

SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTE POR EPOXIDAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO

Fernanda Raquel Dantas ¹

Gleydis Manalig Pereira Dantas ²

Marta Maria da Conceição ³

José Carlos Oliveira Santos ⁴

RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis tem resultado em intensos impactos ambientais que suscitam a necessidade de desenvolver fontes de energia renováveis. Uma excelente alternativa é a pesquisa constante no desenvolvimento de fontes de energia que não dependam de matérias-primas fósseis, como a produção de biolubrificantes a partir de matéria-prima renovável. Assim como há uma preocupação com a escassez do petróleo e com o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para produção de energia, atualmente observa-se também outro problema que atinge a todos: a poluição. Embora o óleo residual de cozinha represente uma porcentagem ínfima do lixo, o seu impacto ambiental é muito grande no ecossistema. Uma das metodologias para síntese de biolubrificantes é a reação de transesterificação seguida da epoxidação de óleo vegetal melhorando as características lubrificantes do óleo. Este trabalho consistiu na produção de biolubrificantes a partir de óleo de soja residual, oriundo de um restaurante universitário no Campus Cuité da Universidade Federal de Campina Grande. Os materiais envolvidos no processo foram caracterizados através de suas propriedades químicas e físico-químicas. A epoxidação mostrou-se eficiente, pois o biolubrificante obtido nesta reação apresentou bom índice de iodo e elevado índice de oxigênio oxirano. O aumento da viscosidade cinemática a 40°C em relação ao éster metílico deve-se ao fato da presença de moléculas de hidroxilas no produto epoxidado. A produção de lubrificantes biodegradáveis poderá ajudar de forma significativa na diminuição do impacto ambiental do uso de materiais fósseis para produção de lubrificantes, bem como do lançamento de óleo residual no meio ambiente.

Palavras-chave: Biocombustível; Meio Ambiente; Reciclagem; Óleo de Fritura; Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a extração, o transporte e os processos industriais de sua transformação são responsáveis por diversos danos ambientais como derramamentos, geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade,

¹ Graduanda do Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, fernandaraquel61@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, manaligg@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, josecos@ufcg.edu.br.

contaminação dos lençóis freáticos e acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa (EREDA, 2004). Além dos problemas ambientais causados pelos derivados do petróleo, existe outra grande preocupação com a poluição causada pelo descarte inadequado de óleos vegetais usados em fritura. O descarte de grande quantidade do óleo de cozinha continua sendo feito de maneira inadequada, causando sérios problemas ambientais, como contaminação da água, aumento dos gastos com tratamento de esgoto, etc. Uma forma de evitar este fato é o incentivo à prática da reciclagem. O óleo residual, seja ele proveniente de restaurantes, indústrias ou residências, pode ser utilizado na fabricação de sabão, biodiesel e outros produtos biodegradáveis, como os biolubrificantes (RINALDI et al., 2007). Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química; a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, são elaborados usando culturas vegetais que consomem o CO₂ da atmosfera na fotossíntese.

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Pesquisas têm mostrado que uma das alternativas para melhorar as características de uso dos óleos vegetais nos motores é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação (biodiesel) e a epoxidação (biolubrificantes) (HWANG et al., 2003). Este trabalho objetiva sintetizar um biolubrificante renovável a partir de óleo de soja residual por meio de reações de transesterificação e epoxidação, que seja menos agressivo ao meio ambiente, que não contenha aditivos sintéticos, modificadores de viscosidade, inibidores de corrosão e elevada quantidade de metais pesados, visando diminuir impactos para os diferentes ecossistemas.

METODOLOGIA

Materiais

O óleo residual de fritura utilizado durante o procedimento foi adquirido no restaurante universitário situado no Campus Cuité da UFCG. As amostras foram coletadas, purificadas e submetidas a processos de transesterificação e epoxidação.

Transesterificação do Óleo Residual

Para obtenção do éster metílico, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de soja residual a partir do índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, foram calculadas as quantidades de álcool (metanol) e de catalisador (KOH) necessárias para

a realização da reação. A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool (metanol) igual a 1:6 e 0,7% de catalisador (razão em massa óleo/catalisador), mantendo-se a temperatura em 45°C durante 1h (PELANDA, 2009; FERRARI et al., 2005). Após a reação de transesterificação foi feita a separação das fases: superior contendo o éster metílico e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Após o tempo de espera, a fase inferior foi retirada e armazenada num recipiente próprio. Em seguida, foram feitas três lavagens com água destilada (retirar da fase do éster metílico resíduos de glicerol e sabões) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M. Para verificar a eficiência da lavagem ácida foi utilizada fenolftaleína.

Epoxidação do Éster do Óleo Residual

Num balão de fundo redondo, foram adicionados 50g do éster metílico obtido do óleo residual, e gota a gota, 75mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sob agitação (100rpm) e aquecimento (45°C) em um banho de água e gelo por 1h. Nas reações utilizou-se proporção molar 1:1,1 éster metílico/ácido peracético. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde se retirou a fase inferior correspondente ao ácido acético, e a fase superior foi lavada duas vezes com bicarbonato de sódio 10% até o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização. A fim de remover a água residual, foi adicionado sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo o epóxido obtido de óleo residual, agitando-se vigorosamente por 5min e em seguida mantendo-se em repouso durante 30min (NUNES et al., 2008). Para remover o sulfato de magnésio, foi realizado filtração à vácuo.

Caracterização Físico-Química

O óleo residual foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd3d-63), índice de iodo (AOCS Cd1-25), índice de saponificação (AOCS Cd3b-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), viscosidade (Vicosímetro Brookfield LVDVII). Os procedimentos adotados para caracterizar o éster metílico obtido após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo residual. O epóxido de éster metílico foi caracterizado por meio dos índices de iodo (AOCS Cd1-25), índice de peróxido, hidroxila (AOCS Cd13-60) e oxigênio oxirano (ASTM D1652-97), densidade relativa, teor de cinzas, viscosidade, teor de

umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48). As normas da AOCS e ASTM utilizadas para determinação dessas propriedades estão descritas no trabalho de Wu et al. (2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de óleo de soja residual oriundas do restaurante universitário da UFCG apresentaram partículas dispersas que após o período de decantação e o processo de filtração foram suprimidas. A reação de transesterificação usando o óleo residual filtrado com metanol na presença de hidróxido de potássio proporcionou a obtenção da mistura de ésteres metílicos (biodiesel). Levando em consideração a massa de óleo usada no experimento e a massa de biodiesel produzido, o rendimento ficou em torno de 98%, um valor bem satisfatório devido a utilização de um dos álcoois mais reativos, o metanol, indicando a eficiência do processo (CANDEIA, 2008). A matéria-prima e os ésteres metílicos (biodiesel) obtidos foram caracterizados de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da matéria-prima.

Parâmetros	Óleo residual com impurezas	Óleo residual filtrado	Éster metílico de óleo residual
Aspecto	Amarelo com particulados	Amarelo límpido	Amarelo límpido
Umidade e Voláteis (%)	0,20	0,09	0,015
Cinzas (%)	0,58	0,05	0,02
Densidade (g/cm ³)	0,9215	0,9156	0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,416	0,420	0,20
Índice de iodo (mg I ₂ /g óleo)	145	154	25,0
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,44	0,15	0,22
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	185,0	181,5	203
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,01	0,05	0,04
Massa molar aproximada (g/mol)	910	927	998
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	27,8	27,3	5,9

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

Diferentemente do óleo residual, o éster metílico derivado desse óleo, apresentou índice de acidez abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, indicando um bom estado de conservação desse biodiesel. Como o valor encontrado de índice de iodo não ultrapassou o limite proposto pela ANP, fica mais improvável que o biodiesel aqui gerado, ocorra polimerização facilmente e que ocorra formação de depósitos de goma quando

aplicados em motores a diesel. O índice de saponificação é importante, pois nos fornecem informações sobre impurezas existentes no biodiesel. Para o biodiesel, o índice de saponificação foi maior do que o resultado encontrado para o óleo residual, nos mostrando que as impurezas insaponáveis foram reduzidas no processo de transesterificação. A análise da viscosidade do éster metílico permite concluir que a reação de transesterificação foi eficiente e de extrema importância para reduzir a viscosidade do óleo original.

Os parâmetros analisados indicam que a reação de transesterificação não reduziu consideravelmente o número de insaturações do óleo residual, fazendo-se necessária a aplicação de mais uma etapa reacional, que é a epoxidação, para reduzir essas ligações. A reação de epoxidação usando o éster metílico do óleo residual filtrado na presença de ácido peracético proporcionou a obtenção do epóxido de éster metílico de óleo residual (biolubrificante). Levando em consideração a massa de biodiesel usada no experimento e a massa de biolubrificante produzido, o rendimento ficou em torno de 97%, o que indica a eficiência do processo. O biolubrificante obtido apresentou um aspecto límpido amarelo escuro, que após o processo de lavagem apresentou clareamento na sua coloração. O epóxido de éster metílico de óleo residual (biolubrificante) obtido foi caracterizado de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos do epóxido do éster metílico de óleo residual.

Parâmetros	Resultados
Aspecto	Amarelo escuro límpido
Umidade e Voláteis (%)	0,06
Cinzas (%)	0,12
Densidade (g/cm ³)	0,9561
Índice de iodo (mg I ₂ /g óleo)	15,9
Índice de Peróxido (meq Kg ⁻¹)	0,005
Índice de hidroxila (mg KOH/ g óleo)	23,4
Oxigênio Oxirano (%)	9,2
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	10,5

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

A densidade encontrada do epóxido foi maior do que a encontrada para o éster metílico de óleo residual. De acordo com Trajano (2013), o valor da densidade está relacionado com o aumento do teor de epóxido. Com a reação de epoxidação, houve uma diminuição do índice de iodo com relação ao valor encontrado para o biodiesel. Altas concentrações de ácido peracético influenciam na redução de insaturações diminuindo

consequentemente o valor do índice de iodo. Com essa diminuição do índice de iodo, pode-se concluir que ocorreu uma redução de ligações duplas para a conversão de anéis epóxidos (OLIVEIRA, 2013). O índice de peróxido tem um papel bastante importante na determinação do grau de oxidação. Valores baixos de índice de peróxido podem ser derivados de uma rápida decomposição. O valor encontrado para o epóxido foi bem menor do que os resultados obtidos por vários autores, como o de Silva (2012). Porém, não extrapola o valor máximo permitido para um biolubrificante de qualidade. O índice de hidroxila foi utilizado para determinar se ocorreu a hidrólise do anel oxirano. Como pode ser observado, o índice de hidroxila é indicativo de que há hidroxilas no epóxido. Isso se deve ao fato da elevada concentração do ácido peracético utilizada para a reação de epoxidação. Além disso, o aumento da viscosidade cinemática do epóxido metílico em relação ao éster metílico é um indicativo da confirmação da reação de conversão das ligações duplas em anéis oxiranos. Provavelmente, este valor de viscosidade pode estar ainda maior devido a presença das hidroxilas, formadas pela hidrólise dos anéis oxiranos (SANTOS et al., 2019). As ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas de diferentes moléculas desse composto dificultam o escoamento do epóxido e aumentam a viscosidade. A análise de oxigênio oxirano do epóxido sintetizado igual a 9,2% indica que a reação de epoxidação foi realizada com sucesso, pois o resultado é expresso em porcentagem de oxigênio oxirano e deve ser superior a 6,3%. De acordo com os parâmetros analisados o biolubrificante produzido tem características para uso em máquinas ou motores específicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostrou que é extremamente viável a utilização do óleo residual do Restaurante Universitário na produção de biodiesel e biolubrificantes, além de contribuir na melhoria do meio ambiente utilizando este resíduo de baixo valor comercial, altamente poluente, na produção de um biocombustível.

REFERÊNCIAS

- CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, degradação e misturas binárias*. Tese de Doutorado (Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.
- EREDA, T. *Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), UFPA, Curitiba, 2004.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etlícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

- HWANG, H. S.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. *Journal of American Oil Chemist's Society*, v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.
- MORAIS, A. L. Caracterização e controle da qualidade de óleo vegetal, matéria-prima para produção de biodiesel. *Anais do VI Workshop Agroenergia*, Ribeirão Preto, 2017.
- 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.
- OLIVEIRA, A. F. Síntese e Caracterização de Biolubrificantes obtidos através de Modificações Químicas no Óleo de Soja Refinado. (Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- PELANDA, F. M. Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.
- SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 137, n. 4, p. 1463-1470, 2019.
- SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal degradation of synthetic lubricating oils: Part II - rheological study. *Petroleum Science and Technology*, v. 35, n. 6, p. 535-539, 2017.
- SILVA, J. A. C. Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de Ésteres de Biodiesel da Mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidade oxidativa e térmica. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- TRAJANO, M. F. *Estudo Tribológico de Biolubrificantes com adição de nanopartículas de óxidos (Zinco e Cobre)*. Dissertação de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- 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.