



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ÍTALO CASTRO RIOS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA ESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS EM MOLÉCULAS DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DOS  
ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA MAMONA (*RICINUS COMMUNIS*)**

**FORTALEZA  
2015**

ÍTALO CASTRO RIOS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA ESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS  
EM MOLÉCULAS DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DOS ÁCIDOS GRAXOS DO  
ÓLEO DA MAMONA (*RICINUS COMMUNIS*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Célio Loureiro Cavalcante Junior.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R453e Rios, Ítalo Castro Rios.  
Estudo da influência estrutural nas propriedades Físico-Químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo da mamona (*Ricinus communis*) / Ítalo Castro Rios Rios. – 2017.  
72 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior.
1. Biolubrificantes. 2. Epoxidação. 3. Esterificação. 4. Óleo da mamona. I. Título.
- CDD 540
-

ÍTALO CASTRO RIOS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA ESTRUTURAL NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EM  
MOLÉCULAS DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA  
MAMONA (*RICINUS COMMUNIS*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química, do Departamento de Orgânica e Inorgânica,  
Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial para obtenção do título de Mestre  
em Química.

Área de concentração: Química.

Aprovada em: 05/03/2015

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Ada Amélia Sanders Lopes  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Primeiramente a Deus, aos meus Pais, Afonso e Terezinha que de uma forma presente em minha vida sempre me ajudaram nos meus objetivos. E a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para o sucesso deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois o Senhor é o melhor amigo que se pode ter. Sem sua ajuda nada disso seria possível, sua força foi essencial para conseguir seguir em frente com a certeza que de uma forma ou de outra sempre iria dar certo.

Aos meus pais, que sempre me ensinaram valores éticos e morais, mostrando carinho, amor e respeito. Pais, vocês são pessoas incríveis, obrigado por sempre estarem comigo, mostrar a importância dos estudos e por sonhar os meus sonhos.

A minha namorada Grazielly Lima, por sempre me incentivar nos meus objetivos e por fazer minha vida mais feliz.

Ao Prof. Dr. Célio Loureiro, por acreditar no trabalho e fornecer as ferramentas necessárias para o desenvolvimento do mesmo.

A Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Ada Sanders, pois foi pelo seu incentivo que me tornei cooperador do GPSA (Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção).

Ao GPSA, por abrir as portas tanto na participação do Grupo como para o conhecimento.

Ao NPL (Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes), por ser um ambiente completo em pesquisa e por ser um ambiente familiar.

Ao CENAUREM (Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear), em especial ao Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira, que forneceu solícitamente as análises dos espectros de RMN das amostras.

Ao João Paulo, por ter sido mais que um colega de trabalho, mas um ótimo amigo que me auxiliou nos momentos mais difíceis.

“A educação é a arma mais poderosa que temos  
para mudar o mundo”.  
(Nelson Mandela)

## RESUMO

O termo biolubrificante é referente a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente. Atualmente são bastante comuns estudos científicos nessa área, tendo em vista que esses materiais são de grande importância no cenário mundial por suas qualidades e singularidades, tais como: alto índice de viscosidade, baixa volatilidade e um bom poder de lubrificação. Além disso, o uso dessas matérias-primas renováveis pode contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável. Com isso surgem possibilidades de trabalhos, seja na forma de síntese, purificação ou trabalhos secundários como antioxidantes, um exemplo de aditivo. O presente trabalho tem como objetivo a produção de biolubrificantes a partir de mudanças estruturais nos ácidos graxos presentes no óleo da mamona, com o intuito de diminuir cada vez mais a dependência do uso de materiais minerais, sabendo de sua toxicidade e esgotamento. Para o alcance desse objetivo geral, o trabalho foi dividido em etapas. Na primeira etapa, foi realizada a esterificação dos ácidos graxos presentes no óleo da mamona, para isso foram usadas razões molares de matéria prima e 1-octanol e 2-etil-hexanol em uma proporção molar de 1:4, respectivamente, 5% em massa de catalisador (amberlyst 15) em relação ao material de partida, com uma temperatura de 90 °C por 6 horas sob fluxo de N<sub>2</sub>. Nessa etapa foram obtidos conversões acima de 95%. Na segunda parte do projeto, os ácidos graxos foram epoxidados com uma estequiometria de 1:1:4 referentes à número de mols de ester, ácido fórmico, e peróxido de hidrogênio, com tolueno de fase orgânica, a reação se propagou em temperatura ambiente e um tempo reacional de 24 horas. Depois de feita a reação e purificação, o produto obtido foi analisado por RMN <sup>1</sup>H, onde se percebeu altos valores obtidos de conversão, acima de 90%, e valores de seletividade de até 100%. Na terceira etapa, os anéis oxiranos, formados nos ésteres epoxidados, foram abertos na presença de um catalisador ácido (PTSA) ocorrendo à inserção de um nucleófilo fraco, 1-octanol e 2-etil-hexanol, produzindo assim os biolubrificantes. A reação foi realizada com uma temperatura de 90 °C durante 4 horas, sob fluxo de N<sub>2</sub>. A relação estequiométrica foi de 1:3 do produto esterificado e epoxidado com os álcoois, a massa do catalisador foi de 10% em massa do reagente. Com o término das etapas, parâmetros físico-químicos foram realizados com os biolubrificantes sintetizados, concluindo então, que os materiais obtidos possuem alto potencial para serem produzidos em larga escala, sobretudo por excelentes propriedades a frio, e por atenderem a lubrificação de motores automobilísticos.

**Palavras-chave:** Biolubrificantes. Epoxidação. Esterificação. Óleo da mamona.

## ABSTRACT

The term biolubricant refers to all lubricants that can be quickly biodegradable and nontoxic to humans and the environment in general. Nowadays, scientific studies in this field are common because this material are of great importance due to the fact that they have unique qualities and singularities such as: high viscosity index, low volatility, and a good lubricity power. Besides that, using these raw materials can expressively contribute to the sustainable development. As a consequence, new work possibilities can be seen, for example synthesis, purification or secondary work as antioxidants. This present work has as its main goal the production of bio lubricants starting from structural changes in castor oil fatty acids, in order to be less dependent of mineral materials since they are toxic and scarce. To reach this general goal, this work was split in three stages. In the first stage, the castor oil suffered esterification; to do this, it was used molar ratios of raw materials, 1-octanol, and 2-ethyl-hexanol in a molar proportion of 1:4, respectively 5% in mass of catalyzer (amberlyst 15) in relation to the starting material, at 90 °C, and with N<sub>2</sub> being pumped. It was obtained over 95% conversions in this stage. The second stage consisted in submit the fatty acids to epoxidation with stoichiometry of 1:1:4 referring to the number of moles of ester, formic acid, and hydrogen peroxide; using toluene in the organic phase. This reaction happened at room temperature and in 24 hours. After doing a purification reaction, the product that was obtained was analyzed by an NMR <sup>1</sup>H. High conversion values, over 90%, and selectivity values, even 100%, were reached. Finally, in the third stage, the oxirane rings formed on the esters that suffered epoxidation were opened in the presence of a acid catalyzer (PTSA) which inserted weak nucleophiles, such as 1-octanol and 2-ethyl-hexanol, producing the bio lubricant. The reaction was done at 90 °C for 4 hours, with N<sub>2</sub> being pumped in the system. The stoichiometric relation was 1:3 of the product that suffered esterification and epoxidation with the alcohols, the mass of the catalyzer was 10% the mass of the reactant. After finishind the stages, physical chemical parameters of the synthesized bio lubricants were determined. It was concluded that the obtained results have potential to be produced in a large scale since they have excellent cold properties, and good lubricant power to automobile motors.

**Keywords:** Biolubricants. Epoxidation. Esterification. The castor oil plant.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estruturas das composições dos óleos minerais em: (a) parafínicos, (b) naftênicos, (c) aromáticos.....	21
Figura 2- Demanda de lubrificantes no Brasil, em milhões de toneladas.....	23
Figura 3- Estrutura química de um triglicerídeo (R1, R2, R3 podem ou não ser cadeias de carbonos idênticas).....	25
Figura 4- Ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão.....	25
Figura 5- Estrutura do ácido ricinoléico.....	27
Figura 6- Especificações internacionais do óleo da mamona.....	28
Figura 7- Estrutura de um estelóide.....	28
Figura 8- Área colhida, em mil hectares, por regiões entre 1996 a 2006.....	29
Figura 9- Quantidade produzida, em mil hectares, por regiões entre 1996 a 2006.....	29
Figura 10- Esquema reacional de esterificação.....	30
Figura 11- Reação de formação da molécula de peróxido.....	31
Figura 12- Formação do anel epóxido.....	32
Figura 13- Abertura do anel oxirano em meio ácido.....	33
Figura 14- Abertura do anel oxirano em meio básico.....	33
Figura 15- Reação de neutralização dos ácidos graxos.....	37
Figura 16- Etapa de degradação do biolubrificante.....	38
Figura 17- Diagrama de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear com transformada de Fourier.....	41
Figura 18- Equipamento Rancimat da METROHM.....	42
Figura 19- Equipamento Antor Paar.....	43
Figura 20- Ponto de Fluidez e Névoa.....	43
Figura 21- Estrutura do ácido ricinoleico e seu respectivo espectro.....	47
Figura 22- Estrutura dos ácidos graxos esterificados com 1-octanol e seu respectivo Espectro.....	48
Figura 23- Estrutura dos ácidos graxos esterificados com 2-etil-hexanol e seu respectivo espectro.....	49
Figura 24- Ácidos graxos epoxidado, esterificado e seu respectivo espectro.....	51
Figura 25- Biolubrificante biooct e seu respectivo espectro.....	54
Figura 26- Ácidos graxos epoxidado, esterificado e seu respectivo espectro.....	56
Figura 27- Biolubrificante bioetil.....	59

Figura 28- Estabilidade Oxidativa do Óleo da Mamona.....	65
Figura 29- Estabilidade Oxidativa do biooct.....	68
Figura 30- Estabilidade Oxidativa do bioetil.....	68
Figura 31- Estabilidade Oxidativa do bioblenda.....	68
Figura 32- Classificação da SAE J300 para óleos de motor.....	70
Figura 33- Classificação da SAE J300 para óleos de transmissão manual e diferencia.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Massa, volume e IAT dos ácidos graxos do óleo da mamona.....	61
Tabela 2- Massa, volume e IAT da reação de esterificação com 1-octanol.....	62
Tabela 3- Massa, volume e IAT da reação de esterificação com 2-etil-hexanol.....	62
Tabela 4- Massa, volume e IAT da reação do Bioct.....	63
Tabela 5- Massa, volume e IAT da reação do Bioetil.....	63
Tabela 6- Massa, volume e IAT da reação do Bioblenda.....	63
Tabela 7- Caracterizações físico-químicas dos ácidos graxos do óleo da mamona.....	64
Tabela 8- Caracterização Físico-Química do biolubrificante Bioct.....	66
Tabela 9- Caracterização Físico-Química do biolubrificante Bioetil.....	66
Tabela10- Caracterização Físico-Química do biolubrificante Bioblenda.....	66

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Conversão de esterificação.....	50
Equação 2- Normalização do espectro dos ácidos graxos do óleo da mamona.....	52
Equação 3- Número médio de dupla ligações.....	52
Equação 4- Normalização do espectro da amostra epoxidada.....	52
Equação 5- Número de insaturações residuais.....	52
Equação 6- Conversão de ésteres epoxidados.....	52
Equação 7- Porcentagem de ésteres epoxidados.....	53
Equação 8- Seletividade do processo de epoxidação.....	53
Equação 9- Número de epóxidos iniciais.....	55
Equação 10- Números de grupos oxiranos restantes.....	55
Equação 11- Conversão de abertura dos anéis oxiranos.....	55
Equação 12- Índice de acidez total.....	61
Equação 13- Conversão de ácido graxo em éster.....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	19
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	19
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	20
<b>3.1</b>	<b>Lubrificantes</b> .....	20
<b>3.2</b>	<b>Mercado brasileiro de lubrificantes</b> .....	22
<b>3.3</b>	<b>Uso de óleo como fonte de energias renováveis</b> .....	23
<b>3.4</b>	<b>Óleo da mamona</b> .....	26
<b>3.5</b>	<b>Reação de esterificação</b> .....	30
<b>3.6</b>	<b>Reação de epoxidação</b> .....	30
<b>3.7</b>	<b>Biolubrificantes</b> .....	34
<b>3.8</b>	<b>Análises físico-Químicas</b> .....	36
<b>3.8.1</b>	<i>Índice de acidez</i> .....	36
<b>3.8.2</b>	<i>Estabilidade oxidativa</i> .....	37
<b>3.8.3</b>	<i>Viscosidade cinemática</i> .....	38
<b>3.8.4</b>	<i>Viscosidade Dinâmica</i> .....	38
<b>3.8.5</b>	<i>Índice de Viscosidade</i> .....	39
<b>3.8.6</b>	<i>Ponto de Fluidez</i> .....	39
<b>3.8.7</b>	<i>Massa Específica</i> .....	40
<b>3.8.8</b>	<i>Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> .....	40
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	42
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e soluções utilizadas</b> .....	42
<b>4.2</b>	<b>Método Analítico</b> .....	42
<b>4.2.1</b>	<i>Índice de Acidez</i> .....	42
<b>4.2.2</b>	<i>Estabilidade Oxidativa</i> .....	42
<b>4.2.3</b>	<i>Viscosidade Cinemática</i> .....	43
<b>4.2.4</b>	<i>Ponto de Fluidez</i> .....	43
<b>4.3</b>	<b>Reação de Esterificação</b> .....	44
<b>4.4</b>	<b>Reação de Epoxidação dos Ésteres Derivados do Óleo da Mamona</b> .....	44
<b>4.5</b>	<b>Reação de Abertura dos Anéis Oxiranos dos Ésteres Derivados do Óleo da</b>	

	<b>Mamona</b> .....	45
4.6	<b>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</b> .....	46
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
5.1	<b>Análises de RMN 1H</b> .....	47
5.2	<b>Índice de acidez</b> .....	61
5.2.1	<i>Índice de Acidez dos Ácidos Graxos do Óleo da Mamona</i> .....	62
5.2.2	<i>Índice de Acidez da Reação de Esterificação</i> .....	62
5.2.3	<i>Índice de Acidez dos Biolubrificantes</i> .....	63
5.3	<b>Caracterizações Físico-Químicas do óleo da mamona</b> .....	64
5.4	<b>Caracterizações Físico-Químicas do biolubrificante</b> .....	66
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	71
7	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	72
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	73

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda global de lubrificantes foi de 39,2 milhões de toneladas em 2012, com variações significativas nos últimos 10 anos. A taxa de crescimento foi de aproximadamente 1,0% ao ano, entre 2007 e 2012 (CANCHUMANI, 2013). Para os próximos cinco anos, espera-se um crescimento mais acelerado em função, principalmente, de um reaquecimento das economias da América do Norte e da Europa. Espera-se que as demais regiões do mundo mantenham, entre o período de 2012 a 2017, um ritmo de crescimento semelhante ao período de 2007 a 2012 (COMPANY, 2014).

Nota-se que a projeção de crescimento da demanda global por lubrificantes de 2,3% ao ano para o período de 2012 a 2017 é inferior à projeção do crescimento do PIB mundial para o mesmo período que é de 3,9% ao ano. Dentre os motivos para tal diferença destacam-se o aumento das eficácias dos lubrificantes, que proporcionam maiores períodos entre as trocas, e a utilização de motores mais modernos, e cada vez menores, exigindo quantidades cada vez menores de lubrificantes, evitando perda em uso (PEREZ, 2009).

O desenvolvimento de novas rotas eficientes para lubrificantes benignos ao meio ambiente pode conduzir a novos produtos de valor acrescentado, sendo estes com um grande potencial (MATIJOŁYTÈ, 2014). Além disso, produtos à base de óleos vegetais tornaram-se mais competitivos com seus homólogos derivados de petróleo, já que, uma grande preocupação com o uso do material mineral é sua elevada toxicidade ao meio ambiente (NAIK, 2013).

O frequente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamento das reservas são outros fatores que vêm motivando inúmeros pesquisadores pela busca de combustíveis e derivados, como os lubrificantes alternativos baseados em diferentes óleos vegetais e fontes animais (ARUMUGAM, 2014) visando reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais. Esta busca foi intensificada nos últimos anos como resultado da rigorosa regulação governamental (PEREZ, 2009) e a maior sensibilização por parte da população para conservar o ambiente, principalmente reservas hídricas, livres das poluições (NANDIWALE, 2014).

É nesse âmbito que surgem outras formas de busca por energia, principalmente renováveis (ARBAIN, 2012). Os óleos a base de plantas possibilitam um grande potencial para substituição dos óleos minerais convencionais (HAJAR, 2014), principalmente pela similaridade estrutural da cadeia longa dos hidrocarbonetos, oferecendo ao lubrificante final boas propriedades físico-químicas (GHAZI, 2014).

A oleoquímica, no que diz respeito ao desenvolvimento de lubrificantes de origem vegetal, representa um dos principais elementos que constituem o grande desafio representado pela química dos bioprodutos. Todas as tecnologias necessárias para esmagamento das sementes, refino do óleo, fracionamento, e transformação química já estão disponíveis e conhecidas, devido ao fato de serem as mesmas utilizadas em tecnologia dos alimentos. Geralmente, o sistema industrial é organizado de tal forma que quatro unidades de processamento (esmagamento, refino, fracionamento e transformação química) são conduzidas de forma independente. Este tipo de organização permite uma grande flexibilidade e uma maior economia de escala (SILVA, 2012). É justamente na etapa de transformação química que se localizam os maiores desafios para a produção de lubrificantes biodegradáveis com melhores propriedades (RESUL, 2012).

As matérias-primas renováveis, entre elas os óleos vegetais e animais, além dos ésteres sintéticos fabricados a partir de óleos renováveis modificados, usadas na produção de biolubrificantes representam um papel muito notável no desenvolvimento de produtos químicos ecologicamente sustentáveis (GARCÍA-ZAPATEIRO, 2013). Estes oferecem um grande número de possíveis aplicações que raramente podem ser atendidas pela petroquímica (BAUMANN ET AL., 1988).

Com toda essa preocupação de mudar de lubrificantes de origem mineral, para os biolubrificantes, o material propulsor escolhido foi os ácidos graxos do óleo da mamona, que em sua composição apresenta uma maior quantidade de ácido ricinoléico, cerca de 90% da composição da matriz. Por sua vez o restante de sua composição são misturas de ácidos graxos, bem como o ácido oléico e palmítico, o que torna em muitos casos uma amostra complexa de se trabalhar. A molécula de ácido ricinoleico apresenta algumas particularidades, como uma instauração entre carbonos nove e dez e uma hidroxila ligada ao décimo segundo carbono. Singularidades essas que são malélicas em ponto de vista das propriedades lubrificantes.

Estudos mostram que uma das alternativas para melhorar essas características é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação e a epoxidação. Esta última apresenta alta reatividade devido à tensão do anel oxirano (HWANG et al., 2003).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar diferentes moléculas de biolubrificantes, acompanhando estruturalmente cada etapa do processo, e compará-las mediante a interpretação dos parâmetros físico-químicos. Bem como contribuir na área da ciência sustentável, utilizando recursos renováveis e com baixos impactos no meio ambiente.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar modificações estruturais nos ácidos graxos presente no óleo da mamona;
- Diminuir a acidez do material através de reações de esterificação, como diferentes alcoóis;
- Encontrar métodos analíticos que auxiliem nos resultados obtidos;
- Promover ruptura da ligação dupla por intermédio de reações de epoxidação nos ésteres formados;
- Analisar a estrutura dos produtos obtidos até a formação dos anéis oxiranos;
- Promover a abertura do anel oxirano com os respectivos álcoois utilizados nos processos de esterificação para a formação dos biolubrificantes oriundos da mamona;
- Fazer caracterização estrutural e físico-química dos biolubrificantes obtidos.

### 3 ESTADO DA ARTE

#### 3.1 Lubrificantes

Dos tempos mais remotos tem-se o conhecimento do uso de materiais para fins de lubrificação. Já no antigo Egito, foram descobertas pinturas no túmulo de Ra-em-Ka (2600-1700 a.C), as quais ilustravam homens despejando gorduras nas bases dos objetos usados para transportar blocos de pedra. No período da idade média, utilizava-se sebo para facilitar a aberturas dos portões dos castelos e diminuir os desgastes nas rodas de carruagens de reis e rainhas. Já nas eras das grandes navegações, óleo de baleia era de uso habitual como agente de impermeabilização das naus e também servia para facilitar o deslizamento dessas superfícies na água do mar (SILVA, 2011).

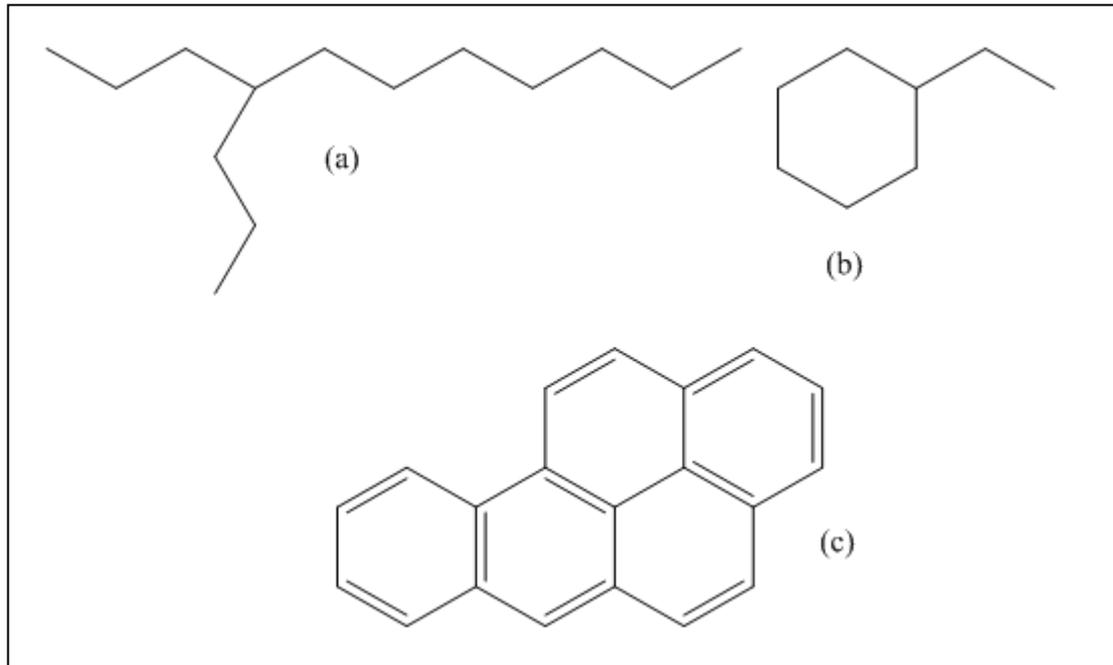
Antes do início do século XIX, os principais lubrificantes foram ésteres naturais presentes em gorduras animais como o óleo da gordura de porco, ou em óleos vegetais tais como a colza e mamona (SUAREZ, 2007). Durante o período da Segunda Guerra Mundial, uma série de óleos sintéticos foi desenvolvida. Entre estes, podemos destacar os ésteres provenientes da reação de álcoois de cadeia longa com ácidos graxos, pois os mesmos mostram serem ótimos lubrificantes em baixas temperaturas. Depois da segunda grande guerra, o avanço desenvolvido do éster foi bem vinculado com a turbina de gás na aviação. No começo de 1960, os ésteres do neopoliol foram usados para tal aplicação devida sua baixa volatilidade, alto ponto de fulgor e boa estabilidade térmica. Nos dias atuais os ésteres estão sendo usados em muitas aplicações incluindo óleos para automóveis, óleos para barcos, óleos de compressão, fluidos hidráulicos entre outros (AYKUT E FILIZ, 1999).

As funções básicas de um lubrificante são a redução de atrito e desgaste, a remoção de calor e a suspensão de contaminantes. Além das aplicações mais importantes em motores de combustão interna, engrenagens industriais e automotivas, compressores, turbinas e sistemas hidráulicos, existem um número enorme de aplicações que demandam lubrificantes especialmente desenvolvidos, incluindo aplicações medicinais (óleos brancos). Desenvolver um lubrificante para desempenhar as funções mencionadas em diferentes sistemas é uma tarefa complexa e envolve um cuidadoso balanço de óleos básicos e aditivos.

Os óleos minerais são obtidos através da destilação e do refino do petróleo, sendo classificados como parafínicos ou naftênicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante em sua composição. Estes possuem em média 20 a 50 átomos de carbono por molécula e estas podem ser de cadeias parafínicas (alcanos lineares ou ramificados), naftênicas

(cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticas (principalmente alquil benzenos), conforme ilustrado na **Figura 1** (CAINES 1996).

Figura 1- Estruturas das composições dos óleos minerais em: (a) parafínicos, (b) naftênicos, (c) aromáticos.



Fonte: Autor.

Os óleos básicos parafínicos apresentam alto ponto de fluidez e elevado índice de viscosidade (IV) (propriedade que mede a variação da viscosidade com a temperatura). Em seu processo de produção, a etapa de desparafinação é indispensável e o produto, mesmo desparafinado, ainda precisa ser aditivado com um abaixador de ponto de fluidez para evitar o crescimento dos cristais de parafinas em baixas temperaturas e reduzir a temperatura de escoamento do produto (SILVA, 2012).

Já os óleos de características naftênicas apresentam teores relativamente mais altos, do que os parafínicos, de carbonos em cadeias cíclicas (naftênicas). O corte de um cru naftênico apresenta teores muito baixos de parafinas lineares e não precisa ser desparafinado. Seu ponto de fluidez pode chegar a  $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, apresenta valores baixos de IV (índice de viscosidade), o que torna difícil a sua aplicação na formulação de óleos para motores, sendo mais utilizados nas formulações de óleos de corte, óleos para amortecedores e como óleo isolante para transformadores elétricos. Os óleos de característica aromática encontram aplicações como óleos extensores na indústria de borracha (BRASIL *et al*, 2011).

Os óleos básicos são os constituintes de maior proporção na formulação dos óleos lubrificantes e são obtidos, em geral, através do processamento do petróleo. Eles podem ser classificados, primariamente, como minerais ou sintéticos, em função da fonte ou do processo pelo qual são produzidos (OLIVEIRA, 2011). Os primeiros óleos lubrificantes conhecidos utilizados pelos seres humanos foram os óleos de base animal e vegetal. No século XIX, os triglicerídeos naturais foram gradualmente substituídos por lubrificantes derivados do petróleo, denominados óleos minerais.

Em diversas aplicações dos óleos lubrificantes, os padrões de qualidade exigidos (como graus de viscosidade, resistência à oxidação, ponto de fluidez), cada vez mais rigorosos, nem sempre podem ser alcançados com o uso dos óleos minerais convencionais. Assim sendo, rotas alternativas de produção de óleos minerais vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de produtos com maior durabilidade e menor impacto ambiental. Os óleos vegetais são mais baratos do que os minerais, além de serem obtidos de fontes renováveis.

### **3.2 Mercado brasileiro de lubrificantes**

No Brasil, em 1864, inicia-se a busca por poços de petróleo, marcada por inúmeras tentativas frustradas de curiosos cuja insistência resulta, mais tarde, entre 1892 a 1896, em concessões de prospecção de petróleo a particulares. O primeiro poço petrolífero a produzir no país foi em 1897, na região de Bofete, SP que pertencia ao fazendeiro Eugênio Ferreira de Camargo, mas produziram apenas dois barris, o restante era de água sulfurosa. (EDUARDO, 2004)

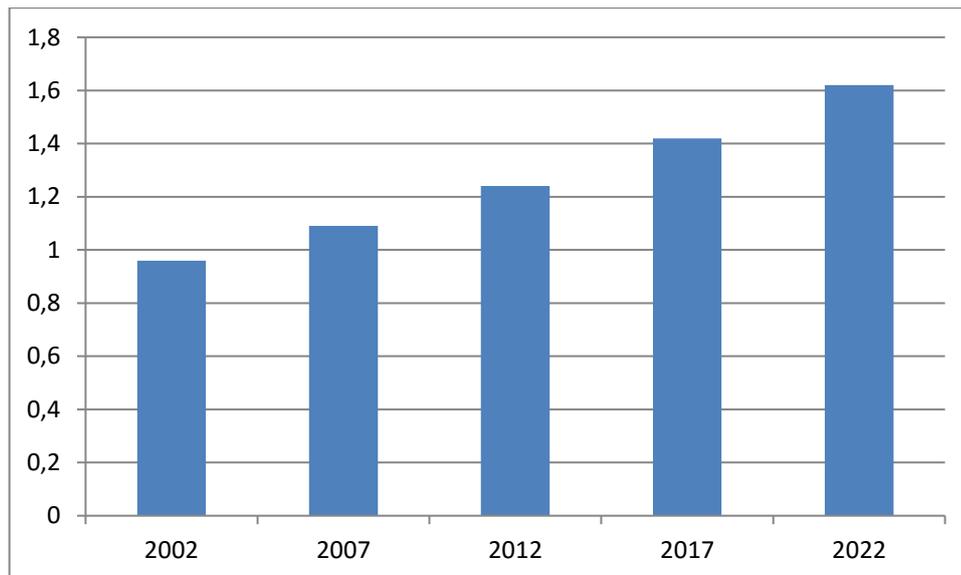
Já no início do século XX, sucessivos acontecimentos definem a história do petróleo nacional. Em 1934, o código de Minas estabelece normas para a pesquisa e lavra de petróleo. No ano de 1938 cria-se o CNP (Conselho Nacional de Petróleo) e diversas promulgações de leis que visam à reserva dos direitos de exploração de poços de petróleos aos brasileiros. Já em 1939 no município do interior da Bahia, foi descoberto o primeiro poço comerciável de petróleo do país. Desde então, outros campos petrolíferos foram descobertos em vários estados, Paraná, Sergipe, Alagoas, e já na década de 40 havia discussões a respeito da nacionalização das jazidas de hidrocarbonetos e da defesa dos recursos minerais, frequente a empresa que se apossavam destas riquezas. (EDUARDO, 2004)

Este assunto que anda novamente em destaque no atual panorama energético brasileiro após a descoberta e início de exploração de petróleo em águas profundas, o Pré-Sal. O foco agora não é mais a privatização ou estatização, mas sim a partilha dos royalties pertencentes

aos Estados produtores. Esse assunto cada vez mais ganha força devido a demanda de produtos oriundos do petróleo que o Brasil consome, por exemplo, os lubrificantes.

O mercado brasileiro de lubrificantes apresentou uma taxa média de crescimento de 2,6% ao ano entre 2002 e 2012, como mostra a **Figura 2**. Para o período de 2012 a 2022, projeta-se para esse mercado um crescimento de 2,85 ao ano.

Figura 2- Demanda de lubrificantes no Brasil, em milhões de toneladas.



Fonte: História dos lubrificantes.

A expansão do mercado automotivo nacional e o crescimento da indústria brasileira tendem a impulsionar o consumo brasileiro de lubrificantes, enquanto motores mais modernos e maior eficiência dos lubrificantes atuais tendem a segurar o aumento do volume de lubrificantes consumidos. Por esses motivos, aliados principalmente á questões ambientais, que a ciência busca estudar formas de cada vez mais diminuir o uso desses lubrificantes minerais por outras fontes de energia, principalmente por renováveis.

### 3.3 Uso de óleo como fonte de energias renováveis

A partir de 1973, por consequência do aumento do preço do petróleo, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente daquelas não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis. (PARENTE, 2003)

A importância do uso de matérias primas renováveis tais como o óleo vegetal para se obter produtos industriais tem crescido em consequência do progressivo decréscimo das fontes de petróleo no mundo e da visível preocupação dos ecologistas com a poluição ambiental. Os desenvolvimentos de novos produtos eficientes e viáveis ambientalmente podem outorgar alto

valor agregado e maior potencial industrial a estes recursos, limitando desta forma nossa dependência dos recursos não renováveis como os óleos minerais. (Perez 2009)

É nesse âmbito que surgem outras formas de busca por energia, principalmente renováveis. As mesmas estão sendo estudadas e desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou até mesmo tentar eliminar os impactos ambientais causados durante as etapas da produção energética, desde a matéria-prima até o consumidor final (ARBAIN e SALIMON, 2011). Desde o final do século XIX, experimentos vêm sendo realizados utilizando óleos vegetais no lugar de óleos minerais, o que têm mostrado bons resultados. (FERRARI et al., 2005)

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou até mesmo microbiana, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos. São constituídos em sua maioria por combinações de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (PEREIRA, 2009).

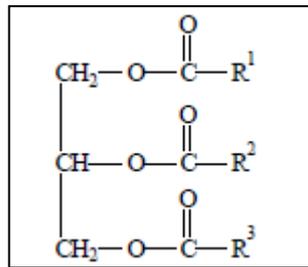
Os óleos e gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes da planta, de modo especial nas sementes, onde se acumulam em maior quantidade. Para extrair os óleos fixos das oleaginosas vegetais usam-se, fundamentalmente, dois processos baseados na expressão, extração por pressão, processo industrial que utiliza prensas hidráulicas para extrair óleos das sementes e o esgotamento por solventes voláteis, extração por solventes, onde o hexano é o mais empregado em laboratório (PEREIRA, 2009).

Os óleos vegetais usados como combustíveis tiveram alguns problemas de lubrificação, alta viscosidade e baixa volatilidade. Por este motivo surgiram alternativas como as diluições, microemulsões, pirólise, transesterificação, todas estas visando reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade dos óleos (DERMIBAS, 2003).

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos, **Figura 3**. Os triglicerídeos são compostos de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) ligados ao glicerol. Os ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientações das ligações duplas.

Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser iguais ou diferentes entre si (WUST, 2004) e são formados por ácidos carboxílicos de quatro a trinta átomos de carbono. Os triglicerídeos mais comuns apresentam ácidos graxos com 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Além disso, os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados sendo os triglicerídeos com três instaurações mais comuns (WUST, 2004).

Figura 3- Estrutura química de um triglicerídeo (R1, R2, R3 podem ou não ser cadeias de carbonos idênticas).



Fonte: Pereira 2009

As diferentes distribuições espaciais dos ácidos graxos e as composições das cadeias saturadas e insaturadas nos óleos determinam as diferenças entre as propriedades químicas e físicas destes, tais como: ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa. Como mostra a **Figura 4**.

Figura 4- Ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão.

Nome oficial	Nome usual	Símbolo	Ponto de fusão (°C)
Ácido butanóico	Ácido butírico	C4:0	-8,0
Ácido hexanóico	Ácido capróico	C6:0	-3,0
Ácido octanóico	Ácido caprílico	C8:0	16,5
Ácido decanóico	Ácido cáprico	C10:0	31,0
Ácido dodecanóico	Ácido láurico	C12:0	44,0
Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	C14:0	54,0
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	C16:0	63,0
Ácido cis-hexadec-9-enóico	Ácido palmitoleico	C16:1(9)	0,0
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	C18:0	70,0
Ácido cis-octadec-9-enóico	Ácido oleico	C18:1(9)	13,0
Ácido cis,cis-octadec-9,12-dienóico	Ácido linoleico	C18:2(9,12)	- 5,0
Ácido cis,cis,cis-octadec-9,12,15-trienóico	Ácido linolênico	C18:2(9,12,15)	- 11,0
Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	C20:0	75,0

Fonte: Solomons 2006.

Embora possuindo características renováveis e não poluidoras, os óleos vegetais têm baixa estabilidade termo-oxidativa, por causa da presença de insaturações e a baixas temperaturas, o escoamento não é eficiente (SALIMON, 2011) não sendo viável a sua utilização de forma direta nos motores. Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta, reduzir a lubrificação devido à polimerização, provocar obstrução dos filtros de óleo e sistema de injeção, emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI et al., 2007).

O óleo vegetal tem em seu favor o fato de ser um combustível renovável e abundante, não finito como os derivados de petróleo. Pode ser produzido sob as mais variadas condições

climáticas em todos os países. É um combustível seguro e de baixo custo. Ao ser queimado, apenas devolve à atmosfera uma parte do carbono que a planta fixou pela fotossíntese (por isso se diz que é neutro em termos de CO<sub>2</sub>).

O óleo vegetal não é volátil e tem um ponto de fulgor em torno de 220° C, de modo que não é inflamável nem explosivo, e pode ser armazenado sem riscos por longos períodos. Também é biodegradável, não prejudicando a terra, nem o ar, nem a água.

Estudos mostram que uma das alternativas para melhorar essas características é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação e a epoxidação. Esta última apresenta alta reatividade devido ao anel oxirano (MATTIASSON, 2007). Temas que ainda irão ser discutidos ao longo dos tópicos.

### 3.4 Óleo da mamona

A mamoneira é xerófila e heliófila, provavelmente originária da Ásia, explorada comercialmente entre as latitudes 40°N e 40°S. No Brasil, sua introdução se deu durante a colonização portuguesa, por ocasião da vinda dos escravos africanos.

A origem desta planta é muito discutida, já que existem relatos, em épocas bastante longínquas, de seu cultivo na Ásia e na África. A diversificação de um grande número de variedades desta planta, encontradas tanto no continente africano, como no asiático, impossibilita qualquer tentativa de estabelecer uma procedência efetiva da mamona. (site da mamona)

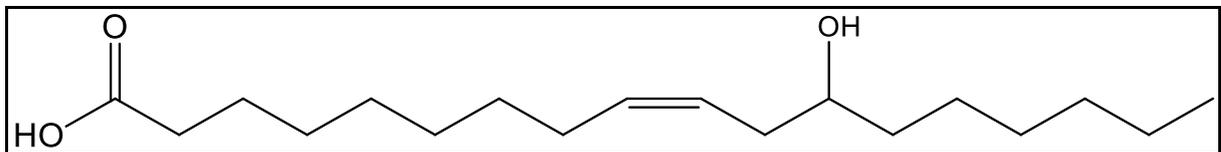
Devido ao fato de não existirem substitutos em muitas das aplicações do óleo de mamona, assim como, pela sua versatilidade industrial, a necessidade por este óleo tem aumentado no Brasil e em outros países industrializados. Com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o governo brasileiro promoveu grandes incentivos à agricultura familiar, sendo a cultura da mamona reconhecida como uma das oleaginosas de maior potencial para a produção de biodiesel ou biolubrificantes (CARLOS, 2010).

O óleo de mamona é um líquido viscoso, é o único poliol encontrado na natureza e extraído da semente para ser utilizado. Ele é um triglicerídeo presente em teores de 40 a 50% na semente da planta cientificamente denominada *Ricinus communis* que é encontrada em regimes tropicais e subtropicais muito abundantes no Brasil (PEREZ, 2009).

É um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*, diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade do ácido ricinoléico. A presença desse triglicerídeo na sua composição é de 90%, em média, contendo três grupos altamente reativos que permitem obter-se 24 reações químicas decorrentes da presença do grupo

carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12, como mostra a **Figura 5**, que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais (MELO, 2008). Embora impróprio para consumo humano, sua importância se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos (PRATA, 2007). O grupo hidroxila confere, a esse composto, estabilidade e alta viscosidade, que é permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (MELO, 2008).

Figura 5 - Estrutura do ácido ricinoléico.



Fonte: Autor.

Os teores de óleo das sementes de mamona variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45%. O óleo de mamona é classificado, comercialmente, como: óleo industrial número 1 (Padrão), límpido e brilhante com no máximo 1% de acidez; 0,5% de impurezas e umidade, óleo industrial número 3 (Comercial) cuja acidez e impurezas não devem ser maiores que 3 e 1% respectivamente; já o óleo medicinal deve ser totalmente isento de impurezas.

No processo de extração, o óleo pode ser obtido através de diferentes métodos, extração por solvente ou, ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial (ALMEIDA, 2004).

As propriedades físicas e químicas do óleo de mamona, assim como dos outros óleos vegetais variam de acordo com o método de extração, mas em geral ele apresenta um valor baixo de acidez, um valor baixo de iodo e quando é extraído pela prensagem a frio do grão, ele tem um valor ligeiramente maior de saponificação que do extraído por solvente. Além disso, ele tem um pouco de coloração. As especificações internacionais estão apresentadas na **Figura 6**.

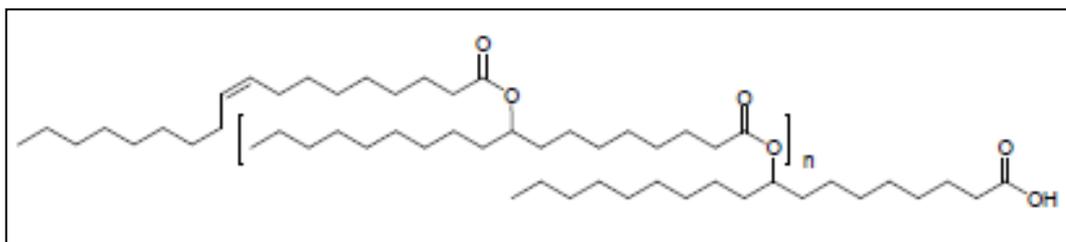
Figura 6 - Especificações internacionais do óleo da mamona.

Especificações	British Standard First Quality*	U.S. Nº 1	A.O.C.S.
Índice de acidez	4 máx.	3 máx	4 máx.
Índice de saponificação	177-187	179-185	176-187
Índice de iodo-Wijs	82-90	82-88	81-91
Índice de R-M	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de Polenske	-	-	Abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 mín.	-	144-150
Índice de hidroxila #	156	-	161-169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5 máx.	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477-1,481	-	1,473-1,477
Índice de refração, 40°C	-	-	1,466-1,473
Gravidade específica a 15,5/15,5°C	0,958-0,969	0,961-0,963	0,958-0,968

Fonte: Costa 2006

Embora o óleo de mamona seja o único óleo natural que tem o composto polihidroxila, apresenta uma limitação pela ligeira redução dos valores de hidroxilas e acidez devida o armazenamento, os dois valores podem variar cerca de 10% se são armazenados por mais de 90 dias. A redução desses valores é devido à reação entre o grupo hidroxila e o grupo carboxila na molécula para formar “ESTOLIDES”, **Figura 7**, eles são dímeros formados pela esterificação de um ácido graxo com grupo hidroxila (OGUNNIYI, 2005).

Figura 7- Estrutura de um estelóide.



Fonte: Luna 2012

Em termos de produção do óleo de mamona os três maiores produtores mundiais são a Índia, a China e o Brasil, que participaram, em 2001, com 92% da produção mundial. Os três maiores importadores mundiais são a França, os Estados Unidos e a China. O Brasil aparece como segundo maior exportador mundial, mas a uma grande distância da Índia que, em 2001, participou com 85% das exportações mundiais.

Em 2006, a área colhida nacional ficou em 151,1 mil hectares e 138,5 mil no Nordeste. A partir do início da década de 2000, observa-se uma evolução da área plantada nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, porém esse movimento tendencial não se manteve no decorrer da década. No último dado divulgado pela PAM (2009), a área nacional foi de 159,4 mil ha e do Nordeste foi de 150,4 mil ha. Com apenas 25 hectares, observa-se que praticamente não se plantou no Centro-Oeste. O Norte não foi incluído na **Figura 8** pelo fato de sua área colhida ser incipiente nessa cultura. (tabelas de produção)

Figura 8- Área colhida, em mil hectares, por regiões entre 1996 a 2006.

Brasil e Regiões	Área Colhida (Mil hectares)										
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
<b>Brasil</b>	119,8	153,1	63,2	103,8	208,1	171,6	122,2	133,9	172,7	230,9	151,1
<b>Nordeste</b>	118,3	149,9	60,3	99,2	177,4	151,6	113,4	128,0	164,0	219,7	138,5
<b>Sudeste</b>	1,3	1,0	0,9	2,2	17,7	5,8	2,1	1,9	2,2	5,6	4,3
<b>Sul</b>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,3	0,3	0,6	1,2	0,6
<b>Centro-Oeste</b>	0,2	2,1	2,0	2,3	12,3	13,5	6,5	3,7	5,9	4,4	6,9

Fonte: Banco do Nordeste.

A quantidade produzida é proporcional à área colhida. O Brasil, em 2006, produziu 95 mil toneladas, sendo 83,3 mil delas do Nordeste. Os valores atuais não se modificaram muito, em 2009, último ano divulgado, o Brasil produziu 91 mil toneladas, sendo 78,7 mil do Nordeste 10,3 mil do Sudeste, que intensificou sua produção em 2008/09. Como mostra a **Figura 9**.

Figura 9 - Quantidade produzida, em mil toneladas, por regiões entre 1996 a 2006.

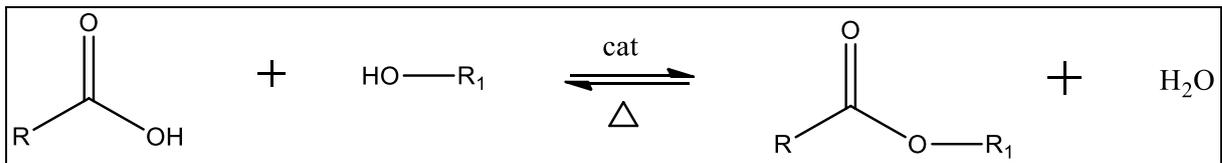
Brasil e Regiões	Quantidade Produzida (Mil toneladas)										
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
<b>Brasil</b>	41,3	97,4	16,7	33,4	112,5	100,0	76,0	83,7	138,7	168,8	95,0
<b>Nordeste</b>	39,5	93,8	13,1	28,1	87,4	73,4	67,0	75,7	126,7	154,0	83,3
<b>Sudeste</b>	1,4	1,2	1,0	2,9	13,4	6,7	2,7	2,3	2,5	8,9	6,5
<b>Sul</b>	0,1	0,0	0,0	0,1	1,0	1,1	0,4	0,5	1,0	1,1	0,7
<b>Centro-Oeste</b>	0,3	2,5	2,5	2,2	10,8	18,8	5,8	5,2	8,5	4,7	3,8

Fonte: Banco do Nordeste.

### 3.5 Reação de Esterificação

Processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de uma hidroxila (OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila (OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água, reação demonstrada na **Figura 10**.

Figura 10 - Esquema reacional de esterificação.



Fonte: Autor.

A reação de esterificação é uma das etapas utilizadas na produção de biolubrificantes, podendo ser utilizado como reagente nesse processo, diversas fontes renováveis, tais como, gordura animal, óleos vegetais, provenientes da mamona, soja, girassol, babaçu, amendoim, pinhão-mansão, entre outros. Neste processo há formação dos ésteres e água. Promovendo uma diminuição da viscosidade e aumentando a volatilidade.

As reações para a produção de ésteres já encontram diversas aplicações industriais como na produção de perfumes, aromatizantes, plásticos, produtos farmacêuticos e plastificantes (RAMESH, 2010). Apesar de esta reação ser um processo antigo, ainda existem muitas pesquisas por catalisadores que alcancem objetivos, como: realizar as reações em quantidades equimolares dos reagentes em vez de usar um deles em excesso, realizar a reação em temperaturas menores e em condições mais brandas e desenvolver catalisadores que possam ser facilmente removidos do meio reacional e reutilizados (OTERA, 2001).

### 3.6 Reação de Epoxidação

A epoxidação é um dos métodos mais convenientes para melhorar a fraca estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais, decorrente à presença de duplas ligações. Consiste em uma reação de adição à dupla ligação presente nos ésteres lubrificantes, produzindo em seu lugar um anel oxirano. Os reagentes mais utilizados neste processo são os ácidos perfórmico e peracético.

Em razão à polaridade e tensão do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes (HOLLEBEN & SCHUCH, 1996).

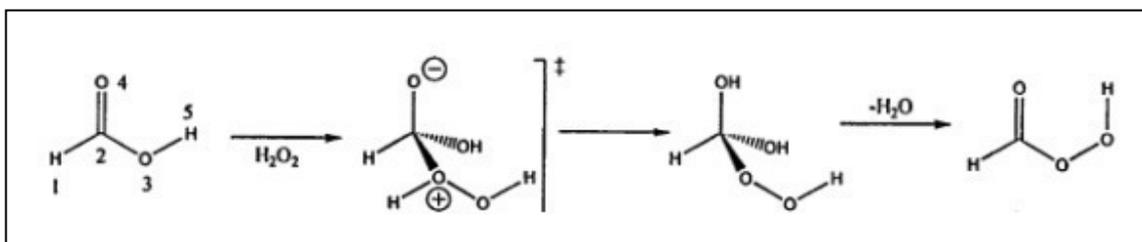
Os compostos epoxidados de óleos vegetais, encontram uma aplicação direta, mais frequente, na formulação de resinas de cloreto de polivinila, nas quais eles atuam como plastificantes e estabilizantes, onde a estabilização decorre de sua habilidade de captar o ácido clorídrico livre presente em sua degradação lenta (HERMAN, 2001).

Os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como espumas poliuretanas, por abertura de anéis oxiranos e gerações de polióis, detergentes sintéticos, revestimentos adesivos, tintas, especialmente para aplicação sem solventes e lubrificantes (GODOY, 2007).

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Usualmente, perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e persuccínico, são preparados em solução, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio. Industrialmente, epóxidos são preparados através da “Reação de Prilaschajew”, na qual se utiliza um meio ácido para a ativação do carbono carboxílico do ácido acético e a subsequente adição de peróxido de hidrogênio para a formação do perácido. Este irá atacar a dupla ligação formando o epóxido (LEHNEN, 2011).

A reação para a formação do perácido, grupo no qual a dupla ligação proveniente do ácido graxo irá atacar seu próton, pode ser demonstrado através da **Figura 11**, utiliza-se o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, os mesmos reagentes utilizados no trabalho.

Figura 11 - Reação de formação da molécula de perácido.



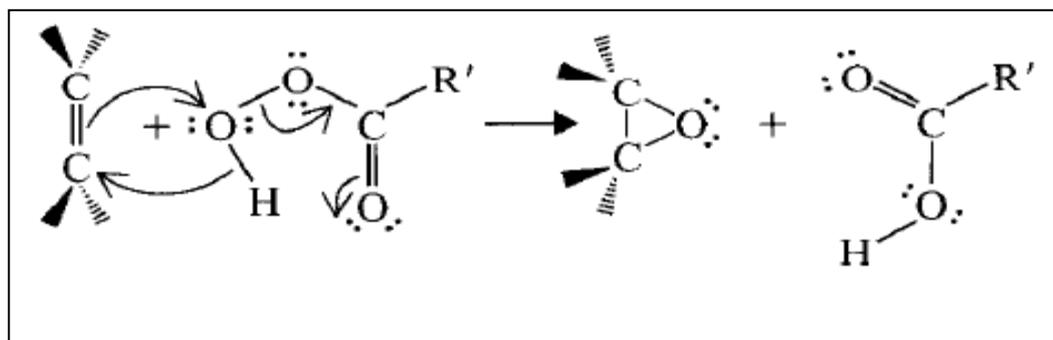
Fonte: lehnen, 2011.

É possível compreender o mecanismo acima em termos de sítios nucleofílicos e eletrofílicos. Na primeira parte o oxigênio do peróxido ataca o carbono da carbonila, o que torna o composto intermediário bastante reativo devido à presença de cargas, logo em seguida

acontece prototropismo que consiste na captura do hidrogênio ligado ao oxigênio de carga positiva pelo o oxigênio de carga negativa. Por fim o oxigênio restaura a dupla ligação fazendo com que uma molécula de água saia da estrutura para dessa forma gerar o perácido,

Com a formação do perácido, o segundo passo é a formação do anel epóxido, como mostra a **Figura 12**.

Figura 12 - Formação do anel epóxido.



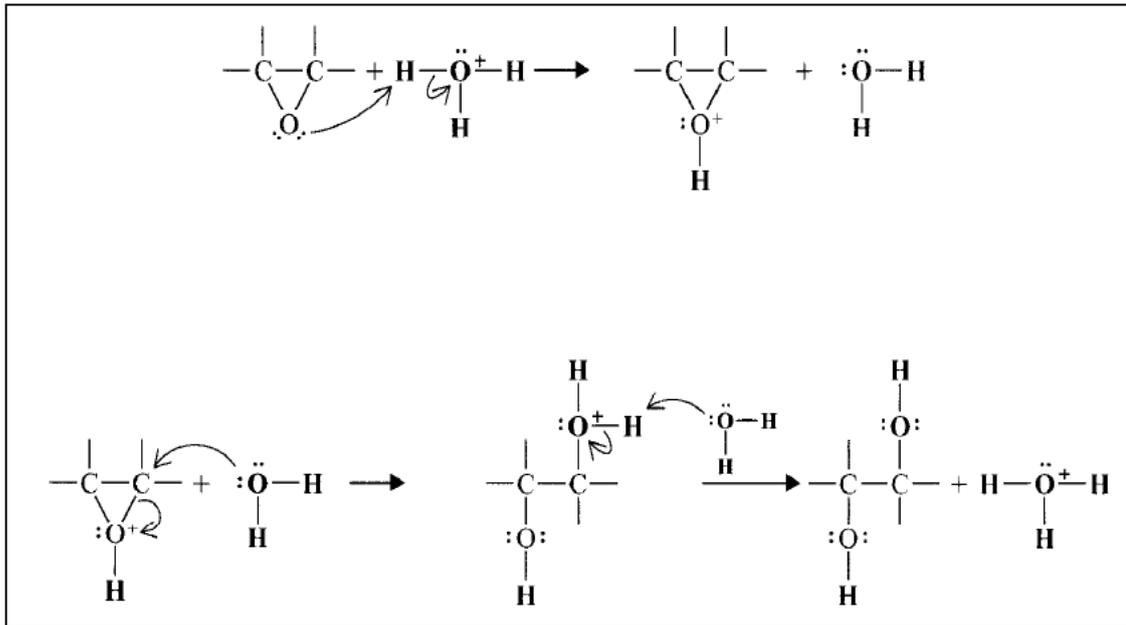
Fonte : Solomons, 2006.

A epoxidação de olefinas com perácidos é usualmente realizada em solventes apróticos de baixa polaridade, como diclorometano, clorofórmio, tolueno e benzeno. Estes promovem seletividade à reação, protegendo o anel oxirano e evitando que ocorram 38 hidroxilações. Por outro lado, a utilização de solventes retarda a reação que pode levar até 20 horas (SHI, 2005 ).

Por outro lado, é de conhecimento coletivo que muitos dos solventes que são usados nas técnicas possuem impactos negativos no meio ambiente, tanto por afetar a camada de ozônio como por produzirem poluentes troposféricos. Além disso esses solventes podem causar sérias doenças, como câncer, infertilidade e doenças genéticas. O não uso dessa fase orgânica pode ocorrer a hidroxilação, fazendo com que forme produtos indesejados.

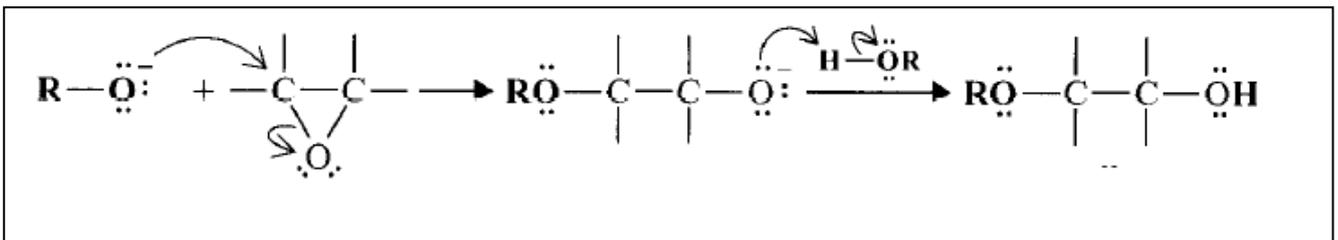
Com a devida formação do anel oxirano, o próximo passo consiste na abertura do mesmo. Para isso a literatura reporta duas formas distintas, uma com um ácido, como mostra a **Figura 13**, e outra como uma base como mostra a **Figura 14**. A catálise do ácido ajuda a abertura do anel epóxido, oferecendo um grupo retirante melhor no átomo de carbono que está sofrendo um ataque nucleofílico. Essa catálise é especialmente importante se o nucleófilo for fraco, como água ou álcool. Os epóxidos também podem sofrer abertura do anel catalisada por bases. Esse tipo de catálise só é observado devido a alta tensão no anel de três membros. Para que a reação ocorra é importante ter um nucleófilo forte, como uma base forte.

Figura 13 - Abertura do anel oxirano em meio ácido.



Fonte: Solomons 2006

Figura 14: Abertura do anel oxirano em meio básico.



Fonte: Solomons, 2006

No decorrer de uma reação de epoxidação fatores como a reatividade da estrutura e agente de epoxidação devem ser controladas para que um determinado grau de epoxidação seja atingido, sem que um percentual significativo de reações secundárias ocorra. Estudos realizados demonstram serem estes os principais fatores determinantes e que um controle quanto aos mesmos permite uma posterior reprodutibilidade dos resultados.

Outras reações químicas com o objetivo de melhorar as propriedades dos óleos vegetais, as quais atuam nas duplas ligações, são: cisão oxidativa, carboxilação, ciclização, alquiarilação, acetilação, quebra catalítica, polimerização, entre outras reações de formação de anéis oxiranos.

### 3.7 Biolubrificantes

Os biolubrificantes são frequentemente, mas não necessariamente, baseados em óleos vegetais. Eles podem ser também de ésteres sintéticos os quais podem ser parcialmente derivados de recursos renováveis. Na sua formulação são comumente usados óleos vegetais de alto conteúdo oléico como óleo de girassol e óleo de colza, os quais são importantes quando se procura um produto com alta estabilidade oxidativa; obviamente durante a formulação do biolubrificante os fluidos aditivos usados devem ser biodegradáveis e devem ter toxicidade baixa (THEODORI 2004).

Segundo Lämsa (1995), o desenvolvimento dos ésteres sintéticos para uso como lubrificantes teve início na década de 30 nos EUA e na Alemanha. Na Alemanha, deveu-se, principalmente, à Segunda Guerra Mundial e ao déficit na produção de petróleo. Foram desenvolvidos na Alemanha diésteres e poliolésteres, sendo utilizados, primeiramente, como lubrificantes de turbinas de aviões. Seus benefícios eram boas propriedades a baixas temperaturas e resistência à oxidação térmica. Desde 1960, a indústria aeronáutica tem utilizado neopentil-poliolésteres como lubrificantes para motores de jatos. Sua característica importante reside na sua flexibilidade de propriedades físicas e químicas, obtidas por meio de mudanças na estrutura química das matérias-primas, como comprimento da cadeia, ramificação, número de átomos de carbono e tipo de álcool utilizado na síntese. Nos anos 60, ésteres sintéticos para lubrificantes foram desenvolvidos para condições árticas, funcionando como óleos de motor, transmissão e engrenagens, além de fluidos hidráulicos e graxas. Nos anos 70, surgiram os óleos para motores automotivos, iniciando com os óleos semi-sintéticos, incluindo di-ésteres. Os principais benefícios foram boas propriedades a baixas temperaturas e baixa volatilidade. O primeiro óleo de motor sintético contendo ésteres foi lançado em 1977, sendo constituído principalmente por polialfaolefinas. O primeiro óleo de motor náutico 2 tempos baseado em ésteres sintéticos foi lançado em 1982 na Suíça e no sul da Alemanha. O fluido base principal era neopentil-poliolésteres de ácidos graxos ramificados (LÄMSA, 1995).

Os lubrificantes podem ter origem mineral, sintética e de óleos vegetais. Os lubrificantes minerais são derivados do petróleo, formados basicamente por hidrocarbonetos, como as parafinas e as naftas, e podem conter traços de enxofre, nitrogênio e metais, sendo, portanto, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente devido à natureza não degradável. Os óleos sintéticos

também são derivados petrolíferos e incluem as polialfaoleofinas, outros ésteres sintéticos e polialquileno glicóis (LATHI, 2007).

Os lubrificantes são utilizados entre duas superfícies em movimento relativo para formar uma película entre elas que reduz o atrito e conseqüentemente a geração de calor, aumentando a vida útil de seus componentes. No entanto, dependendo de sua aplicação podem exercer também a função de refrigeração, limpeza de partes móveis, vedação, isolamento, proteção, transmissão de força mecânica e até transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos. São muito utilizados em máquinas e como óleos para corte, porém devido aos riscos de contaminação ao meio ambiente que podem causar, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis sintéticos como alternativa para os lubrificantes convencionais provenientes do petróleo. Razões ambientais e econômicas levam a utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas (SALIMON et al., 2011).

Em termos gerais, biodegradabilidade significa a tendência de um lubrificante ser metabolizado por microrganismos em até um ano. Quando ela é completa, significa que o lubrificante retornou essencialmente à natureza, e quando é dita parcial, indica que um ou mais componentes do lubrificante não são degradáveis.

As normas e padrões de biodegradabilidade e toxicidade são diferentes nos países. Por exemplo, na Alemanha as especificações para lubrificantes biodegradáveis são bem mais rigorosas do que na Suíça. A biodegradabilidade resulta em auto-decomposição por meio de microrganismos em produtos não tóxicos (CO<sub>2</sub> e água). A forma pela qual os microrganismos executam isto depende largamente das suas estruturas. A maior parte dos fluidos hidráulicos com base vegetal é prontamente biodegradável. A biodegradabilidade relativa de lubrificantes é medida pelo método CEC-L-33-A-94. Os óleos vegetais são tipicamente 99% biodegradáveis, caindo, usualmente, para 90-98% após a mistura com aditivos. Por outro lado, a biodegradabilidade dos óleos minerais é de apenas 20% (MAKKONEN, 1994).

Durante vários anos, a ASTM (American Society for Testing and Materials) esteve envolvida em tentativas de definir o termo biodegradabilidade, uma vez que este era o foco principal destes produtos. Isto resultou em um atraso no desenvolvimento de padrões. Além disso, a ênfase em compatibilidade ambiental significava menos ênfase nos aspectos econômicos destes produtos, e, em alguns casos, no seu desempenho. Como resultado, os primeiros produtos apresentaram custo elevado e/ou baixo desempenho. Mesmo assim, os mesmos encontravam um nicho de mercado. No final dos anos 90, entretanto, muitas

companhias americanas reduziram ou eliminaram os seus projetos “verdes” e as pesquisas continuaram apenas em laboratórios acadêmicos e governamentais (SILVA, 2012).

O alto preço dos biolubrificantes especialmente dos óleos base sintéticos, é uma significativa restrição para o desenvolvimento deles na atualidade. Eles são 1,7 geralmente 1,5 a 5 vezes mais caros do que os lubrificantes convencionais, então a economia e o balanço ambiental devem ser avaliados em conjunto para se achar a melhor solução. Porém, isso pode se tornar uma vantagem sendo que a rentabilidade do uso das matérias primas, entre elas os óleos vegetais, irá aumentar, pois os biolubrificantes podem alcançar um valor maior no mercado, em relação, por exemplo, ao biodiesel.

A última década tem presenciado um movimento lento, mas constante, em direção ao uso de lubrificantes ambientalmente compatíveis ou mais prontamente biodegradáveis. A biodegradabilidade tem se tornado um dos mais importantes parâmetros de projeto para a seleção de óleos básicos e para a formulação de óleos acabados. Um fluido lubrificante “mais prontamente biodegradável” é aquele que, por meio de métodos e ensaios padrões, é convertido à compostos de massa molar mais baixa, os quais não apresentam impacto ambiental. A taxa na qual lubrificantes e outros produtos químicos ou aditivos sofrem biodegradação está relacionada com as suas estruturas químicas. Estas estruturas químicas afetam as suas propriedades, muitas das quais afetam o desempenho nos vários testes de biodegradabilidade. Por exemplo, a solubilidade em água é crítica em alguns testes de biodegradabilidade, enquanto que a toxicidade é muito importante, pois se o lubrificante é tóxico e reduz a população de organismos, então isto afetará direta e negativamente o processo de biodegradação (RUDNICK, 2006).

Para que tais características sejam atribuídas aos lubrificantes de origem vegetal, modificações químicas devem ser empregadas como a reação de transesterificação e de epoxidação.

### **3.8 Análises Físico-Químicas**

#### **3.8.1 Índice de acidez**

É definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio, ou de sódio, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. A acidez livre de um óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza da matéria prima,

como por exemplo, o processamento e com as condições de conservação das sementes (MORETTO e FETT, 1998).

Determinar o índice de acidez nos óleos vegetais e nos biolubrificantes obtidos a partir deles é importante porque sua presença induz a corrosão de metais, além disso, afeta a estabilidade térmica. A **Figura 15** mostra a reação que ocorre na titulação entre o ácido graxo e a base.

Figura 15 - Reação de neutralização dos ácidos graxos.



Fonte: Autor.

### 3.8.2 Estabilidade oxidativa

Os óleos e gorduras, assim com seus derivados, também estão sujeitos à oxidação, tais fatores, como: longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e insaturações podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biocombustível.

A Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação. Este ensaio foi utilizado como referência para os ensaios dos óleos, e biolubrificantes.

Considera-se que a degradação dos óleos ocorre nas seguintes etapas: início, propagação, ramificação e término, conforme mostra a **Figura 16**.

Figura 16 - Etapas de degradação do biolubrificantes.

Estágio	Reações
Início	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagação	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Ramificação	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ $RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$ $\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow HO + ROO\cdot$
Terminação	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOH + O_2$ $ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOH$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$
Decomposição do peróxido	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de baixo peso molecular
Polimerização	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de alto peso molecular

Fonte: Luna 2010

A estabilidade oxidativa dos derivados de óleos vegetais pode ser melhorada através da seleção de espécies que ocasionam a redução de ácidos graxos insaturados no óleo. Essa redução de insaturações pode ser efetuada através de modificações na estrutura do óleo como reações de hidrogenação e epoxidação. Entretanto após ou sem essas modificações, a estabilidade pode ser incrementada com a adição de antioxidantes (LUNA, 2010).

### 3.8.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade é definida como sendo a resistência de um líquido associada ao deslocamento ou escoamento sobre outra porção deste mesmo material. A viscosidade cinemática é a resistência da vazão de um líquido sob a ação da gravidade. É a característica mais importante no que diz respeito à película lubrificante e à capacidade de suportar cargas. Representa a resistência que o fluido oferece ao escoamento ou a resistência interna oferecida pelas moléculas de um fluido quando expostas a uma tensão de cisalhamento.

### 3.8.4 Viscosidade Dinâmica

Determinada em condições de trabalho do lubrificante. Duas classes de ensaios de viscosidade dinâmicas são empregadas na caracterização de lubrificantes. O primeiro ensaio, HTHS, simula uma condição de alta taxa de cisalhamento e de elevada temperatura como a que

se verifica no contato do eixo de comando com os cames. O segundo ensaio são específicos a baixa temperatura, e são usados para óleos de transmissão. Os testes a baixa temperatura são realizados em condições tais que simulam o resfriamento do óleo durante o período de repouso e medem a dificuldade de acesso do lubrificante às partes que devem ser lubrificadas na operação de partida da máquina.

### **3.8.5 Índice de Viscosidade**

O índice de viscosidade é um número adimensional arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos (descritos no método ASTM D2270) que levam em consideração as viscosidades do produto a 40°C e a 100°C. As duplas ligações e a alta linearidade permitem aos triglicerídeos manter fortes interações intermoleculares com o aumento da temperatura, quando comparados a hidrocarbonetos ou ésteres mais ramificados. Isto confere um maior índice de viscosidade aos óleos vegetais do que os óleos de base mineral. Na temperatura de partida de máquinas lubrificadas, se deseja uma partida fácil, ou seja, um rápido escoamento do óleo até as partes lubrificadas, aquelas de baixa viscosidade. A pleno funcionamento, quando as temperaturas são muitas vezes elevadas, se deseja manter a película lubrificante, ou seja, deseja-se uma viscosidade relativamente alta. No entanto, a viscosidade de qualquer fluido decresce com o aumento da temperatura. Assim, em geral, é desejável que esta variação seja a menor possível.

### **3.8.6 Ponto de Fluidiez**

Este ensaio foi por muito tempo o único utilizado para avaliar o comportamento dos óleos lubrificantes quando submetidos a baixas temperaturas. Após aquecimento preliminar, a amostra é resfriada a uma velocidade especificada e observada em intervalos de 3°C para avaliar as características do escoamento. A menor temperatura na qual se observa movimento no óleo é reportada como o ponto de fluidiez. Quanto mais baixo, melhor o óleo básico, sendo valores inferiores a -36°C de grande utilidade.

Uma diferença significativa entre óleos minerais e óleos vegetais é o seu ponto de fluidiez (-20°C versus -10°C, respectivamente) (ANAND *et al*, 1998), sendo resultado dos grupos acila não ramificados presentes nos óleos vegetais.

A maior parte dos óleos vegetais, tipicamente, solidifica a  $-15^{\circ}\text{C}$  quando submetidos a longos períodos de exposição a baixas temperaturas. Assim, são necessárias modificações químicas para suprimir ou eliminar a solidificação dos triacilgliceróis. Transesterificação com álcoois menores melhora um pouco o ponto de fluidez dos óleos vegetais. Já com álcoois ramificados, esta redução é bem mais acentuada. A posição da ramificação também é crítica, com ramificações no centro diminuindo mais o ponto de fluidez do que ramificações nas extremidades da cadeia. As ramificações diminuem a simetria interna da molécula, resultando em um decréscimo do ponto de fluidez. O ponto de fluidez também diminui com o aumento da quantidade de duplas ligações na molécula. Apenas a modificação química dos óleos vegetais não é suficiente para atender os critérios de baixa temperatura para uso como óleos de motores automotivos. Assim, eles são misturados com fluidos sintéticos, tais como adipatos e oleatos, Polialfaolefina ou óleos minerais para atingir tais critérios. Dispersantes de ponto de fluidez podem ser usados, mas estes são menos efetivos em fluidos com base em óleos vegetais do que em óleos minerais. Estes aditivos têm um efeito muito pequeno na temperatura de cristalização, entretanto eles restringem o processo de crescimento do cristal para baixar o ponto de fluidez de 10 a  $20^{\circ}\text{C}$ . Estes atuam ajudando no rompimento do mecanismo de “empilhamento” dos óleos vegetais (RUDNICK, 2006).

### **3.8.7 Massa Específica**

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada com a estrutura molecular das amostras. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre as moléculas.

### **3.8.8 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

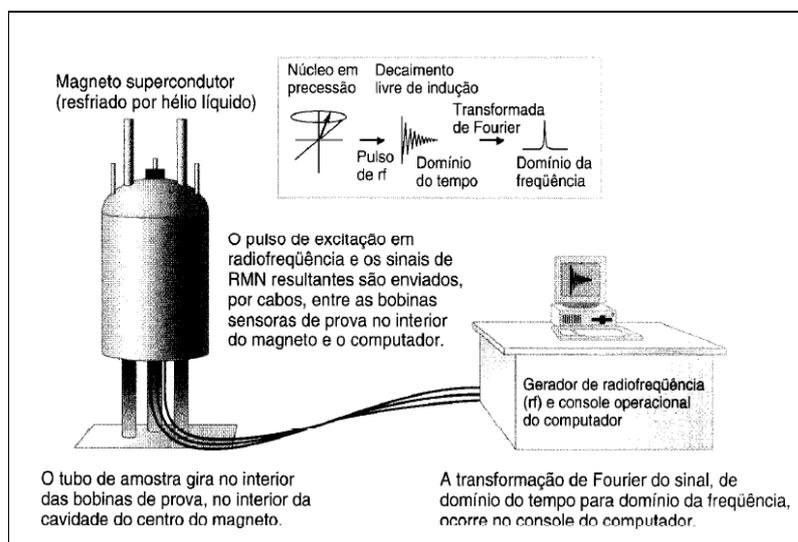
A estrutura de uma molécula determina suas propriedades físicas, reatividade e até mesmo sua atividade biológica. Para tal finalidade um dos modos é através de métodos de uso espectroscópicos.

Podemos definir espectroscopia como o estudo das interações da energia com a matéria. Quando esse procedimento é realizado, a matéria pode absorver, emitir ou ainda transmitir.

Atualmente, de acordo com SOLOMONS, os instrumentos de RMN usam magnetos supercondutores que possuem uma força de campo magnético muito maior que seus antecessores. Além de empregarem computadores que permitem o ganho de sinal e depois utilizam cálculos matemáticos conhecidos como transformada de Fourier. Em geral esses

equipamentos têm alta resolução e uma ótima sensibilidade. Um esquema geral desse equipamento pode ser observado na **Figura 17**.

Figura 17- Diagrama de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear com transformada de Fourier.



Fonte: Solomons, 2006.

Para átomos como  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , que apresentam  $I=1/2$ , existem dois números quânticos  $1/2$  e  $-1/2$ , que representam duas orientações possíveis dos spins desse núcleo na presença de um campo magnético. Para detectar esses desdobramentos de energia, deve ser aplicada uma radiação eletromagnética de frequência  $\nu_0$ . Assim, ocorre absorção de energia que é o fenômeno de ressonância. Fazendo uma varredura na frequência da radiação eletromagnética, aparecerão transições em frequências definidas.

A posição na qual um sinal ocorre em um espectro de RMN é chamada de deslocamento químico. O deslocamento químico é uma medida de quanto o sinal é localizado do sinal de referência, o TMS. A escala mais comum para essa medida é o  $\delta$  (delta). O sinal do TMS é usado para definir a posição zero da escala. O deslocamento químico é definido pela distância do pico do TMS, em hertz, pela frequência operacional do instrumento, em mega-hertz (BRUCE, 2008).

## 4 METODOLOGIA

Para a realização dos procedimentos experimentais, que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, empregado para preparo de amostras e caracterizações do material de partida, bem como os produtos obtidos buscou seguir o manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada), as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials), EN (European Standards), AOCS (American Oil Chemists Society) e da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

### 4.1 Reagentes e soluções utilizadas

Todos os reagentes utilizados na elaboração dos procedimentos experimentais foram de pureza analítica (P.A), da marca VETEC<sup>®</sup>, Dinâmica<sup>®</sup> e Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. E as soluções preparadas ao longo do trabalho foram preparadas em água destilada e Mili-Q. Para as sínteses dos biolubrificantes o material de partida, ácidos graxos do óleo da mamona, foi adquirido da empresa Miracema-Nuodex Indústria Química.

### 4.2 Métodos Analíticos

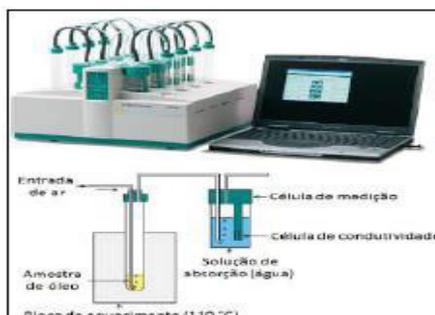
#### 4.2.1 Índice de acidez

As análises de índice de acidez para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Ca 5a – 40).

#### 4.2.2 Estabilidade Oxidativa

Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. Para a realização deste procedimento utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da METROHM. Como mostra a **Figura 18**.

Figura 18 - Equipamento Rancimat da METROHM



Fonte: METROHM

### 4.2.3 Viscosidade Cinemática e Massa Específica

Para encontrar os valores de massa específica, viscosidade cinemática e dinâmica em temperaturas de 40 °C e a 100 °C foi utilizado o equipamento Anton Paar, como mostra a **Figura 19**, de acordo com a norma **ASTM D-445**.

Figura 19 - Equipamento Anton Paar.



Fonte: Anton Paar

### 4.2.4 Ponto de Fluidez

Para encontrar a menor temperatura na qual os óleos ainda possuem características fluidas com a ação da gravidade, foi utilizado o equipamento ponto de fluidez e Névoa automático-CPP5Gs, como mostra a **Figura 20**, e o método de análise foi o ASTM D97.

Figura 20 - Ponto de Fluidez e Névoa



Fonte: ASTM D97

### 4.3 Reação de Esterificação

As produções dos ésteres, pela reação de esterificação a partir dos ácidos graxos do óleo da mamona foram feitos com os alcoóis 1-octanol, e o 2-etil-hexanol. Para isso, 60 g da amostra de ácidos graxos foram pesadas em um béquer, e em seguida com um auxílio de um funil, transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL. A partir da massa pesada do material de partida calculou-se o volume do álcool e a massa do catalisador, Amberlisty 15. A relação estequiométrica entre ácidos graxos e álcool foi de 1:4 para ambos os alcoóis e a massa do catalisador foi de 5 % p/p em relação à massa inicial pesada. Para a propagação da reação, foi medido 130 mL de álcool em uma proveta, onde na sequência o mesmo foi posto juntamente com a massa de ácido graxo previamente pesado. O último reagente a ser adicionado no balão foi o catalisador, sendo 3 g do mesmo pesado previamente em um béquer e adicionado ao meio por um funil. O aparato reacional ainda contou com um sistema de refluxo, para promover a condensação dos voláteis e uma chapa aquecedora, que foi mantida por uma temperatura de 90 °C, por um tempo reacional de 6 horas. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> para evitar oxidação nos materiais. Com o término da reação, o produto foi esfriado até atingir temperatura ambiente, em seguida através de uma filtração a vácuo o catalisador foi removido do meio reacional. Posteriormente o éster formado foi levado para o destilador Kugelrohr, para remoção do excesso de álcool, onde as amostras ficaram por 1h com uma temperatura de 80 °C. Com o fim dessa purificação, os produtos foram pesados novamente para ter uma noção de rendimento. Os produtos esterificados com 1-octanol e 2-etil-hexanol tiveram massas de 76 g e 75 g respectivamente.

### 4.4 Reação de Epoxidação dos Ésteres Derivados do Óleo da Mamona

Os ésteres obtidos da reação de esterificação, após purificação, foram epoxidados, utilizando o mesmo método. A epoxidação foi feita com ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno como fase orgânica, na tentativa de diminuir reações paralelas indesejadas. A estequiometria da reação foi de 4:1:1 de peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e número de insaturações. Para iniciar a reação, 70g dos ésteres foram pesados em um béquer, e depois transferidos para um balão de fundo chato de 500 mL, que com o auxílio de uma barra magnética o sistema ficou agitando vigorosamente. Em seguida 5,8 mL de ácido fórmico foram adicionados ao meio reacional por intermédio de uma bureta. O volume de fase orgânica adicionado na reação de foi de 120 mL, partindo da premissa de que a cada 30g de éster deve ser usado 50 mL. Para formação do perácido foi adicionado, lentamente com o auxílio de uma

bureta, ao sistema 46 mL de peróxido de oxigênio. A reação ocorreu por 24h a uma temperatura ambiente. Passado o tempo, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde depois da separação das fases, a fase orgânica, parte superior, foi então neutralizada com uma solução 250 mL de bicarbonato de sódio 5 % p/v, e lavada com 100 mL de água destilada. Depois de neutro, o meio reacional foi posto em um béquer de 500 mL com sulfato de sódio anidro, onde permaneceu agitando por 30 minutos, para remover o excesso de água presente depois do tratamento anterior. Esse procedimento foi repetido 3 vezes, sempre intercalando com uma filtração a vácuo para remoção do sulfato de sódio. Para remoção dos solventes ainda presentes, o produto foi então levado ao Kugelrohr por 1h na temperatura de 60 °C. Os produtos foram pesados, os ésteres de octila epoxidados tiveram uma massa de 68g e os ésteres de 2-etil-hexila epoxidados tiveram uma massa de 67g.

#### **4.5 Reação de Abertura dos Anéis Oxiranos dos Ésteres Derivados do Óleo da Mamona.**

Para fazer a abertura desses anéis epóxidos, foi necessário o uso de um catalisador ácido, no caso o p-toluenosulfônico (PTSA). Os materiais escolhidos para essa finalidade foram os álcoois 1-octanol e 2-etil-hexanol, para comparar através de propriedades físico-químicas diferenças causadas por arranjos espaciais nas características dos produtos finais. A estequiometria da reação foi respectivamente de 1:3 entre anel oxirano e álcool, em ambos os casos e a massa de catalisador foi de 10 % p/p em relação à massa dos ésteres epoxidados. De início 60 g de éster epoxidado foram pesados em um béquer, e depois transferidos com um funil para um balão de três bocas. O balão foi conectado em um sistema de refluxo e mantido com uma agitação vigorosa. Durante o processo o sistema foi mantido pressurizado com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

Com uma proveta, 67 mL de álcool foram medidos e transferidos para um béquer que continha 6 g de PTSA até total dissolução. A mistura foi adicionada ao meio reacional de uma forma lenta, por intermédio de um funil de adição, a reação foi mantida em 90 °C por 4 h. Após o termino da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde depois da separação das fases, a fase orgânica, parte superior, foi então neutralizada com uma solução 300 mL de bicarbonato de sódio 5% m/v, e lavada com 150 mL de água destilada. Depois da neutralização, a reação foi posta em um béquer de 500 mL com sulfato de sódio anidro, onde permaneceu agitando por 30 minutos, para remover o excesso de água presente depois do tratamento anterior. Esse procedimento foi repetido 4 vezes, sempre interpondo com uma filtração a vácuo para remoção do agente higroscópico. O produto foi então levado ao

Kugelrohr por 1h na temperatura de 90 °C. Os produtos finais foram pesados, o bioct teve uma massa de 72 g e o bioetil uma massa de 73 g, mostrando ótimos rendimentos.

#### **4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

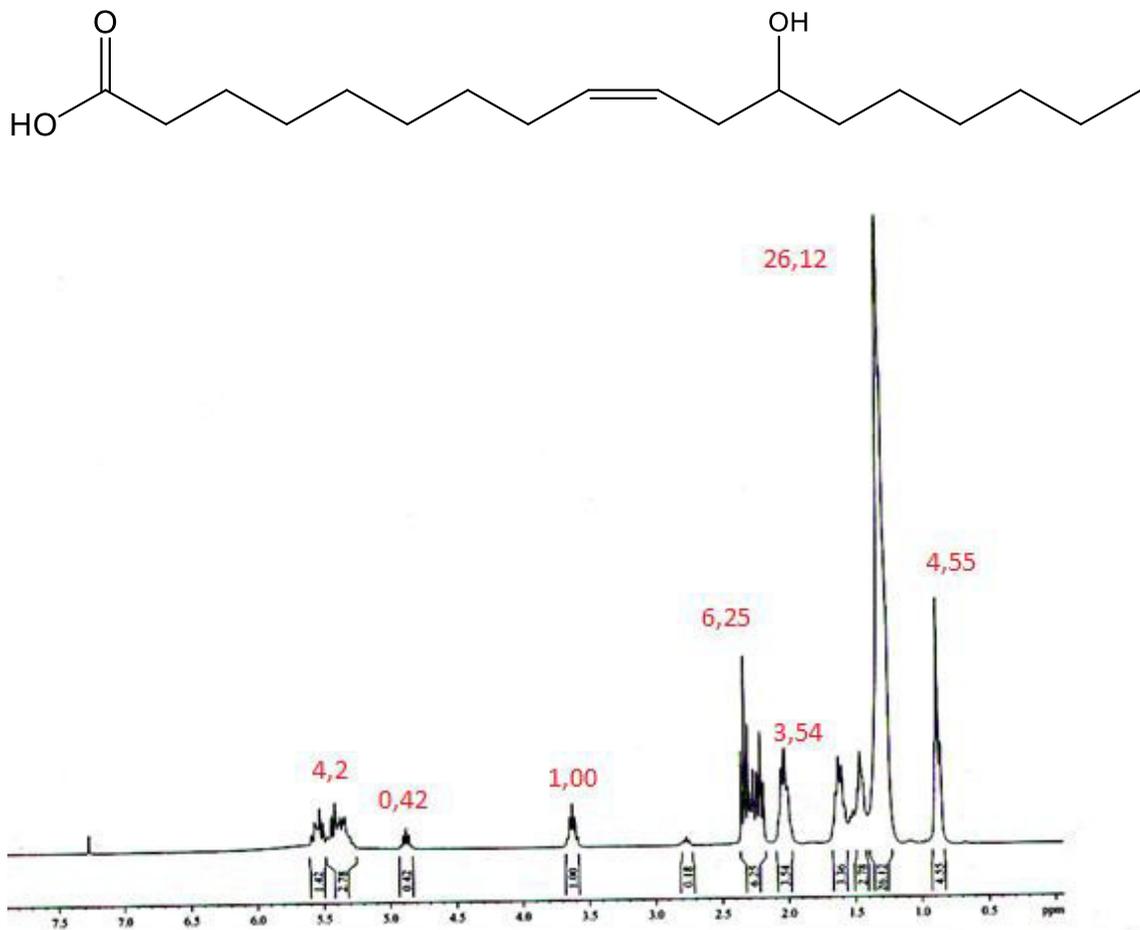
A determinação e quantificação das amostras foram feitas por RMN  $^1\text{H}$ . Para as análises, uma massa de 20 mg das amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado. As amostras foram analisadas através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN  $^1\text{H}$ ) pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC) uni e bidimensionais, obtidos em espectrômetros Bruker, Modelos Avance DRX-500 e DPX-300. Foram aplicadas frequências de 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), sob um campo magnético de 11,7 T para o Avance DRX-500, e 300 MHz ( $^1\text{H}$ ) sob um campo de 7,05 T para o Avance DPX-300. Os experimentos foram efetuados em sonda dual de 5 mm com detecção direta para o Avance DPX-300 e em sonda multinuclear de 5 mm, com detecção inversa para o Avance DRX-500. Os espectros foram processados utilizando o software TopSpin versão 1.3.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises de RMN <sup>1</sup>H

Antes de fazer as devidas caracterizações nos biolubrificantes e no material de partida, os espectros de ressonância magnética nuclear se fizeram de grande utilidade para entender as modificações estruturais ao longo de cada etapa. Assim como quantificar cada procedimento experimental, tanto na esterificação quanto na epoxidação. A **figura 21** mostra o espectro de ressonância do material de partida. Para melhor entendimento, a molécula do ácido ricinoleico foi representada, como o único constituinte dos ácidos graxos do óleo da mamona.

Figura 21 - Estrutura do ácido ricinoleico e seu respectivo espectro.

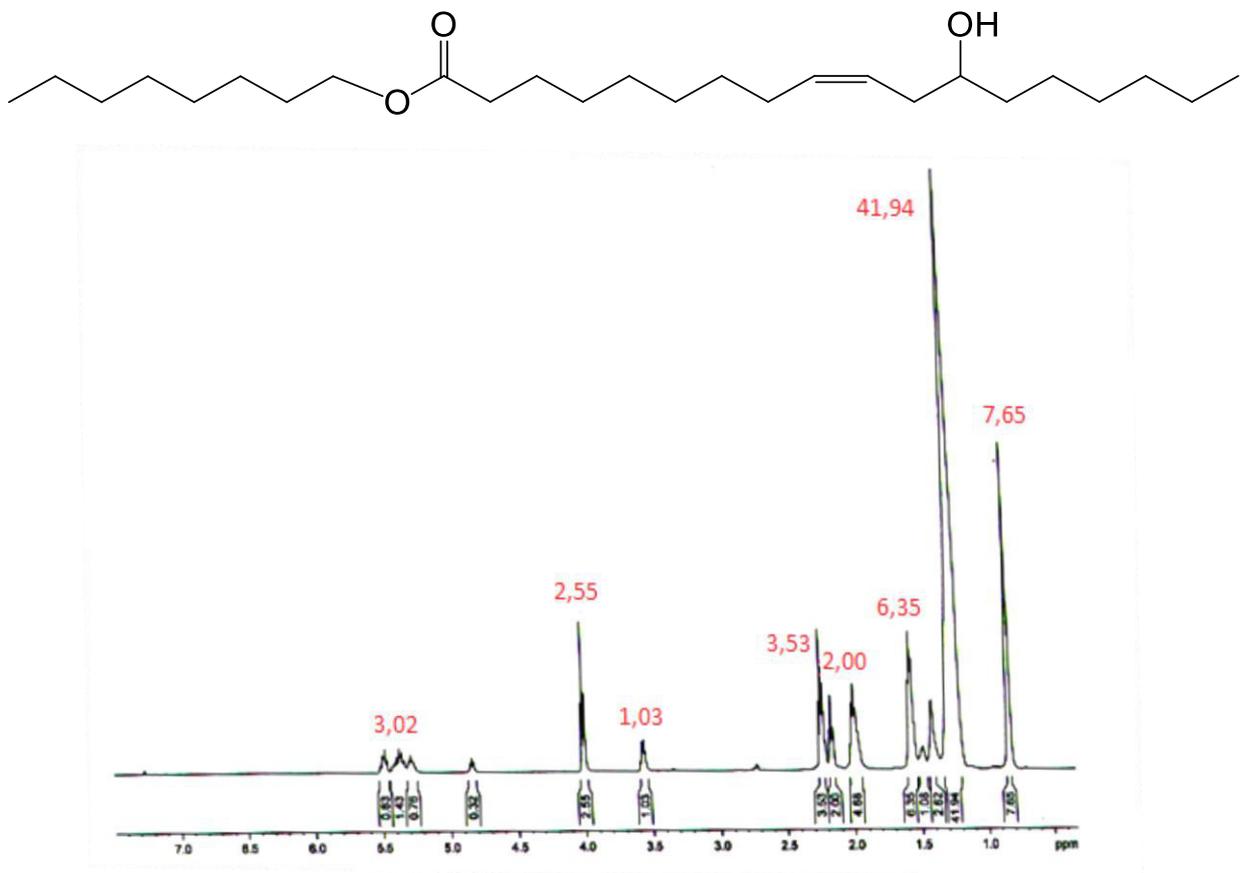


Fonte: autor

No espectro acima, dos ácidos graxos do óleo da mamona, deve ser observado o pico referente ao deslocamento químico em  $\delta = 5,5$  ppm referente aos de hidrogênios olefínicos, ligados ao carbono 9 e ao carbono 10. Essa região do espectro é importante, pois será alterada em etapas posteriores, logo, torna-se evidência de modificações estruturais que ocorreram ao

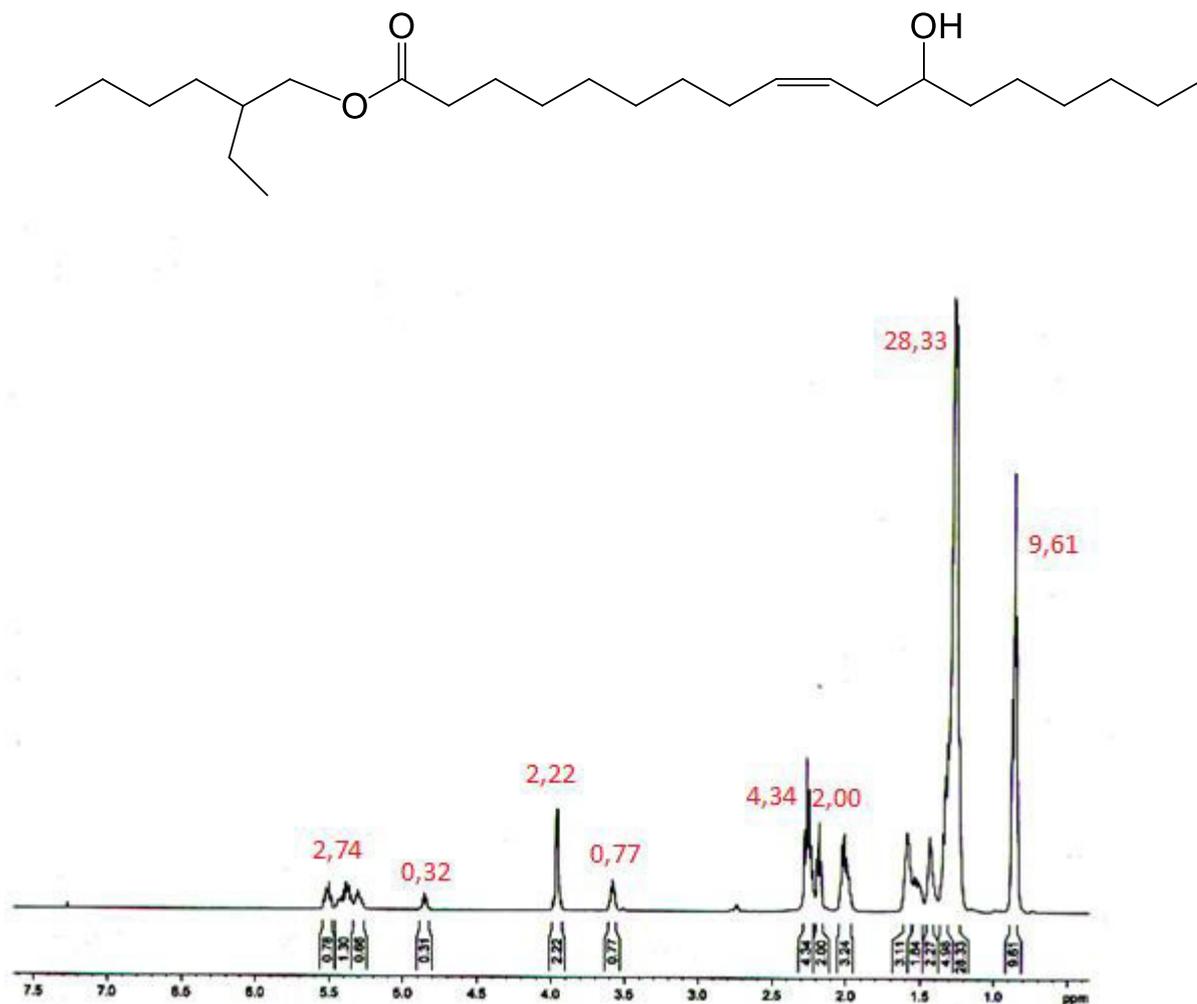
longo das etapas de produção dos biolubrificantes. Os demais deslocamentos químicos apresentados são uma prova inequívoca de que o material de partida é constituído por ácidos graxos. O pico com deslocamento químico em  $\delta = 0,9$  ppm é referente aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$  término da cadeia. Em regiões de deslocamento entre  $\delta = 1,30\text{-}2,40$  ppm são referentes a hidrogênios de carbono  $\text{sp}^3$  dos grupos  $\text{CH}_2$  ao longo da molécula, o sinal com deslocamento químico em  $\delta = 3,6$  ppm corresponde ao hidrogênio do carbono  $\text{sp}^3$  do grupo  $\text{CH}$ , sendo este o décimo segundo carbono, particularidade apresentada apenas pelo ácido ricinoleico, já que é o único a possuir uma hidroxila na molécula em comparação aos demais constituintes dos ácidos graxos óleo da mamona. E um dado importante é a ausência de picos em regiões de deslocamentos químicos em  $\delta = 4,01\text{-}4,50$  ppm, em que de acordo com o trabalho de (RODRIGUES, 2013) afirma ser uma região característica de hidrogênios  $\alpha$  do esqueleto glicéridico, característica apresentada em triglicerídeos, pois os mesmos apresentam hidrogênios de carbonos  $\text{sp}^3$  ligados ao oxigênio do éster em sua composição. As **Figuras 22 e 23** mostram as primeiras modificações realizadas em torno da molécula do ácido ricinoleico.

Figura 22 - Estrutura dos ácidos graxos esterificados com 1-octanol e seu respectivo espectro.



Fonte: autor

Figura 23 - Estrutura dos ácidos graxos esterificados com 2-etil-hexanol e seu respectivo espectro.



Fonte: autor

As **Figuras 22 e 23** mostram os espectros de RMN de H<sup>1</sup> dos ésteres obtidos no processo de esterificação dos ácidos graxos da mamona e os respectivos álcoois, após a separação de fases, lavagem com água e retirada do solvente.

Ao comparar as **Figuras 22 e 23** com a **Figura 21** é possível verificar o aparecimento de novos picos, caracterizando que houve uma mudança na estrutura inicial. Outro fator importante foi que os sinais com deslocamento químicos característicos dos ácidos graxos se mantiveram em suas determinadas posições, informação bastante positiva para o trabalho, pois desta forma a reação está sendo seletiva para o que foi previamente determinada não comprometendo o restante da estrutura da matéria de partida.

A formação do éster pode ser verificada com o aparecimento do pico na região de deslocamento químico  $\delta = 3,9 - 4,0$  ppm que são bastantes característicos de hidrogênios de grupos CH<sub>2</sub> ligados ao oxigênio sp<sup>3</sup> do éster. A reação de esterificação é feita para diminuir o valor de acidez presente na amostra inicial, já que a mesma se trata de ácidos graxos livres. De

acordo com (Costa, 2011) os valores de conversão da reação feita nesta primeira etapa pode ser calculada de acordo com a **Equação 1**.

$$Cme = 100 \times \frac{Ime \times 2}{I\alpha CH_2 \times 3} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que  $Ime$  é o valor da área integrada dos picos referentes aos prótons do carbono  $\alpha$  dos ésteres formados e  $I\alpha CH_2$  é o valor da integral de hidrogênios de metilenos adjacentes a carbonila. Estes valores podem ser retirados das **Figuras 22 e 23**.

Para o processo de esterificação realizada com 1-octanol, **Figura 22**, a conversão foi de 85%.

$$Cme = 100 \times \frac{2,55 \times 2}{2,00 \times 3}$$

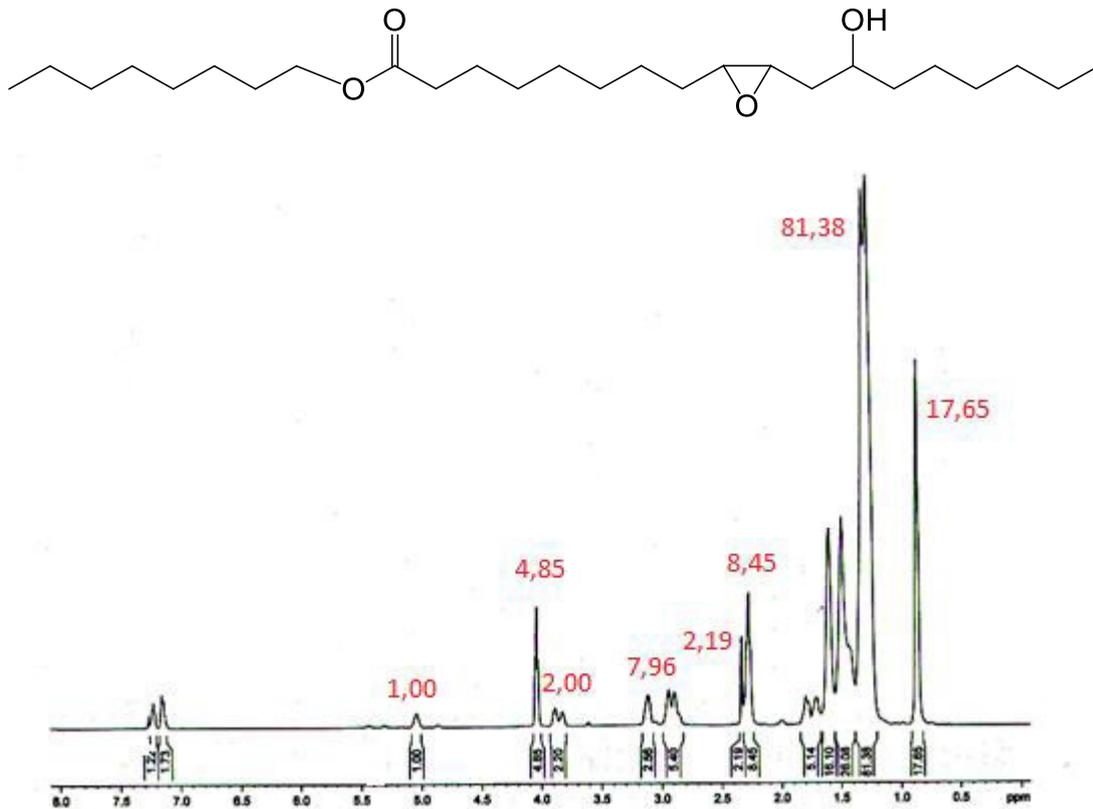
Para o processo de esterificação realizado com 2-etil-hexanol, **Figura 23**, a conversão foi de aproximadamente 75%.

$$Cme = 100 \times \frac{2,22 \times 2}{2,00 \times 3}$$

As conversões encontradas de ácidos graxos em ésteres estão de acordo com valores encontrados por (SALIMOM, 2012), que em seu trabalho o mesmo também utiliza de reações de esterificação em matrizes complexas, na intenção de diminuir o valor da acidez total do material, fazendo com que o biolubrificante no processo final tenha propriedades mais otimizadas. Uma explicação para diferentes valores de conversão, nesta primeira etapa do trabalho, passa pelo o arranjo espacial dos álcoois empregados. O reagente 1-octanol é um álcool primário, saturado, com oito carbonos e apresenta uma cadeia linear. O reagente 2-etil-hexanol também contém a mesma quantidade de carbonos, porém a sua forma espacial apresenta um grupo etila como ramificação. Esta diferença na estrutura da cadeia é o fator preponderante para diferentes valores calculados de conversão de ácidos graxos em ésteres, pois o grupo etila aumenta o impedimento estérico, o que torna este álcool mais volumoso, com isso o ataque deste nucleófilo fraco é menos eficiente ao comparado com um álcool linear, portanto é esperado obter valores reduzidos de conversão quando se utiliza um álcool de cadeia ramificada. Estes valores irão ser comparados com as conversões calculadas por índice de acidez mostrada e discutida mais a frente.

Com o término das primeiras modificações estruturais, foi dada sequência nas etapas posteriores. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dos ésteres epoxidados e esterificados dos ácidos graxos do óleo da mamona são mostrados nas **Figura 24 e 26**.

Figura 24 - Ácidos graxos epoxidado, esterificado e seu respectivo espectro.



Fonte : Autor

De acordo com (RODRIGUES, 2013) o processo de epoxidação dos ésteres podem ser confirmados pela diminuição dos picos de ressonância de prótons referentes aos carbonos insaturados em regiões de  $\delta = 5,30 \text{ ppm} - 5,40 \text{ ppm}$  e o aparecimento de dois novos sinais entre em  $\delta = 3,10 \text{ ppm}$  e  $2,80 \text{ ppm}$  que são característicos de prótons epoxidados. Também, verifica-se o desaparecimento do sinal de ressonância de prótons vicinais às insaturações em deslocamento químico de  $\delta = 2,03 \text{ ppm} - 2,1 \text{ ppm}$  para os ácidos graxos do óleo de mamona e o aparecimento de um novo sinal de ressonância referentes aos prótons vicinais aos novos grupos oxirânicos em deslocamento químico de  $\delta = 1,60 \text{ ppm}$ .

Bem como na etapa de esterificação dos ácidos graxos do óleo da mamona, a etapa de epoxidação também foi quantificada analisando o espectro. Para encontrar os valores de conversão e seletividade de anéis epóxidos de acordo com REIZNAUTT deve seguir algumas

etapas de análise dos espectros. A primeira delas é calcular a quantidade média de duplas ligações (NDi) presente no material de partida, para isso deve-se normalizar o espectro dos ácidos graxos óleo da mamona, **Figura 21**, de acordo com a **Equação 2**.

$$FN = \frac{A}{3} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que **A** é a área do pico dos hidrogênios dos grupos metila das cadeias terminais. A **Equação 3** foi usada para encontrar o valor de NDi.

$$NDi = \frac{B}{2 \times FN} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde **B** é a área dos sinais de hidrogênios das ligações duplas. O valor encontrado de número médio de ligações duplas foi de 1,38, pois o valor utilizado de **A** foi de 4,55 obtendo um valor de **FN** = 1,51, um valor de área de **B** sendo 4,2. As próximas análises devem ser realizadas referentes à **Figura 24**. Para dar continuidade aos cálculos, primeiro deve ser feito a normalização do espectro da amostra epoxidada, a **Equação 4** foi então utilizada.

$$FN = \frac{C}{6} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que **C** é o valor da área integralizada dos hidrogênios terminais dos grupos metilas. Analisando o espectro, é possível verificar o valor de **C** sendo 17,65, com isso o valor do fator de normalização foi de 2,94.

O próximo cálculo a ser feito é o de insaturações residuais (NDe) para isso utilizou-se da **Equação 5**.

$$NDe = \frac{D}{2 \times FN} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que **D** indica a área do pico de insaturação residual após o processo de epoxidação dos ésteres oriundos dos ácidos graxos do óleo da mamona. O valor de NDe encontrado foi de 0,00 já que toda a área de prótons olefínicos foram reduzidos, mostrando que o procedimento experimental foi bastante satisfatório. Sabendo destes valores é possível encontrar o valor da conversão de ésteres epoxidados em relação ao material inicial pela **Equação 6**.

$$C = 100 \times \frac{NDi - NDe}{NDi} \quad \text{(Equação 6)}$$

A conversão encontrada pela fórmula acima foi de 100%. Informação muito positiva para o trabalho, pois ácidos graxos contendo um grupo epóxido se torna um intermediário na produção de biolubrificante altamente bem quisto. Os mesmos apresentam uma tensão natural por conter três membros, com isso os anéis epóxidos podem ser abertos por uma vasta gama de reagentes, melhorando propriedades Físico-Químicas dos biomateriais.

Como nas reações de epoxidação podem ocorrer reações paralelas indesejadas, é necessário calcular a percentagem de grupos epóxidos formados. Para isso deve-se usar a **Equação 7**.

$$E = 100 \times \frac{(E+F)}{2 \times FN \times NDi} \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que *E* e *F* são as áreas dos sinais de hidrogênios do grupo epóxido, que na representação estrutural da **Figura 24** está definida com deslocamento químico em  $\delta = 2,9-3,1$  ppm. . A percentagem encontrada foi de aproximadamente 99%, o que mostra que o método usado na epoxidação *in situ* foi eficiente e que o tolueno ajuda a minimizar o processo de abertura do anel oxirano.

O cálculo da seletividade do processo de epoxidação a partir dos ésteres oriundos dos ácidos graxos do óleo da mamona foi calculado pela **Equação 8**.

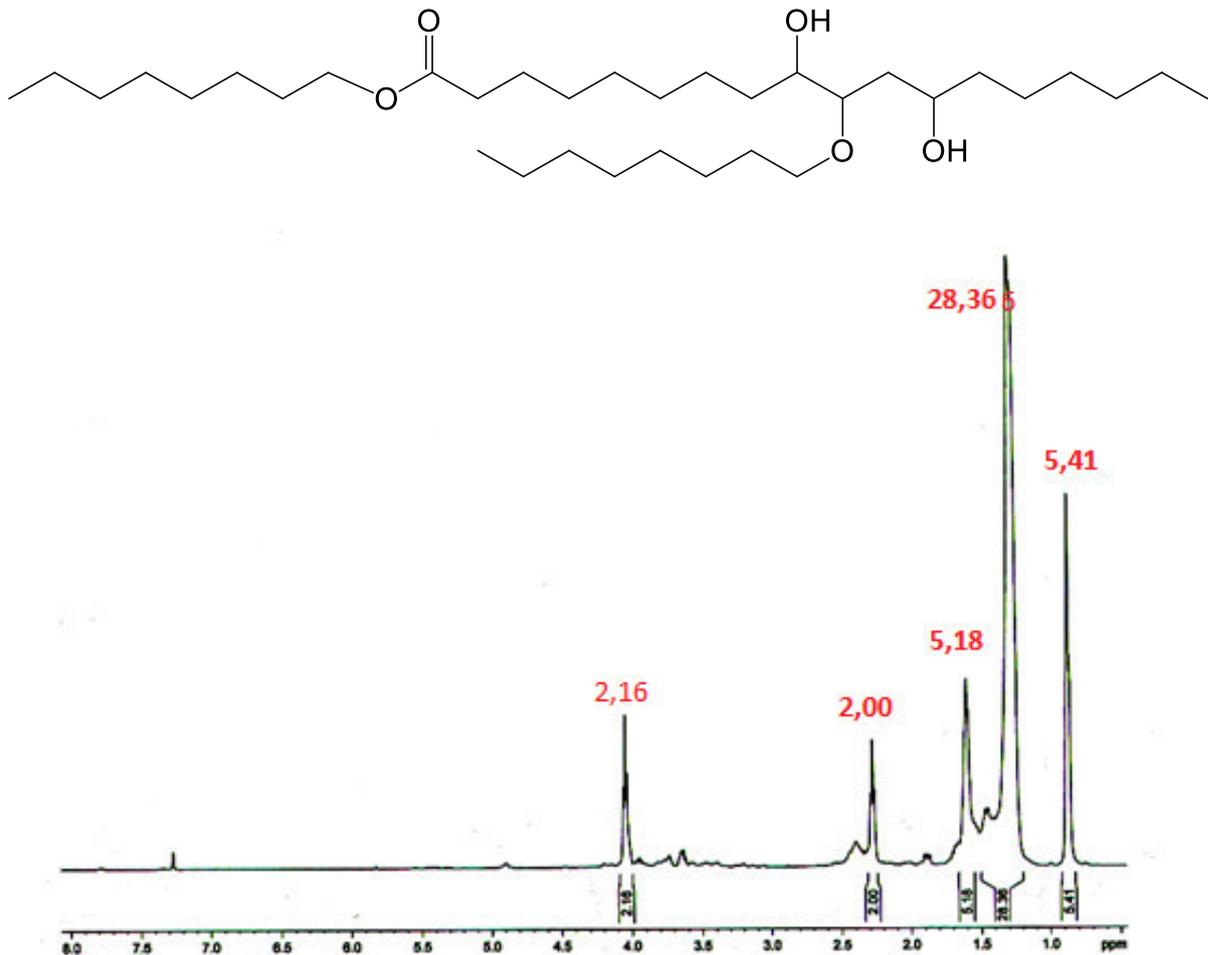
$$S = 100 \times \frac{\text{Epoxidação \%}}{\text{Conversão \%}} \quad \text{(Equação 8)}$$

Como o valor de grupos epóxidos, encontrados pela **Equação 7** foi de aproximadamente 99%, e o valor de conversão de áreas de prótons olefínicos em área de hidrogênios de grupos epóxidos foi de 100% obtido pela **Equação 6**, o resultado da seletividade também foi de 99%.

Comparando os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das **Figuras 22 e 24** é importante observar a não alteração de picos com deslocamentos químicos em certas regiões. Em ambos os espectros onde  $\delta = 4,0$  ppm não houve alteração, indicando que os reagentes utilizados no processo de epoxidação não interfere de nenhuma forma na etapa anterior de esterificação. Uma pequena alteração é evidenciada em deslocamento químico  $\delta = 3,6$  ppm na etapa de esterificação, para  $\delta = 3,8$  ppm na etapa de epoxidação, isso é justificado pela alteração estrutural ocorrida, clivagem da dupla ligação para formação de anéis epóxidos. O hidrogênio do grupo CH se torna agora mais desprotegido quimicamente tendo uma vizinhança formada por anéis oxiranos, com isso maior valor de deslocamento químico foi observado para esse hidrogênio.

Com a etapa de esterificação, feita com o 1-octanol, e epoxidação concluída pode-se então realizar a abertura dos anéis oxiranos para a formação do biolubrificante, como mostra a **Figura 25**.

Figura 25 - Biolubrificante biooct e seu respectivo espectro.



Fonte: Autor

Ao comparar os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos ésteres epoxidados, **Figura 24** com os biolubrificantes produzidos a partir da abertura do anel oxirano, **Figura 25** é possível perceber o desaparecimento dos picos de ressonância referentes aos hidrogênios do grupo epóxido em deslocamento químicos de  $\delta = 3,10$  ppm e  $\delta = 2,80$  ppm, o que torna uma evidência que houve reação nos anéis oxiranos. O surgimento de um pico em  $\delta = 3,6$  ppm pode ser relacionado aos prótons vicinais do grupo CH<sub>2</sub> da função éter, devido a inserção do álcool 1-octanol em um dos carbonos que formava o anel epóxido.

A quantificação em termos de seletividade na etapa de abertura dos anéis oxiranos ainda não é reportada na literatura, porém analisando o espectro da **Figura 25**, pode-se concluir que

a conversão é de 100%, devido o fato da inexistência de picos em deslocamento químico de prótons de grupos oxiranos. Uma forma matemática para entender o processo é descrita pela **Equação 9**, **Equação 10** e **Equação 11**.

$$NEi = \frac{(E+F)}{I\alpha CH_2} \quad \text{(Equação 9)}$$

Em que, **NEi** significa o número de grupos epóxido iniciais, **E** e **F** são as áreas dos sinais dos prótons do grupo epóxido, que na representação estrutural da **Figura 24** está definida com deslocamento químico em  $\delta = 2,9-3,1$  ppm e **I $\alpha$ CH<sub>2</sub>** é o valor da integral de hidrogênios de metilenos adjacentes a carbonila que na **Figura 24** apresenta um valor de deslocamento químico  $\delta = 2,4$  ppm. O valor encontrado de **NEi** = 1,47.

$$NEi = \frac{(2,55+5,40)}{5,45}$$

Antes de calcular o valor real de conversão de abertura dos anéis epóxidos na formação dos biolubrificantes, é necessário calcular o resquício de grupos oxiranos, **NEr**, no espectro da **Figura 25**.

$$NEr = \frac{(E+F)}{I\alpha CH_2} \quad \text{(Equação 10)}$$

Em que, os termos **E**, **F** e **I $\alpha$ CH<sub>2</sub>** possuem os mesmos significados já apresentados. O valor encontrado de **NEr** = 0,00.

$$NEr = \frac{0}{2}$$

Com os valores de **NEi** e **NEr** conhecidos, foi possível calcular o valor da conversão de abertura dos anéis oxiranos, de acordo com a **Equação 11**.

$$C = \left[ 1 - \left( \frac{NEr}{NEi} \right) \right] X 100 \quad \text{(Equação 11)}$$

O valor encontrado para conversão foi de 100%, logo o procedimento experimental realizado mostrou ser eficaz para formação do biolubrificante.

$$C = \left[ 1 - \left( \frac{0}{1,47} \right) \right] X 100$$

Outros picos que devem ser destacados são os encontrados em deslocamentos químicos  $\delta = 0,9$  ppm referentes aos hidrogênios dos três grupos metilas terminais de cadeia. Na região do espectro de  $\delta = 1,4$  ppm é localizado o pico mais intenso, significando maiores quantidades

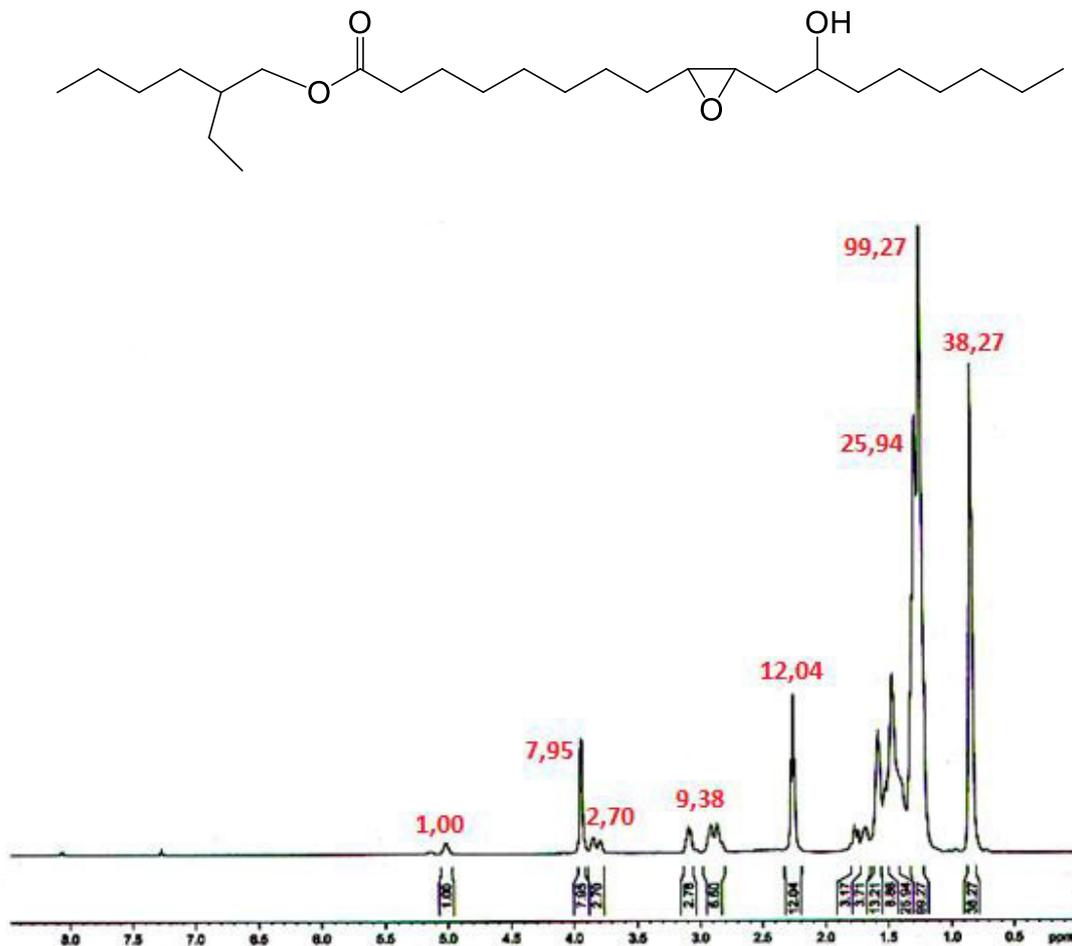
de hidrogênios com mesmo deslocamento químico, esses prótons são referentes dos grupos CH<sub>2</sub> ao longo da cadeia do biolubrificante. Outro pico importante é revelado em deslocamento químico  $\delta = 4,0$  ppm, em que este é obtido desde a **Figura 22**, mostrando que esta última etapa possui uma boa seletividade por não alterar os prótons vicinais do grupo CH<sub>2</sub> da função éster.

As particularidades em cada espectro sugerem de uma forma positiva que a molécula desejada foi alcançada, dessa forma o material foi recolhido para então fazer todo o tratamento descrito na metodologia e armazenado para análises físico-químicas mais adiante.

Os mesmos cálculos para encontrar os valores de conversão e valor de seletividade para grupo epóxido com a esterificação feita pelo álcool 2-etil-hexanol foram realizados de maneiras análogas com o biolubrificante esterificado com 1-octanol. A **Figura 26 e 27** é referente a estes processos.

Todos os termos apresentados nas equações utilizadas até então possuem o mesmo significado químico, logo os valores desses termos irão ser substituídos diretamente nas equações.

Figura 26 - Ácidos graxos epoxidado, esterificado e seu respectivo espectro.



O espectro acima é resultado da reação entre os ésteres dos ácidos graxos provenientes do óleo da mamona, feitos com o álcool 2-etil-hexanol e o perácido gerado *in situ*. A reação de epoxidação é regioseletiva, logo alguns picos não devem ter seus deslocamentos químicos alterados. Com isso, comparando com o espectro da **Figura 23**, regiões de  $\delta = 0,9$  ppm referentes aos hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_3$ , permanecem em ambos os espectros na mesma posição. Outros picos que devem ser levados em consideração são os de deslocamentos químicos  $\delta = 3,6 - 3,8$  ppm e de  $\delta = 4,00$  ppm, que da etapa de esterificação para epoxidação mantiveram as suas posições originais, o pico de menor deslocamento químico é atribuído aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}$ , localizado na décima segunda posição, e o de maior deslocamento é referente aos hidrogênios vicinais da função éster.

Os valores de FN, NDi, NDe, conversão e seletividade foram calculados de acordo com as equações já apresentadas.

Iniciando os procedimentos matemáticos para encontrar os valores obtidos na etapa de epoxidação, é necessário normalizar o espectro da **Figura 21** de acordo com a **Equação 2**.

$$FN = \frac{4,55}{3}$$

O valor de FN encontrado foi de 1,51. Em seguida, o segundo passo é calcular a quantidade média de duplas ligações (NDi) presente no material de partida da **Figura 21** com o auxílio da **Equação 3**.

$$NDi = \frac{4,2}{2 \times 1,51}$$

O valor de NDi calculado foi de 1,38. Esse valor encontrado é referente a área total de duplas ligações presentes nos ácidos graxos do óleo da mamona. As próximas análises devem ser realizadas referentes à **Figura 26**. Para dar continuidade aos cálculos, primeiro deve ser feito a normalização do espectro da amostra esterificada e epoxidada, para isso a **Equação 4** foi então utilizada.

$$FN = \frac{38,27}{9}$$

O valor encontrado para o fator de normalização foi de 4,2. O próximo cálculo a ser feito é o de insaturações residuais (NDe) para isso utilizou-se da **Equação 5**.

$$NDe = \frac{0,00}{2 \times 4,2}$$

O valor 0,00 para **NDe**, na linguagem química, é interpretado como uma total reação entre duplas ligações e perácido. Sabendo destes valores é possível encontrar o valor da conversão de ésteres epoxidados em relação aos ácidos graxos pela **Equação 6**.

$$C = 100 \times \frac{1,38 - 0,00}{1,38}$$

A conversão foi de 100%, o que indica que todo o pico referente a prótons olefinicos, com o deslocamento químico em  $\delta = 5,5$  ppm, reagiu provocando mudança estrutural. Mudança vista no espectro da **Figura 26** pelo o aparecimento de novos picos em regiões espectral de deslocamento químico em  $\delta = 3,1 - 2,9$  ppm referentes aos hidrogênios vicinais dos anéis oxiranos formados.

Como nas reações de epoxidação podem ocorrer reações paralelas indesejadas, como por exemplo, formação de dióis, é necessário calcular a percentagem de anéis oxiranos formados. Para isso usou-se a **Equação 7**.

$$E = 100 \times \frac{(6,60 + 2,78)}{2 \times 4,2 \times 1,38}$$

O valor de grupos epóxidos foi de aproximadamente 81%. O cálculo da seletividade do processo de epoxidação a partir dos ésteres oriundos dos ácidos graxos do óleo da mamona foi calculado pela **Equação 8**.

$$S = 100 \times \frac{81\%}{100\%}$$

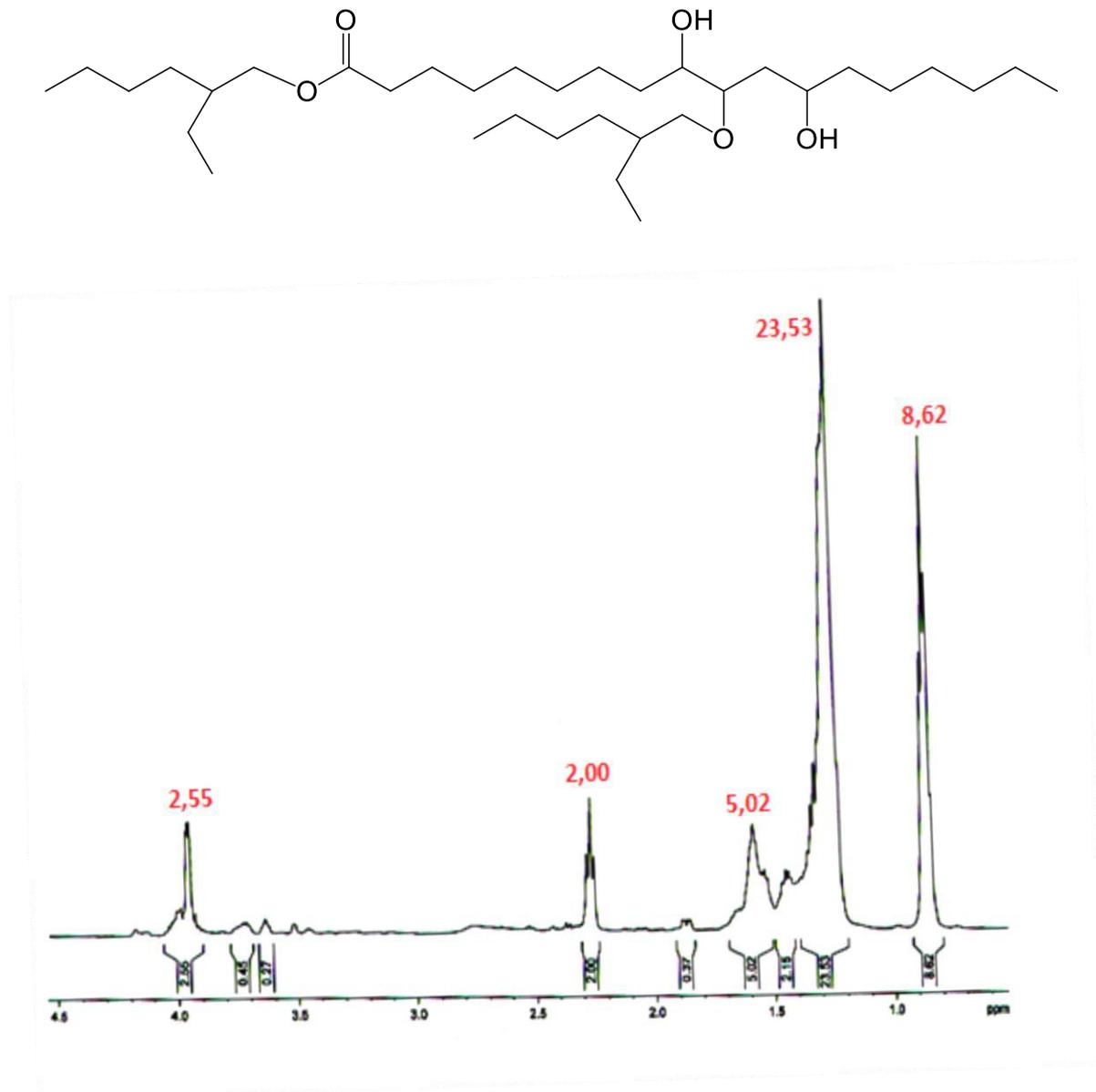
A seletividade foi de aproximadamente 81% para anéis epóxidos, logo reações paralelas foram formadas.

Foram realizados os cálculos nos processos de epoxidação em moléculas esterificadas diferentemente, uma com 1-octanol tendo valores de seletividades de 99% e a outra com 2-etil-hexanol obtendo valores de seletividade de 81%. A molécula que contém o álcool ramificado é mais volumosa por apresentar um grupo etila, esse grupo provoca maior impedimento estérico em torno da molécula, com isso o perácido gerado na reação com a adição de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, fica mais impossibilitado de atacar as duplas ligações dos ácidos graxos, com isso menos grupos oxiranos são formados nessa etapa. Outra possível explicação é que na etapa de pós-síntese, a amostra não ter chegado a sua neutralidade e na retirada do

solvente pelo o Kugelrohr onde se tem temperatura uma pequena parte dos anéis oxiranos podem ter sido abertos, levando a formação de outros produtos.

A **Figura 27**, é um dado positivo no que diz a respeito sobre a formação do biolubrificante. Ao comparar os dados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ésteres epoxidados com os biolubrificantes produzidos a partir da abertura do anel oxirano é possível verificar o total desaparecimento dos picos de ressonância referentes aos hidrogênios dos anéis oxiranos em  $\delta = 3,10$  ppm e  $\delta = 2,80$  ppm, o que torna uma evidência que houve reação no grupo epóxido. O aparecimento de um pico em  $\delta = 3,6$  ppm pode ser relacionado aos hidrogênios vicinais do grupo funcional éter, devido a adição do 2-etil-hexanol onde antes se fazia presente o anel epóxido.

Figura 27 - Biolubrificante bioetil.



Fonte: Autor.

É possível encontrar os valores de conversão para a produção do biolubrificante através das equações já apresentadas. Primeiro cálculo para se realizar, é encontrar o número de grupos epóxidos iniciais, **Equação 9** de acordo com a **Figura 26**, encontrar o número de grupos epóxidos residuais, **Equação 10** pela **Figura 27**, e então calcular o valor da conversão.

$$NEi = \frac{(E + F)}{I\alpha CH2}$$

Em que, **NEi** significa o número de grupos epóxido iniciais, **E** e **F** são as áreas dos sinais dos prótons do grupo epóxido, que na representação estrutural da **Figura 26** está definida com deslocamento químico em  $\delta = 2,9-3,1$  ppm e **I $\alpha$ CH2** é o valor da integral de hidrogênios de metilenos adjacentes a carbonila que na **Figura 26** apresenta um valor de deslocamento químico  $\delta = 2,4$  ppm. O valor encontrado de **NEi** = 0,68.

$$NEi = \frac{5,40 + 2,78}{12,04}$$

Antes de mensurar o valor real de conversão de abertura dos anéis epóxidos na formação dos biolubrificantes, é necessário calcular o resquício de grupos de anéis oxiranos, **NEr**, no espectro da **Figura 27**

$$NEr = \frac{(E + F)}{I\alpha CH2}$$

O valor encontrado de **NEr** é 0,00, logo toda área referente aos hidrogênios dos grupos epóxidos foi reagida no processo de abertura com o álcool utilizado. Sabendo destes valores é possível então descobrir o valor de conversão pela **Equação 11**.

$$C = \left[ 1 - \left( \frac{NEr}{NEi} \right) \right] \times 100$$

O valor da conversão de grupos epóxidos é de 100%. Fato este positivo para o trabalho, pois mostra que o procedimento experimental aplicado foi bem sucedido.

Outros picos que carecem ser levados em consideração são os encontrados em deslocamentos químicos  $\delta = 0,9$  ppm referentes aos hidrogênios dos cinco grupos metilas terminais de cadeia. Na região do espectro com deslocamento químico  $\delta = 1,4$  ppm é situado o pico mais intenso, constituindo maiores quantidades de hidrogênios com mesmo deslocamento químico, esses hidrogênio são referentes dos grupos  $\text{CH}_2$  ao longo da cadeia das moléculas biolubrificantes. Outro pico importante é revelado em deslocamento químico  $\delta = 4,0$  ppm, em que este é alcançado desde a **Figura 23**, mostrando que esta derradeira fase possui uma adequada seletividade por não transformar os prótons vicinais do grupo  $\text{CH}_2$  da função éster.

## 5.2 Índice de Acidez Total (IAT)

Para as reações de esterificação utilizando os diferentes álcoois, os ácidos graxos do óleo da mamona e os biolubrificantes foram calculados os valores de índice de acidez total. A obtenção desses resultados é um importante parâmetro para se mensurar a conversão de ácidos carboxílicos em ésteres. De acordo com a norma em que o ensaio foi concretizado, a **Equação 12** foi utilizada para a determinação deste resultado.

$$I.A = V \times F \times N \times \frac{40}{M} \quad (\text{Equação 12})$$

Em que, a variável V significa volume da solução de NaOH 0,10N utilizado na titulação, F é o fator da solução de NaOH que para esta solução foi de 1,1425 N a normalidade da solução de NaOH e M a massa de 1 mL da amostra.

### 5.2.1 Índice de Acidez Total dos ácidos graxos do óleo da mamona

Inicialmente os ácidos graxos do óleo da mamona foram titulados com hidróxido de sódio para a obtenção do valo de acidez total inicial da amostra. O procedimento foi realizado em duplicata. A **tabela 1** mostra esses valores.

**Tabela 1:** massa, volume e IAT dos ácidos graxos do óleo da mamona.

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,54	12,3	118,56
0,51	12,5	109,97
0,52	12,4	114.26

Os valores encontrados de índice de acidez total após a titulação corroboram com o espectro da **Figura 21**. Os altos valores indicam que o material inicial do trabalho não se trata de triglicerídeos e sim de ácidos graxos livres. De acordo com Santos (2011), o parâmetro índice de acidez é importante, pois é uma característica ligada à conservação do óleo e o grau de pureza. Esses altos valores contribuem significativamente para a não utilização desse material como fonte de lubrificação de peças, devido a facilidade de provocar corrosão em metais.

A obtenção dos valores de índice de acidez total pode fornecer de uma forma inofismável em laboratório o acompanhamento de uma reação entre um ácido graxo e um álcool. Para tal finalidade os valores de **IAT** para as reações de esterificação também foram calculadas.

### 5.2.2 Índice de Acidez Total das Reações de Esterificação.

As **Tabelas 2 e 3** mostram os valores dos parâmetros utilizados para se determinar o valor de **IAT** após as reações de esterificação.

**Tabela 2:** Massa, volume e IAT da reação de esterificação com 1-octanol.

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,554	0,3	2,47
0,510	0,2	1,79
0,532	0,25	2,13

**Tabela 3:** Massa, volume e IAT da reação de esterificação com 2-etil-hexanol.

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,517	0,7	6,18
0,510	0,7	6,21
0,513	0,7	6,18

Com os valores de índice de acidez total encontrados após o processo de esterificação, foi possível determinar os valores de conversão de ácidos graxos em ésteres. O procedimento matemático foi baseado de acordo com a **Equação 13**.

$$C = \left[ 1 - \left( \frac{IAT_{pe}}{IAT_{agl}} \right) \right] \times 100 \quad \text{(Equação 13)}$$

Em que  $IAT_{agl}$  é referente ao valor calculado do índice de acidez para os ácidos graxos do óleo da mamona,  $IAT_{pe}$  são os valores mensurados para os índices de acidez nos processos de esterificação. Tendo como valores as medias encontradas de IAT em cada tabela, para a

esterificação realizada com 1-octanol o valor calculado de conversão foi de 98%, já para o procedimento feito com o 2-etil-hexanol o valor da conversão foi de 95%. Esses valores embora diferentes dos calculados por RMN de  $^1\text{H}$  nos mostra com exatidão o perfil reacional. Bem como nos cálculos desenvolvidos por ressonância magnética nuclear o valor da conversão com o álcool 1-octanol foi superior do que o procedimento realizado com o álcool 2-etil-hexanol. Bem como discutido anteriormente o arranjo espacial dos diferentes reagentes é um fator preponderante para a reação de esterificação, logo quanto maior o impedimento estérico por apresentar ramificação, é mais provável que se tenha menores valores de conversão. Logo a técnica analítica de titulação se mostra confiável para o estudo de perfil comportamental das reações propostas.

### 5.2.3 Índice de Acidez Total dos Biolubrificantes.

O índice de acidez total foi calculado para os biolubrificantes. As **tabelas 4, 5 e 6** mostram os resultados obtidos no experimento. Em que biooct é o biolubrificante modificado pela inserção do reagente 1-octanol no processo de esterificação e no processo de abertura dos anéis epóxidos, bioetil é o biolubrificante formado a partir do 2-etil-hexanol, bioblenda é o biolubrificante obtido pela mistura dos dois anteriores.

Tabela 4 - Massa, volume e IAT da reação do biooct

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,541	0,4	3,38
0,751	0,5	3,04
0,646	0,6	3,21

Tabela 5 - Massa, volume e IAT da reação do bioetil

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,50	0,1	0,91
0,53	0,1	0,85
0,52	0,1	0,88

Tabela 6 - Massa, volume e IAT da reação do bioblenda

Massa g	Volume mL	ÍAT mg NaOH/g
0,5473	0,2	1,69
0,5217	0,3	2,62
0,5345	0,2	2,2

Os baixos valores de IAT para os biolubrificantes propostos são aspectos positivos. Sabendo que o material de partida de se trata de ácidos graxos, valores menores que 4 mg NaOH/g são satisfatórios, e que o uso desses bioprodutos não implicam em problemas industriais e ambientais. Quanto menor o valor de IAT maior a vida útil do equipamento em que o mesmo está sendo utilizado, sendo assim menor o gasto financeiro em termo de reposição de equipamento, seja em uma planta industrial ou em automóveis.

### 5.3 Caracterizações Físico-Químicas dos ácidos graxos do óleo da mamona

As caracterizações físico-químicas para os ácidos graxos do óleo da mamona, adquirido da empresa fornecedora de óleos vegetais MIRACEMA-NUODEX, foram realizadas de acordo com as metodologias acima descritas e agrupadas na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Caracterizações físico-químicas dos ácidos graxos do óleo da mamona.

Análise	Unidade	Metodologia	Resultados
Índice de acidez	mg NaOH/g	A.O.C.S	114,265
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	130,70 ± 0,05
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	12,760 ± 0,06
Índice de viscosidade	-	NBR-14358	88
Massa específica a 20 °C	Mg/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1298	0.9880
Ponto de fluidez	°C	ASTM D-97	-33 ± 3
Estabilidade oxidativa	hora	EN 14112	0,31 ± 0,02

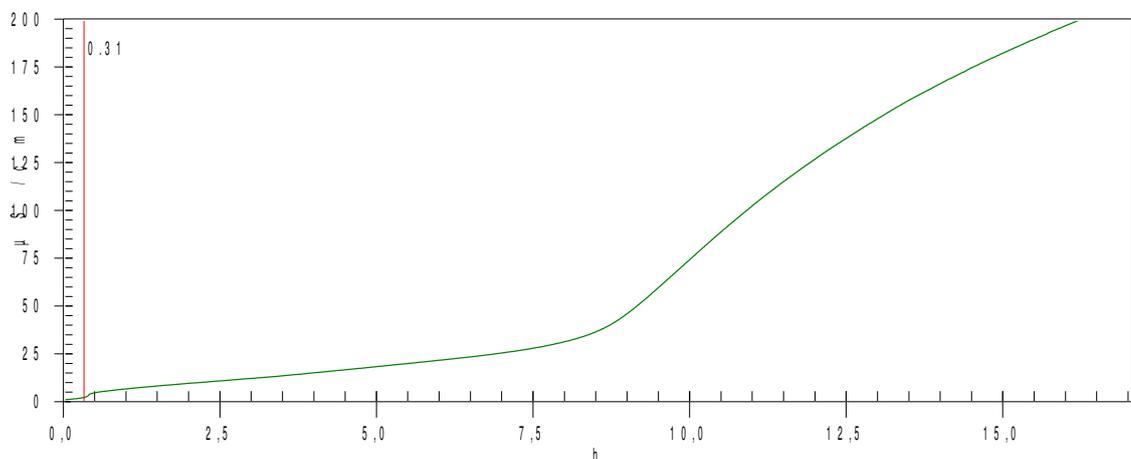
A viscosidade é definida como a resistência que um fluido oferece ao seu próprio movimento. Quanto menor for a sua viscosidade, maior será a sua capacidade de escoar. Quanto maior for a temperatura, maior será a facilidade de escoamento, e em temperaturas mais baixas, o fluido oferece maior resistência ao escoamento. O valor de viscosidade do óleo da mamona apresentado na **Tabela 7** é bastante elevado devido a grande percentagem de ácido ricinoleico presente em sua matriz. Este ácido graxo apresenta uma hidroxila em sua estrutura, localizada no décimo segundo carbono, o que lhe confere uma força maior de interações intermoleculares pelo fato da molécula fazer ligação de hidrogênio. De acordo com Matos (2011) o estudo do emprego dos óleos vegetais com a finalidade de uso em indústrias data de 1900 quando Rudolph Diessel utilizou óleo de amendoim em uma exposição universal de motores em Paris. De acordo com algumas características dos ácidos graxos o uso deste material como combustível se torna ineficiente, um deles é o alto valor da viscosidade acarreta em sérios problemas como de injeção de combustível no motor, queima incompleta provocando danos em médio prazo. O baixo valor do índice de viscosidade é prejudicial para o uso de um biolubrificante, esse índice leva em consideração o desempenho do material com a elevação da temperatura de uma forma acelerada, sendo resultados a partir de 100 considerados adequados.

O alto valor do índice de acidez é justificado pela não presença de triglicerídeos na composição deste óleo. Este material de partida está na forma de ácidos graxos livres, conferindo assim valores abruptos de acidez. Este fato se torna outra evidência de que o uso desse material como biolubrificante não é satisfatório. O ponto de fluidez é a temperatura na qual o material perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento de acordo com determinadas condições de teste. Esse parâmetro é importante, pois estabelecem às condições de manuseio e estocagem do material. O valor encontrado para os ácidos graxos do óleo da mamona está diretamente ligado a sua estrutura molecular, é reportado pela literatura que a presença de duplas ligações diminua o ponto de fluidez, pois a interação intermolecular se torna mais dificultada.

Alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade oxidativa do material, é ainda mais potencializada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. O método Rancimat consiste em colocar o material sobre uma temperatura com fluxo de ar. Na primeira etapa, chamada de início, há a quebra homolítica da ligação formando os primeiros radicais. Esses radicais ao entrarem em contato com o oxigênio do ar atmosférico formam os radicais peróxidos.

Na segunda etapa, chamada de propagação, os radicais formados na etapa anterior reagem com a amostra inicial, onde são formados compostos orgânicos voláteis, principalmente os de baixo peso molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, onde a presença dos ácidos orgânicos é detectada, pelo o aumento da condutividade no sistema. Este tempo de detecção é chamado de ponto de indução. A **Figura 28** mostra um gráfico de estabilidade oxidativa.

Figura 28 - Estabilidade Oxidativa Para os ácidos graxos do Óleo da Mamona.



De acordo com Brasilino (2010), a presença de estruturas predominantemente insaturadas, leva a reações de oxidação, de uma forma bem mais acelerada do que compostos

saturados. Em muitos casos podendo ocorrer em temperatura ambiente, como reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação. Logo o valor baixo de estabilidade oxidativa para os ácidos graxos são esperados.

#### 5.4 Caracterizações Físico-Químicas dos biolubrificantes.

Os mesmos ensaios foram realizados para os biolubrificantes e os valores encontrados estão apresentados nas **Tabelas 8, 9 e 10**. O biolubrificante que nas etapas de modificações estruturais foi alterado com 1- octanol vai ser chamado de biooct e o biolubrificante alterado ao longo das sínteses com 2-etil-hexanol vai ser chamado de bioetil. E a mistura desses bilubrificantes com volumes iguais vai ser tratado como bioblenda.

Tabela 8 - Caracterização físico-química do biolubrificante Biooct.

Análise	Unidade	Metodologia	Resultados
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	64,046 ± 0,05
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	9,2202 ± 0,06
Índice de viscosidade	-	NBR-14358	122
Massa específica 20 °C	Mg/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1298	0,9232
Ponto de fluidez	°C	ASTM D-97	-18 ± 3
Estabilidade oxidativa	hora	EN 14112	0,66 ± 0,02
Índice de acidez	mg NaOH/g	A.O.C.S	3,04 ± 0,07

Tabela 9 - Caracterização físico-química do biolubrificante Bioetil.

Análise	Unidade	Metodologia	Resultados
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	60,515± 0,05
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	8,0947 ± 0,07
Índice de viscosidade	-	NBR-14358	100
Massa específica 20 °C	Mg/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1298	0,9241
Ponto de fluidez	°C	ASTM D-97	-57 ± 3
Estabilidade oxidativa	hora	EN 14112	0,85 ± 0,02
Índice de acidez	mg NaOH/g	A.O.C.S	0,85 ± 0,07

Tabela 10 - Caracterização físico-química do biolubrificante Bioblenda.

Análise	Unidade	Metodologia	Resultados
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	80,286± 0,05
Viscosidade cinemática a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	9,9635 ± 0,07
Índice de viscosidade	-	NBR-14358	104
Massa específica 20 °C	Mg/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1298	0,9435
Ponto de fluidez	°C	ASTM D-97	-51 ± 3
Estabilidade oxidativa	hora	EN 14112	1,17± 0,03
Índice de acidez	mg NaOH/g	A.O.C.S	1,69 ± 0,07

Analisando os valores de ponto de fluidez para os dois biolubrificantes, bioct e bioetil, são percebíveis resultados bem discrepantes entre os mesmos. De acordo com Balen (2012) A cristalização envolve o arranjo de moléculas em um padrão ordenado. Quando ramificações são introduzidas dentro das longas cadeias lineares de ésteres, as associações intramoleculares são anteparadas e reduzem a temperatura de cristalização.

A explicação para tal fato está relacionada com a forma de interação entre as moléculas. O bioct apresenta em sua estrutura moléculas mais lineares, o que permite maior interação devido às forças de Van der Waals presente nas cadeias carbônicas. Essas fortes interações provocam uma maior organização do sistema acarretando em um ponto de fluidez mais alto. Já o bioetil tem cadeias carbônicas ramificadas dificultando a interação intermolecular, menor força de van der waals, ocasionando uma diminuição na simetria da molécula. Logo resultado mais negativo do que o bioct é esperado. O valor de ponto de fluidez refere-se sobre a estocagem e temperatura de uso do material, logo valores menores de ponto de fluidez, se torna melhor. Com isso o valor alcançado pelo bioblenda é bastante satisfatório também, podendo ser usado em uma vasta gama de temperatura.

Os valores de estabilidade oxidativa para os biolubrificantes são baixos, o que indica que bioct, bioetil e bioblenda podem estar sofrendo degradação na própria reação de abertura de anel oxirano. Outro fato para na tentativa de explicar tais resultados, são os processos de purificação, que por muitas vezes demandam de temperaturas na retirada dos solventes. Porém estes valores podem ser melhorados com uso de antioxidantes e com métodos de purificação pós-síntese mais eficaz.

A estabilidade oxidativa é um ensaio acelerado que permitem verificar o quanto os óleos podem ficar armazenados em determinadas condições. Mesmo com valores não tão positivos, podemos perceber que a retirada de duplas ligações da matriz dos produtos é um ponto crucial para um melhoramento desse aspecto. Comparando os biolubrificantes com os ácidos graxos do óleo da mamona, os produtos formados apresentam valores superiores, devido às reações de epoxidação e abertura dos anéis oxiranos. As **Figuras 29 e 30** corroboram com as suposições descritas.

Figura 29 - Estabilidade oxidativa do biooct.

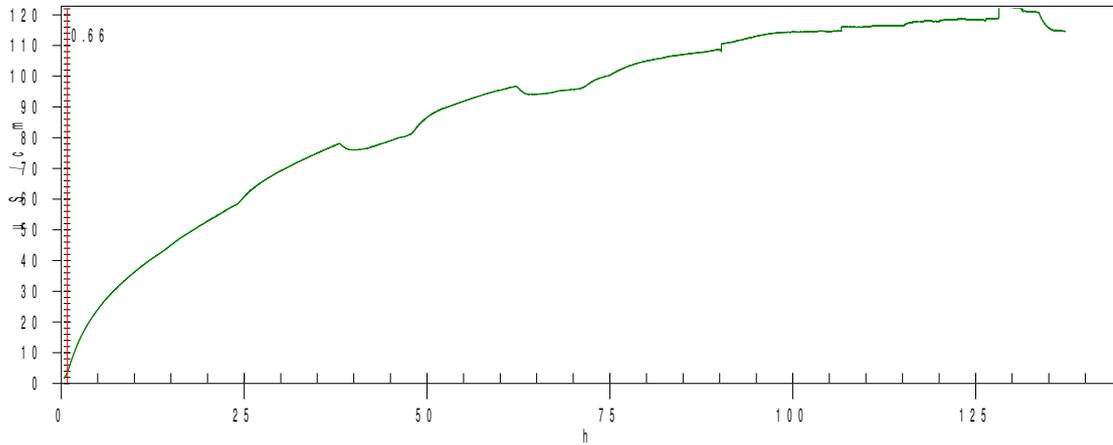


Figura 30 - Estabilidade oxidativa do bioetil.

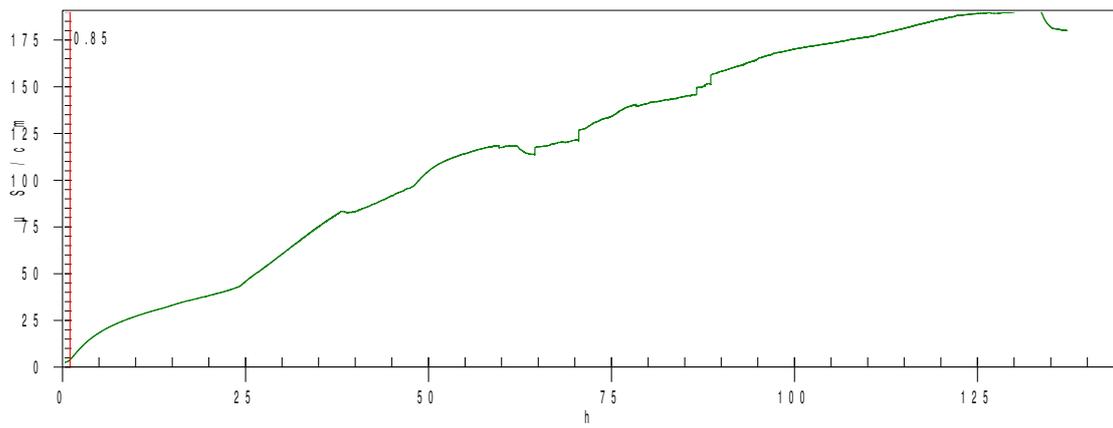
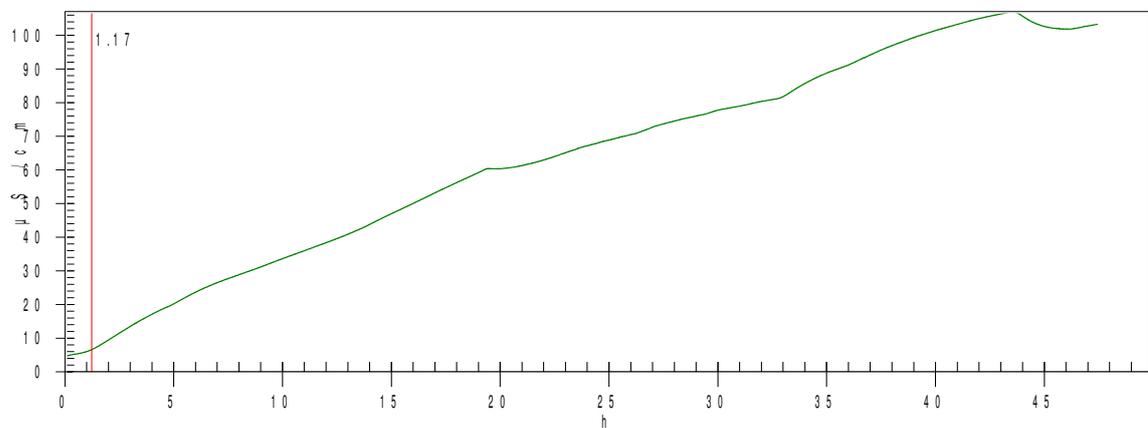


Figura 31 - Estabilidade oxidativa do bioblenda.



Fonte: Autor

Os valores de índice de viscosidade apresentam valores superiores a 100. Esse resultado é importante, pois desta forma os biolubrificantes apresentam boas propriedades de lubricidade e permitem ser utilizados em ampla faixa de temperatura sem que suas propriedades físicas e químicas sofram alterações (RODRIGUES, 2013).

O valor de massa específica pouco mudou dentre os biolubrificantes e os ácidos graxos derivados do óleo da mamona. Como a massa específica é uma propriedade que está diretamente ligada com a estrutura molecular das amostras, pode-se concluir que a razão massa e volume não foi tão afetada, mesmo mudando os tipos de interação em cada material.

A viscosidade é um parâmetro fundamental a cerca de biolubrificantes, por muito tempo essa caracterização foi usada para relatar a aplicação desse material. Os valores obtidos de viscosidade dos ácidos graxos e dos biolubrificantes podem ser explicados por um entendimento do arranjo espacial e a forma de interação.

Os ácidos graxos oriundos do óleo da mamona apresentam a capacidade de realizar ligação de hidrogênio pelo grupo COOH, além de possuir interações intermoleculares do tipo Dipolo-Dipolo e dispersão de London. Com isso, são esperados maiores valores de viscosidade para o material inicial. Os biolubrificantes, biooct e bioetil, apresentam arranjos espaciais diferentes, com isso diferentes valores de viscosidades são apresentados. O biooct por apresentar um arranjo mais linear, possui uma ligação do tipo Van der Waals mais efetiva do que bioetil, por isso apresenta um valor de viscosidade maior. O bioblenda apresenta forças de coesão superior do que as forças intermoleculares apresentadas entre molécula – molécula, com isso a mistura de biolubrificantes apresentam interações ainda mais forte do que os biolubrificantes isolados, apresentando maior dificuldade de escoamento.

Desde o começo do século XX a SAE (Society of Automotive Engineers) estabeleceu o sistema de aplicação dos lubrificantes se baseando apenas nestes valores de viscosidade em diferentes temperaturas. Os biolubrificantes foram analisados de acordo com as **Figuras 32 e 33**. Os resultados não são definitivos para afirmar no que desrespeito ao uso dos materiais, porém são indicativos bastantes confiáveis para aplicação dos mesmos.

Figura 32 - Classificação da SAE J300 para óleos de motor.

SAE J300					
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura		Viscosidades a Alta Temperatura		
	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cSt a 100°C)		Viscosidade (cP a 150°C)
			Mínimo	Máximo	
20			5,6	< 9,3	2,6
30			9,3	< 12,5	2,9
40			12,5	< 16,3	2,9
40			12,5	< 16,3	3,7
50			16,3	< 21,9	3,7
60			21,9	< 26,1	3,7

Fonte: Adaptado Carreteiro 2006.

Figura 33 - Classificação da SAE J300 para óleos de transmissão manual e diferencial.

SAE J300				
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura			
	Temperatura máxima para viscosidade de 150.000 mPa, sec, °C	Viscosidade Cinemática de 100 °C, cSt (ou mm <sup>2</sup> /s)		
		Mínimo	Máximo	
80	-	7,0	< 11,0	
85	-	11,0	< 13,5	
90	-	13,5	< 24,0	
140	-	24,0	< 41,0	
250	-	41,0	-	

Fonte: Adaptado Carreteiro 2006.

Os dois biolubrificantes formados, biooct e bioetil, se adequam as normas apresentadas pela SAE 20 e 80. Em ambos os casos é possível aplica-los para as mesmas funções, variando apenas o grau de viscosidade para cada especificidade. Algumas das funções que os mesmos podem desenvolver são as prevenções contra o atrito e desgaste das peças móveis, uso em largas faixas de temperaturas, o que permite uma partida mais rápida, reduzem choques mecânicos, entre outras. O bioblenda por sua vez apresenta uma classificação para óleos de motor diferenciada dos demais biolubrificantes, sendo SAE 30.

Os biolubrificantes formados a partir dos ácidos graxos do óleo da mamona são considerados óleos multiviscosos, já que atendem aos requisitos de mais de um grau de viscosidade normatizado pela SAE. Esse fato é alcançado devido os biolubrificantes formados apresentarem altos índices de viscosidade, variando muito pouco sua composição com a temperatura.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo dos espectros de RMN é possível afirmar que as etapas propostas ao longo do planejamento experimental, para a elaboração deste trabalho foram alcançadas com êxito. Com a análise estrutural dos ácidos graxos do óleo da mamona, reação de esterificação, análise dos ésteres epoxidados, e da abertura do anel oxirano, regiões distintas no espectro apareceram ou sumiram evidenciando que as reações feitas na matriz do material de partida foram satisfatórias. Os resultados quantitativos mostraram um bom desempenho nas reações de modificação nos ácidos graxos do óleo da mamona, mas que ainda podem ser otimizadas. Melhores condições experimentais e melhores tratamentos pós-síntese devem ser estudado para garantir produtos ainda mais eficientes.

Utilizando como referência a classificação para óleos de motores *Society of Automotive Engineers* (SAE J300 e J306) verificamos que o biolubrificante produzido neste trabalho tem indícios que podem ser utilizado tanto na lubrificação dos motores automobilísticos como nas caixas de transmissão.

O valor baixo obtido de estabilidade térmica do biolubrificante, é um grande ponto para ser avaliado, os valores não podem ser tomados como certeza absoluta do comportamento do produto obtido. Mais ensaios de estabilidade oxidativa terão que ser feitos para uma possível explicação dos fatos.

As estruturas dos produtos obtidos diferem uma da outra, o que permite correlacionar as mesmas com os parâmetros estudados neste trabalho. Essa diferença provoca características específicas para os materiais sintetizados, bioetil apresenta qualidades a frio superiores ao biooct. O procedimento de blenda é positivo para adquirir um novo material que contenha propriedades distintas dos materiais de partidas, podendo ser utilizados em outras aplicações.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de novos catalisadores para as reações esterificação e abertura dos anéis oxiranos;
- Analisar os parâmetros Físico-Químicos de cada reação, esterificação e epoxidação;
- Novos métodos reacionais e tratamentos pós-síntese, na busca de maiores conversões e na tentativa de diminuir degradações sofridas pelos biolubrificantes.
- Comparar a eficiência dos catalisadores industrialmente utilizados com os obtidos neste trabalho;
- Caracterização Físico-Química dos catalisadores;
- Uso do catalisador em escala piloto;
- Biodegradabilidade dos produtos obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C. M. *et al.* A produção de mamona no Brasil e o Probiodiesel. In: **I Congresso Brasileiro de Mamona**, 2004, Campina Grande, PB. Manual do congressista: energia e sustentabilidade. Campina Grande: Embrapa Algodão, p.23-24, 2004.
- ARBAIN. Synthesis And Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based Jatropha Curcas Oil As Biolubricant Base Stocks. **Journal Of Science And Technology**. Malaysia, p. 46-58. fev. 2012.
- ARUMUGAM, S.. Bio-lubricant-biodiesel combination of rapeseed oil: An experimental investigation on engine oil tribology, performance, and emissions of variable compression engine. **Energy**, Tamilnadu, v. 72, n. 1, p.618-627, ago. 2014.
- BAUMANN. The snatch technique of world class weightlifters at the 1985 world championships. **International Journal Of Sport Biomechanics**. Koln, p. 68-69. abr. 1988.
- BNDES. **Potencial de diversificação da indústria química brasileiro**. Rio de Janeiro: Bndes/fep Prospeção, 2011.
- CAINES. **Automotive Lubricants Reference Book**. Warrendale: Sae, 1996.
- CANCHUMANI, Giancarlo Alfonso Lovón. ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS: UM ESTUDO DE CASO DE AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DO SISTEMA DE RERREFINO NO BRASIL. 2013. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- COMPANY, Bain And. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira**. Rio de Janeiro: Bain And Company, 2014
- COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo De duas cultivares de mamona**. 2006. 113f. Dissertação (Área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas), Universidade Federal de Campinas Grande, Campina Grande, 2006.
- DEMİRBAS, Ayhan. Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils. **Energy Sources**. Trabzon, p. 721-728. jun. 2010.
- DO BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., DE SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: Ltc, 2011.
- FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S.; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- GARCÍA-ZAPATEIRO, L.a.. Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**. Huelva, p. 1289-1298. jul. 2013.
- GHAZI. Synthesis of palm based biolubricant in an oscillatory flow reactor (OFR). **Industrial Crops And Products**, Selangor, v. 52, n. 1, p.567-574, jan. 2014.

GODOY, S. C.; FERRÃO, M. F.; GERBASE, A. E.; Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 503-508, 2007.

HAJAR, Mohamad. Modeling the kinetics of biolubricant production from castor oil using Novozym 435 in a fluidized-bed reactor. *Industrial Crops And Products*, Tehran, v. 59, n. 1, p.252-259, maio 2014.

HOLLEBEN. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

HWANG. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**. Peoria, p. 811-815. ago. 2003.

LATHI, Piyushi S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B 69**: Environmental Sweden, p. 207-212, 2007.

LEHNEN, Débora Rosa. **Epoxidação de biodiesel na ausência de solvente**. 2011. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MATIJOŁYTÈ, Inga. A cleaner approach for biolubricant production using biodiesel as a starting material. **Journal Of Cleaner Production**. Lithuania, p. 40-44. jul. 2014.

MELO. **Produção de bioetanol da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) obtida do processo biodiesel**. 2008. 190 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MOSER. Diesters from Oleic Acid: Synthesis, Low Temperature Properties, and Oxidation Stability. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**. Peoria, p. 675-680. jul. 2007.

NAIK, S.n.. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops And Products**. New Delhi, p. 139-144. jan. 2013.

NANDIWALE, Kakasaheb Y.. Production of octyl levulinate biolubricant over modified H-ZSM-5: Optimization by response surface methodology. **Journal Of Energy Chemistry**. Maharashtra, p. 535-541. jul. 2014.

OGUNNIYI, D.S. Castor Oil: A vital Industrial Raw Material. **Bioresource Technology**. Ilorin, p. 1086-1091. jun. 2005.

OTERA, J. In search of practical esterification. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, n. 11, p. 2044-2045, June 2001.

ÖZGÜLSÜN. Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**. Istanbul, p. 105-109. jan. 2001.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

- PEREIRA. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- PEREZ, Henderson Ivan Quintero. **Produção de biolubrificante para usos especiais**. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- PRATA, B. **A Controle supervisorio da cadeia produtiva do biodiesel da mamona baseado em redes de petri**. 2007. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- RAMESH, S.; PRAKASH, B. S.; BHAT, J. Y. S. Enhancing Bronsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 159-163, Mar. 2010.
- RESUL, Mohamad Faiz Mukhtar Gunam. Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane: Effects of temperature. **Industrial Crops And Products**. Malasia, p. 87-92. jul. 2012.
- 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. **Quim. Nova**, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.
- RITTNER, H.. **Tecnologia das matérias graxas**. São Paulo: Livraria Triângulo Editora Ltda, 2001.
- SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; ABDULLAH, Bashar M. Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil. **Journal Of Biomedicine And Biotechnology**. Malaysia, p. 1-8. jul. 2011.
- SHI, H.; ZHANG, Z.; WANG, Y.. Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 13–25, 2005.
- 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. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- THEODORI. Background Document: Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants. Amsterdam: Ivam, 2004.
- THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia do petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: INTERCIÊNCIA, 2004.
- WUST, Elisiane. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, 2004.