



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARIA MARLIETE FERNANDES DE MELO NETA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE BIOLUBRIFICANTES
DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMERCIAIS

FORTALEZA

2024

MARIA MARLIETE FERNANDES DE MELO NETA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE BIOLUBRIFICANTES
DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMERCIAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos Equipamentos e Sistemas Para Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M486s Melo Neta, Maria Marliete Fernandes de.
 Síntese e caracterização tribológica de biolubrificantes derivados de ácidos graxos comerciais / Maria Marliete Fernandes de Melo Neta. – 2024.
 98 f. : il. color.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2024.
 Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Biolubrificante. 2. Tribologia. 3. Resíduo industrial. I. Título.

CDD 620.1

MARIA MARLIETE FERNANDES DE MELO NETA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DE BIOLUBRIFICANTES
DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMERCIAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos Equipamentos e Sistemas Para Energias Renováveis.

Aprovada em: 01/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Paulo Roberto Campos Flexa Ribeiro Filho
Universidade Estadual do Maranhão (UEMA)

Dra. Maria Rosiene Antunes Arcanjo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

“À Deus,

À minha família,

E ao meu avô materno Francisco Gomes de
Melo (*in memoriam*)”

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora pelas bênçãos derramadas sobre mim e minha família, pela proteção diária e pela força para ultrapassar os obstáculos encontrados no caminho.

A minha mãe France Marie, porto seguro na minha vida, por ter abraçado cada sonho meu, compreendendo a minha ausência e me ajudando a superar os momentos de ansiedade e estresse. Obrigada por ser a pessoa que eu procuro nos momentos bons e ruins, que sempre me motiva a buscar minha melhor versão e dar o melhor de mim naquilo que me proponho a fazer.

A minha família materna Marliete Melo (avó), Mary, Cristianny, Patrícia, Danyelle, Beatriz, Patrício, Isabela, Abraão, Maria, Marcos, André, Samia, Samanda e Glaubson, por compreenderem minhas ausências, por oferecerem os melhores abraços, conselhos, e por estarem sempre dispostos a me ajudar nos mais variados momentos, demonstrando o amor usando as cinco linguagens cada um do seu jeito.

A minha família paterna Brígida, Margleison, Oséias, Antônio, Adelaide, Maurikson, Mário, Milena e Alencar Júnior, por compreenderem minha ausência e pelo carinho comigo muitas vezes não verbalizado, mas sendo demonstrado em pequenas ações de preocupação.

Aos meus amigos do grupo “WEMP” Wladilson Martins, Simão Neto e Patrick Sousa, por todos os momentos vividos, pelas boas conversas e pela parceria nos momentos felizes e tristes, que permitiu que hoje sejamos família.

Aos amigos que o mestrado me possibilitou conhecer William Silva, Valdi Matos, Claudecir Fernandes, Renno Sousa, Vanderly Cavalcante e Lucas Silva que proporcionaram um ambiente de aprendizagem feliz e unido, com ajuda mútua e um carinho enorme.

Aos amigos de pesquisa Jane Silva, Silvia Shelly, Rosi Arcanjo, Rodolpho Monteiro, Lorena Soares, Isabela Alves, Daniele Barbosa, Carol Santos, Jamilly Salustiano, Maria Luiza, Vitória Natasha, Philipe Tavares, Matheus Rocha, Wesley Silva, Gabrielly Muniz e Solange Quintella, pessoas incríveis que tornaram os dias mais leves, reduziram as dificuldades e barreiras com as brincadeiras e risos roubados ao longo dia, compartilharam conhecimentos e sempre estenderam a mão para ajudar ou confortar quando o planejamento “fugia” do esperado.

A Andréa Prudente, Rosana Braga, Ana Caroline e Janelene Eloi, por todo suporte e apoio que sempre ofereceram, fazendo muitas vezes mais do que lhes cabia de forma altruísta.

Ao meu orientador professor Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna pelas correções, ensinamentos e por todo suporte dado ao longo desse período. Os seus conselhos e sugestões foram essenciais para a finalização deste trabalho.

A Dra. Rosiene Antunes e ao Dr. Paulo Flexa por aceitarem participar da minha banca de defesa, pelas correções e contribuições dadas nesse trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) e a todos os laboratórios que o compõem em especial ao Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL), ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) e ao Laboratório de Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂), cuja estrutura física, suporte material e apoio técnico possibilitaram a realização desta pesquisa de forma dinâmica, eficiente e leve.

Ao Centro de Tecnologia em Asfalto (CT-Asfalto), ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), ao Laboratório do Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas (GRINTEQUI) e ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) que contribuíram para a realização desta pesquisa de forma solícita e com ambientes acolhedores.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) e a Universidade Federal do Ceará (UFC).

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na conclusão deste trabalho e fizeram parte desta etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

"O que vale a pena possuir vale a pena esperar."

Santa Teresa Benedita da Cruz (Edith Stein)

RESUMO

O contraste da escassez na oferta de petróleo e o aumento da demanda por lubrificantes, juntamente com as regulamentações ambientais rigorosas e a necessidade de soluções sustentáveis e eficientes para redução do atrito tem impulsionado as pesquisas acerca dos biolubrificantes. Atualmente, os óleos vegetais são as matérias-primas mais utilizadas na formulação dos biolubrificantes, devido suas boas propriedades de lubrificação e alta biodegradabilidade. Porém, de maneira geral esses óleos possuem algumas limitações como elevado ponto de fluidez e baixa estabilidade oxidativa, sendo normalmente necessário realizar modificações químicas para reduzir esses desafios. Neste estudo, foram sintetizadas amostras de biolubrificantes a partir dos ácidos graxos livres do óleo de mamona e de um ácido graxo residual resultante da etapa de desodorização de óleos vegetais, composto majoritariamente por ácido palmítico e oleico, utilizando as reações de esterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano. Para confirmar a ocorrência das modificações foram realizadas caracterizações químicas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e para avaliação do desempenho foram analisadas as propriedades físico-químicas, termo-oxidativas e tribológicas na configuração *Four balls* utilizando uma amostra de óleo mineral comercial como referência para discussão dos resultados. Os resultados obtidos sugerem que os produtos sintetizados tem potencial para serem utilizados como óleo básico de biolubrificantes, com valores de coeficiente de atrito (COF) variando de 0,028 a 0,037, tendo resultado satisfatório quando comparado com a amostra de referência que obteve COF de 0,065. Além disso, a possibilidade de aproveitamento de resíduos industriais em aplicações na indústria de lubrificantes agrega valor a este subproduto e contribui para o desenvolvimento sustentável e econômico.

Palavras-chave: biolubrificante; tribologia; resíduo industrial.

ABSTRACT

The contrast of the scarcity of oil supply and the increase in demand for lubricants, together with strict environmental regulations and the need for sustainable and efficient solutions for friction reduction, has driven research into biolubricants. Currently, vegetable oils are the most used raw materials in the formulation of biolubricants, due to their good lubricating properties and high biodegradability. However, in general, these oils have some limitations such as a high pour point and low oxidative stability, and it is usually necessary to carry out chemical modifications to reduce these challenges. In this study, samples of biolubricants were synthesized from free fatty acids from castor oil and a residual fatty acid resulting from the deodorization stage of vegetable oils, mainly composed of palmitic and oleic acids, using the reactions of esterification, epoxidation and opening of the oxirane ring. To confirm the occurrence of modifications, chemical characterizations were carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and to evaluate the performance, the physicochemical, thermo-oxidative and tribological properties were analyzed in the four-balls configuration using a sample of commercial mineral oil as a reference to discuss the results. The results obtained suggest that the synthesized products have the potential to be used as base oil for biolubricants, with coefficient of friction (COF) values ranging from 0.028 to 0.037, with a satisfactory result when compared with the reference sample that obtained a COF of 0.065. Furthermore, the possibility of using industrial waste in applications in the lubricant industry adds value to this byproduct and contributes to sustainable and economic development.

Keywords: biolubricant; tribology; industrial waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Curva de Stribeck em função da velocidade de deslizamento.....	21
Figura 2 -	Esquema da configuração experimental <i>pin-on-disk</i> ou <i>ball-on-disk</i>	23
Figura 3 -	Representação da configuração do teste tribológico <i>four balls</i>	23
Figura 4 -	Contribuição da produção dos biolubrificantes no cumprimento dos ODS.....	29
Figura 5 -	Ciclo de vida dos lubrificantes de base biológica.....	30
Figura 6 -	Metodologia para obtenção dos ésteres de AGOM e AGR.....	38
Figura 7 -	Metodologia para epoxidação dos ésteres de AGOM e AGR.....	39
Figura 8 -	Metodologia de abertura do anel oxirano para obtenção das amostras de biolubrificantes.....	40
Figura 9 -	Fluxograma das modificações químicas realizadas para síntese dos biolubrificantes (a) BL1, (b) BL2 e (c) BL3.....	41
Figura 10 -	Espectros FTIR das amostras sintetizadas e suas matérias-primas correspondentes (a) AGOM, E1, EPÓXIDO 1 e BL1, (b) AGOM, E2, EPÓXIDO 2 e BL2 e (c) AGR, E3, EPÓXIDO 3 e BL3.....	47
Figura 11 -	Espectros de RMN de ^1H das amostras (a) AGOM, E1, EPÓXIDO 1 e BL1, (b) AGOM, E2, EPÓXIDO 2 e BL2 e (c) AGR, E3, EPÓXIDO 3 e BL3.....	49
Figura 12 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E1 e BL1 em atmosfera inerte.	51
Figura 13 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E2 e BL2 em atmosfera inerte.	52
Figura 14 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGR, E3 e BL3 em atmosfera inerte....	53
Figura 15 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E1 e BL1 em atmosfera oxidativa.....	56
Figura 16 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E2 e BL2 em atmosfera oxidativa.....	57
Figura 17 -	Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGR, E3 e BL3 em atmosfera oxidativa.....	58
Figura 18 -	Curvas de coeficiente de atrito <i>versus</i> tempo (a) AGOM, E1, BL1 e OMC, (b) AGOM, E2, BL2 e (c) AGR, E3, BL3 e OMC.....	60
Figura 19 -	(a) Coeficiente de atrito e (b) diâmetros de cicatrizes de desgaste (WSD).....	62
Figura 20 -	Repetição da análise microscópica de uma das esferas lubrificadas com BL3 (a) Esfera 1, (b) Esfera 2 e (c) Esfera 3.....	66
Figura 21 -	Condições de pesquisa e critérios de refino análise bibliométrica.....	86

Figura 22 -	Publicações anuais relacionadas às propriedades tribológicas de biolubrificantes de 2008 a 2023.....	87
Figura 23 -	Rede de colaboração de autores.....	92
Figura 24 -	Nuvem de palavras atribuída às publicações analisadas.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas do AGOM.....	35
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do AGR.....	35
Tabela 3 -	Propriedades físico-químicas do OMC.....	36
Tabela 4 -	Propriedades físico-químicas das amostras sintetizadas.....	44
Tabela 5 -	Temperaturas de início e em diferentes percentuais de perda de massa das amostras com base nas curvas termogravimétricas em atmosfera inerte.....	54
Tabela 6 -	Temperaturas de início e em diferentes percentuais de perda de massa das amostras com base nas curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa.....	59
Tabela 7 -	Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E1 e BL1), comparadas com AGOM e OMC após os testes tribológicos.....	63
Tabela 8 -	Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E2 e BL2), comparadas com AGOM e OMC após os testes tribológicos.....	64
Tabela 9 -	Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E3 e BL3), comparadas com AGR e OMC após os testes tribológicos.....	65
Tabela 10 -	Os dez principais periódicos sobre propriedades tribológicas de acordo com o número de publicações.....	88
Tabela 11 -	Os dez países mais produtivos em pesquisas sobre propriedades tribológicas de biolubrificantes segundo número de publicações de 2008 a 2023.....	89
Tabela 12 -	Os dez principais autores dos artigos analisados segundo número de publicações.....	91

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGOM	Ácidos graxos livres do óleo de mamona
AGR	Ácido graxo residual
AISI	Sistema americano para classificação dos aços (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
BL1	Produto da reação de abertura do anel oxirano dos ácidos graxos do óleo de mamona utilizando o álcool isoamílico como agente nucleófilo
BL2	Produto da reação de abertura do anel oxirano dos ácidos graxos do óleo de mamona utilizando o álcool 2-etil-1-hexanol como agente nucleófilo
BL3	Produto da reação de abertura do anel oxirano do ácido graxo residual utilizando o álcool 2-etil-1-hexanol como agente nucleófilo
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
CH ₂ O ₂	Ácido fórmico
CO ₂	Dióxido de carbono
COF	Coefficiente de atrito
cP	Centipoise
cSt	Centistokes
DTG	Termogravimetria derivada
E1	Ésteres obtidos dos ácidos graxos do óleo de mamona com o álcool isoamílico
E2	Ésteres obtidos dos ácidos graxos do óleo de mamona com 2-etil-1-hexanol
E3	Ésteres obtidos do ácido graxo residual com 2-etil-1-hexanol
EJ	Exajoule
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HRC	Escala de dureza Rockwell C
<i>IAag</i>	Índice de acidez do ácido graxo utilizado
<i>IAe</i>	Índice de acidez do éster
ISO	Organização Internacional de Padronização (<i>International Standards Organization</i>)
IV	Índice de viscosidade
KOH	Hidróxido de potássio
mm ² /s	Milímetro quadrado por segundo
Mt	Milhões de toneladas

Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
ODS	Objetivos do desenvolvimento sustentável
OMC	Óleo mineral comercial
ONU	Organização das Nações Unidas
PAOs	Polialfaolefinas
PIB	Produto Interno Bruto
PTSA	Ácido p-toluenossulfônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
SAE	Sociedade de Engenheiros Automotivos (<i>Society of Automotive Engineers</i>)
TG	Termogravimetria
T _{início}	Temperatura de início da decomposição térmica
US\$	Dólar americano
VG	Grau de viscosidade (<i>Viscosity Grade</i>)
WSD	Diâmetro da cicatriz de desgaste (<i>Wear scar diameter</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Tribologia	20
2.1.1	<i>Curva de Stribeck</i>	20
2.1.2	<i>Avaliações tribológicas</i>	21
2.1.2.1	<i>Pino sobre disco (“Pin-on-disk”)</i>	22
2.1.2.2	<i>Quatro esferas (“Four balls”)</i>	23
2.1.3	<i>Benefícios da tribologia</i>	24
2.2	Lubrificantes	25
2.2.1	<i>Propriedades físico-químicas</i>	25
2.2.2	<i>Classificação: minerais, sintéticos e semissintéticos</i>	26
2.3	Biolubrificantes	28
2.4	Modificações químicas	30
2.4.1	<i>Impactos nas propriedades físico-químicas e tribológicas</i>	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais	34
3.1.1	<i>Caracterização dos ácidos graxos comerciais do óleo de mamona</i>	34
3.1.2	<i>Caracterização do ácido graxo residual</i>	35
3.1.3	<i>Caracterização do óleo mineral</i>	36
3.2	Síntese dos biolubrificantes	37
3.2.1	<i>Reação de Esterificação</i>	37
3.2.2	<i>Reação de Epoxidação</i>	38
3.2.3	<i>Reação de Abertura do Anel Oxirano</i>	39
3.3	Caracterização físico-química	42
3.3.1	<i>Índice de acidez</i>	42
3.3.2	<i>Caracterização por FTIR e por RMN</i>	42

3.3.3	<i>Viscosidade e densidade</i>	42
3.3.4	<i>Caracterização térmica</i>	43
3.3.5	<i>Ponto de Fluidez</i>	43
3.3.6	<i>Avaliação tribológica</i>	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Avaliação das propriedades físico-químicas	44
4.2	Caracterização química	46
4.3	Caracterização térmica	51
4.3.1	<i>Estabilidade térmica</i>	51
4.3.2	<i>Estabilidade termo-oxidativa</i>	55
4.4	Desempenho tribológico	60
5	CONCLUSÕES	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE A – ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	87
1)	Metodologia para coleta dos dados bibliométricos	87
2)	Apresentação e análise dos resultados bibliométricos	88
a.	<i>Análise quantitativa das tendências de publicação</i>	88
b.	<i>Análise quantitativa da distribuição dos periódicos científicos</i>	89
c.	<i>Distribuição por países e instituições</i>	90
d.	<i>Análise quantitativa da distribuição dos autores</i>	91
e.	<i>Análise das palavras chaves mais frequentes</i>	93
	APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO	96
	ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DE VISCOSIDADE ISO VG 3448:1992	97
	ANEXO B – CLASSIFICAÇÃO DE VISCOSIDADE SISTEMA SAE	98

1 INTRODUÇÃO

O atrito é uma das grandes preocupações da engenharia mecânica, pois além de ocasionar elevado consumo de energia, em alguns casos, pode resultar em falhas nos equipamentos. Assim, os lubrificantes desempenham um papel fundamental, pois são capazes de reduzir o atrito entre superfícies, garantindo uma operação segura e eficiente em diversas aplicações, como transmissões de motores, máquinas de corte de metais e outras máquinas industriais (KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017; RAJASOZHAPERUMAL; KANNAN, 2023a). Os óleos lubrificantes podem ser categorizados em minerais, sintéticos, semissintéticos e biolubrificantes dependendo da natureza do óleo básico, onde cerca de 85 a 90% da oferta global é de óleo mineral (SUN *et al.*, 2017; UMESH KRISHNAN *et al.*, 2023).

Uma questão de grande relevância é que os lubrificantes à base de óleo mineral representam uma ameaça significativa ao meio ambiente devido os descartes realizados de forma inadequada e ao risco de derramamento durante o transporte (SABARINATH; RAJENDRAKUMAR; PRABHAKARAN NAIR, 2019; SUGANTHI *et al.*, 2018). Vale ressaltar que apenas um litro de óleo usado tem o potencial de contaminar até um milhão de litros de água (ENVIRONMENT DIRECTORATE GENERAL OF THE EUROPEAN COMMISSION, 2023).

Além dos riscos ambientais, é importante considerar o esgotamento das reservas de petróleo e a necessidade de garantir a segurança energética (ABD ELHASEEB *et al.*, 2023; BAHADI; SALIMON; DERAWI, 2021). Esse cenário tem impulsionado o crescente interesse no desenvolvimento de biolubrificantes (chamados também de lubrificantes de base biológica ou lubrificantes verdes), considerados alternativas ecologicamente corretas para substituir os lubrificantes convencionais (DE SOUSA *et al.*, 2023; HUSSAIN; GAVAL; PRATAP, 2022).

Os biolubrificantes são renováveis, mais biodegradáveis, tem impacto mínimo para a saúde humana e para o meio-ambiente, bom desempenho de lubrificação, baixa volatilidade, alto índice de viscosidade, e possuem baixa pegada de carbono em comparação com os lubrificantes à base de petróleo (BOLINA; GOMES; MENDES, 2021; FERREIRA *et al.*, 2022a; LAAJIMI *et al.*, 2023; MOBARAK *et al.*, 2014). Além disso, sua produção em biorrefinarias, pode contribuir para cumprir alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), promovendo trabalho digno, independência energética e material da região, o que resulta em crescimento econômico sustentável (NOGALES-DELGADO; ENCINAR; GONZÁLEZ, 2023).

Esses lubrificantes podem ser derivados de óleos vegetais comestíveis ou não comestíveis, gorduras animais ou microalgas (KHAN *et al.*, 2022). Entretanto, a utilização de óleos comestíveis acaba gerando uma concorrência com a indústria alimentícia, por isso os óleos não comestíveis e os resíduos da refinação de óleos vegetais estão sendo priorizados para serem utilizados como matéria-prima na síntese de biolubrificantes (IFEANYI-NZE; AKHIEHIERO, 2023; WOMA *et al.*, 2019b).

Apesar das diversas vantagens mencionadas, os biolubrificantes ainda apresentam algumas limitações, especialmente em relação às propriedades de fluxo a frio, que necessitam de aprimoramento, e à baixa estabilidade oxidativa (MUTHURATHINAM; PERUMAL, 2023; SARKER *et al.*, 2023b). Entretanto, como relatado na literatura esses desafios podem ser superados, através de modificações químicas (AHMED; SALIH; SALIMON, 2023; YOSIEF *et al.*, 2022b) ou pela utilização de aditivos ao óleo básico (FANIGLIULO *et al.*, 2023; HAMNAS; UNNIKRISHNAN, 2023; XIE; TAN; ZHAO, 2022).

Diante disso, o presente trabalho visa sintetizar amostras de biolubrificantes utilizando como matérias-primas os ácidos graxos livres do óleo de mamona e um ácido graxo residual da indústria, que serão submetidos a modificações químicas detalhadas na seção de materiais e métodos e caracteriza-los com base nas principais propriedades físico-químicas e tribológicas avaliadas na configuração *Four balls*.

Assim, espera-se que os resultados apresentados neste estudo possam contribuir para o desenvolvimento da área de biolubrificantes, fornecendo aos pesquisadores uma visão dos avanços e dificuldades relatados na literatura e agregando valor a duas matérias-primas disponíveis abundantemente no Brasil. Uma delas considerada resíduo industrial, muitas vezes subaproveitado, enquanto a outra, um óleo vegetal não comestível que pode oferecer novas oportunidades de renda para comunidades rurais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção de fundamentação teórica, serão apresentados os principais tópicos que embasam a pesquisa apresentada neste estudo. Inicialmente, será abordado sobre tribologia e lubrificantes de modo geral, em seguida, o escopo é refinado para os biolubrificantes e modificações químicas mais comuns.

2.1 Tribologia

A tribologia estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação em superfícies, sendo essencial na maioria das aplicações industriais, seja em motores, sistemas de transmissão, máquinas ou eletrodomésticos (MUTHURATHINAM; PERUMAL, 2023; ZHAI *et al.*, 2021). A partir de melhorias no desempenho tribológico é possível reduzir os períodos e os custos de manutenção dos equipamentos (XIAO *et al.*, 2023).

A lubrificação, considerada a forma mais eficaz de minimizar o atrito e o desgaste, é uma técnica que envolve a adição de um lubrificante, que pode ser sólido ou líquido, para superar o atrito entre o tribopar, isto é, duas superfícies em movimento relativo de deslizamento (DHANOLA; GAJRANI, 2023; LI *et al.*, 2022). Seus principais objetivos são reduzir a perda por calor, o desgaste, a oxidação, proteger contra a corrosão, atuar como isolante em aplicações de transformadores e como agente vedante contra sujeira, poeira e água (SINGH *et al.*, 2017).

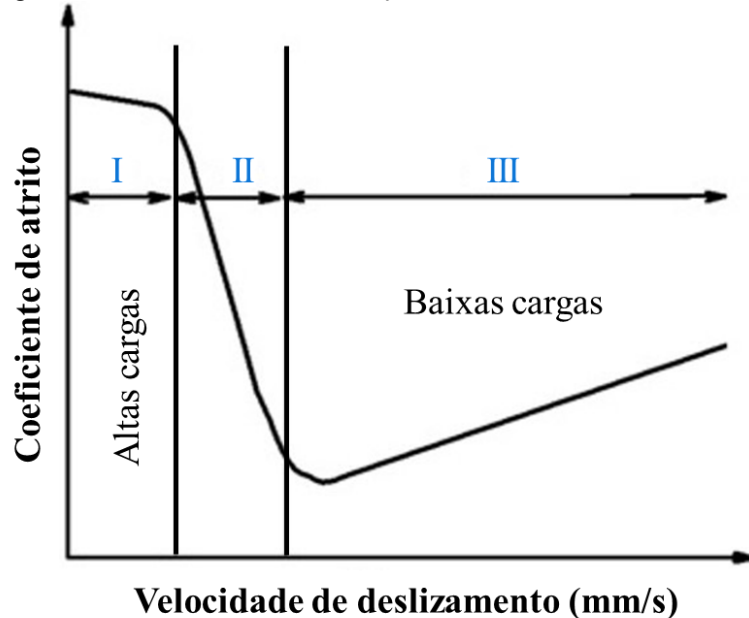
2.1.1 Curva de Stribeck

Uma forma de avaliar os mecanismos de lubrificação é a utilização da curva de Stribeck, que categoriza os regimes de lubrificação em lubrificação limítrofe (I), mista (II) e hidrodinâmica (III). Uma curva desse tipo ilustra a relação entre o coeficiente de atrito, carga e velocidade de deslizamento (CHENG *et al.*, 2021). O coeficiente de atrito (COF), é uma propriedade adimensional, definido como a razão entre a força de atrito e a força normal (carga) entre dois corpos em movimento relativo (BONSE *et al.*, 2018).

A curva de Stribeck normalmente correlaciona o coeficiente de atrito com o número de Hersey ($U\eta/F$), onde U é a velocidade de deslizamento, η é a viscosidade dinâmica do lubrificante e F é a força normal (XU; STOKES, 2020). No entanto, alguns estudos na literatura simplificam essa abordagem, focando exclusivamente na relação entre o COF e a velocidade

de deslizamento, conforme ilustrado na Figura 1 (DELGADO *et al.*, 2017; LUO; LIU; PANG, 2019; VENGUDUSAMY; ENKES; SPALLEK, 2020).

Figura 1 – Curva de Stribeck em função da velocidade de deslizamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A lubrificação limítrofe envolve uma película lubrificante extremamente fina e ocorre em situações de baixa velocidade ou alta carga aplicada entre as superfícies (OUYANG *et al.*, 2020). Com o aumento da velocidade de deslizamento, a curva de Stribeck entra no regime de lubrificação mista, com o surgimento do comportamento hidrodinâmico o atrito reduz significativamente, influenciado pela viscosidade que promove o arrasto do lubrificante (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2022). O regime hidrodinâmico ocorre em velocidades mais altas, onde a película lubrificante é espessa o suficiente para separar as asperezas da superfície, portanto o atrito depende apenas das propriedades do óleo e da forma como ele interage com a superfície (CARDOSO *et al.*, 2021).

2.1.2 Avaliações tribológicas

Na maioria das avaliações tribológicas, a lubrificação opera dentro do regime de lubrificação limítrofe ou mista e com a temperatura operacional se aproximando da requerida para a aplicação específica (CHAN *et al.*, 2018). Os ensaios tribológicos utilizam um tribômetro, dispositivo mecânico que permite testes sob condições controladas, registrando

dados como ciclos, distâncias e forças, possibilitando o cálculo preciso do coeficiente de atrito e do diâmetro das cicatrizes de desgaste (BONSE *et al.*, 2018).

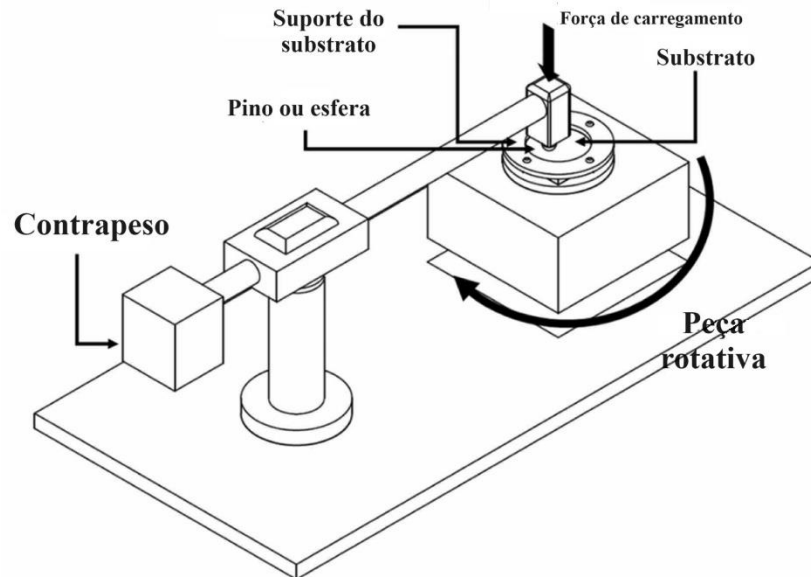
O desgaste é caracterizado pela remoção gradual de material de uma superfície de um corpo em contato com outro, sendo influenciado por propriedades do material, do ambiente e condições de operação (KHONSARI; GHATREHSAMANI; AKBARZADEH, 2021). Após os ensaios tribológicos, são realizadas análises da morfologia da superfície desgastada e medições dos diâmetros das cicatrizes de desgaste utilizando microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura e/ou perfilômetro óptico para estimar o desgaste das superfícies (DU; ZHANG; LUO, 2022; RUGGIERO *et al.*, 2017).

Diferentes configurações experimentais podem ser empregadas em testes tribológicos, contribuindo para o aprimoramento de materiais e sistemas. A seguir serão apresentadas as configurações pino sobre disco (“*Pin-on-disk*”) e quatro esferas (“*Four balls*”) que são as mais comumente utilizados segundo a literatura (DURANGO-GIRALDO *et al.*, 2022; IJAZ MALIK *et al.*, 2023).

2.1.2.1 Pino sobre disco (“*Pin-on-disk*”)

A configuração *pin-on-disk*, ou pino contra disco, consiste em um pino estacionário pressionado contra um disco giratório sob uma carga aplicada, frequentemente seguindo a norma ASTM-G99 (BORDA *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2022b). Durante os testes, a velocidade de deslizamento pode variar para avaliar o COF em diferentes regimes de lubrificação, enquanto a relação deslizamento é mantida constante (QUINCHIA *et al.*, 2014). A Figura 2 ilustra o método descrito, destacando a opção de substituir o disco por uma esfera. Essa variação resulta no método *ball-on-disk*, no qual uma esfera gira sobre um disco estático, ambos de aço e submersos em uma amostra de lubrificante (SILVA *et al.*, 2015).

Figura 2 – Esquema da configuração experimental *pin-on-disk* ou *ball-on-disk*.

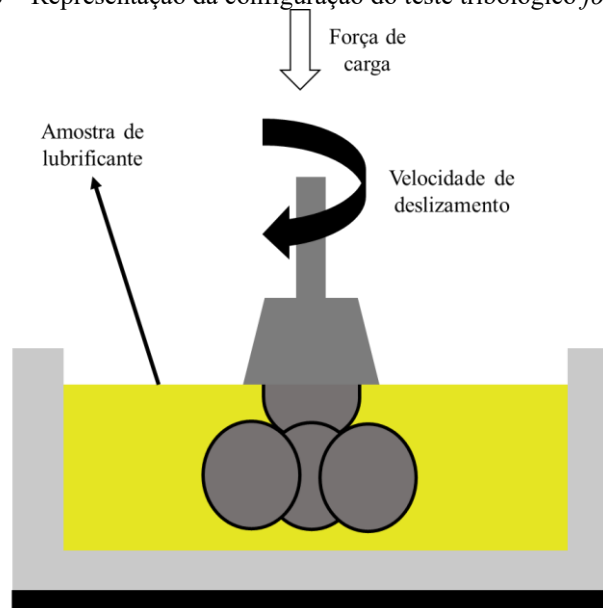


Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, (2023).

2.1.2.2 Quatro esferas (“Four balls”)

O testador de desgaste com configuração de quatro esferas cuja representação é ilustrada na Figura 3, é o mais utilizado na indústria petrolífera para estudo da interação de contatos lubrificados, e consiste em três esferas estacionárias inferiores em um recipiente e uma quarta esfera superior mantida em rotação (TALIB; NASIR; RAHIM, 2017; ZULKIFLI *et al.*, 2016).

Figura 3 – Representação da configuração do teste tribológico *four balls*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa configuração avalia o comportamento do lubrificante sob extrema pressão e as marcas de desgaste (IJAZ MALIK *et al.*, 2023). Além disso, o equipamento permite o controle de três parâmetros cruciais: carga aplicada, velocidade de rotação e temperatura, normalmente em conformidade com as normas ASTM D5183 e ASTM D4172 (SHANKAR *et al.*, 2023).

2.1.3 Benefícios da tribologia

Os avanços no campo da tribologia podem reduzir o consumo de energia, as emissões de dióxido de carbono provenientes da queima de combustíveis fósseis, além dos benefícios financeiros (MONTEIRO *et al.*, 2023). De acordo com o estudo de Holmberg e Erdemir (2017), que realizaram cálculos do impacto do atrito e do desgaste no consumo de energia, na economia e nas emissões de dióxido de carbono (CO₂), foram apresentadas as seguintes conclusões a nível global:

- Cerca de 23% (119 EJ) do consumo total de energia provém de contatos tribológicos. Sendo 20% (103 EJ) utilizado para superar o atrito e 3% (16 EJ) na remanufatura de peças desgastadas e equipamentos sobressalentes.
- Com o aproveitamento de novas tecnologias de superfície, materiais e lubrificação para redução de atrito e proteção contra desgaste em veículos, máquinas e outros equipamentos, as perdas de energia poderiam ser reduzidas em 40% a longo prazo (15 anos) e 18% a curto prazo (8 anos). Essas economias representariam 1,4% do PIB anual e 8,7% do consumo total de energia a longo prazo.
- As maiores economias de energia a curto prazo estão previstas nos setores de transporte (25%) e geração de energia (20%), enquanto as economias nos setores industrial e residencial são estimadas em 10%. A longo prazo, as reduções seriam de 55%, 40%, 25% e 20%, respectivamente.
- A implementação de tecnologias tribológicas avançadas também pode reduzir as emissões de CO₂ em até 1460 MtCO₂ e resultar em economias de custos de 450 bilhões de euros a curto prazo. A longo prazo, a redução pode chegar a 3140 MtCO₂ e 970 bilhões de euros.

2.2 Lubrificantes

Como destacado anteriormente, os lubrificantes podem desempenhar diversas funções durante a operação, além da minimização de atrito. Essas funções, incluem a redução do desgaste, limpeza, ação anticorrosiva, resfriamento, e outros efeitos, ressaltando a importância de considerar cuidadosamente as regulamentações ambientais e a aplicação ao projetar o conteúdo dos lubrificantes (NOWAK; KUCHARSKA; KAMIŃSKI, 2019).

Os lubrificantes podem ser classificados em lubrificantes sólidos, semissólidos, líquidos e gasosos (ALI; TAKHAKH; AL-WAILY, 2022). Sendo o lubrificante líquido composto basicamente por um óleo básico e um pacote de aditivos, onde a função básica do fluido básico é proporcionar a lubrificação entre as superfícies em movimento, enquanto a dos aditivos é aprimorar as propriedades já existentes ou adicionar novas propriedades ao óleo básico (WANG *et al.*, 2023). Dependendo dos requisitos específicos, esses aditivos podem aprimorar as propriedades de extrema pressão, antidesgaste, inibição a corrosão e oxidação, entre outras melhorias (LAI *et al.*, 2024; ZHANG *et al.*, 2018).

A avaliação das propriedades físico-químicas de um lubrificante é essencial para assegurar seu desempenho adequado na aplicação pretendida, bem como identificar possíveis deficiências visando melhorá-las, considerando aspectos relacionados à tribologia.

2.2.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas necessárias para um óleo lubrificante variam de acordo com a aplicação que se destinam, mas de modo geral, devem incluir alto índice de viscosidade, alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica, baixo ponto de fluidez, capacidade de prevenir a corrosão e alta resistência à oxidação para alcançar seu pleno desempenho (AHMAD *et al.*, 2022; SYAHIR *et al.*, 2017).

É importante destacar que essas características são comumente necessárias em aplicações de lubrificação, embora possam variar de acordo com as exigências específicas de cada sistema tribológico. A seguir, serão delineadas de forma geral as propriedades físico-químicas comumente empregadas na avaliação de lubrificantes:

- a) **Viscosidade:** Considerada frequentemente um dos parâmetros mais importantes para lubrificantes e fluidos hidráulicos, a viscosidade é comumente medida em laboratório como viscosidade cinemática (expressa

em centistokes - cSt ou mm²/s), seguindo a norma ASTM D445, por meio de viscosímetros e tubos termostáticos que medem o tempo necessário para o fluxo completo de uma quantidade fixa de óleo (POCHI *et al.*, 2021).

- b) **Índice de viscosidade (IV):** Calculado a partir das viscosidades cinemáticas a 40 °C e 100 °C, o índice de viscosidade mede a variação da viscosidade do lubrificante com a temperatura. Assim, quanto maior o índice de viscosidade, melhor o desempenho viscosidade/temperatura (HE *et al.*, 2023).
- c) **Ponto de fluidez:** Temperatura mínima na qual um lubrificante consegue fluir sob condições específicas, e é um parâmetro crucial para avaliar seu desempenho em baixas temperaturas (FAN *et al.*, 2019).
- d) **Ponto de fulgor:** Representa a temperatura mínima na qual o lubrificante vaporiza e forma a mistura inflamável com o ar, é um parâmetro de segurança que influencia as condições de transporte, armazenamento e uso de produtos petrolíferos (KURRE; YADAV, 2023; LIAW, 2018).
- e) **Ponto de combustão:** Representa a temperatura mínima na qual a combustão do lubrificante continua por no mínimo cinco segundos, sendo uma propriedade que mede a limitação da temperatura máxima de operação das máquinas (NEHA DEEPAK; NATHI RAM, 2021).
- f) **Índice de acidez:** O índice de acidez representa a concentração total de ácidos em um lubrificante. Elevados valores de acidez podem resultar em corrosão de componentes de máquinas e obstrução de filtros devido à formação de verniz e lama (OWUNA *et al.*, 2020).

Essas características físico-químicas são fundamentais para compreender a eficácia dos lubrificantes em diversas aplicações e são influenciadas por diversos fatores incluindo a classificação dos lubrificantes, que de acordo com a sua origem podem ser classificados em: minerais, sintéticos, semissintéticos e biolubrificantes (discutido na subseção 2.3).

2.2.2 Classificação: minerais, sintéticos e semissintéticos

Os lubrificantes minerais, representam cerca de 90-95% das aplicações industriais possuem uma ampla gama de viscosidades, baixo custo, mas podem apresentar desvantagens, como composição variável dependendo da fonte de petróleo, volatilização de componentes de baixo peso molecular, não biodegradabilidade, poluição ambiental e descarte de resíduos

perigosos (MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021). Os óleos lubrificantes minerais, são obtidos por destilação/refinação do petróleo bruto e consistem em hidrocarbonetos complexos com vestígios de enxofre, nitrogênio e oxigênio como contaminantes (BORAH; GOPALAKRISHNAN; NOORUDDIN, 2021).

O uso desses óleos pode acarretar impactos ambientais e à saúde humana, especialmente em máquinas com sistema de corte aberto, como serras ou colheitadeiras, onde o lubrificante é liberado no meio ambiente, passando por diversas alterações devido à interação com o solo, a água e a luz solar (DYGUŁA; KUCHARSKA; KAMIŃSKI, 2022). Além dos casos de vazamentos e descartes inadequados.

Esses óleos englobam diversas classes de componentes químicos, sendo as três categorias químicas básicas: naftênico, parafínico e aromático (NOWAK; KUCHARSKA; KAMIŃSKI, 2019; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006). O óleo naftênico, comumente utilizado na indústria, possui qualidade intermediária, posicionando-se entre o aromático e o parafínico, além de apresentar boas propriedades emulsificantes e boa afinidade com superfícies metálicas (BYERS, 2017; TEH *et al.*, 2022).

Os óleos lubrificantes sintéticos são produzidos por síntese química, envolvendo a manipulação de hidrocarbonetos em nível molecular, permitindo obter características de lubrificação específicas (MANG; DRESEL, 2006; VILLAMAYOR *et al.*, 2023). Comparados aos óleos minerais, esses lubrificantes geralmente oferecem melhor lubricidade, fluidez e estabilidade oxidativa, embora seus preços sejam proporcionalmente mais elevados (BORAH; GOPALAKRISHNAN; NOORUDDIN, 2021).

Os óleos sintéticos mais populares são as polialfaolefinas (PAOs), destacando-se por sua eficiência notável e também pelo seu alto custo (NOWAK; KUCHARSKA; KAMIŃSKI, 2019). As PAOs podem abranger uma ampla faixa de viscosidade, desde materiais de baixa até alta viscosidade, sendo comumente identificadas pela sua viscosidade cinemática a 100 °C, por exemplo, PAO 4 possui aproximadamente 4 cSt a 100 °C (HOPE, 2018).

Já os óleos lubrificantes semissintéticos são formulados através da combinação de óleos minerais e sintéticos (FERNANDES *et al.*, 2019). Essa composição resulta em um produto com propriedades intermediárias entre as duas classes mencionadas, visando aproveitar as vantagens dos óleos sintéticos, com custos mais acessíveis.

A crescente aceitação dos lubrificantes de base sintética se deve às suas propriedades superiores em comparação com os óleos básicos mineral, contribuindo para uma vida útil mais prolongada (FARFAN-CABRERA, 2019). No entanto, é crucial considerar que

o uso a longo prazo de ambos pode acarretar efeitos adversos significativos à saúde humana, incluindo dermatite grave, asma e uma variedade de tipos de câncer (TALIB; RAHIM, 2018).

A junção dos impactos adversos ocasionados ao meio ambiente, ao ser humano, o esgotamento progressivo dos recursos fósseis com as rigorosas regulamentações ambientais e a crescente conscientização dos usuários finais têm impulsionado a busca por lubrificantes ecológicos e renováveis (KAMAL *et al.*, 2023; SHAFI; RAINA; UL HAQ, 2019).

2.3 Biolubrificantes

Os lubrificantes de base biológica (ou biolubrificantes), podem ser obtidos a partir de óleos vegetais ou animais (ZHANG *et al.*, 2020). Os óleos vegetais são triacilgliceróis, moléculas de glicerol com três cadeias de ácidos graxos, saturados ou insaturados, unidas por ligações éster nos grupos hidroxila (SALIH *et al.*, 2017). Particularmente, esses óleos se destacam como as matérias-primas mais promissoras, devido à sua gama de propriedades físico-químicas que atendem à maioria dos requisitos atuais para lubrificantes de motores, fluidos hidráulicos, óleos de compressores e de engrenagens (FARFAN-CABRERA, 2019).

Esses lubrificantes oferecem vantagens intrínsecas, que incluem boas propriedades antidesgaste, alto índice de viscosidade, elevado ponto de fulgor e alta biodegradabilidade (AHMAD *et al.*, 2022). Os óleos vegetais podem ser utilizados em todos os regimes de lubrificação, destacando-se especialmente na lubrificação limítrofe devido a presença de grupos funcionais polares, que possibilita fortes interações com as superfícies lubrificadas, resultando na redução do atrito (MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021).

A literatura ressalta a crescente popularidade e aceitação dos biolubrificantes devido às suas propriedades sustentáveis e ecologicamente corretas, com potencial real para substituir os lubrificantes convencionais (CHAN *et al.*, 2018; SYAHIR *et al.*, 2017). Nesse contexto, espera-se que o mercado mundial de biolubrificantes projetado em US\$ 1,9 bilhões no ano de 2020, alcance US\$ 2,5 bilhões com taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 5,2% até 2026 (SALIMON; SALIH, 2023).

Vale destacar que os benefícios dos biolubrificantes já são reportados na literatura há algum tempo, inclusive destacando que estes podem ajudar a proporcionar segurança energética aos países que os utilizam e a criar oportunidades de desenvolvimento econômico regional (SHASHIDHARA; JAYARAM, 2012). Na Figura 4, é apresentado um resumo de como a produção de biolubrificantes, considerada num contexto de uma biorrefinaria, poderia

ajudar cumprir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável estabelecidos pela ONU baseado no estudo de Nogales-Delgado, Encinar e González (2023).

Figura 4 – Contribuição da produção dos biolubrificantes no cumprimento dos ODS.

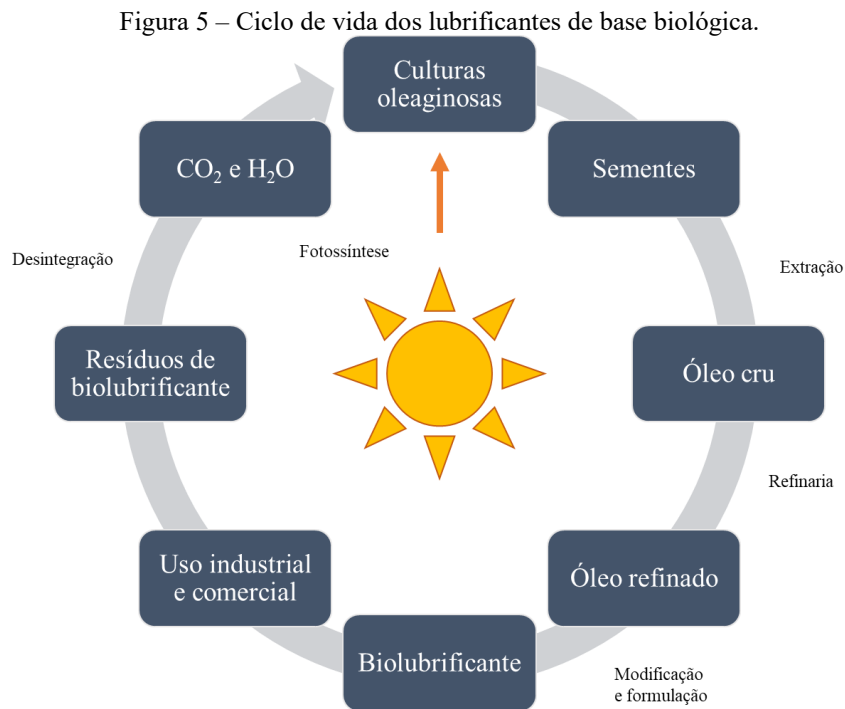


Fonte: Adaptado de Nogales-Delgado, Encinar e González (2023).

As matérias-primas são abundantes, seguindo estimativas cerca de 364 culturas oleaginosas estão disponíveis para substituição de lubrificantes (SINGH *et al.*, 2019). No entanto, a escolha do óleo inicial deve ser cuidadosa, tendo em vista a participação substancial de óleos vegetais na indústria alimentícia (NEGI *et al.*, 2023). O uso desses óleos em aplicações industriais pode resultar em aumento dos preços e desequilíbrios sociais, sendo mais sustentável a utilização de óleos vegetais não comestíveis que não interferem na cadeia alimentar (CECILIA *et al.*, 2020). Outra alternativa, que tem tido foco considerável, são os resíduos, como o óleo de cozinha usado, devido ao seu menor custo comparado com os óleos virgens e o grande volume produzido (ZHANG *et al.*, 2020).

Além disso, os lubrificantes derivados de óleos vegetais são classificados como sustentáveis, pois completam o ciclo do carbono. Em outras palavras, a quantidade de dióxido

de carbono liberada na atmosfera durante a fabricação desses lubrificantes é equivalente à quantidade de dióxido de carbono absorvida pelas plantas utilizadas (DURANGO-GIRALDO *et al.*, 2022). Na Figura 5 é apresentada uma ilustração do ciclo de vida dos biolubrificantes derivados de sementes oleaginosas.



Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, (2023).

Embora apresentem diversos benefícios, devido a composição de ácidos graxos dos óleos vegetais os biolubrificantes também possuem algumas desvantagens. Os óleos ricos em ácidos graxos saturados de cadeia longa têm fracas propriedades de fluxo a frio e os óleos compostos majoritariamente por ácidos graxos insaturados têm baixa estabilidade oxidativa, podendo ocasionar polimerização e/ou degradação (AHMAD *et al.*, 2022; PANCHAL *et al.*, 2017; YOSIEF *et al.*, 2022a). Essas limitações podem ser superadas com modificações e/ou com a adição de aditivos específicos necessários.

2.4 Modificações químicas

A modificação química da estrutura dos óleos vegetais é um método estável para aprimorar suas propriedades físico-químicas e tribológicas, com diversos pesquisadores

dedicando seus estudos a esse campo (SARKER *et al.*, 2023a; THAMPI *et al.*, 2021). A seguir, serão brevemente apresentados os métodos mais comumente abordados na literatura.

- a) **Esterificação:** Reação entre um álcool e um ácido carboxílico, formando um éster e uma molécula de água (DE HARO *et al.*, 2018). Esta é a modificação mais relatada na literatura, sendo considerada de fácil reprodução e com resultados favoráveis, devido à variedade de reagentes que podem ser empregados, proporcionando a síntese de biolubrificantes com propriedades diversas e aplicações diversas (SOUSA *et al.*, 2023; MCNUTT; HE, 2016).
- b) **Epoxidação:** Processo químico que substitui a insaturação nas ligações duplas de carbono por anéis epóxido ou oxirano (SINGH *et al.*, 2021). A reação de epoxidação é frequentemente realizada *in situ* e geralmente ocorre em duas etapas: (I) formação de perácidos (como o ácido perfórmico e o ácido peracético) e (II) reação de perácidos com a ligação dupla insaturada (BASHIRI *et al.*, 2021; PANCHAL *et al.*, 2017).
- c) **Abertura do anel oxirano:** O anel epóxido, devido sua instabilidade e alta reatividade, geralmente é submetido a reações de abertura, sendo substituído por grupos orgânicos ou hidroxilas (KURAŃSKA *et al.*, 2019; SALIMON *et al.*, 2014). Essa reação pode ocorrer por hidrólise ácida ou utilizando álcoois em conjunto com um catalisador ácido (THAMPI *et al.*, 2021).
- d) **Hidrogenação seletiva:** Reação química que visa converter ácidos graxos poli-insaturados em monoinsaturados, sem aumentar a parte saturada da substância para melhorar a estabilidade oxidativa do óleo (SONI; AGARWAL, 2014). Por exemplo, por meio dessa reação é feita a conversão do ácido linoleico (C18:2) em ácido oleico (C18:1) na estrutura *cis* (KURRE; YADAV, 2023).
- e) **Transesterificação:** Reação de um triacilglicerol com um álcool, resultando em uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol como subproduto (CERÓN *et al.*, 2018). Pela estequiometria, a reação requer 1 mol de triglicerídeo e 3 mols de álcool, no entanto, é comum utilizar álcool em excesso na reação para aumentar o rendimento dos ésteres e permitir sua separação do glicerol formado (PANCHAL *et al.*, 2017).

- f) **Formação de estolídeos:** Os estolídeos são produtos da reação de oligomerização entre um ácido carboxílico e um grupo alceno, formando uma ligação éster (DE HARO *et al.*, 2018). Dependendo da estrutura dos ácidos graxos utilizados, pode ocorrer oligomerização adicional resultando em uma mistura complexa de produtos oligoméricos, conhecidos como ácidos livres de estolídeo que podem reagir com álcoois para produzir ésteres de estolídeo (BIRESAW *et al.*, 2022).

As modificações químicas exercem influências tanto positivas quanto negativas nas propriedades físico-químicas e tribológicas dos lubrificantes. Avaliar as especificidades da aplicação do lubrificante em desenvolvimento e as necessidades da estrutura molecular do óleo vegetal utilizado é crucial. A seguir, serão abordadas as vantagens e desvantagens dessas reações, proporcionando uma visão dos impactos observados na literatura.

2.4.1 Impactos nas propriedades físico-químicas e tribológicas

A presença do grupo éster nos lubrificantes melhora o ponto de fluidez, reduz a volatilidade e favorece a formação de uma película lubrificante mais eficaz, devido ao aumento da polaridade, como resultado os ésteres sintéticos possuem propriedades melhoradas comparadas com os óleos vegetais (SALIMON *et al.*, 2014; THAMPI *et al.*, 2021). No entanto, a reação de esterificação apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade na purificação dos biolubrificantes obtidos e o consumo adicional de energia e tempo no processo químico, aumentando o custo do produto (PAWAR; HULWAN; MANDALE, 2022). Esta é uma das reações mais exploradas pelos pesquisadores, tais como Afifah *et al.*, (2019), NG *et al.*, (2022) e Saboya *et al.*, (2017), pois abre a possibilidade para outras modificações, já que, em geral, as estruturas moleculares ainda apresentam duplas ligações ou cadeias lineares que podem ser ramificadas.

A transesterificação de óleos vegetais pode ser o passo inicial para a produção de biolubrificantes, mas o produto obtido também é utilizado como aditivo combustíveis ou na forma pura como “biodiesel” (RUGGIERO *et al.*, 2017). Os ésteres formados em geral apresentam boa biodegradabilidade, boa lubricidade e proporcionam proteção contra corrosão, contudo, a reação resulta na redução da viscosidade comparado com o produto inicial (KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017; MURRU; BADÍA-LAÍÑO; DÍAZ-GARCÍA,

2021). Assim, dependendo da aplicação, pode ser necessário submeter a amostra a outras modificações para melhor adequação as necessidades do sistema ou equipamento.

A baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais está atribuída a presença significativa de ácidos graxos insaturados em sua composição (YOSIEF *et al.*, 2022b). Entretanto, estudos da literatura observaram que, embora as amostras epoxidadas demonstrem melhorias na estabilidade oxidativa e na adsorção às superfícies metálicas comparado com seus equivalentes pré-epoxidação, pode haver um aumento no ponto de fluidez e redução no índice de viscosidade (JOSHI; BHANDERI; PATEL, 2023; WANG *et al.*, 2020).

Uma estratégia, reportada na literatura para mitigar esses problemas é o aumento da ramificação das estruturas moleculares (SARKER *et al.*, 2023a; ZAINAL *et al.*, 2018). Isso pode ser viabilizado por meio da reação de abertura do anel epóxido, reconhecido por ser altamente reativo. Dessa forma, é possível obter um produto final com propriedades melhoradas quando comparado ao óleo básico e ao produto epoxidado originalmente utilizado no processo (THAMPI *et al.*, 2021). Outra abordagem para aprimorar a estabilidade oxidativa é por meio da reação de hidrogenação, mas, assim como a epoxidação, essa técnica pode afetar as propriedades de fluxo a frio. Por isso é necessário que os catalisadores selecionados/projetados tenham menor seletividade na formação de produtos saturados (SONI; AGARWAL, 2014). Tendo em vista que o ponto de fluidez elevado também está associado aos óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos saturados (YOSIEF *et al.*, 2022b).

A formação de estolídeos de ácidos graxos possibilita a obtenção de produtos com propriedades físico-químicas desejáveis, devido a redução da insaturação e à ramificação da estrutura molecular (CHEN *et al.*, 2020). Essas amostras apresentam melhorias na lubricidade, alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez, apesar disso, sua síntese pela rota química requer altas temperaturas ou o uso de ácidos fortes como catalisadores, o que pode ocasionar problemas como mau odor e a formação de subprodutos indesejados, que podem corroer os equipamentos (MURRU; BADÍA-LAIÑO; DÍAZ-GARCÍA, 2021).

De forma geral, as modificações químicas para a produção de biolubrificantes a partir de óleos vegetais oferecem vantagens e desvantagens, sendo geralmente necessário utilizar modificações em conjunto para obter as propriedades desejadas para o óleo básico. Por isso, como já mencionado anteriormente é crucial avaliar as características de cada aplicação específica, considerando tanto as melhorias quanto os possíveis impactos negativos, visando obter biolubrificantes com potencial para substituir os lubrificantes minerais, com desempenho igual ou superior e com menor impacto para o meio ambiente e para a saúde humana.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada para a síntese e caracterização dos biolubrificantes obtidos dos ácidos graxos do óleo de mamona e de um ácido graxo residual da indústria utilizando o álcool isoamílico e 2-etil-1-hexanol. Em relação aos materiais será apresentada a caracterização das matérias-primas e do óleo comercial adotado como amostra de referência. No procedimento metodológico será abordado primeiramente as modificações químicas realizadas. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para analisar a composição, as propriedades físico-químicas e a estabilidade termo-oxidativa das amostras. Por fim, é apresentado o teste tribológico realizado e os parâmetros adotados.

3.1 Materiais

Neste estudo, empregou-se uma variedade de reagentes químicos, como o ácido p-toluenossulfônico (> 98% em peso), bicarbonato de sódio (> 99,7% em peso) e 2-etil-1-hexanol (> 99,6% em peso) adquiridos da Sigma-Aldrich. Já álcool isoamílico (3-metil-1-butanol, > 98% em peso) e o tolueno (> 99% em peso) foram adquiridos da Neon, o ácido fórmico (85% em peso), peróxido de hidrogênio (35% em peso) e sulfato de sódio anidro (> 99% em peso) da Dinâmica, e o gás nitrogênio (99,999% vol.) foi fornecido pela White Martins Praxair.

As matérias-primas utilizadas foram os ácidos graxos do óleo de mamona fornecidos pela Miracema-Nuodex e o ácido graxo residual proveniente da fábrica de Gorduras e Margarinas Especiais do grupo M. Dias Branco. Como amostra de referência para análise tribológica, adotou-se um óleo básico mineral fornecido pela Petrobras.

3.1.1 Caracterização dos ácidos graxos comerciais do óleo de mamona

Os ácidos graxos de óleo de mamona (AGOM), empregados na síntese dos biolubrificantes, são um produto comercial que apresenta aproximadamente 80-90% em peso de ácido ricinoleico em sua composição. A presença do grupo hidroxila neste ácido resulta em características físico-químicas distintas, mas também é um ponto mais suscetível a reações de oxidação (MENSAH; AWUDZA; O'BRIEN, 2018). A Tabela 1 apresenta essas propriedades, incluindo parâmetros como índice de viscosidade e ponto fluidez.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do AGOM.

	AGOM	Método
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,9393	ASTM D7042
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	173,18	ASTM D445
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	16,938	ASTM D445
Índice de viscosidade	104	ASTM D2270
Ponto de fluidez (°C)	-42	ASTM D97
Índice de acidez	116,56	AOCS CD 3d-63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa matéria-prima, possui características atrativas para ser utilizada em diversas aplicações na indústria de biolubrificantes, e também sua estrutura química (ácido ricinoleico - C18:1) é favorável para realizar as modificações químicas que serão apresentadas na Subseção 3.2, mitigando as fragilidades em suas propriedades como baixa estabilidade oxidativa que é um problema comum em biolubrificantes.

3.1.2 Caracterização do ácido graxo residual

Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades físico-químicas do ácido graxo residual (AGR), um subproduto da etapa de desodorização no refino de óleos vegetais. A etapa de desodorização visa eliminar frações menores responsáveis pelo odor indesejável, como aromas e ácidos graxos livres (JAMOUSSI *et al.*, 2022). Os ácidos graxos livres, como o produto em análise geralmente são queimados para geração de calor ou vendidos a baixos preços para suplementação animal, assim, pode ser benéfico aproveitar um subproduto como matéria-prima para a produção de biolubrificantes que é um produto de alto valor agregado.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do AGR.

	AGR	Método
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	0,7925	Nunes (2013)
Viscosidade dinâmica a 60 °C (cP)	16,25	Ahmed <i>et al.</i> (2020) e Brookfield (2017)
Viscosidade dinâmica a 80 °C (cP)	12,5	Ahmed <i>et al.</i> (2020) e Brookfield (2017)
Viscosidade dinâmica a 100 °C (cP)	10	Ahmed <i>et al.</i> (2020) e Brookfield (2017)
Índice de acidez	169,68	AOCS CD 3d-63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de viscosidade dinâmica a 60 °C, 80 °C e 100 °C da amostra foram obtidos utilizando um Viscosímetro Rotacional Brookfield com um *spindle* SC4-21, juntamente com o banho termostático para regular a temperatura, assim como descrito em Ahmed *et al.* (2020), com adaptações na temperatura seguindo o manual Brookfield (2017), devido às limitações da amostra que em temperaturas inferiores se encontra no estado sólido. Já a densidade a 25 °C foi calculada a partir da metodologia descrita por Nunes (2013) seguindo o princípio de Arquimedes, e consiste em avaliar a variação de líquido em uma proveta após adicionar uma massa conhecida da amostra.

A composição química majoritária do AGR é de ácido palmítico (~43% em peso) e ácido oleico (~35% em peso), seus ácidos graxos saturados, influenciam na estabilidade oxidativa, já o seu percentual insaturado permite realizar modificações químicas para viabilizar seu uso como óleo básico, melhorar as características de fluxo a frio e outras propriedades necessárias para seu desempenho. Vale destacar que devido as características intrínsecas do material não foi possível obter as mesmas propriedades físico-químicas apresentadas para a caracterização do AGOM, e também foi necessário utilizar procedimentos metodológicos adaptados para a amostra em análise, conforme apresentado na subseção.

3.1.3 Caracterização do óleo mineral

Para análise e discussão dos resultados tribológicos de todas as amostras de biolubrificantes sintetizadas, foi adotada como amostra de referência um óleo mineral comercial (OMC), cujas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do OMC.

	OMC	Método
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,9017	ASTM D7042
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	20,38	ASTM D445
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	3,590	ASTM D445
Índice de viscosidade	13	ASTM D2270
Ponto de fluidez (°C)	-33	ASTM D97
Índice de acidez	0,03	AOCS CD 3d-63

Fonte: Informações técnicas do óleo básico NH-20.

Essa abordagem comparativa possibilita uma avaliação do desempenho dos biolubrificantes sintetizados em relação a um produto já utilizado na indústria, permitindo que haja uma melhor compreensão do potencial das amostras como óleo básico.

3.2 Síntese dos biolubrificantes

Os ácidos graxos livres do óleo de mamona (AGOM) e o ácido graxo residual (AGR) foram submetidos a modificações químicas, seguindo uma metodologia baseada no estudo de Rios *et al.* (2020), que incluíram esterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano para obtenção das amostras de biolubrificantes.

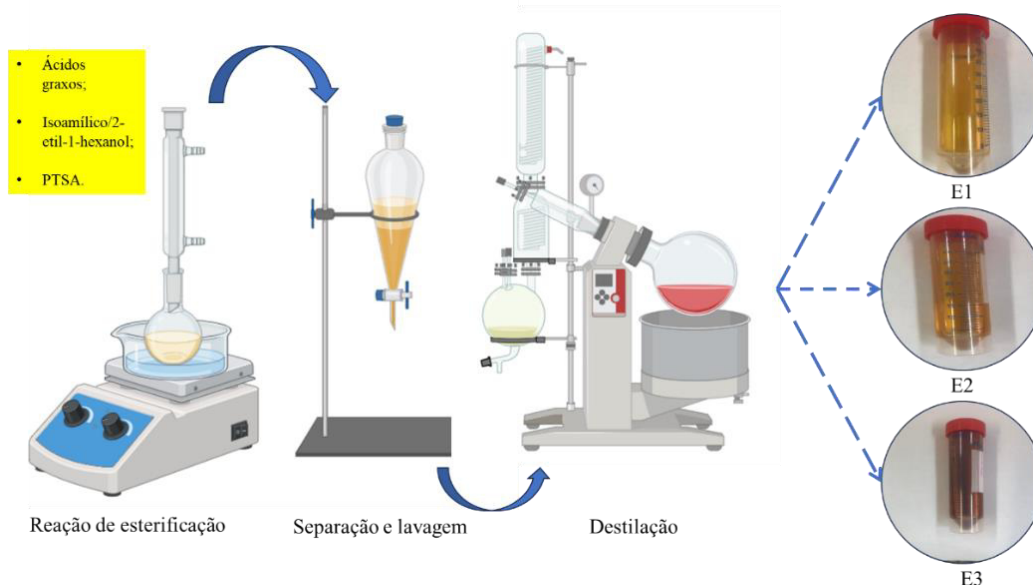
3.2.1 Reação de Esterificação

Amostras dos ácidos graxos (200 gramas de cada - 0,670 mols de AGOM e 0,737 mols de AGR) foram adicionados em balões de fundo redondo cada um contendo seu respectivo álcool (isoamílico ou 2-etil-1-hexanol) em uma proporção molar de ácido graxo para álcool de 1:3. As reações de esterificação foram catalisadas pelo ácido p-toluenossulfônico (PTSA), com concentração de 5% em peso em relação a AGOM ou AGR. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante e refluxo a uma temperatura de 90 °C, durante 6 horas, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂).

Após o término da reação, cada mistura foi transferida para um funil de separação e deixada resfriar à temperatura ambiente. Em seguida, as misturas foram lavadas com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) em uma concentração de 5% em massa e água destilada até atingir pH neutro. Esse processo de lavagem é realizado para neutralizar o catalisador ácido, eliminar uma possível emulsão água em óleo e remover impurezas residuais.

Para finalizar, a camada orgânica foi seca usando sulfato de sódio anidro e a amostra passou por um processo de destilação utilizando o Kugelrohr (destilador a vácuo), sob pressão reduzida a 90 °C por 40 min, permitindo a remoção do excesso de álcool e resíduos de água. A Figura 6 ilustra a metodologia descrita acima, onde o E1 é derivado dos AGOM com o álcool isoamílico, o E2 é obtido a partir dos mesmos ácidos graxos, porém utilizando álcool 2-etil-1-hexanol, e o E3 é produzido através da reação do AGR com o álcool 2-etil-1-hexanol.

Figura 6 – Metodologia para obtenção dos ésteres de AGOM e AGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma amostra dos ésteres obtidos foi reservada para caracterização, que inclui análise de sua composição por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), propriedades físico-químicas e desempenho tribológico. O restante foi submetido a reação de epoxidação, que será descrita na subseção seguinte, dando continuidade as modificações químicas propostas neste estudo.

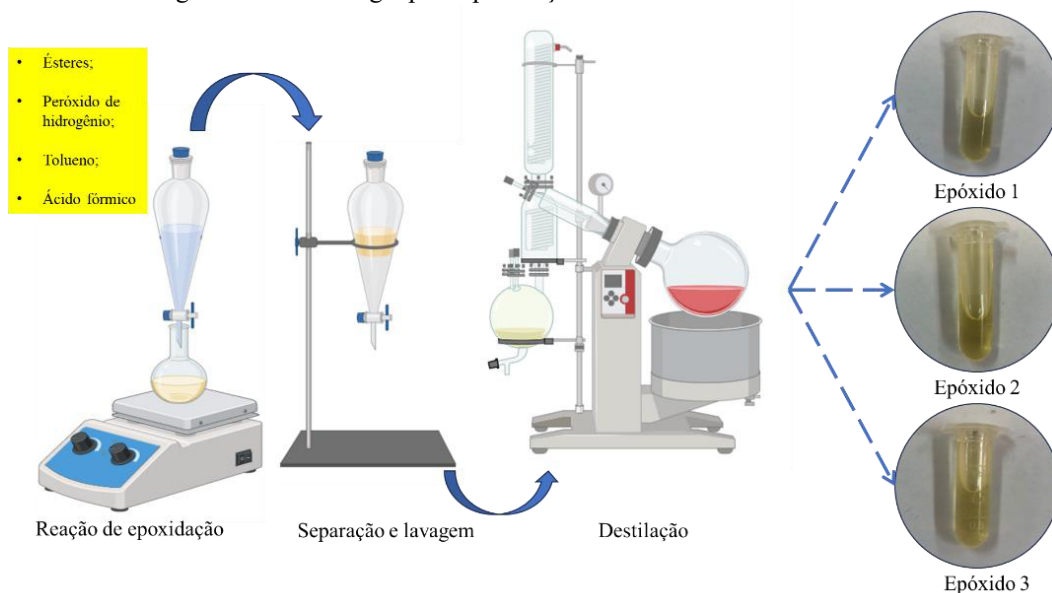
3.2.2 Reação de Epoxidação

As amostras esterificadas (E1, E2 e E3) foram submetidas à reação de epoxidação. Inicialmente, uma solução contendo 70 g de éster (0,189 mols de E1, 0,170 mols de E2 e 0,182 mols de E3), 50 mL de tolueno e ácido fórmico foi preparada em um balão de fundo chato. Em seguida, uma solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada lentamente à mistura reacional por gotejamento, seguindo a proporção molar de éster: CH_2O_2 : H_2O_2 de 1:1:4. A reação foi realizada à temperatura ambiente, com agitação constante de 900 rpm, durante 24 horas.

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde a fase superior foi neutralizada com solução de NaHCO_3 (5% em peso) e água destilada. Em seguida, a camada orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e o tolueno foi removido por destilação no Kugelrohr, sob pressão reduzida a 90 °C, durante 40 minutos. Na Figura 7 é apresentada a representação visual da metodologia descrita anteriormente, onde cada epóxido numerado de

um a três, corresponde a uma amostra de éster epoxidado, por exemplo, o Epóxido 1 correspondente a amostra E1 após a epoxidação, e assim, sucessivamente.

Figura 7 - Metodologia para epoxidação dos ésteres de AGOM e AGR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras obtidas nessa etapa são consideradas produtos intermediários. Uma parte delas foi reservada para caracterização de sua composição por meio das técnicas de FTIR e RMN, enquanto, o restante foi submetido a reação de abertura do anel oxirano que será detalhada na subseção seguinte.

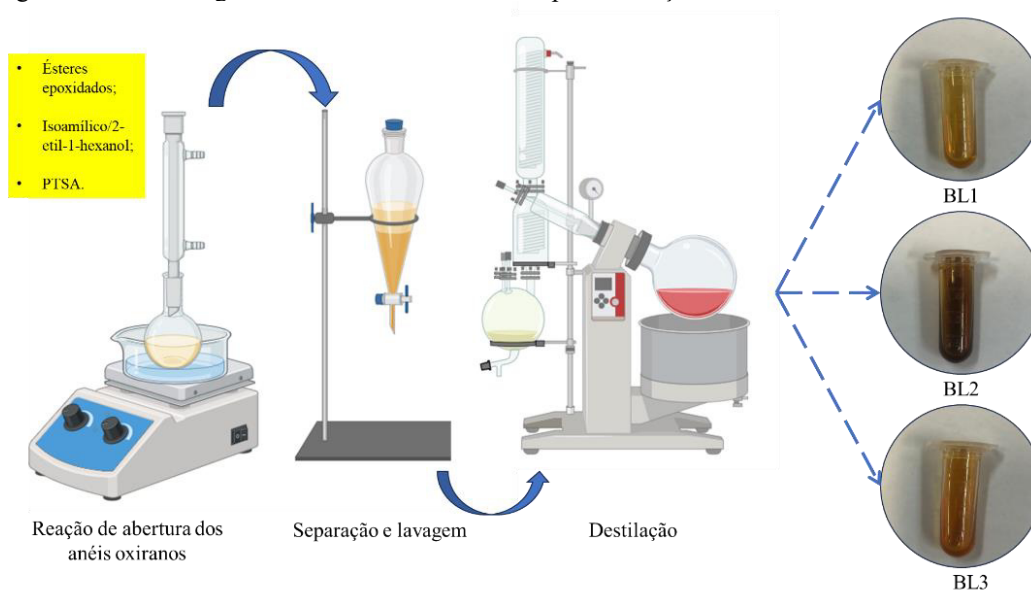
3.2.3 Reação de Abertura do Anel Oxirano

Para a reação de abertura do anel oxirano, foram utilizados os produtos obtidos na reação de epoxidação (Epóxido 1,2 e 3). Os produtos finais foram obtidos utilizando 60 g de das amostras epoxidadas (0,156 mols de Epóxido 1, 0,140 mols de Epóxido 2 e 0,150 mols de Epóxido 3), e o seu álcool correspondente (isoamílico ou 2-etil-1-hexanol) como agente nucleófilo, seguindo a razão molar de 3:1 de álcool/éster epoxidado. O PTSA foi adicionado novamente como catalisador, na proporção em massa de 5% em relação ao éster epoxidado. A reação foi realizada em balão de fundo redondo, com temperatura de 70 °C, agitação constante de 900 rpm, e refluxo durante 4 h.

Posteriormente, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada resfriar à temperatura ambiente. Em seguida, o produto foi lavado com solução de NaHCO_3

(5% em peso) e água destilada, até atingir pH 7. A amostra foi seca com sulfato de sódio anidro e destilada em um sistema Kugelrohr sob pressão reduzida a 90 °C por 40 minutos, para remover o excesso de álcool e resíduos de água. Uma ilustração da metodologia empregada é apresentada na Figura 8.

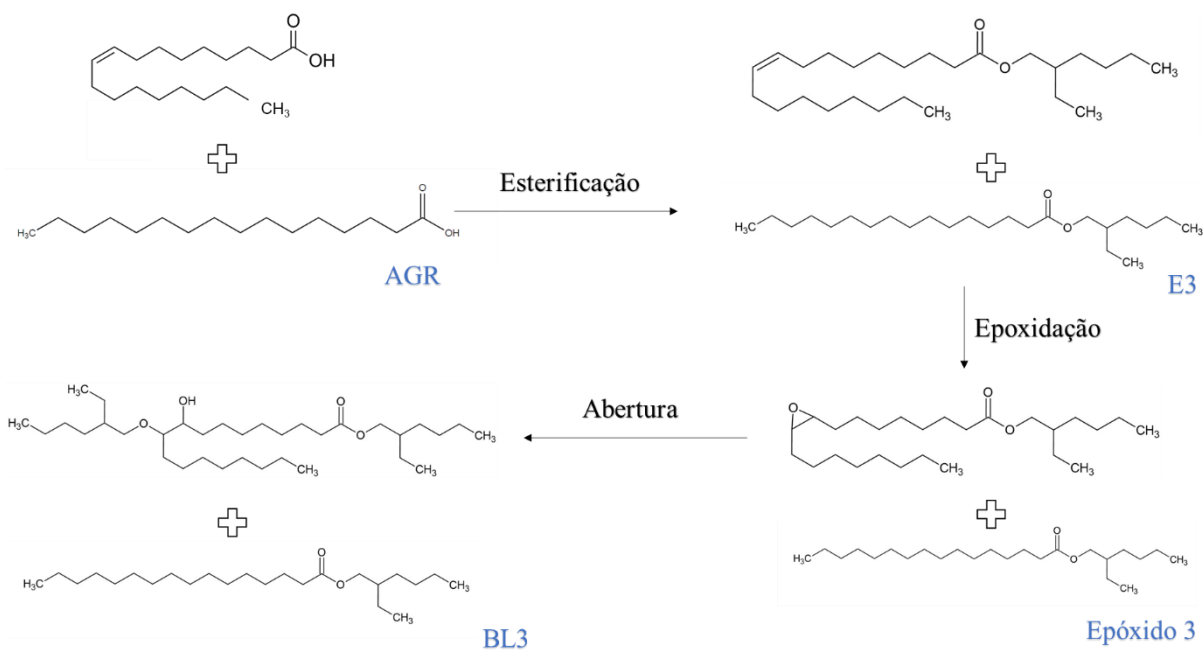
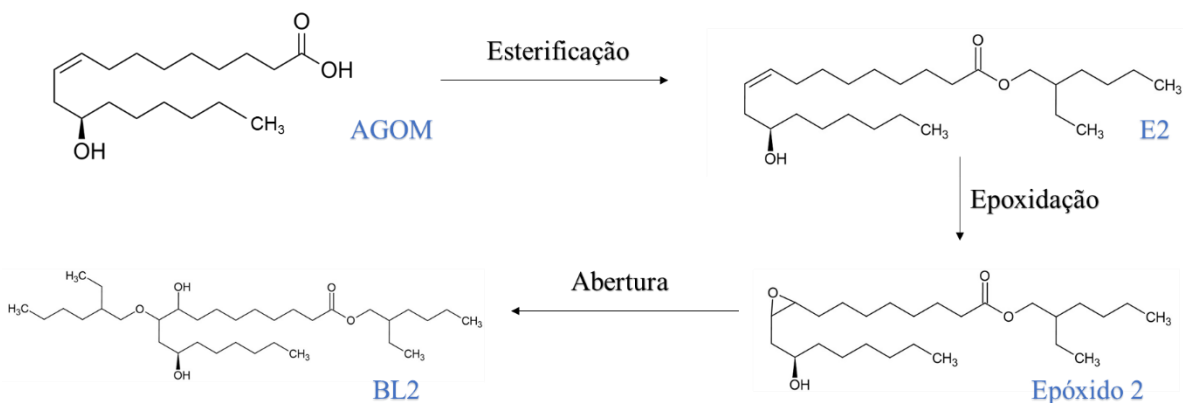
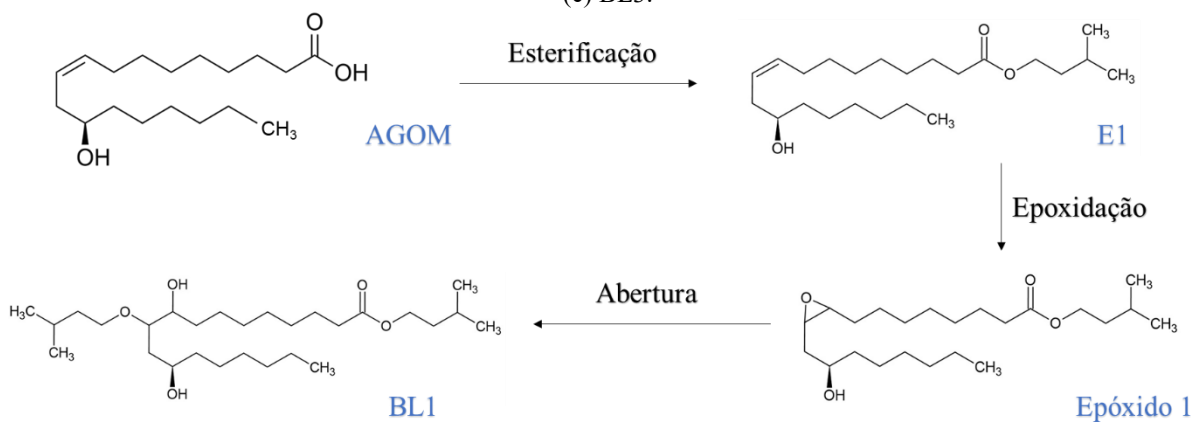
Figura 8 – Metodologia de abertura do anel oxirano para obtenção das amostras de biolubrificantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras obtidas nesta etapa, representam os produtos finais deste estudo. Sua caracterização inclui, análise da composição por FTIR e RMN, avaliação de diversas propriedades físico-químicas, estabilidade termo-oxidativa e análise comparativa do desempenho tribológico com a amostra comercial de referência. Para uma melhor compreensão dos produtos obtidos e dos procedimentos realizados, a Figura 9 apresenta fluxogramas contendo as estruturas moleculares resultantes das etapas de modificações químicas no processo de obtenção das amostras de biolubrificante.

Figura 9 – Fluxograma das modificações químicas realizadas para síntese dos biolubrificantes (a) BL1, (b) BL2 e (c) BL3.



(c)
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Caracterização físico-química

Nesta subseção, serão apresentadas as metodologias e equipamentos utilizados para caracterização físico-química dos biolubrificantes deste estudo. Abordando técnicas fundamentais na avaliação da qualidade e do comportamento dos lubrificantes.

3.3.1 *Índice de acidez*

O índice de acidez, expresso em mg KOH/g, foi determinado por meio de uma titulação ácido-base conforme o procedimento AOCS Cd 3d-63. Inicialmente, foram adicionadas amostras de um grama à 25 mL de etanol (neutralizado) e, em seguida, titulada com uma solução de hidróxido de potássio 0,01 N, utilizando uma solução indicadora de fenolftaleína a 1%. Esse índice indica a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar um grama de ácidos graxos livres contidos na amostra.

3.3.2 *Caracterização por FTIR e por RMN*

Para avaliar a composição das amostras sintetizadas e confirmar a ocorrência das modificações químicas realizadas foram utilizadas as técnicas de caracterização por FTIR e por RMN de prótons (RMN de ^1H). Os espectros de RMN de prótons foram coletados utilizando um espectrômetro Bruker Avance DRX-500 (EUA), operando a 500 MHz, e o solvente utilizado foi o Clorofórmio-d (CDCl_3 99,8%). E a análise por FTIR foi conduzida utilizando um instrumento da Shimadzu IRTracer-100 (Japão), com uma faixa de varredura variando entre 4.000 e 400 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} (FERREIRA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

3.3.3 *Viscosidade e densidade*

As medições de viscosidade cinemática e densidade foram realizadas utilizando um Viscosímetro SVM 3000 Stabinger da Anton Paar (Áustria). Os valores de densidade das amostras a 20 °C foram obtidos seguindo a norma ASTM D7042, enquanto os valores de viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C foram determinados conforme a ASTM D445.

Adicionalmente, o valor do Índice de Viscosidade (IV) foi determinado de acordo com a ASTM D2270, para caracterizar o comportamento dos lubrificantes com as variações de temperatura.

3.3.4 Caracterização térmica

Para as análises termogravimétricas foi utilizado um equipamento da Mettler-Toledo (Suíço-americana), modelo TGA/SDTA 851e. Para avaliar as etapas de decomposição térmica foram analisadas as curvas termogravimétricas e obtidas também suas derivadas as curvas DTG. As análises foram realizadas em cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra sob atmosfera inerte de N₂ (50 mL/min) e oxidativa (40 mL/min), no intervalo de temperatura de 30 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.5 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez representa a temperatura mínima na qual o lubrificante ainda flui. Essa propriedade foi medida utilizando o equipamento CPP 5Gs da ISL (França) seguindo a ASTM D97. Nesse procedimento, preenche-se um tubo de ensaio com 45 mL da amostra, que é gradualmente resfriada, sendo monitorada regularmente em intervalos de 3 °C.

3.3.6 Avaliação tribológica

A avaliação tribológica foi realizada na configuração *Four balls* em um reômetro DHR-3 da TA Instruments (EUA), com procedimento adaptado da metodologia estabelecida pela ASTM D4172 devido às limitações do equipamento. Os testes foram realizados a uma velocidade de deslizamento constante de 0,46 m/s, com temperatura de 75 °C e uma força de carregamento de 55 N. Durante o período de 1 hora, a esfera superior rotacionou em contato com as três esferas fixas na parte inferior submersas em amostras de lubrificantes.

As esferas utilizadas são compostas de uma liga de aço cromo (AISI52100) com dureza de 64 HRC, diâmetro de 12,7 mm e rugosidade superficial inicial de 0,015 µm. Antes e após cada teste as esferas foram limpas com acetona e colocadas para secar em temperatura ambiente. Para avaliar a morfologia e determinar o diâmetro da cicatriz de desgaste (WSD - *Wear Scar Diameter*) foi utilizado um microscópio óptico modelo DMI3000 da Leica (Alemanha) com zoom de 100x. Vale ressaltar que para cada teste foram utilizadas novas esferas e repetido o processo de limpeza.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, avaliando o potencial das amostras sintetizadas como óleo básico para a formulação de biolubrificantes. Para fins comparativos a caracterização das matérias-primas AGOM e AGR, em termos de propriedades físico-químicas foi apresentada na seção de Materiais e Métodos.

4.1 Avaliação das propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas das amostras sintetizadas incluindo os ésteres (E1, E2 e E3) e os produtos finais (BL1, BL2 e BL3) são apresentadas na Tabela 4. Comparando os valores de densidade dos ésteres e dos produtos finais observa-se que as mudanças foram pequenas, indicando que a relação massa/volume das amostras não teve alteração significativa. No entanto, ao avaliar os valores de viscosidade a variação com o aumento das modificações químicas é notória. A viscosidade cinemática está intimamente relacionada com as interações intermoleculares, por isso quanto mais elevado o número de ligações de hidrogênio maior o valor de viscosidade (VALLE *et al.*, 2018; RIOS *et al.*, 2020).

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas das amostras sintetizadas.

	E1	BL1	E2	BL2	E3	BL3	Método
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,9080	0,9437	0,9052	0,9383	0,8667	0,8869	ASTM D7042
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	28,23	96,92	32,02	75,16	9,04	16,23	ASTM D445
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	5,215	10,286	5,570	10,161	2,785	3,812	ASTM D445
Índice de viscosidade	116	85	112	118	167	128	ASTM D2270
Ponto de fluidez (°C)	-27	-45	-36	-45	-3	-6	ASTM D97
Índice de acidez	9,58	5,61	6,43	8,46	6,64	2,22	AOCS CD 3d-63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: E1: AGOM esterificado com o álcool isoamílico; BL1: biolubrificante obtido do AGOM esterificado com o isoamílico, submetido a reação de epoxidação e posteriormente feito a abertura do anel oxirano utilizando o mesmo álcool como agente nucleófilo; E2: AGOM esterificado com 2-etil-1-hexanol; BL2: biolubrificante obtido do AGOM esterificado com 2-etil-1-hexanol, submetido a reação de epoxidação e posteriormente feito a abertura do anel oxirano utilizando o mesmo álcool como agente nucleófilo; E3: AGR esterificado com 2-etil-1-

hexanol; BL3: biolubrificante obtido do AGR esterificado com 2-etil-1-hexanol, submetido a reação de epoxidação e posteriormente feito a abertura do anel oxirano utilizando o mesmo álcool como agente nucleófilo.

De acordo com a norma ISO 3448:1992 (Tabela de classificação no Anexo A) para lubrificantes líquidos industriais, tendo como base os valores de viscosidade cinemática a 40 °C, a amostra BL1 se classifica como ISO VG 100, E2 como ISO VG 32, E3 como ISO VG 10 e BL3 como ISO VG 15. Já as amostras E1 e BL2 não se encaixaram nas faixas de classificação estabelecidas nessa norma.

Ao considerar o Sistema SAE (Tabela de classificação no Anexo B) que classifica óleos lubrificantes automotivo conforme os valores de viscosidade cinemática a 100 °C, os produtos finais BL1 e BL2 se classificam como SAE 30, sendo indicados para locais com clima quente, a amostra BL3 não encaixa em nenhuma das faixas dessa classificação tendo em vista não cumprir aos requisitos para climas frios podendo ser melhorado com aditivos redutores do ponto de fluidez ou usando melhoradores de viscosidade para ser aplicado em climas quentes.

Analisando o ponto de fluidez, observa-se que os produtos derivados do AGR possuem valores mais elevados que os derivados do AGOM, comportamento esperado devido o menor grau de insaturação, pois como reportado na literatura as insaturações favorecem as propriedades de fluxo a frio (FARFAN-CABRERA *et al.*, 2022; HEIKAL *et al.*, 2017).

Além disso, verifica-se que todos os produtos finais, quando comparados com seus ésteres correspondentes, obtiveram melhores valores de fluidez. A redução no ponto de fluidez pode ser atribuída ao aumento da cadeia carbônica e das ramificações, pois uma cadeia maior e mais ramificada dificulta a cristalização, reduzindo assim o ponto de fluidez (KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017; TURCO *et al.*, 2017). Essa propriedade representa a temperatura mínima na qual o lubrificante flui, assim, reduzir o ponto de fluidez é desejável para ampliar a faixa de utilização dos produtos sintetizados com um desempenho seguro e eficiente.

Pelos valores de índice de viscosidade, todas as amostras estão classificadas de acordo com Darbyshire e Gibson (2022) como lubrificantes com índice de viscosidade muito alto ($IV > 110$), exceto BL1 que se classifica como lubrificante com alto índice de viscosidade (IV entre 80-110). De forma de geral, as amostras sintetizadas apresentam índices de viscosidade elevado, indicando que possuem menor variação no valor de viscosidade com as mudanças de temperatura (LUNA *et al.*, 2019). Esse resultado indica que os produtos sintetizados podem ser usados em uma ampla faixa de temperaturas.

Outra propriedade importante avaliada na Tabela 4 é o índice de acidez, pois lubrificantes com menor acidez tem menor risco de corroer equipamentos e peças. Adicionalmente, alguns estudos da literatura como (MARQUES *et al.*, 2019, 2020; RIOS *et al.*, 2020) relataram a utilização deste índice para determinar o percentual de conversão da reação de esterificação, com base na Equação 1:

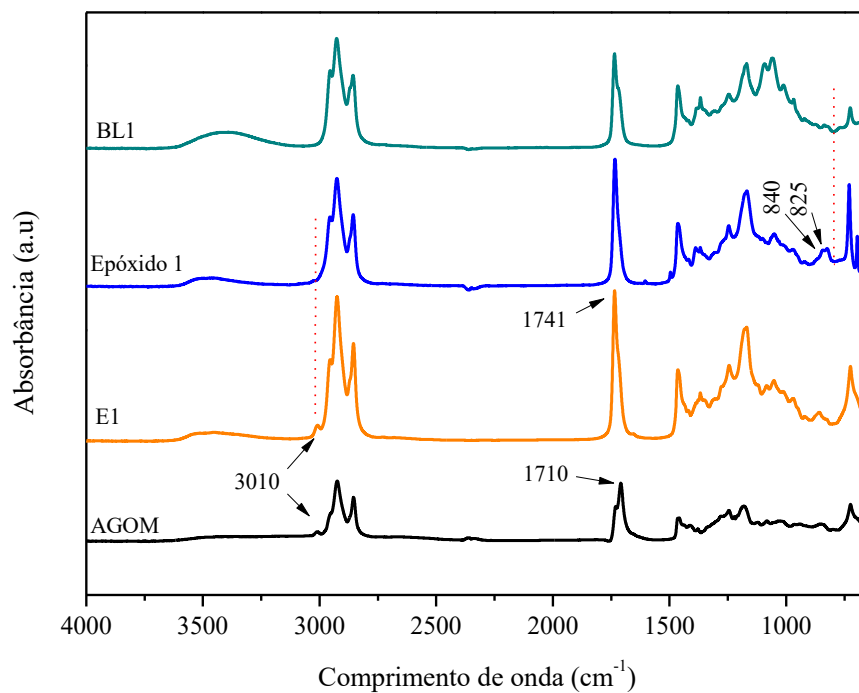
$$C = \left[1 - \left(\frac{IAe}{IAag} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde, *IAag* é o índice de acidez do ácido graxo utilizado e *IAe* é o índice de acidez do éster. Os resultados obtidos foram 91,78% para E1, 94,49% para E2 e 96,09% para E3. Após as reações de epoxidação e abertura do anel oxirano, os produtos finais apresentaram redução nos índices de acidez, sugerindo que as modificações químicas são benéficas para reduzir o nível de acidez das amostras. A única amostra em que houve aumento no índice foi BL2 comparado com o E2, que pode ter sido influenciada pela presença de grupos hidroxila após a abertura do anel. Apesar da redução, as amostras ainda apresentaram índices de acidez superiores a amostra comercial, podendo ser avaliado novas estratégias para reduzir esse valor.

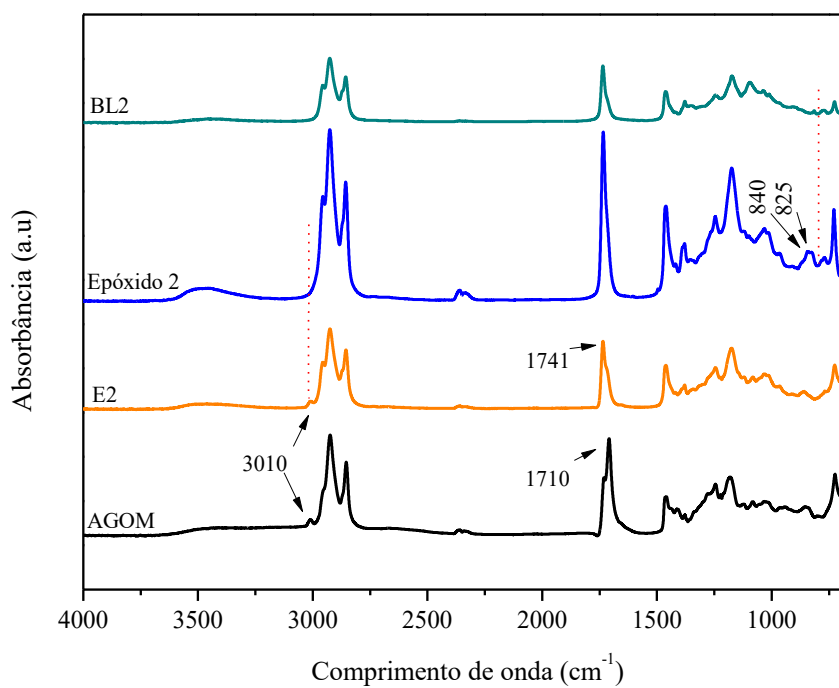
4.2 Caracterização química

Os espectros de FTIR de todas as amostras sintetizadas juntamente com seu ácido graxo correspondente são apresentadas na Figura 10. A banda em aproximadamente 1710 cm^{-1} nas amostras AGOM e AGR está associada ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente em ácidos graxos de cadeia longa (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2023a). A estrutura éster das amostras após a reação de esterificação é confirmada pela mudança desse pico para 1741 cm^{-1} , que está associado ao estiramento do éster carboxílico (HEIKAL *et al.*, 2017; MOHAMED; GÜLTEN; MUSTAFA, 2023). Essa observação corrobora com os resultados do índice de acidez que indicaram conversão de ácidos graxos livres em ésteres.

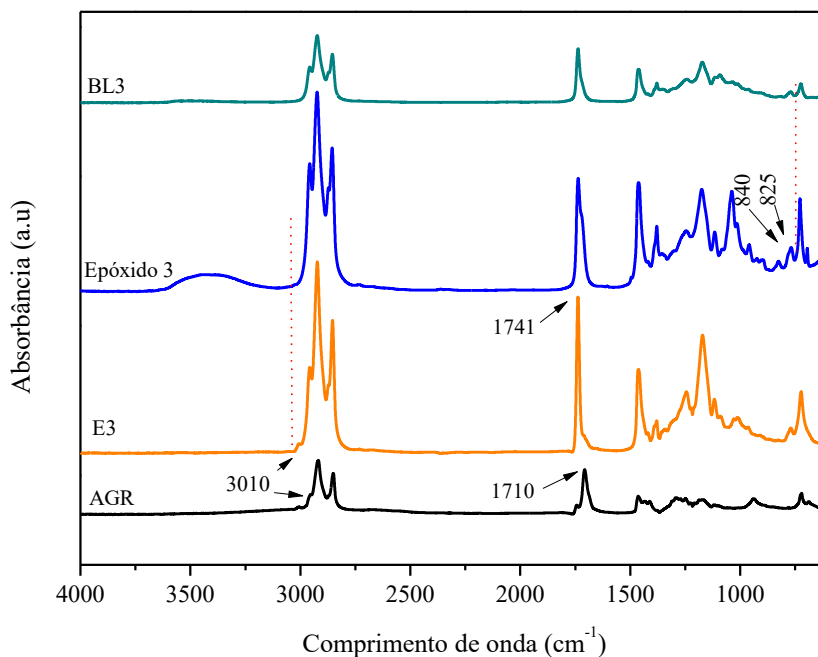
Figura 10 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas e suas matérias-primas correspondentes (a) AGOM, E1, EPÓXIDO 1 e BL1, (b) AGOM, E2, EPÓXIDO 2 e BL2 e (c) AGR, E3, EPÓXIDO 3 e BL3.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os espectros de forma geral percebe-se que todas as amostras possuem bandas nítidas em 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , que estão associadas às vibrações de estiramento dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ respectivamente (DUTTA; GHOSH; MITRA, 2023). As amostras dos ácidos graxos e dos ésteres apresentam picos em aproximadamente 3010 cm^{-1} que estão relacionados ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ (LIU *et al.*, 2022).

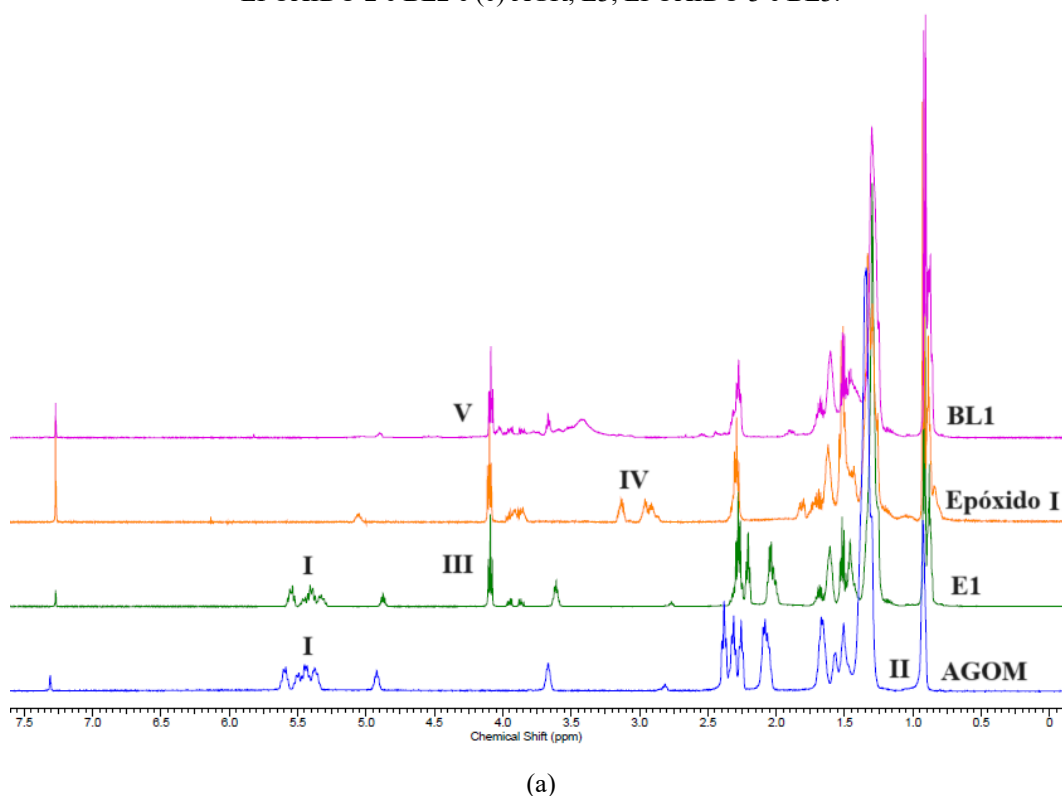
A presença desse pico nos ácidos graxos, em especial na amostra AGR que é um resíduo formado por uma mistura de ácidos graxos, confirma a presença de insaturações. Por outro lado, a ausência desse pico nas amostras após serem submetidas a epoxidação confirmam a eficácia da reação na eliminação da dupla ligação. Por fim, nota-se que os picos em 825 cm^{-1} e 840 cm^{-1} , associados aos grupos epóxi e que estão presentes nas amostras epoxidadas desaparecem nos produtos finais, confirmando a reação de abertura do anel oxirano. Diante dos resultados obtidos nos espectros de FTIR, confirma-se que as modificações químicas realizadas foram efetivas.

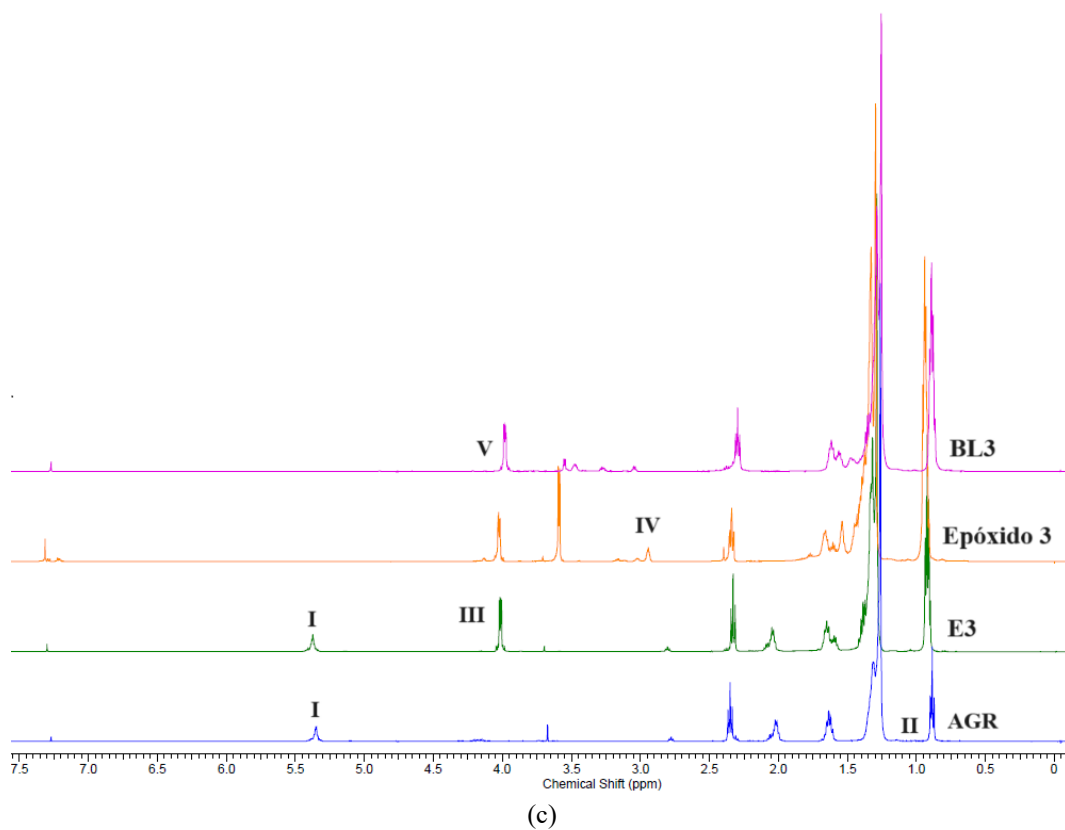
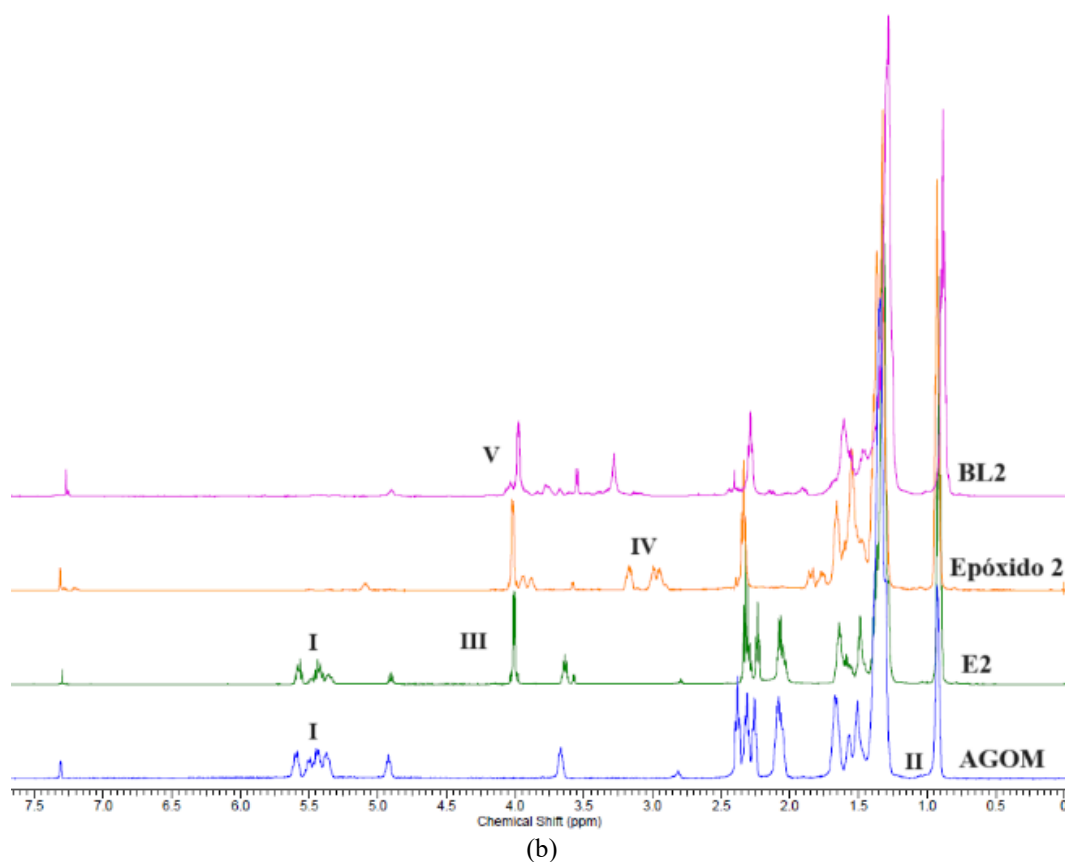
Para corroborar os resultados de FTIR na Figura 11 são apresentados os espectros RMN de ^1H de todas as amostras sintetizadas e das matérias-primas utilizadas. Os sinais representados pelo algarismo romano I, que podem ser observados nas matérias primas e nos ésteres, são atribuídos as duplas ligações presentes em suas estruturas moleculares

(TORRENTES-ESPINOZA *et al.*, 2017). O sinal II está presente em todas as amostras analisadas e corresponde aos átomos de hidrogênio do grupo metil (SLIVNIAK; DOMB, 2005).

As reações de esterificação podem ser confirmadas pelo surgimento dos sinais representados por III, que está associado ao átomo de hidrogênio ligado ao carbono próximo ao oxigênio sp^3 do grupo éster como indicado em estudos anteriores (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2023a; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Também é possível confirmar a reação de epoxidação, com base na análise dos espectros há o desaparecimento dos sinais I nas amostras epoxidadas e o surgimento dos sinais IV que são característicos do anel epóxi (KULKARNI *et al.*, 2013; SOMIDI; DAS; DALAI, 2016). Por fim, a ausência do sinal IV nos produtos finais e a presença dos sinais representados pelo algarismo V relacionado à função hidroxila sugere que as reações de abertura do anel oxirano ocorreram e os biolubrificantes propostos foram obtidos (KULKARNI *et al.*, 2013; MARQUES *et al.*, 2020).

Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H das amostras (a) AGOM, E1, EPÓXIDO 1 e BL1, (b) AGOM, E2, EPÓXIDO 2 e BL2 e (c) AGR, E3, EPÓXIDO 3 e BL3.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Caracterização térmica

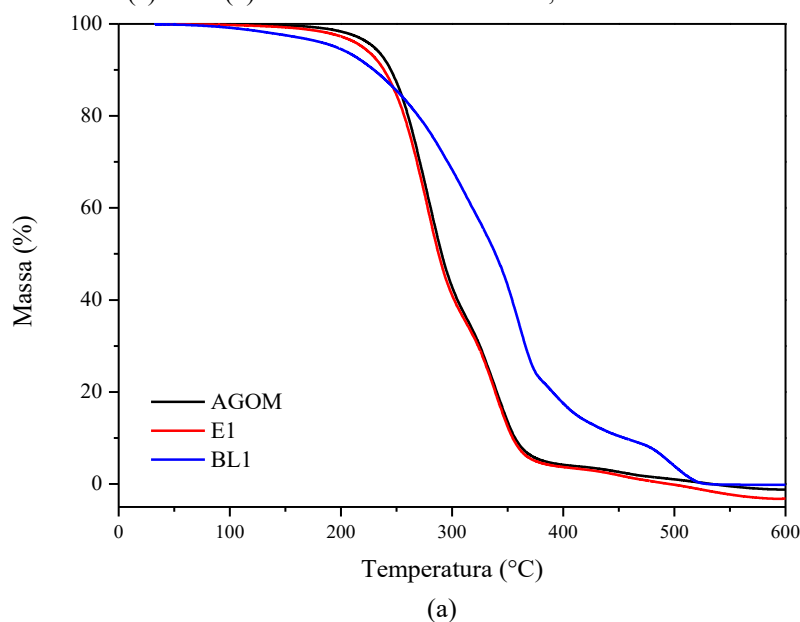
O modo de apresentação das curvas TG e DTG consiste na divisão em grupos contendo a matéria-prima utilizada, o éster e o biolubrificante obtido. Em ambas as atmosferas (inerte e oxidativa) foi utilizado como critério para definir a temperatura de início da decomposição térmica ($T_{início}$), ser a temperatura na qual as amostras apresentam uma perda de 5% da sua massa como adotado por Attia *et al.* (2020) e Raghunanan e Narine (2016).

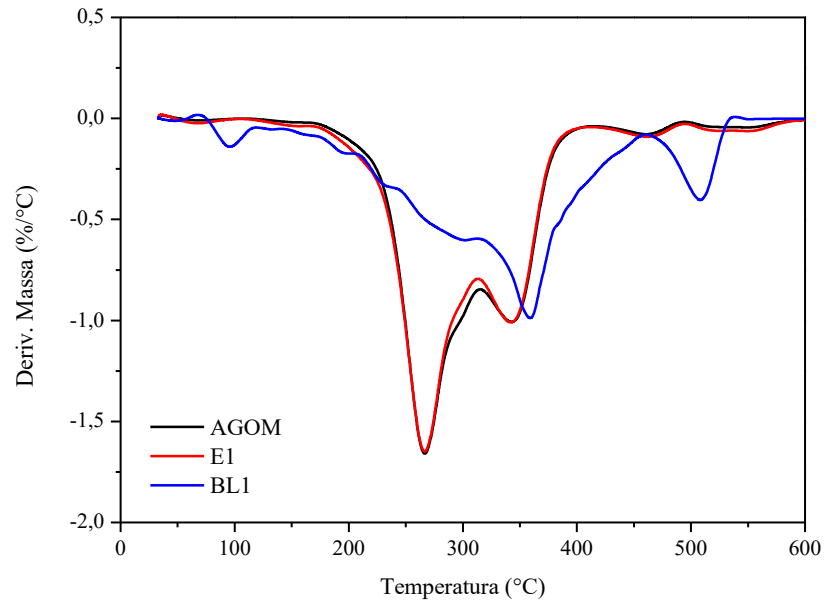
4.3.1 Estabilidade térmica

As análises de estabilidade térmica das amostras em atmosfera inerte são apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14. A redução $T_{início}$ observada para alguns produtos obtidos pode indicar a presença de resíduos de solvente/álcool, que não puderam ser totalmente removidos na destilação (SANTOS *et al.*, 2019). Assim, as perdas de massa até 150 °C podem ser associadas a decomposição dos produtos voláteis (MAHESWARAN *et al.*, 2018).

Apesar disso, todas as amostras exibiram valores $T_{início}$ superiores ou próximos de 200 °C, sugerindo boa estabilidade térmica (SOUZA *et al.*, 2023). Analisando a Figura 12 (a), observa-se que BL1 começa a degradar antes que as demais amostras, no entanto, o declínio é menos acentuado sugerindo um comportamento mais estável, assim como observado nas curvas DTG da Figura 12 (b) com o deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas.

Figura 12 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E1 e BL1 em atmosfera inerte.



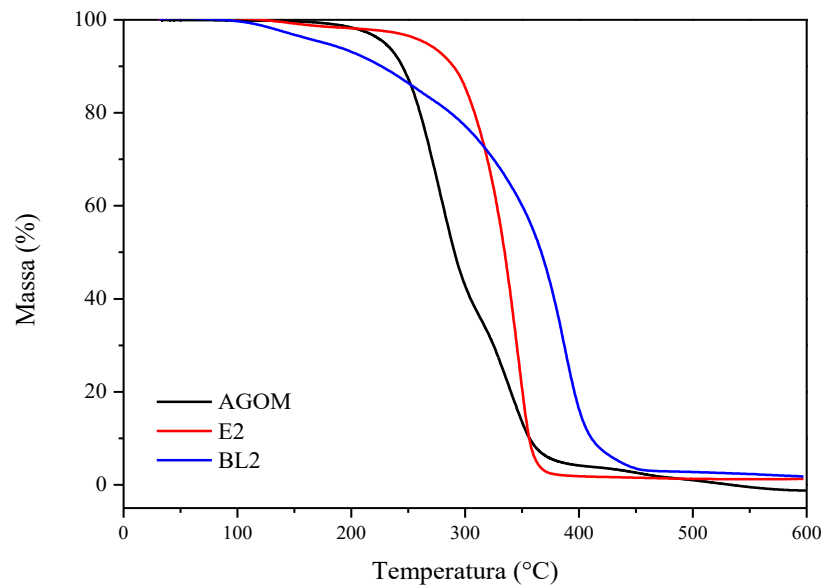


(b)

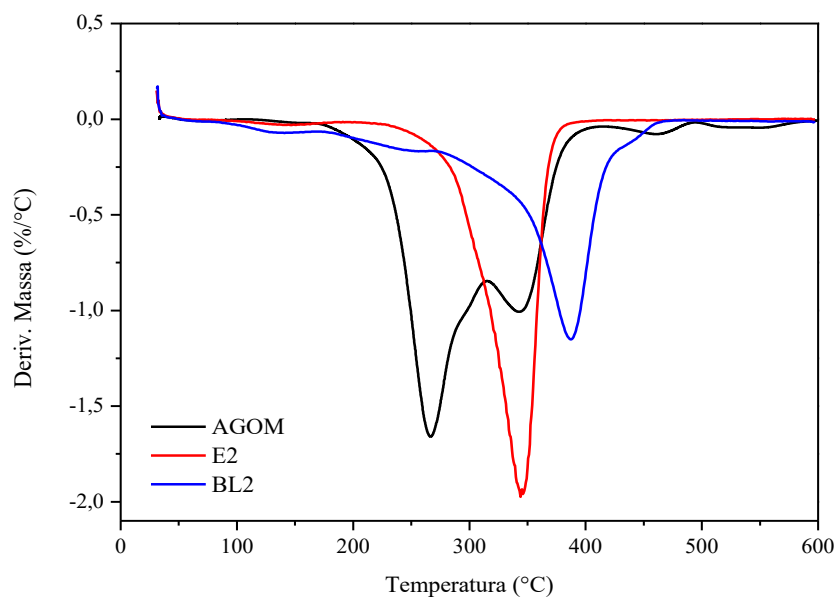
Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra BL2 exibe um comportamento similar, como pode ser observado na Figura 13 (a), onde a curva tem um declínio mais suave e a curva DTG da Figura 13 (b) apresenta picos mais discretos indicando redução na taxa de perda de massa e deslocados para temperaturas mais altas comparados com as outras amostras do grupo em análise.

Figura 13 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E2 e BL2 em atmosfera inerte.



(a)

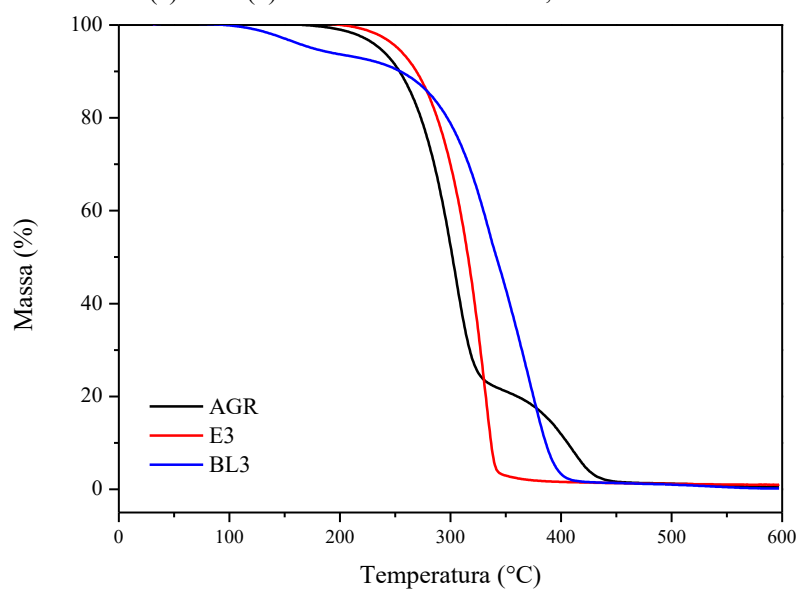


(b)

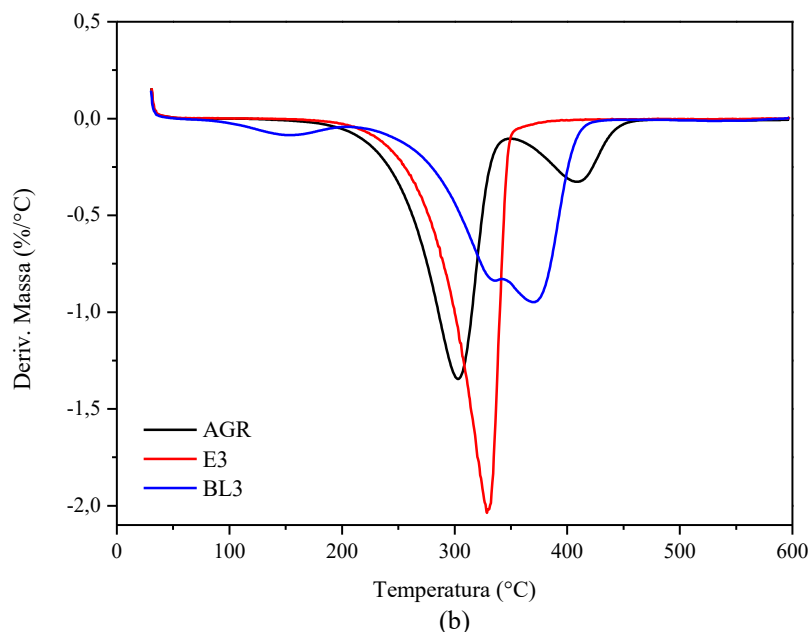
Fonte: Elaborado pelo autor.

Um comportamento similar também é apresentado pela amostra BL3, conforme ilustrado na Figura 14 (a). A curva do éster E3 apresenta o decaimento mais acentuado comparado com as demais amostras do grupo em análise. Isso é ainda mais destacado ao observar a curva DTG na Figura 14 (b), onde a decomposição térmica ocorre em uma única etapa, marcada por um pico de degradação mais intenso.

Figura 14 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGR, E3 e BL3 em atmosfera inerte



(a)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de início da decomposição térmica (Tinício) e para perda de massa de 10%, 20%, 50% e 90% de cada amostra em atmosfera inerte, essa forma de apresentação dos resultados é similar à adotada em outros estudos da literatura (ABDELKHALIK *et al.*, 2018; SHARMA; CHANDRA; SACHAN, 2019; ZHU *et al.*, 2021).

Tabela 5 - Temperaturas de início e em diferentes percentuais de perda de massa das amostras com base nas curvas termogravimétricas em atmosfera inerte.

Amostra	Tinício	10%	20%	50%	90%
AGOM	229,30	244,75	260,34	290,65	356,65
E1	219,27	238,62	256,95	287,93	354,50
BL1	195,03	229,53	269,38	339,04	455,04
E2	265,52	289,51	308,16	334,69	356,04
BL2	176,39	226,08	287,03	366,89	411,02
AGR	236,05	254,06	272,73	301,32	405,59
E3	252,23	268,96	287,63	315,46	336,80
BL3	175,49	254,69	296,93	341,68	386,11

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar os resultados obtidos por BL1 em condições similares (50% de perda de massa e em atmosfera inerte) a outras amostras, observou-se que o produto superou o

desempenho de 14 amostras de biolubrificantes derivadas de líquidos iônicos à base de aminoácidos estudados por Zhu *et al.*, (2021), que variaram entre 174,8-236,1 °C. No entanto, seu desempenho foi inferior ao óleo de motor 5W40 relatado no estudo de Jiang *et al.*, (2021) que alcançou 359 °C.

De forma similar, foi realizada uma análise comparativa para BL2, e observou-se que a amostra obteve melhor resultado que o éster de trimetilolpropano com óleo de *Karanja* (*Millettia pinnata*) estudado por Sharma, Chandra e Sachan (2019), cuja temperatura para degradação de 50% da sua massa foi de 312,53 °C. Entretanto, teve resultados inferiores ao reportado por Jiang *et al.* (2021) para o lubrificante híbrido do óleo de motor 5W40 com 10% do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-vinil-3-etilimidazólio que obteve 389 °C.

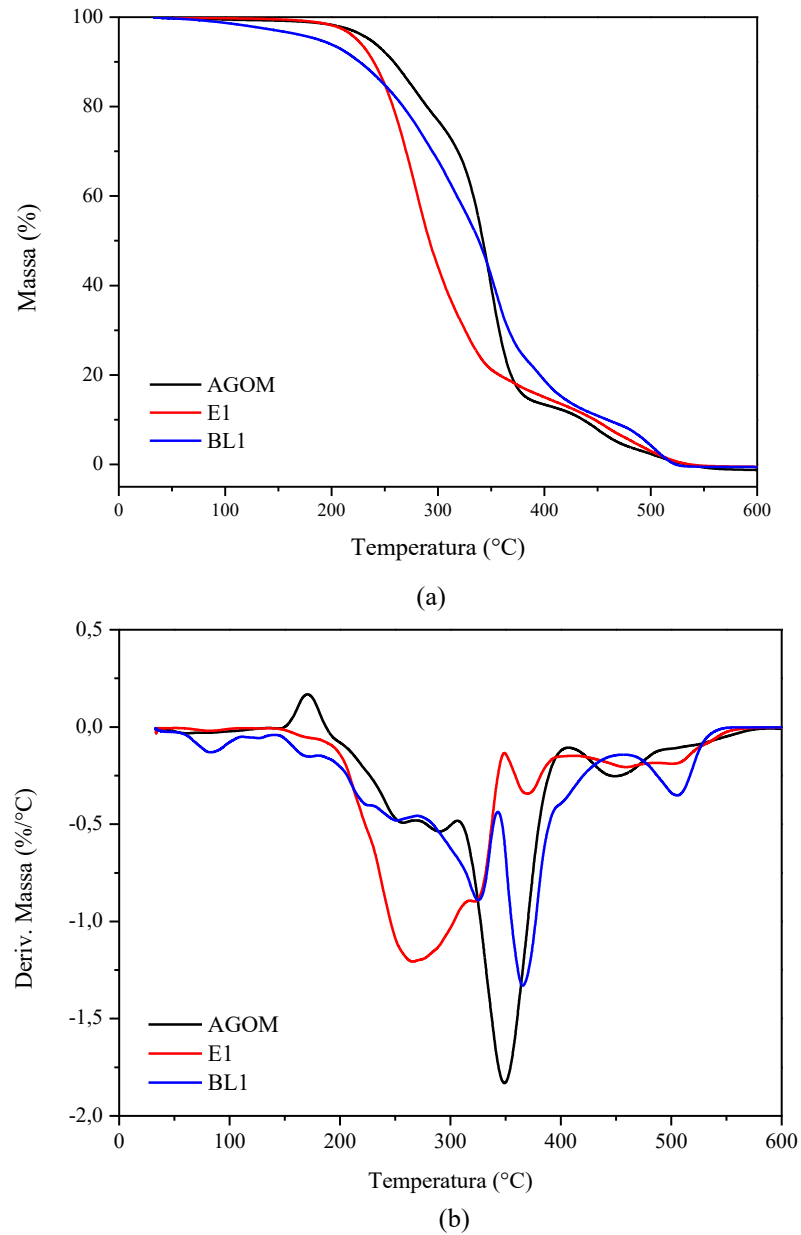
Por fim, BL3 comparada em condições similares (50% de perda de massa e mesma atmosfera) com outras amostras apresenta melhor desempenho que 12 amostras de óleos derivados do petróleo (sendo 4 óleos lubrificantes e 8 óleos básicos) reportados por Abdelkhalik *et al.* (2018) com temperaturas variando entre 221-336 °C. Mas teve desempenho inferior a uma amostra de líquido iônico (tetrafluoroborato de 1-vinil-3-etilimidazólio) reportada por Jiang *et al.* (2021) que obteve 402 °C.

4.3.2 Estabilidade termo-oxidativa

Para a análise em atmosfera oxidativa as curvas TG e DTG são apresentadas nas Figuras 15, 16 e 17. Em todas as amostras analisadas é possível observar perdas de massa que ocorrem entre aproximadamente 200-350 °C, que provavelmente ocorrem pela degradação de ligações éster ou duplas existentes na estrutura química dos produtos, e perdas acima de 350 °C indicam completa degradação dos fragmentos oxidados gerados no estágio anterior (SABI *et al.*, 2022). Curvas com comportamentos similares foram obtidos para outras amostras de biolubrificantes reportados na literatura (AHMED *et al.*, 2021).

Analisando a Figura 15 (a), a curva TG sugere que BL1 apesar de ter $T_{início}$ menor que as demais amostras tem um comportamento mais estável que as mesmas, indicando que as modificações realizadas foram benéficas para melhorar a estabilidade termo-oxidativa, esse resultado é corroborado pela análise da curva DTG apresentada na Figura 15 (b).

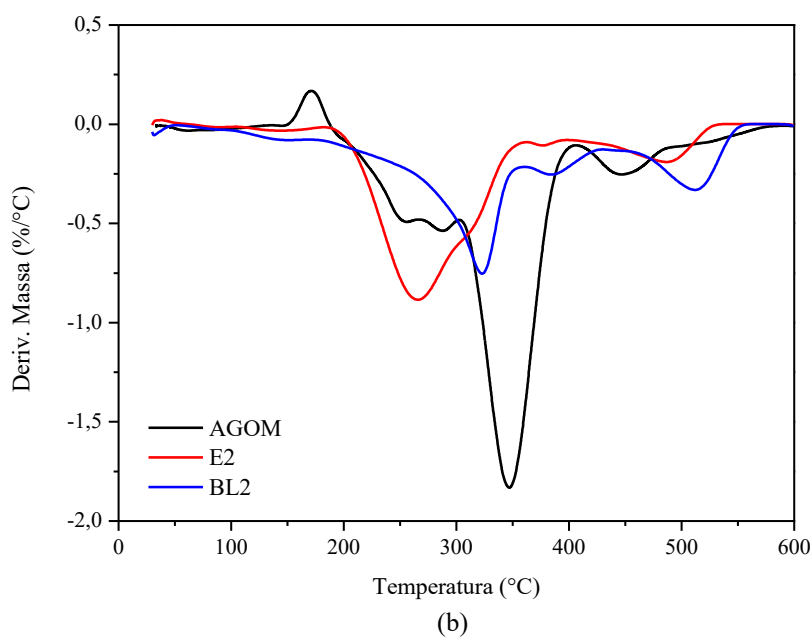
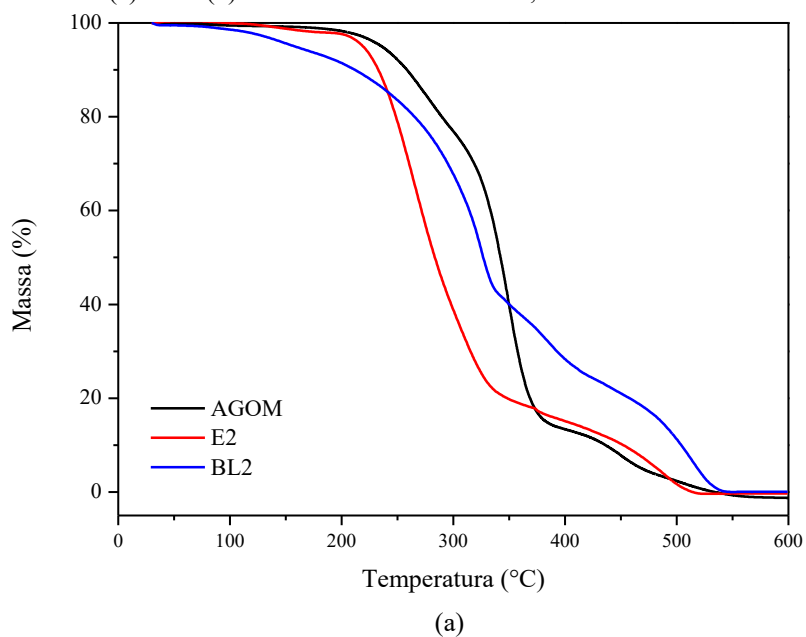
Figura 15 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E1 e BL1 em atmosfera oxidativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O mesmo comportamento é observado na Figura 16 (a), onde a curva de BL2 tem um declínio menos acentuado que as demais, sugerindo que a amostra tem uma melhor estabilidade térmica. De forma complementar, a curva DTG da Figura 16 (b) de BL2 apresenta picos mais discretos indicando uma redução na taxa de perda de massa em função da temperatura comparada com as outras amostras do grupo em análise.

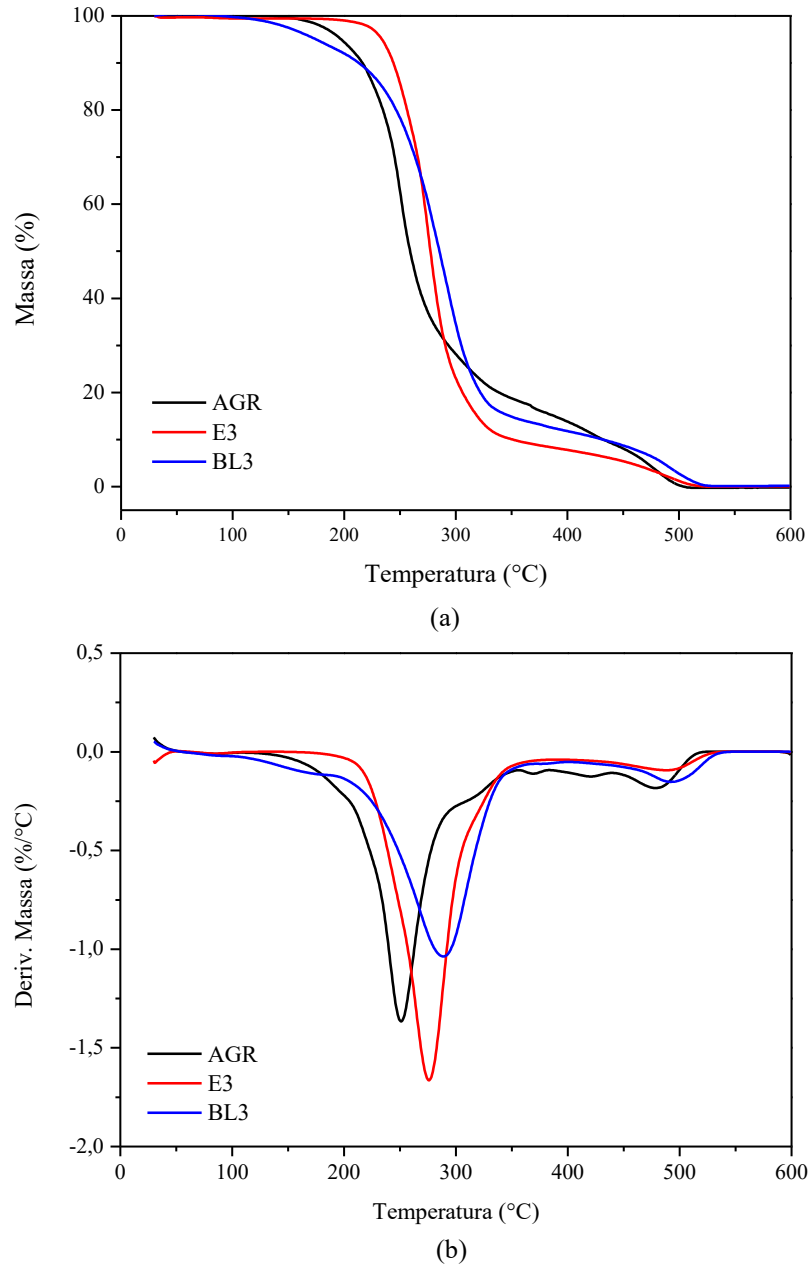
Figura 16 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGOM, E2 e BL2 em atmosfera oxidativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A observação comparativa da redução na inclinação da curva TG da Figura 17 (a) com seu grupo (principalmente comparando com AGR) é menos evidente que nos produtos analisados anteriormente, por se tratar de uma amostra composta majoritariamente de ácidos graxos saturados, mas analisando a Figura 17 (b) é possível perceber que a amostra BL3 segue a tendência de BL1 e BL2, na redução da taxa de perda de massa.

Figura 17 - Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras AGR, E3 e BL3 em atmosfera oxidativa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma similar, na Tabela 6 são apresentados os valores das temperaturas de início da decomposição térmica e para diferentes percentuais de perda de massa de cada amostra expostas ao ar atmosférico. Ao comparar os resultados obtidos por BL1 com outras amostras em condições similares (50% de perda de massa e em mesma atmosfera), observou-se que o produto superou o desempenho de um óleo lubrificante hidráulico à base de petróleo (271 °C) e de uma amostra de ésteres de polietilenoglicol obtidos da mistura dos ácidos graxos do óleo de linhaça e ácido ricinoleico (328 °C) ambos relatados por Dutta, Ghosh e Mitra (2023).

Tabela 6 - Temperaturas de início e em diferentes percentuais de perda de massa das amostras com base nas curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa.

Amostra	Tinício	10%	20%	50%	90%
AGOM	236,14	259,59	292,49	344,97	437,86
E1	223,72	239,68	257,83	291,98	447,31
BL1	187,62	226,36	267,23	338,47	459,09
E2	219,33	232,67	248,67	283,33	452,00
BL2	158,00	212,00	265,33	326,67	504,00
AGR	197,33	216,00	234,67	258,67	432,00
E3	234,00	244,00	256,00	277,33	350,67
BL3	174,67	213,33	246,67	285,33	432,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Fazendo o comparativo do resultado de BL2 com outras amostras também em condições idênticas (50% de perda de massa), observou-se que o biolubrificante superou o valor de 281,3 °C relatado por Ferreira *et al.* (2022b) para o éster de óleo de Pequi (*Caryocar brasiliensis*) com 2-etil-1-hexanol catalisado por PTSA (mesmo álcool e mesmo catalisador da amostra BL2). No entanto, se comparada com o éster de óleo de Pequi com pentaeritritol catalisado também pelo PTSA produzido também por Ferreira *et al.* (2022b), cuja temperatura foi de 437,9 °C, a amostra BL2 possui desempenho inferior.

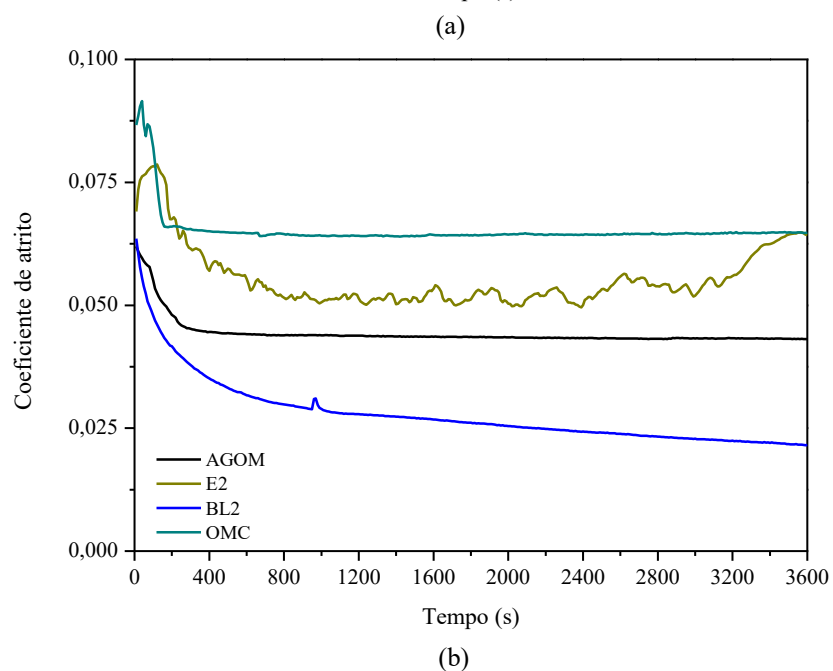
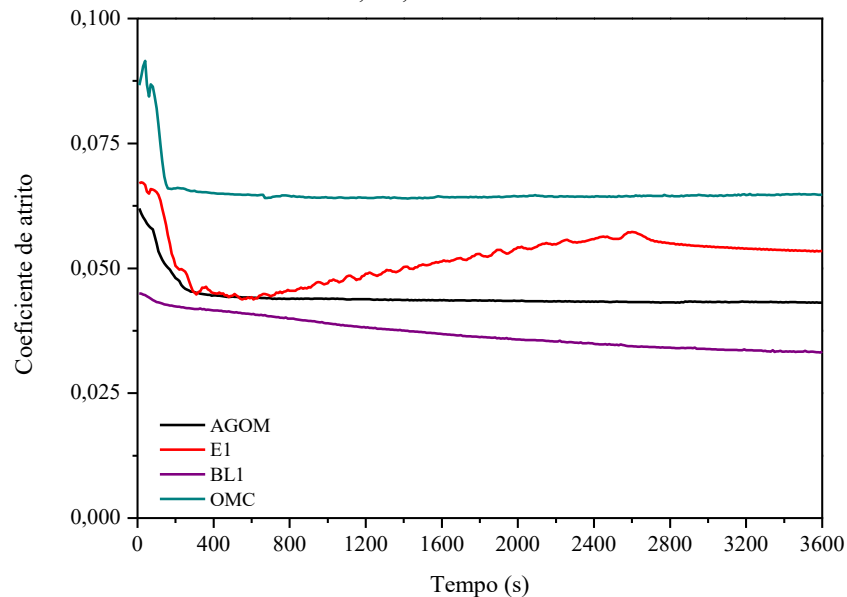
Analisando os resultados de BL3 para perda de massa de 50%, seus resultados são superiores ao obtido por Ferreira *et al.* (2022b) para o éster de óleo de Pequi (281,3 °C) utilizando o mesmo álcool e o mesmo catalisador que BL3 e BL2 como mencionado anteriormente, mas tem desempenho inferior a uma amostra de ésteres de polietilenoglicol derivados da mistura dos ácidos graxos do óleo de linhaça e ácido oleico (326 °C) sintetizada por Dutta, Ghosh e Mitra (2023).

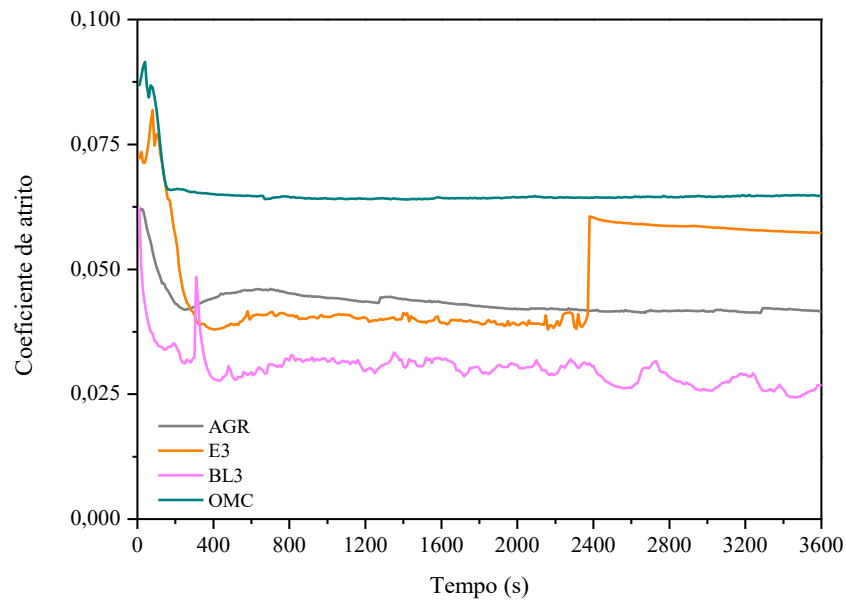
De forma geral, os resultados obtidos indicam que as modificações químicas realizadas, em especial a remoção das duplas ligações, contribuem de forma positiva para a melhoria da estabilidade térmica dos biolubrificantes, conforme apresentado em estudos anteriores (ALMEIDA *et al.*, 2020; XIE; XU; ZHANG, 2023). Além disso, os resultados obtidos indicam que os biolubrificantes sintetizados tem potencial para serem utilizados em operações de sistemas abertos e/ou fechados, a depender da temperatura de operação da aplicação desejada.

4.4 Desempenho tribológico

As curvas dos coeficientes de atrito obtidas nos testes tribológicos realizados para as amostras de biolubrificantes sintetizadas e para a amostra de referência são apresentadas na Figura 18. Para melhor organização e evitar sobreposições, os resultados foram subdivididos em três gráficos, cada um representando um grupo de ácidos graxos, ésteres e produtos finais, mas todos utilizam a mesma amostra de referência OMC.

Figura 18 - Curvas de coeficiente de atrito *versus* tempo (a) AGOM, E1, BL1 e OMC, (b) AGOM, E2, BL2 e (c) AGR, E3, BL3 e OMC.





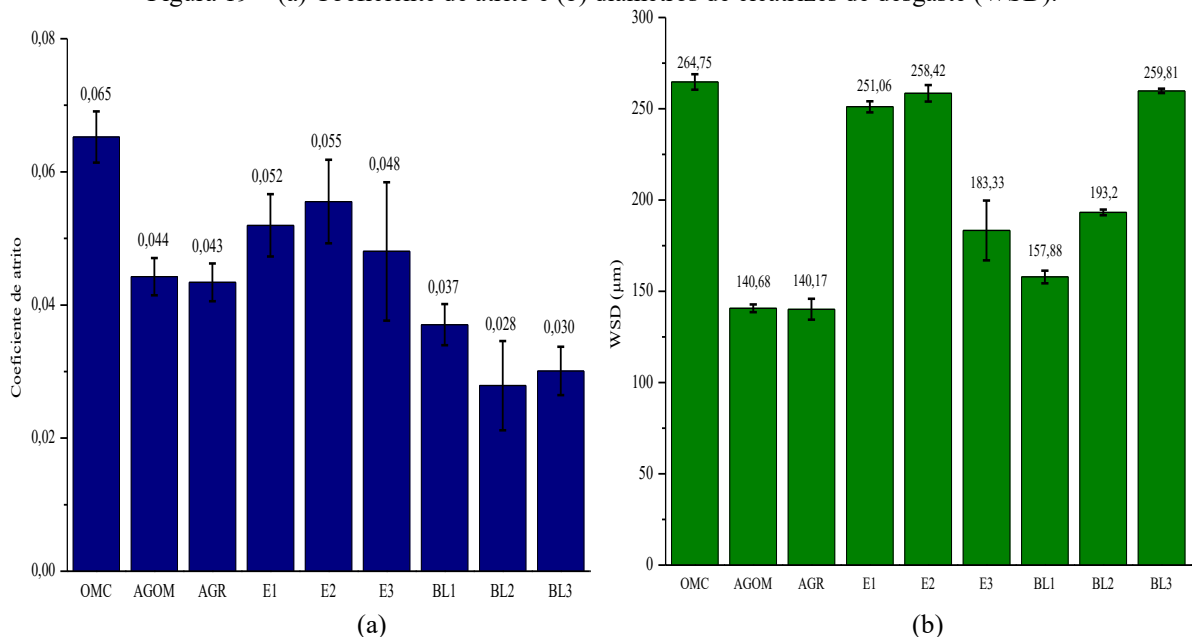
(c)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do comportamento do coeficiente de atrito em regime permanente permite classificar os lubrificantes com base no conceito de traços de atrito segundo Fox, Tyrer e Stachowiak (2004), Gates e Hsu (1991) e Minami, Hong e Mathur (1999) em quatro tipos: tipo A - COF constante, tipo B - COF aumenta gradativamente, tipo C - COF diminui gradativamente e tipo D - COF oscila ao longo do teste.

Os coeficientes de atrito das amostras OMC, BL1 e BL2 reduzem gradualmente sendo assim podem ser classificadas como do tipo C. Já os coeficientes dos ésteres e do BL3 oscilaram durante os testes, classificando-os como lubrificantes do tipo D, onde o lubrificante tem menor capacidade de reduzir o desgaste (FOX; TYRER; STACHOWIAK, 2004; GATES; HSU, 1991; MINAMI; HONG; MATHUR, 1999). Por isso os valores de WSD dessas amostras foram mais elevados conforme pode ser observado na Figura 19, que também apresenta os valores médios de coeficiente de atrito.

Figura 19 – (a) Coeficiente de atrito e (b) diâmetros de cicatrizes de desgaste (WSD).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o COF e o WSD médio percebe-se que os valores obtidos por todas amostras foram menores que os do OMC, tendência semelhante a observada por Sarker *et al.* (2023a). Isso ocorre devido a presença de grupos funcionais polares que aumentam a adesão às esferas, tornando-os mais eficazes na redução do atrito comparados com o óleo mineral, que é uma molécula predominantemente apolar (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2023a; SOUZA *et al.*, 2023). Os efeitos relacionados ao aumento da quantidade de grupos polares na estrutura molecular de biolubrificantes, também foi discutido por Chan *et al.* (2018), Edla *et al.* (2022) e Salih *et al.* (2017).

Diante disso, pode-se atribuir a menor eficiência na redução de desgaste dos ésteres que resulta em aumento do WSD, a substituição do grupo carboxílico pelo éster, reduzindo a polaridade da molécula. Corroborando essa observação, estudos da literatura que avaliaram as propriedades tribológicas de biolubrificantes obtidos a partir da reação de esterificação com 2-etil-1-hexanol e diferentes ácidos graxos também obtiveram resultados similares (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2023a, 2023b).

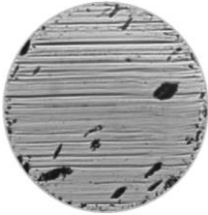
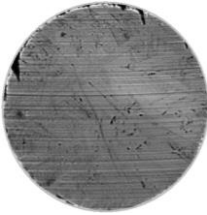
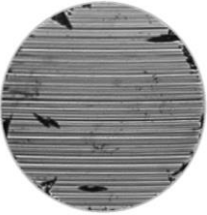
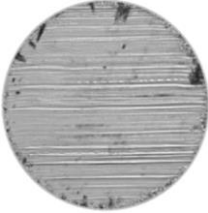
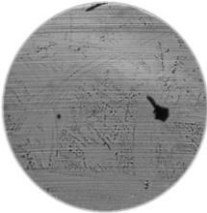
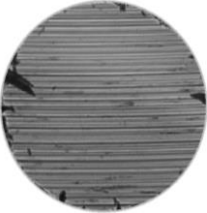
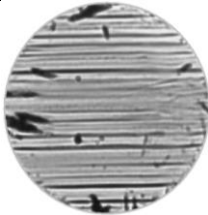
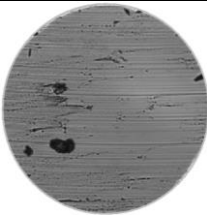
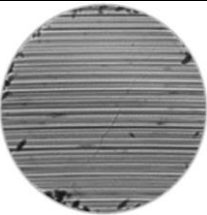
Ainda analisando a Figura 19 (a), tem-se que a amostra BL2 apresentou o menor COF, seguido pelas amostras BL3 e BL1, sendo que as amostras BL1 e BL2 apresentam WSD próximo ao do AGOM, no entanto a amostra BL3 obteve um WSD superior ao do AGR, sendo resultado do comportamento oscilatório do seu coeficiente de atrito durante o teste. As amostras que apresentaram os melhores resultados foram os produtos finais indicando que o conjunto de

modificações químicas realizadas foram benéficas para as propriedades tribológicas, devido a introdução das ramificações em torno da região polar da molécula ajudando a proteger de interações físicas e químicas devido aos impedimentos estéricos (CHAN *et al.*, 2018).

Uma das motivações para esse mesmo comportamento, não ter se estendido para o BL3, é devido ao perfil de ácidos graxos da sua matéria-prima, que como mencionado anteriormente é majoritariamente saturado, possivelmente resultando em uma molécula menos ramificada comparada com BL1 e BL2 após as modificações químicas, fazendo com que o desempenho do seu ácido graxo que apresenta o ácido carboxílico que é um grupo funcional mais polar tenha um WSD menor.

Adicionalmente, para favorecer a compreensão do desgaste ocorrido nas superfícies testadas, nas Tabelas 7, 8 e 9 são apresentadas as morfologias de desgaste das esferas comparadas com sua matéria-prima e o OMC obtidas na análise microscópica. Nas imagens podem ser observadas características relacionadas ao desgaste por abrasão e por adesão (AFIFAH *et al.*, 2019; NOORAWZI; SAMION, 2016; RIBEIRO FILHO *et al.*, 2022).

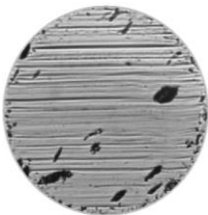
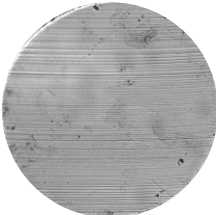
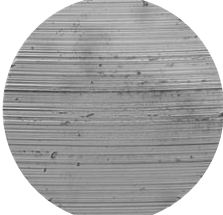
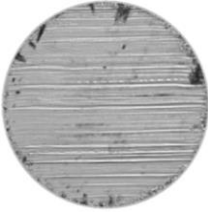
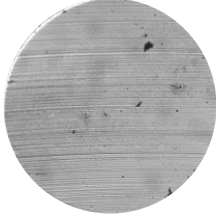
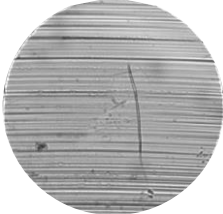
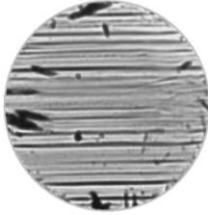
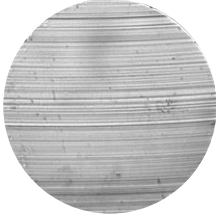
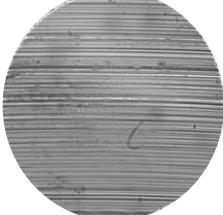
Tabela 7 - Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E1 e BL1), comparadas com AGOM e OMC após os testes tribológicos.

Esfera	AGOM	E1	BL1	OMC
1°	 140,71 µm	 247,56 µm	 159,36 µm	 261,34 µm
2°	 142,75 µm	 253,46 µm	 160,35 µm	 269,48 µm
3°	 138,58 µm	 252,16 µm	 153,92 µm	 263,43 µm

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, visualmente as esferas que foram lubrificadas com OMC têm a superfície mais áspera que as lubrificadas com as demais amostras, devido ao contato direto metal-metal entre as esferas. Como mencionado anteriormente os ésteres apresentaram menor desempenho como redutor de desgaste que os ácidos graxos e os produtos finais, permitindo um certo contato entre as esferas e um desgaste mais acentuado, por isso as esferas lubrificadas com essas amostras têm uma superfície com aparência mais lisa e com menos sulcos comparada com as demais analisadas.

Tabela 8 - Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E2 e BL2), comparadas com AGOM e OMC após os testes tribológicos.

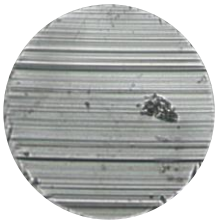
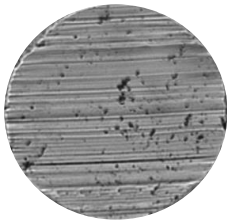
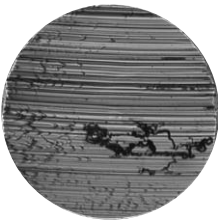
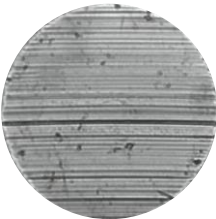
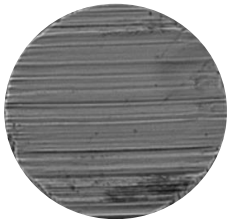
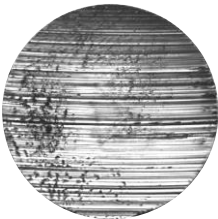
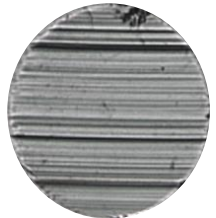
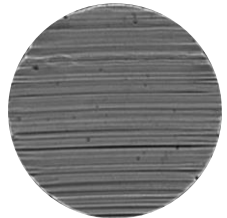
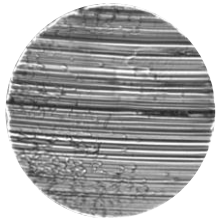
Esfera	AGOM	E2	BL2	OMC
1°	 140,71 μm	 260,28 μm	 191,62 μm	 261,34 μm
2°	 142,75 μm	 261,71 μm	 193,20 μm	 269,48 μm
3°	 138,58 μm	 253,26 μm	 194,78 μm	 263,43 μm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Retomando a análise da Figura 18 (c) é possível observar um crescimento abrupto do coeficiente de atrito na amostra E3, indicando possivelmente uma ruptura parcial da película lubrificante, podendo resultar na formação de pequenas cavidades além de uma superfície de desgaste com aparência mais lisa, conforme pode ser observado na Tabela 9. Comportamentos

similares foram observados por Ilyin, Gorbacheva, Yadykova (2023) e Rajasozhaperumal e Kannan (2023b).

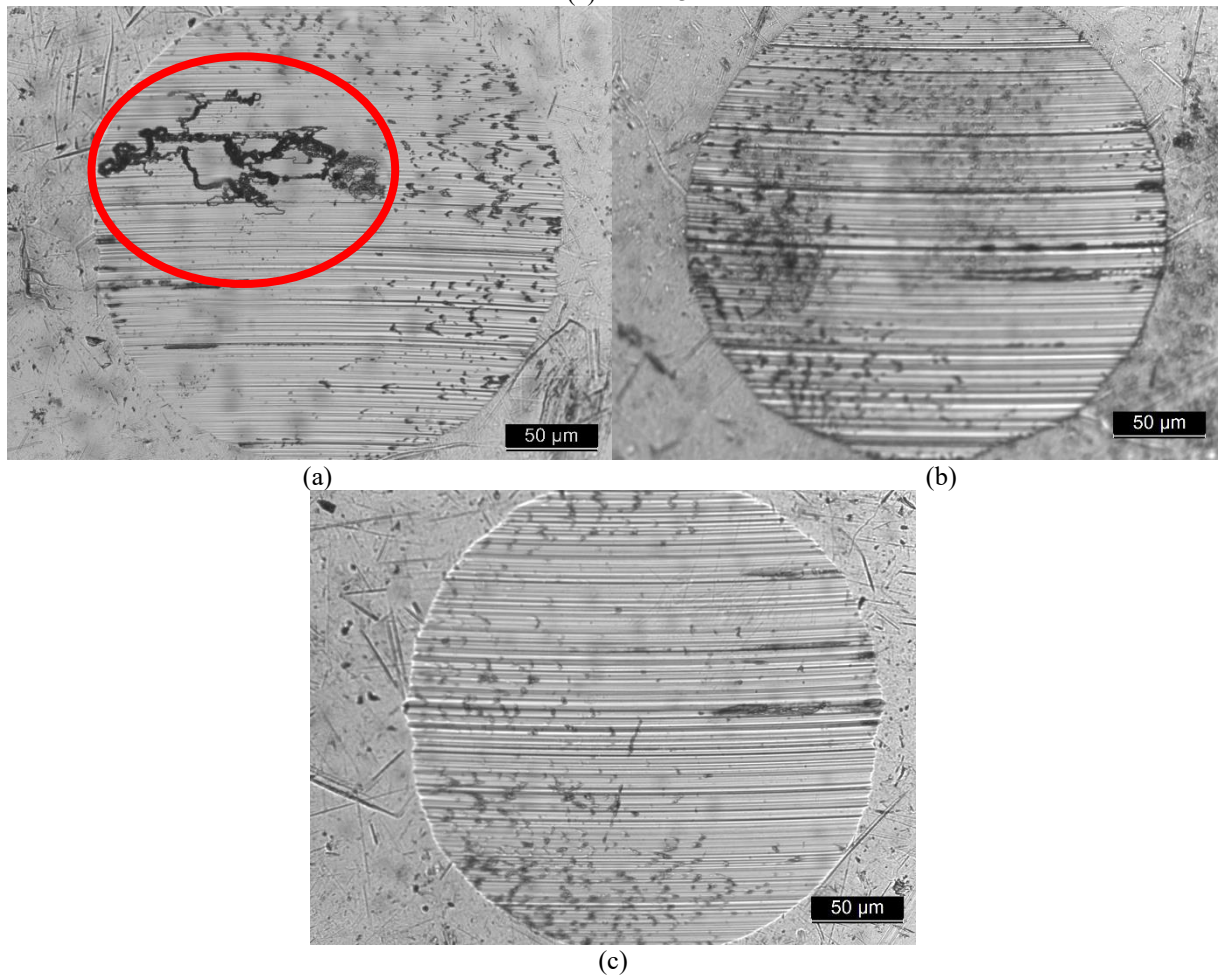
Tabela 9 - Morfologia de desgaste das esferas lubrificadas com as amostras sintetizadas (E3 e BL3), comparadas com AGR e OMC após os testes tribológicos.

Esfera	AGR	E3	BL3	OMC
1°	 137,81 µm	 177,62 µm	 258,47 µm	 261,34 µm
2°	 146,76 µm	 170,52 µm	 260,61 µm	 269,48 µm
3°	 135,95 µm	 201,86 µm	 260,35 µm	 263,43 µm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na 1ª esfera lubrificada com BL3 foi observada uma região com padrão de desgaste que difere do comportamento observado para as demais apresentadas na Tabela 9, assim a análise microscópica das esferas lubrificadas com BL3 foi repetida utilizando novos ângulos e ampliações, conforme apresentado na Figura 20 descartando a possibilidade da existência de contaminantes na amostra. A região destacada na Figura 20 (a) possivelmente indica marcas intrínsecas a esfera utilizada sendo similar as imagens apresentadas nos estudos de Shahabuddin *et al.* (2020) e Aiman *et al.* (2017) que também utilizaram esferas de aço cromo em seus testes tribológicos.

Figura 20 – Repetição da análise microscópica de uma das esferas lubrificadas com BL3 (a) Esfera 1, (b) Esfera 2 e (c) Esfera 3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo a análise tribológica realizada neste estudo, as amostras apresentadas BL1, BL2 e BL3, tem potencial para serem utilizados como óleo básico na formulação de biolubrificantes, sendo uma forma de reduzir a dependência dos derivados do petróleo e os impactos negativos associados ao seu uso, tendo desempenho igual ou superior aos lubrificantes de óleo mineral amplamente comercializados para diversas aplicações.

5 CONCLUSÕES

As modificações químicas realizadas apresentaram desempenho satisfatório nas propriedades analisadas e foram confirmadas pelos espectros de FTIR e RMN. Tendo como base a viscosidade os produtos finais podem ser classificados como lubrificantes para uso industrial e/ou automotivo, sendo BL1 classificado como ISO VG 100 e SAE 30, BL2 como SAE 30 e BL3 como ISO VG 15. Em relação ao desempenho viscosidade/temperatura todas as amostras ficaram classificadas como lubrificantes com índice de viscosidade muito alto ou alto, possibilitando sua aplicação em diferentes faixas de temperatura.

Os produtos derivados do AGOM apresentam pontos de fluidez desejáveis, podendo serem utilizados em aplicações variadas e com uma faixa de segurança de operação ampliada. Já a amostra sintetizada a partir do AGR, possui um ponto de fluidez mais elevado, tendo em vista que é um resíduo composto majoritariamente de ácido palmítico que é um ácido graxo saturado, resultando em um desempenho mais deficiente a baixas temperaturas. No entanto, caso seja necessário reduzir esse valor para a aplicação pretendida é possível utilizar aditivos redutores do ponto de fluidez.

Os índices de acidez dos produtos finais comparados com as matérias-primas apresentam redução significativa, mas ainda foram superiores ao apresentado pela amostra comercial, podendo indicar risco de corrosão dos equipamentos ou peças, podendo ser avaliado a necessidade de realizar modificações químicas extras. Fazendo a análise da estabilidade térmica e termo-oxidativa, após a reação de abertura do anel oxirano as amostras exibem um comportamento mais estável com um decaimento mais suave da curva, comparado com seus ácidos graxos e ésteres correspondentes, apesar de apresentarem temperaturas de início de decomposição inferiores.

Avaliando as propriedades tribológicas obteve-se que todas as amostras de base biológica, incluindo ácidos graxos, ésteres e produtos finais apresentaram menor valor de COF e WSD que o da amostra de referência, além disso a morfologia de desgaste das esferas indica um desgaste mais acentuado nas amostras lubrificadas com o produto comercial, caracterizado por aspectos visuais que caracterizam a abrasão e adesão. A classificação com base no conceito de traços de atrito, classifica BL1 e BL2 como lubrificantes do tipo C assim como OMC, já o BL3 como lubrificante do tipo D, pois apresenta comportamento oscilatório durante o teste.

As amostras com melhor desempenho com base no COF foram BL1 e BL2, derivados do ácido ricinoleico que já apresenta boas propriedades de lubrificação e com as

modificações químicas utilizando álcoois de cadeia longa e ramificados. O BL3 foi submetido as mesmas modificações que BL2, mas não seguiu essa tendência, em parte, devido a sua cadeia saturada, que resulta em uma molécula menos ramificada.

Em síntese, a análise das propriedades físico-químicas, térmicas e tribológicas indicam que os produtos sintetizados (BL1, BL2 e BL3) são alternativas potenciais aos óleos minerais empregados amplamente na indústria como óleo básico, tendo algumas deficiências que provavelmente podem ser reduzidas/mitigadas utilizando pacotes de aditivos específicos para a aplicação desejada e de acordo com as suas necessidades. Particularmente, em relação ao BL3, apesar da amostra não ter apresentado o mesmo comportamento que BL1 e BL2 na tribologia, suas demais propriedades apresentaram desempenho satisfatório, o que implica menor necessidade de aditivos dependendo da aplicação.

Destaca-se que os resultados apresentados neste estudo para os produtos sintetizados a partir do AGR, juntamente com outros fatores como seu potencial ainda inexplorado, ser um resíduo industrial considerado subproduto e comercializado a baixo custo, pode indicar uma matéria-prima promissora no desenvolvimento de biolubrificantes. Sendo o BL3 sugerido para continuidade em estudos futuros, visando um novo aproveitamento para o AGR com valorização do produto e seus atributos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no desempenho apresentado pelos biolubrificantes sintetizados, em especial ao potencial promissor do ácido graxo residual, a seguir são apresentadas sugestões para futuras pesquisas visando o desenvolvimento da área de biolubrificantes e desempenho tribológico:

- Variar as condições reacionais das modificações químicas e avaliar o impacto no comportamento tribológico e nas propriedades físico-químicas.
- Avaliar a utilização de outros álcoois para a síntese de biolubrificantes tendo como matéria prima o ácido graxo residual.
- Buscar rotas alternativas para a síntese de biolubrificantes com menor custo.
- Avaliar o uso de aditivos para mitigar as deficiências observadas nos biolubrificantes produzidos.
- Estudar o potencial de aplicação dos produtos obtidos como aditivos a lubrificantes minerais comerciais.
- Realizar testes tribológicos em outras condições experimentais para avaliar o comportamento dos biolubrificantes obtidos nos três regimes de lubrificação.

REFERÊNCIAS

- ABD ELHASEEB, D. M. *et al.* A review of the tribological properties of nanoparticles dispersed in bio-lubricants. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, [s.l], v. 237, n. 1, p. 27–52, 16 jan. 2023.
- ABDELKHALIK, A. *et al.* Using thermal analysis techniques for identifying the flash point temperatures of some lubricant and base oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l], v. 27, n. 1, p. 131–136, mar. 2018.
- AFIFAH, A. N. *et al.* Biolubricant production from palm stearin through enzymatic transesterification method. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l], v. 148, p. 178–184, ago. 2019.
- AFIFAH, A. N. *et al.* Synthesis and tribological studies of epoxidized palm stearin methyl ester as a green lubricant. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 280, p. 124320, jan. 2021.
- AGUIEIRAS, É. C. G. *et al.* Enzymatic synthesis of neopentyl glycol-bases biolubricants using biodiesel from soybean and castor bean as raw materials. **Renewable Energy**, [s.l], v. 148, p. 689–696, abr. 2020.
- AHMAD, U. *et al.* A review on properties, challenges and commercial aspects of eco-friendly biolubricants productions. **Chemosphere**, [s.l], v. 309, p. 136622, dez. 2022.
- AHMED, I. I. *et al.* Physiochemical properties of a model shortening with trans-free and low-saturated fatty acid. **Journal of Advanced Pharmacy Education & Research**, [s.l], v. 10, n. 3, p. 35, jul. 2020.
- AHMED, M. S. *et al.* Evaluation of date seed (*Phoenix dactylifera* L.) oil as crop base stock for environment friendly industrial lubricants. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l], v. 11, n. 2, p. 559–568, 13 abr. 2021.
- AHMED, W. A.; SALIH, N.; SALIMON, J. Synthesis, Characterization, Tribological and Rheological Properties of Di (2-Butyloctyl) Dicarboxylate Esters for Environmentally Friendly Biolubricant Applications. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s.l], v. 13, n. 3, p. 278, 10 jul. 2023.
- AIMAN, Y.; SYAHRULLAIL, S.; YAHYA, W. J. Tribological performance of palm kernel oil with addition of pour point depressants as a lubricant using four-ball tribotester under variable load test. **Jurnal Teknologi**, [s.l], v. 79, n. 7–3, 20 nov. 2017.
- ALI, Z. A. A. A.; TAKHAKH, A. M.; AL-WAILY, M. A review of use of nanoparticle additives in lubricants to improve its tribological properties. **Materials Today: Proceedings**, [s.l], v. 52, p. 1442–1450, 2022.
- ALMEIDA, M. O. *et al.* Development of Fully Bio-Based Lubricants from Agro-Industrial Residues under Environmentally Friendly Processes. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s.l], v. 122, n. 5, p. 1900424, 25 maio 2020.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Cd 3d-63: Acid Value of Fats and Oils**. Champaign, IL: AOCS, 2017.

AMETEK BROOKFIELD. **More solutions to sticky problems**: table of contents. [s.l]: [s.n.], 2017.

AMIRIL, S. A. S.; RAHIM, E. A.; SYAHRULLAIL, S. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 168, p. 1571–1589, dez. 2017.

ARIA, M.; CUCCURULLO, C. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. **Journal of Informetrics**, [s.l], v. 11, n. 4, p. 959–975, nov. 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2270-16 Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C**. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4172-21 Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)**. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D445-22 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. West Conshohocken: ASTM International, 2022.

ASTM International. **ASTM D7042-21 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. West Conshohocken: ASTM International, 2021.

ASTM International. **ASTM D97 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**. West Conshohocken: ASTM International, 2022.

ATTIA, N. K. *et al.* Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. **Fuel**, [s.l], v. 271, p. 117578, jul. 2020.

BAHADI, M.; SALIMON, J.; DERAWI, D. Synthesis of ISO Grade 46 and 68 Biolubricant from Palm Kernel Fatty Acids. **Sains Malaysiana**, [s.l], v. 51, n. 8, p. 2507–2529, 31 ago. 2021.

BASHIRI, S. *et al.* Chemical modification of sunflower waste cooking oil for biolubricant production through epoxidation reaction. **Materials Science for Energy Technologies**, [s.l], v. 4, p. 119–127, 2021.

BASKAR, S.; SRIRAM, G.; ARUMUGAM, S. Tribological Analysis of a Hydrodynamic Journal Bearing under the Influence of Synthetic and Biolubricants. **Tribology Transactions**, [s.l], v. 60, n. 3, p. 428–436, 4 maio 2017.

- BEZERRA, R. DE C. DE F. *et al.* Babassu-oil-based biolubricant: Chemical characterization and physicochemical behavior as additive to naphthenic lubricant NH-10. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 154, p. 112624, out. 2020.
- BIRESAW, G. *et al.* Iso-oleic estolide products with superior cold flow properties. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 182, p. 114857, ago. 2022.
- BOLINA, I. C. A.; GOMES, R. A. B.; MENDES, A. A. Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives. **BioEnergy Research**, [s.l], v. 14, n. 4, p. 1039–1057, 5 dez. 2021.
- BONSE, J. *et al.* Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications. **Materials**, [s.l], v. 11, n. 5, p. 801, 15 maio 2018.
- BORAH, D.; GOPALAKRISHNAN, S.; NOORUDDIN, T. Carbohydrate Biolubricants from Algae and Cyanobacteria. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l], v. 29, n. 11, p. 3444–3458, 12 nov. 2021.
- BORDA, F. L. G. *et al.* Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles. **Tribology International**, [s.l], v. 117, p. 52–58, jan. 2018.
- BYERS, J. P. **Metalworking Fluids, Third Edition**. 3° ed., Boca Raton: Taylor & Francis; CRC Press, 2017.
- CAI, M. *et al.* Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology. **Chemical Society Reviews**, [s.l], v. 49, n. 21, p. 7753–7818, 2020.
- CARDOSO, F. *et al.* Performance of diamond-like carbon coatings (produced by the innovative Ne-HiPIMS technology) under different lubrication regimes. **Wear**, [s.l], v. 477, p. 203775, jul. 2021.
- CECILIA, J. A. *et al.* An Overview of the Biolubricant Production Process: Challenges and Future Perspectives. **Processes**, [s.l], v. 8, n. 3, p. 257, 25 fev. 2020.
- CERÓN, A. A. *et al.* Synthesis of biolubricant by transesterification of palm kernel oil with simulated fusel oil: Batch and continuous processes. **Biomass and Bioenergy**, [s.l], v. 119, p. 166–172, dez. 2018.
- CHAN, C.-H. *et al.* Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l], v. 93, p. 145–157, out. 2018.
- CHEN, B. *et al.* Tribological properties and lubrication mechanism of protic ionic liquid-modified nanosilica as high-temperature antiwear additive for pentaerythritol ester. **Tribology International**, [s.l], v. 176, p. 107886, dez. 2022.
- CHEN, Y. *et al.* Fatty Acid Estolides: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l], v. 97, n. 3, p. 231–241, 23 mar. 2020.

CHENG, J. *et al.* Microstructures, mechanical properties, and grease-lubricated sliding wear behavior of Cu-15Ni-8Sn-0.8Nb alloy with high strength and toughness. **Friction**, [s.l], v. 9, n. 5, p. 1061–1076, 24 out. 2021.

CHOWDARY, K. *et al.* A review of the tribological and thermophysical mechanisms of biolubricants based nanomaterials in automotive applications. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 339, p. 116717, out. 2021.

DARBYSHIRE, A.; GIBSON, C. **Mechanical Engineering**. London: Routledge, 2022.

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**, [s.l], v. 184, p. 579–585, maio 2018.

DE SOUSA, I. G. *et al.* Renewable processes of synthesis of biolubricants catalyzed by lipases. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l], v. 11, n. 1, p. 109006, fev. 2023.

DEL RÍO, J. M. L. *et al.* Tribological synergies among chemical-modified graphene oxide nanomaterials and a phosphonium ionic liquid as additives of a biolubricant. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 336, p. 116885, ago. 2021.

DELGADO, M. A. *et al.* Suitability of ethyl cellulose as multifunctional additive for blends of vegetable oil-based lubricants. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 151, p. 1–9, maio 2017.

DHANOLA, A.; GAJRANI, K. K. Novel insights into graphene-based sustainable liquid lubricant additives: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 386, p. 122523, set. 2023.

DONATO, M. T. *et al.* A review on alternative lubricants: Ionic liquids as additives and deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 333, p. 116004, jul. 2021.

DU, S.; ZHANG, C.; LUO, Z. The synergistic effect of diketone and its chelate enables macroscale superlubricity for a steel/steel contact. **Tribology International**, [s.l], v. 173, p. 107610, set. 2022.

DURANGO-GIRALDO, G. *et al.* Palm oil as a biolubricant: Literature review of processing parameters and tribological performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l], v. 107, p. 31–44, mar. 2022.

DUTTA, S.; GHOSH, M.; MITRA, D. Performance evaluation studies of PEG esters as biolubricant base stocks derived from non-edible oil sources via enzymatic esterification. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 195, p. 116429, maio 2023.

DYGUŁA, P.; KUCHARSKA, K.; KAMIŃSKI, M. Separation and determination of the group-type composition of modern base and lubricating oils with a wide range of polarity, especially emitted to the environment. **Journal of Chromatography B**, [s.l], v. 1192, p. 123137, mar. 2022.

EDLA, S. *et al.* Evaluation of physicochemical, tribological and oxidative stability properties of chemically modified rice bran and karanja oils as viable lubricant base stocks for industrial applications. **Tribology International**, [s.l], v. 173, p. 107631, set. 2022.

ENVIRONMENT DIRECTORATE GENERAL OF THE EUROPEAN COMMISSION.

Waste oil. Disponível em: https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-oil_en. Acesso em: 1 out. 2023.

FAN, M. *et al.* Naphthoate based lubricating oil with high oxidation stability and lubricity. **Tribology International**, [s.l], v. 138, p. 204–210, out. 2019.

FANIGLIULO, R. *et al.* Semi-refined *Crambe abyssinica* (Hochst. EX R.E.Fr.) oil as a biobased hydraulic fluid for agricultural applications. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l], v. 13, n. 3, p. 1859–1871, 3 fev. 2023.

FARFAN-CABRERA, L. I. *et al.* Microalgae Biomass as a New Potential Source of Sustainable Green Lubricants. **Molecules**, [s.l], v. 27, n. 4, p. 1205, 11 fev. 2022.

FARFAN-CABRERA, L. I. Tribology of electric vehicles: A review of critical components, current state and future improvement trends. **Tribology International**, [s.l], v. 138, p. 473–486, 2019.

FERNANDES, A. *et al.* Study of the extraction of Ca, Mg and Zn from different types of lubricating oils (mineral, semi-synthetic and synthetic) employing the emulsion breaking strategy. **Microchemical Journal**, [s.l], v. 145, p. 1112–1118, mar. 2019.

FERNANDES, K. V. *et al.* Enzymatic synthesis of biolubricants from by-product of soybean oil processing catalyzed by different biocatalysts of *Candida rugosa* lipase. **Catalysis Today**, [s.l], v. 362, p. 122–129, fev. 2021.

FERREIRA, A. R. O. *et al.* Sulfonated MCM-41 as potential catalyst to obtain biolubricants from vegetable oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s.l], v. 39, n. 4, p. 991–1000, 3 dez. 2022a.

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

FERREIRA, E. N. *et al.* Pequi Oil Esters as an Alternative to Environmentally Friendly Lubricant for Industrial Purposes. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l], v. 10, n. 3, p. 1093–1102, 24 jan. 2022b.

FOX, N. J.; TYRER, B.; STACHOWIAK, G. W. Boundary Lubrication Performance of Free Fatty Acids in Sunflower Oil. **Tribology Letters**, [s.l], v. 16, n. 4, p. 275–281, maio 2004.

GATES, R. S.; HSU, S. M. Effect of Selected Chemical Compounds on the Lubrication of Silicon Nitride. **Tribology Transactions**, [s.l], v. 34, n. 3, p. 417–425, 25 jan. 1991.

HAMNAS, A.; UNNIKRISHNAN, G. Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges – Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l], v. 182, p. 113413, ago. 2023.

HE, C. *et al.* Modification of cottonseed oil with lipases and ionic liquid catalysts to prepare highly branched lubricant with low pour point and high viscosity. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l], v. 192, p. 108815, mar. 2023.

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

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, [s.l], v. 5, n. 3, p. 263–284, 6 set. 2017.

HOPE, K. PAO Contributions to Energy Efficiency in 0W-20 Passenger Car Engine Oils. **Lubricants**, [s.l], v. 6, n. 3, p. 73, 22 ago. 2018.

HU, C. *et al.* Ester Oils Prepared from Fully Renewable Resources and Their Lubricant Base Oil Properties. **ACS Omega**, [s.l], v. 6, n. 25, p. 16343–16355, 29 jun. 2021.

HUSSAIN, M. M.; GAVAL, V. R.; PRATAP, A. P. Selection of vegetable oil based biolubricant using TOPSIS MCDM model. **Materials Today: Proceedings**, [s.l], v. 62, p. 512–516, 2022.

IFEANYI-NZE, F. O.; AKHIEHIERO, E. T. Optimization of the process variables on biodegradable industrial lubricant basestock synthesis from *Jatropha curcas seed oil* via response surface methodology. **Frontiers in Energy Research**, [s.l], v. 11, 17 abr. 2023.

IJAZ MALIK, M. A. *et al.* A review of recent advances in the synthesis of environmentally friendly, sustainable, and nontoxic bio-lubricants: Recommendations for the future implementations. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l], v. 32, p. 103366, nov. 2023.

ILYIN, S. O.; GORBACHEVA, S. N.; YADYKOVA, A. Y. Rheology and tribology of nanocellulose-based biodegradable greases: Wear and friction protection mechanisms of cellulose microfibrils. **Tribology International**, [s.l], v. 178, p. 108080, fev. 2023.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. **ISO 3448 Industrial Liquid Lubricants - ISO Viscosity Classification**, 2º ed., Suíça, 1992.

ISAH, S. *et al.* Synthesis of Dimer Acid 2-Ethylhexyl Esters and their Physicochemical Properties as Biolubricant Base Stock and their Potential as Additive in Commercial Base Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l], v. 98, n. 6, p. 683–695, 6 jun. 2021.

IVAN-TAN, C. T. *et al.* Screening of solid base catalysts on palm oil based biolubricant synthesis. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 148, p. 441–451, abr. 2017.

JAMOUSSE, B. *et al.* Deodorization process of vegetal soybean oil using Thermomechanical Multi-Flash Autovaporization (MFA). **LWT**, [s.l], v. 167, p. 113823, set. 2022.

JIA, D. *et al.* Lubrication-enhanced mechanisms of titanium alloy grinding using lecithin biolubricant. **Tribology International**, [s.l], v. 169, p. 107461, maio 2022.

JIANG, H. *et al.* Thermal stability enhancement mechanism of engine oil using hybrid MoS₂/h-BN nano-additives with ionic liquid modification. **Advanced Powder Technology**, [s.l], v. 32, n. 12, p. 4658–4669, dez. 2021.

JOSHI, J. R.; BHANDERI, K. K.; PATEL, J. V. A review on bio-lubricants from non-edible oils-recent advances, chemical modifications and applications. **Journal of the Indian Chemical Society**, [s.l], v. 100, n. 1, p. 100849, jan. 2023.

KAMAL, V. V *et al.* Tribological property and oxidation stability evaluation of rice bran oil with silicon dioxide nanoparticles and spicy aroma-based herbal oils as additives. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, [s.l], v. 237, n. 8, p. 1712–1720, 15 ago. 2023.

KARMAKAR, G.; GHOSH, P.; SHARMA, B. Chemically Modifying Vegetable Oils to Prepare Green Lubricants. **Lubricants**, [s.l], v. 5, n. 4, p. 44, 7 nov. 2017.

KHAN, S. *et al.* A comparative physicochemical property assessment and techno-economic analysis of biolubricants produced using chemical modification and additive-based routes. **Science of The Total Environment**, [s.l], v. 847, p. 157648, nov. 2022.

KHEMCHANDANI, B. *et al.* A biocompatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants. **Tribology International**, [s.l], v. 77, p. 171–177, set. 2014.

KHONSARI, M. M.; GHATREHSAMANI, S.; AKBARZADEH, S. On the running-in nature of metallic tribo-components: A review. **Wear**, [s.l], v. 474–475, p. 203871, jun. 2021.

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

KURAŃSKA, M. *et al.* Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and heterogeneous catalysts. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 236, p. 117615, nov. 2019.

KURRE, S. K.; YADAV, J. A review on bio-based feedstock, synthesis, and chemical modification to enhance tribological properties of biolubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 193, p. 116122, mar. 2023.

LAAJIMI, H. *et al.* Sonocatalytic Biodiesel Transesterification to Produce a Lubricant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l], v. 62, n. 1, p. 267–278, 11 jan. 2023.

LAI, C.-M. *et al.* Tribological characterisation of graphene hybrid nanolubricants in biofuel engines. **Fuel**, [s.l], v. 357, p. 129654, fev. 2024.

LEE, C. T. *et al.* A bibliometric analysis on the tribological and physicochemical properties of vegetable oil-based bio-lubricants (2010–2021). **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l], v. 29, n. 37, p. 56215–56248, 25 ago. 2022a.

LEE, C. T. *et al.* Trimethylolpropane trioleate as eco-friendly lubricant additive. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, [s.l], v. 35, p. 101068, nov. 2022b.

LEE, J. *et al.* Wear and triboelectric performance of polymers with non-polar lubricants. **Tribology International**, [s.l], v. 178, p. 108088, fev. 2023.

LI, H. *et al.* Extreme pressure and antiwear additives for lubricant: academic insights and perspectives. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s.l], v. 120, n. 1–2, p. 1–27, 30 maio 2022.

LIAW, H.-J. Minimum flash point behavior of ternary solutions with three minimum flash point binary constituents. **Fuel**, [s.l], v. 217, p. 626–632, abr. 2018.

LIU, Y. *et al.* Fatty acid wax from epoxidation and hydrolysis treatments of waste cooking oil: synthesis and properties. **RSC Advances**, [s.l], v. 12, n. 55, p. 36018–36027, 2022.

LUBRAX. **LUBRAX OB**: Informações técnicas. Disponível em: <https://www.lubrux.com.br/sites/lubrux/files/2021-06/ft-lub-ind-oleos-basicos-lubrux-ob.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2024.

LUNA, F. *et al.* Natural and Modified Montmorillonite Clays as Catalysts for Synthesis of Biolubricants. **Materials**, [s.l], v. 11, n. 9, p. 1764, 18 set. 2018.

LUNA, F. M. T. *et al.* Oxidative Stability of Acylated and Hydrogenated Ricinoleates Using Synthetic and Natural Antioxidants. **Journal of Chemistry**, [s.l], v. 2019, p. 1–10, 14 maio 2019.

LUO, Y.; LIU, X.; PANG, Z. Tribo-rheological properties of acid milk gels with different types of gelatin: Effect of concentration. **Journal of Dairy Science**, [s.l], v. 102, n. 9, p. 7849–7862, set. 2019.

MADANKAR, C. S.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 44, p. 139–144, jan. 2013.

MAHESWARAN, R. *et al.* Stability analysis of CuO suspended API GL-5 gear lubricant sol. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 249, p. 617–622, jan. 2018.

MANG, T.; DRESEL, W. (ed.). **Lubricants and Lubrication**. [s.l.] Wiley, 2006.

MARQUES, J. P. C. *et al.* Potential Bio-Based Lubricants Synthesized from Highly Unsaturated Soybean Fatty Acids: Physicochemical Properties and Thermal Degradation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l], v. 58, n. 38, p. 17709–17717, 25 set. 2019.

- MARQUES, J. P. C. *et al.* Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks *via* Epoxidation Process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l], v. 97, n. 4, p. 437–446, 26 abr. 2020.
- MCNUTT, J.; HE, Q. (SOPHIA). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l], v. 36, p. 1–12, abr. 2016.
- MENSAH, M. B.; AWUDZA, J. A. M.; O'BRIEN, P. Castor oil: a suitable green source of capping agent for nanoparticle syntheses and facile surface functionalization. **Royal Society Open Science**, [s.l], v. 5, n. 8, p. 180824, 15 ago. 2018.
- MINAMI, I.; HONG, H.-S.; MATHUR, N. C. Lubrication performance of model organic compounds in high oleic sunflower oil. **Journal of Synthetic Lubrication**, [s.l], v. 16, n. 1, p. 1–12, abr. 1999.
- MOBARAK, H. M. *et al.* The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l], v. 33, p. 34–43, maio 2014.
- MOHAMED, A. M.; GÜLTEN, Y. Z.; MUSTAFA, D. Experimental investigation of the production of biolubricant from waste frying oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l], v. 13, n. 7, p. 6395–6407, 22 maio 2023.
- MONTEIRO, R. R. C. *et al.* Biocatalytic production of biolubricants: Strategies, problems and future trends. **Biotechnology Advances**, [s.l], v. 68, p. 108215, nov. 2023.
- MURRU, C.; BADÍA-LAÍÑO, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Oxidative Stability of Vegetal Oil-Based Lubricants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l], v. 9, n. 4, p. 1459–1476, fev. 2021.
- MUTHURATHINAM, S. G.; PERUMAL, A. V. Synthesis, characterization and tribological investigation of vegetable oil methyl esters based bio-lubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 203, p. 117098, nov. 2023.
- NARAYANA SARMA, R.; VINU, R. Current Status and Future Prospects of Biolubricants: Properties and Applications. **Lubricants**, [s.l], v. 10, n. 4, p. 70, 16 abr. 2022.
- NAVADA, M. K. *et al.* Synthesis and characterization of size controlled nano copper oxide structures for antioxidant study and as eco-friendly lubricant additive for bio-oils. **Ceramics International**, [s.l], v. 49, n. 7, p. 10402–10410, abr. 2023.
- NEGI, R. S. *et al.* Potential valorization of used cooking oil into novel biolubricating grease through chemical modification and its performance evaluation. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 205, p. 117555, dez. 2023.
- NEHA DEEPAK, S.; NATHI RAM, C. Physio-chemical study of traditional lubricant SAE 20W40 and virgin coconut oil using TiO₂ nano-additives. **Materials Today: Proceedings**, [s.l], v. 42, p. 1024–1029, 2021.

NG, B. Y. S. *et al.* Production of sustainable two-stroke engine biolubricant ester base oil from palm fatty acid distillate. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 175, p. 114224, jan. 2022.

NOGALES-DELGADO, S.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. A Review on Biolubricants Based on Vegetable Oils through Transesterification and the Role of Catalysts: Current Status and Future Trends. **Catalysts**, [s.l], v. 13, n. 9, p. 1299, 16 set. 2023.

NOORAWZI, N.; SAMION, S. Tribological Effects of Vegetable Oil as Alternative Lubricant: A Pin-on-Disk Tribometer and Wear Study. **Tribology Transactions**, [s.l], v. 59, n. 5, p. 831–837, 2 set. 2016.

NOWAK, P.; KUCHARSKA, K.; KAMIŃSKI, M. Ecological and Health Effects of Lubricant Oils Emitted into the Environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s.l], v. 16, n. 16, p. 3002, 20 ago. 2019.

NUNES, C. A. **Tecnologia de óleos e gorduras para engenharia de alimentos**. Lavras: UFLA, 2013. 70 p.

OUYANG, T. *et al.* Reduced friction and wear enabled by arc-discharge method-prepared 3D graphene as oil additive under variable loads and speeds. **Wear**, [s.l], v. 462–463, p. 203495, dez. 2020.

OWUNA, F. J. *et al.* Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l], v. 29, n. 1, p. 75–82, mar. 2020.

PANCHAL, T. *et al.* Bio based grease A value added product from renewable resources. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 63, p. 48–52, jan. 2015.

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

PAVLOVIC, J. *et al.* Catalytic activity of SnO₂- and SO₄/SnO₂-containing clinoptilolite in the esterification of levulinic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l], v. 279, p. 10–18, maio 2019.

PAWAR, R. V.; HULWAN, D. B.; MANDALE, M. B. Recent advancements in synthesis, rheological characterization, and tribological performance of vegetable oil-based lubricants enhanced with nanoparticles for sustainable lubrication. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 378, p. 134454, dez. 2022.

POCHI, D. *et al.* Bench Testing of Sensors Utilized for In-Line Monitoring of Lubricants and Hydraulic Fluids Properties. **Sensors**, [s.l] v. 21, n. 24, p. 8201, 8 dez. 2021.

PRASANNAKUMAR, P. *et al.* A comparative study on the lubricant properties of chemically modified *Calophyllum inophyllum* oils for bio-lubricant applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 339, p. 130733, mar. 2022.

QUINCHIA, L. A. *et al.* Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. **Tribology International**, [s.l], v. 69, p. 110–117, jan. 2014.

RAGHUNANAN, L.; NARINE, S. S. Engineering Green Lubricants IV: Influence of Structure on the Thermal Behavior of Linear and Branched Aliphatic Fatty Acid-Derived Diesters. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l], v. 4, n. 9, p. 4868–4874, 6 set. 2016.

RAJASOZHAPERUMAL, G.; KANNAN, C. Comparative evaluation of chemically modified Jatropha oils as sustainable biolubricants in boundary lubrication regime. **Tribology International**, [s.l], v. 186, p. 108594, ago. 2023b.

RAJASOZHAPERUMAL, G.; KANNAN, C. Influence of Fatty Acid Composition on the Tribological Performance of Methyl Esters Under Boundary Lubrication Regime. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [s.l], v. 48, n. 3, p. 3581–3597, 8 mar. 2023a.

RIBEIRO FILHO, P. R. C. F. *et al.* Synthesis and frictional characteristics of bio-based lubricants obtained from fatty acids of castor oil. **Lubricants**, [s.l], v. 11, n. 2, p. 57, 31 jan. 2023a.

RIBEIRO FILHO, P. R. C. F. *et al.* Synthesis and tribological properties of bio-based lubricants from soybean oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l], 31 maio 2023b.

RIBEIRO FILHO, P. R. C. F. *et al.* Tribological properties of bio-based lubricant basestock obtained from pequi oil (*Caryocar brasiliensis*). **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, [s.l], v. 44, n. 1, p. 51, 12 jan. 2022.

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

RUGGIERO, A. *et al.* Tribological characterization of vegetal lubricants: Comparative experimental investigation on Jatropha curcas L. oil, Rapeseed Methyl Ester oil, Hydrotreated Rapeseed oil. **Tribology International**, [s.l], v. 109, p. 529–540, maio 2017.

SABARINATH, S.; RAJENDRAKUMAR, P.; PRABHAKARAN NAIR, K. Evaluation of tribological properties of sesame oil as biolubricant with SiO₂ nanoparticles and imidazolium-based ionic liquid as hybrid additives. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, [s.l], v. 233, n. 9, p. 1306–1317, 21 set. 2019.

SABI, G. J. *et al.* Decyl esters production from soybean-based oils catalyzed by lipase immobilized on differently functionalized rice husk silica and their characterization as potential biolubricants. **Enzyme and Microbial Technology**, [s.l], v. 157, p. 110019, jun. 2022.

SABOYA, R. M. A. *et al.* Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil. **Catalysis Today**, [s.l], v. 279, p. 274–285, jan. 2017a.

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

SALIH, N. *et al.* Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l], v. 10, p. S2273–S2280, maio 2017.

SALIMON, J. *et al.* Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. **Chemistry Central Journal**, [s.l], v. 8, n. 1, p. 16, 10 dez. 2014.

SALIMON, J.; SALIH, N. Epoxidized Malaysian *Elaeis guineensis* palm kernel oil trimethylolpropane polyol ester as green renewable biolubricants. **Biomass and Bioenergy**, [s.l], v. 175, p. 106883, ago. 2023.

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

SAMIDIN, S.; SALIH, N.; SALIMON, J. Synthesis and Characterization of Trimethylolpropane Based Esters as Green Biolubricant Basestock. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s.l], v. 11, n. 5, p. 13638–13651, 14 fev. 2021.

SANTOS, J. C. O. *et al.* Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l], v. 137, n. 4, p. 1463–1470, 4 ago. 2019.

SARKER, M. I. *et al.* Green Synthesis and Property Analysis of Biolubricants Based on Structural Variations. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l], v. 11, n. 30, p. 11281–11293, 31 jul. 2023a.

SARKER, M. I. *et al.* Green synthesis of trimethylolpropane triisostearate and triisooleate for usage as bio-lubricants. **Tribology International**, [s.l], v. 186, p. 108649, ago. 2023b.

SAXENA, A.; KUMAR, D.; TANDON, N. Unexplored potential of acacia and guar gum to develop bio-based greases with impressive tribological performance: A possible alternative to mineral oil-based greases. **Renewable Energy**, [s.l], v. 200, p. 505–515, nov. 2022.

SHAFI, W. K.; RAINA, A.; UL HAQ, M. I. Performance evaluation of hazelnut oil with copper nanoparticles - a new entrant for sustainable lubrication. **Industrial Lubrication and Tribology**, [s.l], v. 71, n. 6, p. 749–757, 12 ago. 2019.

SHAH, R.; WOYDT, M.; ZHANG, S. The Economic and Environmental Significance of Sustainable Lubricants. **Lubricants**, [s.l], v. 9, n. 2, p. 21, 22 fev. 2021.

SHAHABUDDIN, M. *et al.* Study on the Friction and Wear Characteristics of Bio-lubricant Synthesized from Second Generation Jatropha Methyl Ester. **Tribology in Industry**, [s.l], v. 42, n. 1, p. 41–49, 15 mar. 2020.

SHANKAR, S. *et al.* Investigations on the tribological behaviour, toxicity, and biodegradability of kapok oil bio-lubricant blended with (SAE20W40) mineral oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s.l], v. 13, n. 5, p. 3669–3681, 4 abr. 2023.

SHARMA, U. C.; CHANDRA, A. K.; SACHAN, S. Investigation on Thermo-Oxidative Stability of Karanja Oil Derived Biolubricant Base Oil. **Asian Journal of Chemistry**, [s.l], v. 31, n. 4, p. 839–844, 27 mar. 2019.

SHASHIDHARA, Y. M.; JAYARAM, S. R. Tribological Studies on AISI 1040 with Raw and Modified Versions of Pongam and Jatropha Vegetable Oils as Lubricants. **Advances in Tribology**, [s.l], v. 2012, p. 1–6, 2012.

SILVA, M. S. *et al.* New hydraulic biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 69, p. 362–370, jul. 2015.

SINGH, Y. *et al.* Effect of alumina nanoparticles as additive on the friction and wear behavior of polanga-based lubricant. **SN Applied Sciences**, [s.l], v. 1, n. 3, p. 281, 28 mar. 2019.

SINGH, Y. *et al.* Effect of ZnO nanoparticles concentration as additives to the epoxidized *Euphorbia Lathyris* oil and their tribological characterization. **Fuel**, [s.l], v. 285, p. 119148, fev. 2021.

SINGH, Y. *et al.* Friction and wear characteristics of chemically modified mahua (*madhuca indica*) oil based lubricant with SiO₂ nanoparticles as additives. **Wear**, [s.l], v. 508–509, p. 204463, nov. 2022.

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

SINGH, Y.; SHARMA, A.; SINGLA, A. Non-edible vegetable oil-based feedstocks capable of bio-lubricant production for automotive sector applications-a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l], v. 26, n. 15, p. 14867–14882, 9 maio 2019.

SLIVNIAK, R.; DOMB, A. J. Macrolactones and Polyesters from Ricinoleic Acid. **Biomacromolecules**, [s.l], v. 6, n. 3, p. 1679–1688, 1 maio 2005.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J300 Engine Oil Viscosity Classification**, [s.l], 2013.

SOMIDI, A. K. R.; DAS, U.; DALAI, A. K. One-pot synthesis of canola oil based biolubricants catalyzed by MoO₃ /Al₂O₃ and process optimization study. **Chemical Engineering Journal**, [s.l], v. 293, p. 259–272, jun. 2016.

SONI, S.; AGARWAL, M. Lubricants from renewable energy sources – a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, [s.l], v. 7, n. 4, p. 359–382, 2 out. 2014.

SOUZA, L. DE A. *et al.* Esters from castor oil functionalized with aromatic amines as a potential lubricant. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l], v. 100, n. 2, p. 175–184, 9 fev. 2023.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Lubricants and Their Composition. Em: **Engineering Tribology**. [s.l.] Elsevier, 2006. p. 51–101.

SUGANTHI, S. H. *et al.* Enhanced biodegradation of hydrocarbons in petroleum tank bottom oil sludge and characterization of biocatalysts and biosurfactants. **Journal of Environmental Management**, [s.l], v. 220, p. 87–95, ago. 2018.

SUN, G. *et al.* K₂CO₃-loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l], v. 209, p. 118–127, jul. 2017.

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

SYAHIR, A. Z. *et al.* Compatibility of Ionic Liquid With Glycerol Monooleate and Molybdenum Dithiocarbamate as Additives in Bio-Based Lubricant. **Journal of Tribology**, [s.l], v. 142, n. 6, 1 jun. 2020.

TALIB, N.; NASIR, R. M.; RAHIM, E. A. Tribological behaviour of modified jatropha oil by mixing hexagonal boron nitride nanoparticles as a bio-based lubricant for machining processes. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 147, p. 360–378, mar. 2017.

TALIB, N.; RAHIM, E. A. Performance of modified jatropha oil in combination with hexagonal boron nitride particles as a bio-based lubricant for green machining. **Tribology International**, [s.l], v. 118, p. 89–104, fev. 2018.

TEH, J. L. *et al.* A review on the properties and tribological performance of recent non-aqueous miscible lubricants. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l], v. 366, p. 120274, nov. 2022.

THAMPI, A. D. *et al.* Chemical Modification and Tribological Evaluation of Pure Rice Bran Oil as Base Stocks for Biodegradable Lubricants. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series E**, [s.l], v. 102, n. 1, p. 11–16, 24 jun. 2021.

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

TURCO, R. *et al.* Synthesis of Biolubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil. **Catalysts**, [s.l], v. 7, n. 10, p. 309, 19 out. 2017.

UMESH KRISHNAN, R. *et al.* Characterization and formulation of an environment-friendly lubricant from Pongamia (*Millettia Pinnata*) oil using biodegradable additives. **Materials Today: Proceedings**, [s.l], ago. 2023.

VALLE, C. P. DO *et al.* Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 191, p. 158–166, ago. 2018.

VENGUDUSAMY, B.; ENEKES, C.; SPALLEK, R. EHD friction properties of ISO VG 320 gear oils with smooth and rough surfaces. **Friction**, [s.l], v. 8, n. 1, p. 164–181, 19 fev. 2020.

VIGNESH, S.; IQBAL, U. M. Preparation and characterization of bio-based nano cutting fluids for tribological applications. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s.l], v. 44, n. 9, p. 1725–1737, 17 jul. 2023.

VILLAMAYOR, A. *et al.* High-Pressure Thermophysical Properties of Eight Paraffinic, Naphthenic, Polyalphaolefin and Ester Base Oils. **Lubricants**, [s.l], v. 11, n. 2, p. 55, 31 jan. 2023.

WANG, A. *et al.* Formation and characterization of epoxidized soybean oil based ionic liquid microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l], v. 446, p. 97–101, abr. 2014a.

WANG, A. *et al.* Phase behavior of epoxidized soybean oil-based ionic liquid microemulsions: Effects of ionic liquids, surfactants, and co-surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l], v. 481, p. 500–505, set. 2015.

WANG, A. *et al.* Vegetable oil-based ionic liquid microemulsion biolubricants: Effect of integrated surfactants. **Industrial Crops and Products**, [s.l], v. 62, p. 515–521, dez. 2014b.

WANG, X. *et al.* Hot temperature tribological behavior of Mg-Zn-Gd alloy under graphite surfactant functionalized SN500. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l], v. 967, p. 171843, dez. 2023.

WANG, X. *et al.* Tribology of enhanced turning using biolubricants: A comparative assessment. **Tribology International**, [s.l], v. 174, p. 107766, out. 2022.

WANG, X. *et al.* Vegetable oil-based nanofluid minimum quantity lubrication turning: Academic review and perspectives. **Journal of Manufacturing Processes**, [s.l], v. 59, p. 76–97, nov. 2020.

WANG, Y. *et al.* Experimental evaluation on tribological performance of the wheel/workpiece interface in minimum quantity lubrication grinding with different concentrations of Al₂O₃ nanofluids. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 142, p. 3571–3583, jan. 2017.

WOMA, T. Y. *et al.* Nigeria Jatropha oil as suitable basestock for biolubricant production. **Jurnal Tribologi**, [s.l], v. 23, p. 97–112, 2019a.

WOMA, T. Y. *et al.* Vegetable Oil Based Lubricants: Challenges and Prospects. **Tribology Online**, [s.l], v. 14, n. 2, p. 60–70, 15 jun. 2019b.

XIAO, N. *et al.* Soft metal micro/nanolubricant in tribology. **Materials Science and Engineering: B**, [s.l], v. 295, p. 116600, set. 2023.

XIE, M.; TAN, H.; ZHAO, G. A clean and sustainable strategy to produce bio-lubricant with high-bearing and good anti-oxidation ability from Lanzhou lily. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 371, p. 133333, out. 2022.

XIE, M.; XU, D.; ZHANG, C. Tribological properties and thermal-stability of epoxide-functionalized biolubricant derived from the abandon aerial part of *Codonopsis pilosula*. **Tribology International**, [s.l], v. 185, p. 108537, jul. 2023.

XU, Y.; STOKES, J. R. Soft lubrication of model shear-thinning fluids. **Tribology International**, [s.l], v. 152, p. 106541, dez. 2020.

XU, Z. *et al.* Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant. **Tribology International**, [s.l], v. 135, p. 213–218, jul. 2019.

YOSIEF, H. O. *et al.* Chemical Modification of Beef Tallow for Lubricant Application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l], v. 61, n. 27, p. 9889–9900, 13 jul. 2022b.

YOSIEF, H. O. *et al.* Physico-chemical and tribological properties of isopropyl-branched chicken fat. **Fuel**, [s.l], v. 316, p. 123293, maio 2022a.

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

ZHAI, W. *et al.* Recent Progress on Wear-Resistant Materials: Designs, Properties, and Applications. **Advanced Science**, [s.l], v. 8, n. 11, 24 jun. 2021.

ZHANG, G. *et al.* Tribological performances of highly dispersed graphene oxide derivatives in vegetable oil. **Tribology International**, [s.l], v. 126, p. 39–48, out. 2018.

ZHANG, L. *et al.* A novel eco-friendly water lubricant based on in situ synthesized water-soluble graphitic carbon nitride. **Chemical Engineering Journal**, [s.l], v. 420, p. 129891, set. 2021.

ZHANG, W. *et al.* Green preparation of branched biolubricant by chemically modifying waste cooking oil with lipase and ionic liquid. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 274, p. 122918, nov. 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Nano-enhanced biolubricant in sustainable manufacturing: From processability to mechanisms. **Friction**, [s.l], v. 10, n. 6, p. 803–841, 14 jun. 2022.

ZHENG, G. *et al.* Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil. **Tribology International**, [s.l], v. 123, p. 316–324, jul. 2018.

ZHENG, Z. *et al.* Natural Cholesterol-Derived Ionic Liquids Enhancing the Antiwear Property and Biodegradability of Mineral/Vegetable Oils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l], v. 10, n. 47, p. 15574–15588, 28 nov. 2022.

ZHU, L. *et al.* A comprehensive study of amino acids based ionic liquids as green lubricants for various contacts. **Tribology International**, [s.l], v. 162, p. 107137, out. 2021.

ZHU, L. *et al.* A novel phosphate ionic liquid plays dual role in synthetic ester oil: From synthetic catalyst to anti-wear additive. **Tribology International**, [s.l], v. 97, p. 192–199, maio 2016.

ZULHANAFI, P.; SYAHRULLAIL, S.; FAIZIN, Z. N. Tribological performance of trimethylolpropane ester bio-lubricant enhanced by graphene oxide nanoparticles and oleic acid as a surfactant. **Tribology International**, [s.l], v. 183, p. 108398, maio 2023.

ZULKIFLI, N. W. M. *et al.* Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. **Tribology International**, [s.l], v. 93, p. 555–562, jan. 2016.

APÊNDICE A – ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

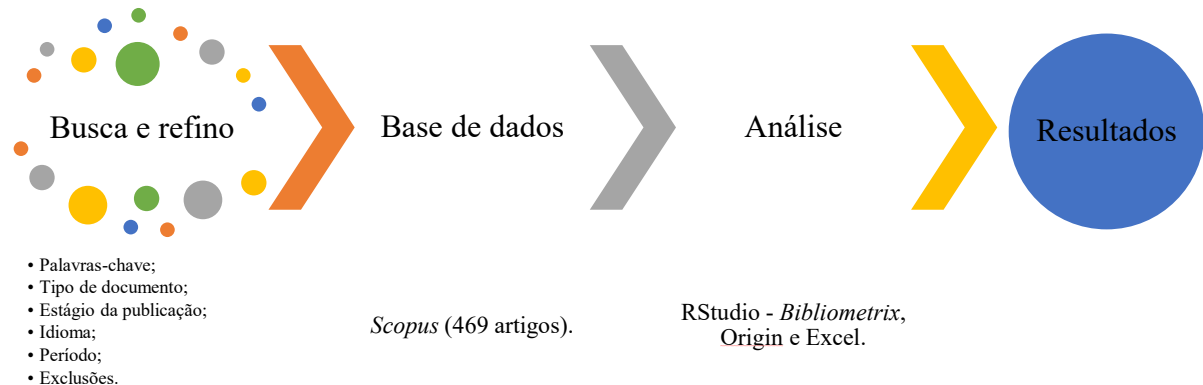
Neste apêndice será apresentada uma breve análise bibliométrica sobre as propriedades tribológicas dos biolubrificantes, visando enriquecer a fundamentação teórica deste trabalho, permitindo a identificação das tendências e a visão ampla do cenário das pesquisas. Inicialmente será descrita a metodologia adotada, incluindo base de dados e *softwares* e para finalizar serão apresentados os resultados obtidos.

1) Metodologia para coleta dos dados bibliométricos

Para realizar a análise bibliométrica deste estudo foi utilizada a base de dados *Scopus*. As palavras-chave iniciais foram "*biolubricants and tribology*", e posteriormente, sinônimos de biolubrificantes, como "*bio-based lubricants*", foram adicionados para uma busca mais abrangente. O período analisado abrangeu de 2008 a 2023, para focar nas pesquisas mais recentes.

O idioma escolhido foi o inglês, e os tipos de documentos considerados foram "artigos", "artigos de revisão" e "artigos de conferências". O procedimento metodológico adotado está representado na Figura 21 e envolveu quatro etapas. Na primeira, estabeleceram-se critérios de busca e refino, incluindo a seleção de palavras-chave, idioma, exclusão de artigos fora do escopo e intervalo de tempo.

Figura 21 – Condições de pesquisa e critérios de refino análise bibliométrica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na segunda etapa, a busca na base de dados resultou em 469 artigos, com downloads realizados em 28 de setembro de 2023. Na etapa três, a análise foi realizada com o *software* RStudio e o pacote R *bibliometrix*, que fornece um conjunto de ferramentas para pesquisas bibliométricas quantitativas e está escrito na linguagem R, que é um ambiente de código aberto (ARIA; CUCCURULLO, 2017). Como *softwares* auxiliares para organização de gráficos e tabelas foram utilizados Microsoft Excel e Origin. Por fim, na quarta etapa foram obtidos os resultados.

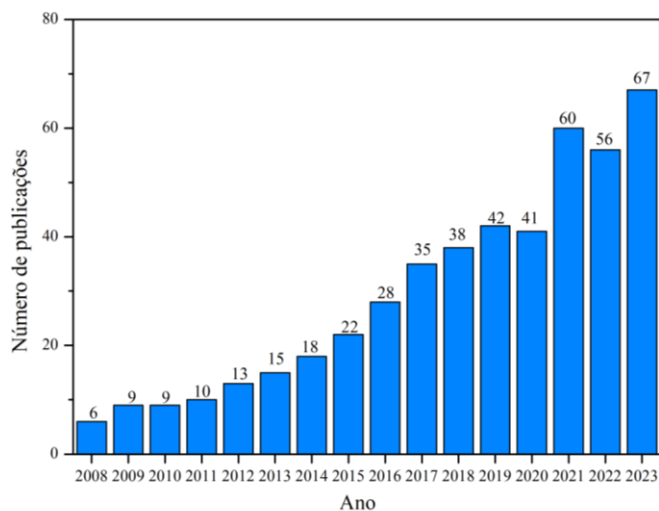
2) Apresentação e análise dos resultados bibliométricos

Com base nas informações obtidas, foram identificadas tendências na evolução das publicações ao longo do tempo, colaborações entre pesquisadores e instituições, distribuição geográfica da produção científica e outros resultados relevantes.

a. Análise quantitativa das tendências de publicação

Nos últimos 15 anos a média registrada foi de 29,31 artigos por ano, com padrão de crescimento contínuo, embora tenham ocorrido algumas oscilações no volume de publicações durante o período, como mostra a Figura 22. Um aumento significativo no número de publicações ocorreu em 2021, totalizando 60 artigos, que pode ser atribuído, em parte, à retomada das pesquisas que foram interrompidas devido à pandemia da COVID-19.

Figura 22 – Publicações anuais relacionadas às propriedades tribológicas de biolubrificantes de 2008 a 2023.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os estudos publicados naquele ano destacam a necessidade do desenvolvimento de lubrificantes ecologicamente corretos e de alto desempenho, impulsionados por preocupações ambientais, segurança energética, avanços em tecnologias de motores, bem como a necessidade de cumprir regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas (BASHIRI *et al.*, 2021; DONATO *et al.*, 2021; SAMIDIN; SALIH; SALIMON, 2021; SHAH; WOYDT; ZHANG, 2021; ZHANG *et al.*, 2021). Ainda analisando a Figura 22, a tendência atual mostra um pico de publicações em 2023, com um total de 67 artigos abrangendo diversos temas, incluindo artigos de revisão e estudos experimentais.

b. Análise quantitativa da distribuição dos periódicos científicos

As pesquisas analisadas neste estudo estão distribuídas em 153 periódicos, resultando em uma média de quase três artigos por periódico. Esses dados sugerem que há interesse científico na área e indicam espaço para novas pesquisas. Na Tabela 10 são apresentadas as dez revistas científicas de maior destaque, de acordo com o número de publicações no âmbito deste estudo, representando 34,5% do total de publicações identificadas.

Tabela 10 - Os dez principais periódicos sobre propriedades tribológicas de acordo com o número de publicações.

PERIÓDICO	H	IF	TC	NP	AC	PY_Start	P
<i>Tribology International</i>	140	5,620	1042	35	29,77	2009	UK
<i>Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology</i>	63	1,818	229	21	10,90	2011	UK
<i>Industrial Lubrication and Tribology</i>	36	1,442	94	18	5,22	2011	UK
<i>Industrial Crops and Products</i>	158	6,449	740	17	43,53	2011	HL
<i>Materials Today: Proceedings</i>	69	2,590	137	17	8,06	2017	UK
<i>Journal of Cleaner Production</i>	268	11,072	725	14	51,79	2016	UK
<i>Lecture Notes in Mechanical Engineering</i>	24	0,190	11	13	0,85	2018	A
<i>Tribology Transactions</i>	73	2,056	270	11	24,55	2014	UK
<i>Journal of Molecular Liquids</i>	150	6,633	162	9	18,00	2017	HL
<i>Materials</i>	148	3,748	135	8	16,88	2015	S

Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: H: índice H; IF: Fator de Impacto em 2022-2023; TC: total de citações; NP: número de publicações; AC: *Average Citation* = TC/NP; PY_Start: Ano de início das publicações; P: País; HL: Holanda; UK: Reino Unido; A: Alemanha; S: Suíça.

Para uma análise mais abrangente, a Tabela 10 também inclui outros indicadores bibliométricos de cada periódico, como índice H, fator de impacto, país de origem, total de citações, citação média e ano de início das publicações. É importante destacar que estes três

últimos parâmetros são específicos para o grupo de artigos em estudo. Observa-se que periódicos com alto fator de impacto tendem a apresentar alto índice H, indicando uma relação proporcional entre essas métricas. Isso ocorre porque periódicos com maiores fatores de impacto tendem a publicar artigos com maior visibilidade e têm maior probabilidade de receber citações, conforme evidenciado pela coluna *Average Citation* (AC).

A coluna *PY_start* é importante para verificar quando cada periódico começou a publicar em uma área específica, o que afeta diretamente no número de publicações e/ou citações recebidas. Uma observação adicional é que mais de 50% dos periódicos são do Reino Unido, que pode ser atribuída à antiga preocupação do país com falhas industriais devido ao desgaste e ao seu foco na mitigação desses problemas por meio do desenvolvimento e implementação de soluções tribológicas, conforme documentado em (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

c. *Distribuição por países e instituições*

Os dez países mais produtivos com base no número de artigos publicados, segundo informações dos autores correspondentes, são apresentados na Tabela 11. Vale ressaltar que, dos 43 países com publicações nesta área, esses dez países respondem por aproximadamente 70,15% do total de publicações. O número mais significativo de publicações e de citações são da Índia, Malásia e China.

Tabela 11 - Os dez países mais produtivos em pesquisas sobre propriedades tribológicas de biolubrificantes segundo número de publicações de 2008 a 2023.

País	NP	PR (%)	SCP	MCP	TC	AC
Índia	123	26,23	100	23	1502	12,79
Malásia	74	15,78	53	21	1793	23,64
China	59	12,37	48	11	1356	22,97
EUA	25	4,90	20	5	805	33,78
Espanha	13	2,77	6	7	367	28,54
Reino Unido	9	1,92	5	4	281	31,33
Brasil	8	1,71	6	2	29	4,00
México	7	1,49	5	2	57	8,14
Canadá	6	1,28	2	4	144	24,00
Indonésia	5	1,07	4	1	25	5,20

Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: NP: número de publicações; PR (%): Proporção; SCP: Publicações de um único país; MCP: Publicações de vários países; TC: total de citações; AC: *Average Citation* = TC/NP.

O domínio da Índia na pesquisa de biolubrificantes pode ser explicado pela abundância de produtos de coco, enquanto a Malásia se destaca pela produção significativa de óleo de palma, conforme observado na literatura (LEE *et al.*, 2022a). A significativa contribuição da China na pesquisa pode ser explicada pela alta demanda por lubrificantes, devido ao aumento da utilização de veículos automotores resultante do contínuo e rápido processo de industrialização (SINGH; SHARMA; SINGLA, 2019).

Adicionalmente, a Tabela 11 também indica o número de artigos publicados de autoria exclusiva de pesquisadores do mesmo país e com contribuições de autores de outros países. A colaboração internacional promove uma diversificação de perspectivas, matérias-primas, tecnologias e metodologias, contribuindo para o desenvolvimento da área.

A análise mostrou que 513 instituições contribuíram para os estudos publicados no escopo analisado. Destacando uma variedade de organizações que demonstram interesse na área, promovendo diversidade de metodologias e de resultados obtidos. Embora exista um elevado nível de dispersão nas pesquisas, com apenas cerca de 34,9% das instituições continuando as pesquisas nesta área. Esta situação pode ser resultado de limitações de recursos ou mudanças de foco por parte dos pesquisadores das instituições, mas também podem ser pesquisas que resultaram de parcerias estratégicas entre instituições. Por isso, é essencial considerar diversos fatores para analisar o estado da investigação nesta área.

d. Análise quantitativa da distribuição dos autores

As pesquisas analisadas neste estudo estão distribuídas entre 1173 autores, resultando em uma média de aproximadamente 2,5 autores por artigo, demonstrando uma grande dispersão dos pesquisadores e uma extensa rede de colaboração. Na Tabela 12 são apresentados os 10 principais autores no escopo deste estudo, responsáveis por mais de 33% do total de publicações identificadas.

Na Tabela 12 também foi incluído índice H, país afiliado, total de citações, média de citações e ano de início das publicações. Sendo estes três últimos parâmetros específicos para os artigos em estudo. O maior número de publicações é de SAMION S (31), seguido por KALAM MA e SINGH Y (ambos com 22) e MASJUKI HH (21). Porém, ao considerar o número de citações, MASJUKI HH ocupa o 1º lugar, seguido por KALAM MA e ZHANG Y.

Tabela 12 - Os dez principais autores dos artigos analisados segundo número de publicações.

Autor	H	TC	NP	AC	PY_START	País
SAMION S	35	348	31	11,23	2013	Malásia
KALAM MA	79	725	22	32,95	2012	Malásia
SINGH Y	22	291	22	13,23	2016	Índia
MASJUKI HH	106	755	21	35,95	2011	Malásia
ZULKIFLI NWM	38	484	11	44,00	2013	Malásia
MENEZES PL	40	303	11	27,55	2012	EUA
SHARMA A	21	96	11	8,73	2018	Índia
SINGLA A	13	148	10	14,80	2016	Índia
LIU W	95	373	9	41,44	2012	China
REEVES CJ	13	280	9	31,11	2013	EUA

Fonte: Elaborado pelo autor.

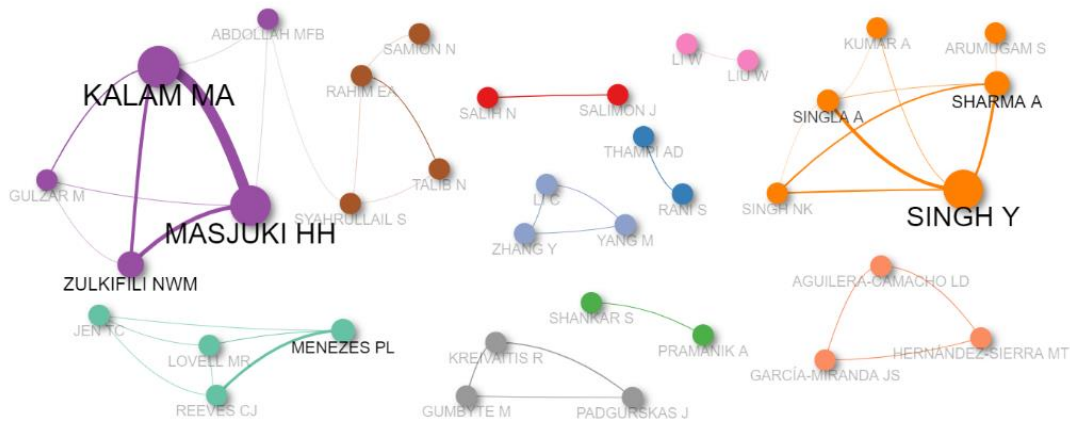
Legenda: H: índice H; TC: total de citações; NP: número de publicações; AC: *Average Citation* = TC/NP; PY_Start: Ano de início das publicações.

O autor ZHANG Y se destaca com média superior a 80 citações por artigo, sendo colaborador em 4 dos 15 artigos mais citados na amostra analisada, referenciados como (JIA *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022, 2017; ZHANG *et al.*, 2022). ZULKIFLI NWM também se destaca com média de 44 citações por artigo, impulsionado em especial pelo estudo (ZULKIFLI *et al.*, 2016). Por fim, LIU W possui média superior a 40 citações por artigo, principalmente devido ao seu estudo (CAI *et al.*, 2020), que é o 3º artigo mais citado do escopo desta análise.

Em geral, autores com alto índice H tendem a publicar artigos com maior visibilidade, aumentando o número de citações que seu estudo recebe, conforme indicado pela média de citações. No entanto, o índice H isolado não é uma medida abrangente da qualidade de um pesquisador, pois pode ser influenciado por outros fatores, como duração da carreira e área de investigação.

A rede de colaboração entre os autores para pesquisas é mostrada na Figura 23. KALAM MA da Malásia lidera um cluster com interação com outros MASJUKI HH, GULZAR M, ZULKIFLI NWM, ABDOLLAH MFB e VARMAN M. Todos os autores são da Malásia, com exceção de GULZAR M que é do Paquistão. KALAM MA atua como elo entre esses autores, não existindo nenhuma publicação em que todos tenham colaborado simultaneamente.

Figura 23 – Rede de colaboração de autores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

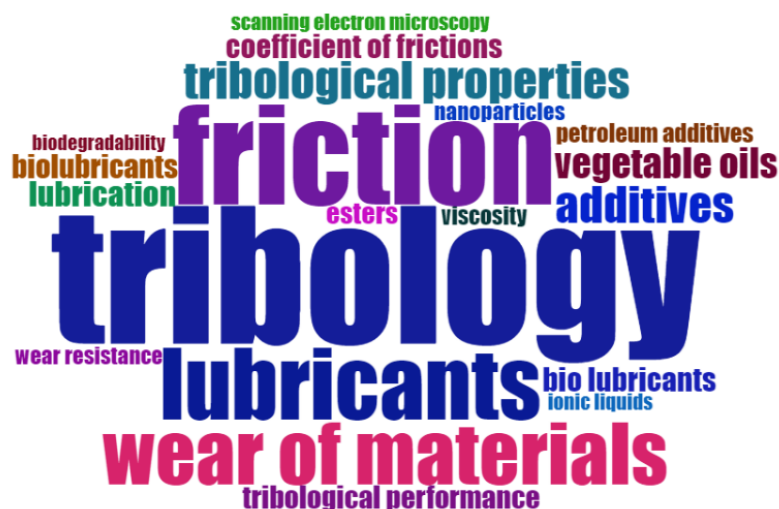
SINGH Y lidera um conjunto de colaborações que inclui SHARMA A, KUMAR A, SINGLA A e SINGH NK, todos originários da Índia, entretanto, iniciaram suas publicações na área em anos diferentes. Além das colaborações mencionadas, esses autores também estabelecem conexões com outros pesquisadores, conforme mostra a Figura 23. MENEZES PL lidera um cluster com interações de pesquisa com LOVELL MR, REEVES CJ e JEN TC, todos são dos Estados Unidos, mas também iniciaram a publicar na área em anos diferentes.

Alguns autores possuem interações significativas restritas a apenas um parceiro, como é o caso de SALIMON J, que frequentemente colabora com SALIH. Embora também sejam coautores de estudos com outros pesquisadores, a parceria entre eles se destaca pela frequência com que estudam juntos, que pode ser atribuída, em parte, ao fato de ambos serem afiliados à mesma universidade. O mesmo é observado para THAMPI AD e RANI S.

e. Análise das palavras chaves mais frequentes

A nuvem de palavras contendo as 20 palavras-chave mais frequentes associadas aos artigos analisados neste estudo, são apresentadas na Figura 24. Observa-se que os termos “*biolubricants*” (juntamente com os termos semelhantes “*bio lubricants*” e “*lubricants*”), “*tribology*” e “*tribological properties*” aparecem com destaque por serem os principais assuntos desta análise. Em português correspondem a biolubrificantes e tribologia.

Figura 24 – Nuvem de palavras atribuída às publicações analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para apresentar as mesmas propriedades dos lubrificantes minerais, é importante também analisar o potencial de “*lubrication*” (lubrificação) dos biolubrificantes, outro termo destacado na nuvem de palavras. Esta propriedade é essencial para otimizar o consumo de combustível do motor e melhorar a capacidade de resposta da máquina em condições adversas (AGUIEIRAS *et al.*, 2020). A palavra “*biodegradability*” (biodegradabilidade) atua como um importante motivador para pesquisas voltadas ao desenvolvimento de biolubrificantes, caracterizados por sua baixa toxicidade e boa biodegradabilidade (HU *et al.*, 2021; LUNA *et al.*, 2018; ZAINAL *et al.*, 2018).

O termo “*vegetable oils*” (óleos vegetais) é enfatizado por serem as matérias-primas mais pesquisadas na área de biolubrificantes (HEIKAL *et al.*, 2017; KURRE; YADAV, 2023; VIGNESH; IQBAL, 2023). Isso se deve às suas propriedades técnicas e biodegradabilidade inerentes (CECILIA *et al.*, 2020; NARAYANA SARMA; VINU, 2022; WOMA *et al.*, 2019a), tanto no estado natural quanto após sofrer modificações químicas, como a síntese de “*esters*” (ésteres) (AFIFAH *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2022a; NG *et al.*, 2022; PANCHAL *et al.*, 2015; SABOYA *et al.*, 2017a, 2017b), que é outra palavra-chave apresentada na Figura 24.

O termo “*ionic liquids*” (líquidos iônicos) se destaca devido às pesquisas avaliando sua viabilidade como aditivos (CHEN *et al.*, 2022; DEL RÍO *et al.*, 2021; KHEMCHANDANI *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2018, 2022), catalisadores (AMIRIL; RAHIM; SYAHRULLAIL, 2017; ZHANG *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2016) e na formulação de biolubrificantes com óleos vegetais (WANG *et al.*, 2014a, 2014b, 2015).

Outra palavra apresentada é “*additives*” (aditivos). Os aditivos melhoram o desempenho do óleo base, compensando as deficiências existentes, com pesquisas variadas, incluindo avaliação dos efeitos da aditivação com ésteres metílicos de óleos de *Neem*, *Pongamia* e *Tamanu* ao óleo comercial SAE20W40 (MUTHURATHINAM; PERUMAL, 2023), uso de éster de resina de pentaeritritol como aditivo multifuncional (XU *et al.*, 2019) e efeito da adição de “*nanoparticles*” (nanopartículas) aos biolubrificantes, conforme relatado na literatura (CHOWDARY *et al.*, 2021; NAVADA *et al.*, 2023; SINGH *et al.*, 2022; ZULHANAFI; SYAHRULLAIL; FAIZIN, 2023).

A “*Scanning electron microscopy*” (Microscopia eletrônica de varredura) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de nanomateriais e catalisadores (BASKAR; SRIRAM; ARUMUGAM, 2017; DEL RÍO *et al.*, 2021; IVAN-TAN *et al.*, 2017; PAVLOVIC *et al.*, 2019). Além disso, nesta área de pesquisa, é empregado na avaliação do desgaste dos materiais (SABARINATH; RAJENDRAKUMAR; NAIR, 2019; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2022; SYAHIR *et al.*, 2020).

O termo “*petroleum additives*” (aditivos para petróleo) está relacionado a pesquisas que buscam avaliar o potencial de lubrificantes de base biológica como aditivos para óleos lubrificantes comerciais derivados de petróleo (BEZERRA *et al.*, 2020; ISAH *et al.*, 2021; KARMAKAR; GHOSH; SHARMA, 2017). Esta área de pesquisa é interessante pela capacidade de introduzir gradativamente alternativas mais sustentáveis no mercado de lubrificantes, estimulando novas pesquisas sem provocar mudanças drásticas na indústria.

A palavra “*viscosity*” (viscosidade) destaca-se pela sua importância em biolubrificantes, pois determina a resistência ao fluxo e está diretamente relacionada à temperatura, pressão e formação do filme lubrificante (DE SOUSA *et al.*, 2023). É uma das principais propriedades analisadas, sendo amplamente divulgada na literatura (FERNANDES *et al.*, 2021; HEIKAL *et al.*, 2017; MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013; PRASANNAKUMAR *et al.*, 2022; VALLE *et al.*, 2018).

Outros termos que aparecem na nuvem e que estão intimamente relacionados são “*tribological performance*” (desempenho tribológico) e “*coefficient of frictions*” (coeficiente de atrito), ambos são parâmetros essenciais para avaliar o potencial de um lubrificante e sua capacidade de atender às necessidades das máquinas e sistemas onde serão empregados. Esses parâmetros foram discutidos em estudos da literatura como (AFIFAH *et al.*, 2021; CHAN *et al.*, 2018; MCNUTT; HE, 2016; ZHANG *et al.*, 2020).

APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO



lubricants



Article

Thermo-Oxidative Stability and Tribological Properties of Biolubricants Obtained from Castor Oil Fatty Acids and Isoamyl Alcohol

Maria Marliete F. Melo Neta¹, Gustavo R. R. Lima¹, Philippe de O. Tavares¹, Igor de M. Figueredo¹, Wesley da S. Rocha¹, Paulo R. C. F. Ribeiro Filho², Célio L. Cavalcante, Jr.¹ and Francisco Murilo T. Luna^{1,*}

¹ Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 60455760, Brazil; marliete@alu.ufc.br (M.M.F.M.N.); ph.oliveira200052@gmail.com (P.d.O.T.)

² Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís 65055310, Brazil

* Correspondence: murilo@gpsa.ufc.br; Tel.: +55-85-3366-9611

Abstract: In this study, the thermo-oxidative stability and tribological behavior of bio-based lubricant samples synthesized from castor oil using isoamyl alcohol were evaluated. Initially, the compositional and physicochemical properties of the obtained samples were assessed using the ¹H NMR, FTIR and ASTM methods. Oxidative stability of the samples was evaluated using the Rancimat method at 110 °C under air flow. The final biolubricant sample (BL2), obtained after esterification, epoxidation and oxirane rings opening reactions, presented an oxidation stability time (OST) of 14.3 h. The thermal stability was also evaluated by thermogravimetry (TG) from the mass variations under inert and oxidative atmosphere. BL2 showed higher thermal stability compared to the other samples, demonstrating higher decomposition temperatures in both inert (339.04 °C) and oxidative (338.47 °C) atmospheres, for a mass loss of 50%. The tribological properties of the samples were evaluated using a four-ball tribometer configuration. The BL1 and BL2 samples exhibited lower friction coefficients than the mineral oil sample (MOS) by 21.5% and 43.1%, respectively. Regarding wear, the observed wear scar diameter (WSD) was also lower in BL1 and BL2 compared to MOS by 5.2% and 40.4%, respectively. The results of the tribological evaluation suggest that both samples (BL1 and BL2) have promising potential for applications in lubricating machines.

Keywords: bio-based lubricant; thermal stability; tribology



Citation: Melo Neta, M.M.F.; Lima, G.R.R.; Tavares, P.d.O.; Figueredo, I.d.M.; Rocha, W.d.S.; Ribeiro Filho, P.R.C.F.; Cavalcante, C.L., Jr.; Luna, F.M.T. Thermo-Oxidative Stability and Tribological Properties of Biolubricants Obtained from Castor Oil Fatty Acids and Isoamyl Alcohol. *Lubricants* **2023**, *11*, 490. <https://doi.org/10.3390/lubricants11110490>

Received: 13 September 2023

Revised: 28 October 2023

Accepted: 7 November 2023

Published: 12 November 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The global demand for lubricants keeps increasing alongside the concern about the environmental hazards associated with non-sustainable petrochemicals. Lubricants are used primarily to reduce friction between surfaces and increase the lifespan of machinery [1]. Typical lubricants consist of mineral or synthetic oils that contain mainly paraffinic, naphthenic and aromatic (to a lesser extent) hydrocarbons [2]. As occurs during the extraction and refining of petroleum-derived products, spilling during transportation and improper disposal of lubricants may lead to soil contamination and groundwater pollution [3,4]. Therefore, economic and ecological factors require renewable lubricant base oils with higher biodegradability and lower toxicity to satisfy growing performance standards and increasingly stringent environmental regulations [5,6].

Brazil's green market has a wide variety of potential oilseeds for biofuel production [7]. An interesting alternative to conventional lubricants is the use of fatty acids to obtain the so-called biolubricants. The opportunities presented by using several vegetable oils and alcohols may be favorable when designing special products with desired physicochemical properties [8]. Bio-based oils have most of the properties required for lubricants such as high viscosity indices, low volatility, good lubricity and improved compatibility with

ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DE VISCOSIDADE ISO VG 3448:1992

GRAU ISO VG	PONTO MÉDIO VISCOSIDADE CINEMÁTICA	VISCOSIDADE CINEMÁTICA	
		mm ² /s a 40°C	
	mm ² /s a 40°C	min.	máx.
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

ANEXO B – CLASSIFICAÇÃO DE VISCOSIDADE SISTEMA SAE

GRAUS DE VISCOSIDADE SAE	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (cSt) À 100°C	VISCOSIDADE (cP) A TEMPERATURA °C (MÁX)	TEMPERATURA LIMITE DE BOMBEAMENTO °C (MÁX)	PONTO DE FLUIDEZ ESTÁVEL °C (MÁX)
0W	3,8	3250 cP à -30°C	-35°C	-
5W	3,8	3500 cP à -25°C	-30°C	-35°C
10W	4,1	3500 cP à -20°C	-25°C	-30°C
15W	5,6	3500 cP à -15°C	-20°C	-
20W	5,6	4500 cP à -10°C	-15°C	-
25W	9,3	6000 cP à -5°C	-10°C	-
20	5,6 a 9,3	-	-	-
30	9,3 a 12,5	-	-	-
40	12,5 a 16,3	-	-	-
50	16,3 a 21,9	-	-	-
60	21,9 a 26,1	-	-	-