

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE ÉSTERES
ISOAMÍLICOS EPOXIDADOS COMO ESTRATÉGIA DE
MELHORIA DE DESEMPENHO**

Felipe Shin Hasegawa

Trabalho de graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Waldir Tardioli

SÃO CARLOS

2025

Hasegawa, Felipe Shin

Síntese de biolubrificantes a partir de ésteres isoamílicos epoxidados como estratégia de melhoria de desempenho / Felipe Shin Hasegawa -- 2025.
42f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos
Orientador (a): Paulo Waldir Tardioli
Banca Examinadora: Paulo Waldir Tardioli, André
Bernardo, Luís Augusto Martins Ruotolo
Bibliografia

1. Ésteres bases para biolubrificantes. 2. Óleo de mamona. 3. Óleo fúsel. I. Hasegawa, Felipe Shin. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 08 de dezembro de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Paulo Waldir Tardioli, DEQ/UFSCar

Convidado: André Bernardo, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Luís Augusto Martins Ruotolo, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por me apoiar desde sempre, pelos ensinamentos que me tornaram quem sou hoje, por me incentivar a ir atrás de meus objetivos, sempre me ajudando no que precisar, por todo esforço para que eu tivesse todas as oportunidades possíveis.

Ao Prof. Dr. Paulo Waldir Tardioli, por ter me guiado durante este trabalho, sempre me ajudando mesmo fora de horário, por ter acrescentado, e muito, à minha formação.

À UFSCar e especificamente ao DEQ, por todos os anos de minha graduação, às oportunidades que tive acesso por causa da universidade, pelo espaço onde desenvolvi este trabalho.

Aos colegas do laboratório de enzima, por tudo que me ensinaram, por tanto me ajudarem e me guiarem, por toda a disponibilidade que me demonstraram mesmo com agenda bem mais corrida, a todo companheirismo durante minha estadia.

Aos meus colegas de turma, Carlos, Décio, Arnaldo e Arthur, por várias risadas, vários trabalhos em grupo, várias sessões de estudos, de jogatina, por terem feito parte da minha formação.

Ao Jonas Tomaz de Aquino Júnior, por toda irmandade, boa companhia e por todo o resto.

Ao Gabriel Tetsuya Maia Matsuura, por toda ajuda, por todas as sessões de jogatina, e por toda irmandade principalmente durante a pandemia.

Ao Danilo Kenji Katayama, por toda irmandade, que mesmo tendo se mudado de cidade, sempre que visita São Carlos tenta me visitar. Por todas as conversas aleatórias e companhia durante a pandemia.

Ao Victor Daisuke Araki que ainda que seja todo atrapalhado, é uma das melhores pessoas que já tive o prazer de conhecer.

Aos meus colegas de Pesca, Lelê, Lumi, Koji, Jun e Eiki, por todas as pescas, boas risadas e aventuras que me ajudam a desestressar do cotidiano.

RESUMO

Lubrificantes são de suma importância em todas as facetas das indústrias modernas. Sua maioria é de origem fóssil ou mineral, o que faz a cadeia produtiva de tais materiais ser prejudicial ao meio ambiente. Tais recursos são finitos e, ainda que demore, irão se esgotar. Nesse contexto, biolubrificantes surgem como uma alternativa viável aos lubrificantes tradicionais por sua biodegradabilidade e a possibilidade de ser produzido a partir de matérias primas renováveis. Uma das possibilidades é a produção de biolubrificantes a partir de ésteres sintetizados com o óleo de mamona. Passando primeiro por reações de hidrólise do óleo de mamona, catalisado pela enzima Eversa Transform 2.0 para que seja obtido os ácidos graxos livres do óleo, processo que teve uma conversão de 86%. Seguido de reações de esterificação, também catalisada pela enzima Eversa Transform 2.0, desses ácidos graxos com o álcool isoamílico, obtido do óleo fúsel um subproduto da produção do etanol, que tiveram uma conversão de 81%. Por fim realizando reações de epoxidação do éster formado como uma estratégia de melhoria de desempenho como biolubrificante. Essa reação de epoxidação teve um rendimento de 14% de éster epoxidado. O presente trabalho discute os principais desafios dos biolubrificantes assim como os meios de mitigar tais desafios.

Palavras-chave: Biolubrificante, óleo de mamona, óleo fúsel, epoxidação.

ABSTRACT

Lubricants are of paramount importance in all facets of modern industries. Most are of fossil or mineral origin, which makes the production chain of such materials harmful to the environment. These resources are finite and, although it may take time, they will eventually run out. In this context, biolubricants emerge as a viable alternative to traditional lubricants due to their biodegradability and the possibility of being produced from renewable sources. One possibility is the production of biolubricants from ester synthesized with castor oil. This involves first undergoing hydrolysis reactions of the castor oil, catalyzed by an enzyme Eversa Transform 2.0 to obtain free fatty acids from the oil, a process that had a conversion rate of 86%. This is followed by esterification reactions, also catalyzed by Eversa Transform 2.0, of these fatty acids with isoamyl alcohol, obtained from fusel oil, a byproduct of ethanol production, which had a conversion rate of 81%. Finally, epoxidation reactions of the formed ester were conducted as a strategy to improve its performance as a biolubricant. This epoxidation reaction yielded 14% of epoxidized ester. This work discusses the main challenges of biolubricant as well as ways to mitigate these challenges.

Keywords: Biolubricants, castor oil, fusel oil, epoxidation.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	1
AGRADECIMENTOS	2
RESUMO.....	3
ABSTRACT.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS E QUADROS	8
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1. LUBRIFICANTES	10
2.2. BIOLUBRIFICANTES	11
2.2.1. ÓLEO DE MAMONA E ÁCIDOS GRAXOS.....	12
2.3. LIPASES	12
2.4. REAÇÃO DE HIDRÓLISE.....	13
2.5. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	14
2.5.1. ÁLCOOL ISOAMÍLICO E ÓLEO FÚSEL	15
2.6. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.....	16
2.7. CARACTERIZAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE.....	16
2.7.1. VISCOSIDADE E ÍNDICE DE VISCOSIDADE	16
2.7.2. PONTO DE FLUIDEZ	17
2.7.3. ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	17
2.7.4. ESTABILIDADE TÉRMICA	18
2.7.5. BIODEGRADABILIDADE	18
2.8. ADITIVOS	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. MATERIAIS	19
3.2. EQUIPAMENTOS	19
3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.3.1. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	20
3.3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE	21
3.3.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	22
3.3.4. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO.....	24
3.3.5. DETERMINAÇÃO DE ANÉIS OXIRANO.....	24
3.4. PROCEDIMENTO DE CÁLCULO	25

3.4.1.	<i>ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO</i>	25
3.4.2.	<i>HIDRÓLISE</i>	26
3.4.3.	<i>ESTERIFICAÇÃO</i>	26
3.4.4.	<i>ÍNDICE DE IODO</i>	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1.	<i>ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA</i>	27
4.2.	<i>HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE MAMONA</i>	28
4.3.	<i>ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES</i> ...	30
4.4.	<i>EPOXIDAÇÃO DOS ÉSTERES ISOAMÍLICOS</i>	32
4.4.1.	<i>ÍNDICE DE IODO</i>	32
4.4.2.	<i>FTIR</i>	34
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	36
6.	REFERÊNCIAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática de uma reação genérica de hidrólise de triglicerídeos	14
Figura 2	Representação esquemática de uma reação genérica de esterificação	14
Figura 3	Representação esquemática de uma reação genérica de epoxidação com formação in situ de perácido de ácido fórmico	16
Figura 4	Perfil de conversão das reações de hidrólise do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar óleo/água de 1:13 e 1% (m/m) de Eversa Transform 2.0 em relação à massa de óleo	29
Figura 5	Perfil de conversão das reações de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar ácidos graxos livres/álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel) de 1:1, 8% (m/m) de Eversa Transform 2.0.	31
Figura 6	Espectro de FTIR do éster isoamílico produzido antes da reação de epoxidação	34
Figura 7	Espectro de FTIR do éster isoamílico produzido após reação de epoxidação	34
Figura 8	Espectro de FTIR dos ésteres isoamilícos antes e após a reação de epoxidação	35

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1	Massa de amostra recomendada em função do índice de saponificação esperado	20
Tabela 2	Índice de saponificação do óleo de rícino obtido por titulação ácido-base usando solução titulante de HCl $0,4613 \pm 0,0053$ mol/L e fenolftaleína como indicador	28
Tabela 3	Conversão das reações de hidrólise do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar óleo/água de 1:13 e 1% (m/m) de Eversa Transform 2.0 em relação à massa de óleo	29
Tabela 4	Conversão das reações de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar ácidos graxos livres/álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel) de 1:1, 8% (m/m) de Eversa Transform 2.0	31
Tabela 5	Índice de iodo do éster isoamílico antes da epoxidação produzido, determinado por titulação ácido-base usando solução titulante de Na ₂ S ₂ O ₃ ($0,09722 \pm 0,0016$ mol/L) e solução de amido como indicador	33
Tabela 6	Índice de iodo do éster isoamílico produzido após epoxidação, determinado por titulação ácido-base usando solução titulante de Na ₂ S ₂ O ₃ ($0,09722 \pm 0,0016$ mol/L) e solução de amido como indicador	33

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Lubrificantes desempenham papel essencial na redução do atrito e do desgaste em sistemas mecânicos, assegurando maior eficiência energética e maior durabilidade dos equipamentos e, conseqüentemente, reduzindo o impacto ambiental (JAFARI et al., 2024). Tradicionalmente, a indústria utiliza lubrificantes à base de óleos minerais derivados do petróleo. Entretanto, devido aos impactos ambientais relacionados à sua produção e ao seu descarte, observa-se um crescente interesse por soluções sustentáveis, principalmente por alternativas renováveis, entre as quais se destacam os ésteres sintéticos como bases para lubrificantes (NOGALES-DELGADO et al., 2023). Estes compostos apresentam propriedades atrativas, como estabilidade térmica, biodegradabilidade e boa lubricidade, que os tornam competitivos em relação às bases minerais (PICHLER et al., 2023).

Dentre os diferentes tipos de ésteres, os ésteres isoamílicos, obtidos por esterificação de ácidos graxos com álcool isoamílico, apresentam características favoráveis para formulação de lubrificantes como sua lubricidade, ponto de fulgor, propriedades anticorrosivas (LIMA, 2020; NETA et al., 2023). Além disso, podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis, uma vez que o álcool isoamílico é o principal componente do óleo fúsel, subproduto da produção do etanol, alinhando-se aos atuais compromissos de sustentabilidade (VILAS BOAS, 2018).

O principal desafio no uso de ésteres como bases lubrificantes está em sua estabilidade oxidativa e térmica sob condições mais severas, fatores que afetam diretamente a vida útil do produto (NETA et al., 2023; RIOS, 2015). Nesse sentido, processos de epoxidação, que consistem na introdução de grupos epóxidos nas cadeias insaturadas dos ésteres, podem promover melhorias na estabilidade oxidativa, na resistência térmica e, em determinadas condições, até mesmo na lubricidade (SANTIN et al., 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir um éster isoamílico epoxidado para servir de base na formulação de um biolubrificante. A rota proposta envolveu quatro etapas principais: (i) hidrólise enzimática do óleo de mamona, resultando na obtenção de ácidos graxos livres; (ii) esterificação enzimática dos ácidos graxos com o óleo fúsel (fonte de álcool isoamílico), produzindo majoritariamente ésteres graxos isoamílicos; (iii) epoxidação *in situ* das insaturações dos radicais acila utilizando perácido gerado a partir de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio; (iv) formulação do biolubrificante, pela

mistura dos ésteres base com aditivos específicos, definidos conforme a aplicação desejada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. LUBRIFICANTES

Um lubrificante é um material utilizado ou aplicado em superfícies para reduzir atrito, desgaste, corrosão e formação de depósitos em sistemas mecânicos, fenômenos que ocorrem quando duas superfícies entram em contato e se movem relativamente entre si. Assim sendo, a qualidade de um material lubrificante está diretamente relacionada às suas propriedades físico-químicas, tais como viscosidade, fluidez, lubricidade, estabilidade termo-oxidativa, estabilidade hidrolítica e solvência para aditivos (MOBARAK et al., 2014; SILVA, 2012; TEH et al., 2022).

Historicamente, óleos vegetais, gorduras animais e outros materiais de base biológica eram empregados na lubrificação de rodas e engrenagens desde a Antiguidade até a segunda metade do século XIX, quando foram gradualmente substituídos por lubrificantes à base de óleos minerais e óleos sintéticos (SHARMA e SINGH., 2019).

De modo geral, lubrificantes são produzidos utilizando óleos minerais ou sintéticos. Óleos minerais são obtidos por processos de refino, purificação e processamento do petróleo, enquanto os óleos sintéticos são compostos químicos produzidos artificialmente, muitas vezes também derivados do petróleo. Quando comparado a eficácia destes diferentes óleos, os sintéticos podem apresentar performance superior quando comparados aos óleos minerais. No entanto, seu custo pode ser de duas a quatro vezes maior que o de óleos convencionais (GARCÍA-MIRANDA et al., 2023; NETA et al., 2023; UPPAR et al., 2023).

É importante destacar que toda a cadeia de produção de lubrificantes de origem petroquímica apresenta elevado impacto ambiental, desde a extração da matéria-prima até o descarte do produto. O descarte inadequado, em especial, pode afetar severamente a fauna, a flora e, sobretudo, os corpos d'água, gerando risco ambiental, toxicidade e potencial bioacumulação de poluentes (NOWAK et al., 2019; SILVA et al., 2025).

Atualmente, a maior parte dos lubrificantes utilizados é baseada em óleos minerais. O consumo global de lubrificantes foi de aproximadamente 37 milhões de toneladas em 2020 (SÖNNICHSEN, 2025), e estima-se que os biolubrificantes representem apenas cerca de 1% do mercado total (PORTAL LUBES, 2017). Seja pelo esgotamento das

reservas fósseis, pela volatilidade dos preços do petróleo ou pela crescente preocupação ambiental, observa-se um aumento significativo nos esforços e pesquisas voltados à substituição de lubrificantes minerais por alternativas renováveis e biolubrificantes (RIBEIRO et al., 2025).

2.2. BIOLUBRIFICANTES

Para que um lubrificante seja considerado um biolubrificante, é necessário que o material seja biodegradável, ou seja, capaz de se decompor por processos biológicos naturais, e não tóxico. Essas características devem se aplicar tanto ao material utilizado como base quanto a aditivos incorporados à formulação (SILVA, 2012; UPPAR et al., 2023).

Óleos vegetais são tipicamente biodegradáveis em cerca de 99% que se reduz para 90-98% após a adição de aditivos. Em contrapartida, a biodegradabilidade de óleos minerais é de apenas aproximadamente 20% (MAKKONEN, 1994). Embora os óleos vegetais já sejam usados em algumas aplicações industriais, como lubrificação de enrolamentos e operações de corte, muito em função de sua boa lubricidade, propriedades anticorrosivas, baixa volatilidade e alto ponto de fulgor, suas aplicações ainda são limitadas devido ao fraco desempenho em baixas temperaturas e à baixa estabilidade termo-oxidativa e hidrolítica (BORUGADDA e GOUD 2014). Felizmente, essas limitações podem ser mitigadas por meio de transformações químicas.

Desta forma, é possível produzir biolubrificantes a partir de moléculas biodegradáveis capazes de oferecer estabilidade e desempenho comparáveis, ou até superiores, aos dos óleos minerais. Entre eles, destacam-se os ésteres químicos, amplamente empregados devido à sua elevada estabilidade térmica e oxidativa. Diversos estudos já demonstraram o alto potencial de óleos vegetais como substitutos promissores para óleos minerais na formulação de lubrificantes, especialmente após sua conversão em ésteres de ácidos graxos com álcoois de cadeia longa (GUIMARÃES et al., 2021; RIBEIRO et al., 2025; UPPAR et al., 2023). Ainda que apresentem custo de produção mais elevado, os benefícios ambientais a curto, médio e longo prazos justificam seu desenvolvimento e aplicação.

2.2.1. ÓLEO DE MAMONA E ÁCIDOS GRAXOS

O óleo de mamona é derivado das sementes da mamoneira, espécie típica de clima tropical e subtropical, amplamente cultivada na África, América do Sul e Ásia. O Brasil está entre os maiores produtores mundiais desse óleo (NETA et al., 2023).

Sua composição contém diversos ácidos graxos, majoritariamente na forma de triglicerídeos, além de menores quantidades de monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos graxos livres. Entre os principais ácidos graxos presentes destacam-se ácido ricinoleico, responsável pela maior fração do óleo e, em menores concentrações, os ácidos linoleico e oleico (SILVA, 2024).

O ácido ricinoleico apresenta ampla aplicação nas indústrias farmacêutica, oleoquímica, cosmética, médica e de lubrificantes, entre outras. Isso se deve à presença de múltiplos grupos funcionais em sua molécula: uma carboxila, uma ligação dupla (alceno) e uma hidroxila. Essa combinação confere grande versatilidade reacional, permitindo transformações químicas direcionadas a diferentes finalidades. No contexto deste trabalho, destacam-se a carboxila, que possibilita reações de esterificação, e o grupo alceno, que permite a epoxidação do composto (NITBANI et al., 2022).

2.3. LIPASES

Catalisadores desempenham papel fundamental na indústria química por facilitarem reações que, de outra forma, exigiriam condições extremas ou longos períodos de reação. Entretanto, catalisadores químicos tradicionais, como ácidos minerais fortes, metais e bases fortes, apresentam desafios ambientais, seja pela toxicidade intrínseca, seja pelos resíduos gerados na etapa de separação, além das exigências operacionais envolvendo altas pressões e temperaturas. (ALI et al., 2023; CARVALHO et al., 2023).

Neste cenário, cresce o interesse por catalisadores sustentáveis e de fontes renováveis, entre os quais se destacam as enzimas. As enzimas são catalisadores versáteis, biodegradáveis, não tóxicos e obtidos de fontes renováveis. Apresentam atividade em condições brandas, alta estabilidade em diferentes temperaturas, faixas de pH e solventes orgânicos, além de elevada quimio-, régio- e enantiosseletividade (STERGIOU et al., 2013; VILAS BOAS, 2018). Por definição, são macromoléculas biológicas (geralmente proteínas), que catalisam reações sem serem consumidas no processo. Podem ser obtidas de fontes animais, vegetais ou microbianas (GODOY, 2019; KUMAR et al., 2016; VERMA et al., 2012).

Entre as diversas classes de enzimas, o foco deste estudo são as lipases, pertencentes ao grupo das hidrolases. As lipases possuem ampla aplicação em catálises em meios orgânicos devido à sua alta estabilidade em solventes, grande disponibilidade comercial e por não necessitarem de cofatores para exercer sua atividade catalítica. Devido ao baixo custo, à facilidade de controle e à alta produtividade, lipases microbianas são as mais utilizadas industrialmente (GODOY, 2019; VERMA et al., 2012).

As lipases podem ser produzidas por diferentes microrganismos, como fungos dos gêneros *Mucor*, *Rhizopus* e *Aspergillus*; bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Alcaligenes*; e leveduras do gênero *Candida* (ALI et al., 2023; FABER, 2011; CARVALHO et al., 2023). Por serem obtidas de fontes renováveis e apresentarem alto desempenho, constituem alternativas alinhadas aos princípios da química verde.

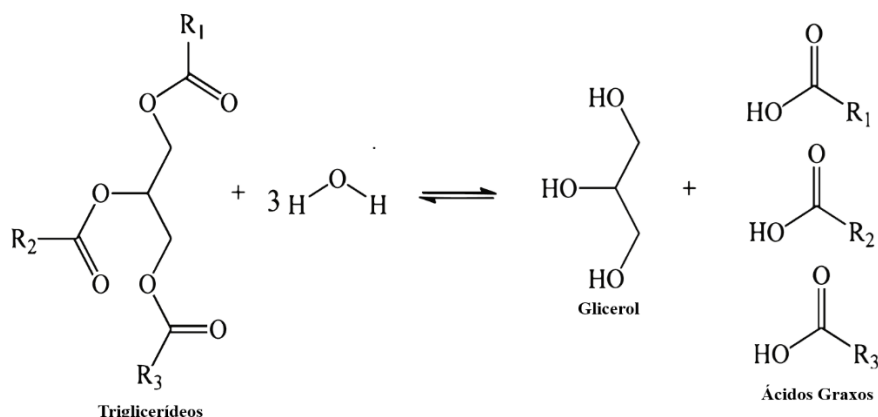
2.4. REAÇÃO DE HIDRÓLISE

Para que seja possível sintetizar os ésteres que servirão como base do lubrificante, uma alternativa é um processo de hidroesterificação (POURZOLFAGHAR et al., 2016). Neste processo, inicialmente realiza-se a hidrólise de um óleo, de modo a obter os ácidos graxos livres utilizados nas etapas subsequentes. Isso pode ser feito por meio de reações de hidrólises, termo que deriva da decomposição pela água, nas quais moléculas complexas são convertidas em moléculas mais simples com a participação da água (STERGIOU et al., 2013).

Na indústria, o processo mais utilizado para a hidrólise de óleos e gorduras é o processo Colgate-Emery. No entanto, esse método requer condições severas, com temperaturas em torno de 250°C e pressões próximas de 50 bar, o que pode ocasionar efeitos indesejáveis, como desidratação, oxidação e interesterificação dos triglicerídeos (FERREIRA et al., 2019). Uma alternativa mais branda é o uso de enzimas, permitindo que a reação ocorra a temperaturas de 35-40°C e sob pressão atmosférica (FERREIRA et al., 2019).

No caso específico de óleos vegetais, ricos em triglicerídeos, ocorre inicialmente a formação de diglicerídeos, que são então convertidos em monoglicerídeos e, posteriormente, em glicerol. Em cada etapa, há liberação de ácidos graxos (ALENEZI et al., 2010). Na Figura 1, temos o resumo desse processo.

Figura 1: Representação esquemática de uma reação genérica de hidrólise de triglicerídeos.



Fonte: Adaptado de Dotel et al., 2023.

2.5. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Concluída a etapa de hidrólise, os ácidos graxos seguem para sua conversão em ésteres, por meio de reações de esterificação. Neste tipo de reação, um ácido carboxílico reage com um álcool, formando um éster e água na presença de um catalisador como mostrado na Figura 2 (KHAN et al., 2015).

Figura 2: Representação esquemática de uma reação genérica de esterificação



Fonte: Adaptado de Khan et al., 2015.

O método clássico para realizar este tipo de reação é a Esterificação de Fischer, em que a formação de ésteres é catalisada por ácidos fortes, usualmente ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, operando tipicamente a temperaturas entre 60 e 110°C (MANNU e MELE, 2024). Considerando a natureza dos compostos orgânicos envolvidos neste trabalho, tais temperaturas podem ser problemáticas devido ao risco de degradação. Assim, novamente as lipases surgem como alternativa viável, permitindo a esterificação em condições mais brandas e ambientalmente mais sustentáveis (GODOY, 2019).

A reação de esterificação é reversível, o que significa que os ésteres formados podem sofrer hidrólise pela água gerada na própria reação e, como mencionado anteriormente, as lipases catalisam também a hidrólise. Em reações reversíveis, há estratégias clássicas para deslocar o equilíbrio em direção aos produtos: adicionar um dos

reagentes em excesso ou remover um dos produtos. Embora o excesso, de reagente seja simples de implementar, pode dificultar etapas posteriores de purificação, especialmente quando reagentes e produtos apresentam propriedades semelhantes. No caso da remoção do produto, como a água é um dos produtos formados, sua retirada pode ser facilmente realizada pela adição de sais anidros relativamente inertes ou peneiras moleculares, que absorvem a água formada e direcionam o equilíbrio para a formação de ésteres (DUAN et al., 2006).

2.5.1. ÁLCOOL ISOAMÍLICO E ÓLEO FÚSEL

Uma alternativa promissora de álcool para reações de esterificação é o álcool isoamílico (NETA et al., 2023). Além de ser uma matéria-prima renovável, trata-se de um álcool de cadeia mais longa, característica desejável para a obtenção de ésteres com propriedades adequadas à formulação de lubrificantes biodegradáveis de alta performance.

O óleo fúsel, por sua vez, é um subproduto gerado durante a produção de etanol. A busca por usos alternativos para esse subproduto é relevante, especialmente porque o Brasil, um dos maiores produtores de mundiais de etanol, também produz grandes volumes de óleo fúsel. Estima-se que, para cada mil litros de etanol produzido, sejam gerados entre 1 e 5 litros de óleo fúsel (AZANIA, 2007). Considerando que o Brasil produziu em torno de 37 bilhões de litros de etanol em 2024, estima-se que a foram gerados de 37 a 185 milhões de litros de óleo fúsel (ANP, 2025).

Sua composição consiste em uma mistura de diversos álcoois, o que limita seu uso direto. Embora variável, o óleo fúsel é constituído majoritariamente por álcool isoamílico, acompanhado de menores proporções de etanol, álcool isobutílico, n-butílico e isopropílico, além de água. A presença de água, inclusive, dificulta processos de purificação, uma vez que forma um azeótropo com o álcool isoamílico, seu principal componente (FERREIRA et al., 2013).

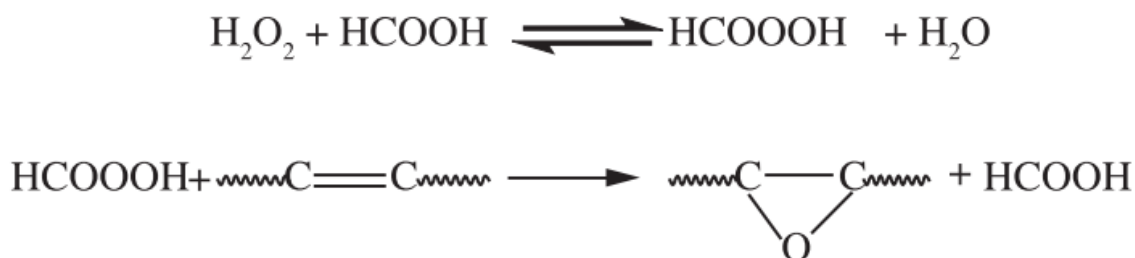
Apesar de numerosos estudos demonstrarem a eficiência do álcool isoamílico puro em diferentes reações de síntese, o uso do óleo fúsel bruto como fonte alcoólica ainda está em desenvolvimento, representando um campo promissor para aplicações industriais sustentáveis.

2.6. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Na reação de epoxidação, as ligações duplas presentes nas cadeias acílicas são convertidas em anéis oxirano (epóxicos). Essa transformação é crucial, pois as insaturações são responsáveis por parte das deficiências dos óleos vegetais em termos de estabilidade térmica e oxidativa (CECILIA et al., 2020).

A epoxidação é geralmente conduzida por meio de um perácido, ou seja, um ácido carboxílico contendo um grupo peróxido, o que intensifica seu caráter oxidante. O perácido pode ser previamente preparado ou formado in situ durante a reação. A formação ocorre pela reação entre um ácido carboxílico, tipicamente ácido acético, e peróxido de hidrogênio concentrado. Uma alternativa mais reativa é o ácido fórmico (Figura 3), que dispensa o uso de catalisadores para a geração do perácido (DERAWI et al., 2010).

Figura 3: Representação esquemática de uma reação genérica de epoxidação com formação in situ de perácido de ácido fórmico



Fonte: Santin et al. (2012)

2.7. CARACTERIZAÇÃO DO BIOLUBRIFICANTE

Após as etapas de modificação química, torna-se essencial avaliar se o produto final apresenta propriedades de interesse comercial, além de boa biodegradabilidade. Como o óleo vegetal compõe, em média, mais de 80% da formulação final dos lubrificantes (SILVA, 2012), suas propriedades físico-químicas exercem influência direta no desempenho do biolubrificante.

2.7.1. VISCOSIDADE E ÍNDICE DE VISCOSIDADE

A viscosidade descreve a resistência de um fluido ao escoamento. Fluidos com alta viscosidade apresentam escoamento lento, como o mel ou o piche; já fluidos com baixa

viscosidade fluem rapidamente, como a água ou a acetona. Essa propriedade é fundamental, pois está diretamente relacionada à capacidade do lubrificante de formar a película protetora entre superfícies em movimento. Viscosidades muito elevadas podem dificultar o movimento mecânico, enquanto viscosidades muito baixas podem resultar em filme inadequado (HAMROCK, 1991).

O índice de viscosidade (IV) é um parâmetro adimensional que indica a variação da viscosidade cinemática com a temperatura. Como a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o IV elevado implica menor variação, característica desejável para lubrificantes submetidos a condições de operação com variações de temperatura.

2.7.2. PONTO DE FLUIDEZ

O ponto de fluidez avalia o comportamento do lubrificante em baixas temperaturas. O lubrificante é inicialmente aquecido e, em seguida, resfriado a uma velocidade constante, sendo analisado, durante a queda de temperatura, quanto ao comportamento do fluido em relação ao seu escoamento. A temperatura mínima na qual ainda se observa movimento é denominada ponto de fluidez da substância. Essa propriedade é de suma importância para a avaliação de seu uso em condições de baixa temperatura (HAMROCK, 1991).

Óleos vegetais fluem até aproximadamente -10°C , enquanto os minerais até cerca de -20°C (RIOS, 2015). Para ampliar as possibilidades de uso dos óleos vegetais em temperaturas menores, modificações são necessárias. Por exemplo, a esterificação com álcoois pode contribuir para a redução do ponto de fluidez (MONTEIRO et al., 2022)

2.7.3. ESTABILIDADE OXIDATIVA

É a resistência do óleo a oxidação, ou seja, a reações com oxigênio ao longo do tempo. Trata-se de um processo que deteriora o óleo e o converte em outros tipos de componentes, o que afeta diretamente a sua viscosidade e aumenta sua acidez, contribuindo para a corrosão de metais e reduzindo, assim, a vida útil do lubrificante. O maior problema relacionado à estabilidade oxidativa é a presença de insaturações, como as duplas ligações, que são pontos altamente vulneráveis à oxidação (TEH et al., 2025).

2.7.4. ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica está relacionada à resistência do óleo à degradação química causada pelo calor. Embora a oxidação agravada pelo aumento da temperatura, a resistência térmica considera apenas a degradação provocada pelo calor, sem envolvimento do oxigênio. Um óleo com baixa estabilidade térmica pode apresentar quebra de cadeias, carbonização e perda de viscosidade, fatores que representam risco à vida útil tanto do óleo quanto do equipamento em operação (MURRU et al., 2021).

Quando se analisam os fatores que afetam a estabilidade térmica, observa-se que a presença de insaturações, contaminantes e metais, que podem atuar como catalisadores, contribui negativamente para essa propriedade. Aditivos e transformações químicas que eliminem as insaturações, podem ajudar a produzir um lubrificante mais estável termicamente (XIA et al., 2024).

2.7.5. BIODEGRADABILIDADE

Biodegradabilidade é a capacidade do produto de ser decomposto por micro-organismos em produtos não tóxicos, geralmente gás carbônico e água. A capacidade desses micro-organismos em degradar o material é diretamente afetada por sua natureza, incluindo composição química, tipos de ligações, tipos de ligantes e grupos funcionais orgânicos presentes no lubrificante (MOBARAK et al., 2014).

2.8. ADITIVOS

Apenas as qualidades dos óleos vegetais, mesmo após transformações químicas destinadas a melhorar as características do biolubrificante, podem não ser suficientes para produzir um material competitivo em relação aos lubrificantes à base de petróleo. Para isso, podem ser utilizados aditivos na formulação do biolubrificante, de modo a intensificar as qualidades desejadas e minimizar propriedades indesejáveis (PIRRO et al., 2016).

Os aditivos são muito versáteis e melhoram diversas propriedades do lubrificante. Compostos como ditiofosfato de zinco ou compostos de ácidos sulfônicos são normalmente usados para evitar corrosão e desgaste, polímeros como o polimetacrilatos são normalmente utilizados na melhoria do ponto de fluidez e índice de viscosidade, aminas aromáticas podem ser utilizadas como antioxidantes (PIRRO et al., 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para a condução dos experimentos, foram utilizados os seguintes materiais: óleo de rícino puro (lote 21Q-0049/23) adquirido da empresa 21 Química (Barueri, SP, Brasil); óleo fúsel gentilmente doado pela Usina São Martinho (Pradópolis, SP, Brasil); lipase Eversa Transform 2.0 e peneira molecular 3Å, pellets de 1,6 mm, ambas obtidas da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA); acetona P.A. e ácido clorídrico 37% P.A., ambos adquiridos da Qhemis (Jundiaí, Brasil); álcool etílico absoluto P.A. e solução de fenolftaleína 1%; tiosulfato de sódio P.A.; iodeto de potássio P.A.; solução iodo cloro segundo Wijs F.C:1,0050, todos da Êxodo Científica (Sumaré, Brasil); bifitalato de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio em lentilhas P.A. e sulfato de sódio anidro P.A., todos da Neon (Suzano, Brasil); ácido fórmico 85% P.A. adquirido da Synth (Diadema, Brasil); peróxido de hidrogênio 35% (130 volumes) fornecido pela Anidrol (Diadema, Brasil); tetracloreto de carbono P.A. fornecida pela Dinâmica (Indaiatuba, Brasil) água destilada e água deionizada produzidas em laboratório. Todos os demais reagentes utilizados eram de grau analítico e empregados sem qualquer tratamento prévio.

3.2. EQUIPAMENTOS

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se os seguintes equipamentos disponíveis no Laboratório de Tecnologia Enzimática (LabEnz) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar: agitador mecânico AM-20 da Gehaka (São Paulo, Brasil); banho ultratermostático SL-152 da Solab (Piracicaba, Brasil); bomba de vácuo modelo 122 da Primatec (Itú, Brasil); centrífuga 5403 da Eppendorf AG (Hamburgo, Alemanha); estufa da Nova Ética (Vargem Grande Paulista, Brasil); rotoevaporador da Heidolph Scientific Products GmbH (Schwabach, Alemanha); e incubadora do tipo shaker da Marconi (Piracicaba, Brasil). Além desses, foram empregados balanças analíticas, balões de destilação e volumétricos, béqueres, buretas, condensadores, erlenmeyers, funis, kitassatos, micropipetas, pipetas, provetas, reatores de vidro de 80 mL, termômetros, tubos Falcon, suporte universal com garras, bem como chapas aquecedoras com agitação e uma capela de exaustão.

3.3. PRODECIDMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Foi determinado o índice de saponificação do óleo de mamona utilizado neste trabalho seguindo a norma Cd 3-25 da AOCS . O índice de saponificação corresponde a uma estimativa da massa molecular média dos ácidos graxos presentes na amostra (ESIPOVICH et al., 2024), permitindo uma representação adequada da massa molar do óleo sem a necessidade de uma caracterização detalhada de cada componente.

Antes do procedimento analítico, foi necessário preparar previamente algumas soluções. Inicialmente, preparou-se uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, obtida pela diluição de 42,4 mL de HCl 37% P.A. em água deionizada e completando o volume para 1000 mL em balão volumétrico. Em seguida, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio com concentração aproximada, destinada à padronização do ácido clorídrico. A padronização do NaOH foi realizada por titulação, utilizando-se massa conhecida de bifitalato de potássio (aproximadamente 0,10 g). Por fim, preparou-se a solução alcoólica de hidróxido de potássio empregada no ensaio: 40 g de KOH em lentilhas P.A. foram dissolvidos em 20 mL de água destilada, transferidos para balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com álcool etílico absoluto P.A.

O procedimento experimental inicia-se com a pesagem de uma determinada massa de óleo em um balão de extração ou Erlenmeyer compatível com condensador. Essa massa é definida com base no índice de saponificação esperado para a amostra, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Massa de amostra recomendada em função do índice de saponificação esperado

ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO ESPERADO	MASSA DA AMOSTRA (g)
150 a 200	2,2 – 1,8
200 a 250	1,7 – 1,4
250 a 300	1,3 – 1,2
>300	1,1 – 1,0

Fonte: AOCS Cd 3-25.

Para o óleo de mamona, esperava-se um índice de saponificação próximo de 170 (SILVA, 2024). Assim, foi pesada uma massa entre 1,8 e 2,2 gramas em um Erlenmeyer.

Após a pesagem, adicionaram-se 25 mL da solução alcoólica de KOH ao Erlenmeyer, utilizando uma pipeta volumétrica. O frasco foi então conectado a um condensador e aquecido sobre uma chapa de aquecimento até fervura branda, mantendo-se o sistema sob refluxo até completa saponificação da amostra, o que ocorreu em aproximadamente 1 h e 15 min. Em seguida, a chapa foi desligada e o conjunto foi deixado esfriar. O interior do condensador foi lavado com pequena quantidade de água destilada, direcionada ao Erlenmeyer.

Após o resfriamento, o frasco foi desconectado do condensador, adicionou-se solução indicadora de fenolftaleína e procedeu-se à titulação com a solução de ácido clorídrico previamente padronizada, até o desaparecimento da coloração rosa. O ensaio foi realizado em triplicata para redução de incertezas experimentais, e um branco analítico foi conduzido seguindo exatamente o mesmo procedimento, exceto pela ausência de amostra de óleo, para utilização nos cálculos subsequentes.

3.3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE

Para a reação de hidrólise, preparou-se inicialmente o meio reacional seguindo uma razão molar de 1 mol de óleo para 13 mol de água. Seguindo esta razão molar e as massas molares dos reagentes, pesou-se 62,29 g de óleo de mamona e 15,11 g de água. Essa mistura foi transferida para um reator de vidro encamisado de 80 mL e mantida a 40° C por circulação de água por um banho termostático. Em seguida, o sistema foi colocado sob agitação mecânica a 300 rpm. A reação teve início com a adição da enzima Eversa® Transform 2.0, na forma livre, em proporção correspondente a 1% (m/m) em relação à massa de óleo. O tempo total de reação foi de 24 horas.

O progresso da reação foi monitorado pelo aumento do índice de acidez no meio, visto que a hidrólise do óleo de mamona gera ácidos graxos livres. Alíquotas do meio reacional foram coletadas com micropipeta em intervalos de tempo específicos. Cada alíquota foi transferida para um Erlenmeyer e pesada, adicionando-se em seguida uma solução de acetona e etanol (1:1, v/v) para inibir a atividade enzimática. Após a inativação, as amostras foram tituladas com solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/L previamente preparada. A reação de hidrólise foi conduzida em duplicata.

Amostras foram coletadas nos tempos 0; 5, 15 e 30 minutos; e posteriormente em 1, 2, 4, 8, 12 e 24 horas. Essa distribuição deve-se ao fato de a velocidade da reação ser maior no início e diminuir à medida que se aproxima do equilíbrio, tornando necessária

uma amostragem mais frequente nos primeiros instantes e mais espaçada nas etapas subsequentes.

Ao término da reação, o meio reacional foi centrifugado a 10000 rpm por 5 minutos. A fase superior, rica nos ácidos graxos, foi separada da fase inferior, contendo água, glicerol e enzima, e posteriormente lavada duas vezes com água destilada. Após as lavagens, os ácidos graxos livres foram secos em estufa a 60°C por 24 horas para remoção da água remanescente.

3.3.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Para as reações de esterificação, realizou-se inicialmente um pré-tratamento do óleo fúsel por meio da adição de peneiras moleculares, com o objetivo de remover a água que presente no material. Embora esse procedimento também seja recomendado para os ácidos graxos livres, tal etapa não foi necessária, uma vez que esses ácidos já haviam passado por secagem em estufa na etapa anterior.

O meio reacional foi então preparado utilizando uma razão molar de 1:1 (ácidos graxos livres e álcool isoamílico), considerando-se que o óleo fúsel não consiste em álcool isoamílico puro e que os ácidos graxos livres obtidos previamente também não apresentavam pureza absoluta. Segundo o reportado por Silva et al. (2024), o óleo fúsel, doado pela Usina São Martinho, tinha 73,6% de óleo fúsel em sua composição (massa). Pelos resultados da etapa anterior de hidrólise, cerca de 86% do óleo de mamona teria sido hidrolisado em ácidos graxos livres. Com essas informações, com a massa molecular do álcool isoamílico de 88,15 g/mol e calculando que a massa molar média desses ácidos graxos estaria em torno de 308,77 g/mol, foi feito os cálculos de massa da mistura de ácidos graxos livres e óleo fúsel necessário para a reação mantendo-se a razão molar 1:1. Foi pesado 37,500 g dos óleos obtidos após a hidrólise e 12,524 g de óleo fúsel. Adicionou-se ainda peneira molecular à mistura reacional, com a finalidade de adsorver a água gerada durante a reação e evitar a hidrólise dos ésteres formados. A quantidade de peneira foi calculada com excesso de 10% em relação ao peso teórico de água formado. A peneira molecular utilizada tinha capacidade de adsorção de 0,22 g de água/g de pellet. Feitos os cálculos de quanta água seria formada considerando conversão de 100%, e considerando excesso de 10%, foi adicionado 9,41 gramas de pellets ao meio reacional.

A mistura foi transferida para um reator de vidro encamisado de 80 mL, mantida a 40 °C por meio de banho tesmostático e agitada mecanicamente a 300 rpm. A reação foi

iniciada pela adição da enzima Eversa® Transform 2.0, na forma livre, na proporção de 8% (m/m) em relação à massa de ácidos graxos livres. Para garantir uma boa conversão, porém evitando excesso de álcool que dificultaria etapas posteriores de separação, quantidades adicionais de óleo fúsel foram inseridas em momentos em que a reação atingia o equilíbrio, assegurando assim disponibilidade suficiente de álcool isoamílico para reagir com o saldo de ácidos graxos livres. Essas adições ocorrem nos tempos de 12 h e 24 h. O tempo total de reação foi de 48 h.

O acompanhamento da reação foi realizado de maneira análoga ao procedimento adotado na etapa de hidrólise. No caso da esterificação, à medida que os ésteres se formavam e os ácidos graxos livres eram consumidos, observa-se a diminuição do índice de acidez do meio. Foram coletadas alíquotas em tempos determinados, pesadas em Erlenmeyer, submetidas à adição da solução de acetona etanol (1:1, v/v) para inativação enzimática e posteriormente tituladas com solução hidróxido de potássio. A reação de esterificação foi conduzida em duplicata.

Após o término da reação, realizou-se uma filtração a vácuo em kitassato para separar as peneiras moleculares da fase líquida. Em seguida, a fase líquida foi submetida à evaporação sob vácuo em rotoevaporador, com o objetivo de separar os ésteres formados do óleo fúsel remanescente. O equipamento foi operado a 80°C, com rotação de 30 rpm, e o processo durou cerca de 4 horas.

O produto de fundo, rico em ésteres, foi então submetido a uma etapa de polimento caustico, cujo objetivo é saponificar os ácidos graxos livres residuais (MIRANDA et al., 2020). Primeiramente, determinou-se o teor de ácidos graxos livres remanescente pelo método AOCS Ca 5a-40, modificado por Rukunidin et al (1998). Uma alíquota foi da amostra foi misturada com etanol puro e titulada com uma solução de hidróxido de potássio de concentração conhecida, permitindo o cálculo da quantidade de ácidos graxos residual. Com base nesse valor, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio 4% (m/v) na proporção de 1,15 mol de hidróxido de sódio por mol de ácido graxo livre residual.

Essa mistura resultante foi submetida à agitação em shaker orbital a 60°C e 60 rpm por uma hora. Após esse período, procedeu-se à decantação por 10 minutos a 60°C, seguida de centrifugação a 10400 rpm por 10 minutos. A fase leve recuperada foi lavada com água destilada quente, utilizando volume igual ao da amostra, e centrifugada novamente nas mesmas condições. Essa sequência — lavagem, centrifugação e

recuperação da fase leve — foi repetida três vezes. Por fim, o material foi colocado em estufa a 60°C para secagem durante a noite.

3.3.4. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

A reação de epoxidação foi realizada com base em um estudo prévio de Sabi (2025), com algumas adaptações. Nesse estudo, as proporções dos reagentes são expressas em massa; portanto, toda a metodologia aqui descrita foi dimensionada para a epoxidação de 10 g de éster.

Inicialmente, 10 g do éster isoamílico produzido foram transferidos para um frasco de propileno imerso em um banho termostático a 55°C, contendo 5,2 gramas de água destilada, e equipado com agitação mecânica a 500 rpm. Em seguida, foram adicionados 2,16 g de ácido fórmico (85%, m/m), seguidos da adição, gota a gota, de 3,6 g de peróxido de hidrogênio (35%, m/m). A reação prosseguiu por 4 horas. Após o término, o meio reacional foi transferido para um funil separador, permitindo a separação entre a fase orgânica (ésteres epoxidados) e a fase aquosa. A fase orgânica foi lavada cinco vezes com água destilada a 70°C. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio anidro, na proporção de 20% (m/m) em relação à massa total de éster epoxidado, para remoção da umidade residual.

3.3.5. DETERMINAÇÃO DE ANÉIS OXIRANO

O acompanhamento em tempo real da reação de epoxidação não é simples, uma vez que os reagentes empregados (ácido fórmico, peróxido de hidrogênio e perácido formado *in situ*) podem participar de reações paralelas, sofrer decomposição ou volatilização. Isso dificulta a implementação de métodos analíticos simples e diretos para monitorar o progresso da reação (SANTIN et al., 2012).

Ainda assim, é importante determinar, após a reação, a conversão das ligações duplas em anéis oxirano. Para isso, diferentes metodologias podem ser empregadas.

O método mais direto é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Com base nas interações das vibrações moleculares com a radiação infravermelha, é possível identificar a presença e intensidade de bandas características de ligações duplas C=C e de anéis epóxidos. Assim, por meio da transmitância/absorbância em regiões específicas do espectro, quantifica-se a diminuição das duplas ligações e o aumento relativo das bandas atribuídas ao anel oxirano (AMRUTHA et al., 2025).

Outra abordagem, mais indireta, é a determinação do índice de iodo antes e depois da epoxidação. O índice de iodo (AOCS Cd 1-25) expressa o grau de insaturação de óleos, gorduras e ésteres. Assim, quanto maior a quantidade de ligações duplas, maior o índice. Após a epoxidação, a conversão das ligações C=C em epóxidos reduz a insaturação e, conseqüentemente, diminui o índice de iodo. A diferença entre os valores inicial e final fornece uma estimativa da conversão das ligações duplas.

Para a determinação experimental do índice de iodo, foram pesados 0,25 g da amostra (líquida e previamente filtrada) em um Erlenmeyer de 500 mL com tampa. Em seguida, foram adicionados 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijs, homogeneizando-se a mistura por agitação. A mistura foi protegida da luz e mantida em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente. Após esse período, foram adicionados 10 mL de uma solução de iodeto de potássio 15% (m/v) e 100 mL de água destilada recém-fervida e resfriada. A solução foi titulada com tiossulfato de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento de fraca coloração amarela; em seguida, acrescenta-se 2 mL de solução indicadora de amido 1% (m/v), completando-se a titulação até desaparecimento da coloração azul. O ensaio foi realizado em triplicata para redução de incertezas experimentais, e um branco analítico foi conduzido seguindo exatamente o mesmo procedimento, exceto pela ausência de amostra de éster, para utilização nos cálculos subsequentes

3.4. PROCEDIMENTO DE CÁLCULO

3.4.1. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação representa a quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura em condições específicas. Esse índice é calculado pela Equação 1:

$$IS = \frac{(V_B - V_A) \times C_{HCl} \times 56,11}{m_A} \quad (1)$$

onde: IS é o índice de saponificação (mg KOH/g); V_B é o volume de solução de HCl gasto na titulação do branco (mL); V_A é o volume de solução de HCl gasto na titulação da amostra (mL); C_{HCl} é a concentração da solução de HCl (mol/L); 56,11 é a massa molar do KOH (g/mol); e m_A é a massa da amostra (g).

As análises foram realizadas em triplicata, e o resultados foram expressos como a média $\pm$ desvio-padrão.

A partir do índice de saponificação, calcula-se o peso molecular médio teórico de um triglicerídeo puro, segundo a Equação 2 (NIELSEN, 2014):

$$PM = \frac{3 \times 1000 \times 56,11}{IS} \quad (2)$$

onde: PM é o peso molecular médio do triglicerídeo (g/mol); 3 representa o número de cadeias de ácidos graxos por molécula de triglicerídeo; 1000 é um fator de conversão de miligramas para gramas; 56,11 é a massa molar do KOH (g/mol); e IS é o índice de saponificação (mg KOH/g).

3.4.2. HIDRÓLISE

O acompanhamento da reação de hidrólise foi realizado conforme o método descrito por SU et al. (2018). O índice de acidez (IA) é obtido pela Equação 3:

$$IA = \frac{56,11 \times C_{KOH} \times V_{KOH}}{m_A} \quad (3)$$

onde: IA é o índice de acidez da amostra (mg KOH/g); C_{KOH} é a concentração da solução de KOH (mol/L); V_{KOH} é o volume da solução de KOH gasto na titulação (mL); 56,11 é a massa molar do KOH (g/mol); e m_A é a massa da amostra (g).

O rendimento da hidrólise é calculado pela relação entre o IA obtido e o índice de saponificação (IS) do óleo inicial, conforme Equação 4:

$$Rendimento da Hidrólise (\%) = \frac{IA}{IS} \times 100 \quad (4)$$

Os valores foram obtidos em duplicata e expressos como média $\pm$ desvio-padrão.

3.4.3. ESTERIFICAÇÃO

O peso molar dos ácidos graxos livres foi estimado estequiometricamente seguindo a reação disposta na Figura 1. O peso molar é obtido pela equação 5:

$$PM_{AGL} = \frac{(PM_{\text{Óleo}} + 3 \times PM_{\text{Água}} - PM_{\text{Glicerol}})}{3} \quad (5)$$

onde: PM_{AGL} é o peso molar médio dos ácidos graxos livres formados na hidrólise (g/mol); $PM_{\text{Óleo}}$ é o peso molar médio dos triglicerídeos puros obtido pelo índice de

saponificação (g/mol); $PM_{\text{Água}}$ é o peso molar da água (g/mol); e PM_{Glicerol} é o peso molar do glicerol (g/mol).

O acompanhamento da reação de esterificação foi realizado pela redução do índice de acidez ao longo do tempo. O rendimento da esterificação é calculado pela Equação 6:

$$\text{Rendimento da Esterificação (\%)} = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \times 100 \quad (6)$$

onde: IA_0 é o índice de acidez no tempo zero (mg KOH/g); IA_t é o índice de acidez no tempo t da reação (mg KOH/g).

3.4.4. ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo representa a quantidade, em gramas de iodo, que reage com as ligações duplas de 100 gramas de amostra. Este índice pode ser calculado pela Equação 7:

$$II = \frac{(V_B - V_A) \times C_{Na_2S_2O_3} \times 12,69}{m_A} \quad (7)$$

onde: II é o índice de iodo (g de I_2 /100 g de amostra); V_B é o volume gasto de $Na_2S_2O_3$ na titulação do branco (mL); V_A é o volume gasto de $Na_2S_2O_3$ na titulação da amostra (mL); $C_{Na_2S_2O_3}$ é a concentração da solução de $Na_2S_2O_3$ (mol/L); 12,69 é um fator de conversão de mL de $Na_2S_2O_3$ para g de I_2 /100 g de amostra; e m_A é a massa da amostra (g). As análises foram realizadas em triplicata, e o resultados foram expressos como a média $\pm$ desvio-padrão.

Além disso, é possível determinar a conversão das duplas ligações pela equação 8 (DOMINGUEZ-CANDELA et al., 2022):

$$X_{II}(\%) = \frac{II_0 - II_f}{II_0} \times 100 \quad (8)$$

onde: X_{II} é a conversão das ligações duplas (%); II_0 é o índice de iodo da amostra antes da reação de epoxidação (g de I_2 /100 g de amostra); e II_f é o índice de iodo da amostra após reação de epoxidação (g de I_2 /100 g de amostra).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

A Tabela 2 mostra os resultados do índice de saponificação do óleo de mamona (rícano). O valor médio encontrado foi de $174,54 \pm 0,29$ mgKOH/g de óleo.

Tabela 2: Índice de saponificação do óleo de rícino obtido por titulação ácido-base usando solução titulante de HCl $0,4613 \pm 0,0053$ mol/L e fenolftaleína como indicador

Amostra	Massa de óleo	Volume de solução de HCl gasto na titulação	Índice de saponificação
1	1,9762	16,6	174,21
2	2,0300	16,2	174,70
3	1,9556	16,7	174,72
Branco	-	29,9	-

Fonte: Autor.

O valor do índice de saponificação encontrado está próximo ao reportado por Silva et al. (2024), que analisou o mesmo óleo, do mesmo lote, e encontraram $169,3 \pm 1,5$ mgKOH/g de óleo. A discrepância observada pode estar relacionada ao fato do óleo ter sido armazenado por mais de um ano entre as duas análises. Ainda assim, , ambos os valores permanecem dentro da faixa esperada para o óleo de mamona, 165,50-187,46 mgKOH/g (OMARI et al., 2015).

A partir do índice de saponificação obtido, foi calculada a massa molar média do óleo, resultando em 964,39 g/mol. Em catálogos comerciais, os valores de massa molar para óleo de mamona geralmente se situam próximos de 933 g/mol, porém esses produtos costumam apresentar composições contendo $\geq 90\%$ de ácido ricinoleico. No estudo de Silva et al. (2024), a caracterização do óleo deste lote mostrou uma composição de 68,5% de ácido ricinoleico, 15,4% de ácido linoleico, e o restante não foi caracterizado. Dessa forma, torna-se evidente que a diferença significativa na composição dos ácidos graxos explica o desvio entre a massa molar calculada neste trabalho e os valores reportados em catálogos comerciais.

4.2. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE MAMONA

Os resultados das reações de hidrólises estão apresentados na Tabela 3 e representados graficamente na Figura 4.

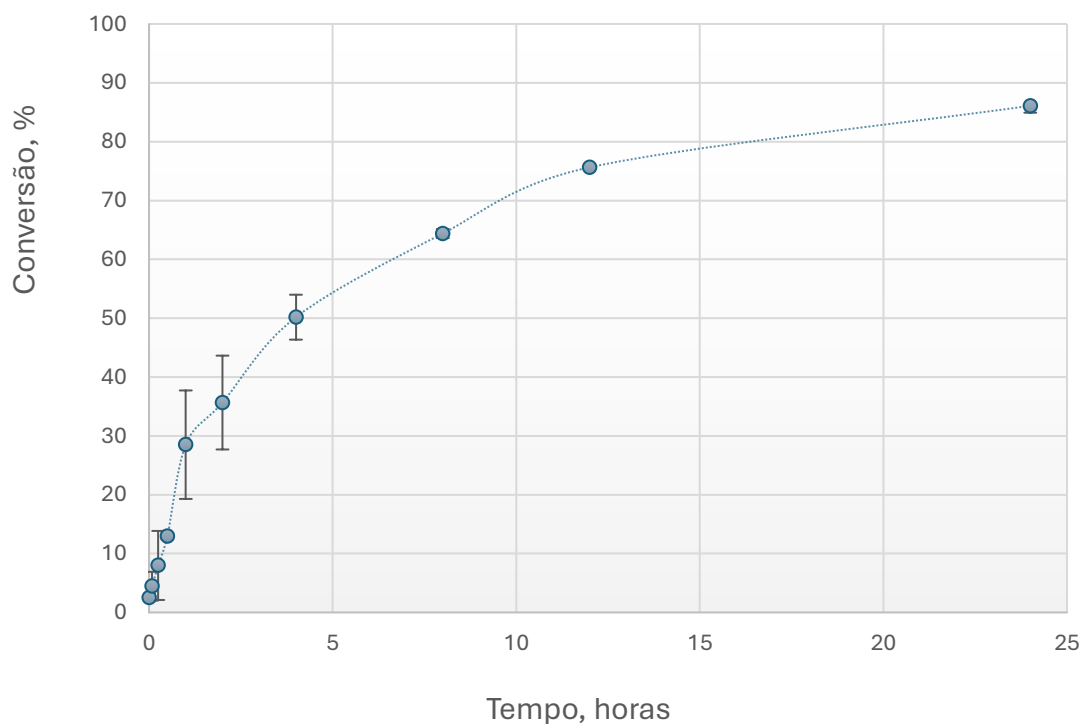
Pode-se observar que as reações de hidrólise atingiram um rendimento de aproximadamente 86% em 24 h. É possível que essa conversão pudesse aumentar se aproximando de 100% com tempos de reação mais longos; entretanto, para os objetivos do estudo, o valor obtido após 24 horas já foi considerado satisfatório.

Tabela 3. Conversão das reações de hidrólise do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar óleo/água de 1:13 e 1% (m/m) de Eversa Transform 2.0 em relação à massa de óleo.

Tempo (min)	Conversão $\pm$ Desvio
0	2,51 $\pm$ 0,63
5	4,45 $\pm$ 2,45
15	7,98 $\pm$ 5,87
30	12,97 $\pm$ 0,53
60	28,50 $\pm$ 9,22
120	35,67 $\pm$ 7,97
240	50,18 $\pm$ 3,82
480	64,39 $\pm$ 0,77
720	75,64 $\pm$ 0,31
1440	86,10 $\pm$ 1,17

Fonte: Autor.

Figura 4. Perfil de conversão das reações de hidrólise do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar óleo/água de 1:13 e 1% (m/m) de Eversa Transform 2.0 em relação à massa de óleo



Fonte: Autor.

Observa-se também que ocorreram desvios elevados nos tempos de 15 min, 1 h e 2 h. Durante esse intervalo, a agitação do meio reacional não estava plenamente eficiente, resultando na formação de volume morto no reator. Pouco após 1 h de reação, esses problemas foram corrigidos com a troca dos impelidores, o que proporcionou uma agitação mais homogênea. Isso explica por que, a partir desse ponto, os desvios diminuíram substancialmente.

Quando comparada a conversão das reações de hidrólise com as reportadas no estudo de Silva et al. (2024), com as mesmas condições de temperatura, razão molar e enzima utilizada, porém, com diferentes condições de agitação (240 rpm) e concentração de enzima (0,5% e 5%), o presente estudo teve uma conversão levemente maior visto que foi obtido uma conversão de 80% em 4 horas com concentração de 5% de enzima e uma conversão próxima de 70% em 24h com concentração de 0,5% de enzima.

Adicionalmente, uma revisão de Nitbani et al. (2022), comparou diferentes métodos para conduzir a hidrólise do óleo de mamona incluindo: métodos clássicos como processo de Colgate-Emery; processo de Twitchel; hidrólise catalisada por bases; hidrólise catalisada por outras enzimas. O estudo reportou que esses métodos conseguiram uma conversão acima de 90%, todavia, atrelados a alta conversão existem desvantagens operacionais. Seja pelo uso de ácidos/bases fortes em alta concentração (ácido sulfúrico no processo Twitchel; hidróxido de sódio nas hidrólises catalisadas por bases), pela necessidade de altas pressões e temperaturas (40 bar e 250°C para o processo Colgate-Emery; 80°C nas hidrólises catalisadas por bases). Além disso muitos desses processos tem problemas com efluentes formados e subprodutos que precisariam de tratamento. Como a melhor alternativa o estudo aponta a utilização da lipase lipozyme TL IM que teve uma taxa de conversão de $96,2 \pm 1,5\%$ em 39,2h de reação a 41,3°C. Quando comparado com a taxa de conversão obtida neste estudo, conclui-se que foi obtido uma taxa de conversão bem satisfatória para o tempo de reação utilizado.

4.3. ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

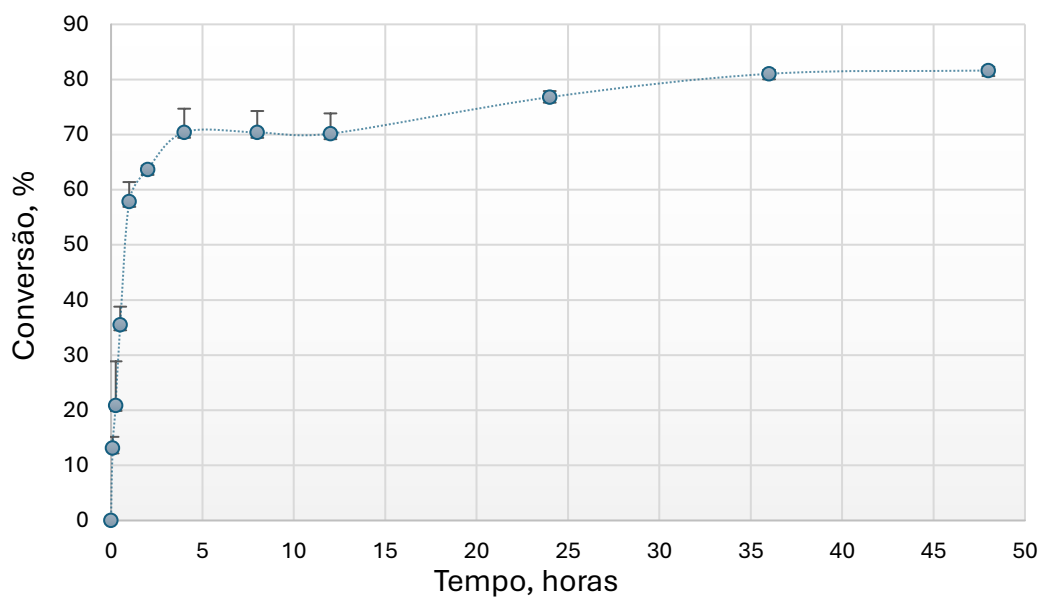
Os resultados das reações de esterificação estão apresentados na Tabela 4 e representados graficamente na Figura 5.

Tabela 4. Conversão das reações de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar ácidos graxos livres/álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel) de 1:1, 8% (m/m) de Eversa Transform 2.0.

Tempo (horas)	Conversão $\pm$ Desvio (%)
0	0
0,083	13,16 $\pm$ 2,00
0,25	20,88 $\pm$ 7,99
0,5	35,49 $\pm$ 3,29
1	57,89 $\pm$ 3,50
2	63,69 $\pm$ 0,68
4	70,41 $\pm$ 4,28
8	70,40 $\pm$ 3,87
12	70,17 $\pm$ 3,67
24	76,79 $\pm$ 1,10
36	81,02 $\pm$ 0,72
48	81,61 $\pm$ 0,68

Fonte: Autor.

Figura 5: Perfil de conversão das reações de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de mamona em relação ao tempo. Condições de reação: 40° C, 300 rpm, razão molar ácidos graxos livres/álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel) de 1:1, 8% (m/m) de Eversa Transform 2.0.



Fonte: Autor.

Nas condições de reação avaliadas, a esterificação atingiu um equilíbrio próximo das 4 horas de reação, ponto em que a conversão se estabiliza em torno de 70%. A partir desse momento, já seria possível realizar a adição de óleo fúsel para deslocar o equilíbrio e aumentar a conversão final; no entanto, não havia dados prévios que indicassem esse comportamento, motivo pelo qual a adição após 12 e 24 horas de reação.

As adições de óleo fúsel elevaram a conversão final da reação em aproximadamente 12%, alcançando valores em torno de 82%. Observa-se também que, antes das adições, alguns desvios eram relativamente altos, especialmente nas primeiras horas. Após a adição, as repetições apresentaram valores muito mais próximos, indicando que a reação se aproximou de sua conversão máxima para as condições utilizadas.

Levando em conta o que foi reportado no estudo de Silva et al. (2024), nas condições de reação de 40°C, razão molar de 3,5:1 mols de álcool isoamílico/mol de ácido graxo livre, concentração de enzima de 0,5% massa de enzima/massa de ácido graxo livre e agitação a 250 rpm. Foi obtido uma conversão de 80% após 26 horas de reação. Outro ensaio feito durante o estudo foi variando a razão molar de 3,5:1 para a razão de 1:1. Neste ensaio uma conversão próxima de 60% foi obtida após 26 horas. Quando comparado os resultados, antes da primeira adição de óleo fúsel, a razão molar era 1:1, e foi atingida o equilíbrio em 4 horas com conversão de 70%. Muito dessa diferença se deve ao fato da carga enzimática ser muito maior (8%), algo que aumenta a velocidade da reação. Após a segunda adição de óleo fúsel, a razão molar se aproximou de 1,5:1 mol de óleo fúsel/mol de ácido graxo livre e mesmo assim foi obtido uma conversão de 82%, muito semelhante ao ensaio de razão molar 3,5:1 e conversão de 80%. Desta forma, os resultados obtidos são satisfatórios na esterificação enzimática dos ácidos graxos livres tendo possibilidades de diminuição do tempo de reação pela adição de óleo fúsel após 4 horas de reação ou até sacrificar a velocidade de reação para utilizar uma carga enzimática menor.

4.4. EPOXIDAÇÃO DOS ÉSTERES ISOAMÍLICOS

4.4.1. ÍNDICE DE IODO

Os resultados do índice de iodo estão apresentados na Tabela 5 para o éster antes das reações de epoxidação e na Tabela 6 para o éster após as reações de epoxidação. Os valores médios obtidos foram de $34,97 \pm 2,45$ e $29,85 \pm 1,42$, respectivamente. A conversão das ligações duplas foi estimada em 14,64%.

Tabela 5. Índice de iodo do éster isoamílico antes da epoxidação produzido, determinado por titulação ácido-base usando solução titulante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0,09722 \pm 0,0016$ mol/L) e solução de amido como indicador.

Amostra	Massa de amostra	Volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação	Índice de iodo
1	0,2542	18,0	35,49
2	0,2793	18,1	32,30
3	0,2532	17,8	37,12
Branco	-	25,3	-

Fonte: Autor.

Tabela 6. Índice de iodo do éster isoamílico produzido após epoxidação, determinado por titulação ácido-base usando solução titulante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0,09722 \pm 0,0016$ mol/L) e solução de amido como indicador

Amostra	Massa de amostra	Volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação	Índice de iodo
1	0,2693	19,0	29,32
2	0,2701	19,1	28,78
3	0,2589	18,8	31,46
Branco	-	25,3	-

Fonte: Autor.

Com base nos valores de índice de iodo obtidos e na conversão calculada, conclui-se que a reação não apresentou o desempenho esperado. Estudos como o de Dominguez-Candela (2022) reportam índice de iodo para o óleo de semente de chia da ordem de 197, o qual diminui para valores próximos de 13 após as reações de epoxidação, correspondendo a uma conversão de aproximadamente 93% das ligações duplas.

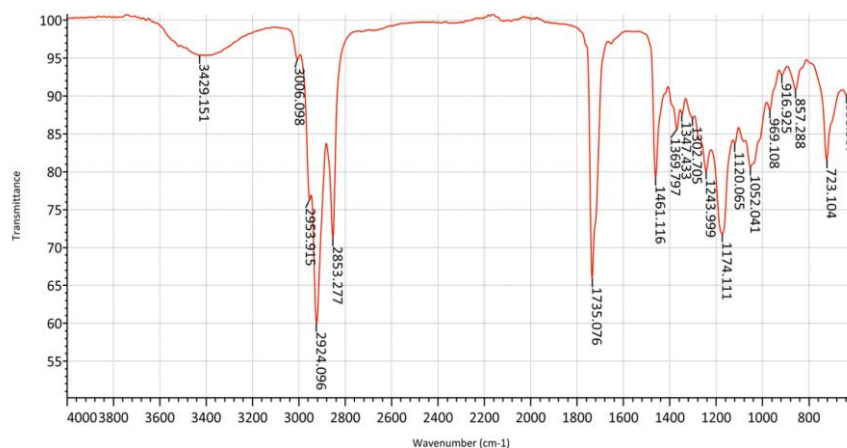
A metodologia apresentada por Sabi (2025), utilizada como referência para as reações de epoxidação neste trabalho, resultou em uma conversão de aproximadamente 45% das duplas ligações, com redução do índice de iode de cerca de 95 para aproximadamente 54.

A baixa eficiência observada pode estar associada a limitações da metodologia empregada, como o reduzido volume reacional, que pode ter comprometido a eficiência da agitação, e a adição do peróxido de hidrogênio de forma gota a gota, sem controle definido da taxa de adição. Assim, faz-se necessária a realização de estudos mais aprofundados para a avaliação e otimização das condições reacionais.

4.4.2. FTIR

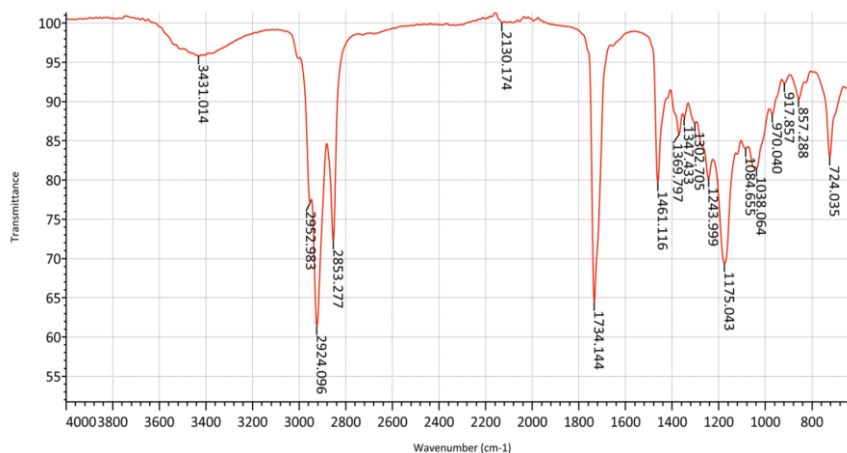
As análises por FTIR foram realizadas em laboratório externo, na Central Analítica do Departamento de Química (DQ) da UFSCar. As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros dos ésteres isoamílicos produzidos antes e após a reação de epoxidação, respectivamente.

Figura 6: Espectro de FTIR do éster isoamílico produzido antes da reação de epoxidação.



Fonte: Elaborado pela Central Analítica do DQ – UFSCar

Figura 7: Espectro de FTIR do éster isoamílico produzido após reação de epoxidação.

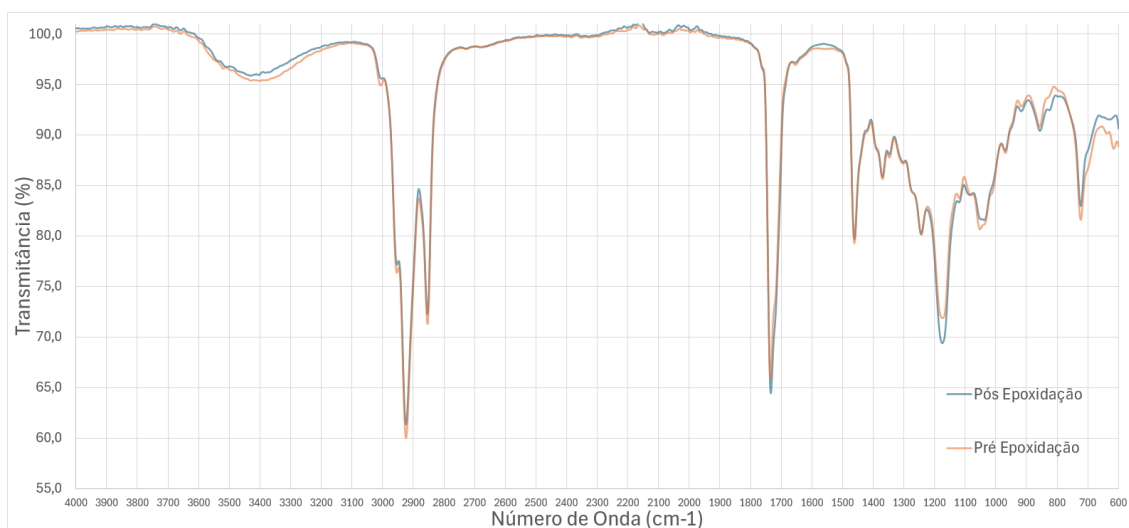


Fonte: Elaborado pela Central Analítica do DQ – UFSCar

Por meio da análise de bandas características é possível verificar a presença ou ausência de determinados grupos funcionais. No presente estudo, o principal interesse concentra-se nos picos de transmitância associados às ligações duplas (~ 3000 e $\sim 720\text{ cm}^{-1}$), ao anel oxirano ($820\text{-}950\text{ cm}^{-1}$), às hidroxilas ($3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) e ao grupo éster ($\sim 1750\text{ cm}^{-1}$). Adicionalmente, é relevante observar as bandas correspondentes às ligações -C-O-C- ($1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), uma vez que estas estão presentes tanto nos anéis oxirano quanto nos grupos éster (AMRUTHA et al., 2025)

Para facilitar a comparação, ambos os espectros foram sobrepostos em um mesmo gráfico, apresentado na Figura 8, no qual o espectro anterior à epoxidação está representado em laranja e o espectro posterior à epoxidação em azul.

Figura 8: Espectro de FTIR dos ésteres isoamilícos antes e após a reação de epoxidação



Fonte: Autor.

A análise das bandas de interesse por FTIR confirma a presença dos grupos funcionais hidroxila e éster em ambas as amostras, indicando que o produto obtido corresponde efetivamente a um éster. Observa-se que os picos associados às ligações duplas apresentam maior intensidade antes da epoxidação, comportamento em função da conversão dessas ligações em anéis oxirano durante a reação de epoxidação. Após o processo, as bandas atribuídas ao anel oxirano tornam-se mais evidentes, indicando que houve conversão das ligações duplas. Entretanto, a intensidade relativamente modesta dessas bandas, em conjunto com a redução limitada do índice de iodo, corrobora que a conversão promovida pela reação de epoxidação foi parcial e inferior ao esperado.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste estudo, foram obtidos resultados satisfatórios nas etapas de hidrólise do óleo de mamona em ácidos graxos livres (conversão de aproximadamente 86%) e, principalmente, na subsequente esterificação desses ácidos com óleo fúsel (conversão de cerca de 82%), realizada sem etapas intermediárias de purificação. Esses resultados evidenciam o elevado desempenho da lipase Eversa Transform 2.0 em ambas as reações, indicando sua alta especificidade em relação ao ácido ricinoleico e ao álcool isoamílico.

Em contraste, as reações de epoxidação apresentaram conversão inferior ao esperado. Estudos adicionais são necessários para elucidar as causas dessa baixa eficiência, que podem estar associadas a reações paralelas ou a limitações da metodologia empregada. Os resultados do índice de iodo indicam um baixo teor de ligações duplas na amostra, o que influencia diretamente suas propriedades físico-químicas.

Sob o ponto de vista teórico, as modificações estruturais promovidas pela esterificação seguida de epoxidação indicam potencial melhoria das propriedades lubrificantes do produto, especialmente no que se refere ao ponto de fluidez e à estabilidade térmica e oxidativa. No entanto, análises físico-químicas e tribológicas específicas são necessárias para confirmar essas hipóteses.

6. REFERÊNCIAS

ALENEZI, Raslan; WANG, Jiawei; SANTOS, Regina; LEEKE, Gary A.; et al. **Continuous flow hydrolysis of sunflower oil for biodiesel.**, 2010 DOI: 10.1080/15567030802612341.

ALI, Sajid; KHAN, Sumera Afzal; HAMAYUM, Muhammad; LEE, In-Jung; **The recent advances in the utility of microbial lipases: a review.** Microorganisms 2023, 11, 510. DOI: 10.3390/microorganisms11020510,

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. WIJS METHOD FOR IODINE VALUE. **AOCS CD 1-25.**

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. SAPONIFICATION VALUE OF FATS AND OILS. **AOCS CD 3-25.**

AMRUTHA, N.R.; MURTHY, P.S.K.; REDDY, J.P.; **Epoxidized safflower oil: Synthesis and evaluation of its performance as bioplasticizer for polyactic acid films.** Industrial Crops & Products 2025. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.120360

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2025, Seção 4, Tabela 4.1 (Produção de etanol anidro e hidratado, segundo grandes regiões e unidades da Federação – 2015-2024), disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2025#Secao4>, acesso em 21/11/2025.

AZANIA, Andréa Aparecida de Padua Mathias. **Potencialidade herbicídica do óleo fúsel**, 2007. Tese (Doutorado em Agronomia – Produção Vegetal) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2007

BORUGADDA, Venu Babu; GOUD, Vaibhav V. **Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogenous ion-exchange resin (IR-120) as catalyst.** Energy Procedia, v. 54, p. 75–84, 2014. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.249

CARVALHO, Jéssyca Ketterine; TELEKEN, Joel Gustavo; dos SANTOS, Paulo Menegotto; RODRIGUES, Maria Luiza Fernandes; MARTINS, Cleide Viviane Buzanello. **Microbial lipases: propitious biocatalysts for various biotechnological applications.** REA – Revista de estudos ambientais v.25, n. 1, p.44-66, 2023. DOI: 10.7867/1983-1501.2023V25N1P48-66

CECILIA, Juan Antonio; PLATA, Daniel Ballesteros; SABOYA, Rosana Maria Alves; DE LUNA, Francisco Murilo Tavares; CAVALCANTE JR., Célio L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique. **An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives.** Processes, 2020. DOI: 10.3390/pr8030257.

DERAWI, Darfizzi; SALIMON, Jumat. **Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid**. E-Journal of Chemistry, 2010. DOI: 10.1155/2010/384948.

DOMINGUEZ-CANDELA, Ivan; LERMA-CANTO, Alejandro; CARDONA, Salvador Cayetano; LORA, Jaime; FOMBUENA, Vicent. **Physicochemical characterization of novel epoxidized vegetable oil from chia seed oil**. Materials 2022, 15, 3250. DOI: 10.3390/ma15093250

DOTEL, Scarlet; POZO, Penélope. **Impact of the Consumption of Adulterated Oils and Alcoholic Beverages. Section A: A review of analytical techniques to ensure the purity of edible oils**. International Journal of Scientific and Research Publications, 2023. DOI: 10.29322/IJSRP.13.08.2023.p14024

DUAN, Yu; DU, Zongliang; YAO, Yongyi; LI, Ruixia; WU, Dacheng. **Effect of molecular sieves on lipase-catalyzed esterification of rutin with stearic acid**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 6219-6225, 2006. DOI: 10.1021/jf0607617

ESIPOVICH, Anton L.; KANAKOV, Evgeny A.; CHARYKOVA, Tatyana A.; OTOPKOVA, Ksenia V.; SMIRNOV, Mikhail A.; MITYUKOVA, Yulia A.; BELOUSOV, Artem S. **A comprehensive study on physicochemical properties of fatty acid esters derived from different vegetable oils and alcohols and their potential application**. Energies, 2024. DOI: 10.3390/en17246407

FABER, Kurt. **Biotransformations in Organic Chemistry**. 6. ed. Springer, 2011.

FERREIRA, Matheus M.; de OLIVEIRA, Gustavo F.; BASSO, Rodrigo C.; MENDES, Adriano A.; HIRATA, Daniela B. **Optimization of free fatty acid production by enzymatic hydrolysis of vegetable oils using a non-commercial lipase from *Geotrichum candidum***. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2019. DOI: 10.1007/s00449-019-02161-2

FERREIRA, Marcela C.; MEIRELLES, Antonio J. A.; BATISTA, Eduardo A. C. **Study of the Fusel Oil Distillation Process**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. DOI: 10.1021/ie300665z.

GARCÍA-MIRAND, J.Santos; AGUILERA-CAMACHO, Luis Daniel; HERNÁNDEZ-SIERRA, María Teresa; MORENO, Karla J. **A comparative analysis of the Lubricating Performance of an eco-friendly lubricant vs mineral oil in a metallic system**. Coatings, 2023, 13, 1314. DOI: 10.3390/coatings13081314

GODOY, Marcelo Andrade de. **Estudo da lipase Eversa® Transform 2.0 nas formas livre e imobilizada e sua aplicação na reação de transesterificação da triacetina**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

GUIMARÃES, José Renato; MIRANDA, Letícia Passos; FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto; TARDIOLI, Paulo Waldir. **Immobilization of Eversa® Transform via CLEA**

technology converts it in a suitable biocatalyst for biolubricant production using waste cooking oil. *Molecules*, 2021. DOI: 10.3390/molecules26010193

HAMROCK, B.J. **Fundamentals of fluid film lubrication.** 1991.

JAFARI, Aliakbar; MAJDOUB, Mohammed; SENGOTTUVELU, Dineshkumar; UCAK-ASTARLIOGLU, Mine G.; AL-Ostaz, Ahmed; NOURANIAN, Sasan. **Tribological properties of synthetic and biosourced lubricants enhanced by graphene and its derivatives: A review.** *ACS Omega* 2024, 9, 50868-50893 DOI: 10.1021/acsomega.4c06845

KHAN, Nishat R.; RATHOD, Virendra K. **Enzyme catalyzed synthesis of cosmetic esters and its intensification: A review.** *Process Biochemistry*, 2015. DOI: 10.1016/j.procbio.2015.07.014

KUMAR, Ashok; DHAR, Kartik; KANWAR, Shamsheer Singh; ARORA, Pankaj Kumar. **Lipase catalysis in organic solvents: advantages and applications.** *Biological Procedures Online* 2016, 18:2. DOI: 10.1186/s12575-016-0033-2

LIMA, Rosemar de. **Produção de ésteres com potencial lubrificantes a partir de esterificação enzimática do óleo fúsel com ácidos graxos de cadeia longa saturado e insaturado.** 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade federal São Paulo, Escola de engenharia de Lorena, Lorena, 2020

MAKKONEN, I. **Environmentally compatible oils.** Pointe-Claire: Forest Engineering Research Institute of Canada (FERIC), 1994.

MANNU, Alberto; MELE, Andrea. **Fischer-Speier Esterification and Beyond: Recent Mechanistic Advances.** *Catalysts*, 2024. DOI: 10.3390/catal14120931.

MIRANDA, Letícia Passos; GUIMARÃES, José Renato; GIORDANO, Roberto Campos; FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto; TARDIOLI, Paulo Waldir. **Composites of crosslinked aggregates of Eversa® Transform and magnetic nanoparticles. Performance in the ethanolysis of soybean oil.** *Catalysts* 2020, 10, 817. DOI: doi:10.3390/catal10080817

MOBARAK, H.M.; MOHAMAD, E. Niza; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; AL MAHMUD, K.A.H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A.M. **The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 2014, 34-43. DOI: 10.1016/j.rser.2014.01.062

MONTEIRO, Rodolpho R. C.; BERENGUER-MURCIA, Ángel; ROCHA-MARTIN, Javier; VIEIRA, Rodrigo S.; FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto. **Biocatalytic production of biolubricants: Strategies, problems and future trends.** *Biotechnology Advances*, 2022. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2023.108215

MURRU, Clarissa; BADÍA-LAÍÑO, Rosana; DÍAZ-GARCÍA, Marta E. **Oxidative stability of vegetal oil-based lubricants.** *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 1459-1476. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06988

NETA, Maria Marliete F. Melo; LIMA, Gustavo R.R.; TAVARES, Philipe de O.; FIGUEREDO, Igor de M.; ROCHA, Wesley da S.; RIBEIRO FILHO, Paulo, R.C.F.; CAVALCANTE, Jr., Célio L.; LUNA, Francisco Murilo T. **Thermo-oxidative stability and tribological Properties of biolubricants obtained from castor oil fatty acids and isoamyl alcohol.** Lubricants 2023, 11, 490. DOI: 10.3390/lubricants11110490

NIELSEN, Suzanne. **Food Analysis.** New York: Springer, 2014. ISBN 978-1-4419-1477-4.

NITBANI, Febri Odel; TJITDA, Putra Jiwamurwa Pama; WOGO, Hermania Em; DETHA, Annytha Ina Rohi. **Preparation of Ricinoleic Acid from Castor Oil: A Review.** Journal of Oleo Science, 2022. DOI: 10.5650/jos.ess21226.

NOGALES-DELGADO, Sergio; ENCINAR, José Maria; GONZÁLEZ, Juan Félix. **A Review on Biolubricants Based on Vegetable Oils through Transesterification and the Role of Catalysts: Current Status and Future Trends.** Catalysts 2023, 13, 1299. DOI: 10.3390/catal13091299

NOWAK, Paulina; KUCHARSKA, Karolina; KAMINSKI, Marian. **Ecological and health effects of lubricant oils emitted into the environment.** International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, 16, 3002. DOI: 10.3390/ijerph16163002

OMARI, Athumani; MGANI, Quintino A.; MUBOFU, Egid B. **Fatty Acid Profile and Physico-Chemical Parameters of Castor Oils in Tanzania.** Green and Sustainable Chemistry, 2015. DOI: 10.4236/gsc.2015.54019.

PICHLER, Jessica; EDER, Rosa Maria; BESSER, Charlotte; PISAROVA, Lucia; DORR, Nicole; MARCHETTI-DESCHMANN, Martina; FRAUSCHER, Marcella. **A comprehensive review of sustainable approaches for synthetic lubricant components.** Green Chemistry Letters and Reviews, 16:1, 2185547, 2023. DOI: 10.1080/17518253.2023.2185547

PORTAL LUBES. **Mercado de biolubrificantes poderá crescer até 5% ao ano.** Disponível em: <https://portallubes.com.br/2017/11/mercado-de-biolubrificantes>. Acesso em 16 de novembro de 2025

POURZOLFAGHAR, Hamed; ABNISA, Faisal; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AROUA, Mohamed Kheireddine. **A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production.** Renewable and sustainable Energy Reviews 2016, 61, 245-257. DOI: 10.1016/j.rser.2016.03.048

RIBEIRO, Diana C. M.; RAMALHO, Amílcar; SERRA, Arménio C.; COELHO, Jorge. **Biolubricants based on epoxidized vegetable oils: a review on chemical modifications, tribological properties and sustainability.** Lubricants 2025, 13, 510 DOI: 10.3390/lubricants13120510

RIOS, Ítalo Castro. **Estudo da influência estrutural nas propriedades físico-químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo de mamona**

(*Ricinus communis*). Dissertação, (Mestrado em química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RUKUNUDIN, I. H.; WHITE, P. J.; BERN, C. J.; BAILEY, T. B. **A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes.** Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. DOI:10.1007/s11746-998-0066-z

SABI, Guilherme José. **Desenvolvimento de bioplastificantes derivados de óleos vegetais para a preparação de filmes flexíveis de PVC: uma abordagem integrada entre catálise enzimática e química.** Qualificação (Doutorado em Química) 2025, Universidade federal de Alfenas, Alfenas, 2025.

SANTIN, Cristiane K.; PINTO, Gisele de C.; JACOBI, Marly Maldaner. **Epoxidação “in situ” aplicada ao látex de borracha natural.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2012. DOI: 10.1590/S0104-14282012005000028.

SHARMA, Umesh Chandra; SINGH, Neetu. **Biogreases for Environment Friendly Lubrication.** Enviromental Science and Engineering Vol. 1 Sustainable Development, 2019.

SILVA, Ivo Manoel da; CARVALHO FILHO, Marco Aurélio da Silva; PEDROSA, Letícia Leonardi. **Avaliação dos impactos ambientais da extração de petróleo: derramamento, poluição e mudanças climáticas.** Caderno Intersaberes, Curitiba, v. 14, n. 53, p. 178-188, 2025. DOI: 10.22169/cadernointer.v14n53.3675

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

SILVA, Rogério F.; REIS, Mateus R.; DADA, Murilo A.; PAVAN, Pedro H.; TARDIOLI, Paulo W. **Production of biolubrificant bases by enzymatic hydroesterification of babassu and castor oil: influence of the carbon tail length and unsaturation degree on the bioesters' physicochemical and tribological properties.** 2024.

SÖNNICHSEN, N. **Global lubricant demand 2000-2024.** Statista, 2025. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/411616/lubricants-demand-worldwide/> Acesso em: 16 de novembro de 2025.

STERGIOU, Panagiota-Yiolanda; FOUKIS, Athanasios; FILIPPOU, Michalis; KOUKOURITAKI, Maria; PARAPOULI, Maria; THEODOROU, Leonidas G.; HATZILOUKAS, Efsthios; AFENDRA, Amalia; PANDEY, Ashok; PAPAMICHAEL, Emmanuel M. **Advances in lipase-catalyzed esterifications reactions.** Biotechnology Advances 2013, 31, 1846-1859. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.08.006

SU, Chia-Hung; NGUYEN, Hoang Chinh; NGUYEN, My Linh; TRAN, Phung Thanh; WANG, Fu-Ming; GUAN, Yu-Lin. **Liquid lipase-catalyzed hydrolysis of Gac oil for**

fatty acid production: Optimization using response surface methodology. Biotechnology Progress, 2018. DOI: 10.1002/btpr.2714.

TEH, Jia Leang; WALVEKAR, Rashimi; NAGARAJAN, Thachnatharen; SAID, Zafar; KHALID, Mohammad; MUBARAK, Nabisab Mujawar. **A review on the properties and tribological performance of recent non-aqueous miscible lubricants.** Journal of Molecular Liquids 2022, 366, 120274. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120274

TEH, Jia Leang; WALVEKAR, Rashimi; HO, Kah Chun; KHALID, Mohammad. **Biolubricants from waste cooking oil: a review of extraction technologies, conversion techniques, and performance enhancement using natural antioxidants.** Journal of Environmental Management 2025, 375, 124267. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.124267

UPPAR, Rajendra; DINESHA, P.; KUMAR, Shiva. **A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges.** Environ Dev Sustain 25, 2023. DOI: 10.1007/s10668-022-02669-w

VERMA, N.; THAKUR, S.; BHATT, A.K. **Microbial Lipases: industrial applications and properties (A Review).** Internation Research Journal of Biological Sciences 2012, Vol.1(8), 88-92. DOI:

VILAS BÔAS, Renata de Nazaré. **Óleo fúsel como precursor na síntese de ésteres com propriedades aromáticas, emulsificantes e lubrificantes por biotransformação utilizando lipases imobilizadas.** 2018. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) — Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. DOI: 10.11606/T.97.2019.tde-12072019-110723.

XIA, Deping; WANG, Yonggang; LIU, Hui; YAN, Jincan; LIN, Hualin; HAN, Sheng. **Research Progress of antioxidant additives for lubricating oils.** Lubricants 2024, 12, 115. DOI: 10.3390/lubricants12040115