



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EXPEDITO JOSÉ DE SÁ PARENTE JÚNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A
PARTIR DE ÓLEO DE SOJA, INTEGRADO À PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE
BIODIESEL**

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Central do Centro de Tecnologia

EXPEDITO JOSÉ DE SÁ PARENTE JÚNIOR

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA, INTEGRADO À PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

Co-orientador: Prof. PhD Célio Loureiro Cavalcante Jr.

FORTALEZA

2018

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)

P252d Parente Jr., Expedito José de Sá.
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE
ÓLEO DE SOJA, INTEGRADO À PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL / Expedito José de Sá
Parente Jr.. – 2018.
93 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Coorientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr..

1. Biolubrificantes. 2. Biodiesel. 3. Soja. 4. Epoxidação. 5. Engenharia de processo. I. Título.

CDD 660

EXPEDITO JOSÉ DE SÁ PARENTE JÚNIOR

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA, INTEGRADO À PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Co-orientador: Prof. PhD Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo
Tavares de Luna

Profa. Dra. Rosana Maria
Alves Saboya

Prof. PhD Enrique Rodriguez
Castellón

**Dedico este trabalho a minha família. À
minha linda esposa, meu carinhoso filho,
minha guerreira mãe, minha grande
inspiração, e especialmente ao meu pai, meu
maior amigo, que me deu tudo, mas tão
somente aquilo necessário para buscar
fazer algo diferente para este mundo.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Expedito e Eliete, pelo exemplo e iluminação de toda a vida, que me fez cultivar o desejo incessante pelo estudo, a curiosidade pelo novo, a capacidade de sonhar e a força para realizar meus desejos.

À minha esposa, Lílian, pelo apoio incondicional a todos meus projetos, cujo carinho, amor e dedicação incansável é minha principal fonte de energia para a realização deste trabalho.

Ao meu filho, Expedito Neto, o motivo de tudo que faço, que tanto me alimenta com carinho e conforto para que nunca falte calma e razão nas minhas decisões.

Ao Célio Cavalcante Jr., professor e amigo, maior incentivador e facilitador deste meu sonho. Seus conselhos tem sido há tantos anos insumos fundamentais na construção de minha carreira de engenheiro químico.

Ao Murilo Tavares de Luna, pela precisa orientação deste trabalho, a partir da qual cultivei uma forte admiração, motivação para inúmeros projetos futuros.

Ao João Paulo Marques e ao Ítalo Rios, pelo suporte e ensinamento na execução das atividades, sem os quais este trabalho não seria possível. Gratidão e amizade são resultados deste trabalho conjunto.

À Larissa Ingrid por toda ajuda na execução dos experimentos e análises realizados para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos que este projeto me presenteou. Em nome da Andrea Prudente, agradeço a toda equipe de colaboradores e pesquisadores do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, com os quais convivi por esses meses de forma muito harmoniosa e produtiva.

Aos professores André Casimiro e Maria Valderez pelas valiosas orientações ao meu trabalho como membros da banca de meu processo de qualificação para a conclusão desta dissertação.

Ao engenheiro Alexandre Corrêa, amigo dos tempos de graduação, engenheiro da Coremal S.A. e Peróxidos do Brasil S.A., pela doação de volumes de peróxido de hidrogênio, valiosos para a execução das atividades e cumprimento dos prazos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a este projeto.

Em nome do professor Mardônio, a toda a equipe do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista.

*“Há sempre mais tarefas produtivas para
amanhã do que tempo para executá-las. Logo,
há mais oportunidades do que pessoas para se
encarregarem delas”*

Peter Drucker

RESUMO

A indústria de biodiesel é o setor industrial que mais cresceu no Brasil nos últimos 10 anos, gerou milhares de emprego, evitou a emissão de milhões de toneladas de gases causadores do efeito estufa, contribuiu com a melhoria social de quase cem mil famílias, contribuiu de forma significativa com a saúde pública através da melhoria da qualidade do ar, entre outros benefícios. No entanto, a indústria nacional de biodiesel é tradicionalmente ociosa. Quase quarenta fábricas de biodiesel encerraram suas atividades no Brasil por falta de competitividade. As que operam atualmente dependem de fortes incentivos fiscais e reserva de mercado trazida pelas misturas obrigatórias, sem possibilidades de diferenciação em valor. A competitividade do biodiesel e a potencialização de suas externalidades socioambientais positivas serão conquistadas especialmente pela agregação de valor de coprodutos e integração com a indústria oleoquímica, como os biolubrificantes, um produto de demanda crescente no Brasil e no Exterior. Várias são as rotas de produção de lubrificantes a partir de óleos vegetais modificados quimicamente. A epoxidação seguida da abertura do anel oxirano tem se mostrado muito versátil para a produção de um portfólio de produtos com larga faixa de propriedades físico-química e de performance a depender da natureza dos grupamentos funcionais inseridos na molécula. A soja é a principal oleaginosa do Brasil e, portanto, a principal matéria prima para a produção de biodiesel e biolubrificantes. O óleo de soja, por ser rico em ácidos graxos poli-insaturados, oferece maior quantidade de sítios para epoxidação, aumentando as combinações de moléculas possíveis de serem obtidas. Neste trabalho foi estudada a síntese de um conjunto de biolubrificantes a partir do biodiesel de soja. Água, 2-etil-hexanol e suas misturas foram utilizadas nas reações de abertura do anel oxirano com o objetivo de produzir moléculas mais ricas em hidroxilas ou em ramificações do tipo éter, respectivamente, e avaliar o impacto das diferenças na natureza química destas moléculas em suas propriedades físico-químicas (viscosidade, índice de viscosidade, massa específica e ponto de fluidez). A partir dos ensaios laboratoriais, uma proposta de processo industrial de produção de biolubrificantes foi apresentada, sendo composta por 17 processos e operações unitários, das quais 11 podem ser integrados com os processos e operações unitários já existentes em uma planta de biodiesel. O trabalho evidenciou que a integração com a indústria do biodiesel pode ser um artifício importante de facilitar a penetração dos biolubrificantes no mercado; e a integração com a indústria de biolubrificantes parece ser uma estratégia importante de acelerar a competitividade econômica do biodiesel.

Palavras-chave: Biolubrificantes. Biodiesel. Soja. Epoxidação. Engenharia de processo.

ABSTRACT

The biodiesel industry is the Brazilian industrial sector with the fastest growth in the last ten years. According to dozens studies, thousands of jobs were generated, millions tons of GHG emission were avoided, almost one hundred thousand of agriculture families were benefited by feedstock demand, Public health was enhanced in big city by improving air quality, among other benefits. However, the national biodiesel industry is traditionally idle. Almost forty biodiesel plants closed their activities in Brazil due to lack of competitiveness. Those that currently operate depend on strong fiscal incentives and market reserve brought by the mandatory mixes. Among them, there is no possibility for value differentiation. The competitiveness of biodiesel and the enhancement of its positive socio-environmental externalities will be achieved especially by the value aggregation of co-products and by the integration with the oleochemical industry, such as biolubricants, a product of growing demand in Brazil and abroad. There are several routes of production of lubricants from chemically modified vegetable oils. The epoxidation followed by oxirane ring opening has proved to be very versatile for the production of a portfolio of products with a wide range of physicochemical and performance properties, depending on the nature of functional group inserted in the molecule. Soybean is the main oilseed in Brazil and, therefore, the main raw material for the production of biodiesel and biolubricants. Soybean oil, because it is rich in polyunsaturated fatty acids, offers a greater amount sites for epoxidation, increasing the combinations of possible molecules to be obtained. In this work the synthesis of a set of biolubricants from soybean biodiesel was studied. Water, 2-ethylhexanol and their mixtures were used as reactants at the oxirane ring opening reactions in order to produce hydroxyl-rich molecules or ether-type branching, respectively, and to assess the impact of the differences in the chemical nature of these molecules on their physicochemical properties (viscosity, viscosity index, specific mass and pour point). From the laboratory essays, a proposal of industrial process of production of biolubricants was presented, being composed by 17 processes and unit operations, of which 11 can be integrated with the existing biodiesel plant. The work showed that the integration with the biodiesel industry can be an important artifice to facilitate the penetration of biolubricants in the market, while the integration with the biolubricant industry appears to be an important strategy to accelerate the economic competitiveness of biodiesel.

Keywords: Biolubricants. Biodiesel. Soybean. Epoxidation. Process engineering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 - Reação de formação da molécula de perácido fórmico.	31
Figura 3-2 – Formação do anel epóxido	32
Figura 3-3 – Abertura do anel oxirano em meio ácido, água como nucleófilo.	33
Figura 3-4 – Representação das possibilidades de abertura do anel oxirano.	33
Figura 4-1 - Equação química da produção de biodiesel	40
Figura 4-2 - Esquema reacional da reação de transesterificação do biodiesel	42
Figura 4-3 - Aparato experimental da reação de epoxidação	44
Figura 4-4 - Esquema reacional da reação de epoxidação	45
Figura 4-5 - Esquema reacional da reação de abertura do anel oxirano com 2-etil-hexanol.	47
Figura 4-6 - Esquema reacional da abertura do anel oxirano com água.	48
Figura 4-7 - Viscodensímetro utilizado nos experimentos.....	49
Figura 4-8 - Equipamento para análises de ponto de fluidez nos experimentos	50
Figura 4-9 - Representação esquemática do BL1, BL2 e BL3	52
Figura 5-1 – Efeito da concentração da água no 2-etil-hexanol como agente nucleófilo da abertura do anel oxirano, com 200% de excesso estequiométrico, nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes	59
Figura 5-2 – Efeito da concentração da água no 2-etil-hexanol como agente nucleófilo da abertura do anel oxirano, com 200% de excesso estequiométrico, na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes finais.....	60
Figura 5-3 – Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 33% de água no 2-etil-hexanol nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes	61
Figura 5-4 – Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 33% de água no 2-etil-hexanol na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes	62
Figura 5-5 - Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 67% de água no 2-etil-hexanol nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes	63
Figura 5-6 - Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 67% de água no 2-etil-hexanol na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes	64
Figura 5-7 - Diagrama de Blocos da Produção de Biodiesel	67

Figura 5-8 - Diagrama de Blocos da Produção dos Biolubrificantes	
Figura 5-9 - Fluxograma do processo de transesterificação do biodiesel com 2-etil-hexanol.....	72
Figura 5-10 – Fluxograma do processo de epoxidação dos ésteres.....	74
Figura 5-11 - Fluxograma do processo de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidados...	76
Figura 5-12 - Esquema geral do processo industrial de produção de biolubrificantes	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Composição dos ácidos graxos presentes em diversos óleos vegetais.....	30
Tabela 4-1 - Síntese de diferentes Biolubrificantes segundo natureza do agente nucleofílico utilizado na abertura do anel oxirano	51
Tabela 4-2 - Planejamento experimental para avaliação das condições de abertura do anel oxirano	53
Tabela 5-1 – Caracterização dos diferentes Biolubrificantes sintetizados segundo natureza do agente nucleofílico utilizado na abertura do anel oxirano	55
Tabela 5-2 – Comparação das propriedades dos biolubrificantes produzidos neste trabalho e os apresentados na literatura	56
Tabela 5-3 – Comparação das propriedades dos biolubrificantes produzidos neste trabalho e as especificações comerciais	57
Tabela 5-4 – Resultado da avaliação das condições de abertura do anel oxirano nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos	58
Tabela 5-5 - Tempos operacionais, em minutos, de uma batelada das três etapas reacionais de produção dos biolubrificantes.....	83
Tabela 5-6 - Composição dos ácidos graxos presentes em diversos óleos vegetais.....	84
Tabela 5-7 - Estequiometria das reações de produção dos biolubrificantes	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 1C1 – Coluna de destilação para separação água / 2-etil-hexanol
- 1F1 – Filtros-bolsa para separação do p-tolueno-sulfonato de sódio
- 1T1 – Tanque flash para separação de metanol simultânea à transesterificação do biodiesel
- 1T2 – Tanque de coleta de metanol
- 1T3 – Tanque pulmão de meio reacional da transesterificação do biodiesel
- 1T4 – Tanque expensor do 1X3
- 1T5 – Tanque flash para evaporação final do excesso de 2-etil-hexanol
- 1T6 – Tanque pulmão de ésteres 2-etil-hexílicos
- 1T7 – Tanque de coleta de água destilada na 1C1
- 1T8 – Tanque pulmão de 2-etil-hexanol recuperado
- 1X1 – Aquecedor do meio reacional da transesterificação do biodiesel
- 1X2 – Condensador de metanol
- 1X3 – Evaporador do excesso de 2-etil-hexanol
- 1X4 – Aquecedor do tanque flash 1T5
- 1X5 – Refervedor da coluna de destilação 1C1
- 1X6-A – Condensador da 1C1
- 1X6-B – Resfriador de condensado da 1C1
- 1X7 – Resfriador de 2-etil-hexanol recuperado
- 2EH – 2-etil-hexanol
- 2T1 – Tanque pulmão de meio reacional da reação de epoxidação
- 2T2 – Decantador de água do meio reacional da reação de epoxidação
- 2T3 – Tanque de coleta de água decantada no 2T2

2T4 – Tanque de coleta de ésteres decantados no 2T2

2T5 – Tanque flash para secagem dos ésteres 2-etil-hexílicos epoxidados

2T6 – Tanque de coleta de água do 2X3

2T7 – Tanque pulmão de ésteres 2-etil-hexílicos epoxidados

2X1 – Resfriador do meio reacional da reação de epoxidação

2X2 – Aquecedor do tanque flash 2T5

2X3 – Condensador do tanque flash 2T5

3T1 – Tanque pulmão de meio reacional da reação de abertura do anel oxirano

3T2 – Decantador do meio reacional da reação de abertura do anel oxirano

3T3 – Tanque de coleta de água decantada no 3T2

3T4 – Tanque de cólera de ésteres decantados no 3T2

3T4-A/B/C – Tanques de armazenagem de biolubrificantes acabados

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – *American Oil Chemists Society*

ASTM – *American Society of Testing and Materials*

BL1 – Biolubrificante obtido pelo ataque de 2-etil-hexanol nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL2 – Biolubrificante obtido pelo ataque de água nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL3 – Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução equimolar água/2-etil-hexanol nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL4 – Biolubrificante obtido pelo mistura equimolar do BL1 com BL2.

BL-0-200 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 0% de água em 2-etil-hexanol, com 200% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-33-100 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 33% de água em 2-etil-hexanol, com 100% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-33-200 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 33% de água em 2-etil-hexanol, com 200% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-33-300 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 33% de água em 2-etil-hexanol, com 300% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-67-100 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 67% de água em 2-etil-hexanol, com 100% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-67-200 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 67% de água em 2-etil-hexanol, com 200% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-67-300 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 67% de água em 2-etil-hexanol, com 300% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

BL-100-200 - Biolubrificante obtido pelo ataque de uma solução 100% de água em 2-etil-hexanol, com 200% de excesso estequiométrico, nos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos de soja epoxidados.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

EN – *European Standards*

EPE – Empresa de Pesquisas Energéticas

FFA – free fatty acid (ácidos gracos livres)

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ONU – Organização das Nações Unidas

PIB – Produto Interno Bruto

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PTSA – Ácido p-tolueno-sulfônico

R1 – Reator multifuncional de produção de biolubrificante

UFC – Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. A Indústria Brasileira de Biodiesel.....	19
1.2. O Biodiesel e a Soja.....	21
1.3. Biolubrificantes	22
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivo Geral	25
2.2. Objetivos Específicos.....	25
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
3.1. A Engenharia de Processos e o Desenvolvimento do Processo Químico Industrial	26
3.1.1. Síntese do Processo.....	27
3.1.2. Análise do Processo	27
3.2. Desenvolvimento de Biolubrificantes.....	28
3.2.1. Epoxidação de óleos vegetais.....	31
3.2.2. Abertura do Anel Oxirano.....	32
3.2.3. Estudos de produção de biolubrificantes via epoxidação e abertura de anel oxirano	
34	
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. Materiais.....	39
4.2. Métodos Experimentais.....	39
4.2.1. Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja.....	39
4.2.2. Reação de Transesterificação do Biodiesel.....	41
4.2.3. Reação de epoxidação das insaturações dos ácidos graxos	43
4.2.4. Abertura do Anel Oxirano.....	45
4.3. Propriedades físico-químicas	49
4.3.1. Massa específica e Viscosidade Cinemática	49
4.3.2. Índice de Viscosidade	49
4.3.3. Ponto de Fluidez	50
4.4. Planejamento Experimental – Síntese dos Biolubrificantes.....	51
4.5. Desenvolvimento do Processo Industrial de Produção de Biolubrificante e Integração com a Indústria do Biodiesel	53

4.5.1.	Síntese do Processo de Produção de Biolubrificante.....	53
4.5.2.	Análise da Integração do Processo de Produção de Biolubrificante com a Indústria do Biodiesel	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	Síntese dos Biolubrificantes	55
5.2.	Desenvolvimento do Processo de Produção de Biolubrificantes e Estudo da Integração com Produção de Biodiesel	65
5.2.1.	Descrição do Processo de Produção de Biodiesel	65
5.2.2.	Proposta de Processo Industrial de Produção de Biolubrificantes	68
5.3.	Análise da Integração dos Processos de Produção de Biodiesel e Biolubrificantes	80
5.3.1.	Análise sobre equipamentos de processo	80
5.3.2.	Análise de tempos e vazões.....	82
5.3.3.	Análise da demanda térmica	86
6.	CONCLUSÕES	87
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	89

1. INTRODUÇÃO

1.1. A Indústria Brasileira de Biodiesel

A preocupação sobre a capacidade das atuais gerações poderem prosseguir com desenvolvimento socioeconômico sem comprometer o atendimento às necessidades das gerações futuras, sem pôr em risco os sistemas naturais que sustentam a vida no planeta está em pauta no mundo inteiro. Cada vez mais estudos científicos conduzidos por instituições reconhecidas provam a responsabilidade antropogênica sobre comportamentos indesejados da natureza cada vez mais intensos e frequentes como o aquecimento global, as alterações climáticas extremas, bem como a contaminação dos recursos naturais e os efeitos da poluição na saúde pública dos grandes centros urbanos, elevando cada vez mais o custo da vida na Terra (ONU, 2014; SALDIVA, 2015; GUILHOTO, 2012; EPE, 2016).

A emissão de gases da combustão de fontes energéticas fósseis é uma das principais preocupações, que exigem instrumentos urgentes de mitigação. O consequente efeito estufa e o aquecimento global são identificados como uma das maiores ameaças ao meio ambiente e à sociedade. Estudos mostram que o aumento da temperatura média do planeta pode arrasar vastas áreas agriculturáveis, extinguir inúmeras espécies vegetais e animais, elevar o nível dos oceanos, inundar zonas costeiras de grande população, provocar grandes fluxos de migração e aumentar a frequência de eventos climáticos extremos como secas e tempestades severas (EPE, 2016).

Aliado à preocupação ambiental, suportado pelo desenvolvimento da agricultura brasileira desde meados da década de 70, que incrementou sobremaneira a oferta de matérias primas agrícolas no País, e fortalecido por uma proposta convincente de contribuir com a inclusão social, surgiu a indústria brasileira de biodiesel, um combustível sucedâneo ao óleo diesel mineral, produzido a partir de óleos vegetais. Uma série de instrumentos legais (leis, medidas provisórias, decretos, portarias, resoluções) foi firmada com o intuito de regular e incentivar o desenvolvimento desta indústria nacional (PARENTE, 1993; PARENTE Jr., 2016).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) completou em 2016 dez anos de existência. Uma série de estudos trazem fatos e números que resumem e ilustram as conquistas, os benefícios diretos e as externalidades positivas trazidas pela indústria brasileira de

biodiesel: na contribuição no crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) nacional, na economia de divisas pela importação evitada de óleo diesel, no equilíbrio da oferta-demanda da indústria da soja, na valorização de passivos ambientais (gordura animal e óleos usados), na redução das emissões dos gases do efeito estufa, da redução da poluição de áreas urbanas e seus benefícios à saúde pública, no desenvolvimento local através do fomento à agricultura familiar e na geração de emprego pela sua cadeia produtiva (ANP, 2016; PARENTE JR., 2016; DORNELLES, 2015; MAPA, 2015; UBRABIO, 2014; TOKARSKI e ARANDA, 2016; SALDIVA, 2015; MDA, 2015; GOMIDE, 2015; GUILHOTO, 2012; FGV, 2010).

A indústria nacional de biodiesel é um exemplo da capacidade executora do país, fruto de décadas de contribuições transversais e multidisciplinares, da visão e persistência de pioneiros e empreendedores, da reunião de conjunturas políticas, econômicas e socioambientais favoráveis, de uma construção conjunta entre governos, indústrias e academia, e de um esforço sistemático bem sucedido de implementação de um programa de Estado.

No entanto, a indústria nacional de biodiesel ainda apresenta uma série de debilidades, que entrava e põe em risco sua continuidade e de todos seus benefícios trazidos à economia, sociedade e meio ambiente. Como ilustração de suas fraquezas, de 2005 a 2015, um conjunto de 39 fábricas, com uma capacidade produtiva de 2,5 bilhões de litros de biodiesel por ano (o equivalente a produção argentina de biodiesel, quarto maior no mundo), encerrou suas atividades no Brasil. Do primeiro leilão de biodiesel, nenhuma usina está ativa atualmente. A ociosidade da indústria girou ao redor da média de 60% (ANP, 2016). A existência do setor de biodiesel está rigorosamente atrelada a uma reserva de mercado trazida pelas misturas obrigatórias de biodiesel no óleo diesel e por incentivos fiscais oferecidos.

É incontestável que o PNPB e a indústria de biodiesel cumprem em alguma intensidade com todas as expectativas e motivações sobre as quais o programa foi desenhado anos atrás. Algumas metas foram atingidas e superadas, outras ainda são desafios futuros, em especial quanto a uma maior distribuição dos ganhos sociais e à competitividade econômica do biodiesel frente ao óleo diesel.

1.2. O Biodiesel e a Soja

O biodiesel é produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, cuja principal fonte em escala comercial são os óleos vegetais, extraídos de frutos e grãos oleaginosos (PARENTE, 1993).

A Soja (*Glycine max*) se caracteriza como a principal fonte de óleo e proteína vegetais do planeta. É uma planta da família das leguminosas e suas primeiras pesquisas no Brasil são reportadas no final do século XIX. De importador, o país assumiu importante papel de fornecedor de soja ao planeta nos anos 90. A superoferta derrubou o preço dos alimentos no Brasil, trazendo benefícios sociais e segurança alimentar jamais antes vistos. A produção agrícola brasileira avançou a passos largos, apoiada no aumento da produtividade. O agronegócio passou a ser o maior responsável pelo superávit da balança comercial brasileira, mesmo utilizando uma pequena fração de seu território e mantendo quase 70% de sua cobertura vegetal nativa e mais de 220 milhões de hectares dedicados a reservas indígenas ou ambientais (BASF, 2010).

A soja se consolida como a oleaginosa mais cultivada no mundo. É uma das principais fontes de proteína do planeta. Seja na forma de proteína vegetal para consumo humano, seja na forma de farelo de soja, principal ingrediente de ração animal. Dela, também se extrai o óleo de soja, que junto com o óleo de palma são ingredientes fundamentais da indústria alimentícia, e mais recentemente, da indústria do biodiesel.

O óleo de soja representa entre 75 e 80% de toda a matéria prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil. Essa indústria opera predominantemente com *commodities*, com preços regulados pela relação oferta/demanda internacionais, o que induz sua linha estratégica na liderança em custos, baseada principalmente em economia de escala, na busca de redução da capacidade ociosa e em uma eficiente gestão financeira, envolvendo decisões quanto à captação de recursos e uso de instrumentos financeiros de gestão de riscos de mercado.

No Brasil, a demanda por óleo de soja para a indústria de biodiesel representa cerca de 20% da produção nacional. Apesar da demanda de farelo de soja crescer a taxas maiores que a de óleo alimentício, o crescimento da demanda energética é um desafio mundial, podendo pressionar os preços internacionais de energéticos e suas matérias primas para cima. Posto isso, a competitividade da indústria de biodiesel é fortemente impactada pelos elevados custos atuais e potenciais de matéria prima.

Tamanha predominância do óleo de soja na indústria de óleos e gorduras força que os preços das matérias graxas encontre historicamente forte correlação com as cotações internacionais do óleo de soja. Em outras palavras, enquanto a soja predominar neste setor, fato que seguirá ocorrendo por pelo menos na próxima década, o desenvolvimento de culturas oleaginosas de baixo custo não deverá impactar positivamente em redução de custo significativo de biodiesel.

A competitividade do biodiesel e a potencialização de suas externalidades socioambientais positivas serão conquistadas não somente pelo desenvolvimento de matérias primas de baixo custo, mas especialmente pela agregação de valor de coprodutos oleoquímicos, como por exemplo os Biolubrificantes, a serem produzidos de forma integrada à produção de biodiesel.

1.3. Biolubrificantes

A conservação dos materiais e a eficiência energética são importantes fatores para a competitividade da operação de sistemas mecânicos. Nestes sistemas, em geral, a principal causa de perda de energia e de material é o atrito. As funções básicas de um lubrificante são a redução de fricção e de desgaste por atrito. De forma coadjuvante, remoção de calor e suspensão de contaminantes (RIOS, 2015; MARQUES, 2015).

Os primeiros óleos lubrificantes conhecidos utilizados pelo homem foram os óleos de origem animal e vegetal. Dos tempos mais remotos, ainda do Egito Antigo, tem-se o conhecimento do uso de materiais para fins de lubrificação. Com o advento da indústria do petróleo, os óleos e gorduras naturais foram gradualmente substituídos por lubrificantes minerais. No entanto, devido aos padrões de qualidade mais rigorosos no desenvolvimento de motores mais eficientes, os óleos minerais vêm perdendo espaço para os lubrificantes sintéticos, frutos de processamento químico de base geralmente oriunda ainda do petróleo.

Um óleo lubrificante consiste em geral de 90-95% de um óleo-base, 5-10% de aditivos químicos e outros componentes, cuidadosamente formulados para melhorar suas propriedades físico-químicas e tribológicas (KOH *et al.*, 2014). Comumente, os óleos bases são hidrocarbonetos produzidos a partir do fracionamento do petróleo, contendo predominantemente

moléculas de alto peso molecular (entre 20 e 50 átomos de carbono), o que lhes conferem elevada viscosidade, lubricidade e baixa volatilidade, importantes propriedades que estão diretamente relacionadas à formação da película que irá proteger as superfícies metálicas dos diversos ataques (BORUGADDA e GOUD, 2015; SILVA, 2006).

Existem vários tipos de aditivos, como antioxidantes, detergentes, dispersantes, anti-desgaste, melhorador do índice de viscosidade, abaixador do ponto de fluidez. Os aditivos, além de mais caros que o óleo base, possuem em geral enxofre, cloro, fósforo e outros elementos indesejados, encarecendo e contaminando a formulação final do lubrificante. Seu uso deve, portanto, ser minimizado através do desenvolvimento de bases lubrificantes com desempenho cada vez melhor (SILVA *et al.*, 2015).

O desempenho dos lubrificantes é avaliado por sua habilidade de reduzir o atrito, resistir à oxidação, minimizar a formação de depósitos, e de impedir a corrosão e o desgaste. Suas principais aplicações são em lubrificação automotiva, engrenagens, compressores, fluidos de corte, óleos isolantes elétricos, fluidos de transmissão, refrigeração, entre outras (SILVA, 2006).

Entretanto, lubrificantes, como qualquer óleo de origem mineral, podem impactar negativamente o meio ambiente e a saúde humana quando manuseado ou disposto de forma inadequada. O mercado atual de lubrificante é da ordem de 40 milhões de toneladas anualmente, dos quais quase metade é descartada no meio ambiente por aplicações a plena perda, volatilidade, vazamentos ou acidentes (SILVA, 2006; SALIMON *et al.*, 2012a).

Água e solos são afetados diretamente pelas perdas e vazamentos de lubrificantes, enquanto que o ar pode ser contaminado pelos materiais voláteis oriundos das formulações lubrificantes. Como exemplo, apenas um litro de óleo mineral é capaz de tornar impróprio para o consumo um milhão de litros de água. Alguns destes são carcinogênicos e resistentes à biodegradação, representando uma séria ameaça ao meio ambiente. Em outro exemplo, motores 2-tempos usam o lubrificante misturado diretamente ao combustível. Óleo não queimado junto com gás de exaustão criam a possibilidade de poluição ambiental. Ainda, quando motores náuticos são utilizados em rios, lagos ou oceanos, o óleo não queimado no gás de exaustão é liberado na água, podendo causar poluição da mesma. Tratores, máquinas agrícolas, moto-serras e outros equipamentos florestais também podem poluir florestas e rios devido ao óleo parcialmente queimado liberado. Estas constatações têm sido motivações para o estudo do

desenvolvimento de novos lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, apoiadas pela crescente conscientização da população, diretrizes e regulamentações governamentais, e incentivos econômicos para atividades mais responsáveis (SALIH *et al.*, 2014; KOH *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015; BORUGADDA e GOUD, 2015; SILVA, 2006).

O mercado de lubrificantes é da ordem de 5% do tamanho do mercado de óleo diesel. O mercado mundial de biolubrificante é da ordem de 400 mil toneladas anuais, cerca de 1% do volume total de lubrificantes. Enquanto o setor de lubrificantes atingiu a estagnação nos últimos anos, os biolubrificantes crescem perto de 10% ao ano (KLINE, 2014). Seu desenvolvimento iniciou ainda nos anos 30 nos Estados Unidos (maior mercado atual) e Alemanha (país onde os biolubrificantes possuem uma participação mais relevante no mercado de lubrificantes, com 6%), motivados pela escassez da oferta de petróleo no período entre guerras, para aplicação em turbinas aeronáuticas. Atualmente os biolubrificantes encontraram boa competitividade na aplicação em fluidos hidráulicos, equipamentos agrícolas, motores de dois-tempos, turbinas hidrelétricas, fluidos de corte e de refrigeração (SILVA *et al.*, 2015).

O alto preço dos biolubrificantes é uma significativa restrição para o sua penetração no mercado. Eles são entre 1,5 a 5 vezes mais caros do que os lubrificantes convencionais. Sua aplicação tem ocorrido em nichos que requerem propriedades específicas trazidas pelos biolubrificantes, bem como por motivações ambientais. Além disso, é importante destacar que Brasil é um forte importador de lubrificantes e de produtos oleoquímicos. A balança comercial destes últimos representou déficit de 52 milhões de dólares em 2012, refletido pela baixa tradição brasileira da indústria química brasileira no cenário mundial, apesar do superávit de 33 milhões de dólares da glicerina, empurrado pela oferta trazida pelo forte crescimento da indústria de biodiesel (BAIN & COMPANY, 2014).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho objetiva o desenvolvimento de processo de produção de biolubrificantes a partir do óleo de soja a ser integrado ao processo de produção industrial de biodiesel, para potencial aplicação como mecanismo de competitividade deste importante setor para a indústria e agricultura nacional, bem como para a sociedade e biodiversidade brasileira.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar um conjunto de biolubrificantes a partir da transesterificação do biodiesel de soja com 2-etil-hexanol, epoxidação com formação *in situ* de ácido peróxido e abertura do anel oxirano com misturas aquosas de 2-etil-hexanol.
- Avaliar possível sinergia entre a polaridade trazida pela inserção de hidroxilas, forças intermoleculares e características da microestrutura trazidas pela adição de ramificações carbônicas em propriedades físico-químicas dos ésteres para fins lubrificantes.
- Avaliar efeito de variações nas condições reacionais da abertura do anel oxirano nas propriedades físico-químicas dos biolubrificante finais.
- Desenvolver um processo químico industrial de produção de ésteres biolubrificantes a partir de biodiesel de soja.
- Avaliar integração do processo industrial de produção de biolubrificante com a indústria de biodiesel.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. A Engenharia de Processos e o Desenvolvimento do Processo Químico Industrial

Engenharia pode ser considerada como a área do conhecimento que trata do desenvolvimento, concepção, projeto, fabricação, montagem, implantação de soluções industriais destinadas a beneficiar o homem e a natureza nas suas necessidades (PERLINGEIRO, 2005). A demanda por soluções cada vez mais específicas e complexas fez com que a Engenharia fosse dividida em modalidades segundo os princípios dessas soluções: Engenharia Química, Mecânica, Elétrica, Nuclear, Genética, dentre outras.

A Engenharia Química é uma modalidade da Engenharia que trata das atividades de desenvolvimento, concepção, projeto e implantação de processos produtivos na Indústria Química. A formação tradicional do engenheiro químico é composta da agregação de conhecimento em:

- (a) Ciências Básicas (Física, Química, Matemática, Biologia), que tratam da descrição dos fenômenos naturais e das ferramentas úteis a tal descrição.
- (b) Fundamentos (Fenômenos de Transporte, Cinética Química e Termodinâmica), que tratam da compreensão, avaliação e modelagem dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem em uma atividade produtiva.
- (c) Engenharia de Equipamento ou de Sistemas (Operações Unitárias, Reatores, Simulação e Controle de Processos, etc.), que trata isoladamente da concepção, dimensionamento e análise dos diversos tipos de equipamentos/sistemas da indústria química.
- (d) Engenharia de Processos, que trata da integração dos diversos equipamentos e sistemas, com intuito de beneficiar matérias primas em produtos, através do que se denomina Processo Químico ou Tecnologia Química.

Enquanto que na Engenharia de Equipamentos predomina a objetividade dos modelos matemáticos e seus métodos de resolução; na Engenharia de Processos predominam paradoxalmente a lógica e a subjetividade.

Qualquer atividade produtiva da indústria da transformação é realizada sob a orientação de diversas técnicas, métodos e processos que representam a receita do “*como fazer*” (*know-how*). O principal produto da atividade de um Engenheiro de Processos é o Projeto de Processo Químico, sistematicamente desenvolvido e que trata da relação entre os equipamentos e sistemas de um processo, da seleção de alternativas de equipamentos e sistemas para uma dada função, e da seleção de rotas tecnológicas dentre os diversos arranjos possíveis para a operação de um mesmo processo produtivo. O Projeto de Processo Químico visa responder como produzir sistematicamente determinadas substâncias em uma escala compatível com a demanda do mercado, segundo uma especificação de qualidade que atenda necessidades do mercado, a um custo que permita um preço que o consumidor final esteja disposto a pagar e que remunere o investidor, preocupando-se com os aspectos logísticos e com os impactos socioambientais que essa atividade produtiva produzirá.

No Desenvolvimento de Processos, a concepção das possíveis soluções é tecnicamente denominada de Síntese de Processo; e a avaliação e seleção, Análise de Processo (PERLINGEIRO, 2005).

3.1.1. Síntese do Processo

A Síntese do Processo Químico é a atividade do Desenvolvimento de Processo que consiste na concepção de combinações de Soluções Tecnológicas (equipamentos ou sistemas) que parecem exibir a melhor performance na resposta ao Problema em estudo. A Síntese consiste na seleção de equipamentos/sistemas onde se realizarão os processos e operações unitários e na proposição de *Fluxogramas de Processo*.

A Síntese é uma atividade essencialmente combinatória, onde o número de soluções possíveis cresce significativamente com o número de soluções tecnológicas possíveis de serem aplicadas nos Fluxogramas.

3.1.2. Análise do Processo

O fluxograma proposto na etapa de síntese deve ser avaliado na etapa conhecida como Análise de Processo Químico. A Análise consiste em geral de quatro atividades:

- (a) *Dimensionamento* dos equipamentos e suas interligações onde esses fenômenos ocorrem.
- (b) *Simulação* do desempenho do sistema em estudo através da aplicação de modelos matemáticos e seus métodos de resolução.
- (c) *Validação* dos resultados obtidos na Simulação através da experimentação prática do processo produtivo.
- (d) *Avaliação* do desempenho do fluxograma proposto, utilizando-se de índices de desempenho sob aspectos econômicos, financeiros, logísticos e, cada vez mais importante, socioambientais.

Ao contrário da Síntese, a Análise tem como ponto de partida algo concreto (um fluxograma de processo proposto), o que diminui drasticamente o grau de subjetividade dessa atividade, sendo, assim, considerada uma etapa objetiva, ou numérica.

3.2. Desenvolvimento de Biolubrificantes

Um dos maiores desafios tecnológicos atuais passa pelo desenvolvimento de matérias primas universais e processos para obtenção de sucedâneos ao petróleo e seus derivados. Óleos vegetais e seus derivados oleoquímicos tem se despontado como potenciais substitutos, totais ou parciais, de derivados de petróleo. Estruturalmente semelhantes aos hidrocarbonetos de cadeia longa em óleos minerais, com as características de serem renováveis, não tóxicos, ambientalmente amigáveis e em alguns casos, mais barato (KOH *et al.*, 2014; SALIMON *et al.*, 2012b, SILVA, 2006)

São predominantemente compostos por triglicerídeos, formados através da combinação de ácidos graxos com o glicerol (propan-1,2,3-triol), na proporção molar de 3:1. Quimicamente, se diferenciam em especial por sua composição de ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídeos, dependendo da natureza da cultura, da safra, da estação e das condições de crescimento (SALIH *et al.*, 2014; SALIMON *et al.*, 2012a). São substâncias viscosas, não-voláteis, com sabor palatável, encontradas nas sementes, grãos ou cereais das plantas.

Apesar de existirem mais de 400 espécies de grãos oleaginosos importantes comercialmente, não existem mais do que duas dezenas de tipos de ácidos graxos significativamente presente na natureza. A diferença entre ácidos graxos se reflete em principalmente três aspectos em sua cadeia molecular: (a) números de átomos de carbono; (b) número de insaturações (duplas ligações); (c) presença de grupamentos químicos específicos (SALIMON *et al.*, 2012b). Existem ácidos graxos contendo desde 6 átomos de carbono até 22 átomos em sua molécula, e contendo nenhuma ou até 4 insaturações. E muito peculiarmente existem ácidos graxos contendo grupamentos químicos em sua cadeia carbônica, como é o caso do ácido ricinoléico, fortemente presente no óleo de mamona, que contém uma hidroxila no carbono 12. Os óleos vegetais possuem triglicerídeos formados por praticamente todos os ácidos graxos presente na natureza, porém com composições específicas a sua natureza, em concentrações que variam desde valores imperceptíveis aos métodos analíticos convencionais até teores da ordem de 90% p/p (SALIH *et al.*, 2014). A composição de ácidos graxos para alguns óleos vegetais e suas características são identificadas na Tabela 3-1.

Os óleos vegetais e gorduras animais apresentam boas propriedades lubrificantes, tais como elevados índice de viscosidade, ponto de fulgor e lubricidade, maior capacidade de solubilizar contaminantes e aditivos, baixas volatilidade e toxicidade, combinados a sua alta biodegradabilidade. No entanto, apresentam normalmente baixa estabilidade oxidativa ou hidrolítica, sendo muito suscetíveis à degradação pela presença de oxigênio e à formação de depósitos insolúveis e substâncias ácidas. A literatura relata ainda um comportamento inadequado dos óleos vegetais em aplicações a frio, devido á sua maior propensão à cristalização e congelamento se comparado com os óleos minerais. Modificações químicas na estrutura molecular dos óleos vegetais têm sido vastamente estudadas no sentido de potencializar suas boas propriedades e corrigir essas debilidades de sua aplicação como lubrificantes (SALIH *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015a, BORUGADDA e GOUD, 2015, SILVA *et al.*, 2015b; SOUFI *et al.*, 2015; SALIMON *et al.*, 2012a e b).

A combinação entre longas cadeias carbônicas lineares, duplas ligações, presença de hidroxilas, heteroátomos e ramificações tem forte influência nas propriedades do biolubrificante. Porém, o desenvolvimento de moléculas altamente resistentes à oxidação, um dos maiores desafios tecnológicos do desenvolvimento de biolubrificantes, inevitavelmente leva a uma menor

propensão à biodegradação, uma das maiores vantagens do uso de biolubrificantes. As principais características que reduzem ou dificultam a metabolização microbiana ou degradabilidade são a posição e o grau de ramificação, o grau de saturação da molécula e o aumento no peso molecular do éster (SILVA, 2006). O desafio é buscar um compromisso entre os requerimentos de desempenho dos motores e equipamentos, da saúde dos operadores e do meio ambiente.

Tabela 3-1 - Composição dos ácidos graxos presentes em diversos óleos vegetais

Ácidos Graxos (%)	Milho	Girassol	Soja	Algodão
14:0 – ácido mirístico	-	0,08	0,20	0,80
16:0 – ácido palmítico	14,03	8,36	11,35	20,13
18:0 – ácido esteárico	3,33	5,03	4,15	3,10
20:0 – ácido araquídico	1,00	0,43	0,15	0,20
16:1 – ácido palmitoleico	0,20	0,05	0,05	1,43
18:1 – ácido oleico	35,08	27,65	25,30	22,86
18:2 – ácido linoleico	44,40	56,30	50,60	50,16
18:3 – ácido linolênico	1,96	2,06	8,20	1,32
SOMA	100,00	100,00	100,00	100,00
Número de duplas FFA	1,30	1,47	1,51	1,29
MM médio (g/mol)	871,09	874,30	871,15	863,00

Fonte: RATTRAY, 1984.

Os pontos fracos desempenhados pelos óleos vegetais para aplicações lubrificantes estão geralmente relacionados à presença de insaturações em suas moléculas e o grupo β -CH no componente glicerol. Duplas ligações são especialmente reativas com o oxigênio do ar, levando à quebra do éster em olefinas e ácidos. Um ponto fraco adicional dos ésteres naturais é a sua tendência de sofrer hidrólise, enquanto o átomo de hidrogênio β é facilmente eliminado da estrutura da molécula. Por outro lado, o efeito da presença do grupamento éster (e as forças intermoleculares consequentes) nos óleos vegetais e seus derivados produz a diminuição de sua volatilidade e aumento de seu ponto de fulgor em comparação com os lubrificantes minerais (compostos por hidrocarbonetos). Vários estudos tratam de modificações químicas desta estrutura visando a melhoria de suas propriedades, tais como hidrogenação seletiva, transesterificação,

epoxidação, modificações genéticas, desenvolvimento de aditivos. (BORUGADDA e GOUD, 2015; KOH *et al.*, 2014; MARQUES, 2015; RIOS, 2015; SILVA, 2006; SALIH *et al.*, 2014; SALIMON *et al.*, 2012 a e b; SILVA *et al.*, 2015; SOUFI *et al.*, 2015).

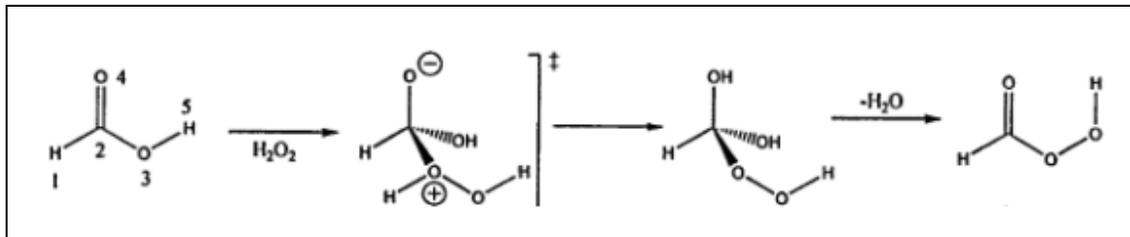
Entre elas, a técnica mais vastamente estudada tem sido a epoxidação seguida da abertura do anel oxirano.

3.2.1. Epoxidação de óleos vegetais

Os óleos vegetais epoxidados são intermediários químicos versáteis para uma ampla variedade de aplicações, tais como na produção de espumas poliuretanas, detergentes sintéticos, revestimentos adesivos, tintas e lubrificantes (RIOS, 2015).

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e persuccínico são os mais utilizados industrialmente. Eles são obtidos *in situ*, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio. Os epóxidos são preparados através da “Reação de Prilaschajew”, na qual se utiliza um meio ácido para a ativação do carbono carboxílico do ácido e a subsequente adição de peróxido de hidrogênio para a formação do perácido (Figura 3-1). Este irá atacar a dupla ligação formando o epóxido (RIOS, 2015; MARQUES, 2015).

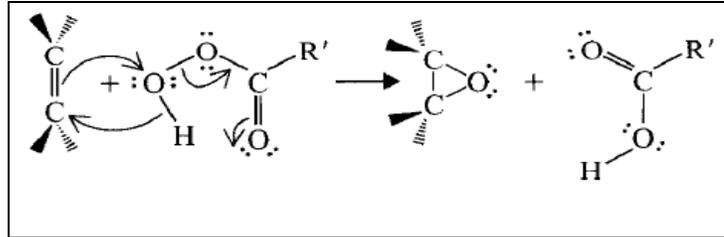
Figura 3-1 Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada. - Reação de formação da molécula de perácido fórmico



Fonte: Extraído de MARQUES, 2015.

O anel peróxido é formado pelo ataque do perácido nas duplas ligações da molécula orgânica (Figura 3-2), restabelecendo a molécula originária do ácido que originou o perácido.

Figura 3-2 – Formação do anel epóxido



Fonte: Extraído de MARQUES, 2015.

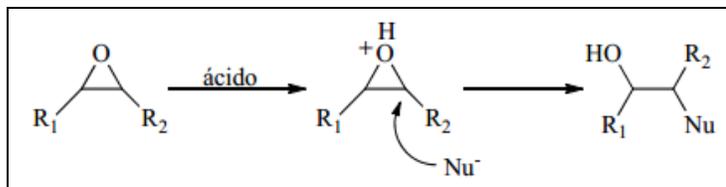
A seletividade da reação de epoxidação de olefinas com perácidos é controlada com a adição de solventes apróticos de baixa polaridade, como diclorometano, clorofórmio, tolueno ou benzeno. O objetivo é proteger o anel oxirano recém-formado do ataque da água presente no meio, evitando que ocorram hidroxilações pela formação de dióis. Por outro lado, a utilização de solventes retarda a reação, que pode levar até 20 horas. Além disso, estes solventes são materiais com potenciais impactos negativos ao meio ambiente e à saúde dos operadores se manuseados de forma inadequada (MARQUES, 2015).

3.2.2. Abertura do Anel Oxirano

A Figura 3-3 representa o mecanismo de abertura do anel em meio ácido na presença de um agente nucleofílico. Por esse mecanismo, a abertura do anel oxirano ocorre inicialmente através da protonação do oxigênio do epóxido pelo ácido. Em seguida o epóxido protonado é atacado por um nucleófilo, incluindo nucleófilos fracos como água ou álcool na molécula originalmente epoxidada. Nessa etapa o carbono mais impedido é atacado preferencialmente (MARQUES, 2015). A abertura do anel oxirano pode ocorrer em meio ácido ou básico. É sabido que ésteres em meio básico pode promover reação de saponificação, prejudicando a conversão e rendimento da produção de biolubrificantes.

Parente Jr., E. J. S.

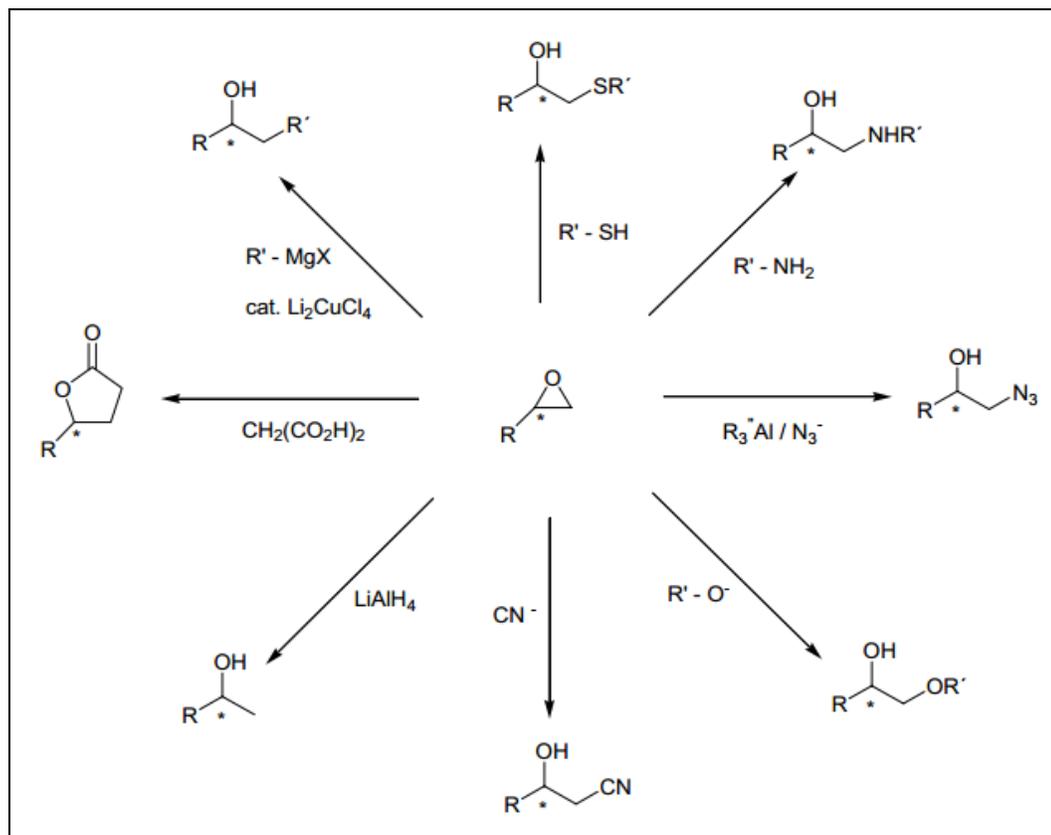
Figura 3-3 – Abertura do anel oxirano em meio ácido, água como nucleófilo



Fonte: Extraído de MARQUES, 2015.

A grande reatividade química da função oxirano, oriunda da tensão do anel de três membros e da forte polarização das ligações C-O, é um ponto de partida para diversas reações frente a vários nucleófilos, conforme esquematizado na Figura 3-4.

Figura 3-4 – Representação das possibilidades de abertura do anel oxirano



Fonte: Extraído de MARQUES, 2015.

Parente Jr., E. J. S.

3.2.3. Estudos de produção de biolubrificantes via epoxidação e abertura de anel oxirano

SALIMON *et al.* (2012) estudaram a produção de biolubrificante em um processo de 4 etapas: (1) epoxidação do ácido oleico; (2) abertura do anel oxirano com ácidos graxos livres; (3) esterificação com 2-etil-hexanol; (4) acetilação das hidroxilas geradas na abertura do anel oxirano com cloreto de octanoila. Para a epoxidação utilizou peróxido de hidrogênio (30% em água) em ácido fórmico para a geração *in situ* do ácido perfórmico, a reagir com o ácido oleico à temperatura ambiente sob forte agitação, por 2 a 5 horas. Em seguida, o ácido oleico epoxidado era misturado com 16% de ácido p-tolueno sulfônico (PTSA) e tolueno. Para abertura do anel oxirano, diversos ácidos graxos livres foram cuidadosamente adicionados por 1,5 hora com o intuito de não deixar a temperatura baixar de 70-80 °C. Após a completa adição do ácido graxo, a reação continuava por mais 3 horas sob refluxo a 90-100 °C. Então, o meio reacional era deixado em repouso até atingimento da temperatura ambiente. O produto era lavado com água e seco com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, ácido sulfúrico era adicionado para catalisar a reação final de esterificação com 2-etil-hexanol, sob agitação e aquecimento a 60 °C por 10 horas. Após lavagem e secagem, o produto desta reação era, por fim, acetilado com cloreto de octanoila a 50 °C, na presença de piridina e tetraclorometano, por 4 horas. O produto desta reação, biolubrificante, era purificado de forma análoga por lavagem com água e secagem com sulfato de magnésio anidro. Em outro estudo, os mesmos autores (SALIMON *et al.*, 2012b) estudaram a aplicação da mesma rota no ácido ricinoleico, quimicamente idêntico ao oleico, salvo pela presença de uma hidroxila no carbono 12. Uma hidroxila a mais resultou em mais uma ramificação trazida pela sua acetilação.

Os estudos mostraram que ao aumentar o comprimento ou a quantidade de hidroxilas da cadeia carbônica do ácido na abertura do anel oxirano, observa-se influência positiva nas propriedades a frio devido à criação de uma barreira estérica em volta das moléculas o que inibe a cristalização. No entanto, a tendência em favor do ponto de fluidez jogou contra a estabilidade oxidativa, possivelmente devido às insaturações das cadeias dos ácidos graxos adicionadas na abertura do anel oxirano. Os autores evidenciaram também que as pontes de hidrogênio é um parâmetro crítico de influência negativa nas propriedades a frio e na estabilidade oxidativa dos

ésteres sintetizados. Observou-se ainda que as ramificações produzidas pelas cadeias adicionadas na abertura do anel oxirano aumentaram o índice de viscosidade dos biolubrificantes.

SALIH *et al.* (2014) avaliaram propriedade de desempenho de lubrificação dos ésteres produzidos com ácido ricinoléico pela mesma rota de SALIMON *et al.* (2012). Seus resultados indicaram que, quanto maior o comprimento da cadeia intermediária da molécula (formada pela abertura do anel oxirano com ácidos graxos livres), melhores eram as propriedades de redução de fricção e valores do coeficiente de desgaste, devido ao aumento dos grupos funcionais polares na estrutura molecular dos produtos, o que aumentou a força da película anti-fricção no zona de contato do metal. Além disso, ao aumentar o tamanho das ramificações, se espera um aumento na separação de polaridade entre a longa cadeia carbônica apolar e o grupamento funcional éster, resultando em uma tendência maior de atração dos grupos ésteres na superfície do metal (maior desempenho anti-desgaste). Mesmo fenômeno foi observado por SILVA *et al.* (2015).

BORUGADDA e GOUD (2015) estudaram a epoxidação de ésteres metílicos de óleos usados de fritura, usando uma resina de troca iônica (IR-120) como catalisador. Seu procedimento experimental foi similar ao dos estudos mencionados acima, porém, ao invés de ácido fórmico na preparação *in situ* do perácido, utilizaram ácido acético. As condições operacionais foram otimizadas para maximizar o teor de oxigênio oxirano (OOC). Os resultados mostram o ótimo de 6,04% p/p de OOC a 54 °C. 7,5 horas de reação, 72% de excesso estequiométrico de peróxido de hidrogênio. Os autores reportaram que elevados excessos de H₂O₂ pode levar a ocorrência de reações secundárias (especialmente destruição dos anéis oxiranos), indesejadas aos objetivos do estudo.

SILVA *et al.* (2015b) estudaram a obtenção de biolubrificantes por epoxidação de óleos de maracujá e óleo de moringa, seguida da abertura do anel oxirano. A epoxidação foi executada através da geração *in situ* do ácido perfórmico numa proporção molar de 1:1:1 peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/duplas ligações do óleo, condição esta que se mostrou bastante eficaz para altas conversões a 30°C após 3 horas. Para evitar a hidrólise dos óleos vegetais, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente pela primeira hora de reação. Os autores estudaram ainda o desempenho dos biolubrificantes formados, puros e aditivados, em testes tribológicos.

RIOS (2015) estudou a influência estrutural nas propriedades físico-químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo da mamona, utilizando do 1-

octanol e o 2-etil-hexanol. Ao contrário dos estudos mencionados anteriormente, RIOS esterificou a função ácido carboxílico, antes da etapa epoxidação, sem prejuízo à conversão de nenhuma das reações, utilizando da Amberlyst 15 como catalisador. A relação estequiométrica entre ácidos graxos e álcool foi de 1:4 em ambos os álcoois e a massa do catalisador foi de 5% em relação à massa inicial pesada. O aparato reacional ainda contou com um sistema de refluxo, para promover a condensação dos voláteis e uma chapa aquecedora, que foi mantida por uma temperatura de 90 °C, por um tempo reacional de 6 horas. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de N₂ para evitar oxidação nos materiais. Após o término da reação, esfriamento à temperatura ambiente e remoção do catalisador por filtração, o éster formado foi levado para um destilador a vácuo, para remoção do excesso de álcool, onde as amostras ficaram por 1h com uma temperatura de 80 °C. A epoxidação foi feita com ácido peróxido gerado *in situ*, na presença de tolueno como fase orgânica, na tentativa de diminuir reações paralelas indesejadas. A estequiometria da reação foi de 4:1:1 de peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e número de insaturações. A reação ocorreu por 24h a uma temperatura ambiente.

A abertura do anel oxirano foi realizada com PTSA como catalisador utilizando-se dos mesmos álcoois da primeira etapa de esterificação, 1-octanol e 2-etil-hexanol, para comparar através de propriedades físico-químicas diferenças causadas por arranjos espaciais nas características dos produtos finais. A estequiometria da reação foi respectivamente de 1:3 entre anel oxirano e álcool, em ambos os casos e a massa de catalisador foi de 10% em relação à massa dos ésteres epoxidados, temperatura de 90 °C por 4 horas de reação.

MARQUES (2015) realizou um estudo muito similar ao de RIOS (2015), porém utilizando do ácido oleico como matéria graxa de partida e n-hexanol, ciclohexanol, 2-etil-hexanol e ácido butanoico na abertura do anel oxirano. Ambos os trabalhos comprovaram a eficácia das condições experimentais, produzindo conversões acima de 99%. Ao comparar as propriedades físico-químicas de ambos os trabalhos observa-se que a hidroxila presente no ácido ricinoléico foi responsável por mais que triplicar a viscosidade cinemática do biolubrificante produzido. Porém os Índices de Viscosidades obtidos pela rota partindo do ácido oleico foram significativamente superiores (150 – 190) que partindo do ácido ricinoléico (100 – 120). Observa-se ainda que ao comparar o efeito do 1-octanol ou 2-etil-hexanol, a ramificação extra trazido por este último resultou numa redução significativa no ponto de fluidez (-18 °C e -51 °C,

respectivamente). Mais uma vez, a hidroxila teve papel relevante nesta propriedade, já que os pontos de fluidez dos biolubrificantes a partir do ácido oleico foram da ordem de 6 °C.

Pode-se observar que a técnica da epoxidação de óleos vegetais ou ácidos graxos, seguida de abertura do anel oxirano por agentes nucleofílicos para a formação de ramificações de distintas naturezas e tamanhos tem se mostrado bastante estudada dada sua vasta amplitude de reações possíveis de serem executadas em condições reacionais moderadas. Muitas pesquisas seguem sendo realizadas com o objetivo de avaliar suas características em matérias primas não-convencionais, otimizar suas reações em quantidades próximas às equimolares dos reagentes, minimizar temperaturas, buscar condições mais brandas e desenvolver catalisadores cada vez mais eficazes.

Outros estudos, apesar de não terem trabalhado pela rota mencionada, trazem algum dado ou informação relevante aos objetivos deste trabalho.

KOH *et al.* (2014) estudaram a obtenção de biolubrificantes pela transesterificação de ésteres metílicos de óleo de palma (elevada e palmiste com TMP (proporção molar 4:1), usando metilato de sódio (1% p/p em relação ao óleo) como catalisador em reatores de fluxo oscilatório (OFR). O excesso de óleo posto na reação era em seguida removido por evaporação a vácuo (25 mbar). Obtiveram produtos com viscosidades cinemáticas a 40 °C da ordem de 50 e 40 cst, índice de viscosidades de 190 e 170 e pontos de fluidez de -1 e 2 °C para óleo de palma e palmiste, respectivamente. A estabilidade oxidativa do biolubrificante de palma foi significativamente melhorada (255 °C para 355 °C) quando comparada ao óleo *in natura* de origem.

SILVA *et al.* (2015a) estudaram a produção de biolubrificantes a partir do biodiesel de mamona (ricinoleato de metila), motivado pelo elevado teor de ácido ricinoléico, que possui uma hidroxila em sua cadeia carbônica. A presença desta hidroxila trouxe a vantagem de conferir maior poder de solubilização de aditivos utilizados nas formulações de lubrificantes acabados, quando comparado aos óleos minerais; e maior viscosidade a uma mesma temperatura quando comparada com moléculas similares derivadas de outros óleos vegetais. Eles observaram que: (a) a resistência hidrolítica dos ésteres aumenta conforme a presença de grupos volumosos próximos ao centro de reação, seja no componente alcoólico ou ácido, impedindo espacialmente a aceleração da reação; (b) o maior grau de ramificação da molécula promove um menor ponto de fluidez, porém menor índice de viscosidade. Tais comportamentos são explicados pela menor

capacidade de compactação entre moléculas, reduzindo a intensidade das forças entre elas. Por outro lado, eles observaram que a presença da hidroxila resulta em maior influência na habilidade das moléculas deslizarem entre elas resultando em maior viscosidade, mas menor índice de viscosidade que outros óleos vegetais.

SILVA (2006) avaliou, por sua vez, o emprego da resina Amberlyst 15, o di-laurato de dibutilestanho, metóxido de sódio e o ácido p-toluenosulfônico como catalisadores da reação de esterificação do biodiesel de mamona com TMP. Com o intuito de deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação aumentou seu rendimento, utilizou-se o excesso de ricinoleato, já que a este se atribuiu o reagente mais barato.

Os catalisadores Amberlyst e ácido p-toluenosulfônico mostraram-se mais eficazes, obtendo-se produtos com melhores propriedades lubrificantes, e evitando a reação de saponificação, a qual foi observada nas reações com o catalisador metilato de sódio.

A revisão bibliográfica ratifica o objetivo deste trabalho no sentido do desenvolvimento de biolubrificantes a partir do óleo soja, correlacionando a combinação de possibilidade de inserção de hidroxilas e/ou ramificações em suas moléculas poli-insaturadas sobre suas propriedades físico-químicas, e do desenvolvimento de um processo industrial de produção de biolubrificantes de forma integrada ao processo de produção de biodiesel, buscando identificar e aproveitar as sinergias com a infraestrutura já existente de uma unidade típica deste biocombustível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A matéria prima para a produção do conjunto de biolubrificantes foi o biodiesel de soja produzido a partir de óleo refinado. Metanol e peróxido de hidrogênio 30% p/p em água utilizados foram da marca VETEC e Dinâmica, respectivamente. Metilato de sódio da Evonik e 2-etil-hexanol 99,85% mín da Elekeiroz (Brasil).

4.2. Métodos Experimentais

Os métodos experimentais empregados neste trabalho para o desenvolvimento de um portfólio de biolubrificantes a partir de óleo de soja visam a substituição da molécula de glicerol por uma molécula de álcool ramificado, com o intuito de remover a presença do hidrogênio- β e reduzir a polaridade do grupamento carboxílico com efeito sobre o aumento da estabilidade oxidativa e redução do ponto de fluidez, respectivamente; bem como objetivam a combinação de possibilidade de inserção de hidroxilas e/ou ramificações nas moléculas poli-insaturadas do óleo de soja, com o intuito de aumentar a viscosidade, o índice de viscosidade e a lubricidade dos produtos finais.

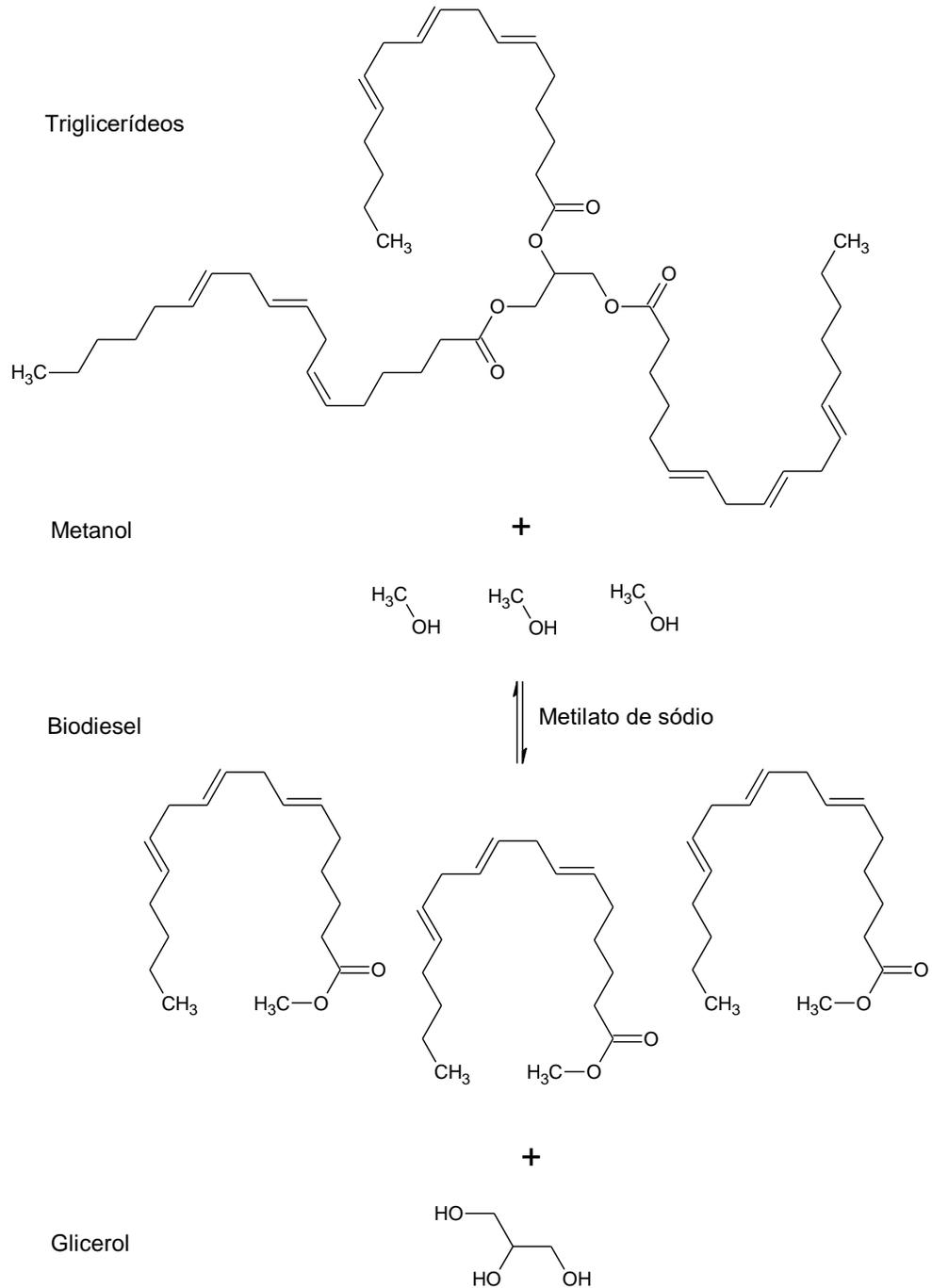
Os métodos experimentais estão descritos a seguir.

4.2.1. Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja

Inicialmente óleo de soja refinado foi convertido em biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) através da reação de metanólise na presença de catalisador alcalino. Desta forma, a molécula de glicerol combinada no triglicerídeo é substituída por três moléculas de metanol, removendo, assim, a presença do hidrogênio- β na molécula dos ésteres.

Para efeito de representação esquemática na Figura 2-1, considerou-se o ácido linoleico como composição graxa do triglicerídeo e do biodiesel.

Figura 4-1 - Equação química da produção de biodiesel



Fonte: Elaboração própria.

A síntese do biodiesel de soja foi realizada com metanol anidro (99%) como reagente da transesterificação, utilizando como catalisador o metilato de sódio em pó. A massa das amostras

Parente Jr., E. J. S.

iniciais de óleo de soja eram calculadas de maneira a produzir quantidades suficientes para os ensaios de caracterização. Com base na massa de óleo utilizada calculavam-se as massas de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 mol de óleo de soja : 6 mols de metanol e 1% m/m de catalisador em relação à massa de óleo vegetal. Em um balão de fundo chato sobre chapa aquecedora e agitação magnética, munido de condensador de refluxo, inicialmente o óleo de soja era posto para pré-aquecer. O metilato sólido era previamente dissolvido na massa de metanol e, então, a solução metanólica de metilato era vertida no balão contendo o óleo pré-aquecido. As reações eram procedidas por 1 hora, utilizando agitação magnética (900 rpm) e aquecimento do meio reacional a 60 °C.

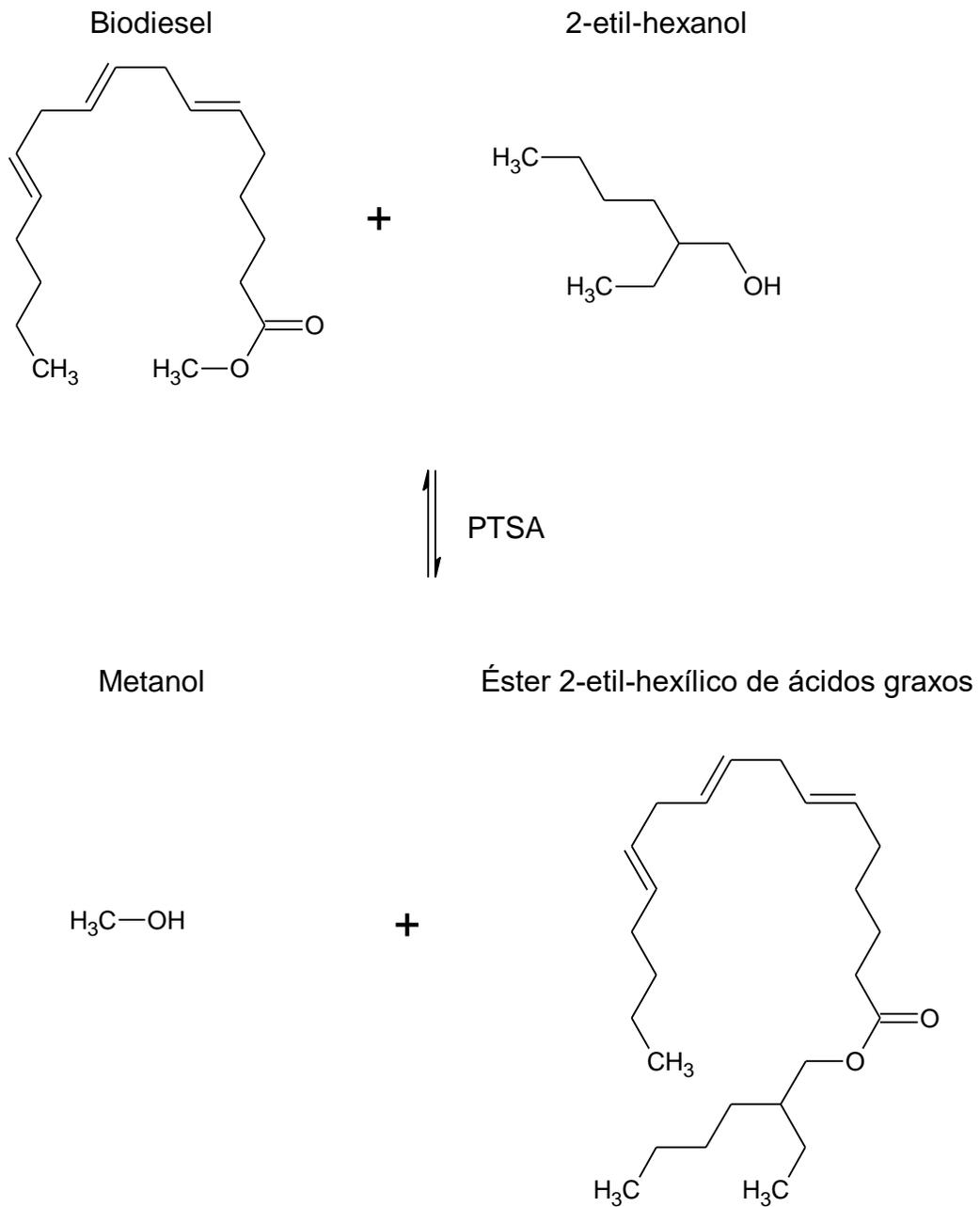
Após as reações, os meios reacionais eram postos para decantar em funil de separação, quando então, após estabilização do nível da interface líquido-líquido, as fases glicerosas eram drenadas. As fases-éster remanescentes no funil de separação eram lavadas em três estágios com adição de 10% de água destilada, leve agitação e posterior decantação. Por fim, o biodiesel era seco através da percolação em sulfato de sódio anidro.

4.2.2. Reação de Transesterificação do Biodiesel

O biodiesel era, então, novamente submetido a uma reação de transesterificação com o intuito de substituir o radical metil pelo 2-etil-hexil. Esta modificação promove uma perda de polaridade do grupamento carboxila dos ésteres e adiciona uma pequena ramificação à molécula, enfraquecendo as forças intermoleculares e diminuindo sua tendência à solidificação com o abaixamento da temperatura (redução do ponto de fluidez).

A síntese dos ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos foi realizada através da reação dos ésteres metílicos com 2-etil-hexanol (99%), utilizando como catalisador o ácido para-tolueno-sulfônico (PTSA). A massa das amostras iniciais de ésteres metílicos (biodiesel) era calculada de maneira a produzir quantidades suficientes para os ensaios de caracterização.

Figura 4-2 - Esquema reacional da reação de transesterificação do biodiesel



Fonte: Elaboração própria.

Com base na massa de biodiesel utilizada, calculavam-se as massas de álcool e de catalisador necessárias, sendo a razão molar de 1 mol de biodiesel de soja : 3 mols de 2-etil-hexano (200% de excesso estequiométrico) e 10% de PTSA em relação à massa de biodiesel. Em

Parente Jr., E. J. S.

um balão de fundo chato sobre chapa aquecedora e agitação magnética, munido de condensador de refluxo, inicialmente o biodiesel era posto para pré-aquecer. O PTSA era previamente dissolvido na massa de 2-etil-hexanol e, então, a solução alcoólica de catalisador era vertida lentamente no balão contendo o biodiesel pré-aquecido de maneira a não permitir a temperatura do meio cair consideravelmente. As reações eram procedidas por 4 horas, utilizando agitação magnética (900 rpm) e aquecimento do meio reacional a 80 °C.

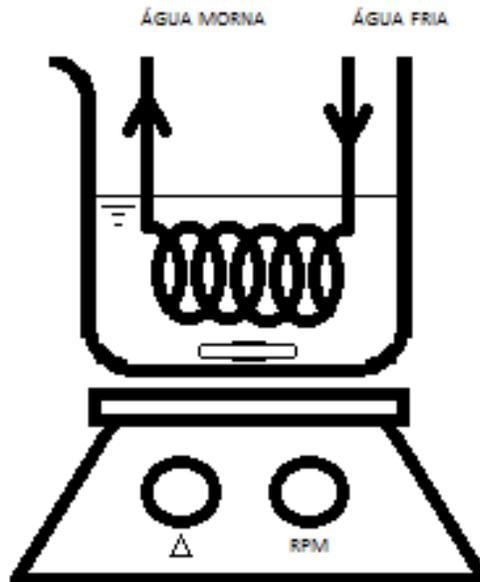
Após a reação, o meio reacional era posto para resfriar até temperatura ambiente em funil de separação. Em seguida, cerca de 10% água destilada era vertida no meio, agitada e posta para decantar em funil de separação. Após estabilização do nível da interface líquido-líquido a fase aquosa era drenada e este processo era repetido sucessivamente até o pH da fase aquosa atingir o nível 7. Após as lavagens, o material era levado para um destilador de passo curto “Kugelrohr”, para remoção do excesso de álcool, onde as amostras ficavam por 1h com uma temperatura de 120 °C, sob vácuo. Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos eram as amostras obtidas após a destilação de passo curto.

4.2.3. Reação de epoxidação das insaturações dos ácidos graxos

Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos foram epoxidados neste trabalho utilizando-se do ácido perfórmico como fonte de oxigênio para a epoxidação. O ácido perfórmico era gerado *in situ*. Para cada reação, uma massa de ésteres era calculada de maneira a permitir um volume de amostra que permitisse todos os ensaios de caracterização. A razão molar utilizada foi de 6 mols de peróxido de hidrogênio (300% de excesso estequiométrico) : 1,5 mol de ácido fórmico : 1 mol de ésteres 2-etil-hexílicos. A reação era conduzida por 20 horas, utilizando agitação magnética (900 rpm) e temperatura ambiente (25 °C).

A reação de epoxidação é bastante exotérmica. Por isso, o aparato experimental era munido de uma serpentina de vidro submersa ao meio reacional com o objetivo de dissipar o calor de reação e manter a temperatura em 25 °C (vide Figura 4-3).

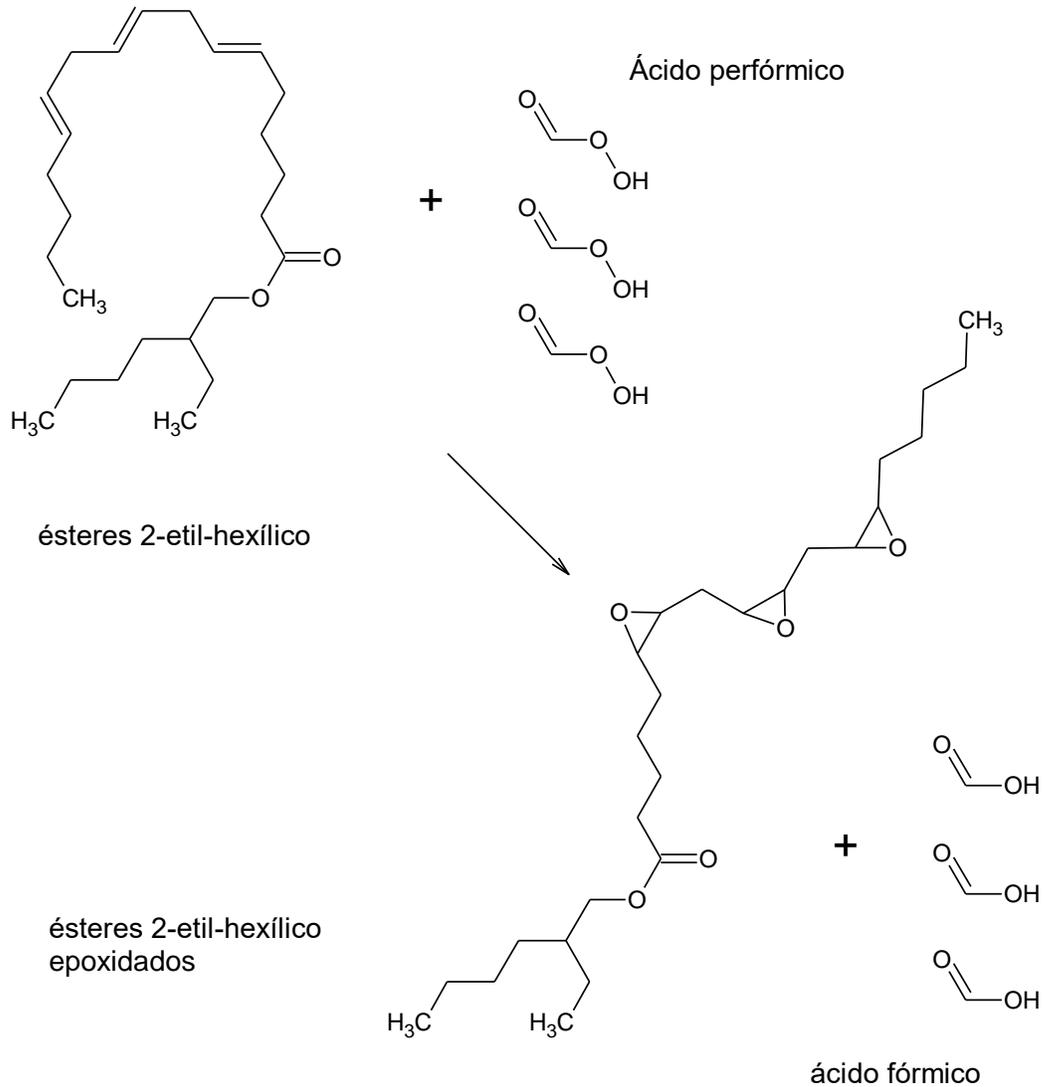
Figura 4-3 - Aparato experimental da reação de epoxidação



Fonte: Elaboração própria.

Após o tempo de reação, o meio reacional era transferido para funil de separação para repouso e drenagem da fase aquosa. A fase éster era então neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio 5%, e lavada com água destilada em vários estágios até o pH da água drenada atingir o valor 7. Por fim, as amostras eram secas através de evaporação no destilador de passo curto “Kugelrohr” por 1h à temperatura de 60 °C, a final do qual eram produzidos os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos epoxidado (Figura 4-4).

Figura 4-4 - Esquema reacional da reação de epoxidação



Fonte: Elaboração própria.

4.2.4. Abertura do Anel Oxirano

Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos epoxidados foram, em seguida, submetidos às reações de abertura dos anéis oxiranos. Dois nucleófilos foram utilizados neste trabalho: (a) 2-etil-hexanol, que ao ser adicionado à molécula promovia a adição de uma ramificação éter 2-etil-

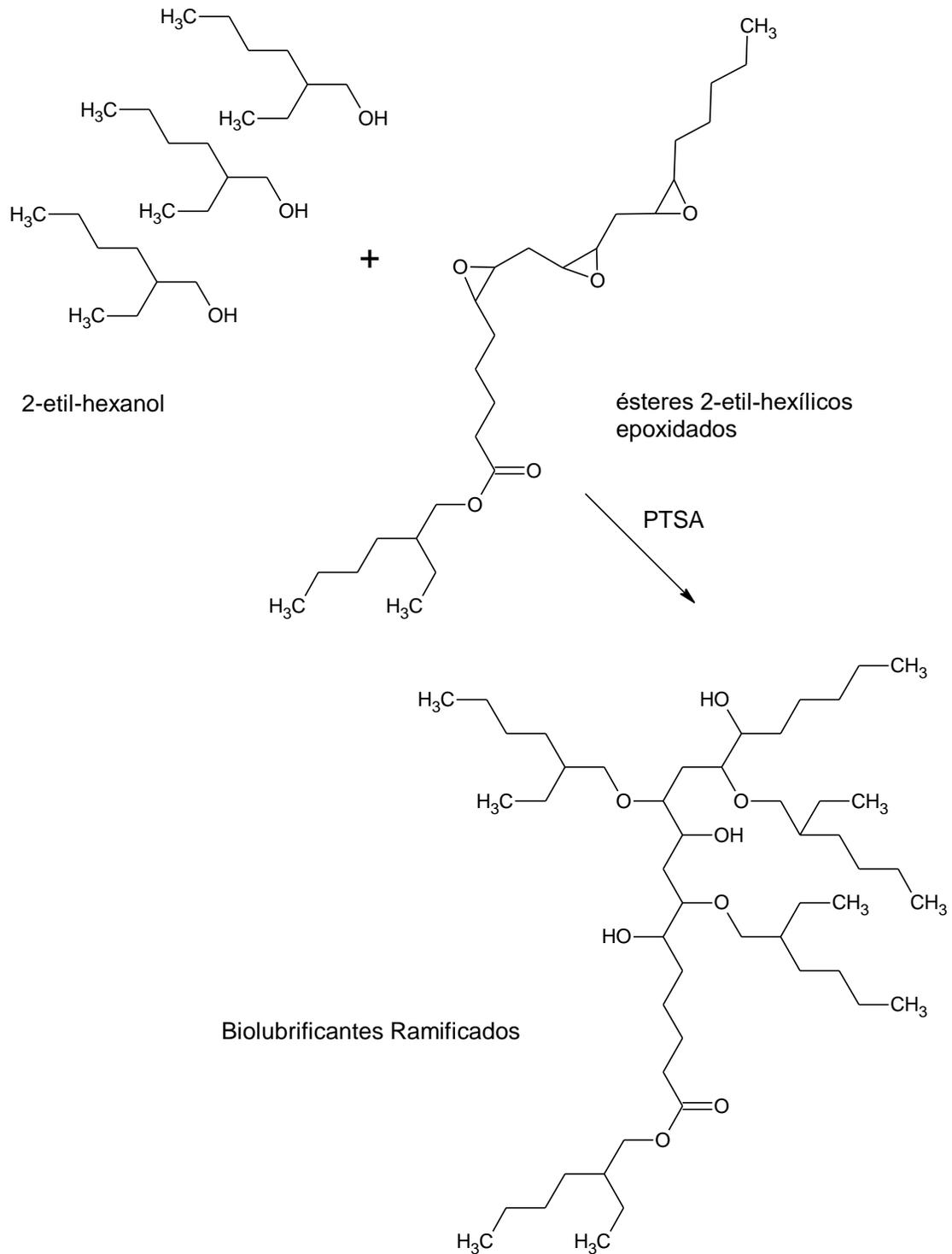
hexílico em um dos carbonos do anel oxirano e uma hidroxila no carbono vicinal (Figura 4-5); (b) e água, que ao ser adicionada à molécula promovia a adição de uma hidroxila em cada um dos carbonos do anel oxiranos, formando um diol vicinal (Figura 4-6).

PTSA era utilizado novamente como catalisador, na proporção de 10% em relação à massa dos ésteres epoxidados. Quanto aos nucleófilos, uma razão molar de 4,5 mol de 2-etil-hexanol e/ou água para cada mol de éster epoxidado era utilizada (excesso estequiométrico de 200%). O tempo de reação ocorria por 4 horas, agitação magnética de 900 rpm e aquecimento para controle da temperatura em 80 °C.

De forma análoga à reação de transesterificação do biodiesel com 2-etil-hexanol, esta etapa fora realizada em um aparato experimental composto de balão de fundo chato munido de condensador de refluxo, sobre placa aquecedora com agitação magnética.

Após a reação, o meio reacional era posto para resfriar até temperatura ambiente em funil de separação. Em seguida, cerca de 10% água destilada era vertida no meio, agitada e posta para decantar. Após estabilização do nível da interface líquido-líquido a fase aquosa era drenada e este processo era repetido até o pH da fase aquosa atingir o nível 7. Após as lavagens, o material era levado para um destilador de passo curto “Kugelrohr”, para remoção do excesso de álcool e/ou quantidade remanescente de água, onde as amostras ficavam por 1h com uma temperatura de 120 °C, sob vácuo, ao final do qual os biolubrificantes finais eram produzidos.

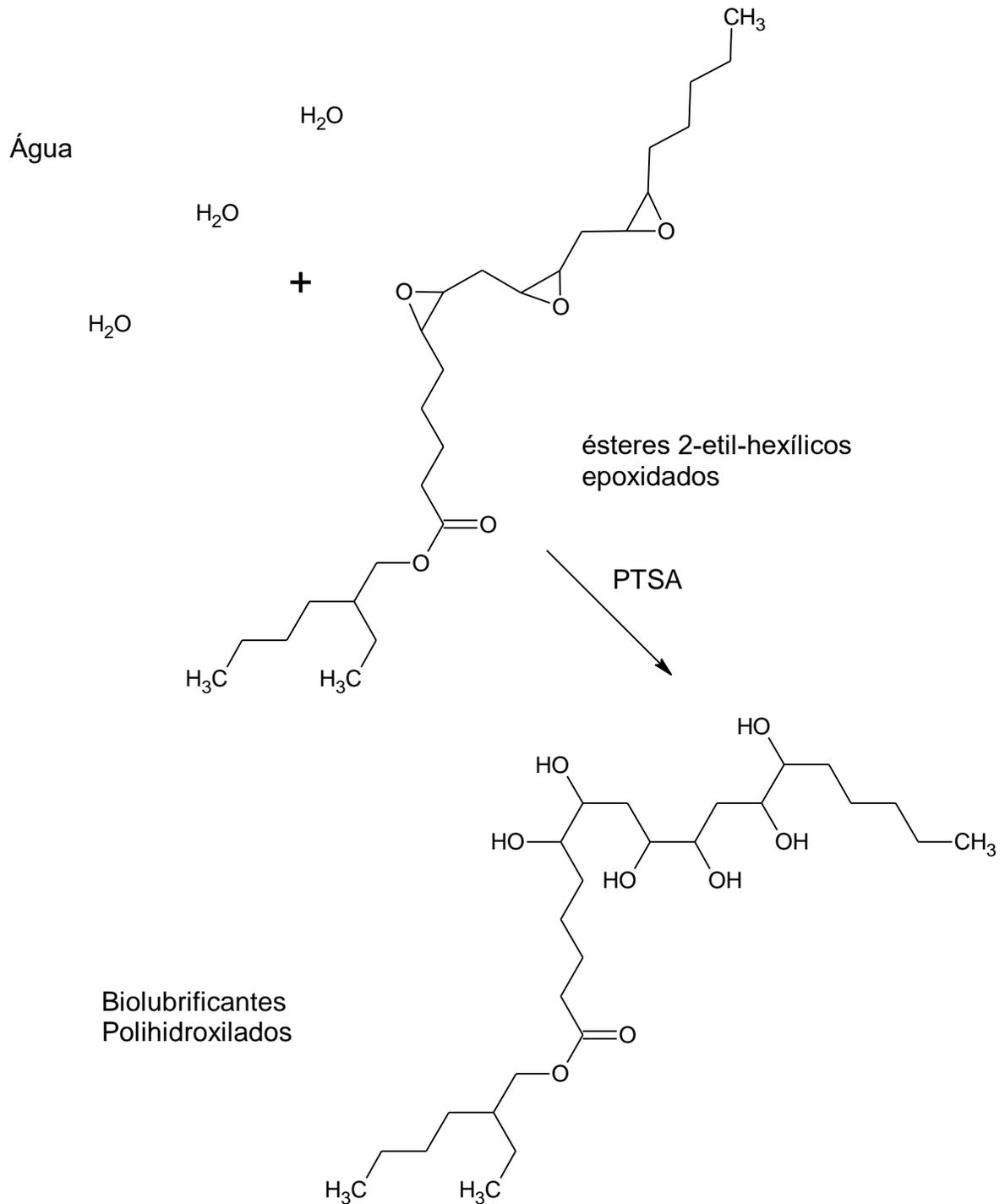
Figura 4-5 - Esquema reacional da reação de abertura do anel oxirano com 2-etil-hexanol



Fonte: Elaboração própria.

Parente Jr., E. J. S.

Figura 4-6 - Esquema reacional da abertura do anel oxirano com água



Fonte: Elaboração própria.

4.3. Propriedades físico-químicas

Para a realização dos procedimentos de caracterização da matéria prima e dos produtos obtidos foram seguidas as normas da ASTM (*American Society of Testing and Materials*), EN (*European Standards*), AOCS (*American Oil Chemists Society*) e da ABNT (*Associação Brasileira de Normas Técnicas*), conforme será descrito adiante.

4.3.1. Massa específica e Viscosidade Cinemática

As análises de massa específica a 20 °C foram realizadas conforme método ASTM D-7042, e para a viscosidade cinemática, ASTM D-445. Ambas as análises eram realizadas no viscodensímetro SVM 3000 da Anton Paar (Figura 4-7).

Figura 4-7 - Viscodensímetro utilizado nos experimentos



Fonte: Elaboração própria

4.3.2. Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade é uma variável adimensional que expressa a sensibilidade da viscosidade com a variação de temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade de um material, menos sua viscosidade se altera com a variação de temperatura. Elevados índices de

Parente Jr., E. J. S.

viscosidade são muitas vezes recomendados, pois os equipamentos em geral operam com grandes variações de temperatura entre sua condição de partida, operação sob diversas cargas e parada.

Seu cálculo é padronizado pela norma ASTM D 2270, e é realizado em função dos valores de viscosidade cinemática medida a 40 °C e 100 °C do material que se deseja caracterizar e de materiais de referência com índice de viscosidade convencionados em 0 e 100.

4.3.3. Ponto de Fluidez

Ponto de fluidez é a temperatura abaixo da qual a amostra deixa de fluir por gravidade em determinadas condições estabelecida pelo método ASTM D-97. As análises eram realizadas no equipamento CPP 5Gs da ISL (Figura 4-8).

Figura 4-8 - Equipamento para análises de ponto de fluidez nos experimentos



Fonte: Elaboração própria.

4.4. Planejamento Experimental – Síntese dos Biolubrificantes

A modificação química realizada sobre a molécula de óleo vegetal apresentada neste trabalho age sobre esses dois fenômenos: aumento do peso molecular pela substituição do glicerol por três moléculas de 2-etil-hexanol, e pela adição de ramificações às cadeias carbônicas; aumento da polaridade da molécula pela inserção de hidroxilas.

Enquanto os trabalhos da literatura visam evitar a formação de dióis pelo ataque nucleofílico da água no anel oxirano, neste trabalho, um conjunto de reações foi realizado com o objetivo de avaliar o quanto a formação dos dióis pode ser vantajosa quanto ao ganho de viscosidade e índice de viscosidade. Com isso, quatro biolubrificantes foram sintetizados. Todos foram provenientes de óleo de soja e passaram pelas modificações químicas de metanólise, transesterificação com 2-etil-hexanol e epoxidação conforme procedimento experimental descrito nos itens 4.2.1 a 4.2.3. Em seguida, os ésteres 2-etil-hexílicos epoxidados foram submetidos a condições de abertura do anel oxirano descrito no item 4.2.4, mas com agentes nucleófilos distintos, segundo a Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Síntese de diferentes Biolubrificantes segundo natureza do agente nucleofílico utilizado na abertura do anel oxirano

Produto	Reagente	Nucleófilos
BL1	Ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos de soja	2-etil-hexanol
BL2	Ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos de soja	água
BL3	Ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos de soja	1:1 mol/mol água/2-etil-hexanol
BL4	Blenda 1:1 mol/mol BL1 e BL2	

Fonte: Elaboração própria.

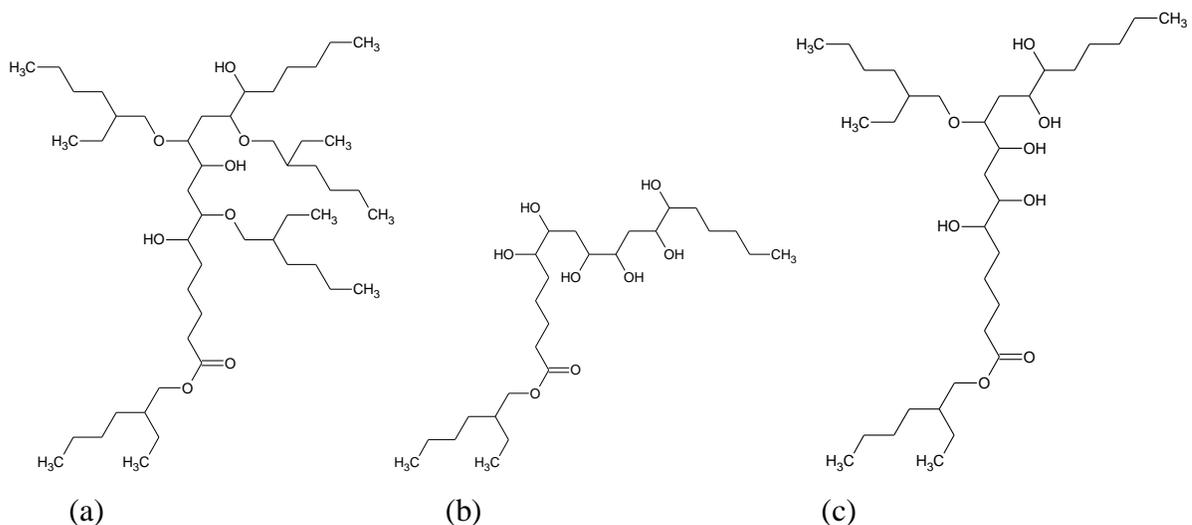
Ou seja, o BL1 foi produzido pela abertura dos anéis oxiranos dos ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos de soja com 2-etil-hexanol. Desta forma, em cada dupla originária dos ácidos graxos de soja foram adicionados uma hidroxila e uma ramificação éter 2-etil-hexílico.

O BL2 é resultado da abertura do anel oxirano com água, formando dióis em cada dupla ligação originária do óleo de soja.

No BL3, o agente para a adição nucleofílica nos grupamentos epóxi era uma mistura equimolar de água e 2-etil-hexanol. Assim, se espera uma competição no ataque aos anéis oxirano entre a água, formando dióis, e o álcool, formando as hidroxilas e as ramificações éteres. Como a composição graxa do óleo de soja é rica em ácidos poli-insaturados (ácidos linoleico e linolênico), se espera a ocorrência de moléculas que tenham 1, 2 ou 3 ramificações, e que tenham de 2 a 6 hidroxilas.

O BL4 é uma mistura equimolar do BL1 e BL2. Uma comparação das propriedades de BL3 e BL4 nos permite avaliar eventuais sinergias pela combinação intramolecular de ganho no efeito da polaridade das hidroxilas e do peso molecular das ramificações nas viscosidades.

Figura 4-9 - Representação esquemática do BL1, BL2 e BL3



Fonte: Elaboração própria. (a) possível molécula do BL1 - a partir de uma molécula ilustrativa do ácido linoleico presente na soja (18 átomos de carbono e 3 insaturações) -; (b) BL2 do ácido linoleico; (c) BL3 do ácido linoleico, assumindo que 2 anéis oxiranos foram atacados pela água e o terceiro pelo 2-etil-hexanol.

Outra avaliação realizada neste trabalho foi avaliar o efeito da concentração água/2-etil-hexanol do agente de ataque nucleofílico na abertura do anel oxirano, bem como seu excesso

estequiométrico, no intuito de se familiarizar com possíveis fenômenos empíricos neste processo e seu efeito nas propriedades finais dos biolubrificantes. Os experimentos seguiram o planejamento expresso na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Planejamento experimental para avaliação das condições de abertura do anel oxirano

		Concentração de água no 2-etil-hexanol			
		0%	33%	67%	100%
Excesso estequiométrico	100%		BL-33-100	BL-67-100	
	200%	BL-0-200	BL-33-200	BL-67-200	BL100-200
	300%		BL-33-300	BL-67-300	

Fonte: Elaboração própria. BL-X-Y, onde X é a concentração de água no 2-etil-hexanol e Y é o excesso estequiométrico.

4.5. Desenvolvimento do Processo Industrial de Produção de Biolubrificante e Integração com a Indústria do Biodiesel

4.5.1. Síntese do Processo de Produção de Biolubrificante

Neste trabalho, a etapa de síntese consistiu na tradução dos resultados do trabalho de síntese de biolubrificantes, obtidos em escala laboratorial, para a proposta de Fluxogramas de Processo, que representem os sistemas reacionais, as operações de separação e purificação e as integrações mássicas e energéticas.

Um Fluxograma de Processo foi proposto para cada etapa do processo de produção de biolubrificante utilizado nesta dissertação: (a) transesterificação do biodiesel, (b) epoxidação, (c) abertura do anel oxirano.

As soluções tecnológicas para os processos e operações unitários foram selecionadas com o auxílio de livros-texto e boas práticas de engenharia e experiência industrial anterior do autor, que exerceu posições no desenvolvimento, implantação e direção de complexas operações industriais do setor químico por mais de quinze anos.

4.5.2. Análise da Integração do Processo de Produção de Biolubrificante com a Indústria do Biodiesel

Após a proposição de um processo industrial de produção de biolubrificantes, com o objetivo de avaliar as facilidades e desafios de sua análise de integração com o processo industrial de biodiesel, foi realizada uma análise técnica sob três perspectivas:

(a) a integração dos equipamentos de processo: avaliação sobre a possibilidade de aproveitamento dos equipamentos de processo de produção de biodiesel para a produção de biolubrificante e sobre a necessidade de novas instalações.

(b) análise de compatibilidade de tempos e vazões: avaliação da compatibilidade entre as vazões do processo contínuo de produção de biodiesel e os tempos de batelada ocorridos na produção de biolubrificante.

(c) análise da compatibilidade da demanda térmica: avaliação da compatibilidade dos sistemas térmicos da produção de biodiesel com as diferenças termodinâmicas dos novos materiais e vazões envolvidos na produção de biolubrificantes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos Biolubrificantes

As propriedades dos quatro biolubrificantes (BL1, BL2, BL3 e BL4), produzidos conforme procedimento descrito na Tabela 4-1, são mostradas na Tabela 5-1. Observa-se que nestas condições a abertura do anel oxirano com água (BL2), produzindo uma mistura de moléculas polihidroxiladas, resultou em viscosidades mais elevadas e ponto de fluidez mais reduzido que a abertura com 2-etil-hexanol (BL1). No entanto, o índice de viscosidade resultante do BL2 apresentou valor menor que do BL1. Este resultado sugere que as pontes de hidrogênio trazidas pela várias hidroxilas inseridas no BL2 exerceu papel mais predominante que o efeito do aumento do peso molecular do BL1 nas viscosidades de ambos os óleos.

Tabela 5-1 – Caracterização dos diferentes Biolubrificantes sintetizados segundo natureza do agente nucleofílico utilizado na abertura do anel oxirano

	BL1	BL2	BL3	BL4
Viscosidade a 40°C (cst)	58,5	99,6	81	74,1
Viscosidade a 100°C (cst)	7,5	9,7	8,8	8,6
Índice de Viscosidade	90	66	105	84
Ponto de Fluidez (°C)	-3	-6	-6	-3

Fonte: Elaboração própria.

Quando se compara ainda as características do BL3 (abertura do anel oxirano com uma mistura equimolar de água e 2-etil-hexanol) e BL4 (mistura equimolar de BL1 e BL2), BL3 apresentou resultados melhores que BL4 em todas as propriedades analisadas: maiores viscosidades, maior índice de viscosidade e menor ponto de fluidez. Em outras palavras, observa-se a existência de uma sinergia intramolecular entre a inserção de hidroxilas e ramificações através da abertura do anel oxirano com uma mistura água/2-etil-hexanol. Ou seja, a adição de

água e 2-etil-hexanol em proporção equimolar resultou em uma mistura de ésteres (BL3) com propriedades lubrificantes melhores que BL4, que é uma mistura equimolar do BL1 e BL2.

Este resultado fortalece a hipótese de que a abertura do anel oxirano não seletiva com distintos agentes nucleofílicos (neste caso, água e 2-etil-hexanol), em diferentes proporções, pode ser um artifício tecnicamente viável para a síntese de um portfólio de biolubrificantes.

As propriedades das amostras de biolubrificante produzidas neste trabalho são comparadas com os resultados de dados literatura e com as especificações comerciais, nas Tabelas 5-2 e 5-3, respectivamente.

Tabela 5-2 – Comparação das propriedades dos biolubrificantes produzidos neste trabalho e os apresentados na literatura

	Este trabalho	Salih <i>et al.</i> (2015) ⁽¹⁾	Silva <i>et al.</i> (2015) ⁽²⁾	Koh <i>et al.</i> (2014) ⁽³⁾
Viscosidade a 40°C (cst)	58,5 a 99,6	N. D.	80,5 a 185,7	35,3 a 52,4
Índice de Viscosidade	66 a 105	80 a 145	N. D.	176 a 209
Ponto de Fluidez (°C)	-6 a -3	-48 a -22	N. D.	-32 a -2

Fonte: Elaboração própria.

Notas: N. D. = Não disponível. (1) – Epoxidação de ácidos graxos isolados, seguida de abertura do anel oxiranos com o mesmo ácido graxo e esterificação com 2-etil-hexanol. (2) – Epoxidação direta de óleos vegetais de maracujá e moringa. (3) – Transesterificação de biodiesel de colza, pinhão-manso e palma com trimetilolpropano (TMP).

Salih *et al.* (2015) utilizaram ácidos graxos (número de carbonos acima de 16) na abertura do anel oxiranos, enquanto que utilizou-se 2-etil-hexanol (8 carbonos na molécula) nesta dissertação. Isto resulta em moléculas significativamente maiores que as produzidas neste trabalho. Isto explica os valores de viscosidades a 40 °C superiores desta referência bibliográfica. Além disso, eles utilizaram como matéria prima ácidos graxos insaturados isolados como matéria prima. Este fato justifica o menor ponto de fluidez apresentados por esta referência, vez que na composição graxa do óleo de soja, utilizado neste trabalho, ocorre a presença de ácidos graxos

saturados, que não participam da reação de epoxidação e abertura do anel oxiranos e apresentam elevado ponto de fluidez.

Silva *et al.* (2015b) estudaram as propriedades dos óleos de maracujá e moringa após passarem por uma epoxidação direta, sem terem sido submetidos por transesterificação prévia ou abertura do anel oxiranos posterior. Isso significa que os biolubrificantes produzidos pelos autores são triglicerídeos epoxidados, de elevados pesos moleculares quando comparados aos biolubrificantes produzidos neste trabalho, o que também justifica os maiores valores de viscosidades apresentados.

Koh *et al.* (2014), assim como neste trabalho, também partiram de biodiesel como matéria prima (de colza, pinhão-manso e palma), mas utilizaram-se de outra rota: a transesterificação com trimetilolpropano (TMP). Por esta rota, cada molécula de TMP reage com três moléculas de éster metílico, produzindo uma molécula de peso molecular equivalente aos triglicerídeos de origem, e bastante ramificada. Daí a característica de maiores viscosidades, índice de viscosidades e menores pontos de fluidez que das amostras produzidas por este trabalho.

Tabela 5-3 – Comparação das propriedades dos biolubrificantes produzidos neste trabalho e as especificações comerciais

	Este trabalho	Port. ANP 129/1999		
		PNM 55	PNM 80	PNP 95
Viscosidade a 40°C (cst)	58,5 a 99,6	50 a 62	75 a 83	94 a 102
Índice de Viscosidade	66 a 105	>95	>95	>95
Ponto de Fluidez (°C)	-6 a -3	< -3	< -3	< -3

Fonte: Elaboração própria.

Notas: PNM = Parafínico Neutro Médio, PNP = Parafínico Neutro Pesado.

Na Tabela 5-3, verifica-se que as amostras produzidas neste trabalho cumprem com a especificação PNM 55, PNM 80 e PNP 95 da Portaria da ANP 129/1999, que trata da

especificação de qualidade de óleos base lubrificantes comercializados no Brasil, a exceção de alguns casos no quesito índice de viscosidade, eventualmente exigindo aditivção.

Com estes resultados, um conjunto de reações foi conduzido conforme descrito na Tabela 4-2, com o intuito de avaliar o efeito da concentração água/2-etil-hexanol do agente de ataque nucleofílico na abertura do anel oxirano, bem como seu excesso estequiométrico nas propriedades finais dos biolubrificantes. Os resultados de caracterização dos oito biolubrificantes produzidos estão reunidos na Tabela 5-4.

Tabela 5-4 – Resultado da avaliação das condições de abertura do anel oxirano nas propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos

	BL-0-200	BL-33-200	BL-67-200	BL-100-200	BL-33-100	BL-33-300	BL-67-100	BL-67-300
Viscosidade a 40°C (cst)	26,6	62,6	73,0	49,9	67,0	30,8	74,3	41,8
Viscosidade a 100°C (cst)	4,6	7,4	8,2	8,2	9,4	4,6	8,3	5,5
Índice de Viscosidade	78	73	73	139	119	27	73	49
Densidade a 20°C	0,937	0,948	0,961	0,964	0,949	0,925	0,962	0,939
Ponto de Fluidez (°C)	-9	-9	-6	-6	-9	-12	-6	-6

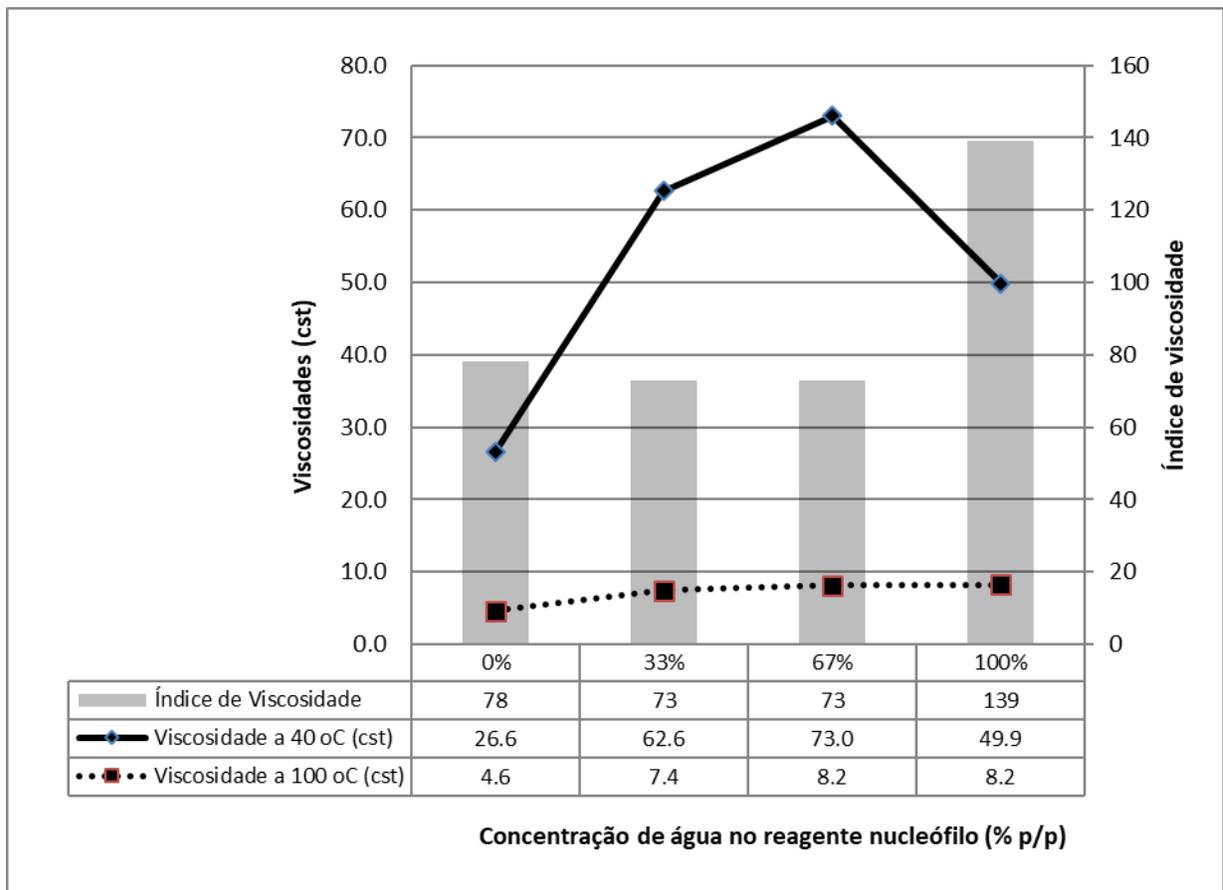
Fonte: Elaboração própria

Observa-se na Tabela 5-4 que variando as condições de abertura do anel oxirano, um conjunto de biolubrificantes foi sintetizado com resultados de viscosidades a 40 °C variando numa faixa de 26,6 a 74,3, índice de viscosidades de 27 a 139, densidades a 20°C de 0,925 a 0,964, e pontos de fluidez de -6 a -12°C.

Para melhor avaliar o efeito da concentração da água no 2-etil-hexanol como agente de abertura do anel oxirano, os resultados foram organizados nos gráficos da Figura 5-1. Observa-se que há um aumento na viscosidade, na densidade e no ponto de fluidez e uma leve redução no índice de viscosidade dos biolubrificantes produzidos à medida que se aumenta a concentração de água na abertura do anel oxirano. Tal observação pode ser justificada pelo aumento da polaridade

da molécula e consequente aumento das forças intermoleculares. Exceção a este comportamento foram os resultados da amostra produzida com 100% água (BL-100-200), que apresentou viscosidade a 40 °C inferior às amostras BL-33-200 e BL-67-200, que foram produzidas com a abertura do anel oxirano com 33% e 67% de água no 2-etil-hexanol, respectivamente. Tal resultado evidencia que a polaridade não desempenha papel unicamente na viscosidade do biolubrificante. A ocorrência de ramificações trazidas pelo ataque do 2-etil-hexanol no anel oxirano também rege importância no ganho de viscosidade.

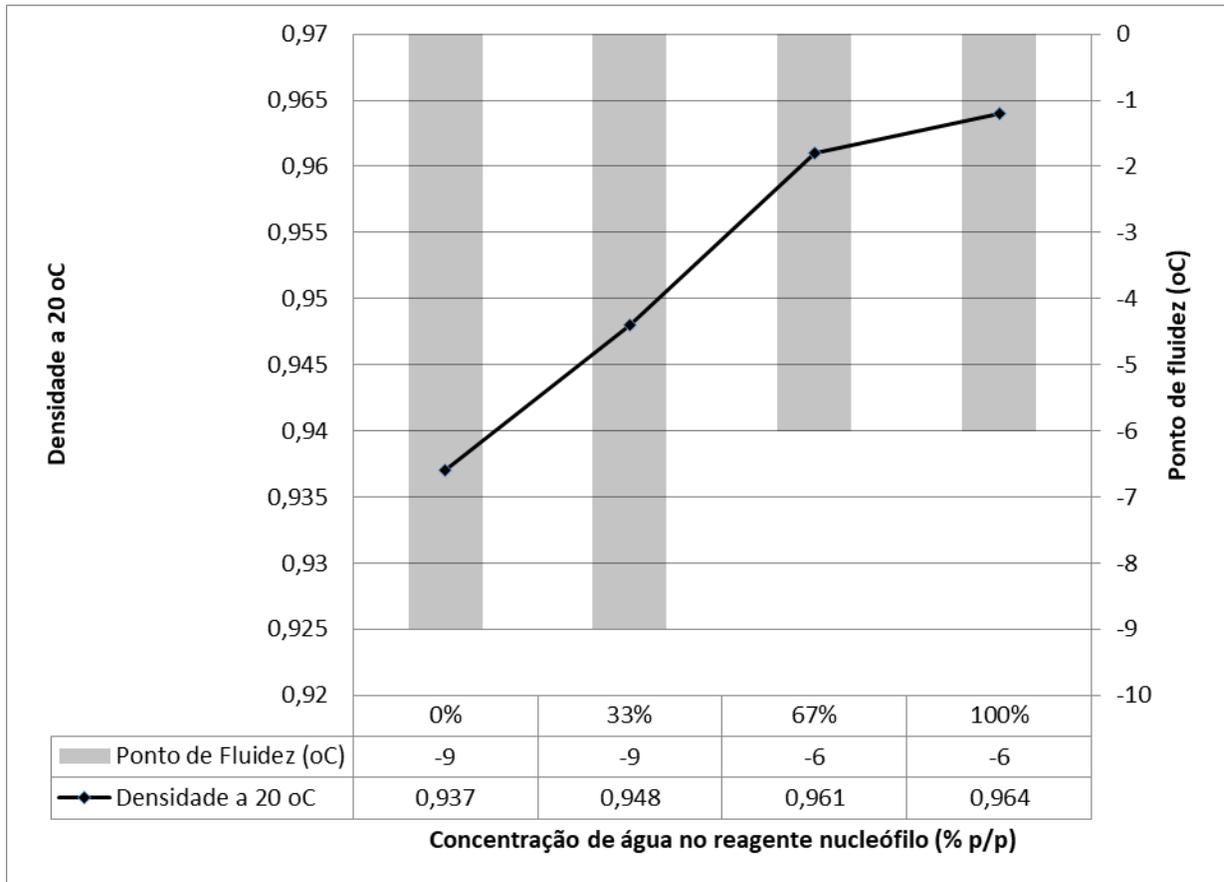
Figura 5-1 – Efeito da concentração da água no 2-etil-hexanol como agente nucleófilo da abertura do anel oxirano, com 200% de excesso estequiométrico, nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes



Fonte: Elaboração Própria.

Parente Jr., E. J. S.

Figura 5-2 – Efeito da concentração da água no 2-etil-hexanol como agente nucleófilo da abertura do anel oxirano, com 200% de excesso estequiométrico, na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes finais

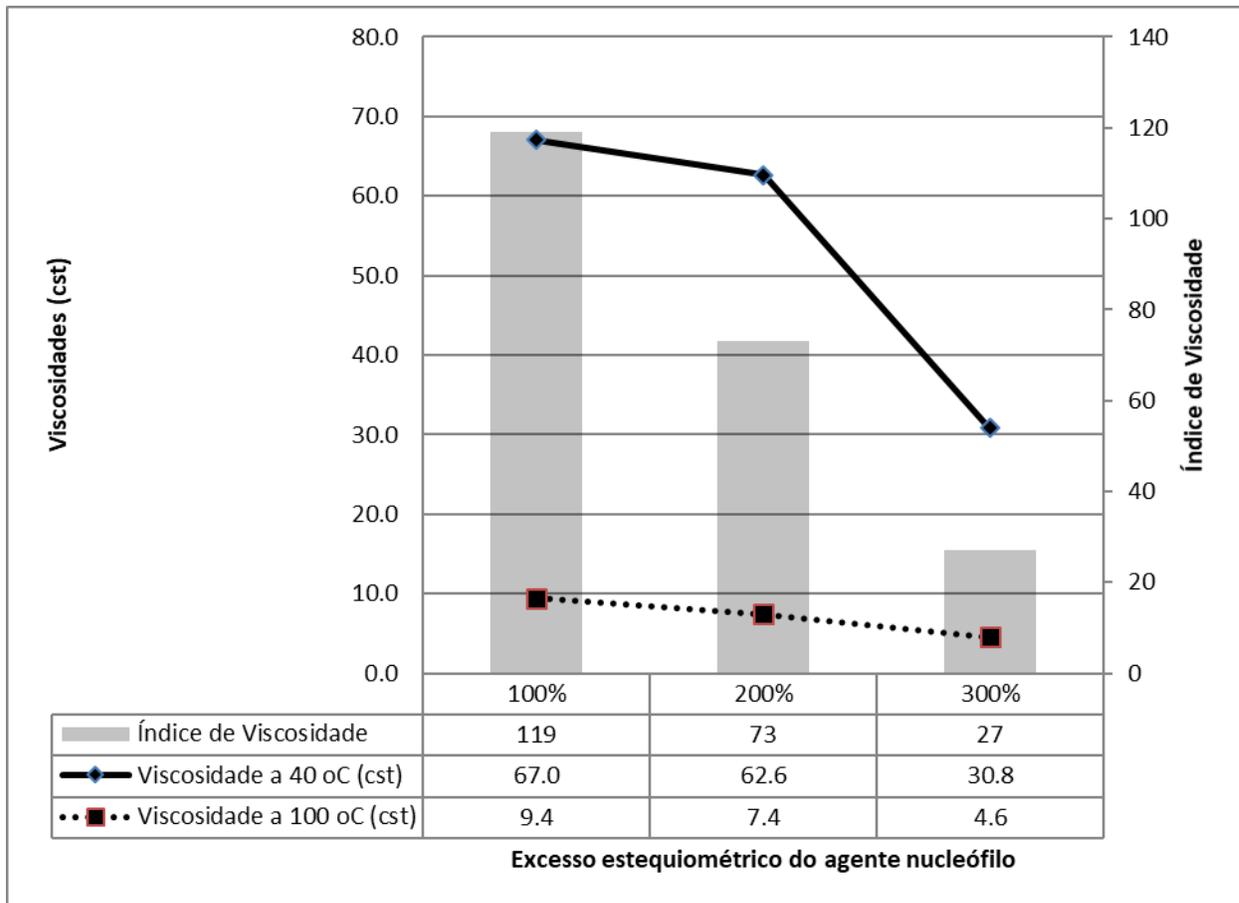


Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 5-3 a 5-6 organizam e expressam o efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano nas propriedades finais dos biolubrificantes. O excesso estequiométrico é um mecanismo vastamente utilizado em processos químicos no sentido de deslocar o equilíbrio de reações reversíveis na direção de formação dos produtos, porém gera uma demanda energética maior devido à necessidade de recuperação e reciclo do reagente em excesso.

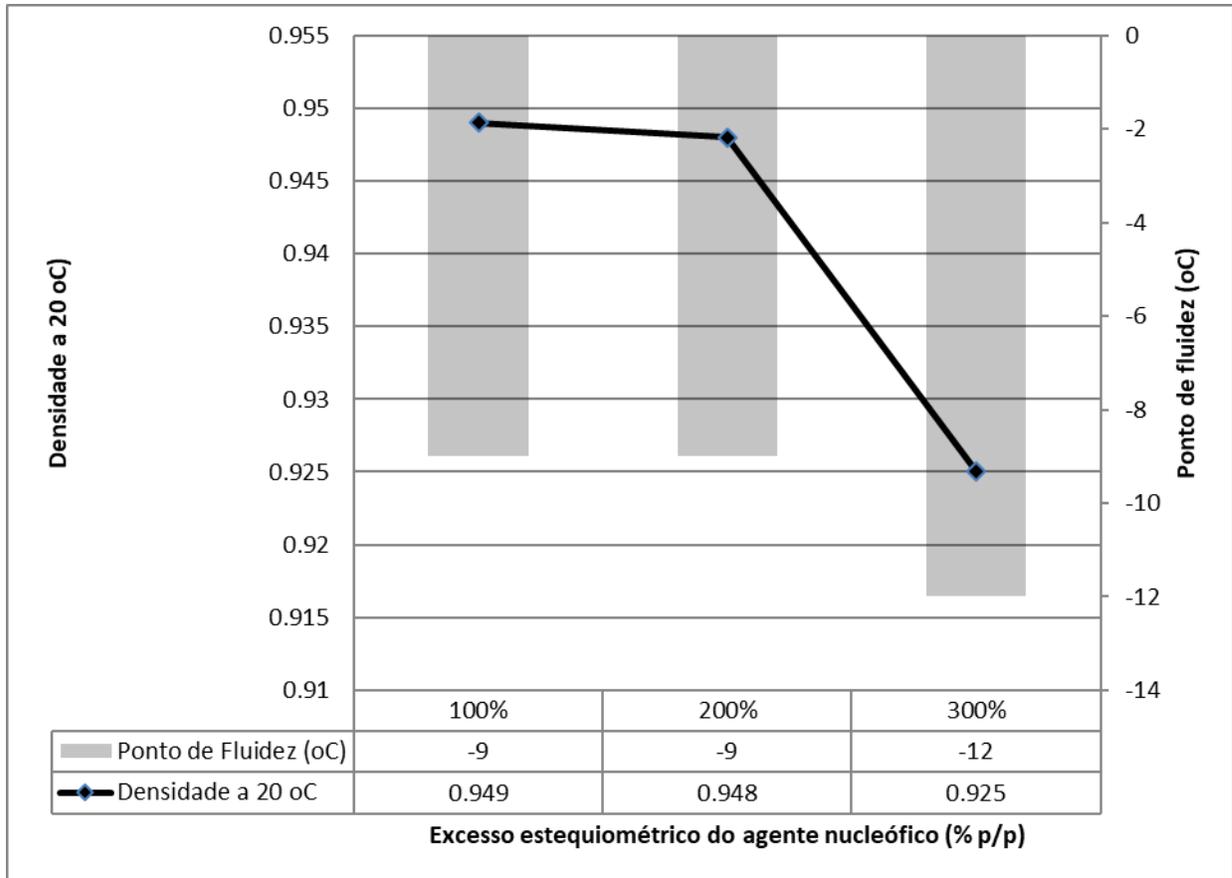
Em ambas as figuras, observa-se que as amostras produzidas com excesso estequiométrico de 300% desempenharam resultados em suas propriedades significativamente piores que aquelas produzidas com excesso de 200%.

Figura 5-3 – Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 33% de água no 2-etil-hexanol nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes



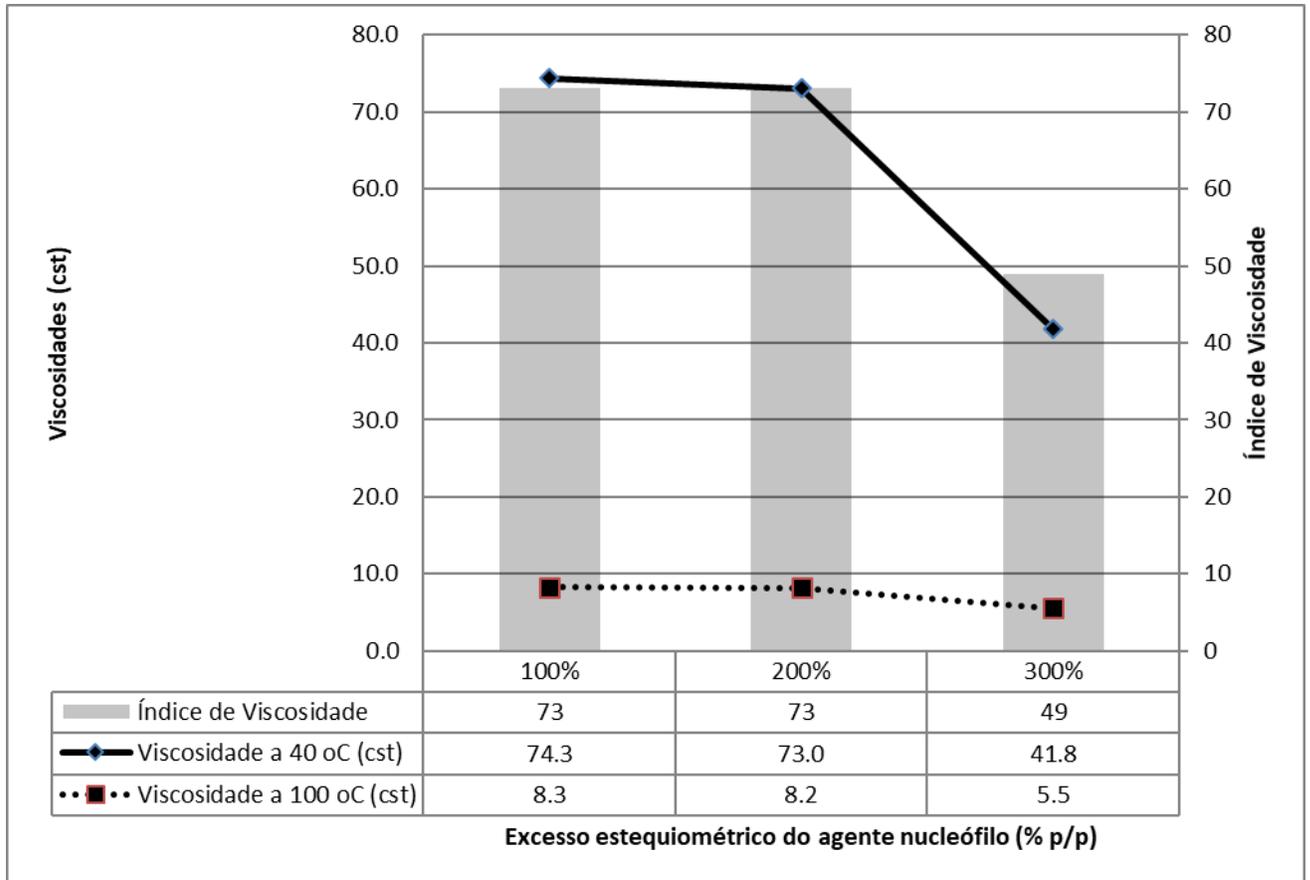
Fonte: Elaboração própria.

Figura 5-4 – Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 33% de água no 2-etil-hexanol na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes



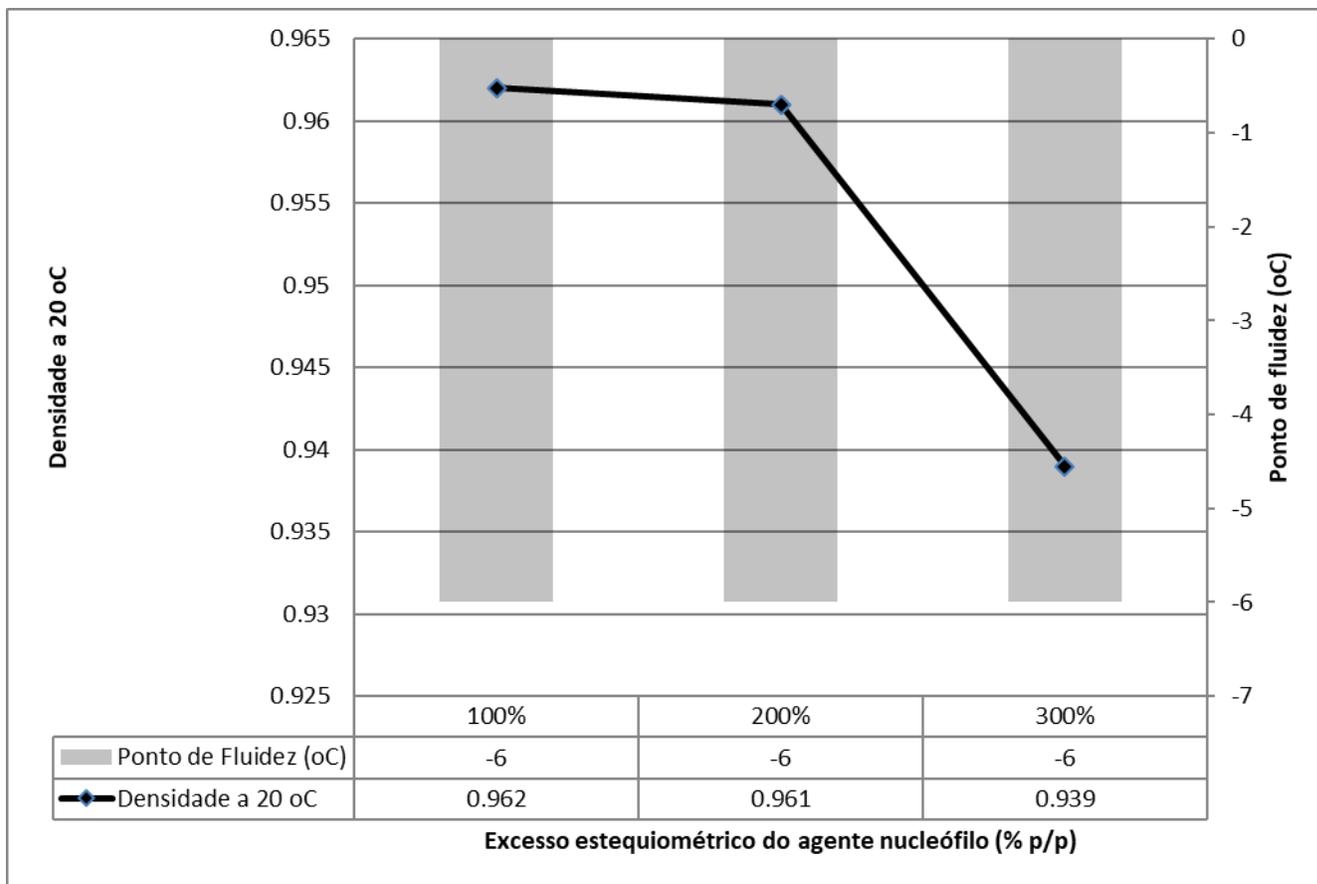
Fonte: Elaboração própria

Figura 5-5 - Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 67% de água no 2-etil-hexanol nas viscosidades e índice de viscosidade dos biolubrificantes



Fonte: Elaboração própria

Figura 5-6 - Efeito do excesso estequiométrico do agente de abertura do anel oxirano com 67% de água no 2-etil-hexanol na densidade e ponto de fluidez dos biolubrificantes



Fonte: Elaboração própria

Uma possível explicação para esse comportamento é a excessiva diluição do meio reacional, o que deve ter prejudicado as conversões nos tempos reacionais utilizados. Tal possível explicação é evidenciada também pelo resultado de ponto de fluidez do BL-33-300, $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, menor que do BL-33-100 e BL-33-200, ambos $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, já que uma menor conversão desta reação ocasionaria em moléculas de menor peso molecular e menor polaridade, e conseqüentemente, menor ponto de fluidez.

5.2. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biolubrificantes e Estudo da Integração com Produção de Biodiesel

A proposição das soluções tecnológicas para o processo industrial para a produção de biolubrificantes respeitou alguns direcionadores importantes:

- Configuração de processo, equipamentos e sistemas que permitam uma integração com o processo industrial de biodiesel;
- Similaridades de operações e processos unitários existentes em ambas as rotas de produção (biodiesel e biolubrificante);
- Possibilidade da produção de biolubrificantes nos períodos de ociosidade típica do setor de biodiesel;
- Diferenças entre as características químicas e físico-químicas dos materiais envolvidos em ambos os processos;
- Compatibilidade com a oferta de utilidades industriais já existentes em uma planta de biodiesel;
- Versatilidade que permita a produção de um vasto portfólio de biolubrificantes a depender de variações nos insumos químicos e condições operacionais utilizados;
- Expectativa de ordem de grandeza de demanda de mercado em comparação com a demanda por biodiesel;
- Melhores práticas usuais na operação e manutenção de plantas de biodiesel.

Dado o propósito de integração referido, torna-se necessária a descrição do processo de produção de biodiesel.

5.2.1. Descrição do Processo de Produção de Biodiesel

Mais de 40 plantas de biodiesel tem autorização da ANP para operação no Brasil. Cada uma com suas peculiaridades das tecnologias envolvidas, em função especialmente da natureza e

qualidade das matérias primas utilizadas. No entanto, todas elas estão baseadas num mesmo processo produtivo, esquematizado na Figura 5-7.

O processo parte do óleo vegetal e/ou gordura animal refinados (neutro e seco) que alimenta reatores, normalmente tanques do tipo tanque agitado, onde é reagido com metanol na presença de metilato de sódio como catalisador. Para minimizar excessos requeridos de metanol e quantidade de catalisador, esta etapa é em geral feita em dois estágios (dois conjuntos de reatores) intercalados com uma etapa de separação de fases.

Após a reação de transesterificação, o meio reacional se apresenta em aspecto heterogêneo, fruto da presença de duas fases líquidas imiscíveis: uma mais densa (rica em glicerina) e a outra mais leve (rica de biodiesel). A separação dessas duas fases pode se dar por decantadores ou centrífugas.

Após as separações de fase, ambas as fases são submetidas ao sistema de recuperação de metanol, separadamente. Dada à alta volatilidade do metanol, sua recuperação é normalmente feita por evaporação flash em um único estágio. A depender da qualidade da matéria prima, obtém-se metanol recuperado com um baixíssimo nível de hidratação, podendo até eventualmente ser reciclado no processo sem passar pelas colunas de desidratação. Por outro lado, se necessário, o metanol recuperado, que apresente teores inadmissíveis de água em sua composição (acima de 2% já não é recomendado), deverá ser purificado em colunas de destilação tipo prato-borbulhadores, para desidratação.

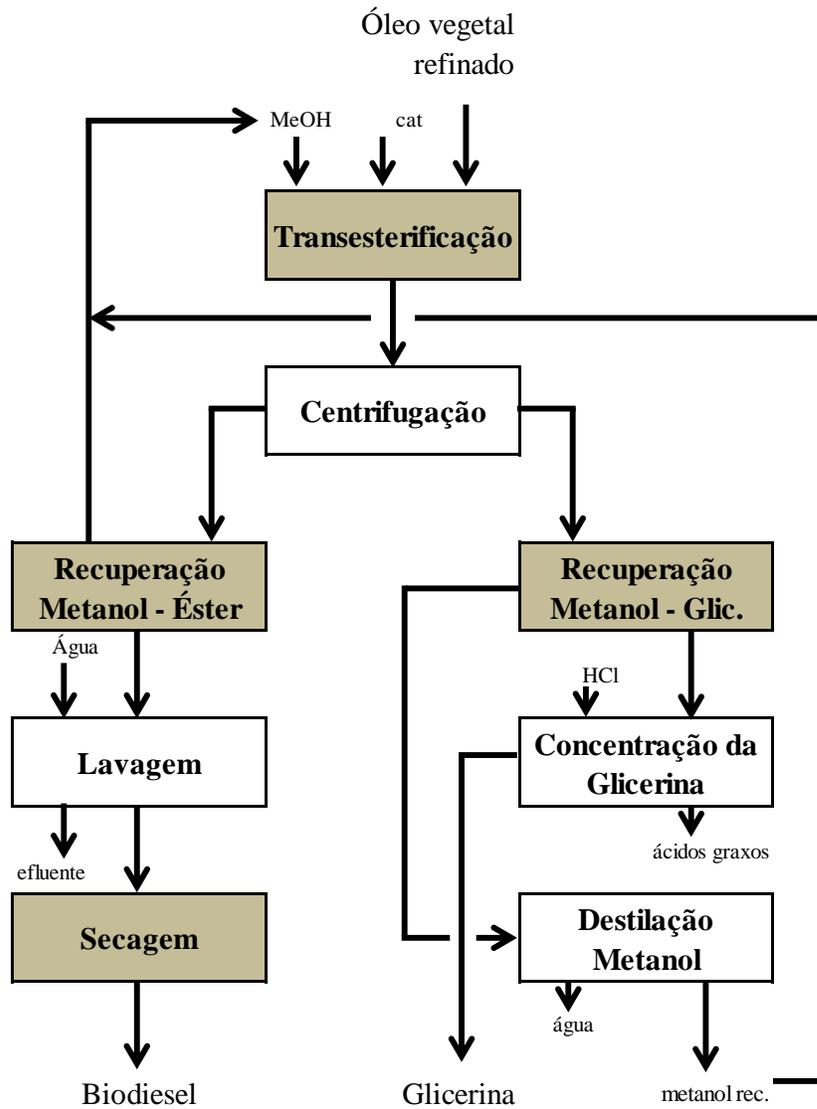
A purificação do biodiesel consiste de eliminar traços de glicerol, sais orgânicos (sabões), catalisador, umidade e particulados da fase leve. Para isso, utilizam-se normalmente etapas de lavagens, desumidificação ou até uma filtração.

As lavagens são realizadas através de etapas subsequentes de agitação do biodiesel com água acidulada e separação das águas de lavagem por centrifugação ou decantação. As centrífugas passam a ser mais viáveis que a decantação em etapas contínuas e com uma larga escala de produção.

Após as lavagens, o biodiesel lavado é desumidificado em evaporadores dos mais diversos tipos possíveis (película cadente e flash são os mais utilizados). Por fim, a depender da qualidade da matéria prima, uma filtração pode ser requerida para atingimento das especificações de qualidade da ANP.

A fase pesada obtida na separação de fases é rica em glicerina, coproduto da reação de produção de biodiesel. Após a recuperação do excesso de metanol, esta fase ainda apresenta teores elevados de impurezas para sua comercialização. A concentração da glicerina até pureza acima de 85% consiste de principalmente de três etapas: (a) hidrólise dos sabões presentes; (b) separação da matéria graxa; (c) secagem da glicerina.

Figura 5-7 - Diagrama de Blocos da Produção de Biodiesel



Fonte: Elaboração própria. Blocos de cor cinza representam os sistemas que devem ser integrados entre os processos de produção de biodiesel e biolubrificantes.

Na hidrólise, normalmente ocorre em pequenos reatores do tipo tanque agitado, onde os sabões são convertidos em ácidos graxos e um sal inorgânico (normalmente cloreto de sódio), através do ataque de um ácido forte (ácido clorídrico).

Os ácidos graxos e o sal inorgânico produzidos, por sua vez, são pouco solúveis à glicerina, sendo facilmente separados pelo uso de centrífugas de três fases (tricanter). Os sais são coletados, armazenados e comercializados. A fase líquida leve (ácidos graxos) serão armazenados para posterior comercialização.

Por último, a glicerina hidratada deve ter sua água ainda presente evaporada até o atendimento da pureza mínima de 85% p/p de glicerol.

5.2.2. Proposta de Processo Industrial de Produção de Biolubrificantes

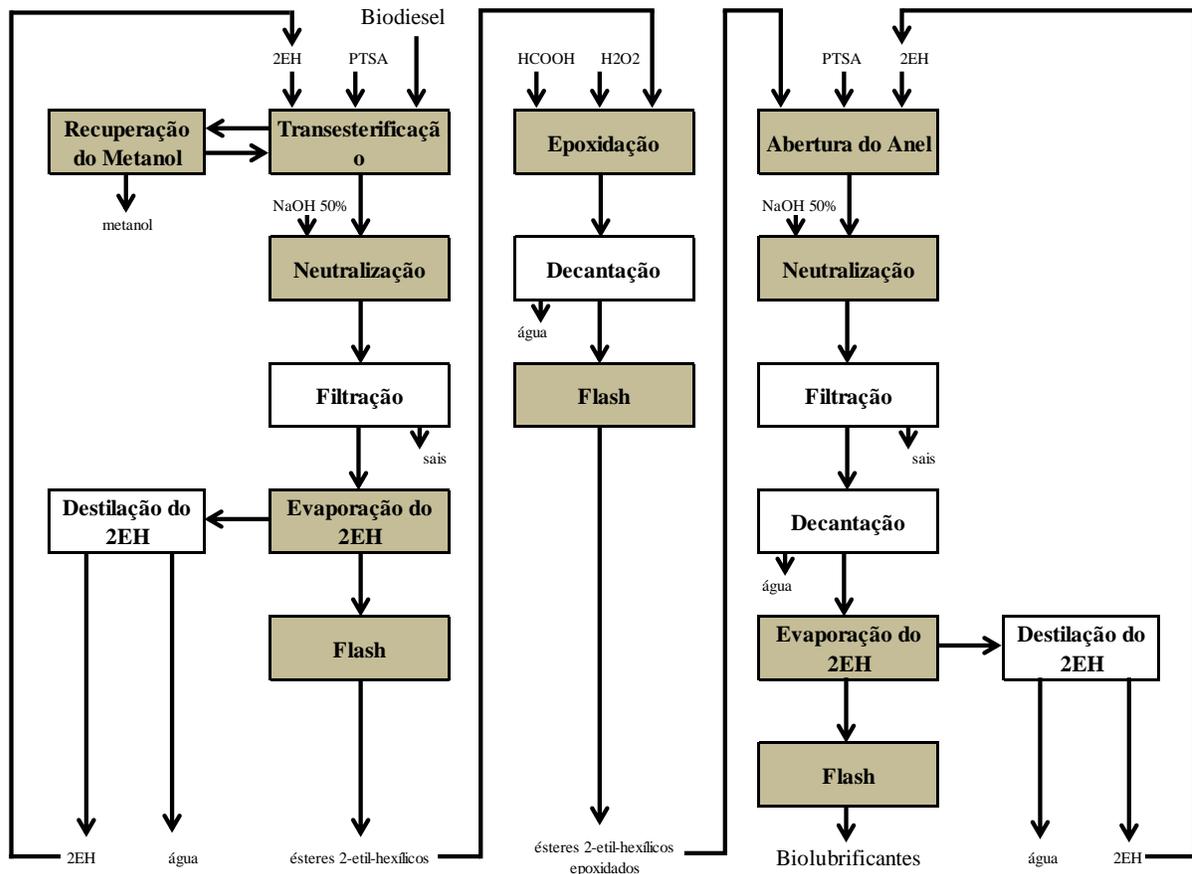
Pelas razões apresentadas na fundamentação teórica deste trabalho, é de se esperar que o mercado de biolubrificantes no Brasil seja da ordem de cinquenta a cem vezes menor que o mercado de biodiesel.

Por outro lado, conforme já discutido, enquanto que o biodiesel é um produto com especificação única, sem grande diferenciação em qualidade entre produtores, existem mais de 9.000 ingredientes para centenas ou milhares de aplicações de lubrificantes, cada qual com seus atributos de qualidade peculiares.

Como consequência, uma unidade industrial de produção de biolubrificantes certamente estará baseada em pequenas campanhas de produção, puxadas pela demanda por produtos com atributos e natureza específicos. Por esta razão, o modo de produção mais adequado para esta unidade hipotética seria um sistema multifuncional por batelada, em vez das linhas contínuas de produção de altas vazões típicas de uma unidade de biodiesel.

A partir dos ensaios laboratoriais, foi possível construir, numa perspectiva industrial, o diagrama de blocos representado na Figura 5-8, que esquematiza de forma gráfica a sequência de processos e operações envolvidos na produção de biolubrificantes.

Figura 5-8 - Diagrama de Blocos da Produção dos Biolubrificantes



Fonte: Elaboração própria. Blocos de cor cinza representam os sistemas que devem ser integrados entre os processos de produção de biodiesel e biolubrificantes.

A partir do Diagrama de Blocos apresentado, o autor deste trabalho propôs um processo industrial de produção de biolubrificantes pelas rotas aqui mencionadas, conforme descrito nos parágrafos a seguir e representados pelas Figuras de 5-9 a 5-12.

Proposta de processo industrial de transesterificação do biodiesel com 2-etil-hexanol (vide Figura 5-9)

Na indústria de biodiesel, o PTSA é usualmente consumido nas reações de esterificação de ácidos graxos com metanol. Devido à escala de consumo, seus fornecedores já o provem em Parente Jr., E. J. S.

solução metanólica para evitar a atividade relativamente complexa e arriscada de dissolução deste catalisador no álcool. Algo equivalente deverá ser desenvolvido, de maneira à unidade já receber PTSA dissolvido em 2-etil-hexanol.

Um reator multifuncional (R1), do tipo tanque agitado, será o equipamento onde deverão ocorrer as três etapas reacionais (transesterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano). Para isso ele deverá ser dimensionado a suportar as condições corrosivas do PTSA, as variações de temperatura entre as reações, e o torque gerado na agitação dos meios reacionais de diversos níveis de viscosidade. Além disso, seu volume deverá ser calculado para permitir a capacidade de produção desejada, considerando os tempos reacionais dos três processos, bem como os tempos de carga e descarga.

Na transesterificação do biodiesel com 2-etil-hexanol, cada reagente (biodiesel, 2-etil-hexanol “virgem”, 2-etil-hexanol recuperado e solução de PTSA) deverá ter sua linha de alimentação munida de fluxômetro totalizador de volume a ser adicionado por batelada.

Primeiramente o biodiesel e o 2-etil-hexanol devem ser adicionados, a agitação acionada quando o nível de líquido submergir os impelidores da agitação, e a recirculação por trocador de calor (1X1) tipo casco tubos para aquecimento do meio reacional até a temperatura desejada. No 1X1, o fluido de processo (mais agressivo) deverá passar pelos tubos (mais fácil de limpar ou trocar), enquanto que vapor saturado a cerca de 150 °C deverá passar pelo casco.

A reação de transesterificação do biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) com 2-etil-hexanol produz os ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos e metanol. O metanol deve ser recuperado e para ser reutilizado na produção de biodiesel. Esta recuperação de metanol, quando ocorrida simultaneamente à reação, desloca a reação reversível para o sentido da produção desejada e, com isso, diminui o excesso estequiométrico do 2-etil-hexanol requerido para as conversões desejadas e diminui o consumo energético associado à recuperação deste excesso.

Os pontos de ebulição do metanol e 2-etil-hexanol são de 64 °C e 186 °C, respectivamente, sob pressão atmosférica ao nível do mar. Devido à grande diferença de volatilidade entre os compostos, é proposto aqui um sistema de expansão flash paralelo ao reator R1. Assim, no instante em que o catalisador seja alimentado no R1, uma manobra de válvulas, direciona a recirculação do meio reacional após a passagem pelo 1X1 para alimentar o 1T1, tanque flash, sob pequeno vácuo, munido de bicos aspersores para facilitar a expansão e

evaporação do metanol produzido na reação. O meio reacional sem metanol seria bombeado novamente para o R1 e assim permaneceria em recirculação ($R1 \rightarrow 1X1 \rightarrow 1T1 \rightarrow R1$) pelo período requerido da reação. O metanol evaporado seria gradativamente condensado no 1X2 - trocador de calor casco-tubos, onde o metanol passaria pelo casco e água gelada de *chiller* pelos tubos - e coletado no 1T2, tanque de coleta de metanol recuperado.

Após o tempo de reação, uma dose estequiométrica de solução de soda cáustica 50% p/p é alimentada no R1, com o intuito de neutralizar o PTSA. Uma manobra de válvulas deverá direcionar então o meio reacional para recircular por um conjunto de filtros-bolsa, 1F1 (adequados para a separação de sólidos cristalinos, como é o caso do sal de sódio de PTSA). Após esta filtração, mais uma manobra de válvulas direcionará os ésteres para um tanque pulmão 1T3, com mesmo volume útil do reator R1, de maneira que este seja completamente esvaziado e já liberado para outra batelada. O 1T3 alimentará o sistema de recuperação do excesso de 2-etil-hexanol, composto de um evaporador em série com um tanque de expansão flash. O evaporador consiste de um trocador de calor vertical cada (1X3), do tipo casco-tubos, onde o meio racional passa pelos tubos e vapor saturado pelo casco. No topo do evaporador, um tanque de expansão (1T4) é instalado no espelho do trocador para receber o fluido que passa pelos seus tubos e para permitir a expansão dos vapores de 2-etil-hexanol. Assim, os ésteres são bombeados do 1T3 para a parte inferior do 1X3, percorre o feixe tubular e são transbordados no 1T4. Dali, saem pela lateral e são bombeados para o trocador de calor 1X4 do tanque flash 1T5. No tanque flash, os ésteres são pulverizados e expandidos sob alto vácuo com o intuito de evaporar traços remanescentes de 2-etil-hexanol. A temperatura e o vácuo deste ponto do processo tem que ser suficientemente efetivos para evitar a ocorrência de álcool remanescente e o abaixamento do ponto de fulgor do produto final. Por fim, os ésteres 2-etil-hexílico de ácidos graxos são bombeados para seu tanque de coleta final, 1T6.

volatilidade entre a água e 2-etil-hexanol, tal coluna não necessitará de muitos pratos. A água, mais volátil, será obtida no topo e coletada no tanque 1T7. O 2-etil-hexanol será coletado no refeedor que passará por um resfriador 1X7, que poderá regenerar calor com o meio reacional que alimenta o sistema de recuperação de 2-etil-hexanol, e alimenta o tanque de coleta de 2-etil-hexanol recuperado, 1T8, para ser reutilizado no processo.

Proposta de processo industrial de epoxidação dos ésteres (vide Figura 5-10)

A reação de epoxidação deverá ser conduzida no mesmo reator multifuncional R1. Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos armazenados no 1T6 alimentam o R1 através de seu fluxômetro, que totaliza o volume a ser adicionado em cada batelada. Os ésteres devem ser então recirculados pelo trocador de calor 2X1, resfriador vertical do tipo casco-tubos, onde o fluido de processo passa pelos tubos e água de torre de resfriamento pelo lado casco, no intuito de controlar a temperatura do meio reacional entre 25 e 30 °C. Enquanto isso, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio são adicionados no R1 por seus respectivos fluxômetros totalizadores por batelada.

Transcorrido o tempo de reação de epoxidação (cerca de 20h), todo o meio reacional é transferido para o tanque 2T1, de volume útil equivalente ao R1, para que este possa ser esvaziado e liberado para a próxima batelada.

O tanque 2T1 alimenta um decantador horizontal (2T2) onde a fase aquosa é separada da fase éster. Esta separação é bastante facilitada pelo baixo risco de emulsão entre as fases éster e aquosa devido à acidificação do meio com ácido fórmico. Por essa razão, não está prevista a neutralização anteriormente à separação de fases. Por outro lado, os materiais utilizados têm de serem aços inoxidáveis especificados para esta composição.

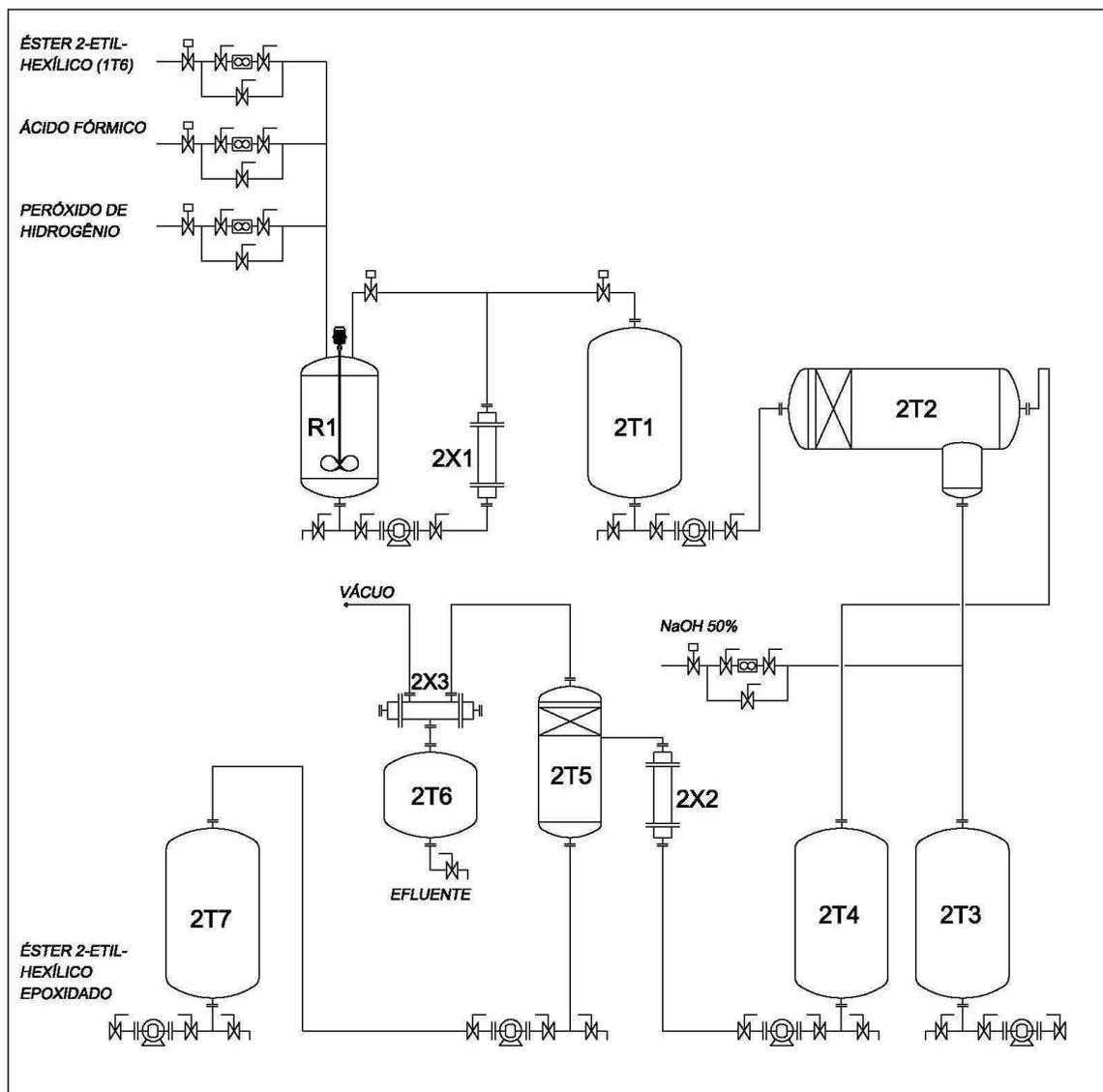
A água acidificada é coletada no fundo do 2T2 e coletada no 2T3, onde deverá ser neutralizada pela adição de soda cáustica 50%. Esta água neutralizada contendo sais de formiato de sódio é efluente do processo.

Por outro lado, a fase éster é coletada no 2T4 e será bombeada para um sistema de secagem dos ésteres epoxidados. Este sistema é composto de um trocador de calor 2X2 para aquecimento do ésteres, tanque flash (2T5) munido de bicos aspersores para expansão dos vapores

de água, condensador de água 2X3 e tanque de coleta de água (2T6), todos com uma configuração de processo similar aos sistemas de expansão flash descritos no item anterior.

Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos epoxidados são, então, armazenados no 2T7.

Figura 5-10 – Fluxograma do processo de epoxidação dos ésteres



Fonte: Elaboração própria.

Proposta de processo industrial de abertura dos anéis oxiranos dos ésteres epoxidado (vide Figura 5-11)

O R1 também é o reator para a abertura do anel oxirano. Com isso, Os ésteres 2-etil-hexílicos de ácidos graxos epoxidados armazenados no 2T7 alimentam o R1 através de seu fluxômetro, que totaliza o volume a ser adicionado em cada batelada. Os ésteres devem ser então recirculados pelo mesmo trocador de calor 1X1 para aquecimento até a temperatura da reação. Em seguida, PTSA, água destilada, 2-etil-hexanol “virgem” e 2-etil-hexanol recuperado são adicionados no R1 por seus respectivos fluxômetros totalizadores por batelada, conforme planejamento de produção do portfólio de biolubrificantes que se deseja produzir.

Transcorrido o tempo de reação de abertura do anel oxirano, uma dose estequiométrica de solução de cáustica 50% é alimentada no R1, com o intuito de neutralizar o PTSA. Uma manobra de válvulas deverá direcionar então o meio reacional para recircular pelo mesmo conjunto de filtros-bolsa, 1F1 (adequados para a separação de sólidos cristalinos, como é o caso do sal de sódio de PTSA). Após esta filtração, mais uma manobra de válvulas direcionará os ésteres para um tanque pulmão 3T1, de volume útil equivalente ao R1, para que este possa ser esvaziado e liberado para a próxima batelada.

O tanque 3T1 alimenta um decantador horizontal (3T2) onde a fase aquosa é separada da fase éster. A água é coletada no fundo do 3T2 e alimenta 3T3. Esta água é efluente do processo.

Por outro lado, a fase éster é coletada no 3T4 e será bombeada para o sistema de recuperação do excesso de 2-etil-hexanol, o mesmo descrito na etapa de transesterificação do biodiesel, composto do 1X3, 1T4, 1X4 e 1T5, 1C1, 1X5 e 1X6 para que, de forma análoga, o 2-etil-hexanol seja integralmente evaporado, separado da água remanescente e coletado no tanque de 2-etil-hexanol recuperado 1T6.

Os biolubrificantes são finalmente coletados do tanque flash 1T5 e armazenados nos tanques 3T4 A/B/C.

Justificativas ocorridas na concepção do Processo de Produção dos Biolubrificantes

O reator do tipo tanque agitado foi o modelo escolhido para o R1 por se tratar da configuração mais versátil para um sistema reacional em bateladas, por ser uma configuração que permite boa turbulência entre reagentes de maior viscosidade, por permitir a recuperação de metanol simultaneamente à reação e por ser o tipo de reator vastamente utilizado nas indústrias de biodiesel.

Trocadores de calor do tipo casco-tubos são melhores que do tipo placas para aquecimento em fluidos de maior viscosidade por oferecer menores perda de carga, bem como são tradicionalmente utilizado em operações de condensação.

Tanques-flash para a recuperação de 2-etil-hexanol e secagem dos ésteres foram escolhidos pela sua aplicação com fluidos de maior viscosidade e pela sua vasta aplicação nas indústrias de biodiesel.

Água de chiller é requerida para a condensação de metanol a vácuo, dada sua elevada volatilidade na temperatura ambiente.

A filtração dos sais de sódio de PTSA não requerem auxiliares de filtração (pré-capa) devido à sua estrutura cristalina. O uso de filtros-prensa é dispensado, bastando filtros-bolsas, mais baratos, mais compactos e de fácil operação.

O uso de evaporador do tipo casco-tubos com cabeça expansora é de reconhecida eficiência na dessolventização de hexano na indústria da soja. Tal fato justifica sua escolha para esta operação com o intuito de facilitar e simplificar a uniformidade dos processos de operação e manutenção desta indústria.

Qualquer presença de 2-etil-hexanol remanescente nos produtos finais reduz sobremaneira seu ponto de fulgor trazendo preocupações quanto a risco de incêndio no armazenamento dos biolubrificante. Por isso, de forma análoga ao que ocorre na indústria de biodiesel, um tanque-flash é posto no final dos processos de evaporação de 2-etil-hexanol e de secagem dos ésteres com o intuito de oferecer um acabamento em sua evaporação.

Decantadores horizontais são, em geral, mais eficientes que os verticais dada a menor altura em que as gotas deverão migrar até sua fase líquida decantada, o que justifica a escolha desta configuração nos sistemas de decantação deste processo.

Os processos industriais propostos para as três etapas reacionais de produção dos biolubrificante estão representados nas Figuras 5-9, 5-10 e 5-11. Dada a característica multifuncional dos sistemas, alguns equipamentos se repetem nestas Figuras. Uma visão geral do que seria um sistema de produção de biolubrificantes pela rota proposta neste trabalho é mostrada na Figura 5-12. Os equipamentos que estão representados por linhas mais espessas são aqueles que, em uma possível integração com uma unidade de biodiesel já existente, já estão presentes no parque fabril e teriam que ser apenas adequados à produção de biolubrificantes, aproveitando-se de seus períodos de ociosidade.

Os equipamentos desenhados em linhas menos espessas são aqueles que deveriam ser adquiridos, projetados e construídos especificamente para a nova linha de produção.

Vale observar, que salvos alguns trocadores de calor e o sistema de separação água/2-etil-hexanol, que são equipamentos relativamente mais complexos, são basicamente tanques os equipamentos requeridos para realizar um *retrofit* em uma planta de biodiesel para que passe a produzir também biolubrificantes.

Além disso, existem outros aspectos de integração entre estas duas rotas, que não estão representados nestas Figuras, mas de extrema importância na busca pela competitividade de ambos os produtos, como por exemplo, os sistemas de utilidades industriais (vapor, águas, vácuo, ar comprimido, eletricidade...), obras civis, infraestrutura de recepção e expedição de materiais, equipes de operação, manutenção, controle de qualidade, administração, dentre outros.

5.3. Análise da Integração dos Processos de Produção de Biodiesel e Biolubrificantes

5.3.1. Análise sobre equipamentos de processo

Após a descrição do processo de produção de biodiesel e de biolubrificantes, observa-se que várias operações e processos unitários são comuns aos dois processos: evaporação, decantação, reações químicas em tanques agitados, aquecimento, resfriamento, condensação. As condições operacionais de temperatura e pressão de ambos os processos também são similares. No entanto, observam-se também algumas diferenças importantes. As principais diferenças entre as duas rotas estão relacionadas abaixo:

- O modelo de produção de biolubrificantes mais adequado é por bateladas, enquanto que para o biodiesel é o modo contínuo, requerendo algumas adequações em termos de instrumentação e controle, tempos e vazões.
- O meio de reação química da produção de biodiesel é cáustico, enquanto que dos biolubrificantes é ácido. Isso requererá o revestimento das superfícies em contato com o meio reacional dos biolubrificantes com materiais adequados contra a corrosão para ambos os ambientes.
- O tempo de residência médio dos reatores contínuos na produção de biodiesel não ultrapassam 2 horas, enquanto que os tempos reacionais nos processos em batelada das três etapas reacionais da produção de biolubrificante pode ultrapassar as 40 horas.
- As viscosidades dos biolubrificantes são entre 10 e 20 vezes maiores que do biodiesel, o que podem requerer adequações no tipo de bombas, diâmetro de tubulações para determinadas vazões e dimensionamento dos sistemas de agitação e de troca térmica.
- A temperatura de ebulição do 2-etil-hexanol na pressão atmosférica é 186°C. Sua evaporação completa requererá temperaturas maiores que normalmente se obtém com vapor saturado de baixa pressão (150°C). Isso deverá exigir a instalação de uma linha de vapor de média pressão ou mecanismos alternativos de aquecimento, como fluido térmico ou indução eletromagnética.

- Quanto à segurança, o 2-etil-hexanol apresenta características de toxicidade, corrosividade e inflamabilidade mais brandas que do metanol. Porém, por ser insolúvel em água, não permitirá o combate a eventuais incêndios com água.

Resguardando as devidas adequações expressas acima, os processos que estão representados por blocos cinza nas Figuras 5-7 e 5-8 são aqueles que podem ser integrados entre as duas rotas, aproveitando-se da elevada ociosidade da indústria de biodiesel brasileira, de maneira que a planta seja capaz de produzir biodiesel e biolubrificantes. Ou seja:

- Os reatores de transesterificação de óleos vegetais podem ser adequados para operar em bateladas nos processos de transesterificação do biodiesel, epoxidação e abertura do anel oxirano dos ésteres, bem como as etapas de neutralização do catalisador.
- O sistema de recuperação de metanol da fase éster do processo do biodiesel poderia ser adequado para também ser o sistema de recuperação de metanol simultâneo à reação de transesterificação com 2-etil-hexanol.
- O sistema de recuperação de metanol da fase glicerínica do processo de biodiesel poderia ser adequado para também ser o sistema de recuperação do excesso de 2-etil-hexanol tanto da etapa de transesterificação como da abertura do anel oxirano.
- O sistema flash da secagem do biodiesel pode ser adequado para o flash final dos ésteres 2-etil-hexílicos e dos biolubrificantes.

Por outro lado, seguem abaixo os sistemas que não devem ser integrados entre os dois processos e suas justificativas:

- O sistema de separação de fases para separação da fase glicerínica ou das águas de lavagem. As centrífugas operam eficientemente apenas em regime contínuo e ajustadas para as características específicas das fases que se deseja separar. Mesmo se a opção de separação for por decantação, em vez de centrifugação, não é recomendado o duplo uso do decantador, pois este é um equipamento que normalmente é operado a cheio. Não se esvazia em uma curta parada. Com isso haveria contaminação de produtos quando da mudança de uma rota para outra.

Mesma justificava vale para as decantações da água na rota de produção de biolubrificantes.

- Destilação para separação metanol/água na rota do biodiesel é um sistema projetado especificamente em função da vazão, da volatilidade relativa dos compostos envolvidos e da composição que se deseja atingir dos materiais separados. Idem para a destilação para separação 2-etil-hexanol/água na rota dos biolubrificantes.
- O sistema de concentração da glicerina do processo de biodiesel seria um bom sistema para ser utilizado nas reações de transesterificação e abertura do anel oxirano, já que opera em meio ácido forte e possui um sistema de separação de sais (situação similar na rota de produção dos biolubrificantes). Porém o tempo de residência médio do reator de hidrólise dos sabões da glicerina com ácido clorídrico é demasiadamente curto para suportar os grandes tempos de campanha de cada batelada das três etapas reacionais na produção dos biolubrificantes.

5.3.2. Análise de tempos e vazões

Conforme discutido, a transformação de óleos vegetais em biodiesel ocorre em uma única etapa reacional, em alguns casos divididos em dois estágios, com tempo de residência médio de 1 hora. A depender das características que se desejam aos biolubrificantes finais pelas rotas deste trabalho, os tempos reacionais das três etapas reacionais podem totalizar mais de 30 horas. Além disso, foi justificado que um processo de produção de biolubrificante deverá ocorrer por reações em bateladas, ao invés do modo contínuo da produção de biodiesel.

Com isso, uma avaliação de tempos e vazões foi realizada como parte do estudo de integração entre estes dois processos industriais.

Está proposto que o mesmo reator, multifuncional, deverá ser utilizado para realizar as três etapas reacionais (transesterificação do biodiesel, epoxidação das insaturações e abertura dos anéis oxirano); e que este reator pode ser resultado da integração com a produção de biodiesel através da adequação do reator de transesterificação dos óleos vegetais.

Na Tabela 5-5, tempos aproximados de cada operação ocorrida em uma batelada das três etapas reacionais de produção dos biolubrificante são enumerados.

Tabela 5-5 - Tempos operacionais, em minutos, de uma batelada das três etapas reacionais de produção dos biolubrificantes

Tempos (min)	Transesterificação	Epoxidação	Abertura do Anel Oxirano	TOTAL
Carga	10	10	10	30
Preparação	30	30	30	90
Reação	240	1.200	240	1.680
Preparação	60	0	60	120
Descarga	10	10	10	30
Drenagem	60	60	60	180
TOTAL	410	1.310	410	2.130

Fonte: Elaboração própria.

Uma batelada de cada etapa reacional é composta de uma operação de carga dos reagentes, de preparação das condições de temperatura e pressão para início da reação, da reação propriamente dita, de preparação para a conclusão da batelada (neutralização do catalisador e filtração), de descarga dos produtos e de drenagem dos equipamentos e tubulações para esvaziamento completo do sistema para a próxima batelada. É mostrado na Tabela que foi estimado um tempo total de 410 minutos para a batelada de transesterificação do biodiesel, 1.310 minutos para a epoxidação e 410 minutos para a abertura do anel oxirano, totalizando 2.130 minutos para produzir um lote de biolubrificantes. Ou seja, 35,5 horas enquanto que o tempo de residência médio de uma reação de transesterificação de óleo vegetal para a produção de biodiesel é da ordem de 1 hora.

Para prosseguir na análise de tempos, um estudo sobre a estequiometria das reações e os excessos estequiométricos envolvidos se faz necessário.

O óleo de soja possui a seguinte composição graxa média:

Parente Jr., E. J. S.

Tabela 5-6 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja

Ácidos Graxos (%)	Soja
14:0 – ácido mirístico	0,20
16:0 – ácido palmítico	11,35
18:0 – ácido esteárico	4,15
20:0 – ácido araquídico	0,15
16:1 – ácido palmitoleico	0,05
18:1 – ácido oleico	25,30
18:2 – ácido linoleico	50,60
18:3 – ácido linolênico	8,20
SOMA	100,00
Número de duplas FFA cálculo próprio	1,51

Fonte: RATTRAY, 1984.

Assumindo uma média ponderada dos ácidos graxos de composição, a massa molar do óleo de soja refinado é de 871,15 g/mol e possui em média 1,51 dupla ligação por molécula de ácido graxo, e seu biodiesel correspondente possui a massa molar de 291,72 g/mol.

Diante disto, a estequiometria das três etapas reacionais partindo de 1 mol de biodiesel de soja está representada a Tabela 5-7. Assumindo 200% de excesso estequiométrico de 2-etil-hexanol, água e peróxido de hidrogênio 30% para efeito desta análise, partindo de 1 mol de biodiesel, a batelada de transesterificação soma 681,72g, a batelada de epoxidação soma 973,16g, a batelada de abertura do anel oxirano com 2-etil-hexanol soma 1.003,40g, e a batelada de abertura do anel oxirano com água soma 495, 53g. Observa-se, então, que para um dado volume de reator, a batelada limitante é a da abertura do anel oxirano com 2-etil-hexanol, isto é, serão requeridos 1.003,4g de meio reacional para produzir 610,39g de biolubrificantes, a partir de 291,72g de biodiesel.

Considerando uma planta de biodiesel típica de capacidade de 100.000 toneladas por ano, projetada para uma marcha anual de 8.000 horas, com dois estágios de reação, com tempo de residência médio da reação de 1 hora, em cada estágio, e 100% de excesso estequiométrico de metanol, a capacidade útil dos reatores de transesterificação totalizam 30 toneladas. Pela mesma razão expressa acima, 30 toneladas de meio reacional é capaz de produzir em uma batelada 18,25

Parente Jr., E. J. S.

toneladas de biolubrificantes, a partir de 8,72 toneladas de biodiesel. Considerando que uma batelada completa requer 35,5 horas, esta planta teria uma produtividade média de 246 kg por hora de biolubrificante. Considerando ainda uma ociosidade média da marcha anual de uma planta típica de biodiesel de 25%, a produção estimada desta planta seria de aproximadamente 500 toneladas por ano de biolubrificante e 75.000 toneladas por ano de biodiesel. Esta razão de 0,67% entre a produção de biolubrificante e biodiesel parece adequada observando a razão entre as demandas de lubrificantes industriais e óleo diesel, bem como o estágio de desenvolvimento da penetração de novos biolubrificantes no mercado.

Tabela 5-7 - Estequiometria das reações de produção dos biolubrificantes

Transesterificação do Biodiesel					
1 mol Biodiesel	+	1 mol 2-etil- hexanol	=	1 mol Ésteres 2- etil-hexílicos	+ 1 mol Metanol
291,72g		130g		389,72g	32g
Epoxidação					
1 mol Ésteres 2-etil- hexílicos	+	1,5 mol ácido perfórmico	=	1 mol Éster 2-etil- hexílico epoxidado	+ 1,5 mol ácido fórmico
389,72g		93,71g		413,90g	69,53g
Abertura do anel oxirano com 100% 2-etil-hexanol					
1 mol Éster 2-etil- hexílico epoxidado	+	1,5 mol 2-etil- hexanol	=	1 mol Biolubrificantes ramificados	
413,90g		196,50g		610,39g	
Abertura do anel oxirano com 100% água					
1 mol Éster 2-etil- hexílico epoxidado	+	1,5 mol água	=	1 mol Biolubrificantes polihidroxilados	
413,90g		27,21g		441,11g	

Fonte: Elaboração própria

5.3.3. Análise da demanda térmica

A principal demanda térmica nos processos de produção de biodiesel e biolubrificante ocorre na recuperação do excesso estequiométrico de metanol e 2-etil-hexanol, respectivamente, por se tratar da mudança de fase de grandes porções de materiais. Uma demanda térmica secundária ocorre no calor sensível requerido para os aquecimentos em geral, ao longo das operações de ambos os processos.

Assumindo a mesma planta típica de capacidade de produção 100.000 toneladas de biodiesel por ano, que produziria 75.000 toneladas por ano e em sua ociosidade produziria 500 toneladas de biolubrificante, os volumes de excesso estequiométrico (100% para a rota do biodiesel e 200% para as rotas dos biolubrificantes) a serem recuperados seriam da ordem de 7.500 toneladas por ano de metanol e 534 toneladas de 2-etil-hexanol. O metanol seria recuperado em 75% da marcha anual de 8.000 horas e o 2-etil-hexanol em 25%, o que daria uma taxa de recuperação de 1,25 toneladas de metanol por hora e 0,27 toneladas de 2-etil-hexanol por hora.

Os calores latentes de evaporação destes materiais são: 262 kcal/kg de metanol e 83 kcal/kg de 2-etil-hexanol em seus pontos de ebulição. O ponto de ebulição do 2-etil-hexanol (184 °C) ocorre 120 °C acima do ponto de ebulição do metanol. Portanto, é lícito adicionar ao seu calor latente de vaporização, o calor sensível para elevação de 120 °C de sua temperatura. Considerando que seu calor específico médio nesta faixa seja de 0,6 cal/g.°C, este fenômeno adicionaria 72 kcal/kg à demanda térmica da recuperação do 2-etil-hexanol, totalizando 155 kcal/kg. Esses números demandariam uma capacidade térmica de 327.500 kcal/hora para o sistema de recuperação de metanol na produção de biodiesel e 41.385 kcal/hora para o sistema de recuperação de 2-etil-hexanol na produção de biolubrificante. Observa-se assim que o sistema de recuperação de metanol a ser adaptado a recuperar o 2-etil-hexanol está dimensionado para uma capacidade térmica de quase oito vezes maior, o que evidencia a factibilidade desta integração.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a síntese de um portfólio de biolubrificantes a partir do biodiesel do óleo de soja por uma rota química composta por três etapas reacionais em série: transesterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano.

A lógica sobre a síntese de distintos biolubrificantes residiu na ideia em que, o óleo de soja por conter uma composição graxa rica em moléculas poli-insaturadas pode dar origem a uma diversa combinação de moléculas distintas ao variar o agente nucleófilo na etapa de abertura do anel oxirano. Água, 2-etil-hexanol e suas misturas foram testadas com o objetivo de produzir moléculas mais ricas em hidroxilas ou em ramificações do tipo éter, respectivamente, e avaliar o impacto das diferenças na natureza química destas moléculas em suas propriedades físico-químicas de viscosidade, índice de viscosidade, massa específica e ponto de fluidez.

Assim, variando a concentração água/2-etil-hexanol na abertura do anel oxirano e seus excessos estequiométricos, um conjunto de biolubrificantes a partir do óleo de soja foi sintetizado com viscosidades a 40 °C variando numa faixa de 26,6 a 99,6, índice de viscosidades de 27 a 139, densidades a 20 °C de 0,925 a 0,964, e pontos de fluidez de -6 a -12 °C. Vários estudos anteriores a este trabalho constatarem a elevada lubricidade e a maior capacidade de dispersão de aditivos dos ésteres, os ganhos de lubricidade de moléculas hidroxiladas, a ausência de enxofre e produtos aromáticos e maior biodegradabilidade dos ésteres derivados de óleos vegetais. Tais características associadas aos resultados de deste trabalho evidenciam o grande potencial de aplicação dos biolubrificante sintetizados na formulação de óleos lubrificantes para os mais diversos usos como cossolventes, fluidos hidráulicos, fluidos de corte, óleos industriais, entre outros.

Os ensaios e resultados mostraram ainda que há uma sinergia intramolecular entre a inserção de hidroxilas e ramificações através da abertura do anel oxirano com uma mistura água/2-etil-hexanol. Moléculas sintetizadas por essa misturas apresentaram características físico-químicas superiores que moléculas sintetizadas com abertura do anel oxirano apenas com água ou apenas com 2-etil-hexanol, ou ainda mesmo misturas entre elas.

Observou-se também que há um aumento na viscosidade, na densidade e no ponto de fluidez e uma leve redução no índice de viscosidade dos biolubrificantes produzidos à medida que se aumenta a concentração de água na abertura do anel oxirano.

Foi constatado ainda que o excesso estequiométrico da reação de abertura do anel oxirano, além de ter um papel positivo de deslocamento do equilíbrio reacional em favor da maior conversão, pode jogar contra as características físico-químicas finais dos biolubrificantes, devido a uma excessiva diluição do meio reacional, prejudicando o avanço da reação em tempos pré-determinados.

As reações de transesterificação, epoxidação e abertura do anel oxirano se mostraram de fácil operacionalidade, não alertando qualquer preocupação desconhecida da indústria oleoquímica, fato importante quando se intenciona uma integração com a indústria de biodiesel já existente.

A partir dos ensaios laboratoriais, uma proposta de processo industrial de produção de biolubrificantes foi apresentada, sendo composta por 17 processos e operações unitários, das quais 11 podem ser integradas com os processos e operações unitários já existentes em uma planta de biodiesel. Uma análise sobre essa possível integração foi realizada sob três perspectivas: (a) equipamentos e sistemas; (b) tempos e vazões; (c) demanda térmica. Em todas as análises, foi concluída a perfeita factibilidade de integração, destacadas evidentemente as necessidades de adequações mencionadas no capítulo 5.3.

É importante destacar a importância de viabilizar uma rota de produção de biolubrificantes a partir do óleo de soja, por ser o óleo mais abundante e barato do país e ser a matéria prima que permite uma integração com a indústria de biodiesel.

Em outras palavras, a integração com o biodiesel pode ser um artifício importante de facilitar a penetração dos biolubrificantes no mercado; e a integração com os biolubrificantes parece ser uma estratégia importante de acelerar a competitividade econômica do biodiesel.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho consistiu de um estudo prospectivo sobre a síntese de biolubrificantes a partir do óleo de soja, sobre a concepção de seus processos de produção e sobre uma avaliação preliminar da factibilidade sua integração com a indústria de biodiesel, com o propósito de motivar o interesse pelo aprofundamento da análise sobre este tema. Ele intenciona inspirar desdobramentos, de ordem acadêmica e industrial, orientados pelas seguintes sugestões de estudos e pesquisas:

- A rota química de produção de biolubrificante a partir do óleo de soja abordada neste trabalho deve ser otimizada. Estudos cinéticos de cada uma das três etapas reacionais, estudos de minimização dos excessos estequiométricos e dos percentuais de catalisadores, planejamento fatorial para definição da combinação ótima de condições operacionais das reações e dos processos de separação e purificação devem ser realizados.
- A natureza ácida do PTSA é uma das barreiras para a aplicação industrial e integração do processo de produção de biolubrificantes com o a produção industrial de biodiesel. Faz com que esta aplicação seja fortemente onerada com o uso de materiais mais resistentes, bem como exige a inclusão de uma etapa de filtração (operação unitária tradicionalmente ineficiente na indústria de óleos vegetais e geradora de efluentes). Há relatos da possibilidade de estas duas reações serem catalisadas por bases fortes. À luz do que ocorre com o biodiesel, o uso de hidróxidos ou alcoóxidos como catalisador pode trazer algumas vantagens frente à catálise ácida homogênea, mas permite reações secundárias e exige etapas adicionais de purificação dos ésteres. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para as reações de transesterificação e abertura do anel oxirano trará importantes ganhos a este processo.
- O desenvolvimento pleno de uma base lubrificante exige uma vasta caracterização do material quanto à composição química, às propriedades físico-químicas, aos testes de desempenho em bancada, aos testes de aplicabilidade em diversos tipos de equipamentos e uso, e aos testes de aditivação.

- Antes de uma pretensa integração com uma planta de biodiesel e aplicação comercial de um processo de produção de biolubrificantes, é importante a avaliação da engenharia, implantação, operação e manutenção de uma planta-piloto de produção, em escala reduzida, com intuito de extrair coeficientes técnico-científicos e econômicos importantes para um projeto de produção em maior escala.
- As técnicas da epoxidação de insaturações e abertura do anel oxirano se mostraram bastante eficazes e versáteis. Centenas ou milhares são as combinações de moléculas possíveis de serem produzidas por esta rota, impactando consequentemente as propriedades físico-químicas e de desempenho dos produtos finais. Estudar e identificar a melhor combinação natureza, oferta e custo de insumos químicos; condições operacionais; características físico-químicas; e propriedades de desempenho deve ser uma busca constante.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) – **Anuário Estatístico da ANP 2016, Ano Base 2015.**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) – **Portaria 129/1999.**

BAIN & COMPANY – **Potencial da diversificação da indústria química Brasileira – Relatório 3 – Oleoquímicos**, estudo financiado pelo BNDES, Rio de Janeiro, novembro de 2014.

BASF – **Um Planeta Faminto e a Agricultura Brasileira**, 2010.
<https://www.youtube.com/watch?v=mo4Avw4KxeA>

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. – **Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application.** Journal of Cleaner Production, pags: 1-10, (2015).

DORNELLES, R. – **Palestra de Abertura da Conferência BiodieselBr 2015.** São Paulo, 2015.

EMPRESA DE PESQUISAS ENERGÉTICAS (EPE) – **Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia.** Junho de 2016.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS – **O Biodiesel e a Contribuição ao Desenvolvimento Brasileiro.** Estudo encomendado pela União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (UBRABIO), 2010.

GOMIDE, R. – **Uso Autorizativo de Biodiesel.** Apresentação na Conferência BiodieselBr 2015. São Paulo, 2015.

GUILHOTO, J. J. M. – **Impactos Socioeconômicos da Indústria de Biodiesel no Brasil.** Estudo encomendado pela Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO): FIPE, 2012.

International Standards Organization - **Standard ISO-3448 – kinematic viscosity for industrial oils.**

KLINE GROUP – **O Mercado de Biolubrificantes no Brasil. Mercado, Tendências e Oportunidades.** Apresentação no 5th LubGrax Meeting, São Paulo, 2014.

KOH, M. Y.; MOHD, T. I.; IDRIS, G. A. – **Synthesis of palm based biolubricant in an oscillatoryflow reactor (OFR).** Industrial Crops and Products Vol. 52 pgs: 567– 574, 2014

Parente Jr., E. J. S.

MARQUES, J. P. C. – **Síntese, Caracterização e Comparação de Potenciais Biolubrificantes a partir do Ácido Oléico**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA) – **Anuário Estatístico da Agroenergia 2014**. Brasília, 2015.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (MDA) – **Balço dos 10 Anos do Selo Combustível Social**. Apresentado no Seminário Nacional de Avaliação do Selo Combustível Social: A Inclusão Social e Produtiva da Agricultura Familiar nos 10 Anos do PNPB. Brasília, 2015.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – **ONU e o Meio Ambiente**, disponível em <<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>, 2014.

PARENTE, E. J. S. - **Proposta de um Óleo Diesel Alternativo**. Tese do Concurso para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da UFC. 1993.

PARENTE JR., E. J. S. – **Evolução da Indústria de Biodiesel no Brasil. Biodiesel – Impulso Tecnológico para o Brasil**. Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação, Brasília, 2016.

PERLINGEIRO, C. A. G. – **Engenharia de Processos. Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. Editora Blucher, 2005.

RATTRAY, J. B. M. – **Biotechnology and the Fats and Oil industry – an Overview**. AOCS Annual Meeting. 1701-1702p. 1984.

RIOS, I. C. – **Estudo da influência estrutural nas propriedades Físico-Químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo da mamona (*Ricinus communis*)**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, 2015.

SALDIVA, P. H. N. – **Avaliação dos Impactos na Saúde e sua Valoração devido à Implementação Progressiva do Componente Biodiesel na Mistura Energética Diesel de Transporte**. Relatório encomendado pela Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO). Junho de 2015.

SALIH, N.; SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; YOUSIF, E. – **Thermo-oxidation, friction-reducing and physicochemical properties of ricinoleic acid based-diester biolubricants**. Arabian Journal of Chemistry, disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.002>>, 2014.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. – **Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid**. Journal of King Saud University – Science vol. 24, pgs: 11–17, 2012a.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. – **Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications**. Arabian Journal of Chemistry, vol. 5, pgs: 193–200, 2012b.

SILVA, M. S.; FOLETTO, E. L.; ALVES, S. M.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A. – **New hydraulic biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy**. Industrial Crops and Products, vol. 69 pgs: 362–370, 2015.

SILVA, J. A. C. – **Desenvolvimento de um Lubrificante Biodegradável a partir de ésteres de biodiesel de mamona**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, J. A. C.; SOARES, V. F.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; HABERT, A.C.; FREIRE, D. M. G. – **Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel**. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, vol. 122 pgs: 323–329, 2015.

SOUFI, M. D.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G.; SABZIMALEKI, M.; JALILIAN TABAR, F. – **Performance and Exhaust Emissions of a SI Two-stroke Engine with Biolubricants Using Artificial Neural Network**. Energy Procedia, vol. 75, pgs: 3 – 9, 2015.

TOKARSKI, D. e ARANDA, D. – **Biodiesel, o Melhor Combustível do Brasil**. Apresentação no 1º Workshop da RBIOCOMB. Florianópolis, 2016.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE (UBRABIO) – Impactos do PNPB, 2014. Disponível em <www.ubrabio.com.br>.

WALAS, S. M. - **Chemical Process Equipment – Selection and Design**, 1ª Edição, Editora Butterworth-Heinemann Chemical Engineering Series, 1990.