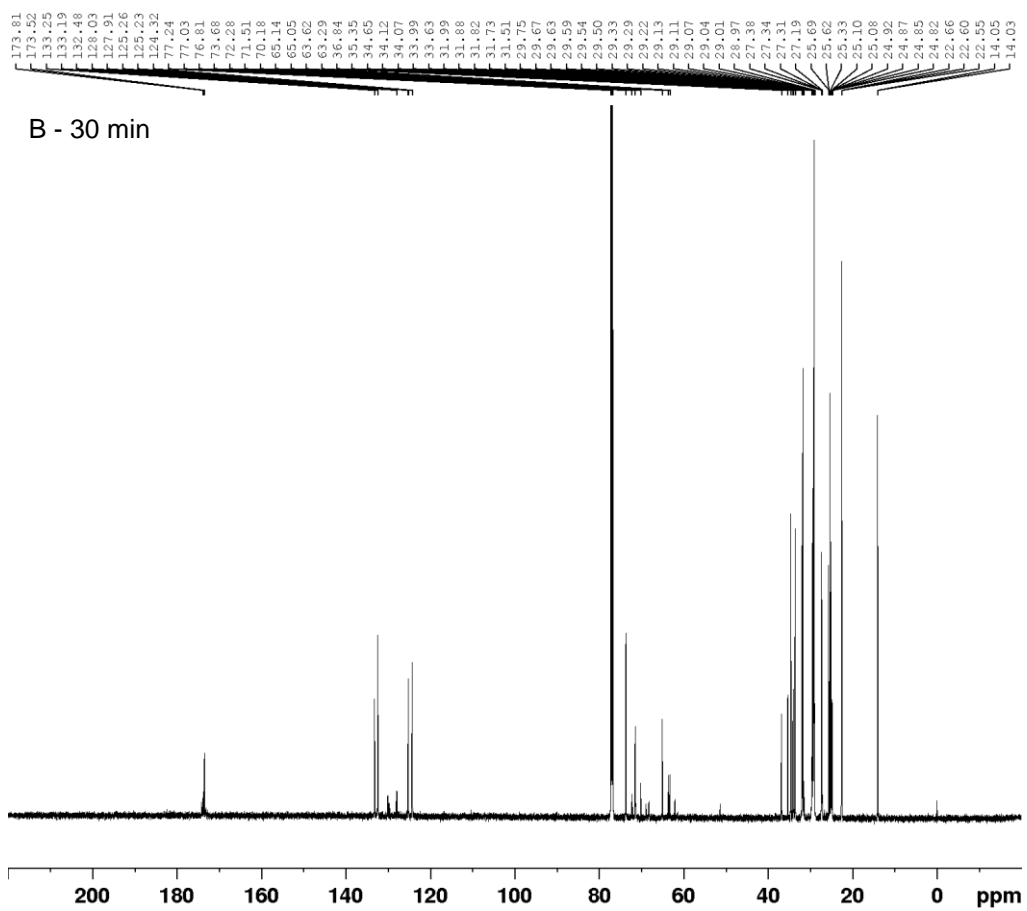
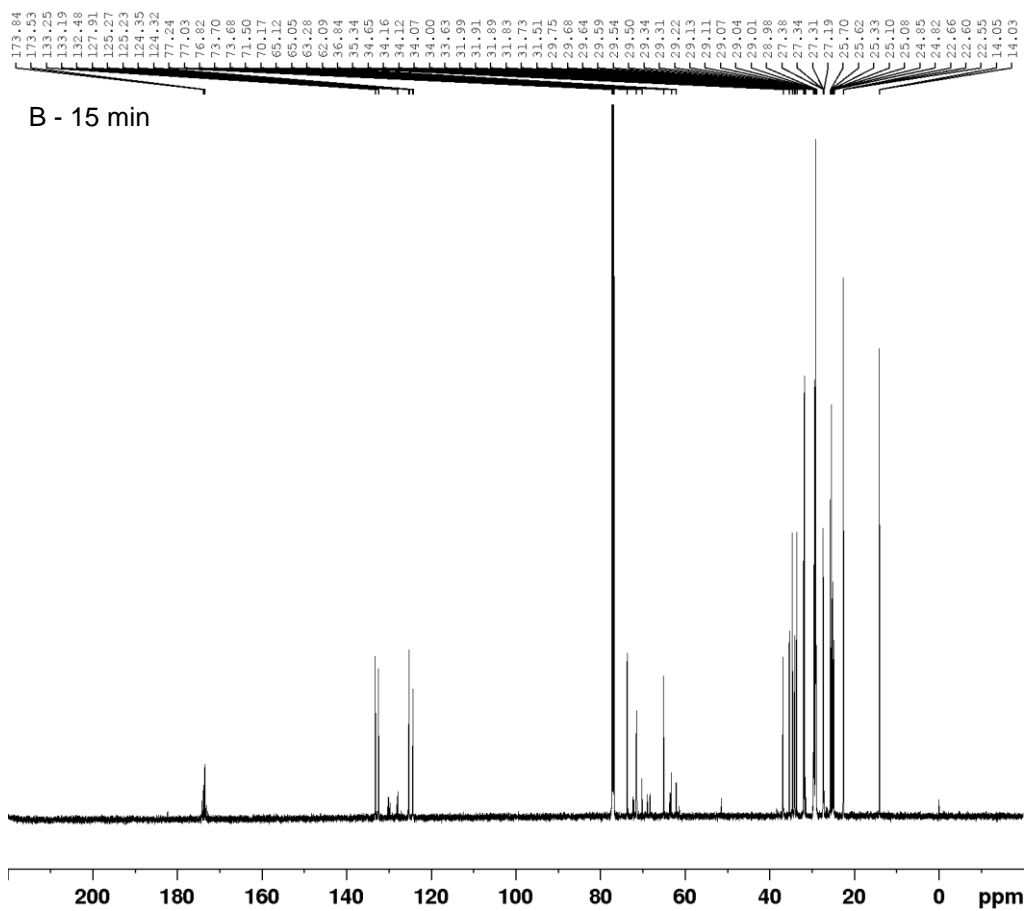


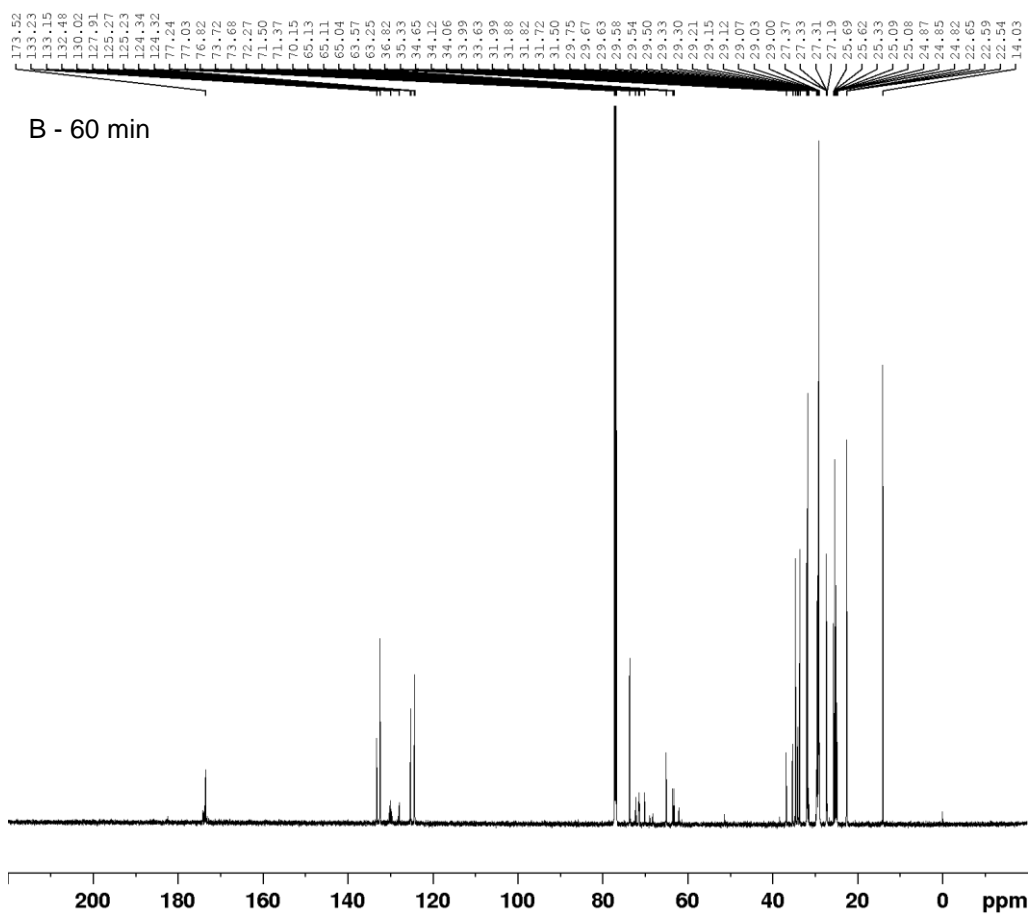
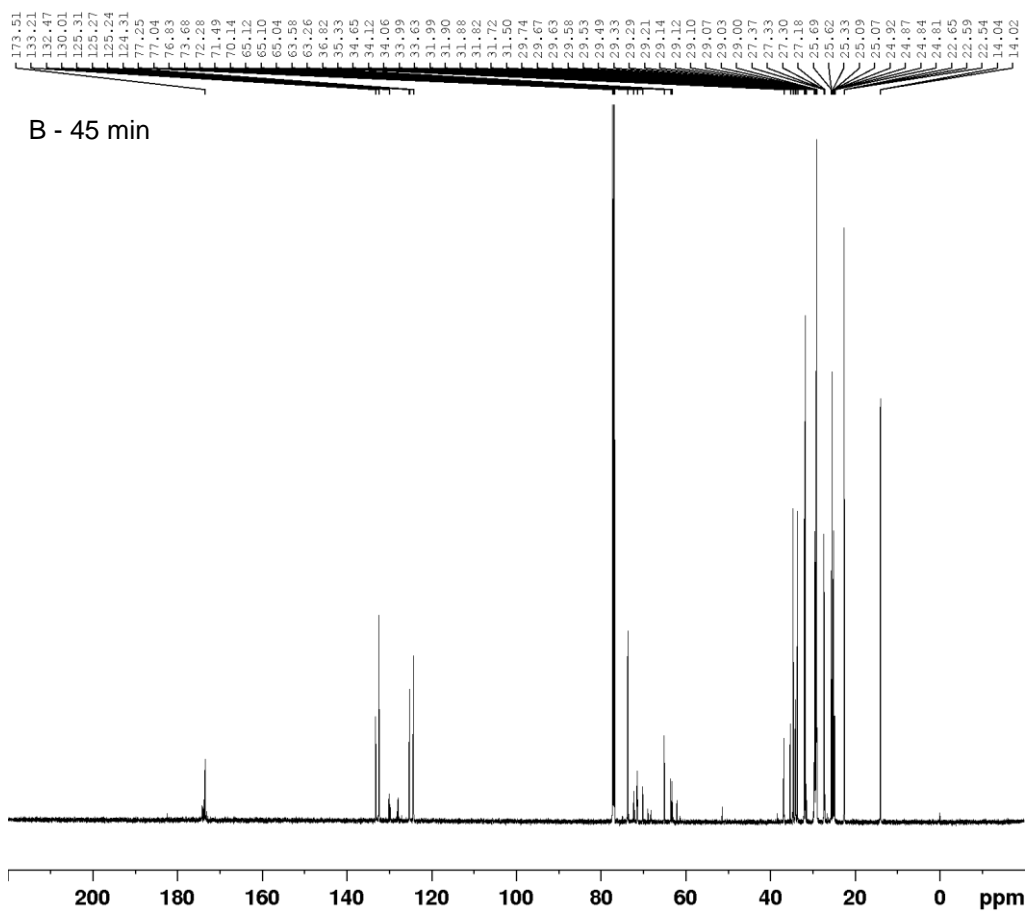


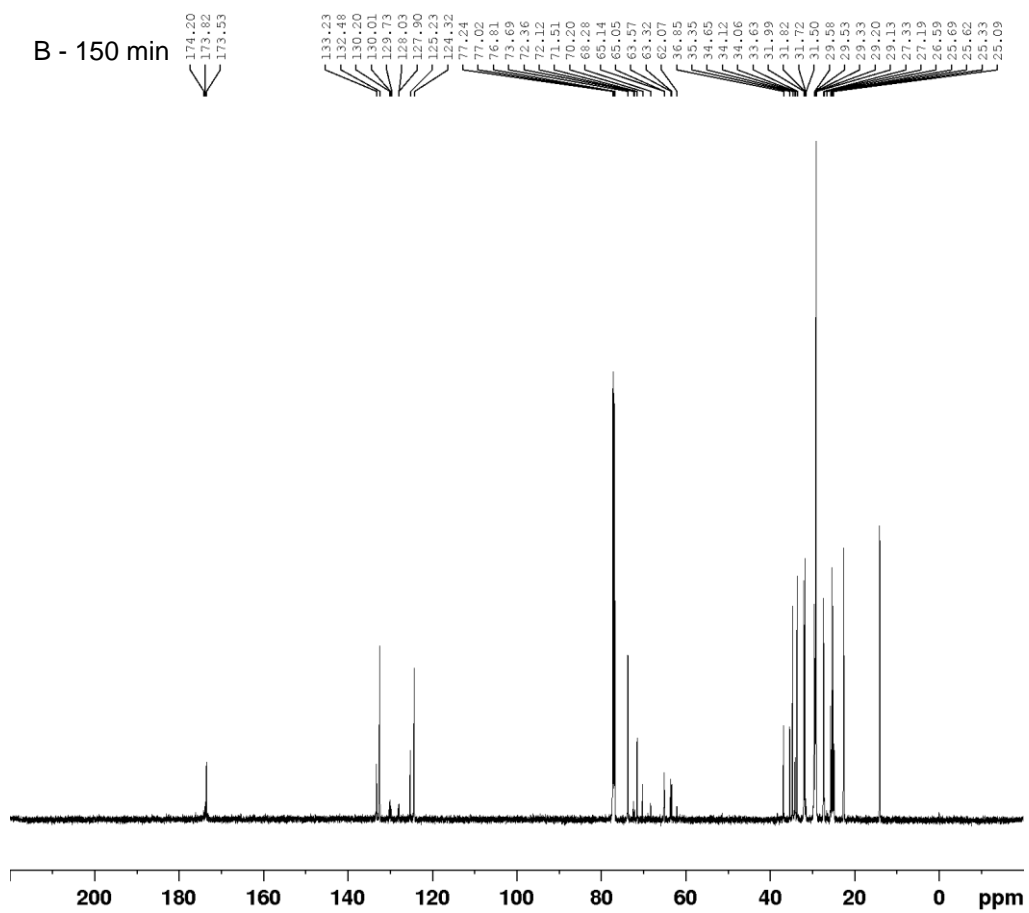
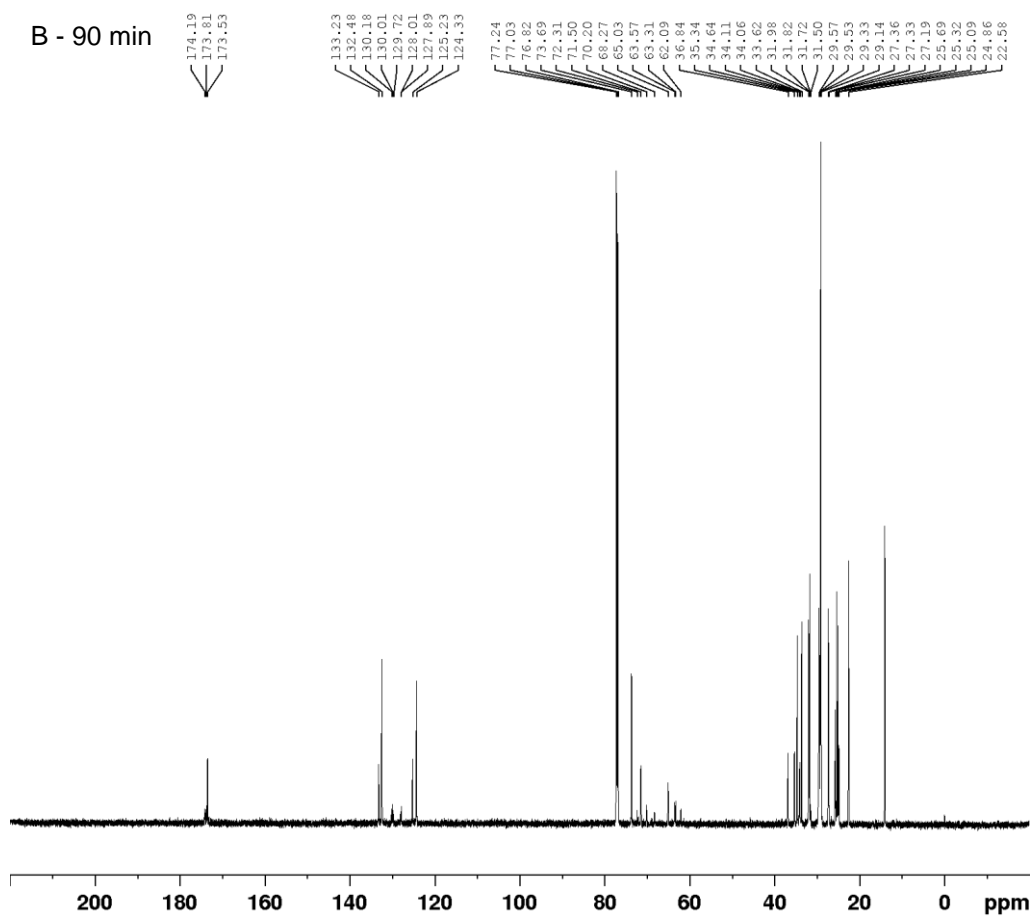


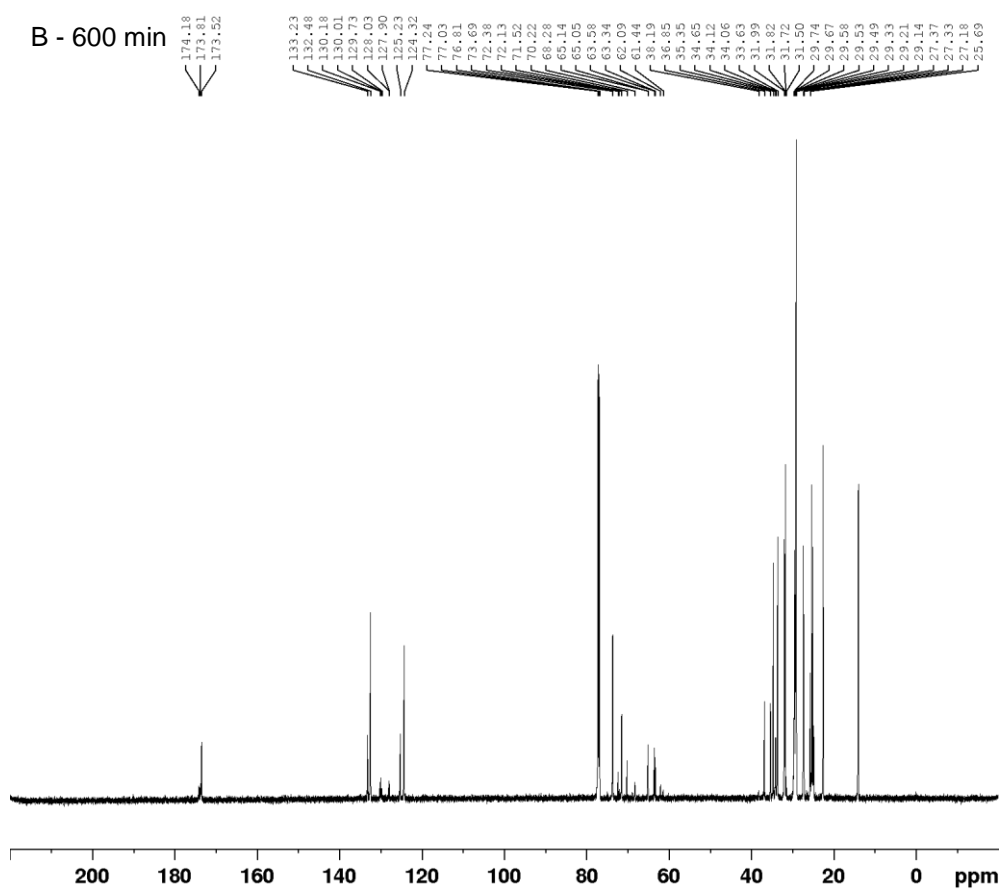
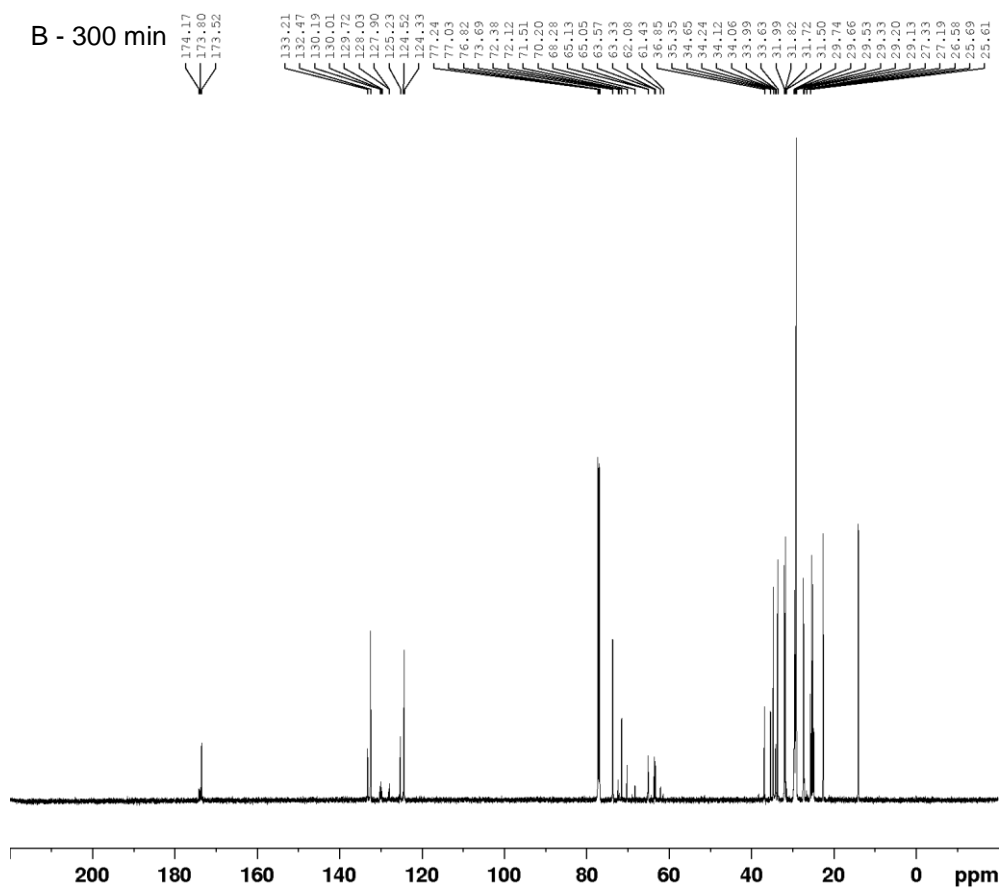








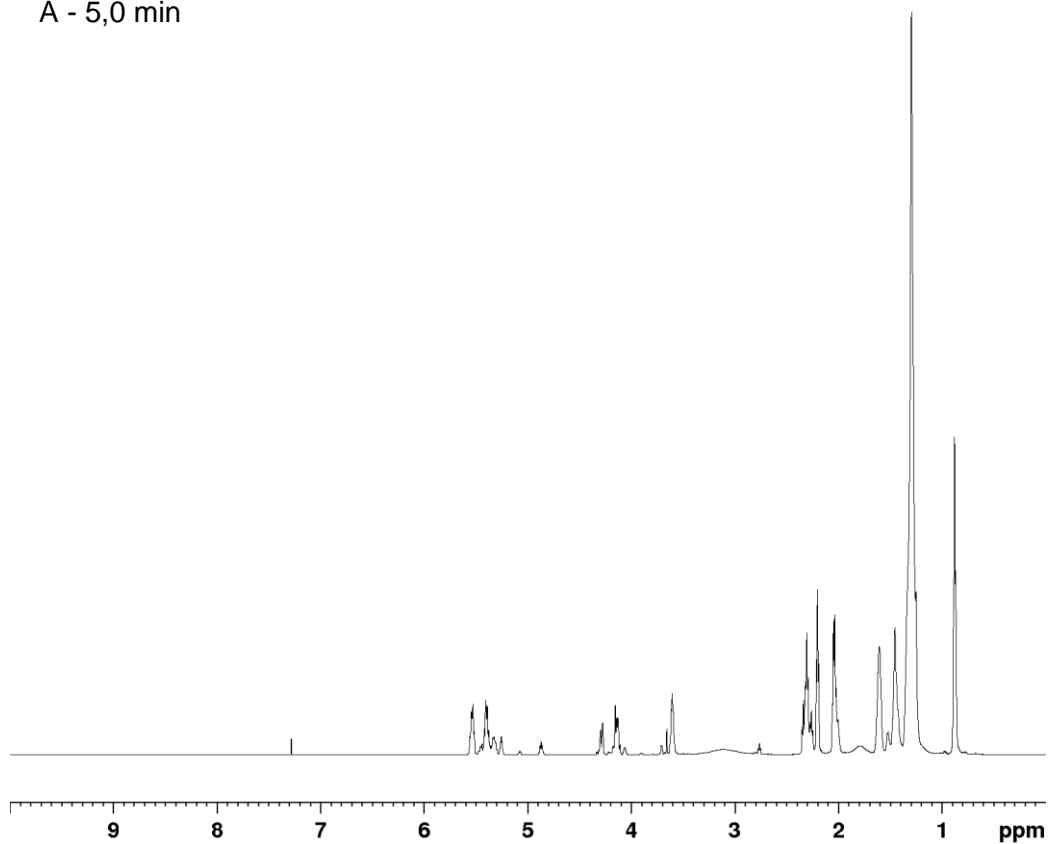




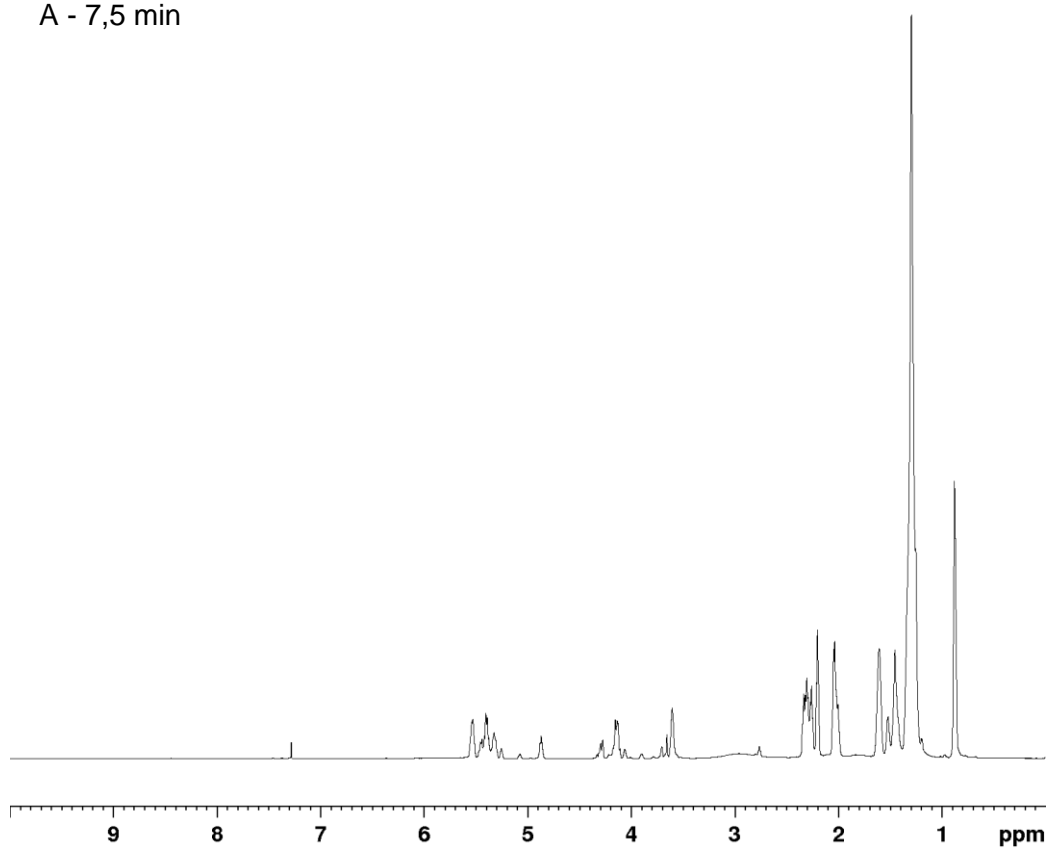
Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE G – RMN ^1H de amostras contendo estolides produzidas a (A) 100 e (B) 120 °C em diferentes tempos reacionais.

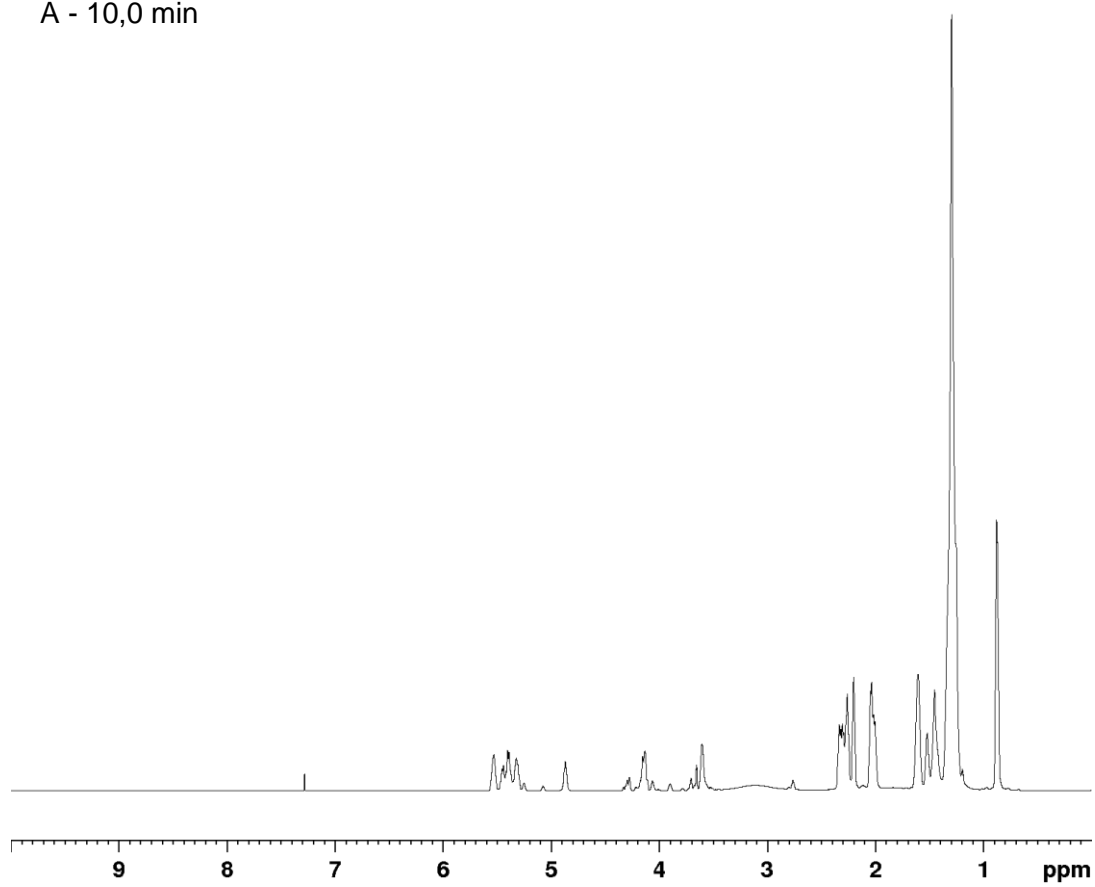
A - 5,0 min



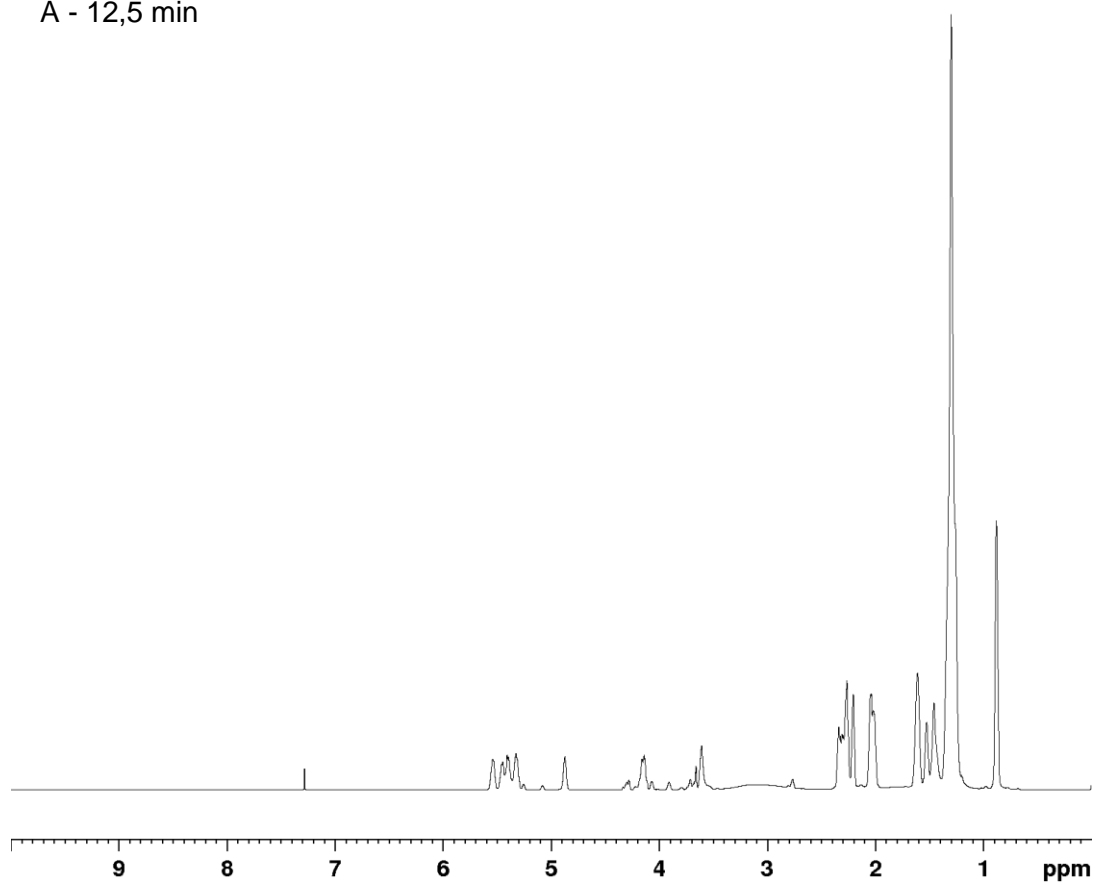
A - 7,5 min



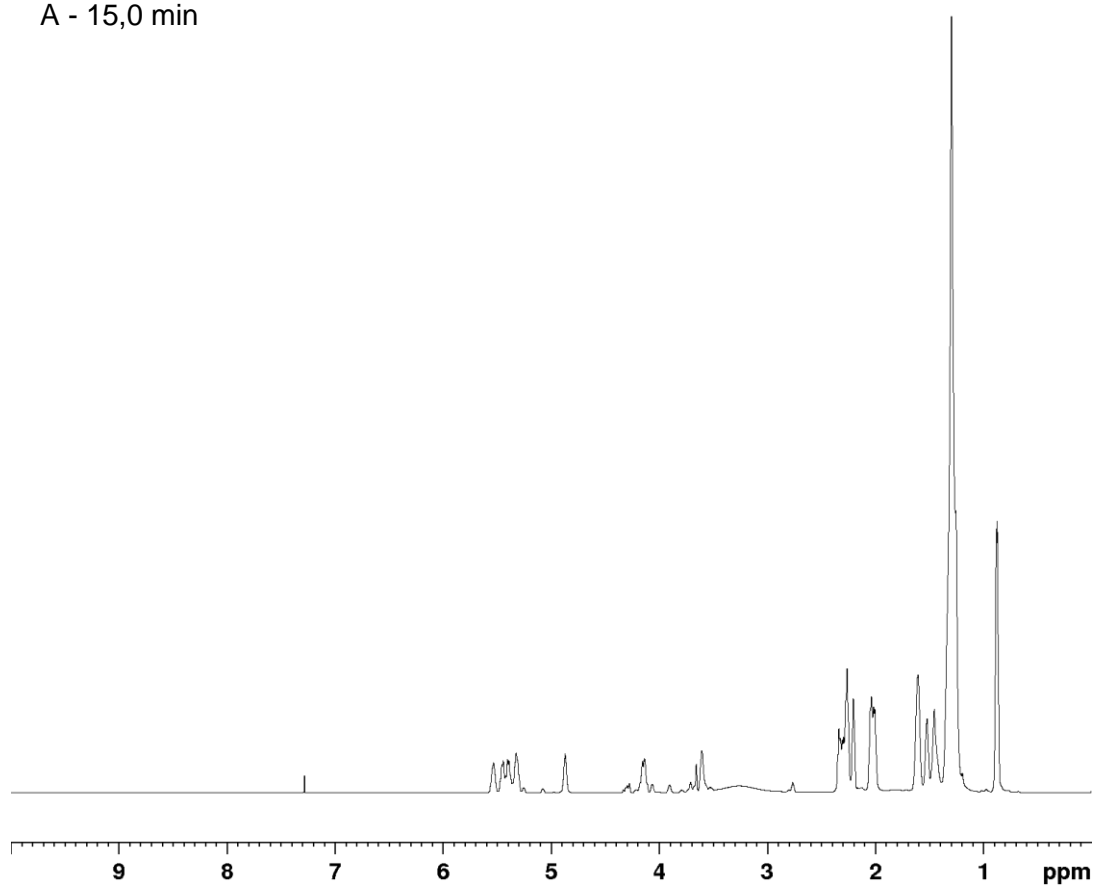
A - 10,0 min



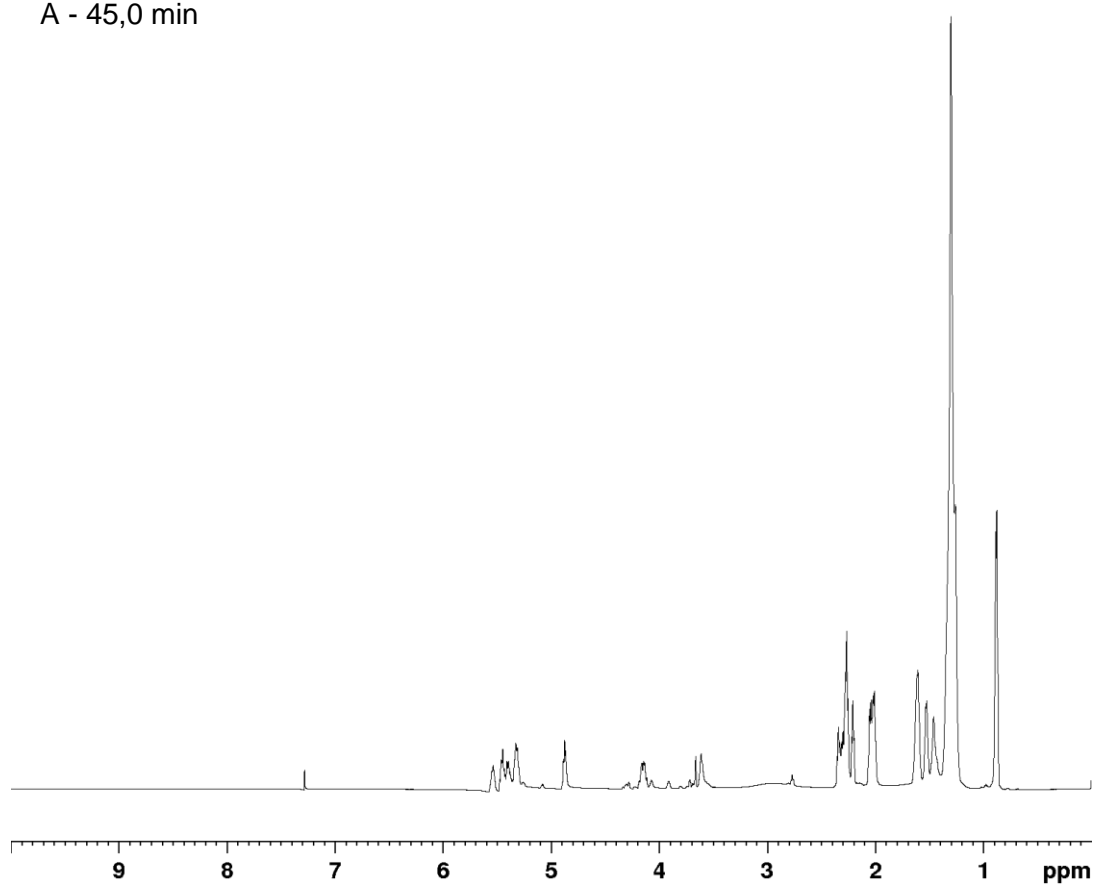
A - 12,5 min



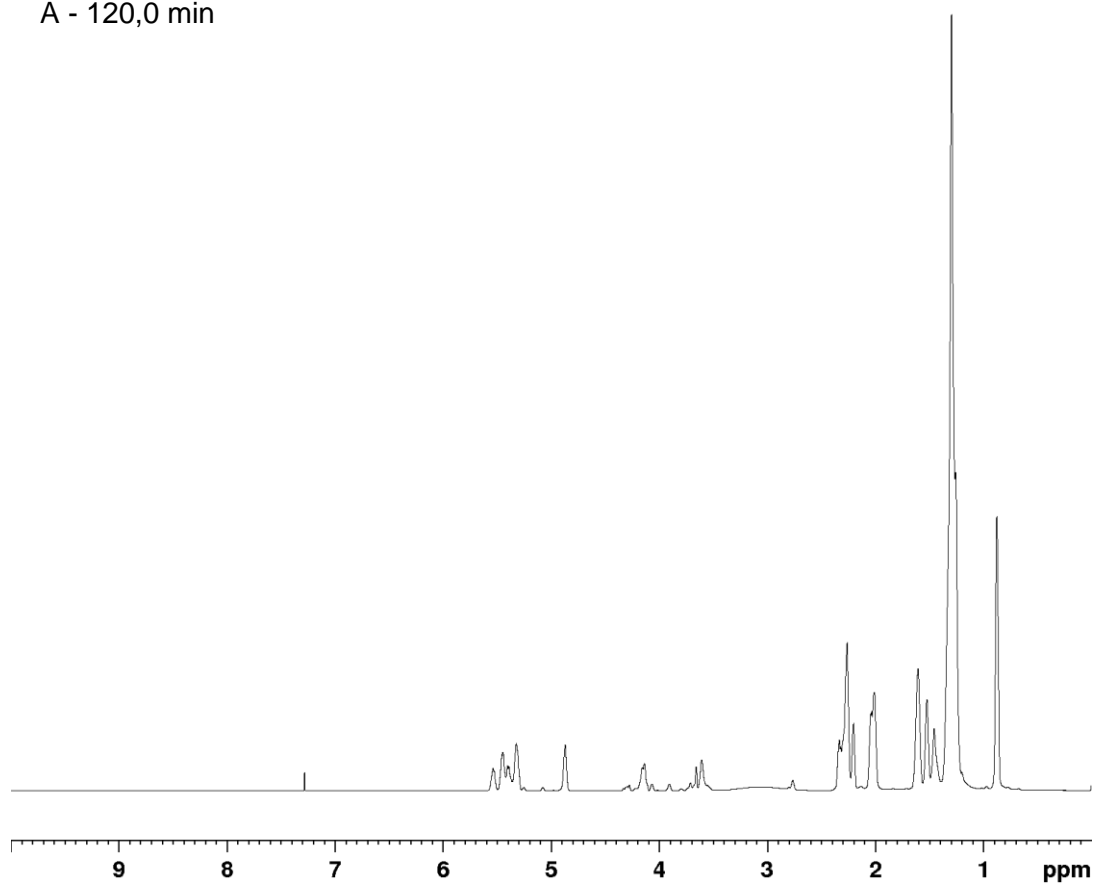
A - 15,0 min



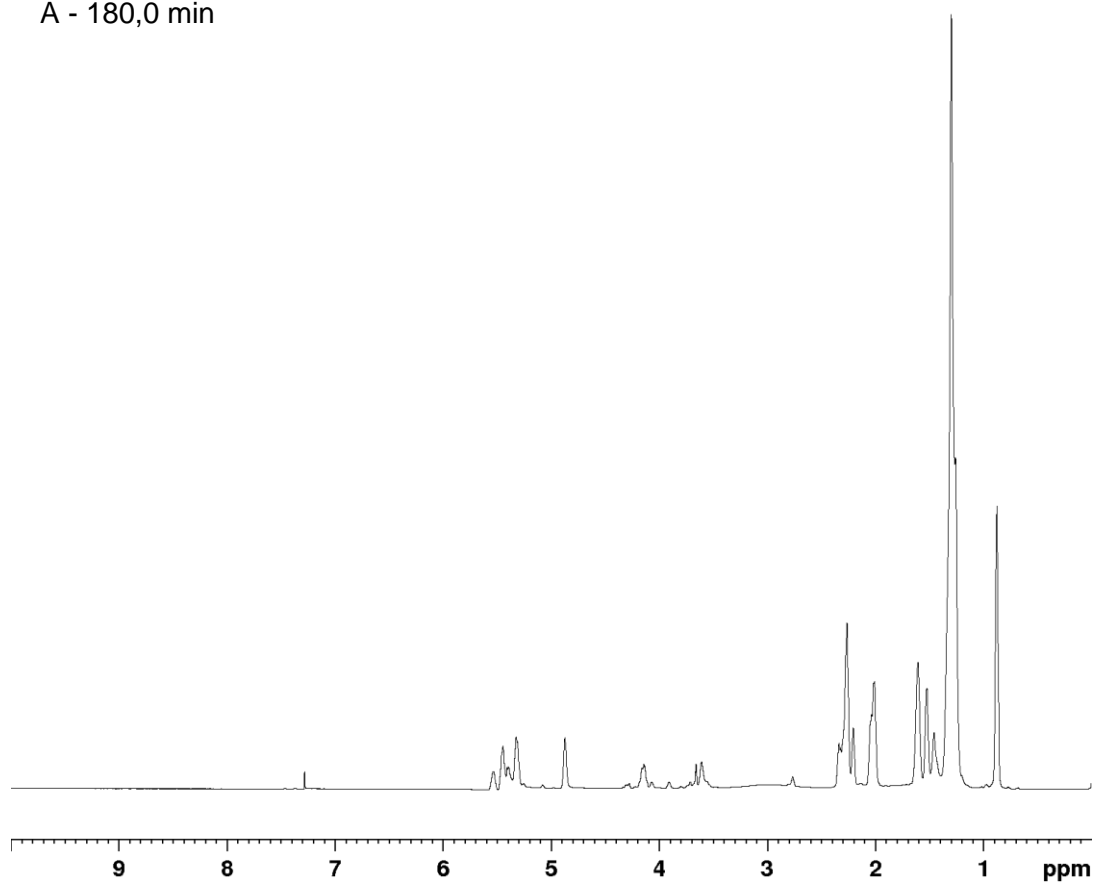
A - 45,0 min



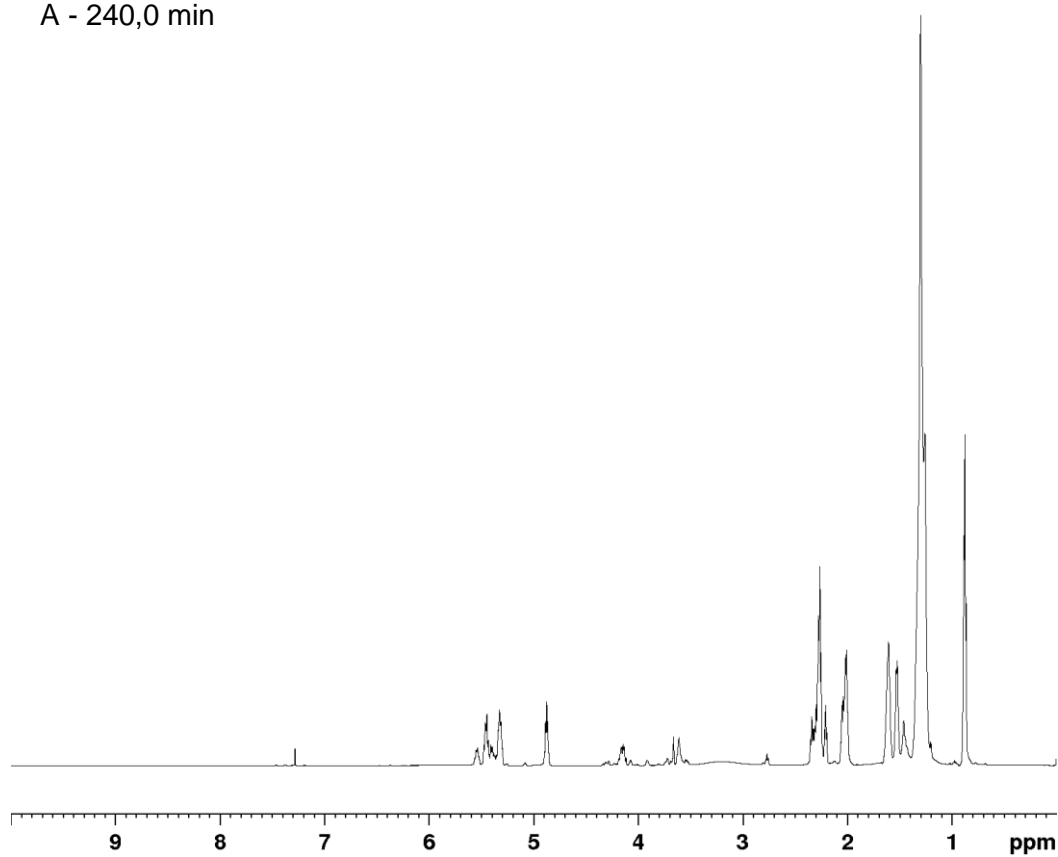
A - 120,0 min



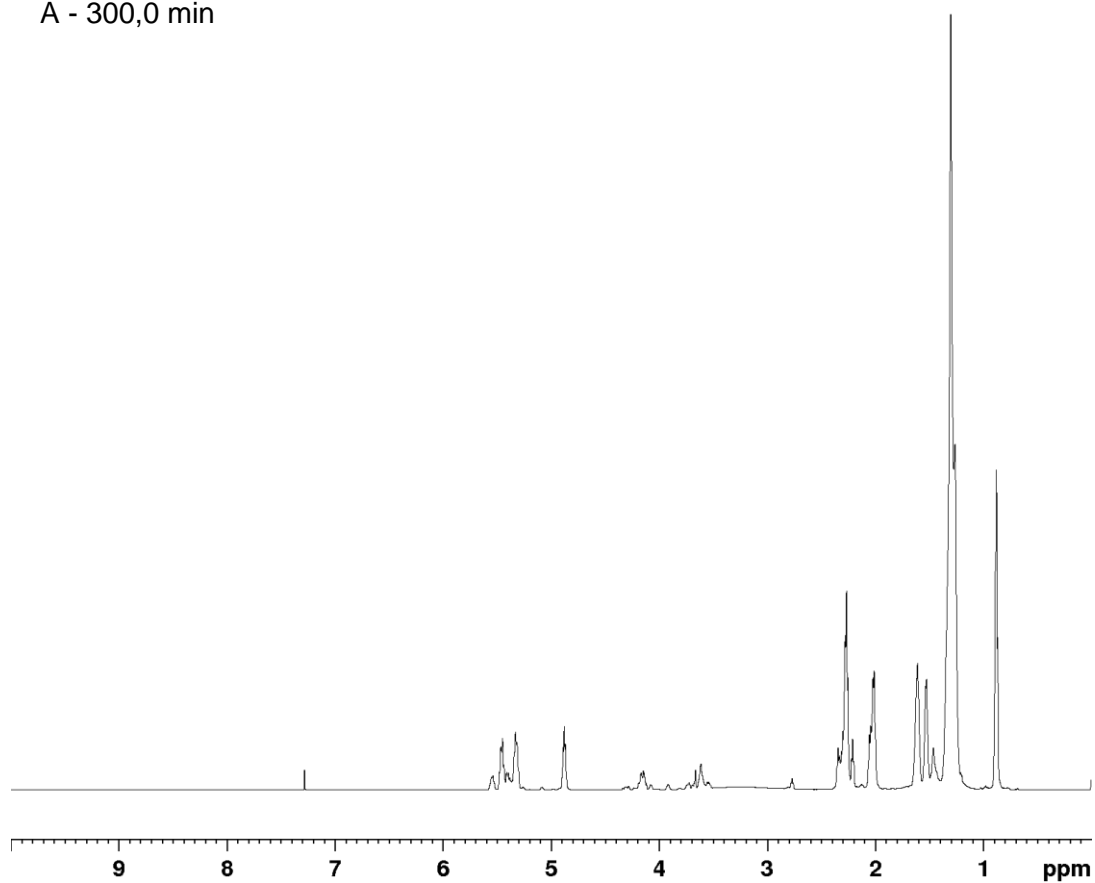
A - 180,0 min



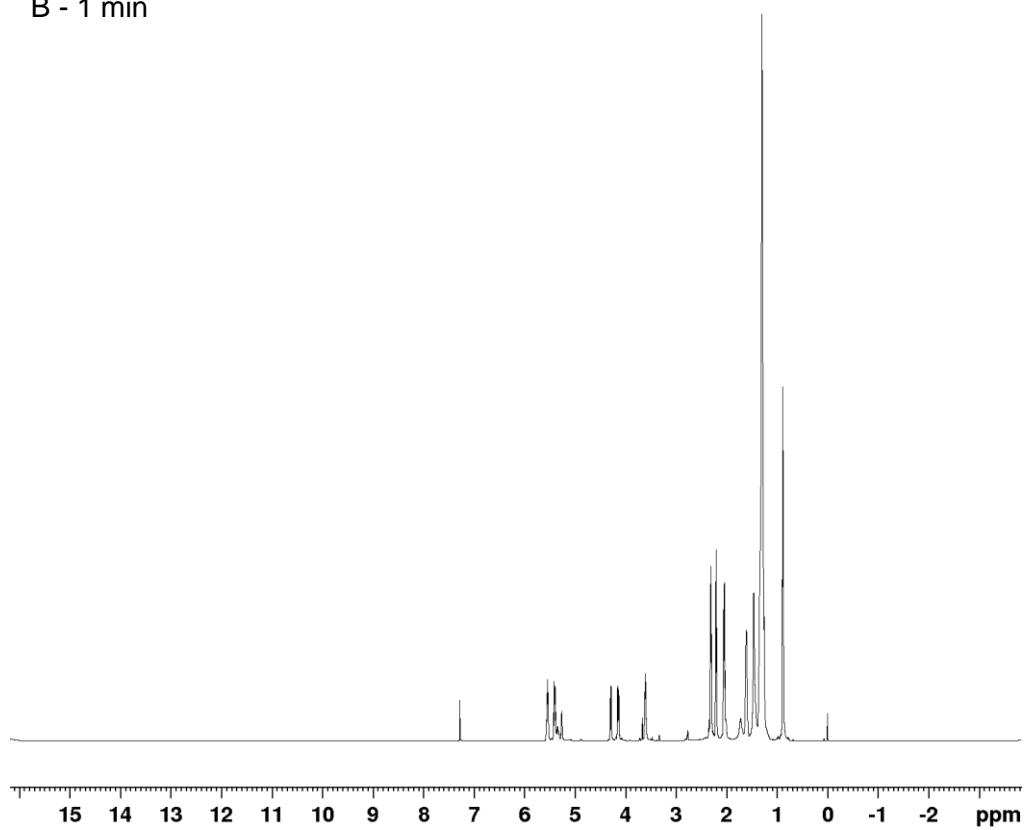
A - 240,0 min



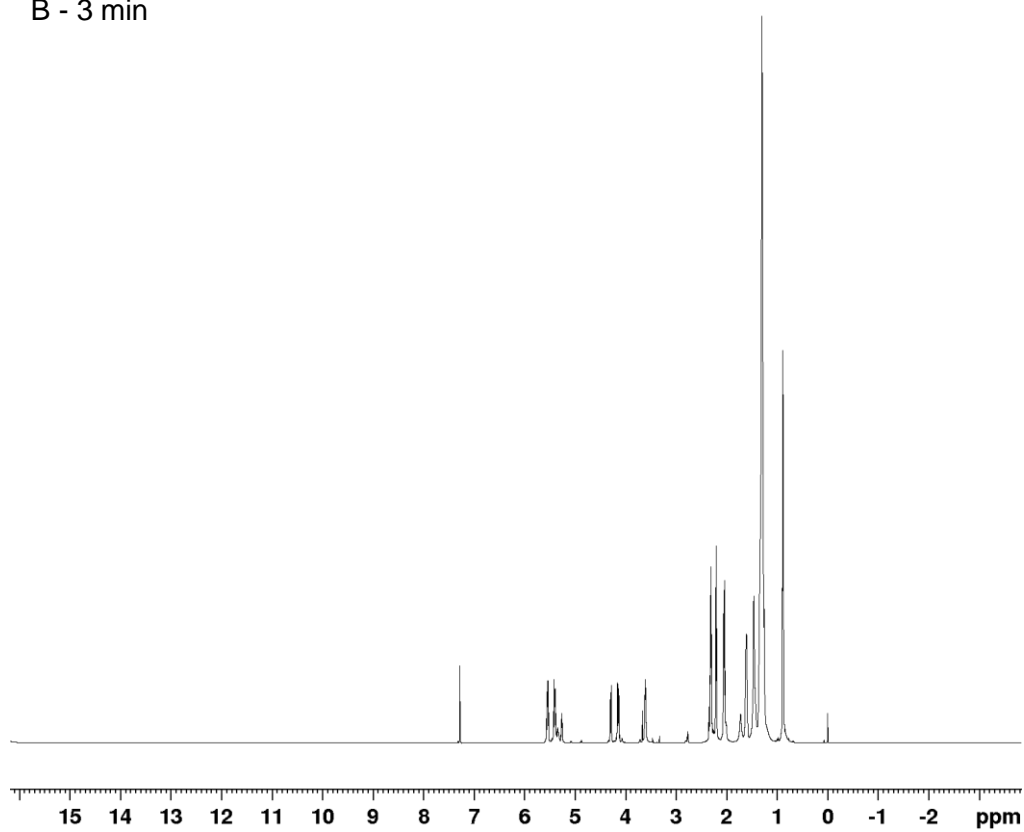
A - 300,0 min



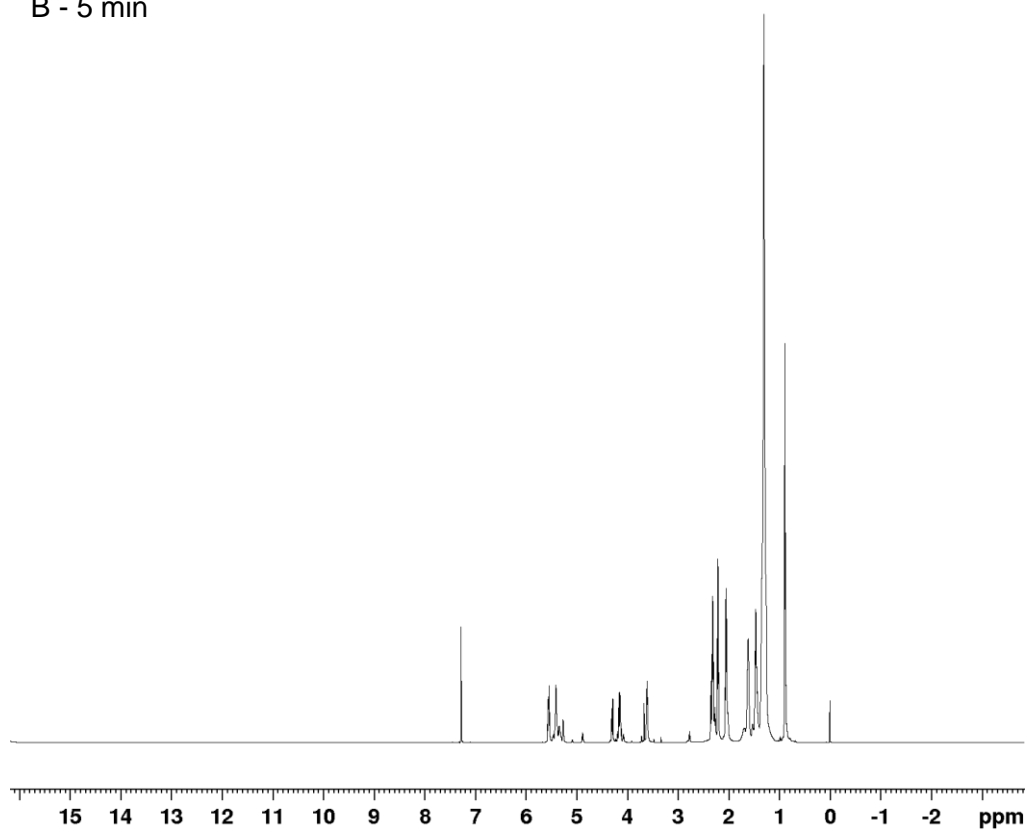
B - 1 min



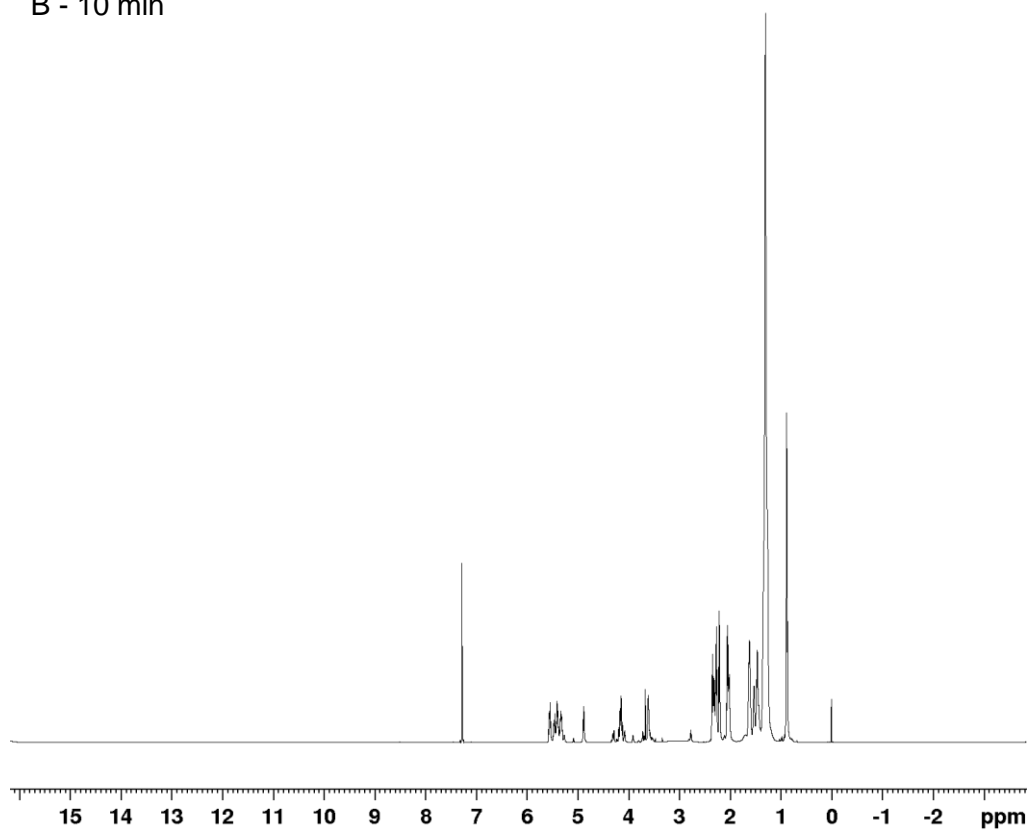
B - 3 min



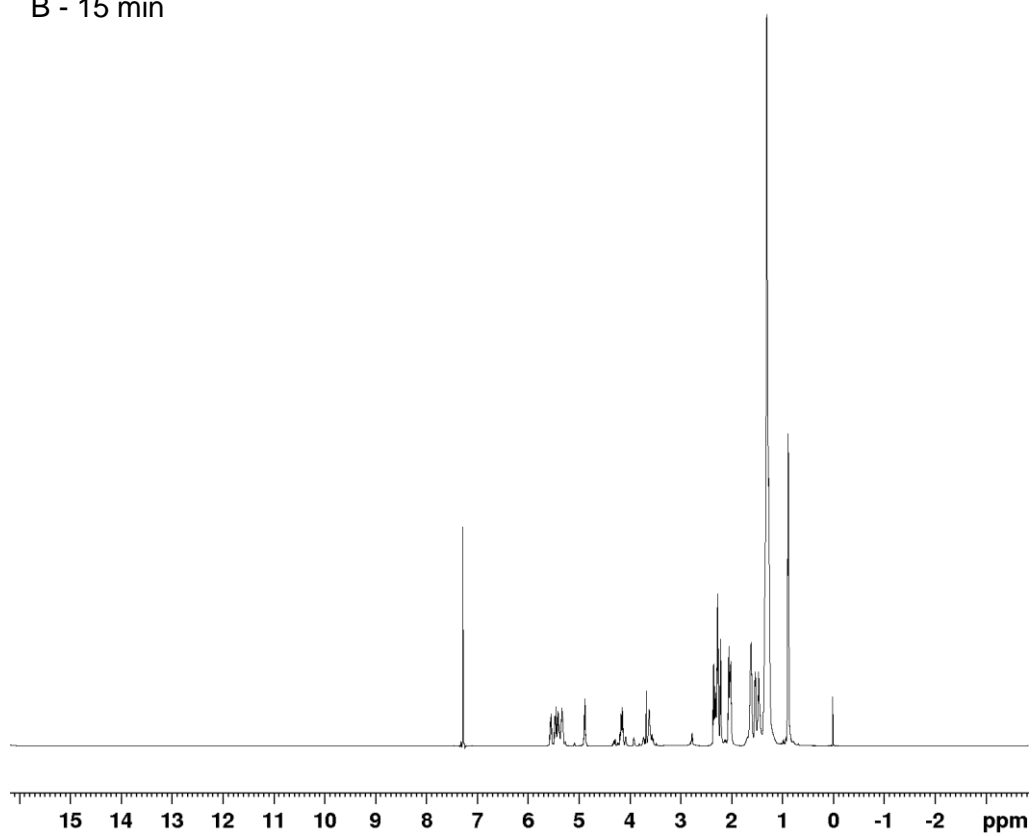
B - 5 min



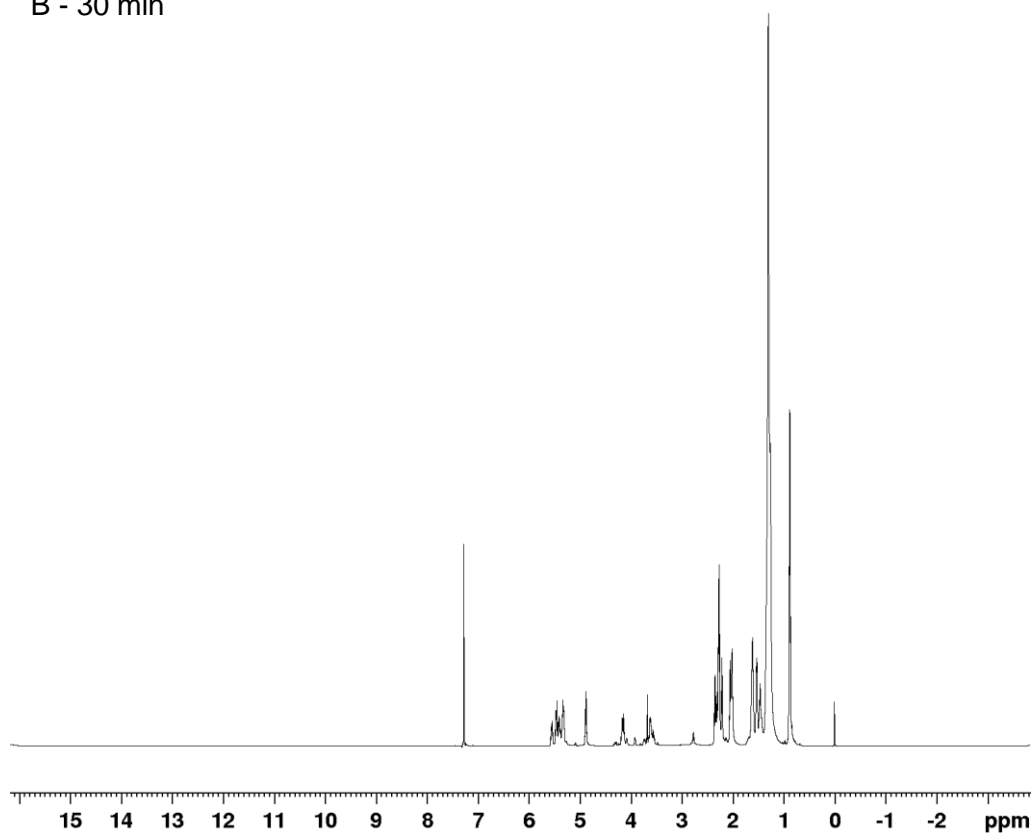
B - 10 min



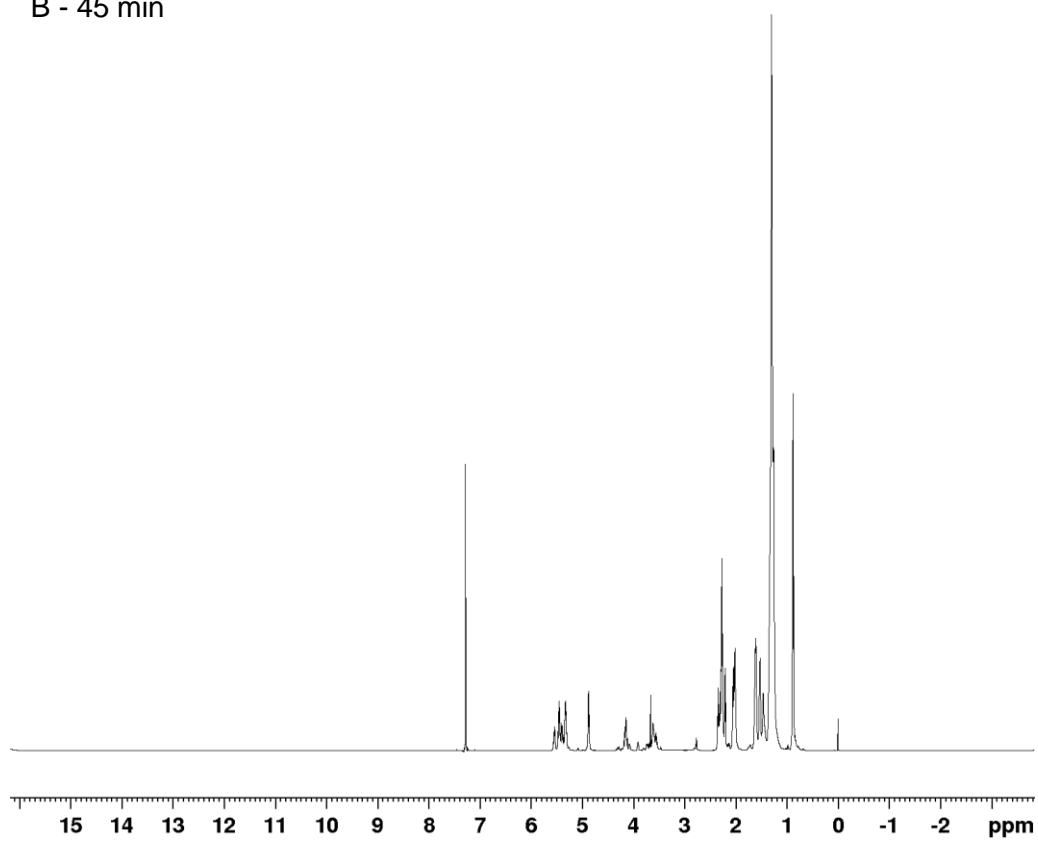
B - 15 min



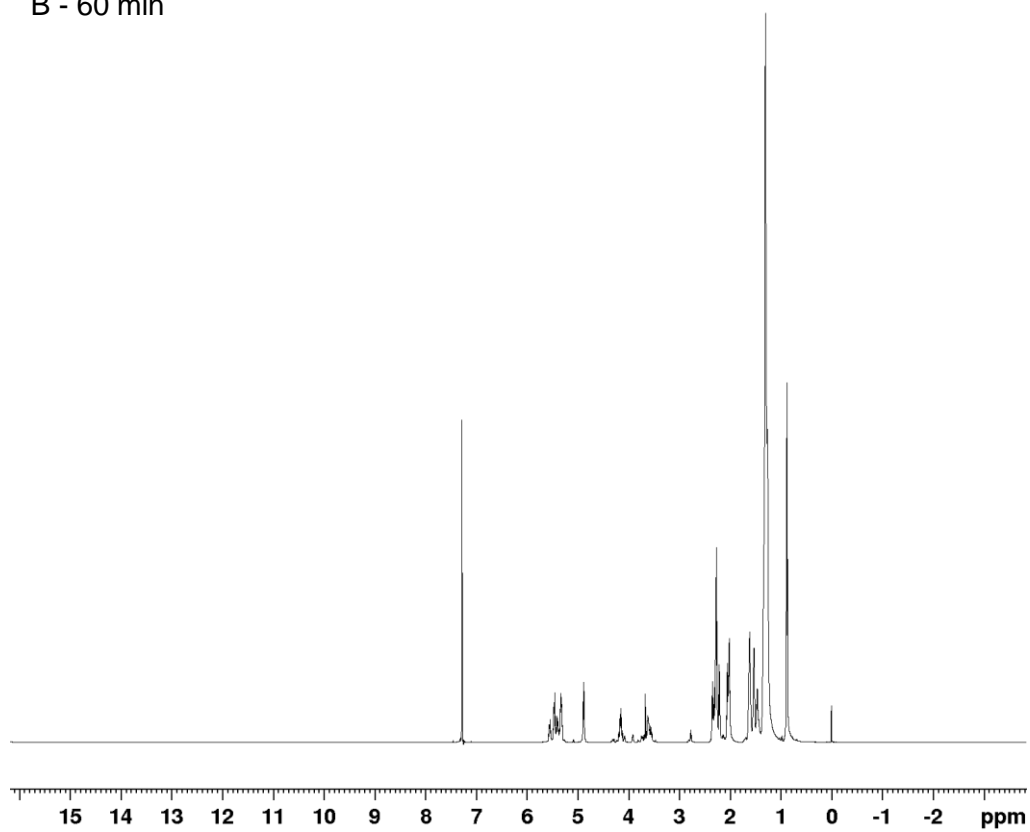
B - 30 min



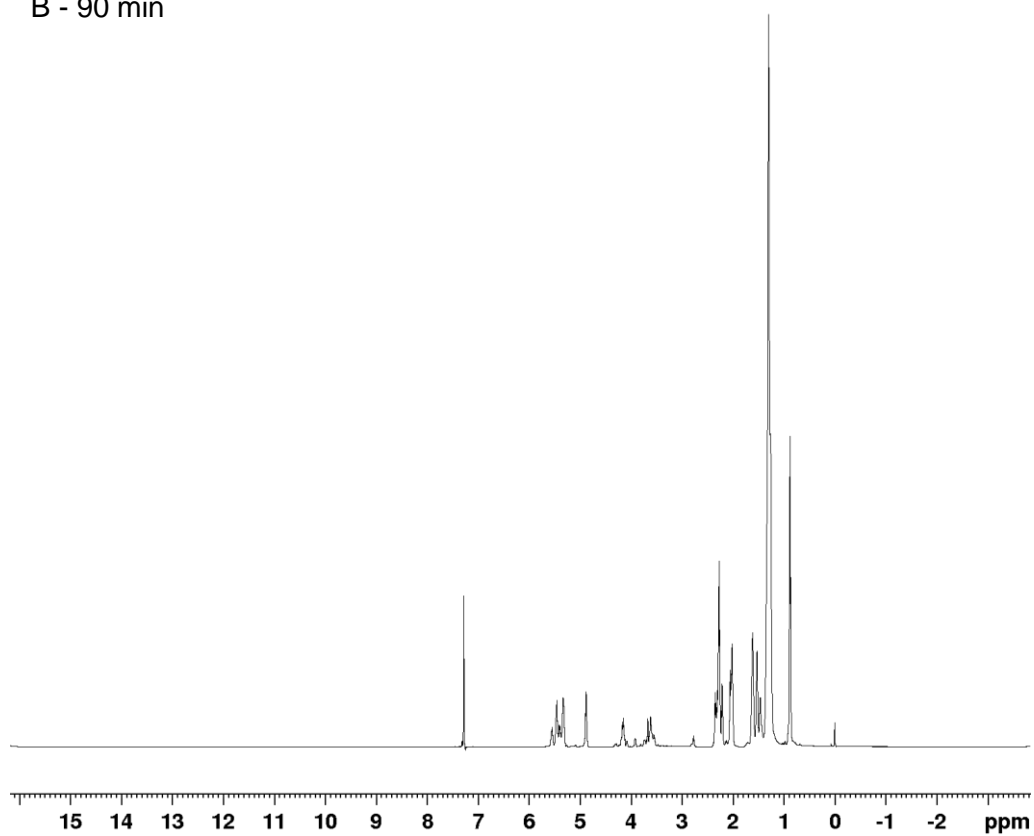
B - 45 min



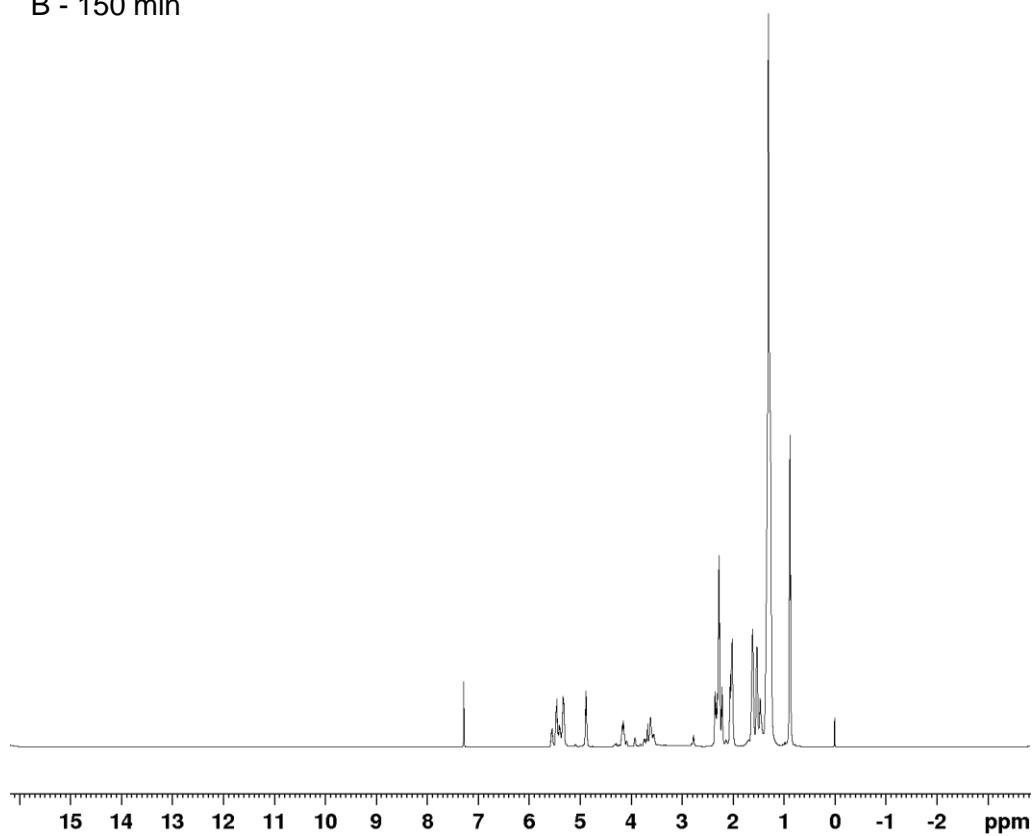
B - 60 min



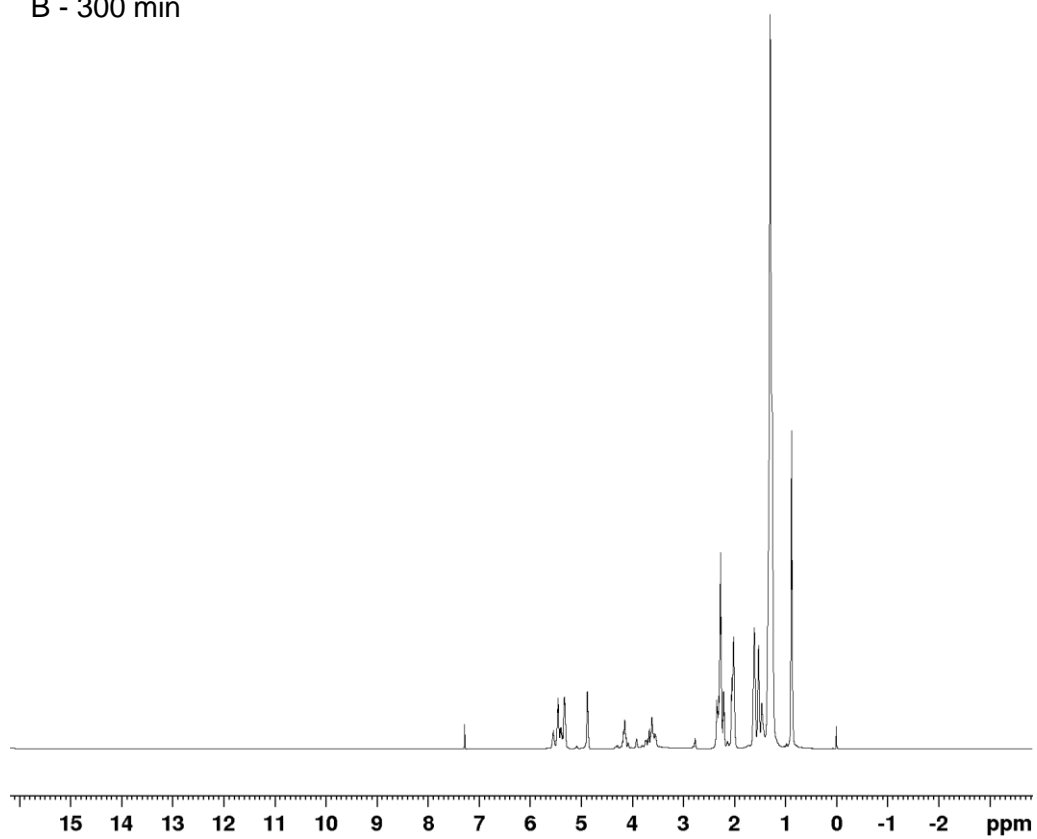
B - 90 min



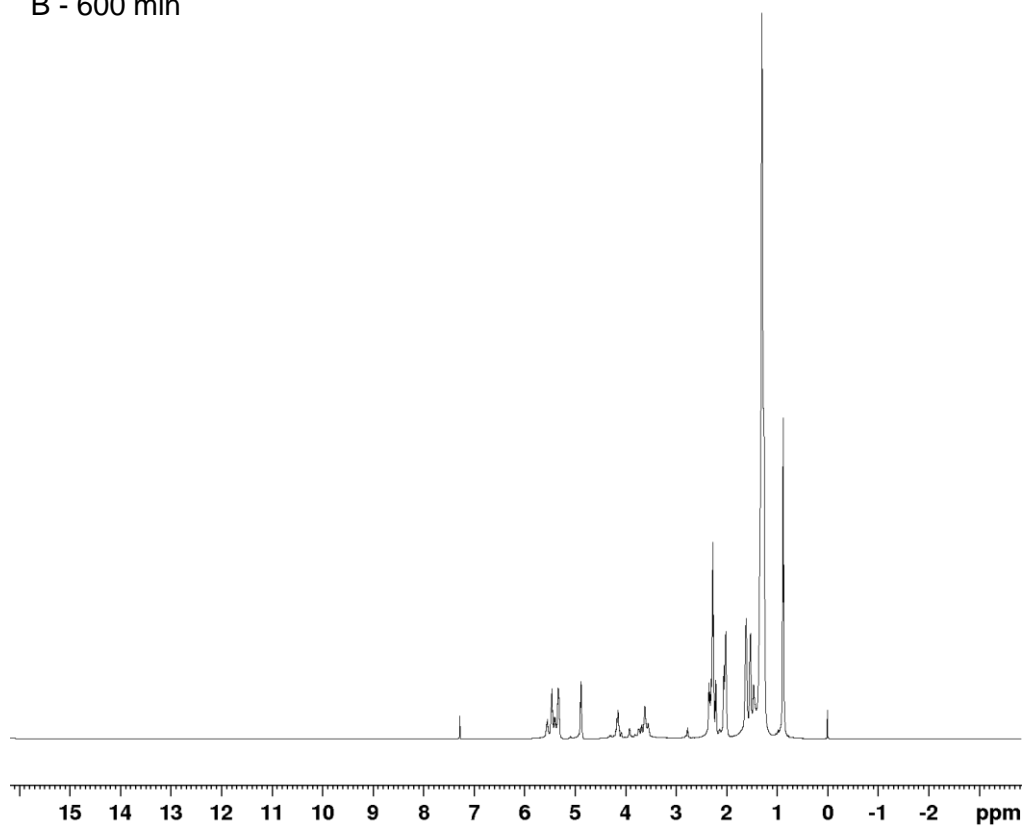
B - 150 min



B - 300 min

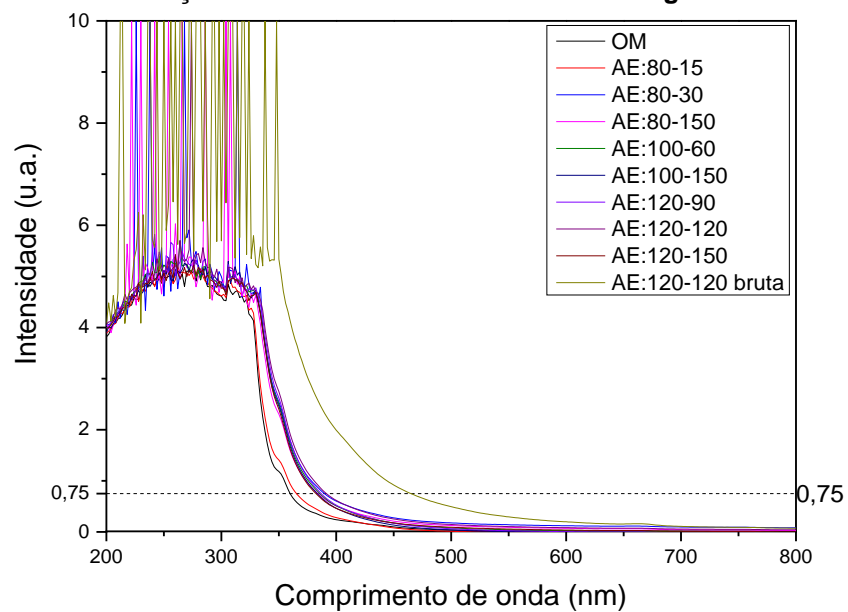


B - 600 min



Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE H – Espectros de UV-vis do óleo de mamona (OM) e das amostras contendo estolides (AE) para determinação de cor ASTM de acordo com Leong e colaboradores (2018).



Fonte: Autor (2023).