



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

JOÃO PAULO CORDEIRO MARQUES

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES BIOLUBRIFICANTES DE ALTO VALOR AGREGADO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS SULFÔNICOS**

FORTALEZA
2020

JOÃO PAULO CORDEIRO MARQUES

PRODUÇÃO DE ÉSTERES BIOLUBRIFICANTES DE ALTO VALOR AGREGADO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS SULFÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

FORTALEZA

2020

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)

M318p Marques, João Paulo Cordeiro.

Produção de ésteres biolubrificantes de alto valor agregado utilizando catalisadores heterogêneos sulfônicos / João Paulo Cordeiro Marques. – 2021.
143 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

1. Biolubrificantes. 2. Ácido Oleico. 3. Óleo de Soja. 4. Ácido Sebácico. 5. Catálise Heterogênea. I. Título.

CDD 540

JOÃO PAULO CORDEIRO MARQUES

PRODUÇÃO DE ÉSTERES BIOLUBRIFICANTES DE ALTO VALOR AGREGADO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS SULFÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Aprovada em: 06 / 05 / 2020

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Maria da Conceição Ferreira de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Raimundo Rafael de Almeida
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus Pais: Zacarias Marques Moreira
e Maria Neuda Cordeiro da Silva.

À minha esposa: Elrica Mara da Silva
Olinda.

Ao meu filho: Lui Bento Olinda Marques.

À minha irmã: Ana Paula Cordeiro
Marques.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e saúde para cumprir mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais, minha fonte de inspiração, que me ensinaram o valor da vida e o amor ao próximo, e por todo apoio nessa caminhada.

À minha esposa, Elrica Olinda, por todo amor, apoio, incentivo e companheirismo, além de ter me presenteado com o fruto do nosso amor, Lui Bento.

Ao Ítalo Rios que foi um grande parceiro em todos os dias dessa conquista, pela amizade e pela força de trabalho.

Ao órgão financiador do projeto, CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Professora Dra. Nágila Maria Silva Pontes Ricardo, por acreditar no meu trabalho e por oferecer as ferramentas necessárias para o desenvolvimento. Nunca esquecerei do que fez por mim e pela minha caminhada acadêmica.

A todos meus amigos de caminhada por todo incentivo, ajuda e por todos os ótimos momentos que vivemos juntos.

Ao Eduardo e à Tathilene por toda ajuda e parceria dentro do laboratório e na melhoria do trabalho.

Ao Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LABPIM) e aos membros que compõem esse grande grupo pela recepção, ajuda e força.

Ao Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) e ao Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL), pelo apoio nas caracterizações físico-químicas e por fornecer os materiais necessários.

Ao coordenador do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear - CENAUREM, Professor Dr. Edilberto Rocha Silveira, pelo seu apoio das análises de RMN ¹H, ajuda e atenção.

“No meio do caminho tinha uma pedra
Tinha uma pedra no meio do caminho
Tinha uma pedra ”

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de ésteres biolubrificantes, a produção e caracterização de blendas biolubrificantes e o estudo catalítico do poliestireno sulfonado (PSSA) e do poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica (SiO_2 -PSSA). Na primeira parte do trabalho foi avaliada a influência das cadeias laterais lineares e ramificadas nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes. Foram sintetizados quatro biolubrificantes (ISO 32) a partir do ácido oleico. Estas sínteses ocorreram a partir da rota de esterificação, com 1-octanol e 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos, com 1-octanol e 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador. As propriedades físico-químicas foram medidas e as reações foram acompanhadas por RMN ^1H . O biolubrificante com cadeias laterais ramificadas apresentou melhor propriedade a frio ($\text{PP} = -6\text{ }^\circ\text{C}$) e o com cadeias laterais lineares apresentou melhor estabilidade oxidativa ($\text{EO} = 3,19\text{ h}$). Na segunda parte do trabalho foi avaliada a influência da concentração de ácido graxos insaturados da matéria-prima nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes. Foram sintetizados três biolubrificantes (ISO 32) a partir de derivados do óleo de soja. Estas sínteses ocorreram a partir da rota de esterificação/transesterificação com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador. As propriedades físico-químicas foram medidas e as reações foram acompanhadas por RMN ^1H . O biolubrificante sintetizado a partir da matéria-prima com maior concentração de ácidos graxos insaturados apresentou melhor comportamento a frio ($\text{PP} = -12\text{ }^\circ\text{C}$) e o sintetizado a partir do biodiesel de soja apresentou as melhores propriedades de aplicação ($\text{PP} = -6\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{EO} = 2,33\text{ h}$ e $\text{IA} = 0,19\text{ mg KOH/g}$). A análise termogravimétrica das amostras mostrou que a concentração de insaturados não influencia o comportamento térmico e que os produtos avaliados sofrem dois eventos térmicos: volatilização e combustão. Na terceira parte do trabalho foi avaliada a utilização do sebacato de di-2-etilhexila como bioaditivo. O bioproduto foi sintetizado a partir da reação de esterificação do ácido sebácico com 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador. A reação foi acompanhada por RMN ^1H e as propriedades físico-químicas das blendas foram medidas. O bioproduto foi capaz de produzir blendas biolubrificantes com três graus de viscosidade (ISO 15, ISO 22 e ISO 32) e melhorar as propriedades físico-químicas de um biolubrificante sintetizado, principalmente seu ponto de fluidez, que alcançou -

24 °C em uma blenda isovolumétrica. Na quarta parte do trabalho foram testados dois catalisadores no estudo da abertura de anéis oxiranos, o PSSA e o SiO₂-PSSA. As reações foram acompanhadas por RMN ¹H. Um primeiro teste mostrou que o PSSA apresentou melhores propriedades catalíticas (100% de conversão) que o SiO₂-PSSA (9% de conversão). Posteriormente, foi realizado um estudo catalítico mais robusto com o PSSA, onde foi possível avaliar que: quanto maior a porcentagem de catalisador, mais alta é a conversão (10% de catalisador; conversão de 100%); a temperatura reacional ideal é 50 °C (menor temperatura; conversão de 100%); a partir de 1 h, a conversão se estabiliza; e até o terceiro ciclo reacional, com o catalisador recuperado, não houve redução na eficiência catalítica.

Palavras-chave: Biolubrificantes; Ácido oleico; Óleo de soja; Ácido sebácico; Catálise heterogênea.

ABSTRACT

In this work, synthesis and characterization of biolubricant esters, the production and characterization of biolubricant blends and the catalytic study of polystyrene sulfonated (PSSA) and polystyrene sulfonated supported on silica matrix (SiO₂-PSSA) were performed. In the first part of the work, it was evaluated the influence of linear and branched side chains on the biolubricants physicochemical properties. Four biolubricants (ISO 32) were synthesized from oleic acid. These syntheses occur from the route of esterification, with 1-octanol and 2-ethylhexanol, epoxidation and oxirane rings opening, with 1-octanol and 2-ethylhexanol, using Amberlyst 15 as catalyst. The physicochemical properties were measured and the reactions were monitored by ¹H NMR. The biolubricant with branched side chains showed best cold property (PP = -6 °C) and the one with linear side chains showed better oxidative stability (EO = 3.19 h). In the second part of the work, it was evaluated the influence of the unsaturated fatty acids concentration of the raw material on the biolubricants physicochemical properties. Three biolubricants (ISO 32) were synthesized from soybean oil derivatives. These syntheses occur from the route of esterification/transesterification with 2-ethylhexanol, epoxidation and oxirane rings opening with 2-ethylhexanol, using Amberlyst 15 as catalyst. The physicochemical properties were measured and the reactions were monitored by ¹H NMR. The biolubricant synthesized from the raw material with the highest concentration of unsaturated fatty acids showed best cold behavior (PP = -12 °C) and the one synthesized from soybean biodiesel showed the best application properties (PP = -6 °C, EO = 2.33 h and IA = 0.19 mg KOH/g). The thermogravimetric analysis of the samples showed that the concentration of unsaturated does not influence the thermal behavior and that the evaluated products suffer two thermal events: volatilization and combustion. In the third part of the work, it was evaluated the use of di-2-ethylhexyl sebacate as a bioadditive. The bioproduct was synthesized from the esterification reaction of sebacic acid with 2-ethylhexanol, using Amberlyst 15 as catalyst. The physicochemical properties of the blends were measured and the reaction was monitored by ¹H NMR. The bioproduct was able to produce biolubricant blends with three viscosity degrees (ISO 15, ISO 22 and ISO 32) and improve the physicochemical properties of a synthesized biolubricant, mainly the pour point, which reached -24 °C in an isovolumetric blend. In the fourth part of the work, two catalysts in the study of the oxirane rings opening reaction, PSSA and SiO₂-

PSSA were tested. The reactions were monitored by ^1H NMR. A first test showed that PSSA had better catalytic properties (100% conversion) than SiO_2 -PSSA (9% conversion). Subsequently, it was performed a more robust catalytic study with the PSSA, where it was possible to evaluate that: the higher the catalyst percentage, the higher the conversion (10% catalyst; 100% conversion); the ideal reaction temperature is 50 °C (lowest temperature; 100% conversion); after 1 h, the conversion stabilizes; and until the third reaction cycle, with the catalyst recovered, there was not reduction in catalytic efficiency.

Keywords: Biolubricants; Oleic acid; Soybean oil; Sebacic acid; Heterogeneous catalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGS	Ácidos graxos do óleo de soja
AGS-I	Ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados
AV	<i>Acid value</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO	Ácido oleico
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
AS	Ácido sebácico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BL10	Biolubrificante sintetizado a partir da transesterificação do biodiesel de soja com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol
BL4	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação do ácido oleico com 1-octanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 1-octanol
BL5	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação do ácido oleico com 1-octanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol
BL6	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação do ácido oleico com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 1-octanol
BL7	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação do ácido oleico com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol
BL8	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol
BL9	Biolubrificante sintetizado a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol
BS	Biodiesel de soja
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear

E _a	Energia de ativação
EN	<i>European Norm</i>
EO	Estabilidade oxidativa
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção
IA	Índice de acidez
ICP	<i>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de viscosidade
LABPIM	Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
O1	Oleato de octila
O1E	Oleato de octila epoxidado
O2	Oleato de 2-etilhexila
O2E	Oleato de 2-etilhexila epoxidado
OE	<i>Oxidative stability</i>
OS	Óleo de soja
PAG	Poliálquilenoglicol
PP	<i>Pour point</i>
PSSA	Poliestireno sulfonado
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
S2	Ésteres sintetizados a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja com 2-etilhexanol
S2-B	Ésteres sintetizados a partir da transesterificação do biodiesel de soja com 2-etilhexanol
S2E	Ésteres sintetizados a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja com 2-etilhexanol e epoxidação
S2E-B	Ésteres sintetizados a partir da transesterificação do biodiesel de soja com 2-etilhexanol e epoxidação
S2E-I	Ésteres sintetizados a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados com 2-etilhexanol e epoxidação

S2-I	Ésteres sintetizados a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados com 2-etilhexanol
SB2	Sebacato de di-2-etilhexila
SiO ₂ -PSSA	Poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica
T_{onset}	<i>Temperature onset</i>
T_{peak}	<i>Temperature peak</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estrutura química do ácido oleico.....	35
Figura 2	- Estrutura química do ácido linoleico.....	36
Figura 3	- Estrutura química do ácido sebácico e do sebacato de di-2- etilhexila.....	39
Figura 4	- Representação da estrutura química dos polímeros poliestireno e poliestireno sulfonado.....	42
Figura 5	- Representação das reações de esterificação do ácido oleico com 1-octanol e com 2-etilhexanol.....	48
Figura 6	- Representação das reações de epoxidação dos ésteres O1 e O2	49
Figura 7	- Representação das reações de formação dos biolubrificantes a partir dos ésteres epoxidados O1E e O2E.....	51
Figura 8	- Espectros de RMN 1H e estruturas químicas do AO, do O1 e do O2.....	55
Figura 9	- Espectros de RMN 1H e estruturas químicas do O1E e do O2E.....	58
Figura 10	- Espectros de RMN 1H e estruturas químicas dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7.....	61
Figura 11	- Amostras de (a) AGS-I, (b) AGS e (c) AGS logo após a centrífugação, com suas duas porções (oleosa e pastosa).....	70
Figura 12	- Representação da reação de produção do biodiesel de soja.....	71
Figura 13	- Representação da reação de esterificação do AGS e do AGS-I e da reação de transesterificação do BS.....	72
Figura 14	- Representação da reação de epoxidação do S2, do S2-I e do S2- B.....	74
Figura 15	- Representação da reação de formação dos biolubrificantes a partir dos derivados epoxidados S2E, S2E-I e S2E-B.....	75
Figura 16	- Espectros de RMN 1H e estruturas químicas dos componentes majoritários do AGS, do AGS e do BS.....	80
Figura 17	- Espectros de RMN 1H e estrutura química do componente majoritário do S2, do S2-I e do S2-B.....	82
Figura 18	- Espectros de RMN 1H e estrutura química do componente majoritário do S2E, do S2E-I e do S2E-B.....	85

Figura 19	- Espectros de RMN 1H e estrutura química do componente majoritário do BL8, do BL9 e do BL10.....	87
Figura 20	- Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	90
Figura 21	- Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	90
Figura 22	- Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	91
Figura 23	- Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	91
Figura 24	- Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 30 °C/min.....	92
Figura 25	- Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 30 °C/min.....	92
Figura 26	- Representação da reação de esterificação do AS com 2-etilhexanol.....	102
Figura 27	- Espectro de RMN 1H e estrutura química do SB2.....	106
Figura 28	- Viscosidades a 40 °C de BL8/SB2 vs %SB2.....	110
Figura 29	- Espectro de RMN 1H do O2E e dos resultados das reações: sem catalisador, com SiO2-PSSA, com PSSA e com Amberlyst 15.....	121
Figura 30	- Espectro de RMN 1H do O2E e dos resultados das reações com quantidade de catalisador: 1%, 5% e 10%.....	123
Figura 31	- Espectro de RMN 1H do O2E e dos resultados das reações com temperatura de: 30°C, 50 °C, 70 °C e 90 °C.....	125
Figura 32	- Espectro de RMN 1H do O2E e dos resultados das reações com tempo reacional de: 1 h, 2 h, 3 h e 4 h.....	127
Figura 33	- Espectro de RMN 1H do O2E e dos resultados das reações para o teste de reuso do catalisador para os ciclos: 1°, 2° e 3°.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Propriedades físico-químicas de óleos vegetais com diferentes composições de ácidos graxos saturados e insaturados.....	25
Tabela 2	- Resultados do efeito das reações de esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos nas propriedades físico-químicas.....	26
Tabela 3	- Resultados de conversões da reação de esterificação e de abertura dos anéis oxiranos com e sem catalisador.....	26
Tabela 4	- Resultados das melhorias obtidas pela adição de aditivos.....	27
Tabela 5	- Classificação e parâmetros dos grupos de óleo básico.....	31
Tabela 6	- Graus de viscosidade ISO e suas faixas de viscosidade.....	32
Tabela 7	- Comparação entre os tipos de óleo básico.....	33
Tabela 8	- Principais ácidos graxos que compõem os óleos vegetais e seus números Carbonos:Insaturações.....	34
Tabela 9	- Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.....	36
Tabela 10	- Propriedades físico-químicas do ácido oleico (AO), do oleato octila (O1) e do oleato de 2-etilhexila (O2).....	56
Tabela 11	- Propriedades físico-químicas do 9-epóxi oleato de octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila.....	59
Tabela 12	- Produto epoxidado, reagente de abertura e sigla para os biolubrificantes sintetizados a partir do ácido oleico.....	60
Tabela 13	- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7.....	62
Tabela 14	- Propriedades físico-químicas do AGS, do AGS-I e do BS.....	79
Tabela 15	- Propriedades físico-químicas do S2, do S2-I e do S2-B.....	83
Tabela 16	- Propriedades físico-químicas do S2E, do S2E-I e do S2E-B.....	86
Tabela 17	- Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10.....	88
Tabela 18	- Percentual de perda de massa (α), Tonset, Tpeak e temperaturas dos eventos térmicos observados para o AGS e para o AGS-I.....	93

Tabela 19	- Percentual de perda de massa (α), Tonset, Tpeak e temperaturas dos eventos térmicos observados para o BL8 e para o BL9.....	94
Tabela 20	- Valores de E_a para as matérias-primas AGS e AGS-I e para os biolubrificantes sintetizados BL8 e BL9.....	95
Tabela 21	- Propriedades físico-químicas do Sebacato de di-2-etilhexila.....	107
Tabela 22	- Propriedades físico-químicas das blendas BL8/SB2.....	109
Tabela 23	- Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações sem catalisador e com: SiO2-PSSA, PSSA e Amberlyst 15; e valores de conversão.....	121
Tabela 24	- Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com quantidade de catalisador de: 1%, 5% e 10%; e valores de conversão.....	123
Tabela 25	- Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com temperatura de: 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90°C; e valores de conversão.....	125
Tabela 26	- Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com tempo reacional de: 1 h, 2 h, 3 h e 4 h; e valores de conversão.....	127
Tabela 27	- Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações para os ciclos de reuso: 1°, 2° e 3°; e valores de conversão.....	129

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	22
1.1	Visão Geral.....	22
1.2	Estado da Arte.....	24
1.3	Justificativa do Trabalho.....	28
1.3.1	<i>Síntese de biolubrificantes a partir do ácido oleico</i>	28
1.3.2	<i>Síntese de biolubrificantes a partir de derivados do óleo de soja</i>	28
1.3.3	<i>Produção de blendas biolubrificantes com sebacato de di-2-etilhexila</i>	29
1.3.4	Teste dos catalisadores PSSA e SiO ₂ -PSSA na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de biolubrificantes.....	29
2	CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	Lubrificantes.....	30
2.2	Biolubrificantes.....	32
2.3	Óleo de Soja.....	35
2.4	Modificações Estruturais dos Óleos Vegetais.....	37
2.5	Aditivos.....	38
2.6	Propriedades dos Lubrificantes.....	40
2.6.1	<i>Viscosidade</i>	40
2.6.2	<i>Índice de Viscosidade</i>	40
2.6.3	<i>Massa Específica</i>	40
2.6.4	<i>Ponto de Fluidez</i>	40
2.6.5	<i>Estabilidade Oxidativa</i>	41
2.6.6	<i>Estabilidade Térmica</i>	41
2.7	Catálise Heterogênea.....	41
3	CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO	43
3.1	Introdução.....	45
3.2	Objetivos.....	46
3.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	46
3.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	46

3.3	Metodologia.....	47
3.3.1	Materiais.....	47
3.3.2	Reação de esterificação (Síntese do oleato de octila e do oleato de 2-etilhexila).....	47
3.3.3	Reação de epoxidação (Síntese do 9-epóxi oleato de octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila).....	48
3.3.4	Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7).....	50
3.3.5	Caracterizações.....	52
3.3.5.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H).....	52
3.3.5.2	Massa específica.....	52
3.3.5.3	Viscosidade cinemática.....	53
3.3.5.4	Índice de viscosidade.....	53
3.3.5.5	Índice de acidez.....	53
3.3.5.6	Ponto de fluidez.....	53
3.3.5.7	Estabilidade oxidativa.....	53
3.4	Resultados e Discussão.....	54
3.4.1	Reação de esterificação (Síntese do oleato de octila e do oleato de 2-etilhexila).....	54
3.4.2	Reação de epoxidação (Síntese do 9-epóxi oleato de 2-octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila).....	57
3.4.3	Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos ésteres biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7).....	60
3.5	Conclusão.....	64
4	CAPÍTULO 4: SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA.....	65
4.1	Introdução.....	67
4.2	Objetivos.....	68
4.2.1	Objetivo Geral.....	68
4.2.2	Objetivos Específicos.....	68
4.3	Metodologia.....	69
4.3.1	Materiais.....	69
4.3.2	Preparação das matérias-primas derivadas do óleo de soja.....	69

4.3.2.1	Concentração dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja.....	69
4.3.2.2	Reação de transesterificação (Síntese do Biodiesel de Soja).....	70
4.3.3	Reação de esterificação e transesterificação (Síntese do S2, do S2-I e do S2-B).....	71
4.3.4	Reação de epoxidação (Síntese do S2E, do S2E-I e do S2E-B).....	73
4.3.5	Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10).....	74
4.3.6	Caracterizações.....	76
4.3.6.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H).....	76
4.3.6.2	Massa específica.....	76
4.3.6.3	Viscosidade cinemática.....	77
4.3.6.4	Índice de viscosidade.....	77
4.3.6.5	Índice de acidez.....	77
4.3.6.6	Ponto de fluidez.....	77
4.3.6.7	Estabilidade oxidativa.....	77
4.3.6.8	Análise termogravimétrica.....	77
4.4	Resultados e Discussão.....	79
4.4.1	Reação de esterificação e transesterificação (Síntese do S2, do S2-I e do S2-B).....	81
4.4.2	Reação de epoxidação (Síntese do S2E, do S2E-I e do S2E-B).....	84
4.4.3	Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos ésteres biolubrificantes BL8, BL9 e BL10).....	86
4.4.4	Análises Termogravimétricas.....	89
4.5	Conclusão.....	96
5	CAPÍTULO 5: PRODUÇÃO DE BLENDA S BIOLUBRIFICANTES COM SEBACATO DE DI-2-ETILHEXILA.....	97
5.1	Introdução.....	99
5.2	Objetivos.....	100
5.2.1	Objetivo Geral.....	100
5.2.2	Objetivos Específicos.....	100
5.3	Metodologia.....	101
5.3.1	Materiais.....	101

5.3.2	Reação de esterificação (Síntese do sebacato de di-2- etilhexila)	101
5.3.3	Blendas de BL8 e SB2	102
5.3.4	Caracterizações	103
5.3.4.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)</i>	103
5.3.4.2	<i>Massa específica</i>	103
5.3.4.3	<i>Viscosidade cinemática</i>	103
5.3.4.4	<i>Índice de viscosidade</i>	104
5.3.4.5	<i>Índice de acidez</i>	104
5.3.4.6	<i>Ponto de fluidez</i>	104
5.3.4.7	<i>Estabilidade oxidativa</i>	104
5.4	Resultados e Discussão	105
5.4.1	Reação de esterificação (Síntese do estearato de di-2- etilhexila)	105
5.4.2	Blendas de BL8 e SB2	108
5.5	Conclusão	113
6	CAPÍTULO 6: ESTUDO CATALÍTICO DO PSSA E DO SiO₂-PSSA NA REAÇÃO DE ABERTURA DOS ANÉIS OXIRANOS PARA SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES	114
6.1	Introdução	116
6.2	Objetivos	117
6.2.1	Objetivo Geral	117
6.2.2	Objetivos Específicos	117
6.3	Metodologia	118
6.3.1	Materiais	118
6.3.2	Teste catalítico do SiO₂-PSSA e do PSSA	118
6.3.3	Estudo catalítico do PSSA	119
6.3.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)	119
6.4	Resultados e Discussão	120
6.4.1	Teste catalítico do SiO₂-PSSA e do PSSA	120
6.4.2	Estudo catalítico do PSSA	122
6.4.2.1	<i>Estudo da porcentagem de catalisador</i>	122
6.4.2.2	<i>Estudo da temperatura reacional</i>	124

6.4.2.3	<i>Estudo cinético</i>	126
6.4.2.4	<i>Estudo do Reuso</i>	128
6.5	Conclusão	130
7	CAPÍTULO 7: CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO 1 (RELACIONADO À TESE – CAPÍTULO 3)	139
	APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO 2 (RELACIONADO À TESE – CAPÍTULO 4)	140
	APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO 3 (NÃO RELACIONADO À TESE)	141
	APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO 4 (NÃO RELACIONADO À TESE)	142
	APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO 5 (NÃO RELACIONADO À TESE)	143

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Visão Geral

A utilização de derivados do petróleo e os processos envolvidos na obtenção destes produtos têm gerado um aumento na poluição ambiental, como contaminação de águas, contaminação do solo e poluição do ar (SHARMA; DALAI, 2013). Como exemplo de produtos derivados do petróleo ambientalmente danosos, pode-se citar os óleos lubrificantes de base mineral, os quais são os mais largamente utilizados na indústria. Assim, estudos visando o desenvolvimento de novos produtos e processos menos poluentes, através do emprego de matérias primas renováveis em substituição aos derivados do petróleo, são necessários para garantir a sustentabilidade do planeta (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

Visando reduzir a utilização de lubrificantes minerais e contribuir com a utilização de produtos ambientalmente amigáveis, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para produzir biolubrificantes. Este termo é utilizado para se referir a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos (REEVES et al., 2015). Os estudos nessa área buscam sempre desenvolver um produto com características semelhantes ou superiores as dos derivados do petróleo (HAMID et al., 2012). Quando comparados com a maioria dos lubrificantes minerais, os biolubrificantes apresentam algumas vantagens, como: menor toxicidade, biodegradabilidade, melhor lubrificação (devido à polaridade química), entre outras (SILVA et al., 2015). O grande consumo de lubrificantes nos setores industriais e o impacto econômico que a utilização destes produtos causa corroboram a necessidade do desenvolvimento de alternativas economicamente viáveis, além de sustentáveis.

Uma alternativa para a produção de biolubrificantes é a utilização de óleos vegetais como matéria-prima, devido apresentarem propriedades que favorecem a aplicação dos mesmos em lubrificação. Como por exemplo, pode-se citar: alto índice de viscosidade, biodegradabilidade, baixa volatilidade, alto ponto de fulgor e não toxicidade. Os óleos vegetais são constituídos, majoritariamente, por triglicerídeos com diferentes composições de ácidos graxos, a depender da planta, da época e das condições de cultivo (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010). O triglicerídeo é um éster constituído de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos, os

quais diferem entre si, principalmente, pelo tamanho da cadeia carbônica e pelo número e posição das ligações duplas.

Os ácidos graxos apresentam sítios reacionais que possibilitam a realização de modificações estruturais em suas moléculas. Estas modificações tendem a melhorar as propriedades de aplicação lubrificante, que não são encontradas nos óleos brutos (SILVA et al., 2015). Em alguns casos, mesmo após algumas modificações, os óleos podem continuar a apresentar duas grandes desvantagens: baixa estabilidade oxidativa e altos pontos de fluidez (HAMID et al., 2012). É possível melhorar a estabilidade oxidativa de um óleo vegetal transformando as ligações C=C de alcenos presentes nas estruturas dos ácidos graxos em outros grupos funcionais mais estáveis. Já o ponto de fluidez pode ser melhorado pela redução da uniformidade estrutural das moléculas, através da inserção de cadeias alquílicas laterais (HWANG; ERHAN, 2006). Como exemplo de reações utilizadas na produção de biolubrificantes podem ser citadas: esterificação, transesterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos. Dentre estas, as principais reações empregadas neste trabalho são as de esterificação/transesterificação e epoxidação, que apresentam as seguintes finalidades:

- a) Esterificação/transesterificação - dependendo do álcool utilizado na reação, é possível obter propriedades físico-químicas e aplicações distintas (SABOYA et al., 2017);
- b) Epoxidação - a versatilidade do produto epoxidado gera um largo espectro de produtos para usos comerciais (MUNGROO et al., 2010), podendo o epóxido reagir com diferentes nucleófilos para a obtenção destes produtos (MADANKAR; DALAIA; NAIK, 2012).

As reações químicas para a síntese de biolubrificantes, geralmente, acontecem com o auxílio de catalisadores, sendo estes homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente utilizados para a obtenção de bioprodutos, por apresentarem as seguintes vantagens: processo de separação mais simples e barato, diminuição na geração de resíduos e possibilidade de utilização do catalisador recuperado em vários ciclos reacionais (AKERMAN et al., 2011). Um catalisador heterogêneo bastante utilizado é a Amberlyst 15 (catalisador sulfônico ácido), por permitir sua reutilização, não apresentar toxicidade, não ser

corrosivo e ter boa estabilidade física e química (LIU; LIU; ZHANG, 2008). Novos catalisadores heterogêneos, obtidos a partir de resíduos recicláveis, têm sido estudados e testados. Estes catalisadores podem ser considerados ambientalmente amigáveis e de baixo custo. Um exemplo é o poliestireno reciclável sulfonado, cuja estrutura química se assemelha a da Amberlyst 15 (ALONSO-FAGÚNDEZ et al., 2014).

1.2 Estado da Arte

Diversos trabalhos têm sido realizados na preparação de novos biolubrificantes, com o intuito de sintetizar produtos que possam substituir os lubrificantes minerais, derivados do petróleo. Nesta busca, o uso de matérias-primas abundantes, com alta produção e de baixo custo são os principais pontos visados para que estes produtos estudados possam ganhar aplicação em escala industrial.

Diferentes matérias-primas têm sido utilizadas para produção e desenvolvimento de biolubrificantes, podemos citar: óleos vegetais, ácidos graxos e biodiesel. Em seus trabalhos, Rios et al. (2019), Greco-Duarte et al. (2017), Fernandez et al. (2018), Salih, Salimon e Yousif (2011) e Salimon, Salih e Yousif (2011) utilizaram ácidos graxos derivados de óleos vegetais no desenvolvimento de biolubrificantes. Em alguns destes trabalhos, o ácido oleico puro foi utilizado como matéria prima de partida, por ser um ácido graxo representativo e muito abundante. Em seus trabalhos Cavalcanti et al. (2018), Liu, Liu e Zhang (2015) e Oh et al. (2013) utilizaram óleo de soja para obtenção de biolubrificantes, por apresentar uma composição diversa de ácidos graxos que favorecem propriedades de aplicação lubrificante. Além dos óleos vegetais e dos ácidos graxos, o biodiesel também se mostra uma matéria-prima viável para a produção de biolubrificantes, como encontrado nos trabalhos de Attia et al. (2020), Ferreira et al. (2019), Soufi et al. (2019), Silva et al. (2015), Kleinaité et al. (2014) e Sripada, Sharma e Dalai (2013). Em alguns destes trabalhos, o biodiesel de soja foi utilizado como matéria-prima de partida, por ser um bioproduto de alta produção e baixo custo.

A composição do óleo vegetal e dos ácidos graxos utilizados na produção de biolubrificantes é uma característica importante de ser avaliada, pois pode levar a diferentes propriedades físico-químicas desde o produto de partida até os produtos

finais. Em seu trabalho Sharma et al. (2009) observou que óleos ricos em ácidos graxos insaturados apresentam melhor comportamento a frio, porém apresentam estabilidade oxidativa mais baixa. A Tabela 1 aponta os resultados das propriedades de óleos com diferentes percentuais de ácidos graxos saturados e insaturados, a comparação das propriedades destes óleos e os trabalhos que contém esses dados.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de óleos vegetais com diferentes composições de ácidos graxos saturados e insaturados

Produto	Propriedade	Valor	Autor
Óleo de Canola (10,1% saturados e 85,0% insaturados)	Viscosidade (40 °C)	34,9 cSt	Sharma et al. (2009)
	Ponto de fluidez	-13 °C	
	Estabilidade oxidativa	164 °C	
Óleo de Moringa (22,6% saturados e 76,8% insaturados)	Viscosidade (40 °C)	27,1 cSt	Sharma et al. (2009)
	Ponto de fluidez	4 °C	
	Estabilidade oxidativa	191 °C	

Fonte: Autor.

Em seu trabalho McNutt e He (2016) apresentam algumas rotas utilizadas na modificação química de óleos vegetais e de seus derivados na obtenção de biolubrificantes, além de comparar com diferentes lubrificantes minerais de aplicação industrial. Outros trabalhos apresentam as melhorias que certas modificações químicas geram nas propriedades físico-químicas de produtos derivados de ácidos graxos, como exemplo, podemos citar as reações de esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos. Em seu trabalho Salimon, Salih e Yousif (2012) observaram que a reação de esterificação diminui o índice de acidez e melhora o ponto de fluidez. Salimon, Salih e Abdullah (2012) observaram que esta mesma reação melhora a estabilidade oxidativa. Em seu trabalho Salih, Salimon e Yousif (2011) constataram que a reação de epoxidação melhora a estabilidade oxidativa, enquanto, McNutt e He (2016) relatam que ocorre um aumento no ponto de fluidez. Além disso, a reação de abertura dos anéis oxiranos tende a melhorar os valores de estabilidade oxidativa e conferir mais estabilidade química aos produtos finais. A Tabela 2 apresenta as melhorias que as reações de esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos proporcionam e os trabalhos que contém os dados.

Tabela 2 – Resultados do efeito das reações de esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos nas propriedades físico-químicas

Produto	Propriedade	Antes	Depois	Autor
Esterificação	Estabilidade oxidativa	180 °C	215 °C	Salimon et al. (2012)
	Ponto de fluidez	-16 °C	-24 °C	
Epoxidação	Estabilidade oxidativa	5 min	20 min	Mcnutt e He (2016)
	Ponto de fluidez	-6 °C	0 °C	
Abertura dos anéis oxiranos	Estabilidade oxidativa	75 °C	113°	Salih et al. (2011)
	Ponto de fluidez	0 °C	-20 °C	

Fonte: Autor.

As modificações químicas de biomoléculas geralmente utilizam catalisadores em suas diversas reações para alcançar conversões mais altas, e vários são os materiais que apresentam esta capacidade catalítica. Nesta busca, os catalisadores heterogêneos vêm ganhando força e cada vez mais destaque. Em seus trabalhos Saboya et al. (2017), Ivan-Tan et al. (2017) e Oh et al. (2013) avaliaram a utilização de catalisadores heterogêneos na obtenção de bioprodutos. As variáveis geralmente estudadas são temperatura reacional, tempo reacional (estudo cinético) e quantidade de catalisador. A Tabela 3 apresenta o resultado da melhoria na utilização de catalisadores em reações de esterificação e abertura dos anéis oxiranos, bem como os trabalhos que contém esses dados.

Tabela 3 – Resultados de conversões da reação de esterificação e de abertura dos anéis oxiranos com e sem catalisador

Catalisador	Reação	Sem catalisador	Com catalisador	Autor
Amberlyst 36	Esterificação	5%	94%	Aguiar et al. (2017)
SnO/Al₂O₃	Abertura dos anéis oxiranos	10%	100%	Oliveira et al. (2017)

Fonte: Autor.

Como ponto importante na busca por novos catalisadores, podemos citar o interesse em materiais de baixo custo. Em seus trabalhos Thushari e Babel (2018) e Laca, Laca e Díaz (2017) desenvolveram catalisadores de baixo custo. Outro exemplo é o trabalho de Alonso-Fagúndez et al. (2014) que produziram catalisadores ácidos com boa estabilidade química a partir de resíduos recicláveis, poliestireno sulfonado, que tem estrutura química semelhante à da Amberlyst 15.

Na busca por produtos que atendam às necessidades da indústria de lubrificantes, diversas rotas e processos têm sido desenvolvidos. Como para cada aplicação específica existe um produto adequado que atende a esta demanda, é sempre importante encontrar meios de produzir o maior número de aplicações possíveis com o menor custo. Neste âmbito, sistemas de misturas têm sido testados e aditivos têm sido estudados para alcançar diferentes tipos de aplicação, principalmente utilizando produtos ambientalmente corretos, como nos trabalhos de Hamdan et al. (2017); Nagendramma et al. (2017); Martín-Alfonso, Valencia e Franco (2013).

Hernández-Cruz et al. (2017) estudaram adições de aditivos em matrizes de lubrificantes e formulações de blendas, a fim de criar combinações que produzissem diversos graus de aplicação a partir de misturas entre dois ou mais componentes. Em seu trabalho Delgado et al. (2017) relatam que, em alguns casos, os aditivos não mostram solubilidade adequada, assim é importante buscar misturas que tenham alta afinidade química. A Tabela 4 apresenta a melhoria que a adição de aditivos sintéticos específicos causa e os trabalhos que contém esses dados.

Tabela 4 – Resultados das melhorias obtidas pela adição de aditivos

Aditivo	Melhoria	Sem aditivo	Com aditivo	Autor
Galato de propila	Estabilidade oxidativa	2,58 h	22,20 h	Zhou et al. (2016)
EPDM (Polímero)	Índice de viscosidade	121	181	Shara et al. (2017)
PALCOSA (Polímero)	Ponto de fluidez	24 °C	6°C	Soliman et al. (2018)

Fonte: Autor.

1.3 Justificativa do Trabalho

Esta tese foi idealizada e desenvolvida visando responder a questões importantes da temática de biolubrificantes e contribuir na busca por produtos e processos de interesse para o setor industrial. O Objetivo geral foi estudar a síntese de biolubrificantes, avaliando a influência da estrutura das moléculas e a composição da matéria-prima de partida nas propriedades físico-químicas, avaliar composições de blendas biolubrificantes e testar catalisadores heterogêneos sulfônicos originados de material reciclável. Esta tese é composta por quatro partes:

1.3.1 Síntese de biolubrificantes a partir do ácido oleico

Nesta primeira parte foi realizada a síntese e a caracterização de quatro biolubrificantes obtidos a partir do ácido oleico. Os objetivos específicos foram: avaliar a influência das cadeias laterais lineares, ramificadas e o *mix* entre cadeias lineares/ramificadas nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes; além de avaliar a rota que gera o produto com melhor propriedade a frio.

O ineditismo foi o estudo direcionado da avaliação de cadeias laterais lineares e ramificadas nas propriedades de biolubrificantes a partir de uma matriz representativa de ácido oleico com a rota química escolhida.

A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e no direcionamento para a segunda parte do trabalho, com a resposta da rota que gera o produto com melhor comportamento a frio.

1.3.2 Síntese de biolubrificantes a partir de derivados do óleo de soja

Nesta segunda parte foi realizada a síntese e a caracterização de três biolubrificantes obtidos a partir: dos ácidos graxos do óleo de soja, dos ácidos graxos do óleo de soja rico em insaturados e do biodiesel de soja. Os objetivos específicos foram: avaliar a influência da composição de ácidos graxos insaturados nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes; e avaliar especificamente as propriedades de um biolubrificante obtido a partir do biodiesel de soja, visando o apelo de diversificação da indústria do biodiesel com produtos de alto valor agregado.

O ineditismo foi avaliação da estabilidade oxidativa, da estabilidade térmica e do comportamento a frio de biolubrificantes obtidos a partir do óleo de soja rico em ácidos graxos insaturados via centrifugação.

A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e na busca por um produto que diversifique a indústria do biodiesel.

1.3.3 Produção de blendas biolubrificantes com sebacato de di-2-etilhexila

Nesta terceira parte foi realizada a síntese e a caracterização do bioproduto sebacato de di-2-etilhexila. Os objetivos específicos foram: produzir blendas biolubrificantes, entre o bioproduto sintetizado e um biolubrificante; e avaliar as melhorias geradas pela adição do bioaditivo.

O ineditismo foi a avaliação do sebacato de di-2-etilhexila para produção de blendas biolubrificantes e avaliação das melhorias causadas pela adição do bioproduto.

A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e no interesse por desenvolver métodos de formação de blendas que possibilitem atender a diferentes graus de aplicação ISO.

1.3.4 Teste dos catalisadores PSSA e SiO₂-PSSA na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de biolubrificantes

Nesta quarta parte foram realizados testes com catalisadores na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de biolubrificantes. Os objetivos específicos foram: realizar um teste catalítico preliminar com poliestireno sulfonado (PSSA) e poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica (SiO₂-PSSA); e realizar estudo catalítico com o PSSA, avaliando a quantidade de catalisador, a temperatura reacional, o tempo reacional e os ciclos de reuso.

O ineditismo foi a avaliação dos catalisadores PSSA e SiO₂-PSSA nas reações de abertura dos anéis oxiranos para síntese de biolubrificantes.

A justificativa para realização desta etapa está na novidade citada e no interesse de desenvolver estudo com catalisadores recicláveis de baixo custo.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lubrificantes

Lubrificante é um material que pode ser aplicado entre duas superfícies reduzindo o atrito e o desgaste de peças e equipamentos. Estes materiais são geralmente derivados de petróleo e comercializados na forma de óleo básico com misturas de aditivos (CAVALCANTI, 2018). Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), um lubrificante é definido como: “Produto acabado, pronto para aplicação específica, sob a forma de graxa ou óleo, formulado a partir de óleo básico ou de mistura de óleos básicos, podendo ou não conter aditivos, dependendo de sua aplicação.”

A Resolução Nº 804, de 20 de dezembro de 2019, define e classifica os lubrificantes e os óleos básicos utilizados em suas formulações. Os lubrificantes são classificados por sua aplicação e por sua característica, e os óleos básicos por sua composição.

Por sua aplicação, os lubrificantes podem ser classificados como para:

- Cáster de motor automotivo;
- Transmissões automotivas;
- Veículos, escavadeiras e tratores;
- Aeronaves;
- Motores de veículos náuticos e marítimos;
- Motores 2T;
- Direção hidráulica;
- Óleos e graxas lubrificantes biodegradáveis (industriais ou veiculares);
- Óleos e graxas lubrificantes industriais de contato alimentar incidental.

Por sua característica, os lubrificantes podem ser classificados como sendo:

- Lubrificante biodegradável;
- Lubrificante mineral;
- Lubrificante semissintético;
- Lubrificante sintético.

Os óleos básicos, utilizados na formulação de um lubrificante podem ser classificados em cinco grupos distintos, de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação e parâmetros dos grupos de óleo básico

Grupo	Parâmetros
Grupo I	Saturados < 90% Enxofre > 0,03% $80 \leq IV < 120$ (Parafínicos)
Grupo II	Saturados $\geq 90\%$ Enxofre $\leq 0,03\%$ $80 \leq IV < 120$ (Parafínicos)
Grupo III	Saturados $\geq 90\%$ Enxofre $\leq 0,03\%$ $IV \geq 120$ (Parafínicos)
Grupo IV	Polialfaolefinas – PAOs (Sintéticos)
Grupo V	Os demais (Naftênicos, óleos vegetais, outros sintéticos, etc.)

Fonte: Adaptado de CAVALCANTI, 2018.

Além das classificações da ANP, existem classificações internacionais que enquadram os lubrificantes em faixas de aplicação de acordo com sua viscosidade. Uma classificação bastante utilizada é a classificação ISO (*International Standard Organization*), utilizada especificamente para lubrificantes industriais. Esta classificação leva em conta a viscosidade a 40 °C e considera uma faixa de viscosidade de 10% para mais e 10% para menos em relação ao grau de classificação. Como exemplo, podemos utilizar o grau de viscosidade ISO 32 que engloba lubrificantes com valores de viscosidade cinemática a 40 °C de 28,8 a 35,2 cSt. O grau

de classificação ISO não está relacionado ao tipo de aplicação (óleo hidráulico, óleo para engranagens, óleos para combustão interna, etc), mas à faixa de aplicação (faixa de viscosidade), desta forma, existem, por exemplo, óleos de engranagens com diferentes graus de aplicação (ISO 22, ISO 32, ...), a depender da velocidade, temperatura, carga e folga. A Tabela 6 apresenta os graus ISO, os pontos médios de viscosidade a 40 °C de cada grau e a faixa de viscosidade (valor mínimo e valor máximo) de cada grau.

Tabela 6 – Graus de viscosidade ISO e suas faixas de viscosidade

ISO Standard 3448 ASTM d-2422	Ponto médio de viscosidade cSt	Viscosidade cinemática, cSt	
		Mínimo	Máximo
ISO VG 10	10	9	11
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6

Fonte: Adaptado de SANCHEZ, 2017.

Os lubrificantes minerais são amplamente utilizados na indústria, estes materiais estão envolvidos em quase todos os processos de trabalho produtivo de máquinas. Porém os problemas ambientais como poluição, mudanças climáticas e o esgotamento das reservas de petróleo têm levado à busca por matérias-primas renováveis, ambientalmente corretas e sustentáveis (AFIFAH et al., 2019).

2.2 Biolubrificantes

Biolubrificante é um lubrificante facilmente biodegradável, não tóxico aos seres humanos e ao meio ambiente. Estes materiais têm a mesma função que os lubrificantes minerais, mas têm a vantagem de serem ambientalmente corretos e obtidos de fontes renováveis (RIOS et al., 2020). Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), um lubrificante biodegradável é definido como: “Produto que, submetido aos testes específicos sofre a biodegradação final maior ou igual a 60% em até vinte e oito dias. ”

Uma alternativa para a obtenção de biolubrificantes são os óleos vegetais. Os óleos vegetais apresentam algumas vantagens de aplicação em relação aos lubrificantes minerais, como por exemplo: vantagens relacionadas aos fatores ambientais, os óleos vegetais apresentam também: bons índices de viscosidade, bons pontos de fluidez e baixa perda de produto por evaporação (GRECO-DUARTE et al., 2017). Porém, o uso de óleo vegetais *in natura* como biolubrificantes apresenta também algumas desvantagens, como: alta viscosidade, baixa capacidade de lubrificação, polimerização durante armazenamento e geração de resíduos de carbono após combustão (PAPADAKI et al., 2018), além da principal desvantagem que é a instabilidade térmica e oxidativa. Por conta das desvantagens de aplicação encontradas na utilização dos óleos vegetais *in natura*, os biolubrificantes são obtidos a partir de modificações químicas e estruturais destes óleos. A Tabela 7 apresenta a comparação das principais diferenças entre os tipos de óleo básico: óleo mineral, polialquilenoglicol (PAG), óleo vegetal e ésteres derivados de óleo vegetal.

Tabela 7 – Comparação entre os tipos de óleo básico

Óleo Básico	Origem	Biodegradabilidade	Toxicidade	Estabilidade Oxidativa	Ponto de Fluidez
Mineral	Petróleo	Lenta	Alta	Média	Média
PAG	Petróleo	Rápida	Baixa-Média	Alta	Alta
Vegetais	Recurso natural	Muito rápida	Baixíssima	Baixa	Baixa-Média (de acordo com os ácidos graxos)
Éster de óleo vegetal	Sintetizado a partir de recurso natural	Rápida	Baixa	Alta	Alta

Fonte: Adaptado de MATOS, 2018.

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triglicerídeos, uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos. Estes ácidos graxos diferenciam-se pelo tamanho de suas cadeias carbônicas, pelo número de insaturações e pelas posições das insaturações. A composição dos ácidos graxos nos triglicerídeos que constituem um óleo vegetal específico depende do tipo de solo, das condições climáticas, maturidade da planta e modo de extração (MATOS, 2018). A Tabela 8 apresenta os nomes dos principais ácidos graxos que compõem os óleos vegetais e descrição de suas estruturas.

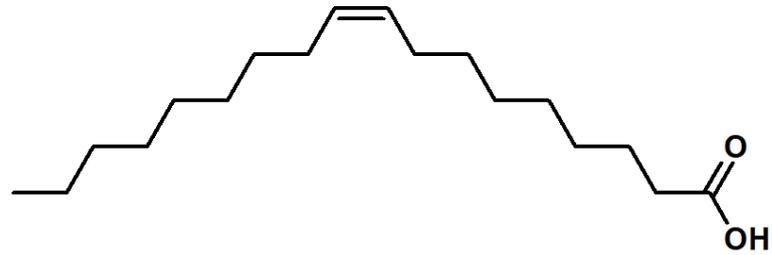
Tabela 8 – Principais ácidos graxos que compõem os óleos vegetais e seus números Carbonos:Insaturações

Ácido Graxo	Carbonos:Insaturações
Palmítico	16:0
Estearico	18:0
Oleico	18:1
Linoleico	18:2
Linolênico	18:3
Ricinoleico	18:1 (-OH)

Fonte: Adaptado de MATOS, 2018.

Dentre os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais, o ácido graxo mais representativo e majoritariamente encontrado é o ácido oleico. Este é um ácido graxo de 18 átomos de carbono e uma insaturação de geometria *cis* na posição 9 (C18:1, ou ácido *cis*-9-octadecenoico) (LIMA, 2018). A Figura 1 apresenta a estrutura do ácido oleico.

Figura 1 - Estrutura química do ácido oleico



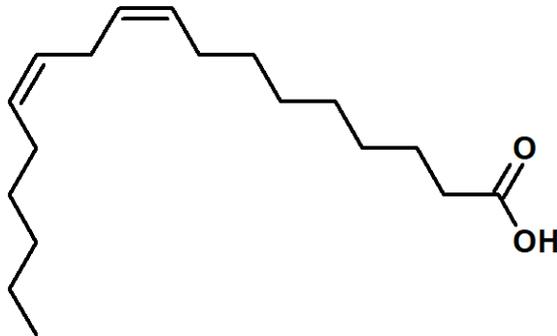
Fonte: Autor.

Além dos óleos vegetais, o biodiesel também pode ser utilizado como matéria-prima para produção de biolubrificantes. Biodiesel é um biocombustível constituído por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos derivados de óleos vegetais (FERREIRA et al., 2019). O biodiesel apresenta-se como uma ótima alternativa para a produção de biolubrificantes, pois esses produtos têm maior valor agregado e podem representar uma alternativa de diversificação para a indústria do biodiesel (AGUIEIRAS et al., 2020).

2.3 Óleo de Soja

O óleo de soja é um dos óleos vegetais mais largamente produzidos e tem uma escala de produção mundial de cerca de 38 milhões de toneladas por ano. Esse óleo é composto principalmente por ácidos graxos do tipo C18, sendo o ácido linoleico (C18:2) o majoritário, a Figura 2 apresenta a estrutura do ácido linoleico. Devido seu ácido graxo majoritário ser poliinsaturado, o óleo de soja é um excelente candidato à produção de biolubrificantes, pois a condição de poliinsaturação confere à molécula uma possibilidade de modificação química e estrutural mais considerável, conferindo à molécula modificada, por exemplo, melhores propriedades a frio (CAVALCANTI et al., 2018).

Figura 2 - Estrutura química do ácido linoleico



Fonte: Autor.

O óleo de soja é extraído das sementes da soja, esta semente possui cerca de 20% de óleo. A extração do óleo de soja é feita por prensagem mecânica ou por extração com solvente, geralmente utilizando o hexano. A soja é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo a oleaginosa mais cultivado no país. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (BASTOS, 2014). A composição dos ácidos graxos do óleo de soja está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja

Ácido Graxo	Carbonos:Insaturações	% (g/100g)
Mirístico	14:0	<0,5
Palmítico	16:0	7,0 – 14,0
Palmitoleico	16:1	<0,5
Esteárico	18:0	1,4 – 5,5
Oleico	18:1	19,0 – 30,0
Linoleico	18:2	44,0 – 62,0
Linolênico	18:3	4,0 – 11,0
Araquidônico	20:0	<1,0
Eicosenóico	20:1	<1,0
Behênico	22:0	<0,5

Fonte: Adaptado de BASTOS, 2014.

2.4 Modificações Estruturais dos Óleos Vegetais

Uma variedade de reações químicas pode ser utilizada na modificação química e estrutural dos óleos vegetais, a fim de obter produtos com melhores propriedades físico-químicas de aplicação como biolubrificante. Como exemplo, podem ser citadas as reações de: esterificação, transesterificação, epoxidação, formação de estolídeos, entre outras (SOUFI et al., 2019).

A reação de esterificação é uma das principais reações neste âmbito, pois gera como produtos os ésteres sintéticos para fins de lubrificação e, dependendo da estrutura no ácido graxo e do álcool utilizado, é possível melhorar propriedades de viscosidade e de ponto de fluidez (FERNANDES et al., 2018).

A reação de transesterificação tem sido amplamente utilizada para produção de biolubrificantes, por ser uma reação que apresenta alto rendimento, esta reação pode ser realizada em meio ácido ou em meio básico (OCHOLI et al., 2018). A transesterificação pode ser utilizada tanto para quebrar o triglicerídeo em ésteres metílicos/etílicos ou para aumentar a cadeia de ésteres metílicos/etílicos a partir da reação com álcoois de cadeias maiores.

A reação de epoxidação é uma das reações mais utilizadas na modificação de óleos vegetais para produção de biolubrificantes. As principais características dessa reação são: formação de intermediários reacionais versáteis para produção de derivados; obtenção de produtos não tóxicos; reatividade diretamente proporcional ao grau de insaturação; e seletividade reduzida na presença de um agente nucleofílico em meio ácido, por formar produtos de abertura dos anéis oxiranos (JANKOVIĆ; GOVEDARICA; SINADINOVIĆ-FIŁER, 2020). Além das características já citadas, é importante ressaltar que os produtos epoxidados tem melhores estabilidades oxidativas (HOONG et al., 2019).

A reação de abertura dos anéis oxiranos realizada após uma reação de epoxidação é um dos mais comuns métodos para adicionar grupos hidroxilas partindo de ligações duplas (SARDARI; ALVANI; GHAFFARIAN, 2019). A abertura dos anéis oxiranos forma diferentes produtos, onde cada produto formado dependerá do nucleófilo utilizado. Como exemplo, podemos citar a formação de um éter e uma hidroxila vicinais a partir da abertura dos anéis oxiranos com um álcool em meio ácido.

Além da importância da escolha da rota química a ser utilizada na síntese de biolubrificantes, a escolha da matéria-prima também é de fundamental importância. A concentração de ácidos graxos saturados e insaturados da matriz do óleo vegetal influencia diretamente nas propriedades e, com isso, na aplicação dos biolubrificantes sintetizados. Por exemplo, devido a maior concentração de ácidos graxos poli-insaturados, após modificações químicas, os biolubrificantes derivados do óleo de soja podem ser utilizados como óleos hidráulicos (ATTIA et al., 2020).

2.5 Aditivos

Para encontrar a melhor formulação de aplicação possível para um lubrificante é necessário encontrar a melhor composição de mistura entre óleo básico e aditivo. Dependendo do tipo de lubrificante e do tipo de aplicação, a formulação pode ter até 30% de aditivos em sua composição (CHAN et al., 2018).

Os aditivos são utilizados com o intuito de: melhorar propriedades do óleo básico, adicionar propriedades que o óleo básico não apresenta ou eliminar características indesejáveis de aplicação que o óleo básico apresente (MATOS, 2018).

Os tipos de aditivos mais utilizados nas formulações de lubrificantes são:

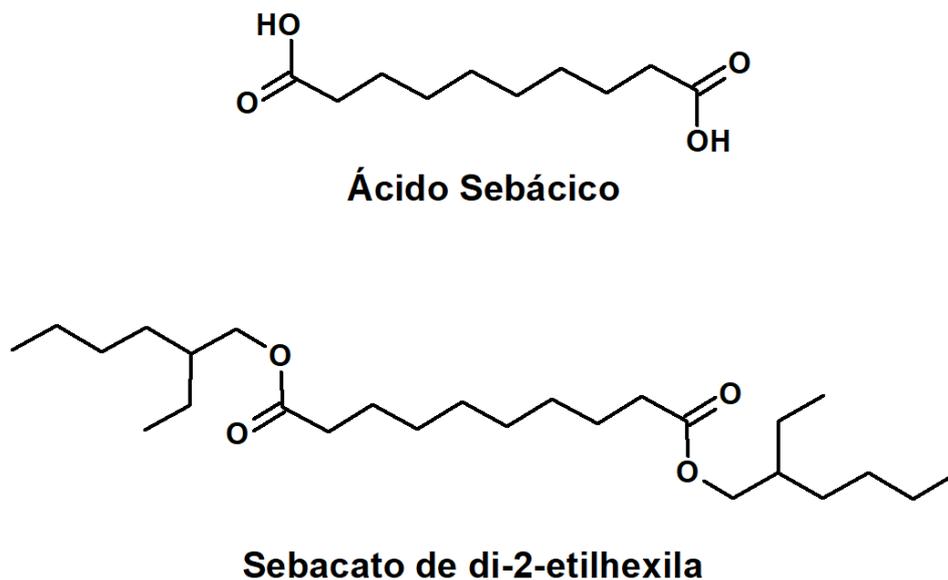
- Abaixadores do ponto de fluidez;
- Melhoradores do índice de viscosidade;
- Antioxidantes;
- Anticorrosivos;
- Detergentes;
- Dispersantes;
- Antiespumantes;
- Agentes de adesividade;
- Agentes de extrema pressão.

Para que uma formulação lubrificante seja biodegradável é importante que todos os seus componentes sejam biodegradáveis. Um fator que precisa ser levado em conta é que a maioria dos aditivos utilizados atualmente são nocivos ao meio ambiente, alguns deles inclusive adicionam em sua composição metais pesados e

compostos de enxofre. Neste âmbito, os aditivos têm sido repensados e ganhado uma perspectiva mais sustentável. Os bioaditivos são obtidos a partir de matérias-primas renováveis e apresentam propriedades de aplicação semelhantes aos convencionais (OWUNA et al., 2019).

Um produto que tem possibilidade de aplicação como bioaditivo em formulações biolubrificantes é o sebacato de di-2-etilhexila, produto obtido a partir da reação de esterificação do ácido sebácico, ácido dicarboxílico natural e subproduto da indústria do óleo de mamona, com 2-etilhexanol. O sebacato de di-2-etilhexila apresenta elevado índice de viscosidade e ponto de fluidez muito baixo, devido sua configuração estrutural e química. O produto é geralmente utilizado como fluido de transmissão hidráulico em alta pressão (LUGO et al., 2012). A Figura 3 apresenta a estrutura do ácido sebácico e do sebacato de di-2-etilhexila.

Figura 3 – Estrutura química do ácido sebácico e do sebacato de di-2-etilhexila



Fonte: Autor.

2.6 Propriedades dos Lubrificantes

2.6.1 Viscosidade

Dentre as propriedades de aplicação de um lubrificante, podemos citar a viscosidade como sendo a mais importante. Esta é responsável por prevenir o atrito entre duas superfícies (OWUNA et al., 2019) e determina a resistência que um material tem em escoar. A escolha da viscosidade ideal de um lubrificante é o fator determinante para uma aplicação, pois escolher um material mais viscoso ou menos viscoso que o necessário pode ocasionar uma lubrificação não apropriada (MATOS, 2018).

2.6.2 Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade (IV) de um lubrificante está relacionado com a variação que a viscosidade sofre em função do aumento da temperatura. O aumento da temperatura de trabalho ocasiona uma redução na viscosidade de um lubrificante, mas quanto menor é a redução da viscosidade com o aumento da temperatura, maior é o IV do lubrificante. Ter um alto IV é uma característica importante para um lubrificante aplicado em máquinas e motores que operam com grande variação de temperatura (OWUNA et al., 2019). Por exemplo, motores que têm partida a frio e temperaturas de trabalho maiores que 100 °C, não perderiam suas propriedades de lubrificação quando alcançar sua temperatura máxima de funcionamento.

2.6.3 Massa Específica

A massa específica ou densidade de um lubrificante se refere à quantidade de massa que uma substância tem por unidade de volume, a uma determinada temperatura e pressão (CAVALCANTI, 2018).

2.6.4 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez (*Pour Point*, PP) de um lubrificante se refere à temperatura mais baixa que o material ainda tem a capacidade de fluir. O teste consiste em reduzir gradativamente e medir a temperatura até observar o valor que o

lubrificante não apresenta mais fluidez. Ter um baixo PP é uma característica importante para um lubrificante aplicado em máquinas e motores que tem partida a frio ou que operam em resfriamento contínuo, para que não solidifiquem e percam sua característica de lubrificação (SANCHEZ, 2017).

2.6.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa (EO) de um lubrificante se refere à resistência que a amostra tem à oxidação e é representada pelo tempo de indução. O tempo de indução é o valor, em horas, que o material leva para ter um aumento brusco na formação de produtos de oxidação. Presença de ar, altas temperaturas e presença de metais favorecem a oxidação da amostra.

2.6.6 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica de um lubrificante se refere à resistência que a amostra tem em se degradar quando exposta a elevadas temperaturas (CAVALCANTI, 2018). A degradação é avaliada pela perda de massa que a amostra sofre com o aumento contínuo da temperatura. Outra forma de avaliar a estabilidade térmica de amostras pela curva de DTG, 1° derivada do gráfico de TG, onde as perdas de massa em função do aumento de temperatura são representadas por picos e facilitam a interpretação dos resultados.

2.7 Catálise Heterogênea

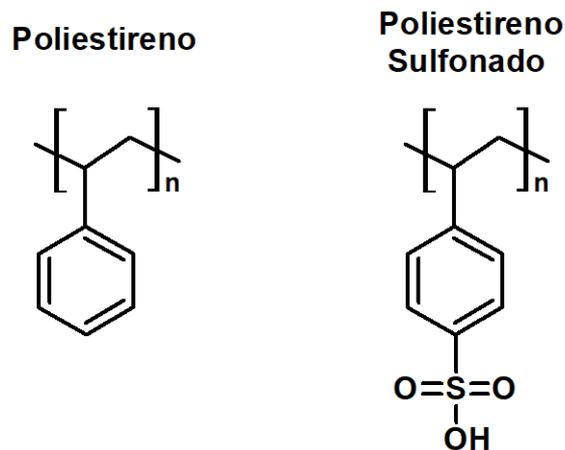
Diversos catalisadores são utilizados para aprimorar reações, sendo estes homogêneos ou heterogêneos. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, já na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em uma fase diferentes dos reagentes (PRADO, 2016). A catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à homogênea, como por exemplo: reuso do catalisador; menor geração de resíduos; não corrosão; facilidade de remoção do meio reacional; e redução das etapas de purificação (PRADO, 2016).

Um dos catalisadores mais amplamente utilizados é a resina de troca iônica Amberlyst 15. Esta resina tem um caráter fortemente ácido, é formada por uma matriz

copolimérica de estireno sulfonado e divinilbeneno e apresenta como principais propriedades de aplicação: alta atividade catalítica e seletividade; boa estabilidade; e possibilidade de reuso (FERREIRA, 2014).

Um catalisador com estrutura semelhante a Amberlyst 15, grupos sulfônicos ácidos, tem sido estudado nos processos catalíticos heterogêneos. Este material é o poliestireno sulfonado (PSSA) obtido a partir da sulfonação de poliestireno, polímero termoplástico obtido a partir do estireno. O estireno é um material de baixo custo, moldável, isolante e tem um grande volume de descarte. Devido sua estrutura, a posição *para* é preferencial na formação do PSSA (LIMA, 2018). A Figura 4 apresenta a estrutura do poliestireno e do PSSA, estrutura química semelhante à da Amberlyst 15.

Figura 4 – Representação da estrutura química dos polímeros poliestireno e poliestireno sulfonado



Fonte: Autor.

CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO

RESUMO

O ácido oleico é o ácido graxo mais abundante nos óleos vegetais e, por isso, é um candidato para estudos representativos de avaliação da influência de modificações químicas e estruturais nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes. Nesta parte do trabalho foram sintetizados quatro biolubrificantes a partir do ácido oleico. A rota química utilizada foi esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos, utilizando Amberlyst 15 como catalisador na primeira e na última reação. Na reação de esterificação e na reação de abertura dos anéis oxiranos foram utilizados os álcoois 1-octanol e 2-etilhexanol, com o objetivo de sintetizar biolubrificantes com as seguintes características: 1. cadeia do éster e cadeia lateral lineares; 2. cadeia do éster linear e cadeia lateral ramificada; 3. cadeia do éster ramificada e cadeia lateral linear; e 4. Cadeia do éster e cadeia lateral ramificadas. As propriedades físico-químicas foram medidas e as reações foram acompanhadas por RMN ¹H. O objetivo principal desta parte do trabalho foi avaliar a influência da estrutura molecular linear e ramificada do éster e da cadeia lateral nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes sintetizados, além de buscar a rota que produz o produto com melhor comportamento a frio. O biolubrificante com cadeias ramificadas no éster e na lateral apresentou a melhor propriedade a frio (PP = -6 °C), enquanto que o biolubrificante com cadeias lineares no éster e na lateral apresentou melhor estabilidade oxidativa (EO=3,19 h). Os biolubrificantes com cadeias ramificada e linear no éster e na lateral de forma intercalada apresentaram propriedades intermediárias aos outros dois. Foi possível observar que os quatro biolubrificantes se enquadraram no grau de viscosidade ISO 32, conferindo a esses a possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais. Foi possível concluir que as cadeias, tanto do éster quanto lateral, influenciam diretamente nas propriedades finais dos biolubrificantes e que a maior quantidade de cadeias longas e ramificadas favorecem melhores propriedades a frio.

Palavras-chaves: Biolubrificantes; Ácido oleico; ISO 32; Influência estrutural.

ABSTRACT

The oleic acid is the most abundant fatty acid in vegetable oils and, therefore, is a candidate for representative studies to evaluate the influence of chemical and structural changes on the biolubricants physicochemical properties. In this part of the work, four biolubricants were synthesized from oleic acid. The chemical route used was esterification, epoxidation and oxirane rings opening, using Amberlyst 15 as a catalyst in the first and last reaction. In the esterification reaction and the oxirane rings opening reaction were used the alcohols 1-octanol and 2-ethylhexanol, in order to synthesize biolubricants with following characteristics: 1. linear ester chain and linear lateral chain; 2. linear ester chain and branched side chain; 3. branched ester chain and linear side chain; and 4. branched ester chain and branched side chain. The physicochemical properties were measured and the reactions were monitored by ^1H NMR. The main objective of this part of the work was to evaluate the influence of the linear and branched molecular structure of the ester and the side chain on the physicochemical properties of the synthesized biolubricants, besides to search the route that produces the product with the best cold behavior. The biolubricant with branched chains on the ester and on the side showed the best cold property (PP = -6°C), while the biolubricant with linear chains on the ester and on the side showed better oxidative stability (EO = 3.19 h). The biolubricants with branched and linear chains on the ester and on the side in an interspersed way showed intermediate properties to the other two. It was possible to observe that the four biolubricants fit the degree of viscosity ISO 32, giving them the possibility of application as industrial lubricants. It was possible to conclude that the chains, both ester and lateral, influence directly on the final properties of the biolubricants and that the greater amount of long and branched chains favor better cold properties.

Keywords: Biolubricants; Oleic acid; ISO 32; Structural influence.

3.1 Introdução

Biolubrificantes são materiais promissores para a utilização em setores industriais, devido suas propriedades de aplicação similares, e por vezes melhores, a dos lubrificantes de base mineral (HAMID et al., 2012). Neste âmbito, a busca por uma rota de produção capaz de gerar produtos que solucionem as desvantagens naturais dos óleos vegetais (SILVA et al., 2015 e GRECO-DUARTE et al., 2017), como baixa estabilidade oxidativa e altos ponto de fluidez, tem se tornado um foco de pesquisas.

O estudo de rotas de produção de biolubrificantes geram produtos cada vez mais diversificados, dependendo das reações escolhidas (MCNUTT; HE, 2016). No intuito de avaliar o efeito específico das modificações químicas, para posterior aplicação em matérias-primas mais complexas e de interesse industrial, a escolha de uma matéria-prima mais simples, como o ácido oleico puro, é crucial, pois isola a complexidade da composição de diferentes ácidos graxos. Além disso, há um grande interesse em bioprodutos produzidos a partir de óleos vegetais com alto teor de ácido oleico, pois os mesmos são considerados potenciais substitutos dos produtos convencionais à base de óleo mineral (MADANKAR; DALAIA; NAIK, 2013).

Esta parte do trabalho tem por objetivo avaliar a influência das cadeias linear e ramificada do éster e da lateral nas propriedades finais dos biolubrificantes sintetizados. O ineditismo desta parte é o estudo direcionado das avaliações de cadeias laterais lineares e ramificadas nas propriedades dos biolubrificantes finais a partir de uma matriz representativa de ácido oleico. A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e no direcionamento para a segunda parte do trabalho, com a escolha da rota que gera produtos com melhores propriedades a frio. A rota química escolhida foi a de: esterificação do ácido oleico com 1-octanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 1-octanol e com 2-etilhexanol, separadamente, para sintetizar os biolubrificantes BL4 e BL5; e esterificação do ácido oleico com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 1-octanol e com 2-etilhexanol, separadamente, para sintetizar os biolubrificantes BL6 e BL7. As reações de esterificação e de abertura dos anéis oxiranos foram realizadas utilizando Amberlyst 15 como catalisador. Todas as modificações químicas foram avaliadas por RMN ¹H e as propriedades físico-químicas foram medidas.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar biolubrificantes pela inserção de cadeias longas lineares e ramificadas na molécula do ácido oleico e avaliar a influência dessas modificações nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar quatro diferentes moléculas biolubrificantes a partir do ácido oleico variando as cadeias de éster e cadeias laterais com cadeias lineares e/ou ramificadas;
- Caracterizar as moléculas biolubrificantes sintetizadas;
- Avaliar a influência estrutural nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes;
- Selecionar a rota química que gera o produto com melhor comportamento a frio para aplicação em uma matriz mais complexa.

3.3 Metodologia

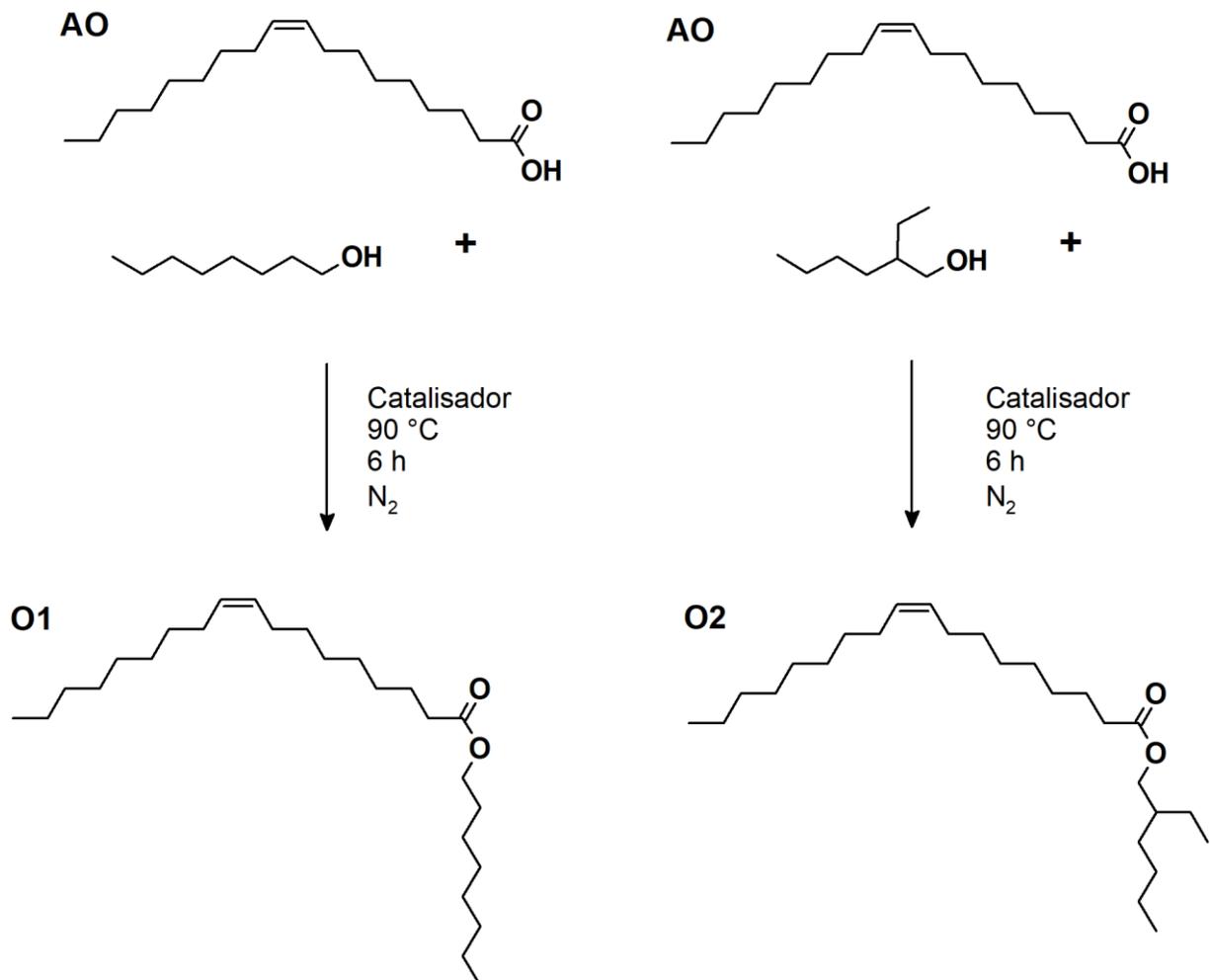
3.3.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica da marca Sigma-Aldrich. Todas as soluções de trabalho utilizadas foram preparadas em água destilada. O gás nitrogênio foi adquirido da empresa White Martins.

3.3.2 Reação de esterificação (*Síntese do oleato de octila e do oleato de 2-etilhexila*)

As sínteses do oleato de octila (O1) e do oleato de 2-etilhexila (O2) foram realizadas através da reação de esterificação do ácido oleico (AO) com o 1-octanol e com o 2-etilhexanol, respectivamente, utilizando como catalisador heterogêneo ácido a Amberlyst 15. Para cada reação foram utilizados 100 gramas de AO. Com base na massa de AO utilizada, foi possível calcular as quantidades de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 de AO : 3 de álcool, e 10% de catalisador em relação à massa de AO. O tempo de reação foi de 6 horas, a 90 °C, sob agitação de 900 rpm, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Mukherjee e Ghosh (2017)). Após o fim das reações, foram realizadas filtrações e lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5%, para neutralizar resquícios ácidos até pH=7, e com água destilada. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Por fim, os conteúdos reacionais foram destilados no Kugelrhor (equipamento de destilação a vácuo), a 130 °C, para completa evaporação do álcool em excesso. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ¹H e por titulação. Foi utilizado o método do índice de acidez para avaliar as conversões de AO a O1 e a O2. A Figura 5 apresenta a reação de esterificação do ácido oleico com 1-octanol e com 2-etilhexanol para produzir os ésteres: oleato de octila (O1) e oleato de 2-etilhexila (O2), respectivamente.

Figura 5 - Representação das reações de esterificação do ácido oleico com 1-octanol e com 2-etilhexanol



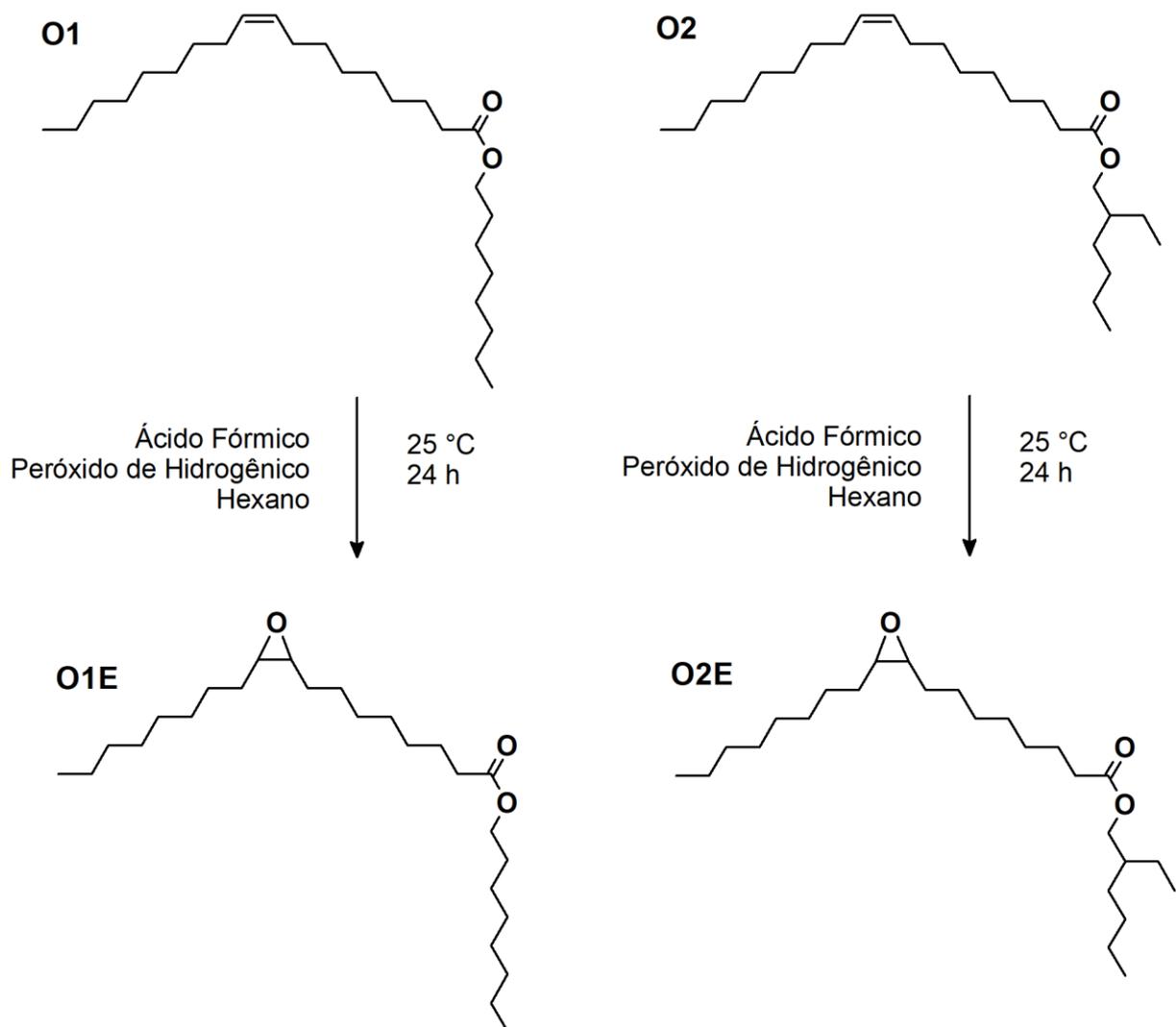
Fonte: Autor.

3.3.3 Reação de epoxidação (Síntese do 9-epóxi oleato de octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila)

O oleato de octila (O1) e o oleato de 2-etilhexila (O2), obtidos a partir da reação de esterificação do ácido oleico (AO), foram epoxidados utilizando ácido perfórmico gerado *in situ*. Foi utilizado hexano como fase orgânica, para minimizar a abertura dos anéis oxiranos formados. Foram utilizados 100 g de O1 para a primeira reação e 100 g de O2 para a segunda. A razão molar utilizada foi de 4 de peróxido de hidrogênio : 1 de ácido fórmico : 1 de oleato, e a cada 30 g de oleato utilizado foram adicionados 30 mL de hexano. O tempo de reação foi de 24 horas, à temperatura ambiente, sob agitação de 900 rpm (Adaptado de Doll et al. (2017)). Após o fim das

reações, a fase inferior foi descartada, e a fase superior foi neutralizada através de lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5%, e depois com água. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Os conteúdos reacionais foram destilados no rotaevaporador, sob vácuo, a 60°C, para completa evaporação do hexano restante. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ^1H para avaliar as conversões de O1 a O1E e de O2 a O2E. A Figura 6 apresenta a reação de epoxidação dos ésteres O1 e O2 para produzir os ésteres epoxidados: oleato de 9-epóxiocitila (O1E) e oleato de 9-epóxi-2-etilhexila (O2E), respectivamente.

Figura 6 - Representação das reações de epoxidação dos ésteres O1 e O2

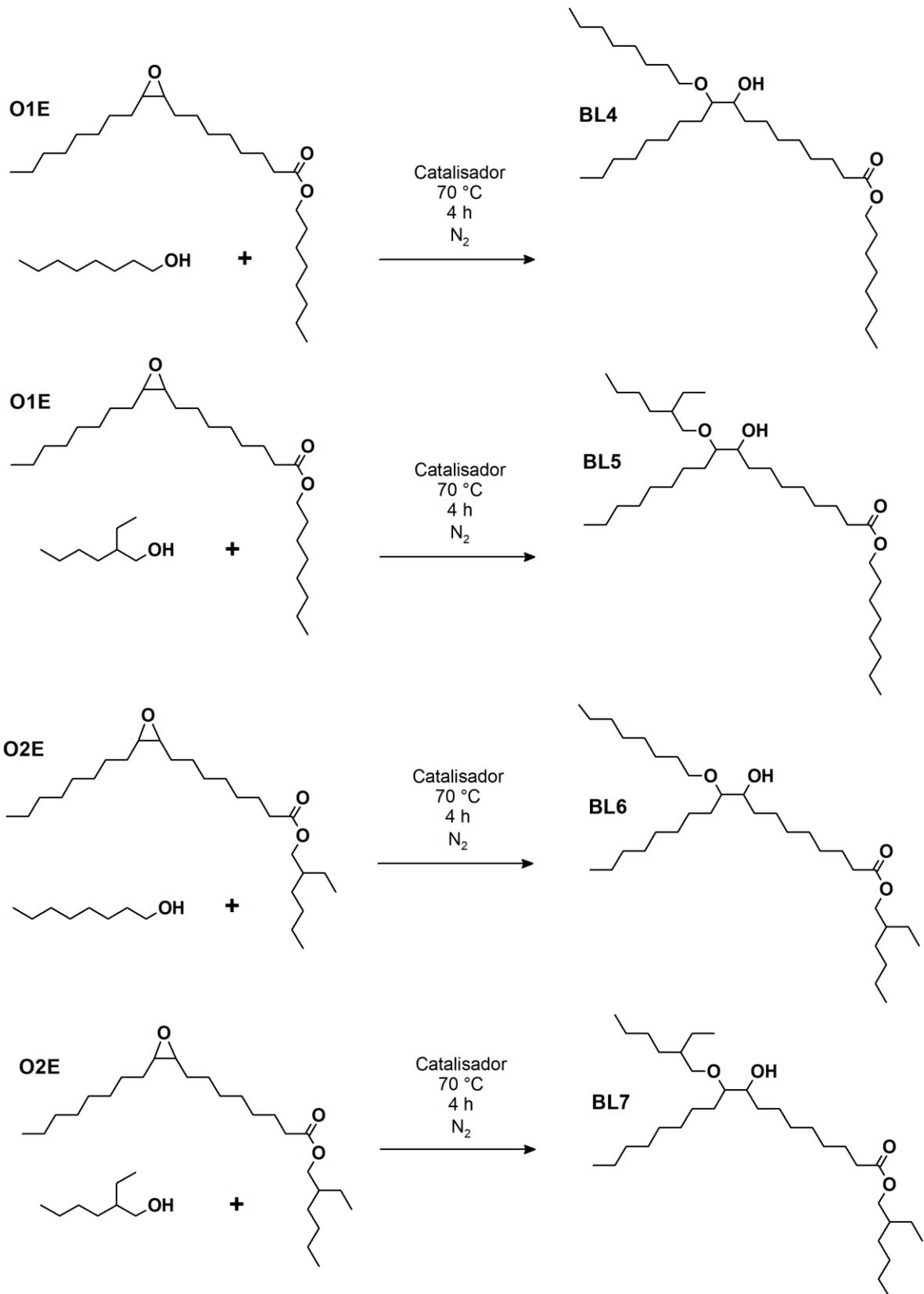


Fonte: Autor.

3.3.4 Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7)

O 9-epóxi oleato de octila (O1E) e o 9-epóxi oleato de 2-etilhexila (O2E) foram utilizados nas reações de abertura dos anéis oxiranos com: 1-octanol e 2-etilhexanol, para síntese dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7. Foi utilizado como catalisador heterogêneo ácido a Amberlyst 15. Para cada reação foram utilizados 50 gramas de produto epoxidado. A razão molar utilizada foi de 3 de álcool: 1 de oleato epoxidado, e a massa de catalisador utilizada foi referente a 10% da massa de oleato epoxidado. O tempo de reação foi de 4 h, a 70 °C, sob agitação, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Salih et al. (2017)). Após o fim das reações, foram realizadas filtrações e lavagens com uma solução de bicarbonato de sódio 5% e com água destilada. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Os conteúdos reacionais foram destilados no Kugelrohr, sob vácuo, a 130 °C, para completa evaporação do álcool em excesso. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ¹H para avaliar as conversões de O1E e de O2E aos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7. A Figura 7 apresenta a reação de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidados O1E e O2E para produzir os biolubrificantes: BL4, BL5, BL6 e BL7 (Com regioselectividade apenas ilustrativa).

Figura 7 - Representação das reações de formação dos biolubrificantes a partir dos ésteres epoxidados O1E e O2E



Fonte: Autor.

3.3.5 Caracterizações

3.3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)

A caracterização estrutural das amostras foi feita através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) unidimensional, obtidos em espectrômetro Bruker, Modelo Avance DRX-300 e DRX-500, pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC).

A avaliação das reações por RMN foi realizada pela comparação de integrais específicas relacionadas aos hidrogênios presentes na molécula. A análise da reação de esterificação foi realizada pelo aparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do metileno vizinho ao grupo alcoíla (~4,0 ppm). A reação de epoxidação foi avaliada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios olefínicos (~5,5 ppm) e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados aos hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm). A avaliação da reação de abertura dos anéis oxiranos foi realizada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do anel oxirano (~2,9 ppm), e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados a hidrogênios de metileno vizinho a hidroxila e éter (entre 3,0 e 3,5 ppm).

As análises foram realizadas corrigindo todos os valores de integrais do gráfico pelo valor da integral do pico de referência. Como pico de referência, foi utilizado o pico relacionado aos hidrogênios vizinhos ao grupo carboxila (~2,3 ppm), calibrados para o valor 2. Este pico foi escolhido por sofrer a menor interferência após as reações realizadas.

3.3.5.2 Massa específica

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de massa específica a 20 °C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-7042.

3.3.5.3 *Viscosidade cinemática*

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de viscosidade cinemática a 40 e 100° C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-445.

3.3.5.4 *Índice de viscosidade*

O método M7 do viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a análise do índice de viscosidade.

3.3.5.5 *Índice de acidez*

A análise de índice de acidez foi realizada de acordo com o método AOCS Cd 3d-63.

3.3.5.6 *Ponto de fluidez*

O equipamento CPP 5Gs da ISL foi utilizado para a determinação do ponto de fluidez. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-97.

3.3.5.7 *Estabilidade oxidativa*

O equipamento Biodiesel Rancimat da METROHM foi utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa. Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. O ponto que marcou uma variação de 50 μS (Delta Kappa = 50 μS) em relação à condutividade inicial representa o tempo de estabilidade da amostra.

3.4 Resultados e Discussão

O ácido oleico (AO) foi a matéria-prima utilizada para as sínteses dos ésteres biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7. Por ser o ácido graxo majoritariamente encontrado nos óleos vegetais, o AO foi escolhido como ácido graxo representativo para avaliar que rota formaria o produto com as melhores propriedades para uma aplicação como base biolubrificante, principalmente o melhor comportamento a frio.

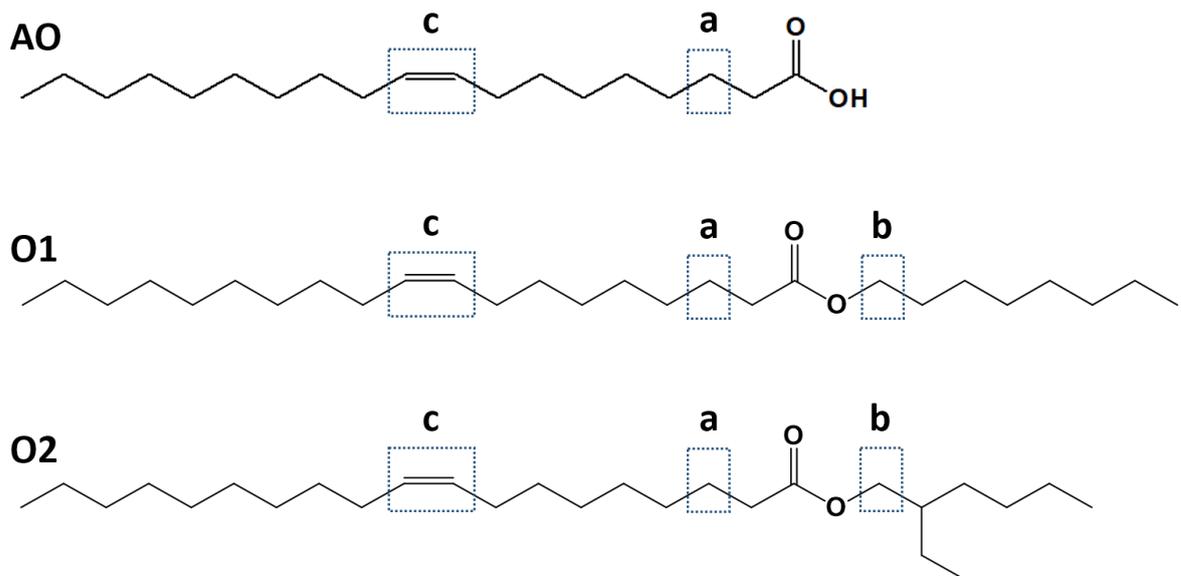
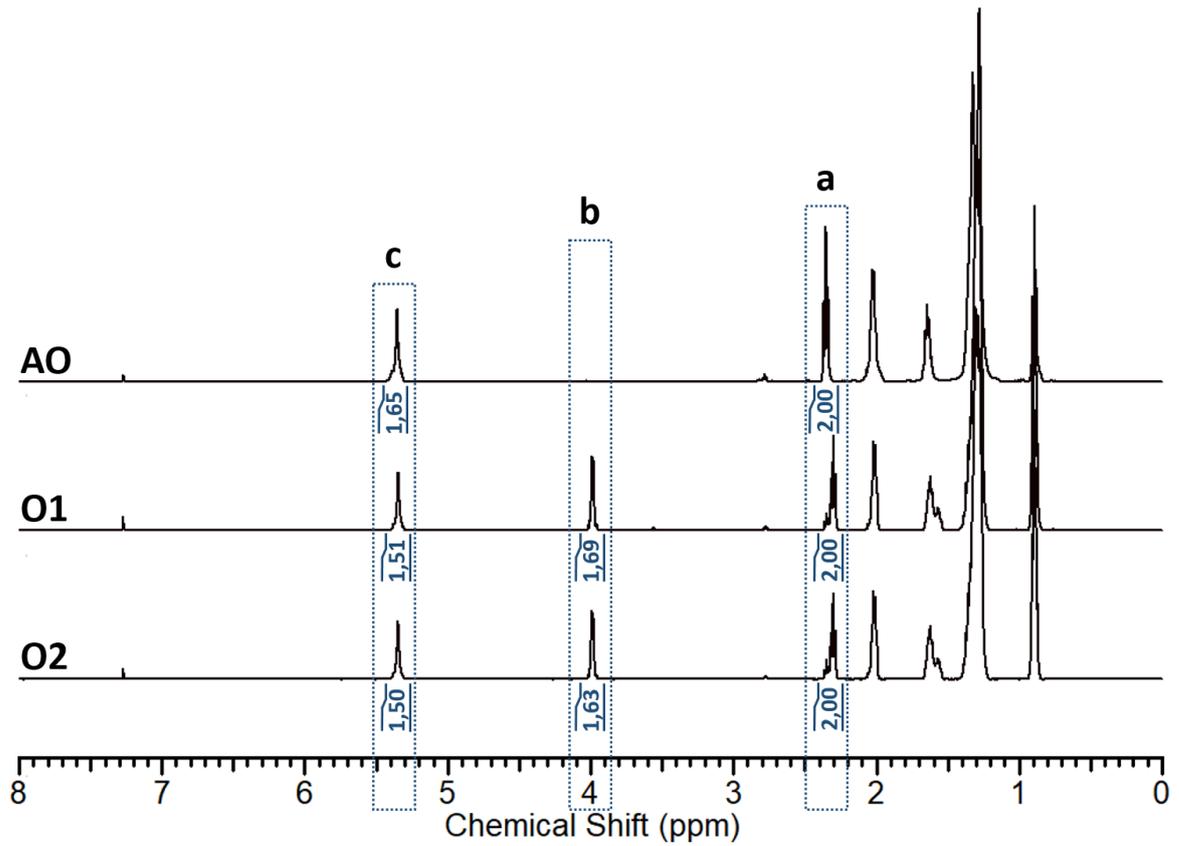
Para que o ácido oleico possa se tornar um biolubrificante é necessário realizar uma reação de esterificação, pois biolubrificantes são ésteres sintéticos. A fim de melhorar a estabilidade oxidativa, é possível utilizar a reação de epoxidação para remoção das insaturações, pois os hidrogênios vizinhos às ligações duplas têm grande facilidade de iniciar e propagar o mecanismo de oxidação radicalar (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2012). Para melhorar o comportamento a baixas temperaturas, é possível utilizar a reação de abertura de anéis oxiranos, pois esta possibilita a inserção de cadeias laterais volumosas, que aumentam o impedimento estérico entre as moléculas (HWANG; ERHAN, 2006).

3.4.1 Reação de esterificação (Síntese do oleato de octila e do oleato de 2-etilhexila)

O 1-octanol e o 2-etilhexanol foram os álcoois escolhidos para reação de esterificação. Por serem álcoois de cadeia longa, possibilitam valores mais altos de viscosidade, e, por apresentarem diferenças estruturais em suas cadeias, permitem a comparação da influência da linearidade e da presença de ramificações nas propriedades físico-químicas após a reação de esterificação. A reação de esterificação do AO com 1-octanol e com 2-etilhexanol foi utilizada para a síntese dos ésteres: oleato de octila (O1) e do oleato de 2-etilhexila (O2), respectivamente.

As conversões das reações de esterificação foram determinadas por índice de acidez (RADE et al., 2017), e os espectros de RMN ¹H confirmaram a formação dos produtos O1 e O2. A Figura 8 apresenta os espectros de RMN ¹H e as estruturas químicas do AO, do O1 e do O2, respectivamente.

Figura 8 – Espectros de RMN ^1H e estruturas químicas do AO, do O1 e do O2



Fonte: Autor.

Por índice de acidez é possível analisar a conversão de AO a O1 e a O2 da seguinte forma. Os valores de índice de acidez são: 202,15 para o AO, 4,12 para O1 e 6,14 para O2, estes valores estão diretamente relacionados com a modificação química e com a quantidade de hidrogênios ionizáveis presentes nas moléculas. O valor de 202,15 é referente a 100% de hidrogênios ácidos. Por proporcionalidade, 4,12 representa que aproximadamente 2% da matriz ainda apresenta hidrogênios ácidos, e 6,14 aproximadamente 3%. Sendo assim, o valor da conversão de AO a O1 é de 98% e a O2 é de 97%. Já por RMN ^1H , é possível analisar a formação de O1 e de O2 pelo surgimento do pico em deslocamento de $\sim 4,0$ ppm, referente aos hidrogênicos do metileno vizinho ao grupo alcoíla, na Figura 8. A Tabela 10 apresenta as propriedades do ácido oleico (AO), do oleato de octíla (O1) e do Oleato de 2-etilhexila (O2).

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico (AO), do oleato octila (O1) e do oleato de 2-etilhexila (O2)

Análise	Unidade	AO	O1	O2
Índice de Acidez	mg KOH/g	202,15	4,12	6,14
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,901	0,881	0,873
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	26,015	10,559	10,320
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	5,514	3,129	3,087
Índice de Viscosidade	-	157,0	174,0	175,0
Ponto de Fluidez	°C	6	-36	-27
Estabilidade Oxidativa	h	0,95	1,06	1,02

Fonte: Autor.

A primeira mudança que a transformação de grupos carboxíla a grupos ésteres causa é referente à acidez dos produtos. Após a reação de esterificação, O1 apresenta um valor de acidez de 4,12 mg KOH/g, e O2 um valor de acidez de 6,14 mg KOH/g. A formação dos grupos ésteres confere aos produtos a possibilidade de a molécula ser considerada um biolubrificante, além de reduzir a acidez do material.

A segunda é que, com a inserção de cadeias longas e/ou volumosas, ocorre uma redução acentuada nos pontos de fluidez dos produtos em relação ao material de partida (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Esta redução refletirá nos

biolubrificantes finais, possibilitando que estes sejam usados em ambientes mais frios, expandindo sua cadeia de aplicação.

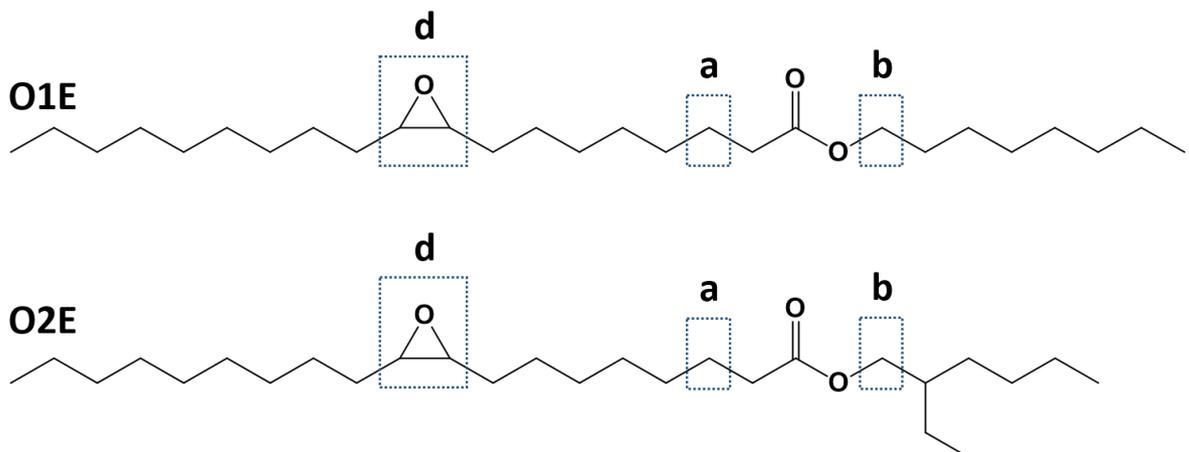
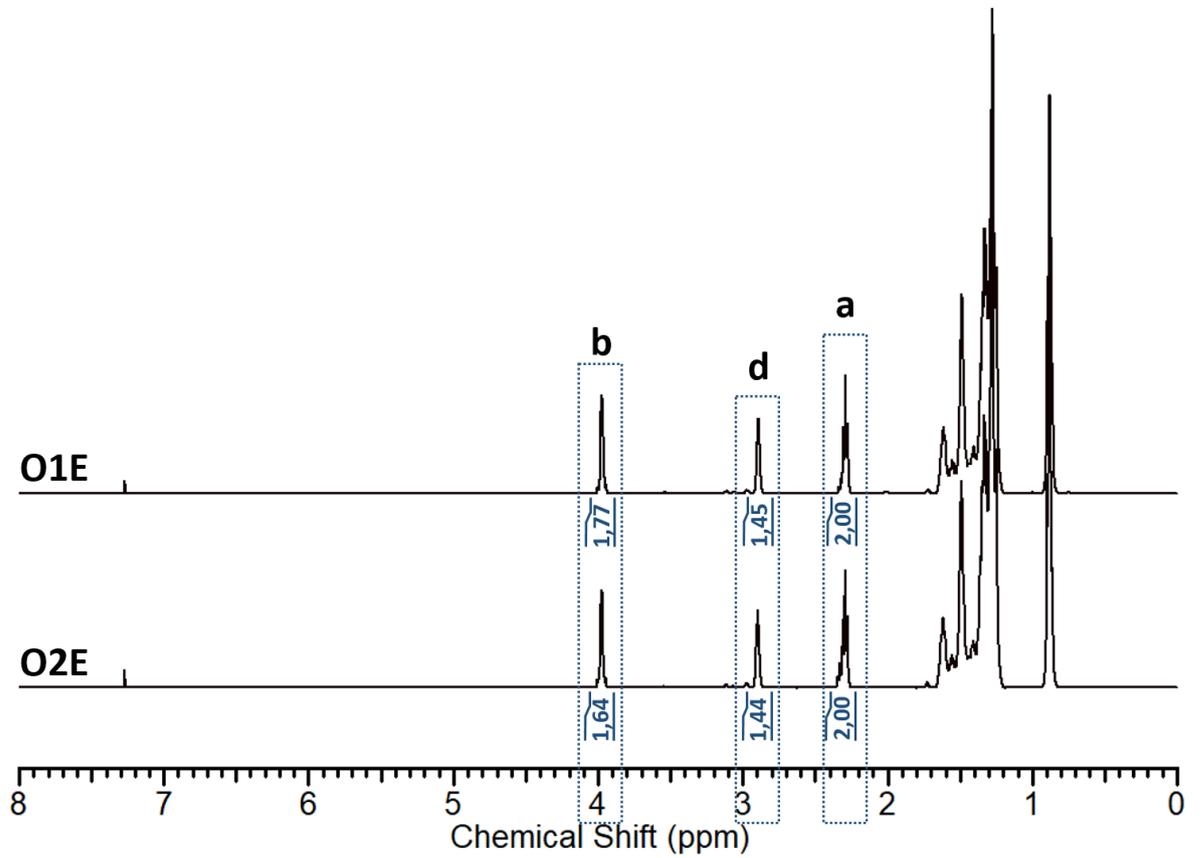
É possível observar que os valores de viscosidade dos produtos diminuem em relação ao ácido oleico, pois quanto mais fracas são as forças de interação que atuam entre as moléculas, menores são os valores de viscosidade. Após a modificação dos grupos carboxíla a grupos ésteres, as forças intermoleculares de ligação de hidrogênio somem, agindo assim entre as moléculas do produto apenas as forças de dipolo-dipolo e dipolo induzido-dipolo induzido, que são mais fracas.

As estabilidades oxidativas dos produtos também aumentam em relação ao material de partida, pois os grupos ésteres formados são quimicamente mais estáveis a sofrerem oxidação que os grupos carboxíla (SALIMON; SALIH; ABDULLAH, 2012).

3.4.2 Reação de epoxidação (Síntese do 9-epóxi oleato de 2-octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila)

A reação de epoxidação dos ésteres O1 e O2 foi utilizada para a síntese dos ésteres epoxidados: 9-epóxi oleato de 2-octila (O1E) e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila (O2E), respectivamente. A avaliação das reações de epoxidação foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H). A Figura 9 apresenta os espectros de RMN ^1H e as estruturas químicas dos ésteres epoxidados O1E e O2E.

Figura 9 - Espectros de RMN ^1H e estruturas químicas do O1E e do O2E



Fonte: Autor.

Por RMN ^1H , é possível analisar a formação de O1E e de O2E pelo desaparecimento do pico em deslocamento de $\sim 5,5$ ppm, referente a hidrogênios olefínicos, na Figuras 9, indicando completa conversão das ligações duplas. Também é possível observar, na Figura 9, o surgimento do pico em deslocamento químico de $\sim 2,9$ ppm, referente a hidrogênios de anel oxirano. A Tabela 11 apresenta as propriedades do 9-epóxi oleato de octila (O1E) e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila (O2E).

Tabela 11 - Propriedades físico-químicas do 9-epóxi oleato de octila e do 9-epóxi oleato de 2-etilhexila

Análise	Unidade	O1E	O2E
Índice de Acidez	mg KOH/g	4,75	6,30
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,903	0,901
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	16,329	18,877
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	3,996	4,388
Índice de Viscosidade	-	148,0	148,0
Ponto de Fluidez	°C	-15	-12
Estabilidade Oxidativa	h	1,77	1,75

Fonte: Autor.

As viscosidades dos produtos aumentam em relação a O1 e O2, pois, após a formação dos anéis oxiranos, as forças intermoleculares de dipolo-dipolo se tornam ainda mais efetivas, devido às ligações polarizadas (MCNUTT; HE, 2016).

Os pontos de fluidez dos materiais epoxidados também aumentam, pois, as forças intermoleculares são mais efetivas (MCNUTT; HE, 2016). Quanto maior é a interação entre as moléculas, menor será a quantidade de energia a ser retirada do sistema para que ocorra o processo de cristalização e, assim, o congelamento do material.

As estabilidades oxidativas dos produtos também aumentam, pois, os hidrogênios dos carbonos vizinhos aos anéis oxiranos são quimicamente mais estáveis a iniciarem o processo oxidação que os dos carbonos vizinhos às insaturações (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2011).

3.4.3 Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos ésteres biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7)

A reação de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidados O1E e O2E foi utilizada para a síntese dos ésteres biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7. A Tabela 12 mostra o produto epoxidado de partida, o reagente de abertura e a sigla utilizada na síntese dos biolubrificantes obtidos a partir do ácido oleico.

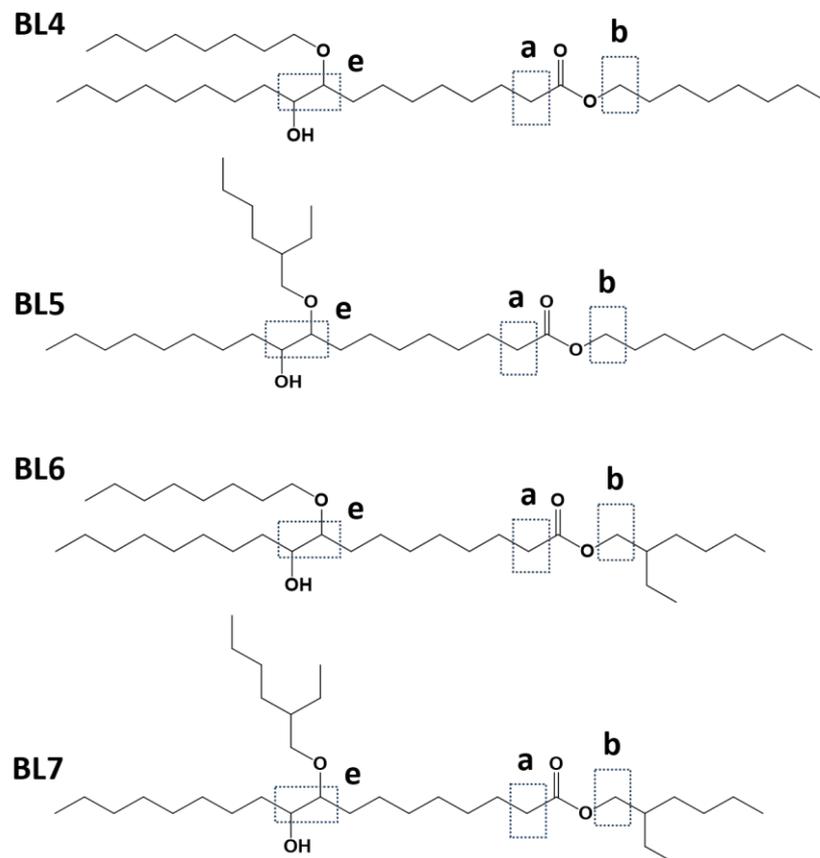
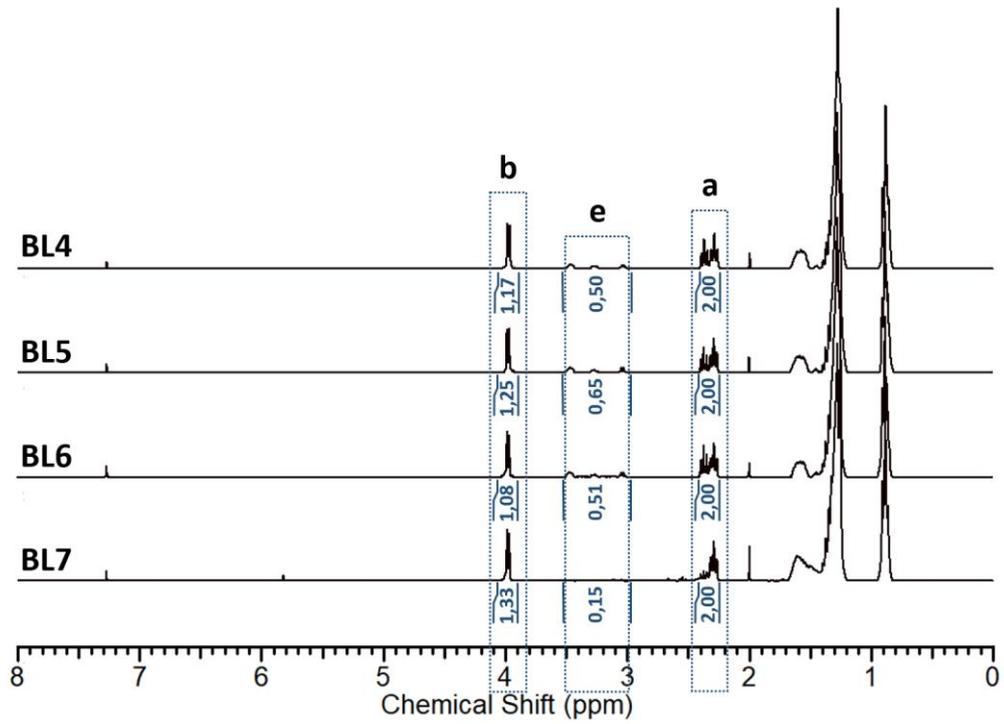
Tabela 12 - Produto epoxidado, reagente de abertura e sigla para os biolubrificantes sintetizados a partir do ácido oleico

Produto epoxidado	Reagente de abertura	Biolubrificante
O1E	1-Octanol	BL4
O1E	2-Etilhexanol	BL5
O2E	1-Octanol	BL6
O2E	2-Etilhexanol	BL7

Fonte: Autor.

A avaliação das reações de abertura dos anéis oxiranos foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN ¹H). A Figura 10 apresenta os espectros de RMN ¹H e as estruturas químicas dos ésteres biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7.

Figura 10 - Espectros de RMN ^1H e estruturas químicas dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7



Fonte: Autor.

Por RMN ^1H , é possível analisar a formação de BL4, BL5, BL6 e BL7 pelo desaparecimento do pico em deslocamento de $\sim 2,9$, referente a hidrogênicos de anel oxirano, na Figura 10, indicando completa conversão dos anéis epóxidos. Também é possível observar, na Figuras 10, o surgimento de picos de deslocamento químico entre 3,0 e 3,5 ppm, referente a hidrogênios metileno vizinho a hidroxila e éter. Outra informação importante extraída dos espectros de RMN ^1H dos biolubrificantes é a de que a reação de abertura dos anéis oxiranos não é regioseletiva, embora apenas uma das estruturas possíveis seja mostrada de forma representativa. Essa observação pode confirmada pela pequena separação de picos que aparece na área “a” da Figura 10, em um deslocamento químico de $\sim 2,3$ ppm. A Tabela 13 apresenta as propriedades dos ésteres biolubrificantes sintetizados BL4, BL5, BL6 e BL7.

Tabela 13 - Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes BL4, BL5, BL6 e BL7

Análise	Unidade	BL4	BL5	BL6	BL7
Índice de Acidez	mg KOH/g	6,71	6,68	6,76	6,84
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,906	0,907	0,908	0,909
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	30,982	32,905	32,615	30,224
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	5,900	6,046	5,978	5,657
Índice de Viscosidade	-	138,0	132,0	134,0	130,0
Ponto de Fluidez	°C	0	-3	-3	-6
Estabilidade Oxidativa	h	3,19	2,27	2,05	2,01

Fonte: Autor.

As viscosidades dos biolubrificantes aumentam em relação a O1E e O2E, pois, após a reação de abertura, há a formação de hidroxilas (OH et al., 2013), além de um aumento na massa molar das moléculas. Com isso, as forças intermoleculares de ligações de hidrogênio, que são mais fortes, voltam a atuar nas moléculas, e também há um aumento nas forças de dipolo-dipolo e dipolo induzido-dipolo induzido. De acordo com a Tabela 6, é possível observar que os biolubrificantes sintetizados a partir do ácido oleico se enquadram no grau de viscosidade ISO 32, conferindo a estes a possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais. Os altos valores de índice

de viscosidade, maiores que 130, mostram que todos os biolubrificantes sintetizados não sofrem mudanças bruscas na viscosidade com o aumento da temperatura (SALIMON; SALIH, YOUSIF, 2011), podendo ser usados em diferentes temperaturas de aplicação, sem prejuízo à lubrificação.

Os pontos de fluidez dos biolubrificantes também aumentam, pois, as forças intermoleculares são mais efetivas, por conta das ligações de hidrogênio. O ponto de fluidez do BL7 é o menor, pois, por ser a molécula mais ramificada, apresenta o maior impedimento estérico. Quanto maior é o impedimento, mais difícil se torna a aproximação das moléculas, sendo necessário retirar mais energia para congelar o material (MADANKAR; DALAIA; NAIK, 2013). É importante destacar que o comportamento a frio de uma molécula é influenciado tanto pelas interações intermoleculares presentes, quanto pelo impedimento estérico das moléculas, sendo um misto dos dois. Embora maiores que os valores de O1, O2, EO1 e EO2, os valores obtidos para os biolubrificantes são aplicáveis a baixas temperaturas, por serem menores ou igual a zero (SALIMON et al., 2014). Outra possibilidade para melhorar o comportamento a frio dos ésteres biolubrificantes é a adição de aditivos abaixadores do ponto de fluidez (SHARMA; DALAI, 2013).

As estabilidades oxidativas dos biolubrificantes também aumentam, pois, os grupos formados após a reação de abertura dos anéis oxiranos (éteres) são quimicamente mais estáveis que os grupos de partida (anéis oxiranos). Os biolubrificantes mais ramificados apresentam valores de estabilidade menores que os menos ramificados.

3.5 Conclusão

A partir do ácido oleico, foi possível sintetizar moléculas com propriedades de aplicação como biolubrificantes. Os espectros de ressonância magnética nuclear mostraram que todas as reações ocorreram de maneira satisfatória e com altos resultados de conversão. A utilização de cadeias ramificadas do 2-etilhexanol, tanto na extremidade da molécula, quanto na cadeia lateral, favoreceu a melhoria do ponto de fluidez, alcançando o valor de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém, com uma estabilidade oxidativa mais baixa, 2,01 h. A melhor estabilidade oxidativa, 3,19 h, foi obtida a partir da síntese com cadeias lineares do 1-octanol, tanto na extremidade da molécula, quanto na cadeia lateral, porém, apresentou um ponto de fluidez maior, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Valores intermediários para estas duas propriedades e valores similares de outras propriedades físico-químicas foram obtidos a partir da esterificação e da abertura dos anéis oxiranos, com um “mix” entre cadeias lineares e ramificadas. Os quatro biolubrificantes obtidos a partir do ácido oleico apresentaram possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais com grau de viscosidade ISO 32.

CAPÍTULO 4: SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

RESUMO

O óleo de soja é um dos óleos vegetais mais produzidos e consumidos mundialmente, e, por isso, se apresenta como uma matéria-prima economicamente viável para a produção industrial de biolubrificantes. A composição dos ácidos graxos do óleo de soja pode ser alterada, e possibilita o estudo da influência da composição de ácidos graxos nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes. Nesta parte do trabalho, foram sintetizados três biolubrificantes a partir dos seguintes derivados do óleo de soja: 1. ácidos graxos do óleo de soja; 2. ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados; e 3. biodiesel de soja. A rota química utilizada foi esterificação com 2-etilhexanol (transesterificação, no caso do biodiesel), epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador na primeira e na última reação. O objetivo principal desta parte do trabalho foi avaliar a influência da concentração de ácidos graxos insaturados nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes sintetizados, além de avaliar a produção de um biolubrificante a partir do biodiesel de soja. O biolubrificante sintetizado a partir da matéria-prima com maior concentração de ácidos graxos insaturados apresentou o melhor comportamento a frio (PP = -12 °C) e o biolubrificante sintetizado a partir do biodiesel de soja apresentou as melhores propriedades de aplicação dentre os biolubrificantes sintetizados (PP = -6 °C, EO = 2,33 h e IA = 0,19 mg KOH/g). A análise termogravimétrica mostrou que a concentração de insaturados não influencia diretamente no comportamento térmico das amostras e que os produtos avaliados sofrem dois eventos térmicos: volatilização e combustão. Foi possível observar que os três biolubrificantes se enquadraram no grau de viscosidade ISO 32, conferindo a esses a possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais. Foi possível concluir que a concentração de ácidos graxos insaturados da matéria-prima utilizada influencia diretamente nas propriedades finais dos biolubrificantes, que a maior concentração de ácidos graxos insaturados favorece melhores propriedades a frio e que o biolubrificante sintetizado a partir do biodiesel de soja possibilita aplicação industrial.

Palavras-chaves: Biolubrificantes; Óleo de soja; Biodiesel de soja; ISO 32; Ácidos graxos insaturados.

ABSTRACT

The soybean oil is one of the most produced and consumed vegetable oils worldwide, and, for this reason, it presents itself as an economically viable raw material for the industrial production of biolubricants. The fatty acid composition of soybean oil can be altered, and it allows the study of the fatty acids composition influence on the biolubricants physicochemical properties. In this part of the work, three biolubricants were synthesized from the following soybean oil derivatives: 1. soybean oil fatty acids; 2. highly unsaturated soybean oil fatty acids; and 3. soybean biodiesel. The chemical route used was esterification with 2-ethylhexanol (transesterification, in the case of biodiesel), epoxidation and opening of the oxirane rings with 2-ethylhexanol, using Amberlyst 15 as a catalyst in the first and last reactions. The main objective of this part of the work was to evaluate the influence of the unsaturated fatty acids concentration on the physicochemical properties of the synthesized biolubricants, besides to evaluate the production of a biolubricant from soy biodiesel. The biolubricant synthesized from the raw material with the highest concentration of unsaturated fatty acids showed the best cold behavior (PP = -12 °C) and the biolubricant synthesized from soy biodiesel showed the best application properties among the synthesized biolubricants (PP = -6 °C, EO = 2.33 h and IA = 0.19 mg KOH/g). The thermogravimetric analysis showed that the concentration of unsaturated does not directly influence the thermal behavior of the samples and that the evaluated products suffer two thermal events: volatilization and combustion. It was possible to observe that the three biolubricants fit the degree of viscosity ISO 32, giving them the possibility of application as industrial lubricants. It was possible to conclude that the unsaturated fatty acids concentration of the raw material used influences directly the final properties of the biolubricants, that the higher concentration of unsaturated fatty acids favors better cold properties and that the biolubricant synthesized from soybean biodiesel allows industrial application.

Keywords: Biolubricants; Soybean oil; Soybean biodiesel; ISO 32; Unsaturated fatty acids.

4.1 Introdução

Devido principalmente às questões ambientais, a busca por biolubrificantes tem conquistado espaço no mercado industrial (CHAN et al., 2018). Por apresentarem alta taxa de biodegradabilidade e outras propriedades lubrificantes, os óleos vegetais são alternativas de matérias-primas para a produção desses bioprodutos. Entretanto os óleos vegetais necessitam de modificações químicas para superar as desvantagens encontradas em sua utilização *in natura* (SOUFI et al., 2019).

Dentre os óleos vegetais que possuem potencialidade de utilização na produção de biolubrificantes, o óleo de soja se apresenta como forte candidato, devido sua alta escala de produção mundial (CAVALCANTI et al., 2018). O óleo de soja é composto principalmente por ácidos graxos insaturados, sendo o ácido linoleico seu constituinte majoritário, e seus derivados biolubrificantes possuem aplicações específicas, como por exemplo óleos hidráulicos (ATTIA et al., 2020).

Um derivado do óleo de soja que também apresenta potencial de utilização como matéria-prima para a produção de biolubrificantes é o biodiesel de soja. Embora seja bem estabelecida, a indústria do biodiesel apresenta uma ociosidade de produção que permite a obtenção de produtos de alto valor agregado a partir de pequenas adaptações em suas fábricas.

Esta parte do trabalho tem por objetivo avaliar a influência da concentração de ácidos graxos insaturados nas propriedades finais dos biolubrificantes sintetizados. O ineditismo desta parte é a avaliação das estabilidades oxidativa e térmica e de comportamento a frio de biolubrificantes obtidos a partir dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados, via centrifugação. A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e na busca por um produto que diversifique a indústria do biodiesel. A rota química escolhida foi a de: esterificação com 2-etilhexanol, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol, para sintetizar os biolubrificantes BL8, BL9 e BL10, a partir dos ácidos graxos do óleo de soja, dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados e biodiesel de soja, respectivamente. As reações de esterificação e de abertura dos anéis oxiranos foram realizadas utilizando Amberlyst 15 como catalisador. Todas as modificações químicas foram avaliadas por RMN ^1H e as propriedades físico-químicas foram medidas.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar biolubrificantes a partir de derivados de óleo de soja e avaliar a influência da concentração de ácidos graxos insaturados da composição dos ácidos graxos do óleo de soja nas propriedades físico-químicas de biolubrificantes.

4.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar três diferentes misturas de ésteres biolubrificantes a partir dos ácidos graxos do óleo de soja, dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados e do biodiesel de soja;
- Caracterizar as misturas de ésteres biolubrificantes sintetizadas;
- Avaliar a influência da concentração de ácidos graxos insaturados nas propriedades físico-químicas e na estabilidade térmica de biolubrificantes;
- Avaliar a produção de um biolubrificante a partir do biodiesel de soja.

4.3 Metodologia

4.3.1 Materiais

Os ácidos graxos do óleo de soja utilizados foram adquiridos da empresa Miracema-Nuodex Indústria Química. O óleo de soja utilizado foi da marca Soya, adquirido no comércio local. Todos os outros reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica da marca Sigma-Aldrich. Todas as soluções de trabalho utilizadas foram preparadas em água destilada. O gás nitrogênio foi adquirido da empresa White Martins.

4.3.2 Preparação das matérias-primas derivadas do óleo de soja

4.3.2.1 Concentração dos ácidos graxos insaturados do óleo de soja

Os ácidos graxos do óleo de soja (AGS) foram adquiridos comercialmente, já os ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados (AGS-I) foram preparados no laboratório. A preparação do AGS-I foi realizada através da centrifugação do AGS. O processo de centrifugação possibilita a separação de ácidos graxos saturados (porção pastosa) e aumenta a concentração de ácidos graxos insaturados na porção oleosa do material, isso ocorre devido os ácidos graxos saturados possuírem aspecto pastoso na temperatura ambiente e os insaturados aspecto oleoso. A separação foi feita da seguinte forma: 100 g de AGS foram separados em tubos específicos para serem utilizados na centrífuga. O material foi centrifugado a 10.000 rpm, a 23 °C (temperatura que garante os saturados em aspecto pastoso e os insaturados em aspecto de óleo), por 15 minutos. Após o processo, uma pasta branca (formada majoritariamente por ácidos graxos saturados) se depositou ao fundo dos tubos, e o óleo (formado majoritariamente por ácidos graxos insaturados) se manteve na parte superior dos tubos. A porção superior foi recolhida para ser utilizada na síntese do biolubrificante BL9. A Figura 11 apresenta em: (a) AGS-I; (b) AGS (utilizados na síntese do BL8); e (c) AGS logo após a centrifugação, mostrando a porção oleosa superior (AGS-I, separados e utilizados na síntese do BL9) e a porção pastosa inferior (pasta composta pelos ácidos graxos saturados retirados).

Figura 11 – Amostras de (a) AGS-I, (b) AGS e (c) AGS logo após a centrifugação, com suas duas porções (oleosa e pastosa)



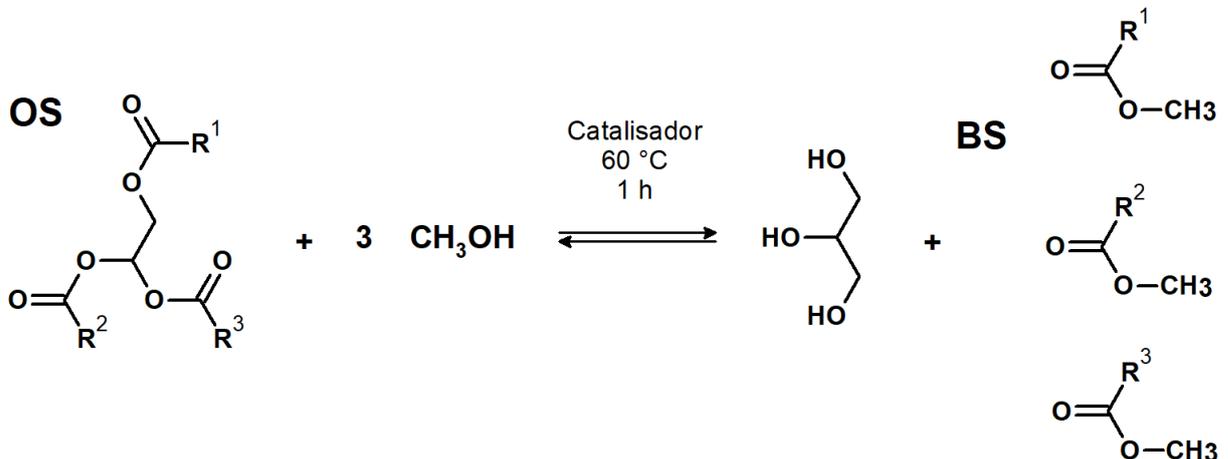
Fonte: Autor.

4.3.2.2 Reação de transesterificação (Síntese do Biodiesel de Soja)

A síntese do biodiesel de soja (BS) foi realizada através da reação de transesterificação do óleo de soja (OS) com o metanol, utilizando como catalisador homogêneo básico o metóxido de potássio. 100 gramas de OS foram utilizados para produzir o biodiesel de soja. Com base na massa de óleo utilizada, foi possível calcular as quantidades de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 de OS: 6 de álcool, e 1% de catalisador em relação à massa de OS. O tempo de reação foi de 1 hora, a 60 °C, sob agitação de 900 rpm. Após o fim da reação, a fase inferior foi descartada (glicerina), e a fase superior foi neutralizada através de lavagens com solução de ácido clorídrico 1%, e com água. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. O conteúdo reacional foi destilado no rotaevaporador, sob vácuo, a 60 °C, para completa evaporação do metanol em excesso. O produto obtido

foi analisado por RMN ^1H para avaliar a reação de OS a BS. A Figura 12 apresenta a representação da reação de síntese do biodiesel de soja

Figura 12 - Representação da reação de produção do biodiesel de soja



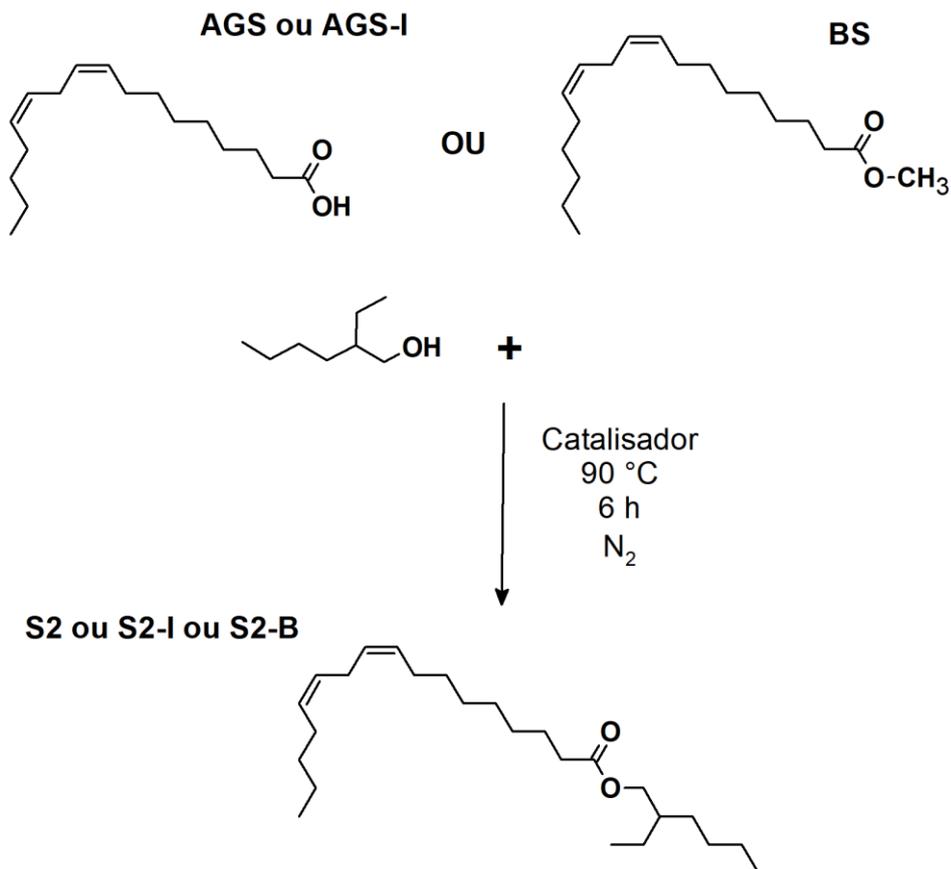
Fonte: Autor.

4.3.3 Reação de esterificação e transesterificação (Síntese do S2, do S2-I e do S2-B)

As sínteses dos ésteres de ácidos graxos do óleo de soja (S2) e dos ésteres de ácidos graxos do óleo de soja rico em insaturados (S2-I) foram realizadas através da reação de esterificação do AGS e do AGS-I, respectivamente, com 2-etilhexanol, utilizando como catalisador heterogêneo ácido a Amberlyst 15. A síntese dos ésteres do biodiesel de soja (S2-B) foi realizada através da reação de transesterificação do BS com o 2-etilhexanol, utilizando como catalisador homogêneo ácido o ácido p-toluenosulfônico (PTSA). 100 g de amostra de AGS, de AGS-I e de BS foram utilizados separadamente em cada reação. Com base na massa de material de partida utilizada, foi possível calcular as quantidades de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 de material de partida: 3 de álcool, e 10% de catalisador em relação à massa do material de partida. O tempo de reação foi de 6 h, a 90 °C, sob agitação de 900 rpm, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Mukherjee e Ghosh (2017)). Após o fim das reações, foram realizadas filtrações (apenas para as reações de esterificação) e lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5% e com água destilada. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Os

conteúdos reacionais foram destilados no Kugelrhor (equipamento de destilação a vácuo), sob vácuo, a 130 °C, para completa evaporação do 2-etilhexanol restante. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ^1H e pelo índice de acidez para avaliar as conversões. Foi utilizado o método do índice de acidez para avaliar as conversões de AGS a S2 e de AGS-I a S2-I. A conversão de BS a S2-B foi avaliada por RMN ^1H . A Figura 13 apresenta a representação da reação de esterificação do AGS e do AGS-I com 2-etilhexanol para produzir os ésteres: S2 e S2-I, respectivamente. Por ser o componente majoritário do óleo de soja, o ácido linoleico foi escolhido para ter sua estrutura representando a mistura de ácidos graxos. Os produtos obtidos a partir do AGS, do AGS-I e do BS também serão representados pelo seu componente majoritário, os ésteres de ácido linoleico.

Figura 13 - Representação da reação de esterificação do AGS e do AGS-I e da reação de transesterificação do BS



Fonte: Autor.

4.3.4 Reação de epoxidação (Síntese do S2E, do S2E-I e do S2E-B)

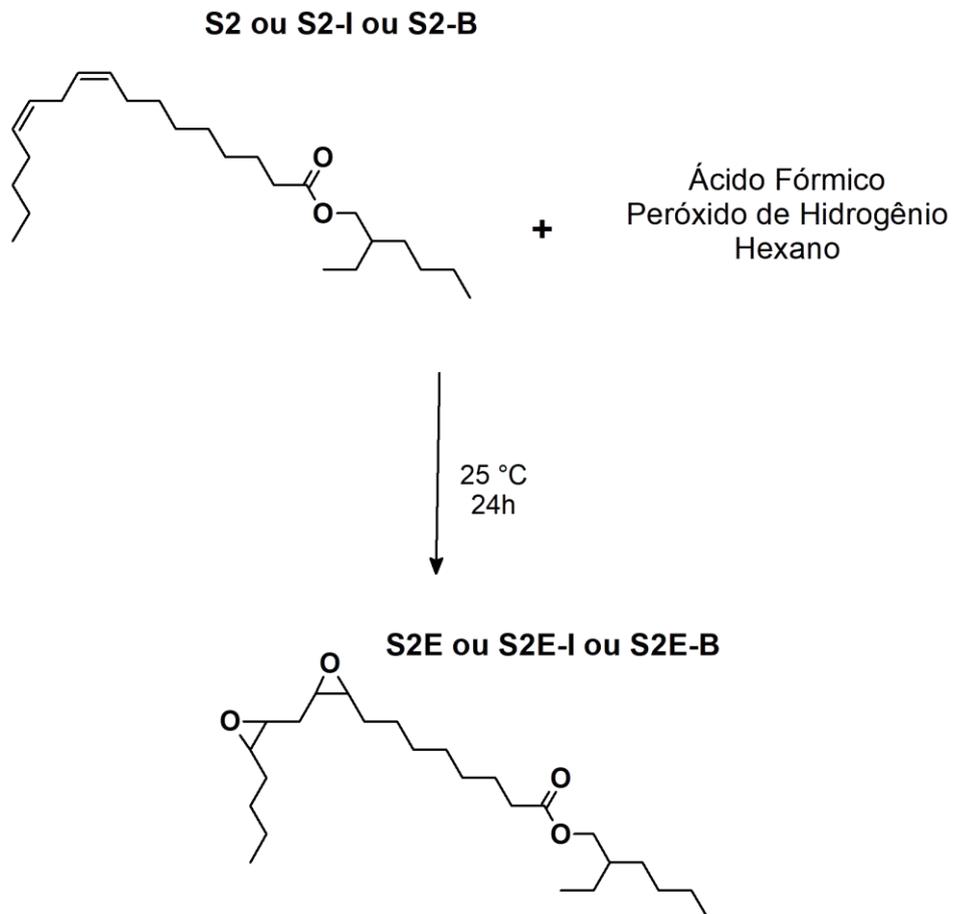
O S2, S2-I e o S2-B, obtidos a partir da reação de esterificação do AGS e do AGS-I e da reação de transesterificação do BS, foram epoxidados utilizando ácido per fórmico gerado *in situ*. Foi utilizado hexano como fase orgânica, para minimizar a abertura dos anéis oxiranos formados. Foram usados 100 g de cada produto esterificado e 100 g do produto transesterificado para cada reação.

As razões molares utilizadas foram:

- 6 mols de peróxido de hidrogênio: 1,5 de ácido fórmico: 1 de S2 (esta razão está relacionada com a quantidade média de insaturações presentes no S2), e, a cada 30g de S2 utilizados, foram adicionados 30 mL de hexano.
- 7,2 mols de peróxido de hidrogênio: 1,8 de ácido fórmico: 1 de S2-I (esta razão está relacionada com a quantidade média de insaturações presentes no S2-I), e, a cada 30g de S2-I utilizados, foram adicionados 30 mL de hexano.
- 6 mols de peróxido de hidrogênio: 1,5 de ácido fórmico: 1 de S2-B (esta razão está relacionada com a quantidade média de insaturações presentes no S2-B), e, a cada 30 g de S2-B utilizados, foram adicionados 30 mL de hexano.

O tempo de reação foi de 24 h, à temperatura ambiente, sob agitação de 900 rpm (Adaptado de Doll et al. (2017)). Após o fim das reações, a fase inferior foi descartada, e a fase superior foi neutralizada através de lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5% e com água. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Os conteúdos reacionais foram destilados no rotaevaporador, sob vácuo, a 60 °C, para completa evaporação do hexano restante. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ¹H para avaliar a reação de S2 a S2E, S2-I a S2E-I e S2-B a S2E-B. A Figura 14 apresenta a reação de epoxidação dos ésteres S2, S2-I e S2-B para produzir os ésteres epoxidados: S2E, S2E-I e S2E-B, respectivamente.

Figura 14 - Representação da reação de epoxidação do S2, do S2-I e do S2-B



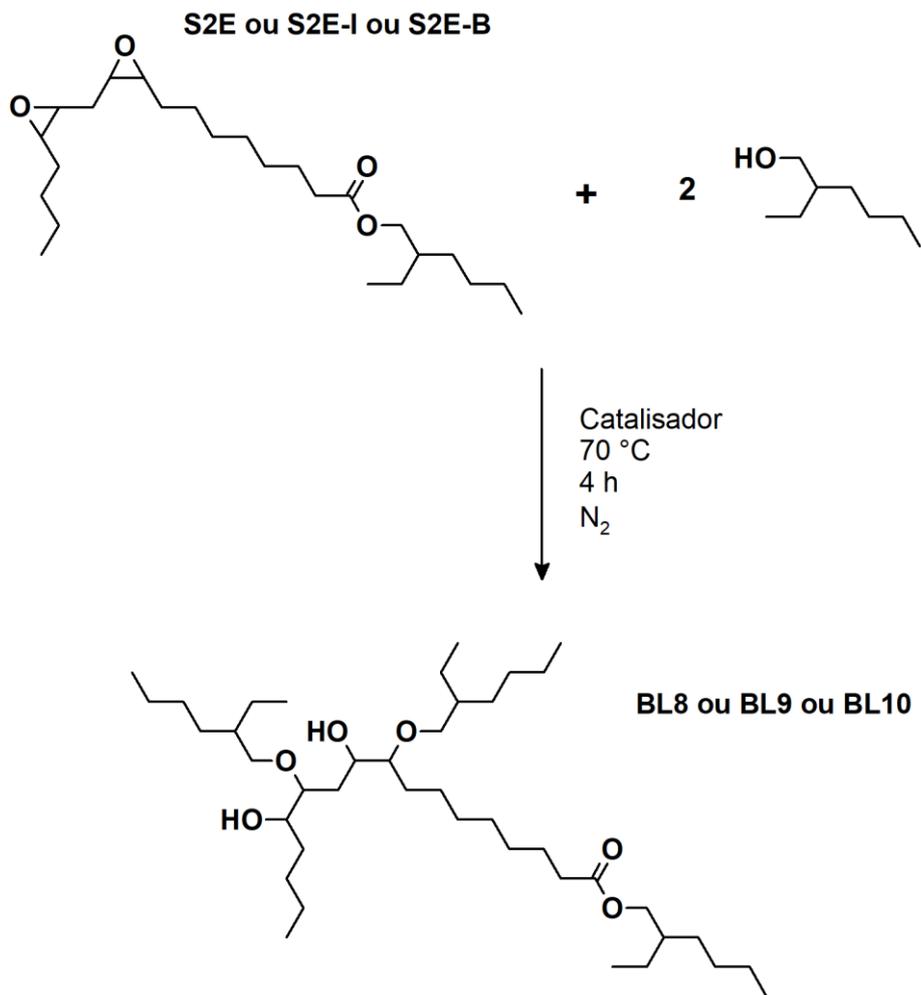
Fonte: Autor.

4.3.5 Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10)

O S2E, S2E-I e o S2E-B, obtidos a partir da reação de epoxidação do S2, do S2-I e do S2-B, respectivamente, foram utilizados nas reações de abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol, para síntese dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10, respectivamente. Foi utilizado como catalisador heterogêneo ácido a Amberlyst 15. Para cada reação foram utilizados 50 g de produto epoxidado. A razão molar utilizada foi de 3 de álcool: 1 de produto epoxidado, e a massa de catalisador utilizada foi referente a 10% da massa de produto epoxidado. O tempo de reação foi de 4 horas, a 70 °C, sob agitação de 900 rpm, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Salih et al. (2017)). Após o fim das reações, foram realizadas filtrações e lavagens

com solução de bicarbonato de sódio 5% e com água destilada. O excesso de água foi retirado utilizando sulfato de sódio anidro. Os conteúdos reacionais foram destilados no Kugelrohr, sob vácuo, a 130 °C, para completa evaporação do 2-etilhexanol em excesso. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ^1H para avaliar a reação de S2E a BL8, S2E-I a BL9 e S2E-B a BL10. A Figura 15 apresenta a reação de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidados S2E, S2E-I e S2E-B para produzir os Biolubrificantes: BL8, BL9 e BL10, respectivamente (Com regioseletividade apenas ilustrativa).

Figura 15 - Representação da reação de formação dos biolubrificantes a partir dos derivados epoxidados S2E, S2E-I e S2E-B



Fonte: Autor.

4.3.6 Caracterizações

4.3.6.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)

A caracterização estrutural das amostras foi feita através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) unidimensional, obtidos em espectrômetro Bruker, Modelo Avance DRX-300 e DRX-500, pertencente ao Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC).

A avaliação das reações por RMN foi realizada pela comparação de integrais específicas relacionadas aos hidrogênios presentes na molécula. A análise da reação de esterificação foi realizada pelo aparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do metileno vizinho ao grupo alcoíla (~4,0 ppm). A reação de epoxidação foi avaliada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios olefínicos (~5,5 ppm) e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados aos hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm). A avaliação da reação de abertura dos anéis oxiranos foi realizada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do anel oxirano (~2,9 ppm), e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados a hidrogênios de metileno vizinho a hidroxila e éter (entre 3,0 e 3,5 ppm).

As análises foram realizadas corrigindo todos os valores de integrais do gráfico pelo valor da integral do pico de referência. Como pico de referência, foi utilizado o pico relacionado aos hidrogênios vizinhos ao grupo carboxila (~2,3 ppm), calibrados para o valor 2. Este pico foi escolhido por sofrer a menor interferência após as reações realizadas.

4.3.6.2 Massa específica

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de massa específica a 20 °C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-7042

4.3.6.3 *Viscosidade cinemática*

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de viscosidade cinemática a 40 e 100 °C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-445.

4.3.6.4 *Índice de viscosidade*

O método M7 do viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a análise do índice de viscosidade.

4.3.6.5 *Índice de acidez*

A análise de índice de acidez foi realizada de acordo com o método AOCS Cd 3d-63.

4.3.6.6 *Ponto de fluidez*

O equipamento CPP 5Gs da ISL foi utilizado para a determinação do ponto de fluidez. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-97.

4.3.6.7 *Estabilidade oxidativa*

O equipamento Biodiesel Rancimat da METROHM foi utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa. Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. O ponto que marcou uma variação de 50 μS ($\Delta\text{Kappa} = 50 \mu\text{S}$) em relação à condutividade inicial representa o tempo de estabilidade da amostra.

4.3.6.8 *Análise termogravimétrica*

A estabilidade térmica das amostras foi realizada utilizando um analisador térmico (Mettler Toledo, TGA/SDTA 851). Aproximadamente $5,0 \pm 0,25$ mg da amostra foi usada em um suporte de alumina sob uma atmosfera de ar sintético ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) com uma rampa de aquecimento de 25 a 600 °C e três taxas de aquecimento diferentes (10, 20 e 30 °C / min). Como a análise termogravimétrica foi realizada em três taxas de aquecimento distintas, o estudo cinético dos biolubrificantes e suas

matérias-primas foram conduzidas utilizando o método proposto por Flynn-Wall-Ozawa com modificações propostas por Doyle, 1962.

4.4 Resultados e Discussão

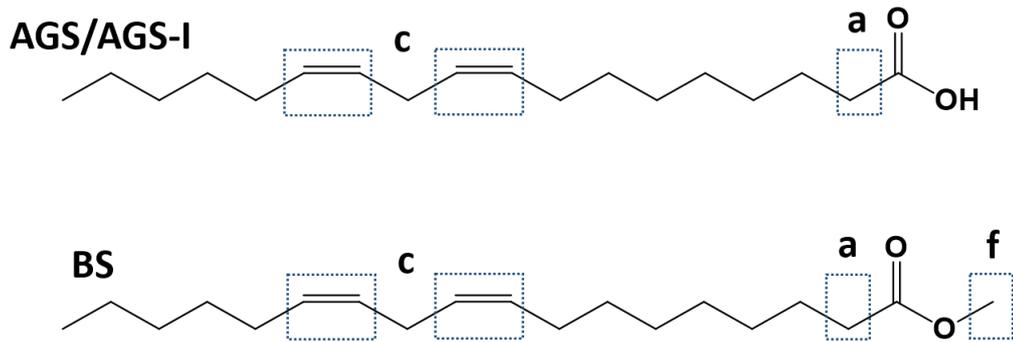
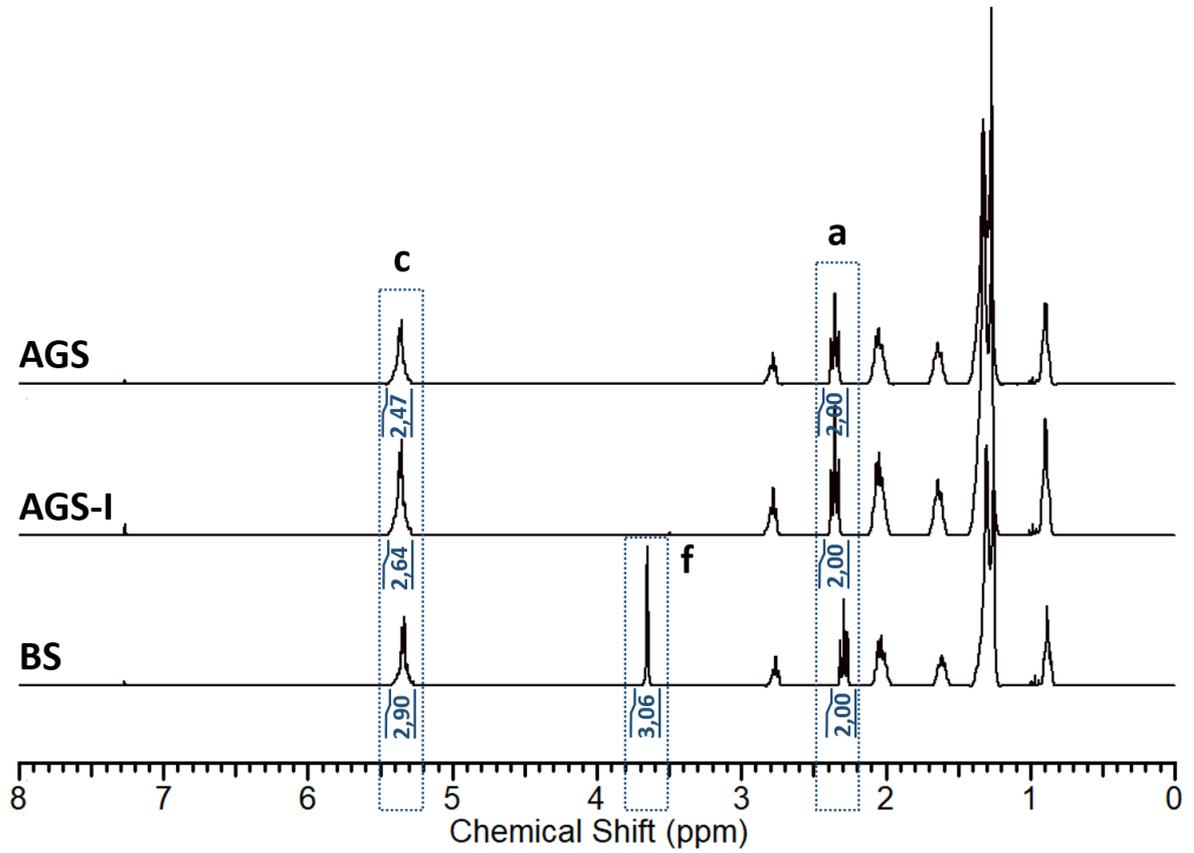
Os ácidos graxos do óleo de soja, os ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados e o biodiesel de soja foram as matérias-primas utilizadas para as sínteses dos ésteres biolubrificantes BL8, BL9 e BL10. Por ser o óleo vegetal de maior produção no Brasil, os seus derivados foram escolhidos para avaliar a influência da composição da matéria-prima nas propriedades físico-químicas de misturas de ésteres biolubrificantes. A rota química escolhida e o álcool utilizado foram os que produziram o éster biolubrificante com melhor comportamento a frio a partir do ácido oleico (Capítulo 3). A Tabela 14 apresenta as propriedades físico-químicas das matérias-primas do AGS, do AGS-I e do BS e a Figura 16 apresenta os seus espectros de RMN ¹H e as estruturas química dos seus componentes majoritários.

Tabela 14 - Propriedades físico-químicas do AGS, do AGS-I e do BS

Análise	Unidade	AGS	AGS-I	BS
Índice de Acidez	mg KOH/g	192,76	195,52	0,09
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,907	0,903	0,887
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	17,359	17,041	4,372
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	4,546	4,448	1,742
Índice de Viscosidade	-	188,0	192,0	243,0
Ponto de Fluidez	°C	27	21	0
Estabilidade Oxidativa	h	0,88	0,79	3,96

Fonte: Autor.

Figura 16 – Espectros de RMN ^1H e estruturas químicas dos componentes majoritários do AGS, do AGS e do BS



Fonte: Autor.

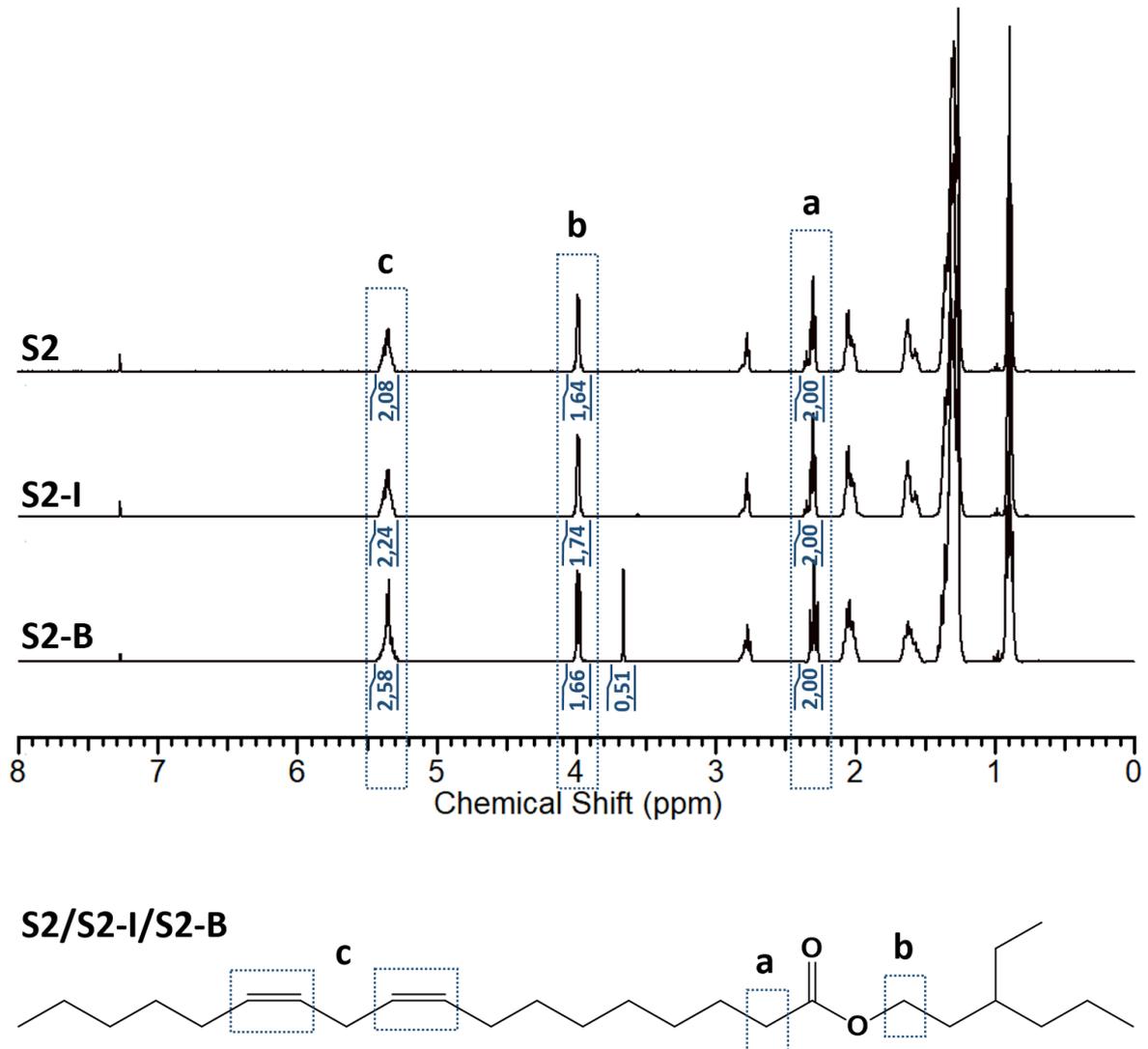
Para que os ácidos graxos do óleo de soja e os ácidos graxos do óleo de soja possam se tornar biolubrificantes é necessário realizar uma reação de esterificação, pois biolubrificantes são ésteres sintéticos. A fim de melhorar a estabilidade oxidativa, é possível utilizar a reação de epoxidação para remoção das insaturações, pois os hidrogênios vizinhos às ligações duplas têm grande facilidade de iniciar e propagar o mecanismo de oxidação radicalar (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2012). Para melhorar o comportamento a baixas temperaturas, é possível utilizar a reação de abertura de anéis oxiranos, pois esta possibilita a inserção de cadeias laterais volumosas, que aumentam o impedimento estérico entre as moléculas (HWANG; ERHAN, 2006).

É possível observar que a retirada da parte saturada altera as propriedades físico-químicas da matéria-prima, como exemplo, podemos citar a diminuição do ponto de fluidez do AGS-I em relação ao AGS. Isso ocorre pois quanto mais ácidos graxos insaturados estão presentes na matriz, maior é o impedimento estérico entre as moléculas, e menor é o ponto de fluidez obtido. O biodiesel apresenta ponto de fluidez bem menor em relação aos ácidos graxos, devido não ter em sua estrutura a extremidade carboxílica, que aumenta consideravelmente as forças de atração entre as moléculas, pela presença de ligações de hidrogênio.

4.4.1 Reação de esterificação e transesterificação (Síntese do S2, do S2-I e do S2-B)

Para produção dos ésteres derivados do óleo de soja foi utilizado o 2-etilhexanol, álcool que favorece a síntese de produtos com melhor comportamento a frio. A conversão da reação de esterificação foi determinada por índice de acidez (RADE et al., 2017). Por RMN ¹H foi possível confirmar a dos produtos S2, S2-I e S2-B. A Figura 17 apresenta os espectros de RMN ¹H e as estruturas químicas dos ésteres majoritários que compõem o S2, S2-I e S2-B, respectivamente.

Figura 17 – Espectros de RMN ^1H e estrutura química do componente majoritário do S2, do S2-I e do S2-B



Fonte: Autor.

Por índice de acidez, é possível analisar as conversões de AGS a S2 e de AGS-I a S2-I da seguinte forma. Os valores de índice de acidez são: 192,76 para o AGS, 195,52 para o AGS-I, 3,76 para S2 e 5,68 para S2-I, estes valores estão diretamente relacionados com a modificação química e com a quantidade de hidrogênios ionizáveis presentes nas moléculas. Para AGS, o valor de 192,76 é referente a 100% de hidrogênios ácidos, por proporcionalidade, para S2, 3,76 representa que aproximadamente 2% da matriz ainda apresenta hidrogênios ácidos, ou seja, 98% de conversão a S2. Para AGS-I, o valor de 195,52 é referente a 100% de hidrogênios ácidos, por proporcionalidade, para S2-I, 5,68 representa que

aproximadamente 3% da matriz ainda apresenta hidrogênios ácidos, ou seja, 97% de conversão a S2-I. Já por RMN, é possível analisar a formação de S2, de S2-I e de S2-B pelo surgimento do pico em deslocamento de ~4,0 ppm, referente aos hidrogênios do metileno vizinho ao grupo alcoíla, na Figura 17. A Tabela 15 apresenta as propriedades do S2, S2-I e S2-B, produtos obtidos a partir da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja (AGS) e dos ácidos graxos do óleo de soja rico em insaturados (AGS-I) com 2-etilhexanol e da transesterificação do biodiesel de soja (BS) com 2-etilhexanol.

Tabela 15 - Propriedades físico-químicas do S2, do S2-I e do S2-B

Análise	Unidade	S2	S2-I	S2-B
Índice de Acidez	mg KOH/g	3,76	5,68	0,12
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,877	0,872	0,876
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	8,447	8,443	6,162
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	2,672	2,700	2,228
Índice de Viscosidade	-	172,0	180,0	212,0
Ponto de Fluidez	°C	-12	-18	-12
Estabilidade Oxidativa	h	1,41	1,39	1,79

Fonte: Autor.

A primeira mudança que a reação de esterificação causa é referente à acidez dos produtos. Após a reação de esterificação, S2 apresenta um valor de acidez igual a 3,76 mg KOH/g, e S2-I um valor de acidez igual a 5,68 mg KOH/g. A formação dos grupos ésteres confere aos produtos a possibilidade de a molécula ser considerada um biolubrificante, além de reduzir a acidez do material. O índice de acidez do produto transesterificado praticamente não sofre variação em relação ao biodiesel, pois, esta reação não modifica a natureza dos grupos químicos presentes na molécula, modifica apenas o tamanho da cadeia e a massa molecular.

A segunda é que, com a inserção de cadeias volumosas e ramificadas, ocorre uma redução acentuada nos pontos de fluidez dos produtos em relação aos materiais de partida (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Este comportamento também é observado após a reação de transesterificação, devido a substituição de uma cadeia menor por uma maior e ramificada. Esta redução refletirá nos biolubrificantes finais,

possibilitando que estes sejam usados em ambientes mais frios, expandindo sua cadeia de aplicação. É possível observar que o ponto de fluidez do S2-I é mais baixo que o do S2. Esse fato está relacionado à retirada de ácidos graxos saturados e ao aumento na concentração de ácidos graxos insaturados, pois, as insaturações causam a quebra da linearidade das moléculas, aumentando o impedimento estérico. Este comportamento é similar ao das matérias-primas AGS e AGS-I.

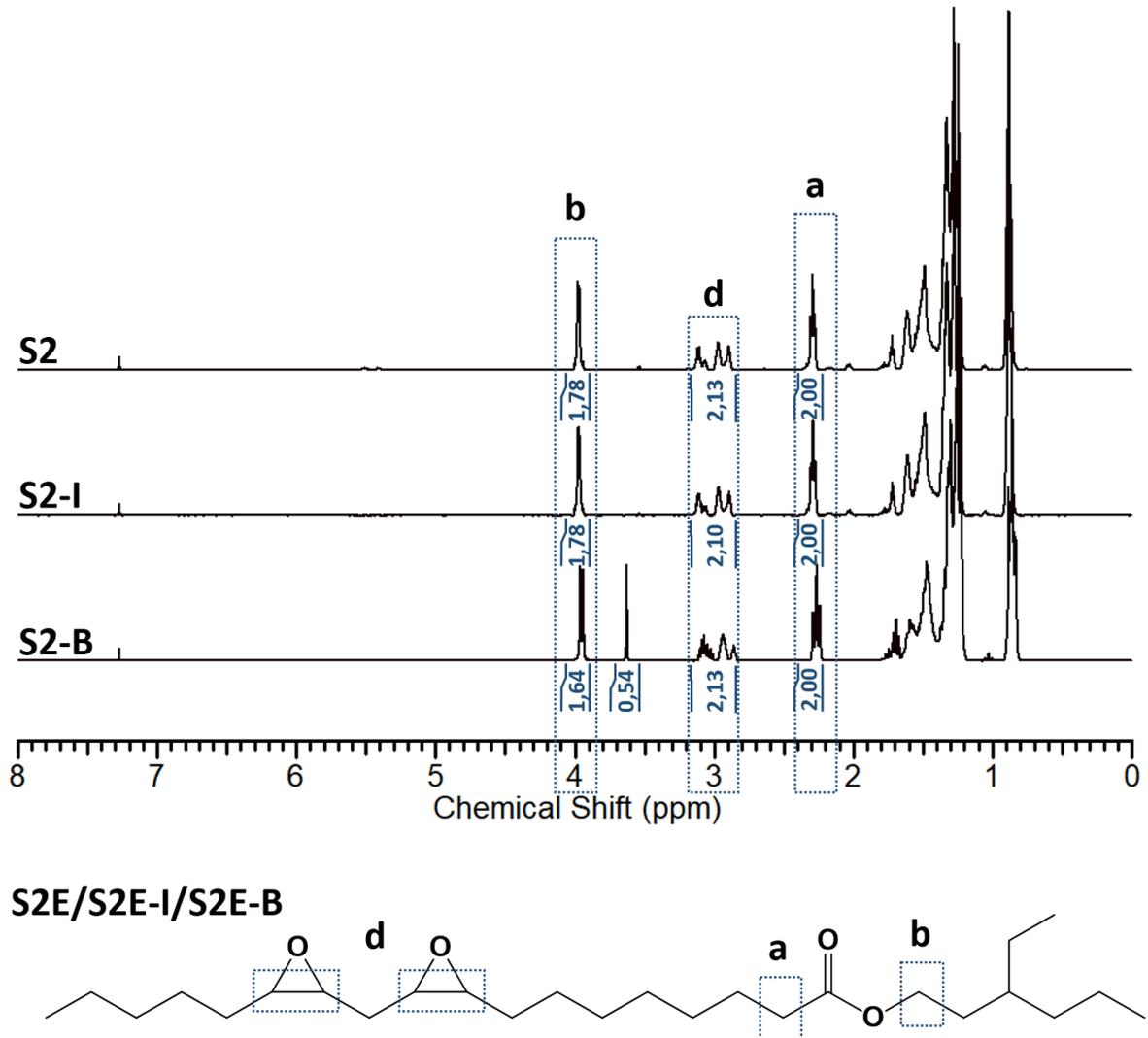
As viscosidades do S2 e do S2-I diminuem em relação aos ácidos graxos de partida, pois quanto mais fracas são as forças de interação que atuam entre as moléculas, menores são os valores de viscosidade. Após a modificação dos grupos carboxíla a grupos ésteres, as forças intermoleculares de ligação de hidrogênio somem, agindo assim entre as moléculas do produto apenas as forças de dipolo-dipolo e dipolo induzido-dipolo induzido, que são mais fracas. Já a viscosidade do S2-B aumenta em relação ao biodiesel, pois a substituição de um grupo “metila” por um grupo “2-etilhexila” aumenta as forças de interação entre as moléculas, por aumentar o tamanho da cadeia e a massa molar. Quanto maiores são as forças de interação que atuam entre as moléculas, maiores são os valores de viscosidade.

As estabilidades oxidativas dos produtos S2 e S2-I também aumentam em relação ao material de partida, pois os grupos ésteres formados são quimicamente mais estáveis a iniciarem a oxidação que os grupos carboxíla (SALIMON; SALIH; ABDULLAH, 2012). Já a estabilidade do produto S2-B diminui em relação ao biodiesel, por conta do aumento da cadeia carbônica do éster, pois quanto maior o grupo, mais estável será o radical gerado pela oxidação, sendo então formado com maior facilidade.

4.4.2 Reação de epoxidação (Síntese do S2E, do S2E-I e do S2E-B)

A reação de epoxidação dos ésteres S2, S2-I e S2-B foi utilizada para síntese dos ésteres epoxidados S2E, S2E-I e S2E-B, respectivamente. A avaliação das reações de epoxidação foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN ¹H). A Figura 18 apresenta os espectros de RMN ¹H e as estruturas químicas dos ésteres epoxidados majoritários do S2E, S2E-I e S2E-B, respectivamente.

Figura 18 – Espectros de RMN ^1H e estrutura química do componente majoritário do S2E, do S2E-I e do S2E-B



Fonte: Autor.

Por RMN, é possível analisar a formação de S2E, S2E-I e S2E-B pelo desaparecimento do pico em deslocamento de $\sim 5,5$ ppm, referente a hidrogênicos olefínicos, na Figura 18, indicando completa conversão das ligações duplas. Também é possível observar, na Figura 18, o surgimento do pico em deslocamento químico de $\sim 2,9$ ppm, referente a hidrogênicos de anel oxirano. A Tabela 16 apresenta as propriedades do S2E, do S2E-I e do S2E-B.

Tabela 16 - Propriedades físico-químicas do S2E, do S2E-I e do S2E-B

Análise	Unidade	S2E	S2E-I	S2E-B
Índice de Acidez	mg KOH/g	4,07	5,97	0,14
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,916	0,924	0,922
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	17,321	20,453	13,889
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	4,039	4,550	3,554
Índice de Viscosidade	-	136,0	140,0	142,0
Ponto de Fluidez	°C	-9	-6	-9
Estabilidade Oxidativa	h	1,46	1,52	3,03

Fonte: Autor.

As viscosidades dos produtos epoxidados aumentam em relação a S2, S2-I e S2-B, pois a formação dos anéis oxiranos torna as forças intermoleculares de dipolo-dipolo ainda mais efetivas, devido às ligações polarizadas (MCNUTT; HE, 2016).

Os pontos de fluidez dos materiais epoxidados também aumentam, pois, as forças intermoleculares são mais efetivas (MCNUTT; HE, 2016). Quanto maior é a interação entre as moléculas, menor será a quantidade de energia a ser retirada do sistema para que ocorra o processo de cristalização e, assim, o congelamento do material. A modificação que teve a maior variação no ponto de fluidez foi S2-I a S2E-I, pois, devido a maior quantidade de ligações duplas no S2-I, mais anéis oxiranos são formados, causando maior aumento nas forças de interação que nos outros produtos.

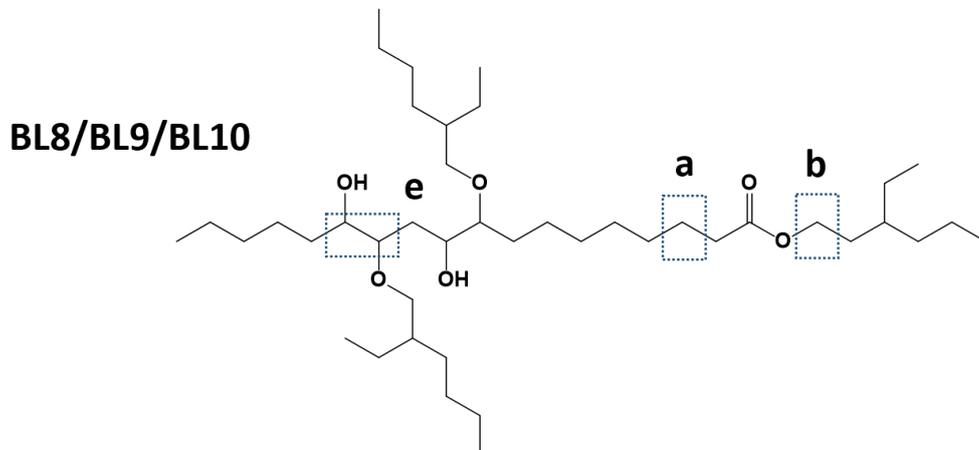
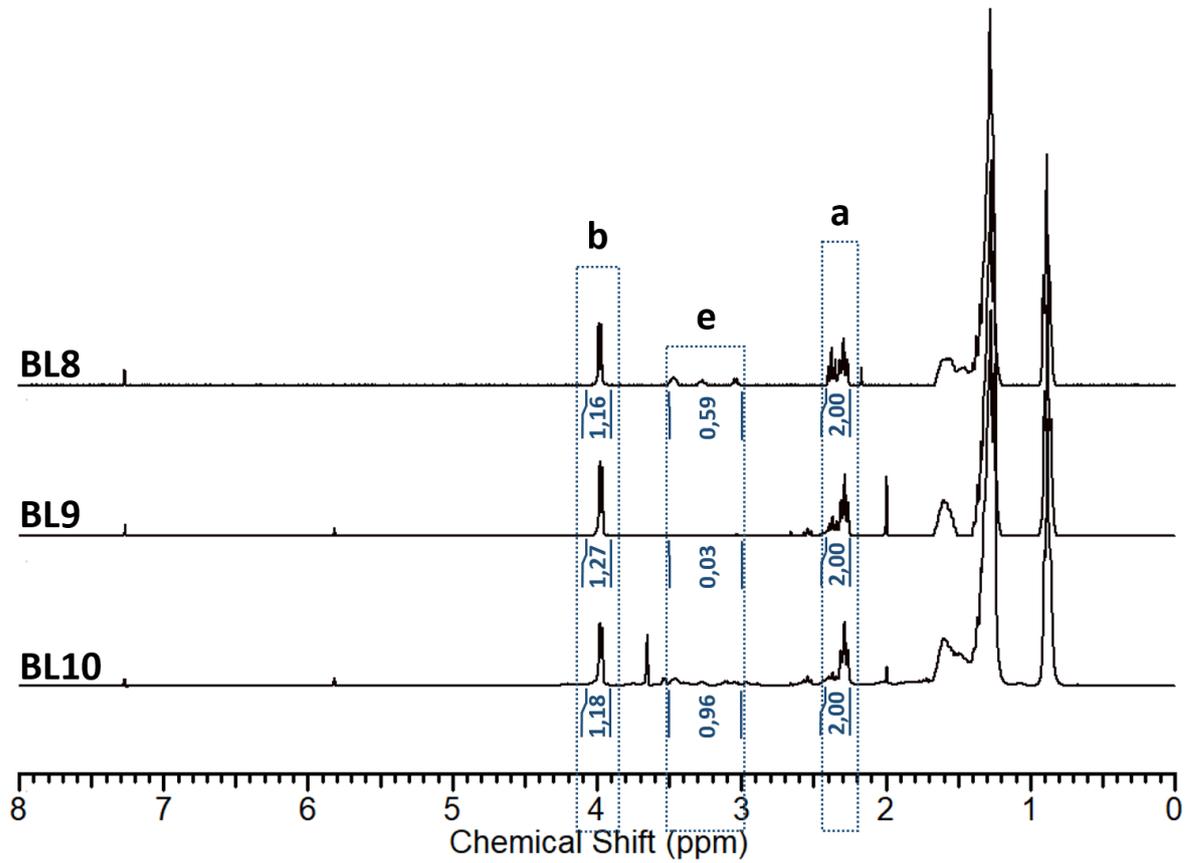
As estabilidades oxidativas dos produtos também aumentam, pois, os hidrogênios dos carbonos vizinhos aos anéis oxiranos são quimicamente mais estáveis a iniciarem o processo de oxidação que os dos carbonos vizinhos às insaturações (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2011).

4.4.3 Reação de abertura dos anéis oxiranos (Síntese dos ésteres biolubrificantes BL8, BL9 e BL10)

A reação de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidados S2E, S2E-I e S2E-B foi utilizada para síntese dos ésteres biolubrificantes BL8, BL9 e BL10, respectivamente. A avaliação das reações de abertura dos anéis oxiranos foi realizada

por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H). A Figura 19 apresenta os espectros de RMN ^1H e as estruturas dos componentes majoritários dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10, respectivamente.

Figura 19 – Espectros de RMN ^1H e estrutura química do componente majoritário do BL8, do BL9 e do BL10



Fonte: Autor.

Por RMN ^1H , é possível analisar a formação de BL8, BL9 e BL10 pelo desaparecimento do pico em deslocamento de $\sim 2,9$, referente a hidrogênicos de anel oxirano, na Figura 19, indicando completa conversão dos anéis epóxidos. Também é possível observar, na Figura 19, o surgimento de picos de deslocamento químico entre 3,0 e 3,5 ppm, referente a hidrogênios metileno vizinho a hidroxila e éter. Outra informação importante extraída dos espectros de RMN ^1H dos biolubrificantes é a de que a reação de abertura dos anéis oxiranos não é regioseletiva, embora apenas uma das estruturas possíveis seja mostrada de forma representativa. Essa observação pode confirmada pela pequena separação de picos que aparece na área “a” das Figuras 19, em um deslocamento químico de $\sim 2,3$ ppm. A Tabela 17 apresenta as propriedades dos ésteres biolubrificantes sintetizados BL8, BL9 e BL10.

Tabela 17 - Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes BL8, BL9 e BL10

Análise	Unidade	BL8	BL9	BL10
Índice de Acidez	mg KOH/g	4,21	6,07	0,19
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,906	0,919	0,921
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	30,201	35,127	28,578
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	5,597	6,131	5,276
Índice de Viscosidade	-	126,0	122,0	128,0
Ponto de Fluidez	°C	-3	-12	-6
Estabilidade Oxidativa	h	1,35	1,19	2,33

Fonte: Autor.

As viscosidades dos biolubrificantes aumentam em relação a S2E, S2E-I e S2E-B, pois, após a reação de abertura, há a formação de hidroxilas (OH et al., 2013), além de um aumento na massa molar das moléculas. Com isso, as forças intermoleculares de ligações de hidrogênio, que são mais fortes, voltam a aparecer nas moléculas, e também há um aumento nas forças de dipolo-dipolo e dipolo induzido-dipolo induzido. De acordo com a Tabela 6, é possível observar que os biolubrificantes sintetizados a partir das matérias-primas derivadas do óleo de soja se enquadram no grau de viscosidade ISO 32, conferindo a estes a possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais. Os altos valores de índice de viscosidade, maiores que 120, mostram que todos os biolubrificantes sintetizados não sofrem

mudanças bruscas na viscosidade com o aumento da temperatura (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011), podendo ser usados em diferentes temperaturas de aplicação, sem prejuízo à lubrificação.

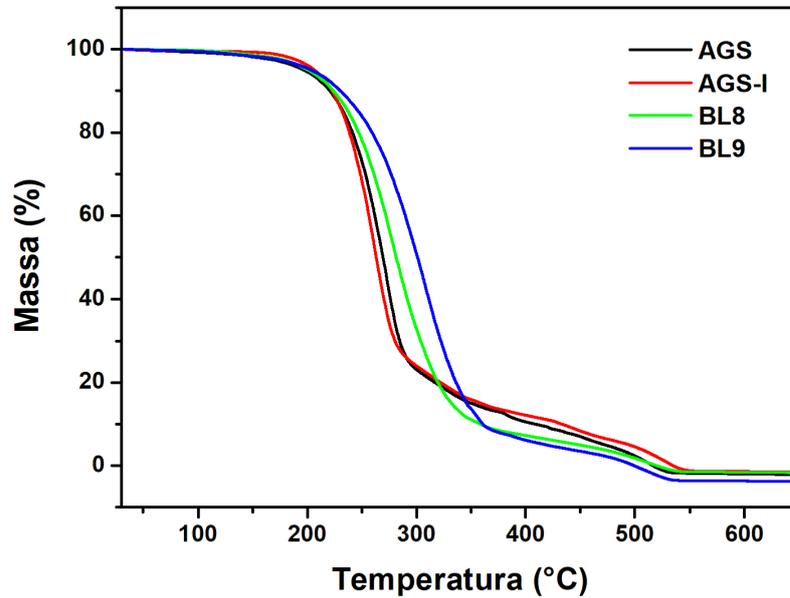
Os pontos de fluidez do BL8 e do BL10 aumentam, pois, as forças intermoleculares são mais efetivas, por conta das ligações de hidrogênio. Já o ponto de fluidez do BL9 diminuiu, pois, devido a maior quantidade de anéis oxiranos disponíveis para a reação de abertura, mais cadeias laterais são formadas, causando maior aumento na repulsão entre as moléculas que nos outros produtos. Quanto maior é o impedimento, mais difícil se torna a aproximação das moléculas, sendo necessário retirar mais energia para congelar o material (MADANKAR; DALAIA; NAIK, 2013). Essa mudança no comportamento do ponto de fluidez mostra que, a retirada de ácidos graxos saturados da matéria-prima de partida melhora significativamente o comportamento a frio dos biolubrificantes. Outra possibilidade para melhorar o comportamento a frio dos ésteres biolubrificantes é a adição de aditivos abaixadores do ponto de fluidez (SHARMA; DALAI, 2013).

As estabilidades oxidativas dos biolubrificantes diminuem, pois, embora os grupos formados após a reação de abertura dos anéis oxiranos (éteres) sejam quimicamente mais estáveis que os grupos de partida (anéis oxiranos), os ésteres biolubrificantes sintetizados a partir de derivados do óleo de soja possibilitam a formação de um maior número hidroxilas nas moléculas. Quanto maior o número de hidroxilas, maior é a facilidade de formar radicais pelo processo de oxidação.

4.4.4 Análises Termogravimétricas

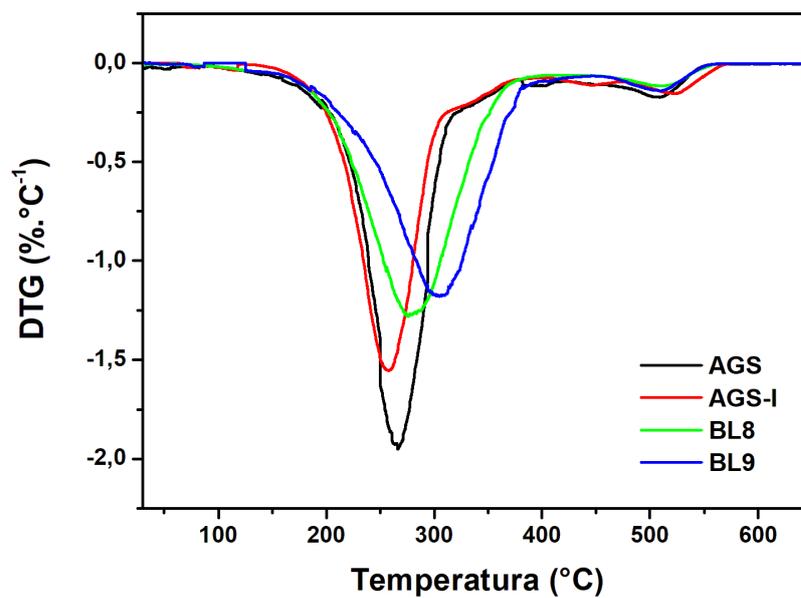
A avaliação por análise termogravimétrica foi realizada nas amostras AGS, AGS-I, BL8 e BL9, a fim de avaliar a influência da concentração de ácidos graxos insaturados nas propriedades térmicas. As Figuras 20, 22 e 24 apresentam as curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 a taxa de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min, respectivamente; e as Figuras 21, 23 e 25 apresentam as curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 a taxa de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min, respectivamente.

Figura 20 – Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 10 °C/min



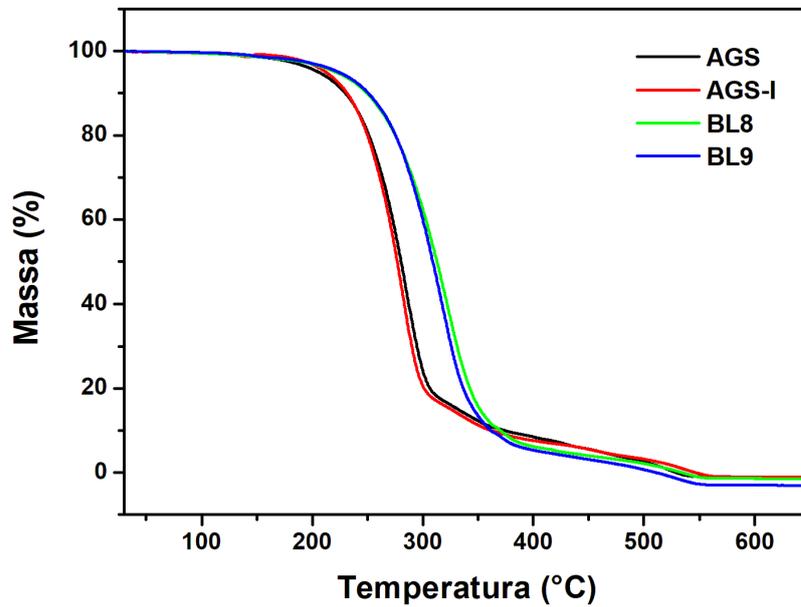
Fonte: Autor.

Figura 21 – Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 10 °C/min



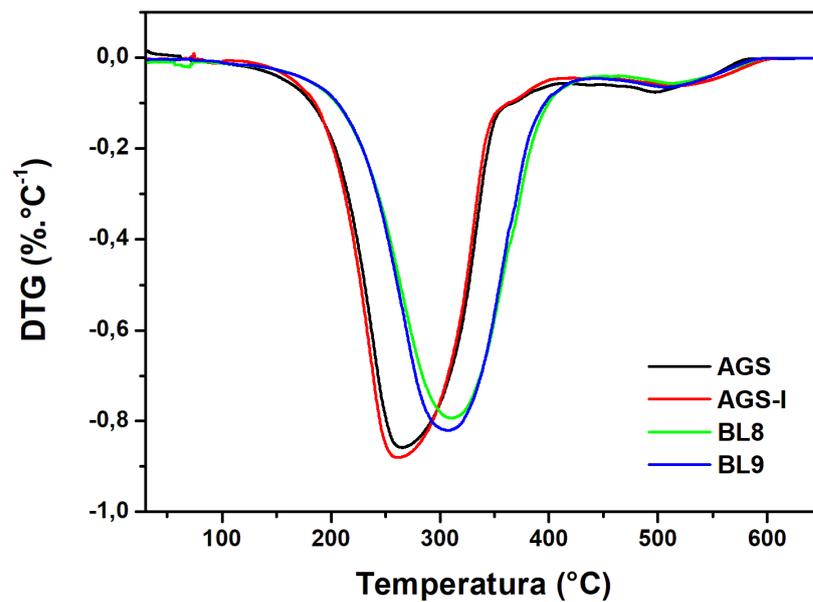
Fonte: Autor.

Figura 22 – Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 20 °C/min



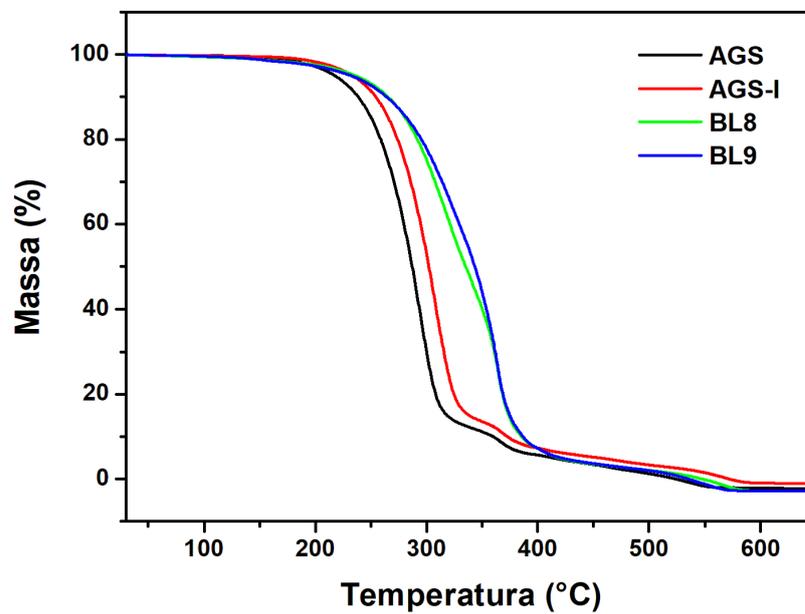
Fonte: Autor.

Figura 23 – Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 20 °C/min



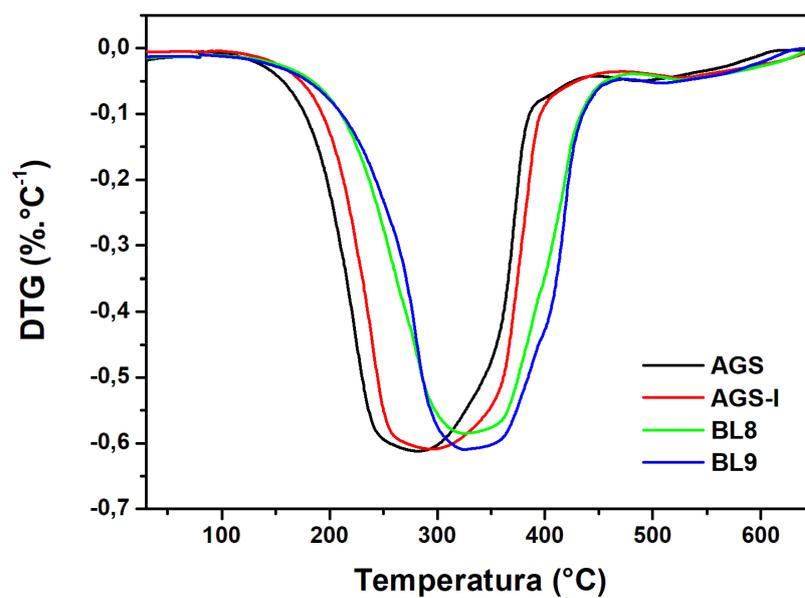
Fonte: Autor.

Figura 24 – Curvas termogravimétricas do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 30 °C/min



Fonte: Autor.

Figura 25 – Curvas de DTG do AGS, do AGS-I, do BL8 e do BL9 sob atmosfera oxidativa e taxa de aquecimento de 30 °C/min



Fonte: Autor.

As curvas termogravimétricas obtidas sob atmosfera oxidativa para o AGS e para o AGS-I apresentaram dois eventos térmicos, nas três taxas de aquecimento empregadas no experimento. O primeiro evento térmico observado está relacionado a volatilização (FERREIRA et al., 2019) de ácidos graxos livres do óleo de soja. O aumento na taxa de aquecimento gera um aumento na temperatura inicial do primeiro evento térmico. Este primeiro evento térmico ocorre em temperaturas superiores a 100 °C, sendo assim, a presença de água na amostra é eliminada. É possível observar que a concentração mais alta de ácidos graxos insaturados não alterou o início do primeiro evento térmico, já que as temperaturas detectadas são muito próximas. O segundo evento térmico observado está relacionado à combustão dos ácidos graxos livres, devido ao fato de a análise ter sido realizada sob atmosfera oxidativa. O aumento na taxa de aquecimento não afetou diretamente a combustão, pois é possível observar que os eventos ocorreram de forma irregular em todas as amostras. A Tabela 18 apresenta o percentual de perda de massa (α), a T_{onset} , a T_{peak} e as temperaturas dos eventos térmicos para observadas para o AGS e para o AGS-I.

Tabela 18 – Percentual de perda de massa (α), T_{onset} , T_{peak} e temperaturas dos eventos térmicos observados para o AGS e para o AGS-I

Amostra	T (°C/min)	T_{onset} (°C)		T_{peak} (°C)		$T_{burn-out}$ (°C)		α (%)	
		1°	2°	1°	2°	1°	2°	1°	2°
AGS	10	220,2	278,9	256,8	503,9	278,9	520,8	79,1	18,8
	20	238,2	298,7	275,6	519,8	298,7	536,9	85,3	13,4
	30	253,8	318,2	287,9	535,8	318,2	544,1	90,8	8,3
AGS-I	10	218,9	273,8	251,3	517,2	273,8	546,2	73,9	24,9
	20	238,2	197,9	279,3	538,4	297,9	564,3	80,8	18,3
	30	252,4	311,1	297,3	558,4	311,1	582,6	82,5	16,3

Fonte: Autor.

Um comportamento semelhante foi observado para os biolubrificantes BL8 e BL9. O primeiro evento térmico também está relacionado a volatilização dos ésteres sintetizados, ou até de resquícios de ácidos graxos livres. As temperaturas de início do primeiro evento térmico foram semelhantes às das suas respectivas matérias-primas. A presença de água residual não foi observada nas amostras. O segundo

evento térmico observado está relacionado à combustão dos ésteres sintetizados, assim como foi observado para as respectivas matérias-primas. A Tabela 19 apresenta o percentual de perda de massa (α), a T_{onset} , a T_{peak} e as temperaturas dos eventos térmicos para observadas para o BL8 e para o BL9.

Tabela 19 – Percentual de perda de massa (α), T_{onset} , T_{peak} e temperaturas dos eventos térmicos observados para o BL8 e para o BL9

Amostra	T (°C/min)	T_{onset} (°C)		T_{peak} (°C)		$T_{burn-out}$ (°C)		α (%)	
		1°	2°	1°	2°	1°	2°	1°	2°
BL8	10	225,7	325,7	281,1	516,4	325,7	531,4	88,4	11,0
	20	257,5	351,8	314,5	540,9	352,8	548,5	91,8	7,0
	30	266,1	373,8	333,2	557,0	373,8	578,2	93,8	3,9
BL9	10	243,3	243,2	302,1	494,8	343,2	534,7	90,4	5,9
	20	263,3	344,3	317,7	530,8	344,3	538,4	91,5	6,2
	30	279,5	388,0	360,4	546,7	388,0	564,5	93,8	3,9

Fonte: Autor.

A energia de ativação (E_a) foi calculada para os dados termogravimétricos seguindo o método de Flynn-Wall-Ozawa (OZAWA, 1965 e DOYLE, 1962). Esse método é bastante utilizado para estudo de bioderivados e não requer o conhecimento do mecanismo reacional. Uma vez que o segundo evento térmico não apresentou influência com o aumento da taxa de aquecimento, o primeiro evento foi utilizado para a avaliação da energia de ativação. O valor de E_a foi obtido pela regressão linear entre a taxa de aquecimento (β) e a temperatura recíproca do grau de conversão considerado no estudo. A energia de ativação é a energia necessária para que ocorra a reação, neste caso, a reação envolvida na degradação térmica das matérias-primas e dos biolubrificante. Quanto maior a energia de ativação, mais estável é o composto frente a reação de degradação térmica. A Tabela 20 apresenta os valores de E_a para as matérias-primas AGS e AGS-I e para os biolubrificantes sintetizados BL8 e BL9.

Tabela 20 – Valores de E_a para as matérias-primas AGS e AGS-I e para os biolubrificantes sintetizados BL8 e BL9

Conversão (%)	AGS		AGS-I		BL8		BL9	
	E_a (KJ/mol)	R^2	E_a (KJ/mol)	R^2	E_a (KJ/mol)	R^2	E_a (KJ/mol)	R^2
10	78,1	0,9867	62,1	0,9644	62,5	0,9968	66,6	0,6874
20	77,4	0,9995	70,3	0,9953	69,6	0,9942	72,1	0,7024
30	76,8	0,9992	73,9	0,9754	65,4	0,9731	90,0	0,6467
40	75,3	0,9999	72,7	0,9862	64,2	0,9930	70,1	0,9999
50	74,4	0,9875	75,0	0,9662	67,3	0,9993	78,6	0,9335
60	83,4	0,9992	80,4	0,9555	63,8	0,9955	67,9	0,7366
70	90,8	0,9776	86,1	0,9647	70,7	0,9847	67,8	0,7199
80	-	-	-	-	82,1	0,9923	62,6	0,6253

Fonte: Autor.

4.5 Conclusão

A partir das matérias-primas derivadas do óleo de soja, foi possível sintetizar misturas de ésteres com propriedades de aplicação como biolubrificantes. Os espectros de ressonância magnética nuclear mostraram que todas as reações ocorreram de maneira satisfatória e com altos resultados de conversão. A inserção de cadeias ramificadas, melhorou o ponto de fluidez do material, porém, foi possível observar que a retirada de ácidos graxos saturados se mostrou mais relevante para a obtenção de ésteres biolubrificantes como melhor comportamento a frio, possibilitando um ponto de fluidez igual a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. A produção de um biolubrificante a partir do biodiesel de soja possibilitou a obtenção de uma mistura de ésteres biolubrificantes com as melhores propriedades de aplicação em geral, com ponto de fluidez mais baixo que o produto de partida ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com estabilidade oxidativa mais alta (2,33 h). Os três biolubrificantes obtidos a partir das matérias-primas derivadas do óleo de soja apresentaram possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais com grau de viscosidade ISO 32. A análise termogravimétrica revelou que a concentração de ácidos graxos insaturados nas matérias-primas não influencia diretamente nas propriedades térmicas e que as matérias-primas e os biolubrificantes sintetizados sofrem dois eventos térmicos: um de volatilização e outro de combustão.

CAPÍTULO 5: PRODUÇÃO DE BLENDS BIOLUBRIFICANTES COM SEBACATO DE DI-2-ETILHEXILA

RESUMO

A busca por formulações lubrificantes que atendam a mais de um grau de viscosidade é um interesse comercial e diversifica a possibilidade de aplicações. Um bioproduto que apresenta propriedades para ser utilizado na formulação de blends biolubrificantes é o sebacato de di-2-etilhexila. Nesta parte do trabalho, foi sintetizado o sebacato de di-2-etilhexila a partir da esterificação do ácido sebácico com 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador. O objetivo principal desta parte do trabalho foi produzir blends biolubrificantes e avaliar as melhorias geradas pela adição do bioproduto em formulações biolubrificantes. O bioproduto sintetizado apresentou um valor de ponto de fluidez extremamente baixo (PP = -75 °C) e possibilitou a formulação nove blends em diferentes composições de biolubrificante/bioaditivo. As blends formadas alcançaram três graus de viscosidade ISO (15, 22 e 32), conferindo a essas a possibilidade de aplicação como lubrificantes industriais. A propriedade mais influenciada foi o ponto de fluidez, que alcançou -24 °C em uma blend isovolumétrica. Os valores de viscosidade possibilitaram a definição da equação que descreve o comportamento da viscosidade pela porcentagem de cada componente da blend. Foi possível concluir que a formulação de blends com o sebacato de di-2-etilhexila melhorou as propriedades de aplicação, principalmente o ponto de fluidez.

Palavras-chaves: Bioprodutos; Ácido sebácico; Blends; Biolubrificantes.

ABSTRACT

The search for lubricant formulations that fit more than one degree of viscosity is a commercial interest and diversifies the possibility of applications. A bioproduct that has properties to be used in the formulation of biolubricant blends is di-2-ethylhexyl sebacate. In this part of the work, the di-2-ethylhexyl sebacate was synthesized from the esterification of sebacic acid with 2-ethylhexanol, using Amberlyst 15 as a catalyst. The main objective of this part of the work was to produce biolubricant blends and to evaluate the improvements generated by the addition of the bioproduct in the biolubricant formulations. The synthesized bioproduct showed an extremely low pour point value (PP = -75 °C) and allowed the formulation of nine blends in different compositions of biolubricant/bioadditive. The blends formed reached three viscosity degrees ISO (15, 22 and 32), giving them the possibility of application as industrial lubricants. The most influenced property was the pour point, which reached -24 °C in an isovolumetric blend. The viscosity values enabled the definition of the equation that describes the behavior of viscosity by the percentage of each component of the blend. It was possible to conclude that the blending formulation with di-2-ethylhexyl sebacate improved the application properties, mainly the pour point.

Keywords: Bioproducts; Sebacic acid; Blends; Biolubricants.

5.1 Introdução

Os biolubrificantes são produtos biodegradáveis utilizados para proteger as superfícies da corrosão, reduzir a oxidação, reduzir o desgaste devido ao contato e melhorar a eficiência das máquinas (OWUNA et al., 2019). Para cada aplicação lubrificante há uma faixa de viscosidade específica adequada, sendo assim, a busca por formulações que atendam a vários graus de aplicação é idealizada visando a redução de custos no processo de desenvolvimento de biolubrificantes.

Os lubrificantes são produzidos a partir da combinação de um óleo base com aditivos adequados, os quais têm a função de aprimorar as características inerentes ao óleo ou conferir novas propriedades de desempenho à mistura (DELGADO et al., 2017). Os aditivos convencionais disponíveis no mercado, em sua maioria, não são ambientalmente corretos, e, portanto, existe uma necessidade essencial de desenvolver bioaditivos para o uso em óleos básicos biodegradáveis (NAGENDRAMMA et al., 2017). O sebacato de di-2-etilhexila é um candidato para essas formulações, pois tem alto índice de viscosidade e ponto de fluidez muito baixo devido a sua estrutura química, além de ser um bom solvente por conta do tamanho de sua cadeia e de sua polaridade (LUGO et al., 2012).

Esta parte do trabalho tem por objetivo avaliar a influência da utilização de um bioproduto, como bioaditivo, nas propriedades finais de blendas biolubrificantes. O ineditismo desta parte do trabalho é a avaliação do sebacato de di-2-etilhexila para produção de blendas biolubrificantes e avaliação das melhorias causadas pela adição do bioproduto, como bioaditivo. A justificativa para realização desta etapa do trabalho está na novidade citada e no interesse por desenvolver métodos de formação de blendas que possibilitem atender a diferentes graus de aplicação ISO. O bioproduto foi sintetizado a partir da esterificação do ácido sebácico com 2-etilhexanol, utilizando Amberlyst 15 como catalisador heterogêneo ácido. A modificação química foi avaliada por RMN ^1H e as propriedades físico-químicas foram medidas. Foi também estudada a equação de correlação que descreve o comportamento da viscosidade em função da porcentagem de cada componente da blenda biolubrificante.

5.2 Objetivos

5.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar o bioproduto sebacato de di-2-etilhexila e testar sua influência nas propriedades físico-químicas de blendas biolubrificantes.

5.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o sebacato de di-2-etilhexila;
- Caracterizar o sebacato de di-2-etilhexila;
- Avaliar a influência da formulação de blendas biolubrificante com o sebacato de di-2-etilhexila;
- Estudar a correlação da viscosidade com a composição das blendas biolubrificantes.

5.3 Metodologia

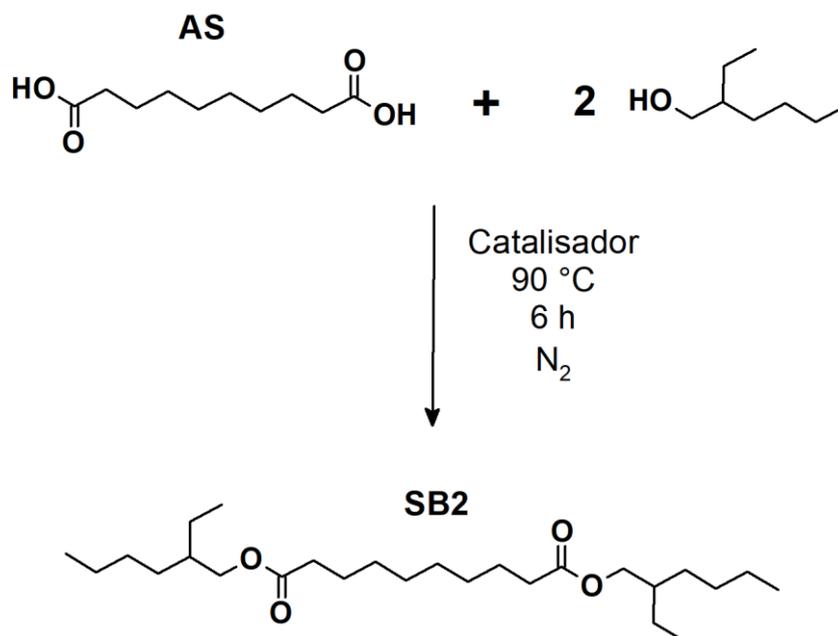
5.3.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica da marca Sigma-Aldrich. Todas as soluções de trabalho utilizadas foram preparadas em água destilada. O gás nitrogênio foi adquirido da empresa White Martins.

5.3.2 Reação de esterificação (*Síntese do sebacato de di-2-etilhexila*)

A síntese do sebacato de di-2-etilhexila (SB2) foi realizada através da reação de esterificação do ácido sebácico (AS) com o 2-etilhexanol, utilizando como catalisador heterogêneo ácido a Amberlyst 15. 100 gramas de AS foram utilizados para a reação. Com base na massa de óleo utilizada, foi possível calcular as quantidades de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 de AS: 6 de álcool (razão relacionada a quantidade de grupos ácidos presentes no AS), e 10% de catalisador em relação à massa de AS. O tempo de reação foi de 6 horas, a 90 °C, sob agitação de 900 rpm, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Mukherjee e Ghosh (2017)). Após o fim da reação, foi realizada uma filtração e lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5% e com água. O excesso de água foi retirado usando sulfato de sódio anidro. O conteúdo reacional foi destilado no Kugelrohr, sob vácuo, a 130 °C, para completa evaporação do 2-etilhexanol em excesso. O produto obtido foi analisado por RMN ¹H e por titulação. Foi utilizado o método do índice de acidez para avaliar a conversão de AS a SB2. A Figura 26 apresenta a reação de esterificação do AS com 2-etilhexanol para produzir o diéster SB2.

Figura 26 - Representação da reação de esterificação do AS com 2-etilhexanol



Fonte: Autor.

5.3.3 Blendas de BL8 e SB2

As blendas foram preparadas seguindo um padrão de mistura em porcentagens volumétricas. Foram preparadas misturas de 10 em 10% do bioproduto SB2 na matriz do biolubrificante BL8 (Capítulo 4). As viscosidades das blendas foram calculadas, e foram determinadas as porcentagens de mistura que formariam biolubrificantes de diferentes graus ISO. Um modelo matemático foi definido para avaliar os valores de viscosidade das blendas, no intuito de desenvolver um padrão de formulação. Também foram avaliadas outras propriedades físico-químicas das blendas formadas, a partir das quais, foi possível determinar qual a influência do bioproduto SB2 nas propriedades das formulações com o biolubrificante BL8.

5.3.4 Caracterizações

5.3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)

A caracterização estrutural das amostras foi feita através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) unidimensional, obtidos em espectrômetro Bruker, Modelo Avance DRX-300 e DRX-500, pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC).

A avaliação das reações por RMN foi realizada pela comparação de integrais específicas relacionadas aos hidrogênios presentes na molécula. A análise da reação de esterificação foi realizada pelo aparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do metileno vizinho ao grupo alcoíla (~4,0 ppm).

As análises foram realizadas corrigindo todos os valores de integrais do gráfico pelo valor da integral do pico de referência. Como pico de referência, foi utilizado o pico relacionado aos hidrogênios vizinhos ao grupo carboxila (~2,3 ppm), calibrados para o valor 2. Este pico foi escolhido por sofrer a menor interferência após as reações realizadas.

5.3.4.2 Massa específica

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de massa específica a 20 °C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-7042

5.3.4.3 Viscosidade cinemática

O viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a determinação dos valores de viscosidade cinemática a 40 e 100 °C. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-445.

5.3.4.4 Índice de viscosidade

O método M7 do viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar foi utilizado para a análise do índice de viscosidade.

5.3.4.5 Índice de acidez

A análise de índice de acidez foi realizada de acordo com o método AOCS Cd 3d-63.

5.3.4.6 Ponto de fluidez

O equipamento CPP 5Gs da ISL foi utilizado para a determinação do ponto de fluidez. Esta análise foi realizada de acordo com o método ASTM D-97.

5.3.4.7 Estabilidade oxidativa

O equipamento Biodiesel Rancimat da METROHM foi utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa. Esta análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. O ponto que marcou uma variação de 50 μS (Delta Kappa = 50 μS) em relação à condutividade inicial representa o tempo de estabilidade da amostra.

5.4 Resultados e Discussão

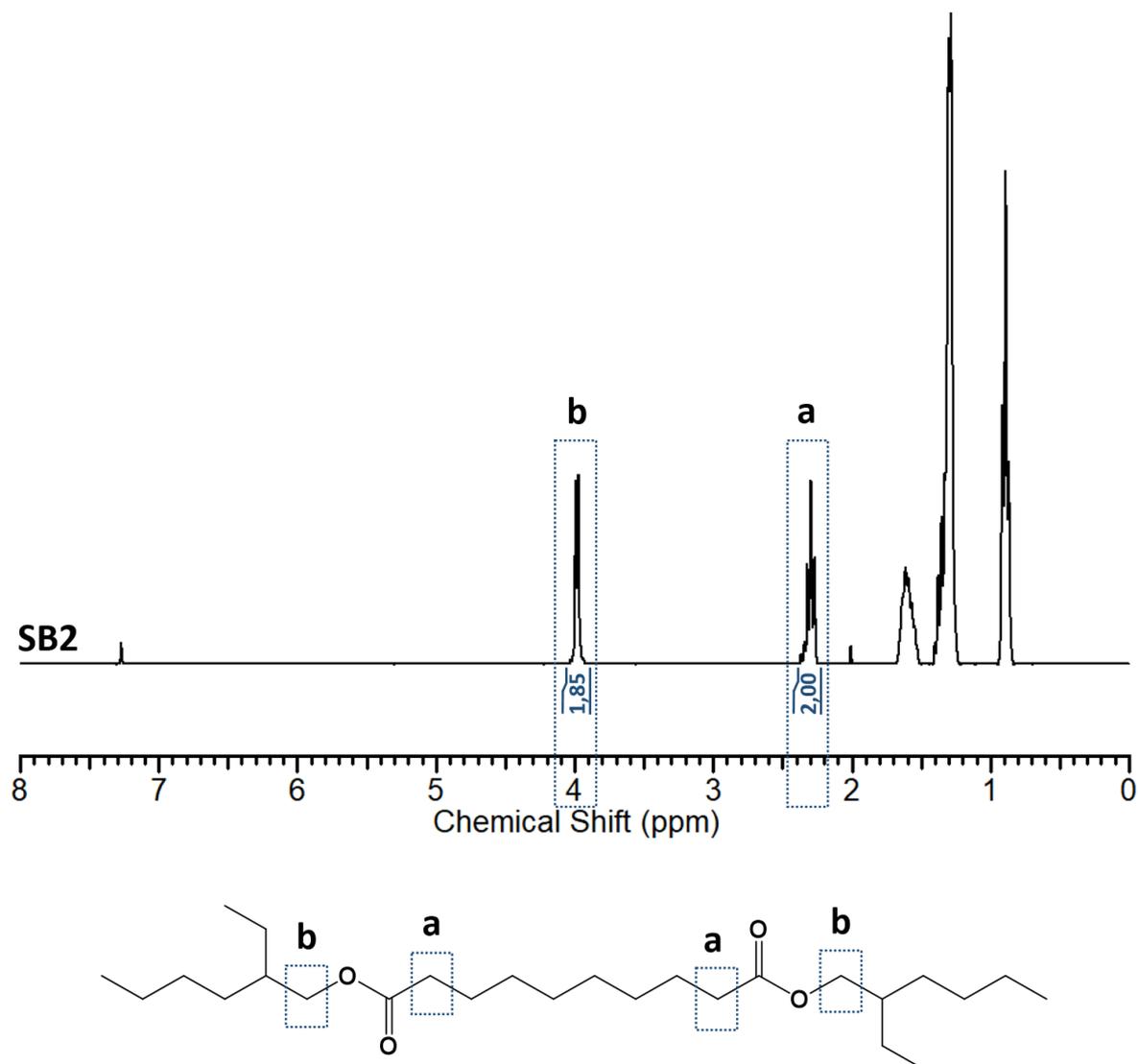
O ácido sebácico (AS) foi a matéria-prima utilizada para a síntese do bioproduto sebacato de di-2-etilhexila (SB2), produto sintetizado com o intuito de produzir diferentes formulações de blendas biolubrificantes. As propriedades físico-químicas do AS não foram medidas, pois, o material é um sólido. Apenas o índice de acidez foi medido para se calcular a conversão da reação de esterificação, 563,34 mg KOH/g. A alta acidez do ácido sebácico está relacionada com a quantidade de hidrogênios ionizáveis presentes nesta matriz, devido aos grupos carboxíla presentes em suas extremidades. Por ser um diácido, o índice de acidez do ácido sebácico se torna ainda maior que o dos ácidos graxos utilizados na síntese dos biolubrificantes.

Outra modificação necessária é referente ao estado físico do material. O ácido sebácico é encontrado como pó, assim, é necessário torná-lo um óleo, para aumentar a afinidade química e permitir a utilização na produção de formulações de blendas biolubrificantes. Analisando a estrutura do ácido sebácico, é possível notar que a única modificação química possível é a transformação dos grupos carboxíla em ésteres. É necessário que o diéster formado apresente grupos volumosos e ramificados, para conferir ao produto as melhores propriedades físico-químicas possíveis, como por exemplo, um ponto de fluidez extremamente baixo.

5.4.1 Reação de esterificação (*Síntese do estearato de di-2-etilhexila*)

O 2-etilhexanol foi o álcool escolhido para reação de esterificação. Por ser um álcool de cadeia longa, possibilita valores mais altos de viscosidade, e, por apresentar ramificações favorece um melhor comportamento a frio.

A conversão da reação de esterificação foi determinada por índice de acidez (RADE et al., 2017), e o espectro de RMN ¹H confirma a formação do produto SB2. A Figura 27 apresenta o espectro de RMN ¹H e a estrutura do SB2.

Figura 27 – Espectro de RMN ^1H e estrutura química do SB2

Fonte: Autor.

Por índice de acidez é possível analisar a conversão de AS a SB2 da seguinte forma. Os valores de índice de acidez são: 563,34 para o AS e 10,89 para SB2, estes valores estão diretamente relacionados com a modificação química e com a quantidade de hidrogênios ionizáveis presentes nas moléculas. O valor de 563,34 é referente a 100% de hidrogênios ácidos. Por proporcionalidade, 10,89 representa que aproximadamente 2% da matriz ainda apresenta hidrogênios ácidos. Sendo assim, o valor da conversão de AS a SB2 é de 98%. Já por RMN ^1H , é possível analisar a formação de SB2 pelo surgimento do pico em deslocamento de $\sim 4,0$ ppm, referente aos hidrogênicos do metileno vizinho ao grupo alcoóla, na Figura 27. A Tabela 21 apresenta as propriedades do sebacato de di-2-etilhexila (SB2).

Tabela 21 - Propriedades físico-químicas do Sebacato de di-2-etilhexila

Análise	Unidade	Resultado
Índice de Acidez	mg KOH/g	10,89
Massa Específica (20 °C)	g/cm ³	0,9210
Viscosidade Cinemática (40 °C)	mm ² /s	13,588
Viscosidade Cinemática (100 °C)	mm ² /s	3,504
Índice de Viscosidade	-	142,0
Ponto de Fluidez	°C	-75
Estabilidade Oxidativa	h	15,19

Fonte: Autor.

É possível observar que a reação de esterificação altera a estado físico do material, e possibilita a produção de um bioproduto oleoso com característica de lubrificante e com propriedades físico-químicas que possibilitam a formulação de blendas com propriedades melhoradas. Após a reação de esterificação, o produto apresenta um valor de acidez de 10,89 mg KOH/g.

A formação dos grupos ésteres confere aos produtos duas principais vantagens frente ao ácido sebácico. A primeira é a possibilidade de a molécula apresentar grupos químicos semelhantes aos dos biolubrificantes aumentando a afinidade química, e a segunda é que, com a inserção de cadeias volumosas e ramificadas, ocorre uma redução acentuada no ponto de fluidez do material (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012), possibilitando que este seja usado para

aplicações em ambientes mais frios. Por ter uma cadeia menor e por possibilitar a inserção de dois grupos volumosos e ramificados, o ácido sebácico gera um produto especial, com ponto de fluidez demasiadamente menor que os biolubrificantes sintetizados.

A viscosidade do produto não pode ser comparada com a do ácido sebácico, pois, este é um sólido. Porém, após a reação, o produto torna-se um óleo de baixa viscosidade e, de acordo com a Tabela 6, é possível observar que o bioproduto sintetizado se enquadra no grau de viscosidade ISO 15. Devido à baixa viscosidade, o bioproduto pode ser usado na formação de blendas com biolubrificantes de viscosidades mais altas, para produzir uma série de formulações com propriedades de lubrificação diversificadas.

A estabilidade oxidativa do produto não pode ser comparada com a do ácido sebácico, pelo mesmo motivo citado acima, porém, apresenta um valor bastante alto. Provavelmente, o valor encontrado para o produto sintetizado é melhor que o de partida, pois, os grupos ésteres formados são quimicamente mais estáveis a sofrerem oxidação que os grupos carboxíla presentes no ácido sebácico (SALIMON; SALIH; ADDULLAH, 2012).

5.4.2 Blendas de BL8 e SB2

Buscando a produção de uma série de formulações com propriedades de lubrificação diversificadas e a avaliação das melhorias nas propriedades físico-químicas causadas pela adição do bioproduto SB2, foram produzidas blendas formadas entre o biolubrificante BL8 e o bioproduto SB2. As blendas foram produzidas por misturas volumétricas com variação de 10 em 10% dos dois produtos.

A Tabela 22 apresenta a porcentagem de SB2 utilizado na formulação da mistura Biolubrificante+Bioproduto e as propriedades físico-químicas das blendas formadas. A partir dos valores dessas propriedades, é possível determinar as porcentagens de mistura que causam mudanças significativas para as possíveis aplicações.

Tabela 22 - Propriedades físico-químicas das blendas BL8/SB2

% SB2 em BL8	V (40 °C)	V (100 °C)	IV	PF	EO
0	30,201	5,597	126,0	-3	1,35
10	28,302	5,390	128,0	-6	1,05
20	25,185	5,045	130,0	-9	1,21
30	23,368	4,803	129,0	-15	1,67
40	21,415	4,581	132,0	-18	1,27
50	19,859	4,396	135,0	-24	1,25
60	18,715	4,269	138,0	-27	1,63
70	17,537	4,083	137,0	-30	1,98
80	15,496	3,784	139,0	-33	2,15
90	14,538	3,691	133,0	-45	3,42
100	13,588	3,504	142,0	-75	15,19

Fonte: Autor.

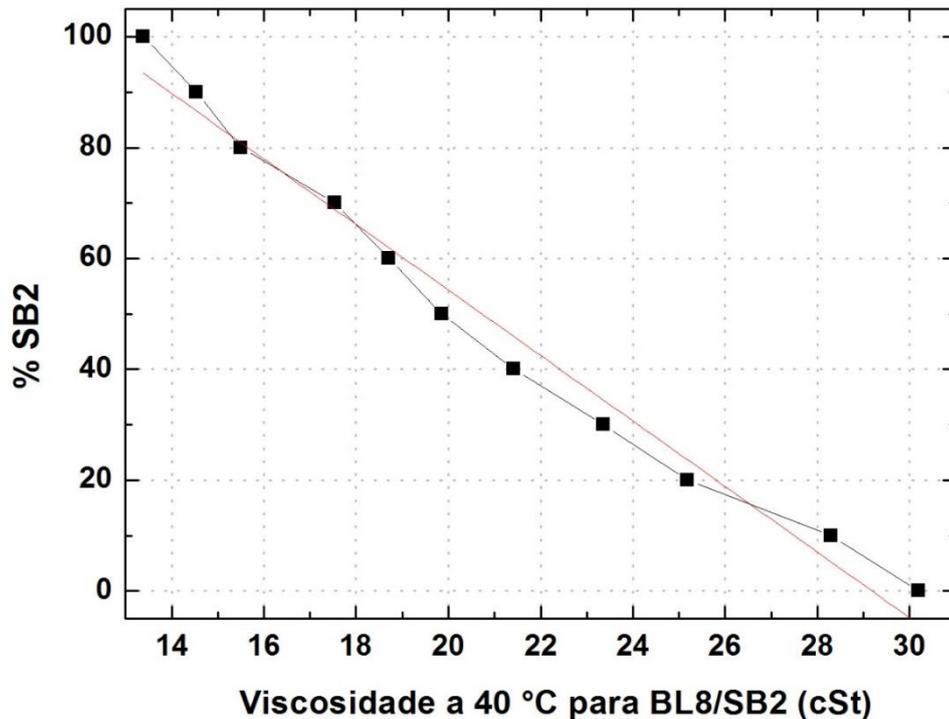
Os valores de viscosidade obtidos mostram que, para as blendas formadas, há um comportamento gradual dessa propriedade. Quanto maior a porcentagem de SB2, menor é a viscosidade da blenda formada. A partir da Tabela 22, avaliando os valores de viscosidades obtidos, é possível determinar a aplicação industrial ISO de cada blenda biolubrificante produzida. É possível utilizar a tabela de classificação ISO (Tabela 6) para determinar essas aplicações a partir dos graus de viscosidade.

É possível observar que as blendas formadas são capazes de atender a três graus de viscosidade ISO: 15 (80 a 100% de SB2); 22 (30 a 50% de SB2) e 32 (0 e 10% de SB2). Os valores intermediários às porcentagens que têm aplicação ISO, neste caso específico, não se encaixam em nenhum grau de aplicação, mas podem se enquadrar em outras classificações de viscosidade. Esses valores mostram que existe uma faixa de aplicação como lubrificantes industriais, tanto para os produtos de partida, quanto para as blendas formadas pelos produtos BL8 e SB2.

Como a viscosidade é uma propriedade crucial para determinar a aplicação específica de uma formulação, é possível utilizar os valores obtidos para construir um gráfico da %SB2 vs valores de viscosidade a 40 °C e avaliar o perfil de viscosidade das blendas formuladas, este gráfico é apresentado na Figura 28. Foi escolhida a

viscosidade a 40 °C para o estudo do perfil de viscosidade das blendas formuladas, pois esta é a propriedade utilizada para especificar o grau de aplicação ISO.

Figura 28 - Viscosidades a 40 °C de BL8/SB2 vs %SB2



Fonte: Autor.

A partir deste gráfico, é possível determinar a equação da reta que representa o comportamento dos valores de viscosidade das blendas produzidas, Equação 1.

$$Y = 172,468 - 5,908X \quad (\text{Equação 1})$$

O valor de nível de confiança (R^2) encontrado foi de 0,9784, um valor maior que 0,95 mostra que a equação representa bem o gráfico. Para esta equação da reta, Y é a porcentagem de SB2 na blenda e X é o valor de viscosidade específico para a formulação. Para blendas formadas a partir da mistura de outros dois produtos, pode ser necessário utilizar outros parâmetros matemáticos para analisar os resultados.

O modelo matemático encontrado permite determinar a composição da blenda que gera uma formulação com valor de viscosidade específico, possibilitando gerar diversas aplicações ISO a partir das blendas, além da utilização dos produtos isoladamente. Quanto maior é a diferença entre os valores de viscosidade dos componentes isoladamente, maior é o intervalo de graus de viscosidade possível de ser alcançado pelas blendas formuladas entre estes componentes, podemos citar como exemplos: blendas que alcançam do grau ISO 15 ao grau ISO 32 (como neste trabalho); blendas que alcançam do grau ISO 22 ao grau ISO 100; etc. Além disso, esse modelo matemático pode possibilitar uma aplicação mecatrônica, onde um equipamento pode ser programado para formular blendas de diferentes composições, de acordo com um valor de viscosidade de interesse.

Outras propriedades devem ser avaliadas na investigação de quais são os benefícios da produção de blendas com o bioproduto SB2. O índice de viscosidade não sofre variações consideráveis, ou seja, variações que possam ser consideradas como melhorias. A estabilidade oxidativa até 50% de SB2 na matriz do BL8 não mostra nenhum tipo de padrão, porém, para blendas acima de 50% de SB2, o valor começa a subir gradualmente, mostrando que, a partir dessa composição, o bioproduto passa a melhorar esta propriedade. A propriedade que mais sofre variação é o ponto de fluidez. Em todas as formulações, a adição do SB2 baixou o valor medido para essa propriedade, assim, dependendo do uso, o bioproduto SB2 pode se caracterizar como um abaixador do ponto de fluidez. Quanto maior é a porcentagem de SB2 na blenda, menor é o ponto de fluidez obtido.

Para o grau ISO 15, o bioproduto SB2 pode ser considerado o melhor produto a ser aplicado, pois, apresenta maior estabilidade oxidativa, maior índice de viscosidade e menor ponto de fluidez, além de ser sintetizado a partir de uma única reação. Para o ISO 22, a formulação com 30% de SB2 pode ser considerada a melhor blenda a ser aplicada, pois apresenta melhor estabilidade oxidativa, ponto de fluidez relativamente baixo e utiliza menor quantidade de bioproduto na formulação. Se fosse necessário um ponto de fluidez mais baixo que $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, então a formulação 50% poderia ser a mais interessante. Para o ISO 32, o biolubrificante BL8 pode ser considerado o melhor produto a ser aplicado, pois não seria vantajoso produzir o SB2 e trabalhar com produção da blenda 10% para melhorias pouco significativas. De maneira geral, é possível observar que a adição do bioproduto melhora as

propriedades de aplicação do biolubrificante, tendo possível aplicação como melhorador de propriedades físico-químicas na formulação de blendas, ou bioaditivo.

5.5 Conclusão

A partir do ácido sebáico, foi possível sintetizar o bioproduto SB2. A reação de síntese do SB2 ocorreu de maneira satisfatória e com alta conversão. Este bioproduto possibilitou a produção de diversas formulações com o biolubrificante BL8, melhorando suas propriedades físico-químicas. A partir das formulações produzidas, foi possível obter blendas biolubrificantes com três tipos de graus ISO: 15, 22 e 32. Foi possível observar que a adição do bioproduto SB2 melhorou o ponto de fluidez em todas as formulações, e quanto maior foi a porcentagem de SB2 adicionado, menor foi o ponto de fluidez medido. SB2 apresentou o menor ponto de fluidez entre os produtos sintetizados neste trabalho, $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para as formulações a partir de 50% de SB2 na matriz do biolubrificante, houve um aumento proporcional na estabilidade oxidativa. Desta forma, foi possível observar que a utilização do bioproduto SB2 na produção de formulações com biolubrificantes foi satisfatória, e favoreceu a melhoria de propriedades para aplicação. A avaliação do perfil de viscosidade das blendas biolubrificantes permite determinar a composição que geram formulações com graus de viscosidade ISO específicos.

CAPÍTULO 6: ESTUDO CATALÍTICO DO PSSA E DO SiO₂-PSSA NA REAÇÃO DE ABERTURA DOS ANÉIS OXIRANOS PARA SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES

RESUMO

Catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados em diversos processos reacionais, devido suas vantagens de aplicação. Na busca por materiais de baixo custo que sejam capazes catalisar reações e processos, o poliestireno sulfonado se apresenta como uma alternativa. Nesta parte do trabalho, foram testados dois catalisadores na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de biolubrificantes: o poliestireno sulfonado (PSSA) e o poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica (SiO₂-PSSA). O objetivo principal desta parte foi avaliar a eficiência catalítica dos dois materiais na reação de abertura dos anéis oxiranos, além de realizar um estudo catalítico mais robusto para o catalisador com melhor resultado de conversão, variando: porcentagem de catalisador, temperatura, tempo reacional e ciclos de reuso. O teste catalítico mostrou que o PSSA (100% de conversão) tem melhores propriedades catalíticas que o SiO₂-PSSA (9% de conversão), para a reação estudada. Assim, foi realizado um estudo catalítico mais robusto com o PSSA, onde foi possível avaliar que: quanto maior a porcentagem de catalisador, mais alta é a conversão (10% de catalisador; conversão de 100%); a temperatura reacional ideal é 50 °C (menor temperatura; conversão de 100%); a partir de 1 hora, a conversão se estabiliza; e até o terceiro ciclo reacional, com o catalisador recuperado, não houve redução na eficiência catalítica. Foi possível concluir que o PSSA é um catalisador com possibilidade de aplicação na abertura de anéis oxiranos para síntese de ésteres biolubrificantes, por apresentar alta eficiência catalítica e possibilidade de reuso.

Palavras-chaves: Catálise heterogênea; Poliestireno sulfonado; Reação de abertura dos anéis oxiranos.

ABSTRACT

Heterogeneous catalysts are widely used in several reaction processes, due to their advantages of application. In the search for low-cost materials that are able to catalyze reactions and processes, the polystyrene sulfonated presents itself as an alternative. In this part of the work, two catalysts were tested in the oxirane rings opening reaction for the synthesis of biolubricants: the polystyrene sulfonated (PSSA) and the polystyrene sulfonated supported on a silica matrix (SiO₂-PSSA). The main objective of this part was to evaluate the catalytic efficiency of the two materials in the oxirane rings opening reaction, besides to perform a more robust catalytic study for the catalyst with the best conversion result, varying: catalyst percentage, temperature, reaction time and cycles of reuse. The catalytic test showed that PSSA (100% conversion) has better catalytic properties than SiO₂-PSSA (9% conversion), for the reaction studied. Thus, a more robust catalytic study was performed with the PSSA, where it was possible to evaluate that: the higher the catalyst percentage, the higher the conversion (10% catalyst; 100% conversion); the ideal reaction temperature is 50 °C (lowest temperature; 100% conversion); after 1 hour, the conversion stabilizes; and until the third reaction cycle, with the catalyst recovered, there was not reduction in catalytic efficiency. It was possible to conclude that PSSA is a catalyst with the possibility of application in the oxirane rings opening reaction for the synthesis of biolubricant esters, because it presents high catalytic efficiency and the possibility of reuse.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Sulphonated polystyrene; Oxirane rings opening reaction.

6.1 Introdução

Catalisadores heterogêneos têm atraído muita atenção, além de estarem sendo utilizados em várias modificações químicas e processos relacionados a aplicações industriais. Outra temática que tem ganhado importância é o desenvolvimento industrial de produtos químicos derivados de biomassa, como por exemplo os biolubrificantes sintéticos.

As reações utilizadas para produção de ésteres biolubrificantes sintéticos podem ser catalisadas por catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos. Um catalisador bastante utilizado nas pesquisas de síntese de biolubrificantes é a Amberlyst 15 (OH et al., 2013), este catalisador possui propriedades únicas como atóxicidade, possibilidade de reuso, estabilidade química e física e possibilidade de utilização por um período prolongado (LIU; LIU; ZHANG, 2008).

Na busca por novos materiais, há um grande interesse na utilização de matérias-primas recicláveis, como por exemplo o poliestireno (MARTÍN-ALFONSO; VALENCIA; FRANCO, 2013). O poliestireno sulfonado tem estrutura química semelhante à da Amberlyst 15, sítios sulfônicos ácidos, tendo como vantagem a possibilidade de ser produzido a partir de matéria-prima reciclável, além disso este catalisador não sofrer lixiviação e nem degradação térmica (ALONSO-FAGÚNDEZ et al., 2014).

Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência catalítica do poliestireno sulfonado (PSSA) e do poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica (SiO_2 -PSSA) na reação de abertura dos anéis oxiranos. O ineditismo desta parte do trabalho é a avaliação dos dois catalisadores nesta reação. A justificativa para realização desta etapa está na novidade citada e no interesse de desenvolver estudo com catalisadores recicláveis de baixo custo. Foi realizado um teste catalítico com os dois materiais e posteriormente foi realizado um estudo catalítico mais robusto com o PSSA. O estudo catalítico foi realizado avaliando a porcentagem de catalisador, a temperatura e avaliação do tempo reacional. Foi também realizado um teste dos reuso do catalisador em três ciclos reacionais. Os produtos reacionais foram avaliados por RMN ^1H .

6.2 Objetivos

6.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a utilização dos catalisadores poliestireno sulfonado (PSSA) e poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica (SiO₂-PSSA) na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de ésteres biolubrificantes.

6.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar teste catalítico com PSSA e com SiO₂-PSSA;
- Realizar estudo catalítico com o PSSA, catalisador que apresentou melhores resultados de conversão;
- Testar a utilização de catalisadores de baixo custo na reação de abertura dos anéis oxiranos para síntese de ésteres biolubrificantes.

6.3 Metodologia

6.3.1 Materiais

Os catalisadores testados foram fornecidos pelo Dr. Manuel Lopez Granados do Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP). Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica da marca Sigma-Aldrich. Todas as soluções de trabalho utilizadas foram preparadas em água destilada. O gás nitrogênio foi adquirido da empresa White Martins.

6.3.2 Teste catalítico do SiO_2 -PSSA e do PSSA

Foram testados dois catalisadores na reação de abertura dos anéis oxiranos: SiO_2 -PSSA e PSSA. O PSSA é um catalisador produzido através da sulfonação do poliestireno. O PSSA utilizado neste trabalho foi sintetizado a partir de poliestireno reciclável, proveniente de copos plásticos recicláveis. O SiO_2 -PSSA é o PSSA suportado em uma matriz de sílica. Estes catalisadores foram gentilmente fornecidos pelo Dr. Manuel Lopez Granados do Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP). A metodologia de obtenção destes catalisadores é descrita por Alonso-fagúndez et al. (2014).

O 9-epóxi oleato de 2-etilhexila (O2E) foi utilizado nas reações de abertura dos anéis oxiranos com 2-etilhexanol. Foram utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos o SiO_2 -PSSA e o PSSA. A razão molar utilizada foi de 3 de álcool: 1 de O2E, e a massa de catalisador utilizada foi referente a 10% da massa de O2E. Foi também realizada uma reação com a razão molar de 3 de álcool: 1 de O2E, porém sem catalisador, para avaliar a influência específica dos catalisadores estudados. O tempo de reação foi de 4 horas, a 70 °C, sob agitação, e sob atmosfera inerte de nitrogênio (Adaptado de Salih et al. (2017)). Após o fim das reações, foram realizadas filtrações e lavagens com solução de bicarbonato de sódio 5% e com água. O excesso de água foi retirado usando sulfato de sódio anidro. Os conteúdos reacionais foram destilados no Kugelrohr, sob vácuo, a 130 °C, para completa evaporação do 2-etilhexanol em excesso. Os produtos obtidos foram analisados por RMN ^1H para avaliar as conversões de O2E a BL7 (Moléculas apresentadas no Capítulo 3).

6.3.3 Estudo catalítico do PSSA

Após avaliar que o PSSA apresentou os melhores resultados catalíticos na reação de abertura dos anéis oxiranos, foi realizado um estudo mais robusto em diferentes: porcentagens de catalisador (1, 5 e 10%), temperaturas reacionais (30, 50, 70 e 90 °C) e tempos de reação (estudo cinético). Foi realizado também um estudo dos ciclos de reuso do catalisador. A recuperação do catalisador foi realizada a partir da lavagem do material com diclorometano, para retirar o excesso de óleo presente, seguida de filtração a vácuo. Posteriormente, o catalisador foi dissolvido em água, levado à mufla, onde foi seco, a 120 °C, por 3 horas, e depois macerado.

6.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H)

A caracterização estrutural das amostras foi feita através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) unidimensional, obtidos em espectrômetro Bruker, Modelo Avance DRX-300 e DRX-500, pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC).

A avaliação das reações por RMN foi realizada pela comparação de integrais específicas relacionadas aos hidrogênios presentes na molécula. A avaliação da reação de abertura dos anéis oxiranos foi realizada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do anel oxirano (~2,9 ppm), e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados a hidrogênios de metileno vizinho a hidroxila e éter (entre 3,0 e 3,5 ppm).

As análises foram realizadas corrigindo todos os valores de integrais do gráfico pelo valor da integral do pico de referência. Como pico de referência, foi utilizado o pico relacionado aos hidrogênios vizinhos ao grupo carboxila (~2,3 ppm), calibrados para o valor 2. Este pico foi escolhido por sofrer a menor interferência após as reações realizadas.

6.4 Resultados e Discussão

6.4.1 Teste catalítico do SiO₂-PSSA e do PSSA

A avaliação da reação de abertura dos anéis oxiranos foi realizada pelo desaparecimento do pico relacionado aos hidrogênios do anel oxirano (~2,9 ppm), e confirmada pelo aparecimento de picos relacionados a hidrogênios de metileno vizinho a hidroxila e éter (entre 3,0 e 3,5 ppm).

A conversão da reação de abertura dos anéis oxiranos foi determinada por RMN ¹H, através da diminuição ou total desaparecimento da integral relacionada aos hidrogênios do anel oxirano (~2,9 ppm). Para as reações com total desaparecimento do pico, foi considerada conversão total dos anéis oxiranos, e para as reações com pico de anel oxirano remanescente, foi utilizada a Equação 2.

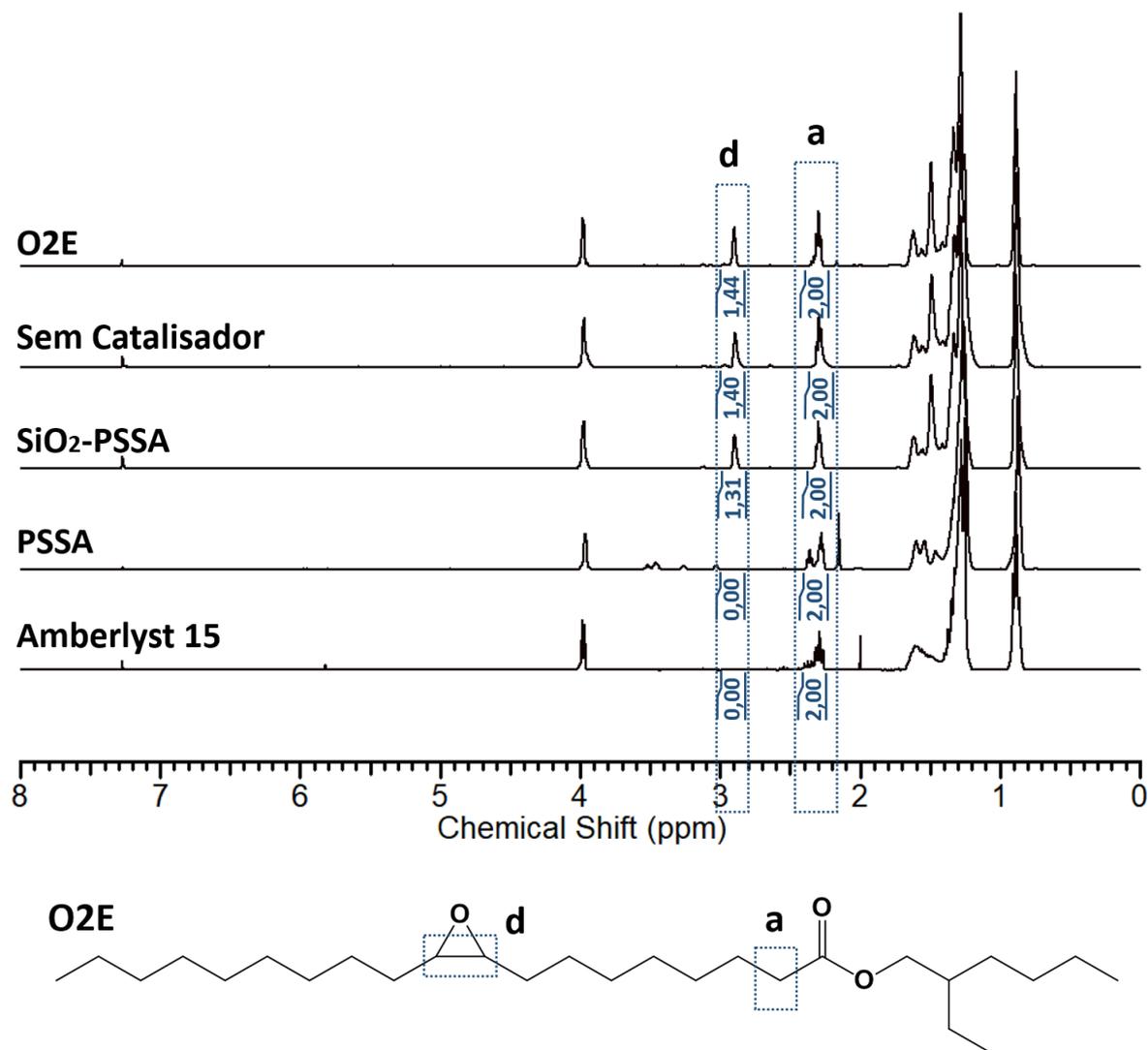
$$C = \left[1 - \left(\frac{I_{final}}{I_{inicial}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- I_{final} é o valor da integral de ~2,9 ppm do produto obtido após a reação;
- I_{inicial} é o valor da integral de ~2,9 ppm do material de partida.

A Figuras 29 apresenta os espectros de RMN ¹H do O2E (produto antes da reação de abertura dos anéis oxiranos) e dos resultados das reações: sem calisador, com SiO₂-PSSA, com PSSA e com Amberlyst 15. A Tabela 23 apresenta os resultados dos valores de área integrada para o pico referente a hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm), antes (I_{inicial}) e depois das reações (I_{final}), e os valores de conversão.

Figura 29 – Espectro de RMN ^1H do O2E e dos resultados das reações: sem catalisador, com $\text{SiO}_2\text{-PSSA}$, com PSSA e com Amberlyst 15



Fonte: Autor.

Tabela 23 – Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações sem catalisador e com: $\text{SiO}_2\text{-PSSA}$, PSSA e Amberlyst 15; e valores de conversão

Dados	O2E	Sem Catalisador	$\text{SiO}_2\text{-PSSA}$	PSSA	Amberlyst 15
final	-	1,40	1,31	0,00	0,00
inicial	1,44	-	-	-	-
Conversão (%)	-	2,8	9	100	100

Fonte: Autor.

A partir dos valores encontrados na Tabela 14, é possível avaliar a eficiência dos dois catalisadores testados (SiO_2 -PSSA e PSSA) e comparar com o catalisador comercial Amberlyst 15. Estes catalisadores foram escolhidos para serem testados por serem sintetizados a partir de poliestireno reciclável, e por apresentarem estrutura química semelhante à da Amberlyst 15, grupos sulfônicos ácidos em matriz polimérica. O valor de conversão obtido para o teste sem catalisador mostra que a reação não tem capacidade de ocorrer com eficiência por si só.

O catalisador SiO_2 -PSSA não se mostrou eficiente para a reação de abertura dos anéis oxiranos, nas condições estudadas, apresentando apenas uma conversão de 9%. Isso ocorre por que a estrutura do material é formada por PSSA disperso na superfície da sílica, assim, numa mesma quantidade de massa de catalisador, há uma menor quantidade de sítios ácidos disponíveis para catalisar a reação, fazendo com a eficiência catalítica seja menor.

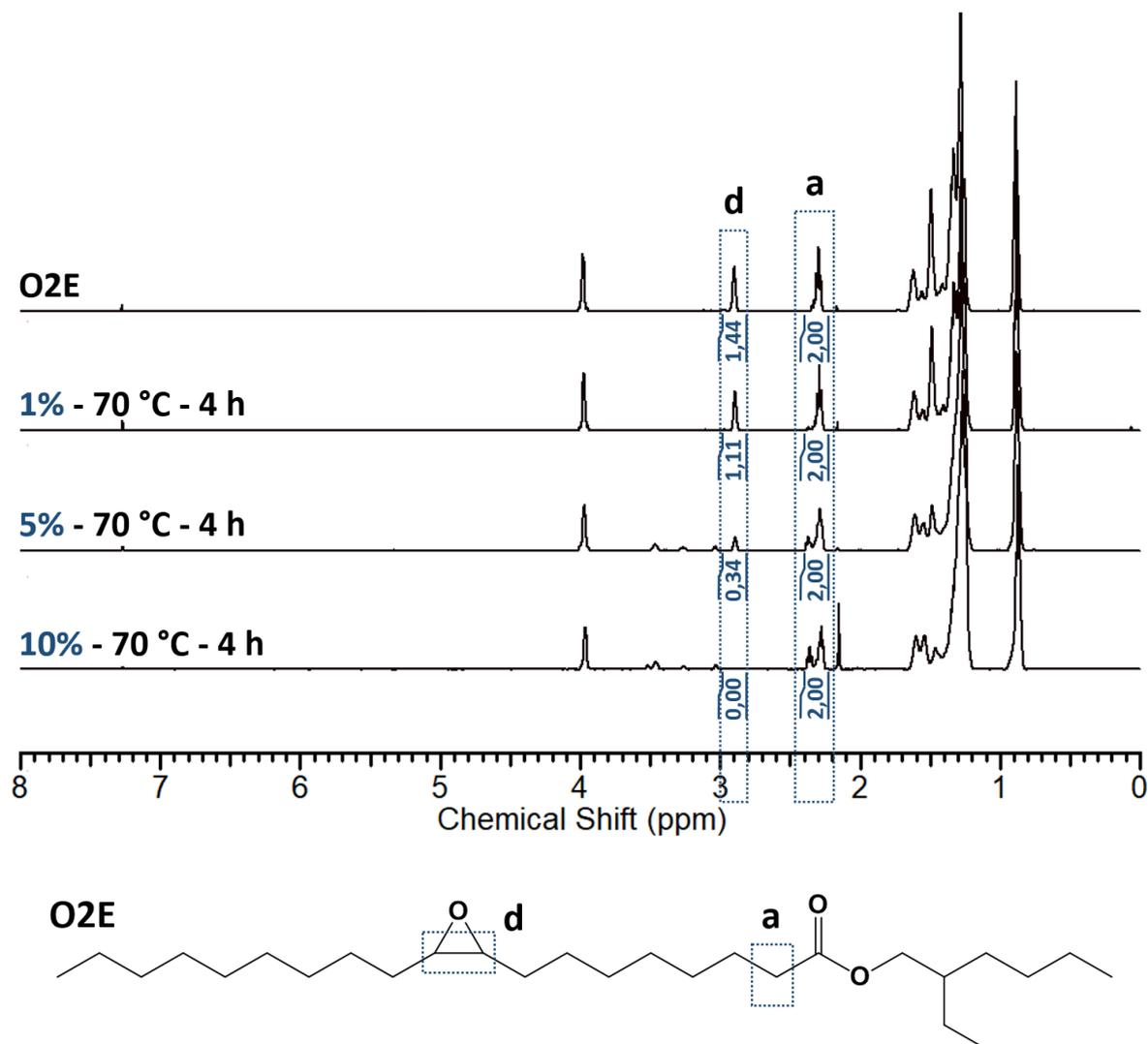
O catalisador PSSA se mostrou muito eficiente para a reação de abertura dos anéis oxiranos, nas condições estudadas, apresentando completa conversão. A alta conversão está relacionada à grande quantidade de sítios ácidos disponíveis no material. Este catalisador apresenta uma boa possibilidade de aplicação na síntese de biolubrificantes, pois, além de apresentar alta eficiência catalítica ácida, pode ser obtido a partir de uma matéria-prima reciclável de baixo custo.

6.4.2 Estudo catalítico do PSSA

6.4.2.1 Estudo da porcentagem de catalisador

Para estudar a influência da porcentagem de PSSA na conversão da reação de abertura dos anéis oxiranos, foram testadas três quantidades de catalisador: 1, 5 e 10%. Nos três testes, apenas as quantidades de catalisador variaram, as condições reacionais em comum foram: 70 °C, 4 horas de reação e agitação de 900 rpm. A Figura 30 apresenta os espectros do produto de partida, O2E e dos resultados das reações variando a porcentagem de catalisador. A Tabela 24 apresenta os resultados dos valores de área integrada para o pico referente a hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm), antes (I_{inicial}) e depois das reações (I_{final}), e os valores de conversão.

Figura 30 - Espectro de RMN ^1H do O2E e dos resultados das reações com quantidade de catalisador: 1%, 5% e 10%



Fonte: Autor.

Tabela 24 – Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com quantidade de catalisador de: 1%, 5% e 10%; e valores de conversão

Dados	O2E	1%	5%	10%
I _{final}	-	1,11	0,34	0,00
I _{inicial}	1,44	-	-	-
Conversão (%)	-	22,9	76,4	100

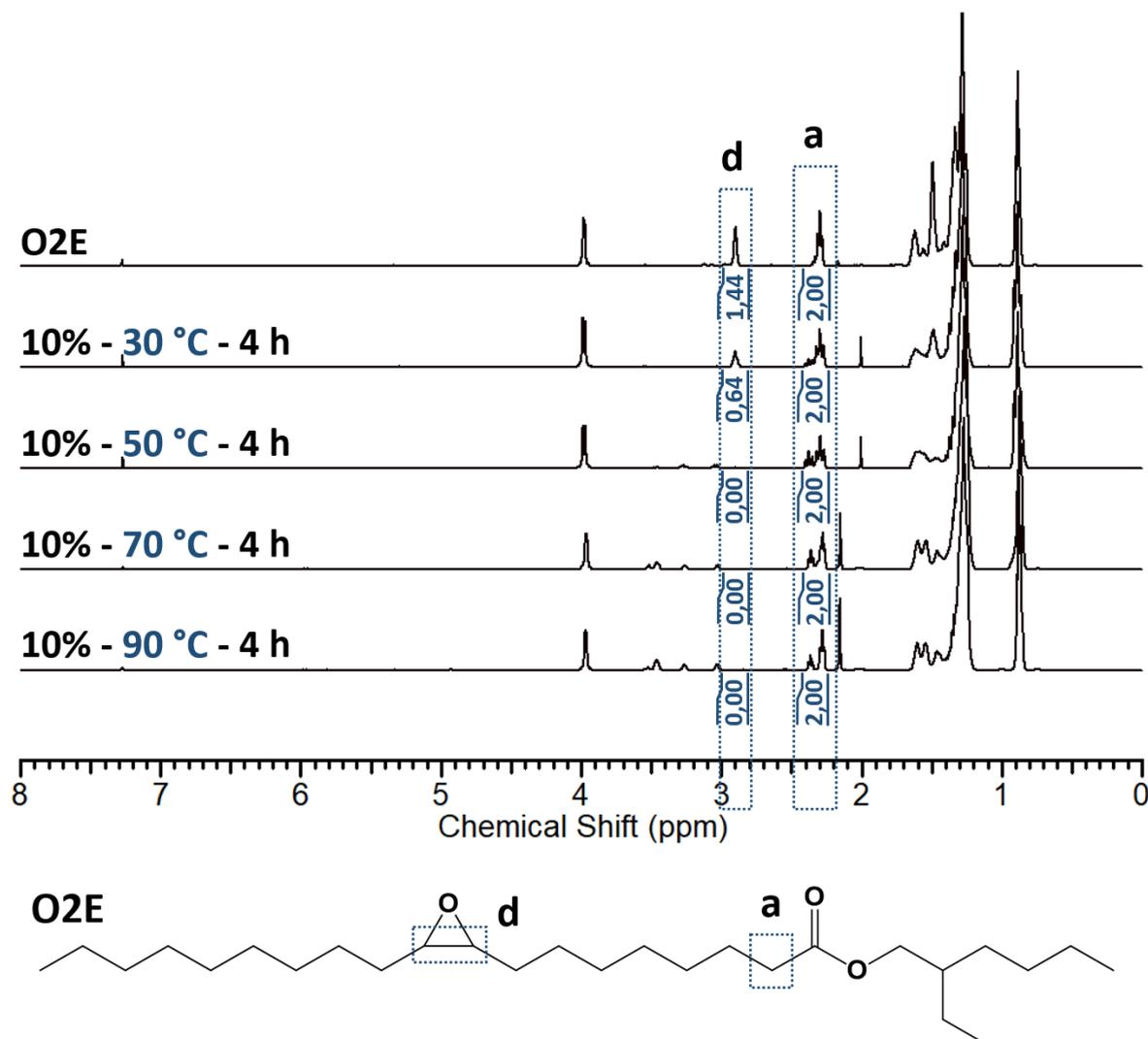
Fonte: Autor.

O teste realizado com 1% de PSSA não se mostrou um resultado satisfatório, na condição estudada, pois mostra uma conversão menor de 25%. Já o teste com 5% apresentou um resultado satisfatório, por apresentar uma conversão de mais de 75%, utilizando uma quantidade média de catalisador. O melhor resultado encontrado foi para o teste com 10% de PSSA, 100% de conversão. É possível observar que quanto maior a quantidade de catalisador, maior é a conversão obtida. Isso ocorre, pois, como são as extremidades sulfônicas que favorecem o processo catalítico, quanto maior a quantidade de catalisador, maior é a quantidade de sítios catalíticos ácidos disponíveis para serem utilizados no processo. Uma quantidade maior que 10% não foi testada, por ser uma quantidade muito alta para se utilizar o material como catalisador, e por já ter sido atingida a máxima conversão.

6.4.2.2 Estudo da temperatura reacional

Para estudar a influência da temperatura reacional na conversão da reação de abertura dos anéis oxiranos, foram testadas quatro temperaturas: 30, 50, 70 e 90 °C. Para os quatro testes, apenas as temperaturas variaram, as condições reacionais em comum foram: 10% de catalisador em relação à massa de material de partida, 4 horas de reação e agitação de 900 rpm. A Figura 31 apresenta os espectros do produto de partida, O2E e dos resultados das reações variando a temperatura. A Tabela 25 apresenta os resultados dos valores de área integrada para o pico referente a hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm), antes (I_{inicial}) e depois das reações (I_{final}), e os valores de conversão.

Figura 31 - Espectro de RMN ^1H do O2E e dos resultados das reações com temperatura de: 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C



Fonte: Autor.

Tabela 25 – Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com temperatura de: 30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C; e valores de conversão

Dados	O2E	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
lfinal	-	0,64	0,00	0,00	0,00
linicial	1,44	-	-	-	-
Conversão (%)	-	55,5	100	100	100

Fonte: Autor.

A temperatura é uma das condições mais importantes de se avaliar em um estudo de variáveis reacionais, pois, está relacionada diretamente com a conversão e com a quantidade de calor gasto no processo, influenciando diretamente no custo final produção.

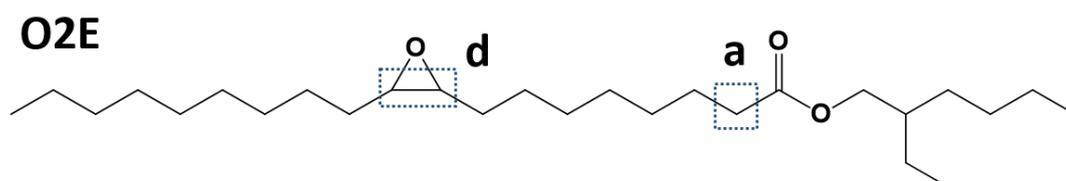
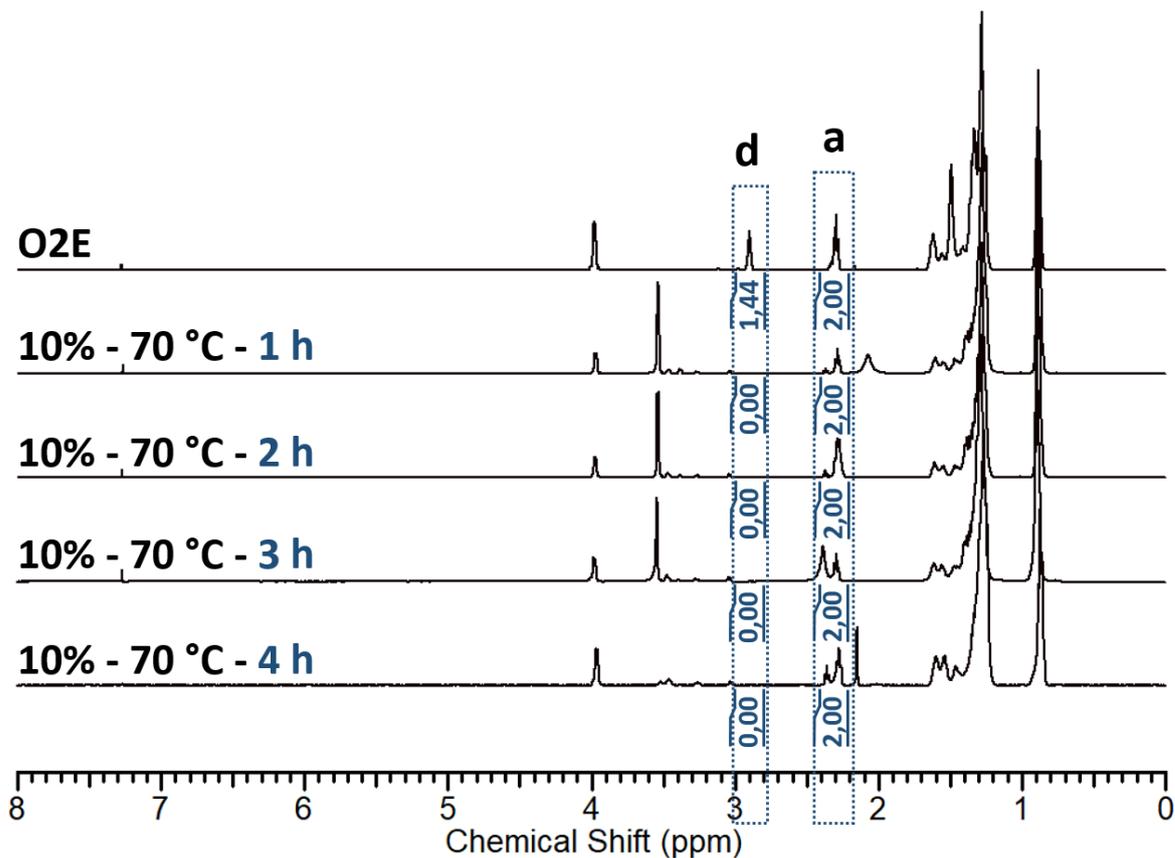
A 30 °C, tem-se apenas 55,5% de conversão. Embora não seja um valor de conversão tão alto, é um resultado satisfatório, devido ser obtido à temperatura ambiente, evidenciando a alta eficiência catalítica do PSSA na reação de abertura dos anéis oxiranos. A 50 °C, tem-se 100% de conversão. Este resultado é importante, pois mostra que, a uma temperatura relativamente branda, é possível obter uma conversão completa, confirmando, assim, a alta eficiência catalítica do PSSA. A 70 °C e a 90 °C, a conversão também foi de 100%.

A partir dos valores obtidos é possível observar que a temperatura ideal para se utilizar o PSSA na reação de abertura dos anéis oxiranos é 50 °C, por ser uma temperatura relativamente baixa (menor custo energético reacional), e por apresentar uma conversão completa (100% de conversão). Uma temperatura reacional mais alta não foi testada, por ser prejudicial à utilização do PSSA como catalisador (ALONSO-FAGÚNDEZ et al., 2014).

6.4.2.3 Estudo cinético

Para estudar a cinética da reação de abertura de anéis oxiranos com o PSSA, foram avaliados quatro tempos de reação: 1, 2, 3 e 4 horas. Para os quatro testes, apenas o tempo reacional variou, as condições reacionais em comum foram: 10% de catalisador em relação à massa de material de partida, 70 °C e agitação de 900 rpm. A Figura 32 apresenta os espectros do produto de partida, O2E e dos resultados das reações variando o tempo reacional. A Tabela 26 apresenta os resultados dos valores de área integrada para o pico referente a hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm), antes ($I_{inicial}$) e depois das reações (I_{final}), e os valores de conversão.

Figura 32 - Espectro de RMN ^1H do O2E e dos resultados das reações com tempo reacional de: 1 h, 2 h, 3 h e 4 h



Fonte: Autor.

Tabela 26 – Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações com tempo reacional de: 1 h, 2 h, 3 h e 4 h; e valores de conversão

Dados	O2E	1 h	2 h	3 h	4 h
l_{final}	-	0,00	0,00	0,00	0,00
l_{inicial}	1,44	-	-	-	-
Conversão (%)	-	100	100	100	100

Fonte: Autor.

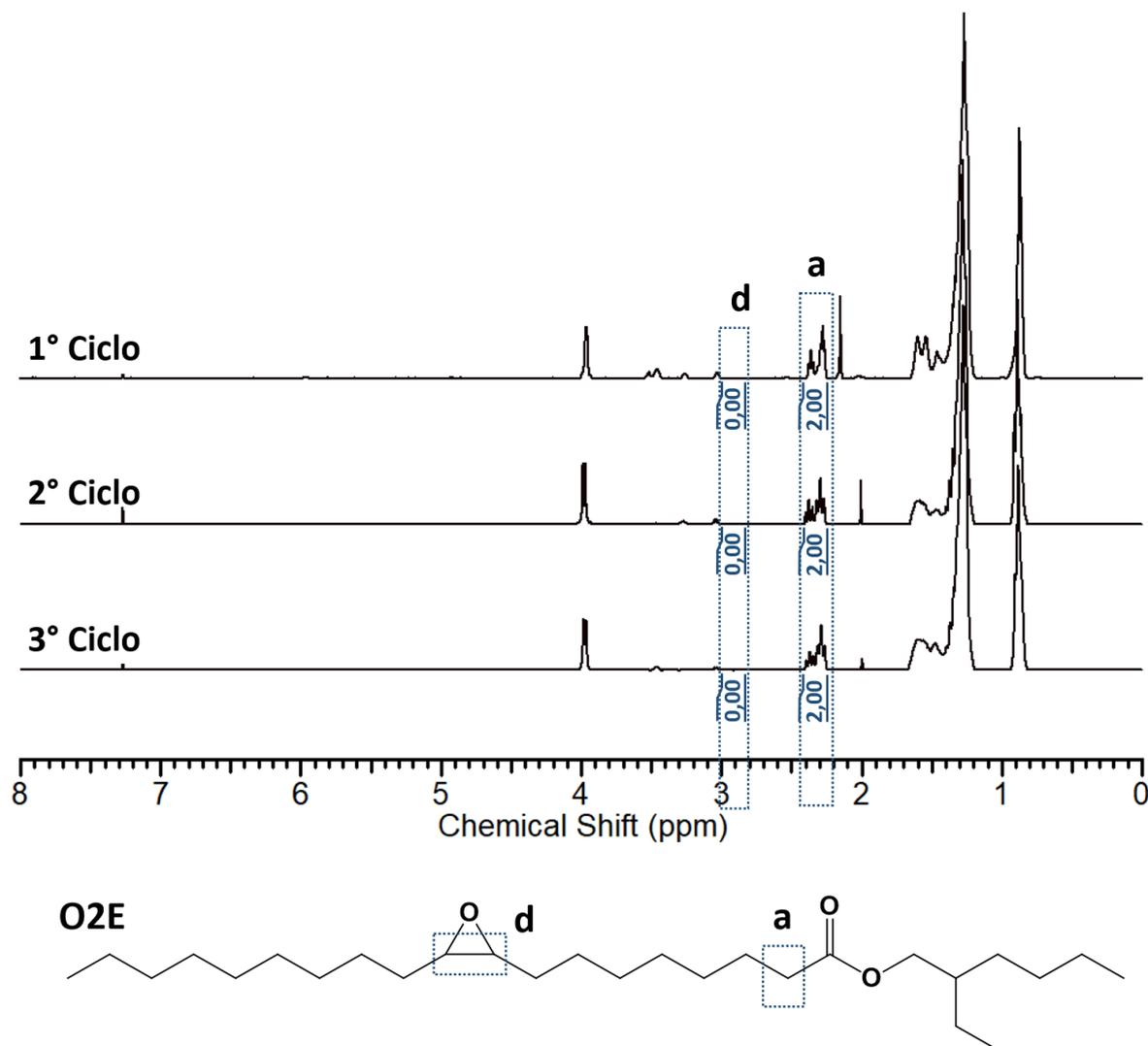
É possível observar que a partir da primeira hora de reação a completa conversão é atingida (100% de conversão), e se mantém para 2, 3 e 4 horas. Este resultado mostra que, nas condições estudadas, 1 hora é o tempo reacional ideal de utilização do PSSA, por ser um tempo reduzido (menor custo reacional). Um tempo reacional maior que 4 horas não foi testado, pois a conversão se estabilizou desde um tempo bem menor.

6.4.2.4 Estudo do Reuso

Outra informação crucial para determinar a eficiência de um catalisador heterogêneo, é a quantidade de vezes que este pode ser reutilizado em uma reação, e ainda apresentar valores de conversão satisfatórios. Para estudar o reuso do PSSA na reação de abertura de anéis oxiranos, foram realizados três testes: 1° ciclo; 2° ciclo, com o PSSA recuperado do 1° ciclo; e 3° ciclo, com o PSSA recuperado do 2° ciclo. Para os três testes, as condições reacionais foram: 10% de catalisador em relação à massa de material de partida, 70 °C, 4 horas e agitação de 900 rpm. A Figura 33 apresenta os espectros do produto de partida, O2E e dos resultados das reações até o 3° ciclo de reuso. A Tabela 27 apresenta os resultados dos valores de área integrada para o pico referente a hidrogênios de anéis oxiranos (~2,9 ppm), antes (I_{inicial}) e depois das reações (I_{final}), e os valores de conversão.

O resultado do reuso do PSSA na reação de abertura dos anéis oxiranos foi satisfatório, pois, mostra que, até o 3° ciclo, o catalisador não sofre redução na eficiência catalítica, apresentando 100% de conversão.

Figura 33 - Espectro de RMN ^1H do O2E e dos resultados das reações para o teste de reuso do catalisador para os ciclos: 1°, 2° e 3°



Fonte: Autor.

Tabela 27 – Valores de área integrada da região ~2,9 ppm para O2E e para resultados das reações para os ciclos de reuso: 1°, 2° e 3°; e valores de conversão

Dados	O2E	1° Ciclo	2° Ciclo	3° Ciclo
lfinal	-	0,00	0,00	0,00
linicial	1,44	-	-	-
Conversão (%)	-	100	100	100

Fonte: Autor.

6.5 Conclusão

O teste catalítico realizado mostrou que o catalisador PSSA apresentou melhores propriedades catalíticas que o SiO₂-PSSA. O estudo catalítico específico do PSSA mostrou que: quanto maior a porcentagem de catalisador utilizada, maior foi a conversão obtida (o teste foi realizado até a carga máxima de 10%, atingindo uma conversão de 100%); a temperatura ideal para utilização do catalisador foi 50 °C, pois, apresentou a mesma conversão que a 70 e 90 °C (conversão de 100%), porém, em uma temperatura mais baixa; desde a primeira hora de reação houve uma conversão de 100%, e, a partir deste tempo, a conversão se estabilizou. O teste de reuso mostrou que, até o 3° ciclo reacional, o catalisador recuperado não apresentou redução na eficiência catalítica. O PSSA, catalisador proveniente de material reciclável, apresenta boas propriedades catalíticas e tem possibilidade de aplicação na reação de abertura de anéis oxiranos para síntese de ésteres biolubrificantes.

CAPÍTULO 7: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados deste trabalho foi possível concluir que o ácido oleico, os ácidos graxos do óleo de soja, os ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados e o biodiesel de soja são matérias-primas que possibilitam a produção de ésteres biolubrificantes. A mistura de ésteres biolubrificantes produzida a partir do biodiesel de soja apresentou os melhores valores de propriedades físico-químicas (PP = -6 °C, EO = 2,33 h e IA = 0,19 mg KOH/g) e possibilidade de aplicação, se mostrando como um produto capaz de diversificar a linha de produção da indústria do biodiesel. Todos os ésteres biolubrificantes sintetizados se enquadraram no uso como lubrificantes industriais de grau de viscosidade ISO 32.

Também foi possível concluir que a rota química de esterificação, epoxidação e abertura dos anéis oxiranos demonstra possibilidade de aplicação no desenvolvimento de produtos biolubrificantes, por melhorar as propriedades físico-químicas em relação aos materiais de partida. Foi possível constatar por RMN ¹H que todas as reações ocorreram de maneira satisfatória e com excelentes resultados de conversão.

Outra conclusão obtida a partir dos resultados deste trabalho é que há a possibilidade de melhorar o comportamento a frio de ésteres biolubrificantes, um dos objetivos principais, por três métodos distintos. No primeiro deles, pela utilização de álcoois de cadeia longa e ramificados, como por exemplo o 2-etilhexanol, nas reações de esterificação e abertura dos anéis oxiranos, a fim de produzir moléculas volumosas e com cadeias laterais. A utilização desta rota possibilitou a produção de ésteres biolubrificantes com PP = -6 °C, a partir do ácido oleico.

No segundo método, pela remoção de ácidos graxos saturados, por centrifugação, a fim de produzir matérias-primas com maior conteúdo de ácidos graxos insaturados que possibilitem a inserção de mais cadeias laterais. A utilização desta etapa possibilitou a produção de ésteres biolubrificantes com PP = -12 °C, a partir dos ácidos graxos do óleo de soja ricos em insaturados. A análise termogravimétrica revelou que a concentração de ácidos graxos insaturados nas matérias-primas não influencia diretamente nas propriedades térmicas e que as matérias-primas e os biolubrificantes sintetizados sofrem dois eventos térmicos: um de volatilização e outro de combustão.

O terceiro método que possibilita a melhoria do comportamento a frio é pela produção de blendas com bioprodutos que apresentem baixíssimos valores de ponto de fluidez, como o sebacato de di-2-etilhexila (PP = -75 °C), a fim de produzir uma série de formulações biolubrificantes com melhores propriedades a frio. A utilização deste bioproduto possibilitou a produção de blendas que atingiram três graus de aplicação industrial, ISO 15, ISO 22 e ISO 32, possibilitando a melhoria de todas as propriedades físico-químicas em comparação com as do biolubrificante utilizado como base para as formulações.

Outra conclusão deste trabalho está relacionada a um teste catalítico preliminar que mostrou que, para a reação de abertura dos anéis oxiranos, o poliestireno sulfonado apresenta melhor eficiência catalítica que o poliestireno sulfonado suportado em matriz de sílica, 100% de conversão contra 9%. Foi possível concluir que o poliestireno sulfonado, catalisador proveniente de material reciclável, apresenta possibilidade de aplicação em reações de abertura dos anéis oxiranos para síntese de ésteres biolubrificantes. O catalisador apresentou como melhores condições reacionais de aplicação: 10% de catalisador, 50 °C e 1 hora de reação (condições estudadas separadamente). O material também mostrou possibilidade de ser reutilizado até o 3º ciclo de aplicação sem perder eficiência catalítica.

REFERÊNCIAS

- AFIFAH, A.N. et al. Biolubricant production from palm stearin through enzymatic transesterification method. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 148, p.178-184, ago. 2019.
- AGUIEIRAS, Érika C.G. et al. Enzymatic synthesis of neopentyl glycol-bases biolubricants using biodiesel from soybean and castor bean as raw materials. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 148, p.689-696, abr. 2020.
- ÅKERMAN, Cecilia Orellana et al. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Lund, v. 72, n. 1, p.263-269, jun. 2011.
- ALONSO-FAGÚNDEZ, N. et al. Poly-(styrene sulphonic acid): An acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization. **Catalysis Today**, Madrid, v. 234, p. 285-294, mar. 2014.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível. 2019. Resolução N° 804, de 20 de dezembro de 2019.
- ATTIA, N.K. et al. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. **Fuel**, [s.l.], v. 271, p.1-6, jul. 2020.
- BASTOS, Luciane Conceição Silva. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS, COM ÊNFASE EM HIDROXIALDEÍDOS α,β -INSATURADOS, NA FASE LÍQUIDA DE ÓLEO DE SOJA AQUECIDO E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS METÁLICOS**. 2014. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- CAVALCANTI, Elisa D.C. et al. Improved production of biolubricants from soybean oil and different polyols via esterification reaction catalyzed by immobilized lipase from *Candida rugosa*. **Fuel**, [s.l.], v. 215, p.705-713, mar. 2018.
- CAVALCANTI, Synara Lucien de Lima. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO E BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DO ÓLEO DE CARNAÚBA ADITIVADO COM MICROPARTÍCULAS E NANOPARTÍCULAS DE GRAFITE**. 2018. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- CHAN, Chung-hung et al. Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 93, p.145-157, out. 2018.
- DELGADO, M. A. et al. Suitability of ethyl cellulose as multifunctional additive for blends of vegetable oil-based lubricants. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 151, p.1-9, maio 2017.

DOLL, Kenneth M. et al. Derivatization of castor oil based estolide esters: preparation of epoxides and cyclic carbonates. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 104, p. 269-277, out. 2017.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science** 1962, 6, 639.

FERNANDES, Keysson Vieira et al. Enzymatic esterification of palm fatty-acid distillate for the production of polyol esters with biolubricant properties. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 116, p.90-96, jun. 2018.

FERREIRA, E. N. et al. Investigation of the thermal degradation of the biolubricant TG-FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. **Fuel** 2019, 245, 398.

FERREIRA, Marcionila de Oliveira. **ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM 2-ETILHEXANOL EM MEIO PRESSURIZADO**. 2014. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

GRECO-DUARTE, J. et al. Two-step enzymatic production of environmentally friendly biolubricants using castor oil: Enzyme selection and product characterization. **Fuel**, [s.l.], v. 202, p.196-205, ago. 2017.

HAMDAN, S. H. et al. A study of the tribological impact of biodiesel dilution on engine lubricant properties. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 112, p.288-297, nov. 2017.

HAMID, Hamidah Abd et al. Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricant: Chemical kinetics modeling. **Chemical Engineering Journal**, Selangor, v. 200, n. 1, p.532-540, jul. 2012.

HERNÁNDEZ-CRUZ, M. C. et al. Chicken fat and biodiesel viscosity modification with additives for the formulation of biolubricants. **Fuel**, [s.l.], v. 198, p.42-48, jun. 2017.

HOONG, Seng Soi et al. Synthesis and physicochemical properties of novel lauric acid capped estolide esters and amides made from oleic acid and their evaluations for biolubricant basestock. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 140, p.1-11, nov. 2019.

HWANG, Hong-sik; ERHAN, SevimZ. Synthetic lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols. **Industrial Crops and Products: An International Journal**, Peoria, v. 23, n. 1, p.311-317, set. 2006.

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

JANKOVIĆ, Milovan R.; GOVEDARICA, Olga M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, Snežana V. The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 143, p.1-11, jan. 2020.

KLEINAITÉ, Edita et al. A cleaner approach for biolubricant production using biodiesel as a starting material. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 75, p.40-44, jul. 2014.

LACA, Amanda; LACA, Adriana; DÍAZ, Mario. Eggshell waste as catalyst: A review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 197, p.351-359, jul. 2017.

LIMA, Ana Paula de. **DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES POLIMÉRICOS HETEROGÊNEOS BASEADOS EM POLIESTIRENO SULFONADO E POLISSULFONA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO**. 2018. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Biocombustível, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

LIU, Yu-heng; LIU, Qiu-shuang; ZHANG, Zhan-hui. Amberlyst-15 as a new and reusable catalyst for regio selective ring-opening reactions of epoxides to-alkoxy alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, China, v. 1, n. 246, p.42-46, 16 set. 2008.

LUGO, Luis et al. An experimental setup for isobaric heat capacities for viscous fluids at high pressure: Squalane, bis(2-ethylhexyl) sebacate and bis(2-ethylhexyl) phthalate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 49, p.75-80, jun. 2012.

MADANKAR, Chandu S.; DALAIA, Ajay K.; NAIK, S.n. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, Saskatoon, v. 44, n. 1, p.139-144, nov. 2012.

MARTÍN-ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C.; FRANCO, J.M.. Effect of amorphous/recycled polypropylene ratio on thermo-mechanical properties of blends for lubricant applications. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.516-524, maio 2013.

MATOS, Paulo Roberto Rodrigues de. **O ÓLEO DE MACAÚBA COMO MATÉRIA-PRIMA BÁSICA DE UM BIOLUBRIFICANTE: um estudo teórico-experimental**. 2018. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

MCNUTT, Josiah; HE, Quan (sophia). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 36, p.1-12, abr. 2016.

MUKHERJEE, Sohini; GHOSH, Mahua. Studies on performance evaluation of a green plasticizer made by enzymatic esterification of furfuryl alcohol and castor oil fatty acid. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 157, p. 1076-1084, fev. 2017.

MUNGROO, Rubeena et al. Modification of epoxidised canola oil. **Asia-pacific Journal of Chemical Engineering**, Saskatoon, v. 6, n. 1, p.14-22, maio 2010.
NAGENDRAMMA, Ponnekanti et al. Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 244, p.219-225, out. 2017.

OCHOLI, Ocheje et al. Optimization of the operating parameters for the extractive synthesis of biolubricant from sesame seed oil via response surface methodology. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.265-275, set. 2018.

OH, Jinho et al. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 455, n. 1, p.164-171, mar. 2013.

OWUNA, F.J. et al. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], p.1-8, nov. 2019.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 1965, 38, 1881.

PAPADAKI, Aikaterini et al. Bioprocess development for biolubricant production using microbial oil derived via fermentation from confectionery industry wastes. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 267, p.311-318, nov. 2018.

PRADO, Roberta Gomes. **CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Mg-AI E Ca-AI EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL**. 2016. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências - Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

RADE, Letícia L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, p.1-34, ago. 2017.

REEVES, Carlton J. et al. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. **Tribology International**, [s.l.], v. 90, p.123-134, out. 2015.

RIOS, Ítalo C. et al. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 145, p.1-8, mar. 2020.

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

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

SALIH, Nadia; SALIMON, Jumat; YOUSIF, Emad. Synthetic biolubricant basestocks based on environmentally friendly raw materials. **Journal of King Saud University–Science**, Baghdad, v. 24, p.221-226, fev. 2012.

SALIH, Nadia; SALIMON, Jumat; YOUSIF, Emad. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.1089-1096, jul. 2011.

SALIH, Nadia et al. Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p. 2273-2280, maio 2017.

SALIMON, Jumat et al. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. **Chemistry Central Journal**, p. 1-8, 2014.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; ABDULLAH, Bashar Mudhaffar. Diesters Biolubricant Base Oil: Synthesis, Optimization, Characterization, and Physicochemical Characteristics. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p.1-10, 2012.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. **Journal of King Saud University–Science**, Baghdad, v. 24, n. 1, p.11-17, ago. 2010.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.195-201, jul. 2011.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 38, p.107-114, jul. 2012.

SANCHEZ, Annie Alexandra Cerón. **PRODUÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS COM POTENCIAL LUBRIFICANTE POR TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE PALMISTE E ÁLCOOIS SUPERIORES**. 2017. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

SARDARI, Azam; ALVANI, Ali Asghar Sabbagh; GHAFARIAN, Seyed Reza. Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: Structure manipulation for property enhancement. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 133, p.198-205, ago. 2019.

SHARMA, Brajendra K. et al. Lubricant properties of Moringa oil using thermal and tribological techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 96, n. 3, p.999-1008, jun. 2009.

SHARMA, Rajesh V.; DALAI, Ajay K. Synthesis of bio-lubricant from epoxy canola oil using sulfated Ti-SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Saskatoon, v. 142, n. 1, p.604-614, jun. 2013.

SILVA, José André Cavalcanti da et al. Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s.l.], v. 122, p.323-329, dez. 2015.

SOUFI, Masoud Dehghani et al. Valorization of waste cooking oil based biodiesel for biolubricant production in a vertical pulsed column: Energy efficient process approach. **Energy**, [s.l.], v. 189, p.1-12, dez. 2019.

SRIPADA, Phani K.; SHARMA, Rajesh V.; DALAI, Ajay K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 50, p.95-103, out. 2013.

THUSHARI, Indika; BABEL, Sandhya. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 248, p.199-203, jan. 2018.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO 1 (RELACIONADO À TESE – CAPÍTULO 3)

J Am Oil Chem Soc (2019)
DOI 10.1002/aocs.12317



ORIGINAL ARTICLE

Synthesis and Characterization of Potential Bio-Based Lubricant Basestocks *via* Epoxidation Process

João Paulo C. Marques¹ · Ítalo C. Rios¹ · Expedito J.S. Parente Jr¹ · Solange A. Quintella¹ · F. Murilo T. Luna¹ · Célio L. Cavalcante Jr¹

Received: 30 July 2019 / Revised: 3 December 2019 / Accepted: 5 December 2019
© 2019 AOCS

Abstract Chemical modifications of vegetable oils may be applied for the purpose of improving their physicochemical properties in their usage for the bio-based lubricants. The vegetable oils with a high percentage of oleic acid, such as soybeans and rapeseed oils, are important raw materials to obtain the biolubricants. In this particular study, the oleic acid was esterified with 1-octanol, followed by epoxidation. The oxirane ring opening reaction was performed using different alcohol structures (linear, branched, and cyclic), in order to evaluate their influence on the final physicochemical properties with the synthesized samples. These aforesaid reaction steps were followed by ¹H nuclear magnetic resonance and the main physicochemical properties in the intermediate and final samples were assessed. The highest oxidative stability was observed for the samples obtained, using a cyclic alcohol at the oxirane ring opening reaction (230 min), followed by the linear alcohols with the branched alcohol presenting the lowest oxidative stability (124 min). The pour point values for the samples synthesized with the branched alcohol were slightly better than those with the linear and cyclic alcohols. All the synthesized samples showed high viscosity indexes (>130) and kinematic viscosities at 40 °C, ranging from 30 to 33 cSt (application degree ISO VG-32), which are adequate for their use in the formulation of bio-based lubricants.

Keywords Oleochemistry · Bio-based products · Lubricants · Processing technology

J Am Oil Chem Soc (2019).

Introduction

The sustainable development and unceasing preoccupation with the problems caused by environmentally dangerous products and processes have lately attracted numerous studies (Madankar et al., 2013; Salih et al., 2017). The utilization of renewable raw materials to replace petroleum-derived products represents an important step toward the sustainability of the current world lifestyles (Resul et al., 2012; Silva et al., 2015).

Mineral base stock oils are still widely used for the formulation of lubricants and may be cited as potentially harmful products derived from petroleum streams. Due to the disadvantages that arise from the usage of mineral products, synthesis of renewable biolubricants (normally obtained from vegetable or animal oils as feedstock) has gained a larger interest (McNutt and He, 2016).

The main characteristics of biolubricants are their biodegradability and nontoxicity, and for a material of renewable sources to be considered as a potential to obtain bio-based lubricants, it has to possess properties that will overcome the disadvantages usually observed in vegetable oils and fatty acids for this particular application, such as poor oxidative stability and a high pour point (Beran, 2008; Bongardt and William, 2003; Luna et al., 2015, 2011; Rani et al., 2015; Wang et al., 2014). Examples of these stated products are synthetic esters that may be applied for lubrication purposes and having similar performance

✉ Francisco Murilo Tavares Luna
murilo@gpsa.ufc.br

¹ Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bl. 1010, 60.455-900, Fortaleza, Ceará, Brazil

APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO 2 (RELACIONADO À TESE – CAPÍTULO 4)

Potential Bio-Based Lubricants Synthesized from Highly Unsaturated Soybean Fatty Acids: Physicochemical Properties and Thermal Degradation

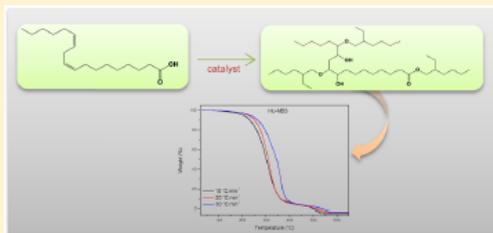
João Paulo Cordeiro Marques,[†] Ítalo Castro Rios,[†] Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda,[†] Francisco Eduardo Arruda Rodrigues,[‡] Antonia Flávia Justino Uchoa,[†] Francisco Murilo Tavares de Luna,[§] Célio Loureiro Cavalcante, Jr.,[§] and Nágila Maria Pontes Silva Ricardo^{*,†}

[†]Department of Organic and Inorganic Chemistry, Polymers and Materials Innovation Laboratory (LabPIM), Federal University of Ceará, Campus do Pici, Bl. 940, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

[‡]Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, Campus Caucaia, Caucaia, CE 61609-090, Brazil

[§]Department of Chemical Engineering, Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Federal University of Ceará, Campus do Pici, Bl. 709, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

ABSTRACT: The use of mineral lubricants and petroleum derivatives has become, along the years, harmful to the environment, so renewable raw materials have gained expressive notoriety. The innovation of this study is to understand how the highly unsaturated content from soybean oil influences the physicochemical properties and the thermal behavior of synthesized biolubricant base stocks. The process used was carried out in three steps: esterification with 2-ethylhexanol, epoxidation, and oxirane ring opening with 2-ethylhexanol. The modifications were monitored by ¹H NMR, the main physicochemical properties were measured, and the thermogravimetric behaviors of products were evaluated. The synthesized samples had high viscosity indexes (VI > 120) and viscosities that fit in application grade ISO-32. The samples using highly unsaturated fatty acids had a better pour point (−12 °C). The raw material composition directly influenced the physicochemical properties but did not affect the thermogravimetric behavior.



1. INTRODUCTION

The increase in the use of lubricants due to industrial process and the large use of machines and automobiles has stimulated the search for materials with similar properties as mineral lubricants, presenting, however, environmentally friendly properties.¹ Biolubricants have been largely studied in recent years due to their application properties similar to mineral lubricants and desirable characteristics as rapid biodegradability and nontoxicity.² Currently, many products have been developed using fatty acids as a raw material for the synthesis of base stocks biolubricants. As an example, the use of oleic acid can be cited, because it is a representative fatty acid and largely found in nature.^{3,4}

The oilseeds have been largely used for biolubricant production: oilseeds have good initial application properties. However, modifications are necessary to overcome their poor behavior at low temperatures and fast oxidation.⁵ The oil composition and its characteristics regarding carbon number and unsaturation degree might directly affect the final physicochemical properties of the derivatives.^{6,7}

Several chemical routes have been developed to obtain bio-based lubricants in order to produce materials with better

properties for several applications.⁷ A route that provides products with interesting properties is the esterification followed by epoxidation and oxirane ring-opening reaction. The esterification reaction decreases the acid value and improves the pour point and the oxidative stability.⁸ On the other hand, epoxidation reaction improves the oxidative stability;³ however, it increases the pour point.⁷ Finally, the oxirane ring-opening reaction further improves the oxidative stability and gives biolubricants greater chemical stability.⁸ The choice of raw materials is essential in order to make possible the application of the biolubricants in industrial scale. The soybean oil is a great candidate because it has large-scale production worldwide; besides, the soybean oil is the most used in the biodiesel industry. The use of soybean oil as a raw material for the production of biolubricants intends to diversify and aggregate the value of the products in the biodiesel industry. Due to these advantages, it has been largely studied in

Received: June 4, 2019

Revised: August 12, 2019

Accepted: August 28, 2019

Published: August 28, 2019

APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO 3 (NÃO RELACIONADO À TESE)

Industrial Crops & Products xxx (xxxx) xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops & Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcropChemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green marketÍtalo C. Rios^a, João P. Cordeiro^a, Tathilene B.M.G. Arruda^a, F. Eduardo A. Rodrigues^b,
Antonia F.J. Uchoa^a, F. Murilo T. Luna^c, Célio L. Cavalcante Jr.^c, Nágila M.P.S. Ricardo^{a,*}^a Department of Organic and Inorganic Chemistry, Sciences Centre, Pici Campus, Federal University of Ceará, Fortaleza - CE, Zip Code, 60455-760, Brazil^b Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, Campus Caucaia, Caucaia - CE, Zip Code 61609-090, Brazil^c Department of Chemical Engineering, Technology Centre, Pici Campus, Federal University of Ceará, Fortaleza - CE, Zip Code 60440-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Biolubricants
Epoxidation
Esterification
Castor oil

ABSTRACT

Plants oils have been increasingly gaining acceptance in world markets, due to their great potential as raw material to replace conventional mineral oils for formulation of lubricants. In this study, samples of new potential bio-based lubricant molecules were synthesized from castor oil fatty acids. The synthesis occurred in three steps: esterification with 2-ethyl-1-hexanol, epoxidation and opening of oxirane rings with different nucleophilic agents: 1-butanol (BIOBUT) and water (BIOWAT). The main objective was to study the influence of hydroxyl groups and branching level on physicochemical properties and thermal degradation of samples. The products obtained in each step were characterized by ¹H NMR and their physicochemical properties. The results indicated that the less polar samples (BIOBUT) exhibited a better low-temperature performance (PP -48 °C). Furthermore, BIOBUT has superior oxidation stability (IP 4.22 h) compared to BIOWAT (IP 3.27 h). However, the BIOWAT showed a higher viscosity values (> 470 mm²/s at 40 °C). Thermogravimetric analyses have indicated that BIOWAT shows better thermal stability. Finally, the activation energy determined for the first thermal event for BIOWAT (151 kJ.mol⁻¹) was higher than BIOBUT.

1. Introduction

The market for lubricants, originated from petroleum industries, has grown in recent years (Amiril et al., 2018). It was estimated that in 2017 the production of world lubricants was approximately 39 million tons, with the automotive sector responsible for 60% of its consumption (Hamdan et al., 2018). The large use of petroleum oil derived products has resulted in environment of problems, such as ocean pollution and increase in carbon dioxide concentration. This occurs, among other factors, due to the extraction and the refining process of these materials (Fernandes et al., 2018). Increasing mineral oil prices and the possibility of depletion of reserves (Mobarak et al., 2014) are other factors that have been receiving increasing attention from researchers in order to find alternative sources of renewable energy, with vegetable oils being the main raw material under investigation (de Haro et al., 2018).

Generally, the term "biolubricant" refers to products for formulation of lubricants, which may be readily biodegradable and nontoxic to

humans and the environment (Salimon et al., 2010; Luna et al., 2015). The biolubricants are used between two surfaces in relative motion to form between them a liquid film that reduces friction (Kania et al., 2015), and consequently, increase equipment longevity, because the use of these materials reduces heat formation. (Sripada et al., 2013). In the nineteenth century, vegetable oils were used already in biolubricant production (Delgado et al., 2014). This is due to the fact that vegetable oils have proved to be a good alternative for biolubricant production, not only because they have long carbon chains, similarly to mineral lubricants (Heikal et al., 2017), but also because they have advantage of presenting a high biodegradability rate (Luna et al., 2015; Diaz et al., 2017). Furthermore, they exhibit high lubricity (Aravind et al., 2015), high viscosity index (VI), have a higher flash point and lower evaporative losses than mineral oil (Mobarak et al., 2014) as well as good pour point. As a disadvantage, they present low thermal and oxidative stability (Cavalcanti et al., 2018). Chemical modifications can be made to improve the performance of the lubricant obtained from vegetable

Abbreviations: BIOBUT, Samples of biobased lubricants using a route with 1-butanol; BIOWAT, Samples of bio-based lubricants using a route with water; COFA, Castor oil fatty acids; E2EH, Epoxidized esters from castor oil fatty acids; IP, Induction period (h); PP, Pour point (°C); PTSA, p-toluenesulfonic acid; TAL, Total acid index (mg KOH/g); 2E1H, Esters from castor oil fatty acid using 2-ethyl-hexanol

* Corresponding author.

E-mail address: naricard@ufc.br (N.M.P.S. Ricardo).

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112000>

Received 22 July 2019; Received in revised form 17 October 2019; Accepted 22 November 2019

0926-6690/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO 4 (NÃO RELACIONADO À TESE)

ORIGINAL ARTICLE



Biodegradable base stock oils obtained from ricinoleic acid using C₈ alcohols and process integration into a biodiesel industry

Ítalo C. Rios¹ · João Paulo Cordeiro¹ · Expedito J.S. Parente Jr¹ · Solange A. Quintella¹ · José Alemán² · Célio L. Cavalcante Jr¹ · F. Murilo T. Luna¹

Received: 28 April 2020 / Revised: 15 July 2020 / Accepted: 4 August 2020 / Published online: 23 August 2020
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

The strategies for sustainability and competitiveness of the biodiesel industry may be improved by adding value through co-products, especially for novel biodegradable products from non-edible vegetable oils. In this study, the chemical modifications of ricinoleic acid obtained from castor oil were performed to obtain biodegradable base stock oils. The chemical route was carried out using C₈ alcohols (octanol or 2-ethyl-hexanol) in esterification and oxirane rings opening reactions under commercial catalysts. All chemical modifications were monitored by nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and physicochemical properties of products. The biodegradability of synthesized samples was determined using a bio-kinetic model. The results indicated that the bio-based samples from 2-ethyl-hexanol had the lowest pour point (− 57 °C) and the highest oxidative stability. The biodegradability tests showed that all synthesized samples have half-life around 20–60 days. From these results, this studied route using ricinoleic acid and C₈ alcohols was considered to be applied to an existing biodiesel industry. Finally, a multi-purpose flexible industrial configuration was proposed to be able to obtain both biodiesel and the biodegradable base stocks for lubricant oils.

Keywords Biodegradable lubricants · Epoxidation · Biodegradability · Biodiesel industry

1 Introduction

Mineral base lubricants oils are commonly obtained from petroleum processing usually treated by distillation and other refining processes [1]. They are used in several mechanical applications for reducing friction and preventing wear between two surfaces in relative motion, forming a liquid film that decreases heat generation, minimizing energy losses, and may increase equipment lifetime [2–4]. Depending on their application, they can also perform cooling, cleaning of moving parts, sealing, insulation, protection, as well as mechanical

power transmission and additives to transfer certain physical and chemical characteristics to other products.

Lubricants are important commercial products with an estimated world market above 30 million tons per year [5]. A critical factor for the use of lubricants nowadays is that they may be harmful to the environment. For instance, it is estimated that 20% of the lubricants consumed in Europe are currently being released into the environment [6]. Thus, they need to be formulated with less toxic and more biodegradable products [7, 8]. For this, biodegradable base stock oils may be obtained through chemical modifications of vegetable oils [9, 10] and also waste cooking oil [11–13].

Vegetable oils have been gaining more and more space in the market because they have a high potential as raw material to replace mineral oils in the production of lubricants [14]. This occurs because the vegetable oils may be chemically modified for application as lubricant [15–17]. Besides the advantages of being renewable, non-toxic with high biodegradability, and adequate tribological performance [18], the vegetable oils exhibit another advantage, such as high lubricity [19], high viscosity index (VI), high flash point, and low evaporation loss [20]. As it is well-known, the vegetable oils are composed by a mixture of triglycerides, which are

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00942-4>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ F. Murilo T. Luna
murilo@gpsa.ufc.br

¹ Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bl. 1010, Fortaleza, CE 60455-900, Brazil

² Science Faculty, Organic Chemistry Department, Universidad Autónoma de Madrid, Module 01, 28049 Madrid, Spain

APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO 5 (NÃO RELACIONADO À TESE)



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

Production of biolubricants from soybean oil: Studies for an integrated process with the current biodiesel industry



E.J. Parente^a, J.P.C. Marques^a, I.C. Rios^a, J.A. Cecilia^b,
E. Rodríguez-Castellón^b, F.M.T. Luna^a, C.L. Cavalcante^{a,*}

^a Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Campus do Pici, Bl. 1010, Fortaleza, CE 60.455-900, Brazil

^b Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2020

Received in revised form 29

September 2020

Accepted 14 November 2020

Available online 25 November 2020

Keywords:

Biolubricants

Biodiesel

Epoxidation

Oxirane ring

Industrial process integration

ABSTRACT

The competitiveness of the biodiesel industry may be improved by adding value through co-products and integration with the oleochemical industry, especially for novel products such as biolubricants, a product of increasing world demand. In this study the synthesis of biolubricants from soybean oil was evaluated using transesterification, epoxidation and oxirane ring opening reactions. Water, 2-ethylhexanol and their mixtures were used to obtain hydroxyl-rich and/or ether-type branched molecules. All chemical modifications were monitored by Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) and evaluated through the physicochemical properties of the products. Several potential biolubricant samples were synthesized with viscosities at 40 °C ranging from 26.6 to 99.6 cSt, viscosity index from 26 to 139, densities at 20 °C from 0.925 to 0.964 g/cm³, and pour points from -3 to -12 °C. From these results, a proposal of a feasible industrial process for the production of biolubricants from soybean oil is presented, consisting of 16 units, of which 15 may be integrated with an existing biodiesel plant.

© 2020 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The global biodiesel production exceeded 33 million tones, with hundreds of thousands of tons of vegetable oil, non-edible oil and animal fat used in this industry as raw materials, generating more than US \$ 15 billion per year (ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019). Studies have shown that the biodiesel value chain emits 70% less greenhouse gases into the same energy unit compared to the fossil gasoil productive chain. It is equivalent to planting hundreds of millions of trees (MAPA, 2015; UBRABIO, 2014). Also, it has been reported a direct relationship between the average life expectancy of an urban population and the content of particulate matter in the air, especially those emitted by the burning of fossil fuels (Saldiva, 2015).

However, even after more than 15 years of development of the biodiesel industry in several countries, the production cost of this bio-fuel is still higher than mineral diesel, with quality specifications that reduce the possibility of differentiation in value. Also the biodiesel plants have high idleness and the glycerol co-product has depreciated prices due to oversupply. These characteristics result in the permanent need to support the existence of this sector with mandatory public policies for biodiesel blending in mineral diesel oil, as well as tax incentives. The motivation of this study was based on the fact that the competitiveness of the biodiesel industry and the enhancement of its positive socio-environmental externalities will be achieved not only by the development of low-cost raw materials such as moringa, jatropha, carmelina and others (Ntaribi and Paul, 2018; Rashid et al., 2011), but also especially by the value aggregation of oleochemical co-products that may be obtained in an integrated way with the biodiesel production (Oliveira et al., 2020; Dimian et al., 2019; Interrante et al., 2018; Casas et al., 2011; Brehmer et al., 2009).