

SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTE POR EPOXIDAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE MAMONA

Higor Henrique Farias ¹

Julia Daniela Ferreira Ramos ²

Marta Maria da Conceição ³

José Carlos Oliveira Santos ⁴

INTRODUÇÃO

No contexto histórico os primeiros óleos lubrificantes que foram utilizados pelos seres humanos foram os óleos de origem animal e vegetal. No século XIX, aos poucos esses óleos foram substituídos por lubrificantes derivados do petróleo, denominados óleos minerais (BONDIOLI et al., 2003). Óleos lubrificantes são geralmente compostos por uma quantidade majoritária de um óleo base, acrescido por uma quantidade de aditivos para conferir uma característica desejada.

A dimensão dos problemas ambientais tem despertado o interesse sociogovernamental para o desenvolvimento de pesquisas com derivados da biomassa (KLEINAITÈ; JASKA, 2014). Com uma ênfase e atenção especial a proteção do meio ambiente contra a poluição causada por lubrificantes de origem mineral, especial em áreas onde os mesmos podem oferecer perigo ao meio ambiente. O alto consumo global dos lubrificantes derivados dos óleos minerais e sua necessidade de substituição faz crescer a pesquisa acerca do uso dos óleos vegetais na produção de biolubrificantes, que são uma ótima saída para substituir aos lubrificantes derivados do petróleo por serem renováveis, não-tóxicos e biodegradáveis. Os biolubrificantes podem ser ditos como algo que é biodegradável. Por sua vez, é uma substância que tem a capacidade de se decompor, em um intervalo de um ano, por meio de processos naturais (MOBARAK et al., 2014). Pesquisas comprovam que podem ocorrer diminuições de gases tóxicos do efeito estufa, como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e gás carbônico, com o uso de biocombustíveis (MELO, 2020). Dentre as oleaginosas que possuem potencialidade para aplicações na área de lubrificantes renováveis, destaca-se a

¹ Graduando do Curso de Química da Universidade Federal - UFCG, igsaadblog@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, juliadaniela15@gmail.com;

³ Doutora em Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, martamaria8@yahoo.com;

⁴ Professor orientador: Doutor em Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, zecarlosufcg@gmail.com.

mamona. O óleo extraído da semente da mamona tem despertado o interesse devido a seu fácil cultivo e sua resistência a escassez de água (CANGEMI et al., 2010). O óleo de mamona pode ser utilizado na fabricação de sabão, produção de biodiesel e outros produtos biodegradáveis, como os biolubrificantes.

O objetivo deste trabalho é sintetizar biolubrificantes a partir do óleo de mamona por meio de reações de transesterificação e epoxidação metílica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O óleo de mamona que foi utilizado durante o procedimento foi adquirido no comércio local. As amostras foram coletadas, purificadas e submetidas a processos de transesterificação e epoxidação. Para purificação adicionou-se 100mL do óleo de mamona em um becker de 500mL, seguido de um aquecimento, em torno de 40°C por 1h.

Procedimento Experimental

Para obtenção dos ésteres metílicos, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de mamona a partir do seu índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, foram calculadas as quantidades de álcool (metanol) e de catalisador (KOH) que foram adicionadas ao óleo de mamona, mantendo sempre a temperatura abaixo de 60°C durante 1h. Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação permitindo a separação das fases, sendo que a mesma ficou em repouso cerca de 24h. Após o repouso a parte inferior (glicerol, sabões, excesso de base e álcool) foi retirada e armazenada em um recipiente, e a parte superior (éster metílico) foi lavada com água destilada e solução de ácido clorídrico 0,01N, para verificar a eficiência da lavagem foi usado fenolftaleína. Para retirar o metanol e a água presente no éster usou-se um agitador magnético com aquecimento.

Para a epoxidação do éster do óleo de mamona, a mistura do éster metílico provindo do óleo de mamona e o ácido peracético 15% ficaram sob agitação e aquecimento a 45°C em um banho de água e gelo por 1h (Figura 1a). Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação (Figura 1b), onde se retirou a fase inferior (ácido acético), e a fase superior (epóxido) foi lavada com bicarbonato de sódio 10%. A fim de remover a água residual, foi adicionado sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo

o epóxido, o mesmo foi agitado vigorosamente durante 5 min e em seguida mantendo-se em repouso durante 30 min.

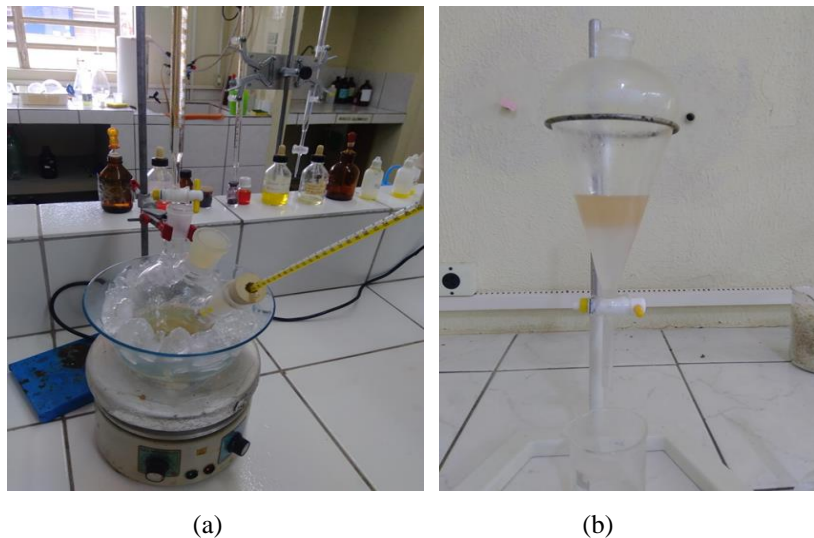


FIGURA 1. Produção do biolubrificante pela reação de epoxidação.

(Fonte: Dados da Pesquisa, 2020)

Caracterização Físico-Química

O óleo de mamona foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76), teor de sabão (AOCS Cc 17-95), índice de peróxido, densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48), seguindo as normas descritas no trabalho de Wu et al. (2000). Os procedimentos adotados para caracterizar o éster metílico obtido após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo de mamona. O epóxido de éster metílico de óleo de mamona foi caracterizado por meio dos índices de iodo (AOCS Cd 1-25), hidroxila (AOCS Cd 13-60), densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48). Todas as análises foram feitas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização do processo de coleta do óleo de mamona foram realizadas como consequente a sua caracterização físico-química. A Tabela 1 a seguir evidencia os resultados obtidos em comparação com os padrões estabelecidos pela ANVISA (MELO, 2020) para o óleo de mamona. Firestone (2006) analisou alguns parâmetros como iodo, saponificação, umidade, acidez e índice peróxido, os valores obtidos foram respectivamente: 81-91 g I₂/100g óleo, 176-187 mg KOH/g, < 0,375 %, <1,00 mg KOH/g e <10,0 meq/kg. Nesse sentido, os resultados obtidos aqui, com exceção do índice de acidez, se aproximam do autor citado.

TABELA 1. Propriedades físico-químicas do óleo de mamona.

Propriedades Físico-químicas	Óleo	ANVISA
Índice de Iodo (g I ₂ /100g óleo)	75,22	10 - 18
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,513	Máx. 10
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,034	0,5
Índice de saponificação (mg KOH/g)	196,3	245 -266
Teor de Umidade (%)	0,34	*
Aspecto	marrom límpido	Límpido
Densidade (g/cm ³)	0,9611	0,914-0,917
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,652	*
Massa molar aproximada (g/mol)	857	*
Cinzas (%)	0,073	*

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A reação de transesterificação usando o óleo de mamona com metanol na presença de hidróxido de potássio proporcionou a obtenção da mistura de ésteres metílicos. Levando em consideração a massa de óleo de mamona usada no experimento e a massa de biodiesel produzido, o rendimento ficou em torno de 98%, o que indica uma alta eficiência do processo. Os ésteres metílicos obtidos foram caracterizados de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 2.

TABELA 2. Parâmetros físico-químicos do éster metílico de óleo de mamona.

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Amarelo escuro límpido
Umidade e Voláteis (%)	1,45
Cinzas (%)	0,11
Densidade (g/cm ³)	0,923
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,2802
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	63,48
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,184
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	140,3
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,188
Massa molar aproximada (g/mol)	613

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Diferentemente do óleo de mamona, o éster metílico derivado desse óleo, apresentou índice de acidez (0,2802 mg KOH/g) abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2003), 0,5 indicando um bom estado de conservação desse biodiesel. A densidade relativa encontrada para o éster metílico de óleo residual (0,923 kg/m³) indica que ela está dentro do limite estabelecido pela ANP para o diesel.

A reação de epoxidação usando o éster metílico do óleo de mamona na presença de ácido peracético proporcionou a obtenção do epóxido de éster metílico de óleo de mamona (biolubrificante). Levando em consideração a massa de biodiesel de mamona usada no experimento e a massa de epóxido produzido, o rendimento ficou em torno de 94,4%, o que indica a eficiência do processo (NUNES et al., 2008). O epóxido de éster metílico de óleo de mamona (biolubrificante) obtido foi caracterizado de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 3.

TABELA 3. Parâmetros físico-químicos do epóxido do éster metílico de óleo de mamona.

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Amarelo claro límpido
Umidade e Voláteis (%)	1,5
Cinzas (%)	0,25
Densidade (g/cm ³)	0,906
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	3,91
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,909
Oxigênio Oxirano (%)	7,41

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Segundo a Agência Nacional de petróleo (ANP) não existe uma legislação que especifique os parâmetros no Brasil para controle de óleos básicos de fontes renováveis, biolubrificantes. Logo, para análise de parâmetros físico-químicos é necessário a utilização dos métodos descritos no anexo III da Resolução 22/2010 para lubrificantes (ANP, 2010).

Para o biolubrificante de mamona, o índice de iodo foi de 3,91 g I₂/100g, esse valor está relacionado com a quantidade de insaturação presentes nos ácidos graxos dos triglicerídeos como também a tendência à oxidação. Comparados com o valor referente ao do biodiesel, segundo consta no órgão fiscalizador e regulamentador, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), o índice de iodo encontrado no presente trabalho encontra-se na média da (ANP) 10-18. A análise feita a partir do teor de unidade mostra a quantidade de água presente no amostra, que é o fator que propicia a formação de sabão (MARCHETTI et al., 2005). A análise feita a partir do óleo de mamona mostrou um valor de 1,5% da mostra, teor de umidade relativamente alto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propiciou a produção de biolubrificantes a partir de óleo de mamona por meio da epoxidação metílica, contribuindo sobremaneira para a diminuição da dependência de bases minerais num futuro cenário de diminuição de derivados do petróleo,

além de inserir culturas ainda não adequadamente exploradas nesta área. Os biolubrificantes produzidos tiveram seus parâmetros físico-químicos analisados, em que se pode concluir que o biolubrificante metílico de mamona pode ser utilizado em motores de combustão e na transmissão manual e diferencial de automóveis.

Palavras-chave: Biocombustível; Lubrificante; Mamona; Meio Ambiente; Epóxido.

REFERÊNCIAS

- ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003; Especificação para o biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo. Brasília, 2003.
- ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RESOLUÇÃO ANP N° 22 de 02 de julho de 2010. Regulamenta as especificações de graxas e óleos lubrificantes destinados ao uso veicular e industrial. Brasília, 2010.
- BONDIOLI, P.; DELLA BELLA, L.; MANGLAVITI, A. Synthesis of Biolubricants with High Viscosity and High Oxidation Stability. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, v. 10, n. 2, p. 150-154, 2003.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A revolução verde da mamona. *Química Nova na Escola*, v. 32, n. 1, p. 3-8, 2010.
- FIRESTONE, D. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes. New York: AOCS Press, 2006.
- HILSDORF, J. W. Química Tecnológica. São Paulo: USP, 2004
- KLEINAITÊ, E.; JAŠKA, V. A cleaner approach for biolubricant production using biodiesel as a starting material. *Journal of Cleaner Production*, v. 75, p. 40-44, 2014.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for éster methyl production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300-1311, 2005.
- MELO, F. H. Óleos Vegetais como Alternativas ao Diesel. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 21, n. 2, p. 251-267, 2020.
- MOBARAK, H. M.; MOHAMED, E. N.; 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*, v. 33, p. 34-43, 2014.
- NUNES, M. R. D. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico V/TBHP. *Química nova*, v. 31, n.4, p.818-821, 2008.
- WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.