



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PEDRO RAMOS NOGUEIRA VENTURA

**OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DO ÁCIDO
RICINOLEICO E ÁLCOOL ISOAMÍLICO VIA PROCESSO DE
EPOXIDAÇÃO**

FORTALEZA

2022

PEDRO RAMOS NOGUEIRA VENTURA

OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DO ÁCIDO RICINOLEICO E
ÁLCOOL ISOAMÍLICO VIA PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

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

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V578o Ventura, Pedro Ramos Nogueira.

Obtenção de biolubrificantes derivados do ácido ricinoleico e álcool isoamílico via processo de epoxidação / Pedro Ramos Nogueira Ventura. – 2022.
51 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

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

1. Biolubrificantes. 2. Ácido Ricinoleico. 3. Epoxidação. I. Título.

CDD 660

PEDRO RAMOS NOGUEIRA VENTURA

OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES DERIVADOS DO ÁCIDO RICINOLEICO E
ÁLCOOL ISOAMÍLICO VIA PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. Igor de Mesquita Figueredo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio incondicional ao longo dessa jornada, pelos ensinamentos de vida, moral, ética, estudos e zelo, demonstrando sempre uma enorme preocupação com o caminho que tomo com a minha vida, indicando para aonde devo seguir

Ao Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna, por acreditar no meu trabalho ao longo desses mais de 3 anos de Iniciação Científica, sempre se mostrando solícito a ajudar no que precisamos, buscando sempre projetos nos mais diversos campos da Engenharia Química para que pudéssemos tornar cada vez mais amplo nosso leque de conhecimentos.

À Prof. Dr^a Maria Valdez Ponte Rocha, pelos incontáveis feitos enquanto fez parte da coordenação do curso, seja como coordenadora ou vice-coordenadora do curso, que muito ajudaram a vida dos estudantes ao longo de nossa jornada.

Ao GPSA, por acreditar no meu potencial e abrir as portas para mim na área da extensão dentro da universidade.

Ao LCL, em especial à Giovania, pela orientação dada em minha primeira experiência profissional e, posteriormente, à maneira dinâmica com a qual as análises de das amostras para esse projeto foram feitas.

Ao NPL, pelo ambiente familiar e acolhedor que oferece, bem como a estrutura para realização dos experimentos de pesquisa.

Ao Matheus Rocha, pelo longo período de irmandade, aprendizado, cooperação, risadas e papos que somente você seria capaz de entender. Se sobrevivi até aqui, você é grande parte disso.

Ao CENAUREMN, em especial à Débora, pela disponibilidade e agilidade em realizar as análises solicitadas para conclusão desse trabalho.

Aos meus colegas de turma do grupo “Rosca Infinita”, que durante o período da pandemia do coronavírus, conseguiram fazer com que o ambiente ficasse extremamente leve e divertido, sempre mostrando através de ações que ninguém jamais estará sozinho.

À Ana Luisa Marques, por conseguir trazer a calma em meio ao caos, a ternura em meio à amargura e as soluções em meio aos percalços, enxergando sempre o que há de melhor.

À Larissa Souza, por mostrar que a primeira impressão nunca é aquela que fica, por destruir diversas visões erradas que eu tive e por ser um *role model*, inspirando todos a sempre correr atrás dos seus objetivos.

À Lívia Torquato, pela incondicional disponibilidade em ajudar, ouvir, elucidar e guiar, sempre mostrando a existência de uma luz no fim do túnel nas situações tenebrosas que enfrentamos.

Ao Vitor Alexandre, por nunca desistir, estando sempre presente do início ao fim, seja nos períodos de adversidade como nos momentos de ápice, sendo a materialização de amizade genuína.

À Vitória Natasha, por ser esse exemplo de superação, sendo sempre capaz de tirar forças de onde já se pensava não haver mais e perseverar perante as inquietudes, mantendo o astral sempre elevado.

RESUMO

Os produtos de origem fóssil vêm sendo substituído a cada dia por questões ambientais que eles carregam junto consigo, além de também haver a questão da finitude dos recursos, uma vez que, por mais que leve tempo, os recursos minerais esgotar-se-ão, obrigando a busca por novas fontes e produtos que desempenhem a mesma função. Nesse aspecto, os biolubrificantes surgem como uma alternativa aos lubrificantes tradicionais manufaturados a partir do petróleo graças à sua biodegradabilidade em uma faixa reduzida de tempo, podendo ser obtidos a partir de matérias-primas renováveis. Desse modo, será explorado o potencial de ésteres do óleo da mamona como biolubrificantes, esperando contribuir na área da ciência sustentável, com recursos renováveis e de baixos impactos ambientais. A partir do principal ácido graxo do óleo de mamona, o ácido ricinoleico, é realizada sua esterificação utilizando o álcool isoamílico, com o ácido p-toluenossulfônico (PTSA) como catalisador da reação, a 90 °C por 6 horas sob fluxo de N₂, obtendo-se conversão de 96 % do ácido em éster. Na sequência, o éster gerado na etapa anterior passou pelo processo de epoxidação, onde as insaturações presentes em sua cadeia carbônica seriam convertidas em anéis oxiranos a partir da reação com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, formando *in situ* o perácido fórmico, com tolueno como fase orgânica da reação, com tempo de reação de 24 horas a temperatura ambiente. Concluída a reação, o produto foi analisado via RMN ¹H, onde observou-se uma total eliminação das ligações duplas de carbono das moléculas, com mais de 97 % sendo convertidas em anéis epóxi. Por fim, para produção do biolubrificante, os anéis oxiranos foram abertos na presença de PTSA utilizando-se o álcool isoamílico variando-se a carga de catalisador e temperatura do meio. Finalizada a parte reacional, foi feita a caracterização do biolubrificante, alcançando excelentes níveis em suas propriedades, além de inibir fraquezas iniciais do óleo vegetal, que são a perda da qualidade de suas propriedades quando submetido a temperaturas extremas, que foi notado graças ao incremento do índice de viscosidade do óleo e diminuição do seu ponto de fluidez, além de melhorar a estabilidade à oxidação, permitindo-o adequar-se para lubrificação de diversos sistemas industriais e automobilísticos.

Palavras-chave: Biolubrificantes, Ácido Ricinoleico, Epoxidação

ABSTRACT

Fossil origin products are being replaced with the passing of the days due to the environmental issues that they carry with them, as well as the matter of the finiteness of resources, since, even though it'll take a while, mineral resources will be over, forcing the search for new sources and products that perform the same function. In this aspect, biolubricants emerge as an alternative to traditional lubricants manufactured from petroleum thanks to their biodegradability in a reduced time span, and they can be obtained from renewable sources. With that in mind, the potential of castor oil esters as biolubricants will be explored, hoping to contribute in the area of sustainable science, with renewable resources and low environmental impacts. From the main fatty acid of castor oil, the ricinoleic acid, its esterification is carried out using isoamyl alcohol, with p-toluenesulfonic acid (PTSA) as reaction catalyst, at 90 °C for 6 hours under N₂ flow, obtaining 96% conversion of the acid into ester. Subsequently, the ester generated in the previous step went through the epoxidation process, where the unsaturations present in its carbonic chain would be converted into oxirane rings from the reaction with formic acid and hydrogen peroxide, forming in situ the formic peracid, with toluene as the organic phase of the reaction, with a reaction time of 24 hours at room temperature. After the reaction, the product was analyzed by ¹H NMR, where a total elimination of carbon double bonds from the molecules was observed, with more than 97% being converted into epoxy rings. Finally, for the production of biolubricant, the oxirane rings were opened in the presence of PTSA using isoamyl alcohol, varying the catalyst load and temperature of the reaction. Once it was finished, the characterization of the biolubricant was carried out, reaching excellent levels in its properties, in addition to inhibiting initial weaknesses of the vegetable oil, which are the loss of the quality of its properties when subjected to extreme temperatures, which was noticed thanks to the increase in oil viscosity index and decrease of its pour point, in addition to improving oxidation stability, allowing it to be suitable for the lubrication of various industrial and automotive systems.

Keywords: Biolubricants, Ricinoleic Acid, Epoxidation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos óleos minerais segundo sua estrutura molecular.....	16
Figura 2 - Demanda de lubrificantes no mundo.....	17
Figura 3 - Estrutura molecular do ácido ricinoleico.....	19
Figura 4 - Esquema genérico da reação de esterificação.....	19
Figura 5 - Esquema genérico da reação de epoxidação.....	20
Figura 6 - Esquema da formação do perácido fórmico.....	21
Figura 7 - Esquema geral da reação de abertura do anel oxirano em meio ácido.....	22
Figura 8 - Esquema geral da reação de abertura do anel oxirano em meio básico.....	22
Figura 9 - Reação de neutralização dos ácidos graxos.....	23
Figura 10 - Etapas da degradação dos biolubrificantes.....	25
Figura 11 - Esquema reacional da esterificação do ácido ricinoleico com o álcool isoamílico.....	27
Figura 12 - Esquema reacional da epoxidação do ricinoleato de isopentila.....	28
Figura 13 - Esquema reacional da abertura do anel oxirano com álcool isoamílico.....	29
Figura 14 – Viscodensímetro.....	30
Figura 15 - CPP 5Gs.....	30
Figura 16 - Biodiesel Rancimat.....	31
Figura 17 – Estrutura molecular e espectro do ácido ricinoleico.....	32
Figura 18 - Estrutura molecular e espectro do ricinoleato de isopentila.....	33
Figura 19 - Estrutura molecular e espectro do epóxido.....	34
Figura 20 - Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 1 (BL1).....	35
Figura 21 - Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 2 (BL2).....	35
Figura 22 - Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 3 (BL3).....	35
Figura 23 - Estabilidade oxidativa do ácido ricinoleico.....	38
Figura 24 - Estabilidade oxidativa do ricinoleato de isopentila.....	40
Figura 25 - Estabilidade oxidativa do epoxidado.....	42
Figura 26 - Estabilidade oxidativa do biolubrificante.....	44
Figura 27 - Comparativo das estabilidades oxidativas obtidas.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do óleo de mamona.....	18
Tabela 2 - Condições reacionais para obtenção dos biolubrificantes.....	29
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ácido ricinoleico.....	36
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do ricinoleato de isopentila.....	39
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do epoxidado.....	41
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes.....	42
Tabela 7 - Classificação de óleos para uso em motores (SAE J300).....	46
Tabela 8 - Classificação de óleos para uso em câmbios de transmissão manual (SAE J306).....	46
Tabela 9 - Classificação de óleos para uso em engrenagens.....	47
Tabela 10 - Classificação de óleos segundo a ISO.....	48

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 LUBRIFICANTES.....	15
3.2 BIOLUBRIFICANTES.....	17
3.3 ÓLEO DE MAMONA	18
3.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	19
3.5 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.....	20
3.6 REAÇÃO DE ABERTURA DO ANEL OXIRANO	21
3.7 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	22
3.7.1 <i>Índice de Acidez</i>	22
3.7.2 <i>Massa Específica</i>	23
3.7.3 <i>Viscosidade</i>	23
3.7.4 <i>Índice de Viscosidade</i>	24
3.7.5 <i>Ponto de Fluidez</i>	24
3.7.6 <i>Estabilidade Oxidativa</i>	24
3.7.7 <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	25
4. METODOLOGIA	27
4.1 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	27
4.2 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO.....	27
4.3 REAÇÃO DE ABERTURA DO ANEL OXIRANO	28
4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	29
4.5 MASSA ESPECÍFICA E VISCOSIDADE.....	30
4.6 PONTO DE FLUIDEZ.....	30
4.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	31
4.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÁCIDO RICINOLEICO POR RMN ¹ H.....	32
5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RICINOLEATO DE ISOPENTILA POR RMN ¹ H.....	32
5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PRODUTO EPOXIDADO POR RMN ¹ H	34
5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS BIOLUBRIFICANTES POR RMN ¹ H	35
5.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÁCIDO RICINOLEICO	36
5.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO RICINOLEATO DE ISOPENTILA (ÉSTER)	39
5.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO EPOXIDADO	41
5.8 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIOLUBRIFICANTE.....	42
5.9 COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES COM PADRÕES INTERNACIONAIS.....	45
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do século XIX, graças ao sucesso da Segunda Revolução Industrial, o petróleo emergiu como um dos principais insumos utilizados em âmbito industrial, sendo amplamente empregada como matriz energética, produção de calor e matéria-prima para síntese de produtos químicos, a citar plásticos, borrachas, solventes, tintas, produtos cosméticos, lubrificantes entre outros (SOUSA, 2022). Por ser uma fonte de energia não renovável, estando sujeita a esgotar-se, com previsão de não haver mais reservas de petróleo no mundo em 40 anos, e, com essa queda na oferta, mas com uma demanda de 91 milhões de barris por dia, registrada em 2020, que não dá mostras de queda, pelo contrário, tende a subir 2,4 % ao ano (SÖNNICHSEN, 2022), o preço do petróleo atingirá valores alarmantes, em que países de menor poder aquisitivo que não possuam reservas locais não conseguirão arcar com os custos necessários para adquirir o petróleo na quantidade necessária para o bom funcionamento do seu povo. Não bastasse a questão econômica, o petróleo ainda traz consigo grandes empecilhos no tocante ao contexto ambiental, sendo um material não biodegradável e com altos níveis de emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera.

No ambiente industrial, onde máquinas e equipamentos mecânicos são amplamente utilizados para que as fábricas atinjam seus fins, a sua conservação e eficiência são características de suma importância para que as indústrias alcancem um bom nível de competitividade e consigam manter-se nele, assim, os lubrificantes, cujas funções essenciais são redução de atrito, diminuindo assim o desgaste que ele gera nas partes móveis do maquinário, além de remoção de calor, evitando assim falhas por superaquecimento, e suspensão de contaminantes (RIOS, 2015), que também são bastante prezadas no mercado de transportes, os quais são em sua maioria movidos a motor. Os lubrificantes mais largamente empregados são de origem fóssil, tendo o petróleo como sua matéria-prima e, desse modo, acaba carregando consigo todos os malefícios inerentes do petróleo, com a falta de biodegradabilidade sendo um fator de grande de poluição por ocasião do pós-uso do lubrificante, além de vazamentos ou acidentes, com as águas e solos sendo extremamente prejudicados. Estima-se que um milhão de litros de água tornam-se impróprios para o consumo se contaminados por míseros um litro de óleo mineral, além da poluição que eles podem causar à fauna, seja ela marinha, se liberados na água por ocasião do uso em motores de veículos aquáticos, ou mesmo nas florestas, resultados dos dejetos gerados por máquinas agrícolas (PARENTE, 2018). Ademais, a emissão de CO₂ na estratosfera terrestre, que atingiu a marca de mais de 36 bilhões de

toneladas em 2021, mais da metade é proveniente do petróleo e seus derivados. Com essa excessiva emissão de CO₂, agrava-se um dos maiores problemas climáticos do mundo: o aquecimento global, em que, devido a uma maior intensificação do efeito estufa, ocorre um aumento da temperatura média das diversas regiões do globo, o que pode acarretar, em menor escala, o agravamento das secas e derretimento das geleiras polares, até problemas de maior calamidade, como mudanças climáticas na região, extinção de espécies da fauna e da flora por não conseguirem se adaptar ao novo clima ao qual estão submetidos, elevação do nível do mar, inundando faixas de terra originalmente habitadas e que deixará diversas pessoas sem teto ou até mesmo mortas.

Desse modo, com a crescente conscientização popular sobre os impactos socioeconômicos provocados pelo petróleo e seus derivados, aliado a medidas públicas visando à atenuação das consequências provocadas no meio ambiente, estuda-se a substituição dos lubrificantes tradicionais por biolubrificantes à base de matérias-primas naturais, de modo a continuar suprindo a vasta demanda global de lubrificantes, que atingiu 37 milhões de toneladas em 2020, com taxa de crescimento de 0,4 % ao ano (SÖNNICHSEN, 2022), que é uma tendência que já vem tomando forma, com o volume total de biolubrificantes crescendo em torno de 10 % ao ano enquanto os lubrificantes encontra-se estagnado (PARENTE, 2018). Os óleos vegetais, apesar de apresentarem características desejáveis como biodegradabilidade, baixa volatilidade e altos pontos de inflamação e índices de viscosidade, não possuem boa estabilidade oxidativa nem propriedades satisfatórias a baixas temperaturas, mas, felizmente, os óleos podem ser modificados estruturalmente de modo a superar essas desvantagens (MARQUES, 2015)

Diante do supracitado, foi desenvolvido um novo biolubrificante a partir do ácido ricinoleico, que passou pelos processos reacionais de esterificação com álcool isoamílico, um dos subprodutos da obtenção do etanol a partir da cana-de-açúcar, epoxidação da insaturação presente na molécula e, finalmente, a abertura do anel oxirano novamente com o álcool isoamílico, utilizando-se diferentes condições reacionais, no caso, carga de catalisador, o ácido p-toluenossulfônico (PTSA) e temperatura de reação, avaliando como elas impactam o resultado final, além de analisar as propriedades químicas, físico-químicas e estabilidade oxidativa dos produtos gerados ao longo do processo de obtenção do biolubrificante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi estudar os processos de obtenção de biolubrificantes a partir dos ácidos graxos do óleo de mamona, via reações de epoxidação e abertura dos anéis oxiranos utilizando álcool isoamílico.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a reação de esterificação do ácido ricinoleico com o álcool isoamílico, visando a diminuir a acidez do produto;
- Avaliar a conversão das duplas ligações da molécula via reação de epoxidação em anéis epóxi;
- Estudar a abertura do anel oxirano com o álcool isoamílico para concluir a síntese dos biolubrificantes;
- Analisar estruturalmente os produtos obtidos nos processos reacionais;
- Avaliar as propriedades físico-químicas dos biolubrificantes finais e produtos iniciais e intermediários.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Lubrificantes

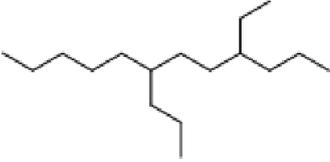
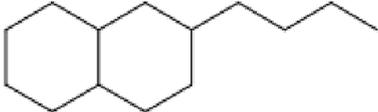
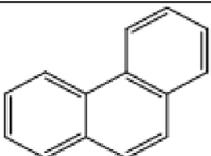
Apesar de ser uma prática que aparenta ser moderna, sendo utilizada majoritariamente em máquinas, os lubrificantes já são empregados desde a Idade Antiga, com registros rupestres no Egito mostrando os nativos despejando gordura na base dos apoios utilizados para transportar objetos mais pesados, diminuindo assim o esforço por eles aplicado para mover grandes massas de um lugar ao outro. Por conseguinte, na Idade Média, usava-se sebo nas instalações dos castelos, especialmente nos portões, assim como nas rodas das carruagens para que essas estruturas se movimentassem de maneira mais fluida e sem gerar grandes desgastes. Por ocasião do período das Grandes Navegações, já na Idade Moderna, era aplicado óleo de baleia nos navios para facilitar seu deslizamento na água, tornando as viagens mais rápidas (SILVA, 2011).

Já na Idade Contemporânea, assim como boa parte do progresso das diversas áreas, os períodos de grandes guerras acabaram acelerando o desenvolvimento de lubrificantes, em específico a Segunda Guerra Mundial, com os grandes tanques e canhões demandando vastas quantidades de lubrificantes para sua operação (FIGUEIREDO, 2014).

Enumeradas suas aplicações ao longo do tempo, pode-se entender como lubrificante todo e qualquer material que possua com função reduzir o desgaste e o atrito entre duas superfícies, ficando interposto entre elas e as arrastando durante o movimento, formando uma película lubrificante aderida a ambas as superfícies. Os lubrificantes apresentam, como principais funções, o controle do atrito, minimizando a resistência à movimentação, facilitando-a; o controle de desgaste, uma vez que com a redução do contato entre as regiões, elas terão uma vida útil mais duradoura; o controle de temperatura, absorvendo o calor gerado pelo contato e o amortecimento de choques, transferindo essa energia mecânica para si (AQUINO, 2018). Os lubrificantes tem como campo de atuação os motores de combustão interna, compressores, sistemas hidráulicos, turbinas e engrenagens industriais e automotivas (RIOS, 2015).

Os óleos minerais, material base para fabricação dos lubrificantes, são obtidos a partir do petróleo, passando inicialmente pela fase de destilação e depois pelo refino, construídos, portanto, majoritariamente por hidrocarbonetos, com uma cadeia de até cinquenta átomos de carbono que podem ser parafínicos, naftênicos ou aromáticos a depender da sua estrutura molecular (SILVA, 2012).

Figura 1: Classificação dos óleos minerais segundo sua estrutura molecular.

Tipo de Óleo	Tipo de cadeias de carbono
Parafínicos	
Naftênicos	
Aromáticos	

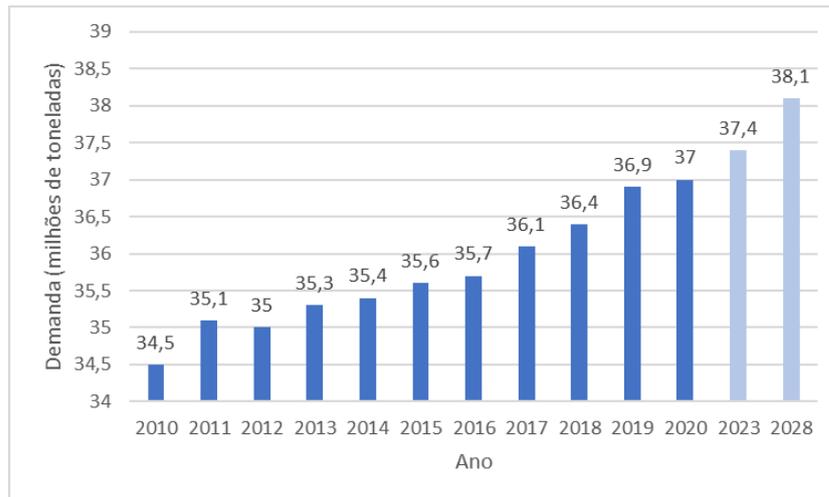
Fonte: Silva, 2012.

Os óleos parafínicos, com exemplo de estrutura química apresentado na Figura 1 apresentam alto índice de viscosidade e elevado ponto de fluidez, tendo a desparafinação como parte essencial para sua síntese. Para compensar o ponto de fluidez indesejado, o óleo é aditivado com substâncias que reduzam essa característica físico-químicas de modo a impedir o surgimento de cristais a baixas temperaturas (SILVA, 2012).

Os óleos naftênicos, caracterizados por cadeias cíclicas de carbono, enquanto os parafínicos são representados pelas cadeias abertas, são presentes em teores mais abundantes e não precisam passar pelo processo de desparafinação. Dado o seu baixo índice de viscosidade, deve ser evitado seu uso em motores, sendo assim mais aplicado para lubrificantes para amortecedores e isolante em transformadores. Os óleos aromáticos, ou seja, aqueles que apresentam um anel aromático em sua composição, são usados na produção de óleos de extensão nas indústrias de borracha.

O consumo de lubrificantes no mundo foi de 37 milhões de toneladas em 2020, sendo mais da metade desse montante alocada na indústria automotiva, com projeções de crescimento, atingindo a casa dos 38 milhões antes de 2030 e o montante de pouco menos que 183 bilhões de dólares, conforme posto na Figura 2 (SÖNNICHSEN, 2022).

Figura 2: Demanda de lubrificantes no mundo.



Fonte: Sönnichsen, 2022.

3.2 Biolubrificantes

Biolubrificante é a denominação que se dá ao lubrificante cuja composição toma como base óleos naturais, em sua maioria hodiernamente, vegetais e, conseqüentemente, biodegradáveis, ou seja, é um material que consegue ser decomposto por processos biológicos de maneira espontânea, além de não serem tóxicos. Essas duas características também devem se aplicar aos aditivos desses lubrificantes para conferir ao produto o título de biolubrificante (SILVA, 2012).

De maneira similar ao que vem ocorrendo com os fluidos refrigerantes, em que no começo se utilizavam fluidos inorgânicos, que foram substituídos pelos fluidos sintéticos e, com a descoberta dos malefícios da nova alternativa, a matriz original ganhou destaque novamente, é possível fazer-se um paralelo com o mercado de lubrificantes na maneira como se desenha, com os lubrificantes de origem vegetal e animal emergindo e tomando de volta o lugar que fora tomado pelos lubrificantes de origem fóssil pelas questões econômicas, sociais e ambientais envolvidas.

Com o esgotamento das reservas e as preocupações com o meio ambiente que ele provoca, as pesquisas para síntese de novos biolubrificantes têm se intensificado para mitigar essas questões (AQUINO, 2018), com políticas públicas já sendo implementadas para permitir que essa transição ocorra, a citar o governo alemão proibindo o uso de lubrificantes minerais em vias marítimas navegáveis e florestas, além de programas de incentivo ao uso de biolubrificantes no país (RANDLES, 1994).

Dentre as vantagens apresentadas pelos biolubrificantes quando comparados aos lubrificantes fósseis, cabe destacar a maior lubrificidade, menor volatilidade, maior índice de viscosidade, menos perdas por fricção, maior temperatura de ebulição, maior ponto de

fulgor, menor ponto de vapor, menor emissão de gases, rápida biodegradabilidade, maior faixa de temperatura para uso, menor nocividade à pele humana e menor toxicidade (MOBARAK, 2014). Com essas características, o uso de biolubrificantes confere uma maior segurança, menores riscos toxicológicos e ambientais.

Apesar desses benefícios, o alto preço dos biolubrificantes é um empecilho que ainda precisa ser contornado, com o custo de produção sendo em média 1,7 vezes superior ao dos lubrificantes, valor que pode chegar até 5 vezes. Como esperança de solução, há a realidade de que a rentabilidade do uso de óleos vegetais aumentará quando posto ao lado do balanço financeiro o balanço ambiental, o que permitirá outros produtos de matriz similar, como o biodiesel, terem um aumento de valor agregado no mercado, o que levará o balanço econômico em direção ao superávit (RIOS, 2015).

3.3 Óleo de Mamona

A mamona é fruto da mamoneira, planta proveniente da Ásia e África, tendo sua chegada ao Brasil ocorrido por ocasião da colonização portuguesa, país que possuía grande mão-de-obra escrava africana.

Além de matéria-prima para lubrificantes biodegradáveis, a mamona também é vastamente aplicada para produção de vernizes, plásticos, tintas, colas e nylon, sendo bastante estável a baixas temperaturas. Pode ser obtido de diversas maneiras, como extração por solvente ou prensagem.

Em termos de produção mundial, o Brasil encontra-se atualmente na 4ª posição mundial, sendo o maior produtor no hemisfério ocidental, atrás apenas de China, Moçambique e Índia, sendo esta a maior produtora e exportadora de óleo de mamona do globo.

Tabela 1: Composição do óleo de mamona.

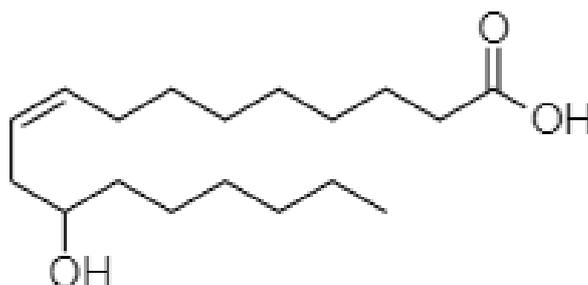
Ácido	Fórmula	Teor
Ácido Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	88,7 %
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3,8 %
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4,9 %
Ácido Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	0,9 %
Ácido Palmítico	$C_{18}H_{32}O_2$	1,4 %
Ácido Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,3 %

Fonte: Yeboah, 2021.

Conforme disposto na Tabela 1, o óleo de mamona possui como componente majoritário o ácido ricinoleico, cadeia de ácido carboxílico caracterizada por um

insaturação no 9º-10º carbono e a presença de um grupo hidroxila no 12º carbono, além é claro da carboxila no 1º carbono, como visto abaixo na Figura 3. Graças a essa hidroxila, ausente em boa parte dos óleos naturais, esse composto químico acaba apresentando uma maior estabilidade e viscosidade graças à força intermolecular das pontes de hidrogênio (MELO, 2008).

Figura 3: Estrutura molecular do ácido ricinoleico.

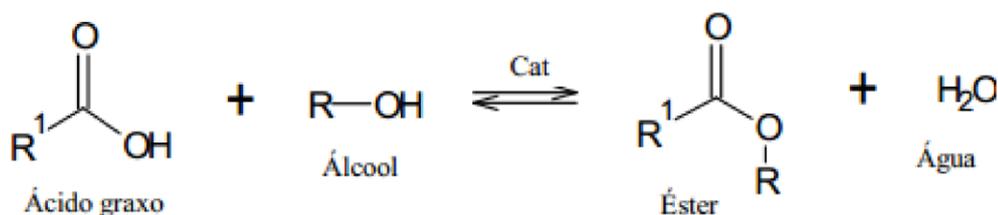


Fonte: Autor.

3.4 Reação de Esterificação

A reação para obtenção de ésteres a partir de ácidos carboxílicos, função orgânica à qual pertencem os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, denomina-se esterificação, onde o ácido reagirá com um álcool para formação do éster, tendo água como subproduto da reação (LEÃO, 2009). A reação de esterificação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, podendo ser acelerada pelo aumento da temperatura ou com a adição de catalisador ao processo, que pode ser um catalisador ácido, básico ou enzimático. Além de óleos vegetais, gordura animal também pode ser utilizada nesse processo reacional cujo produto é menos viscoso e mais volátil quando comparado ao ácido de origem.

Figura 4: Esquema genérico da reação de esterificação.



Fonte: Teixeira, 2011.

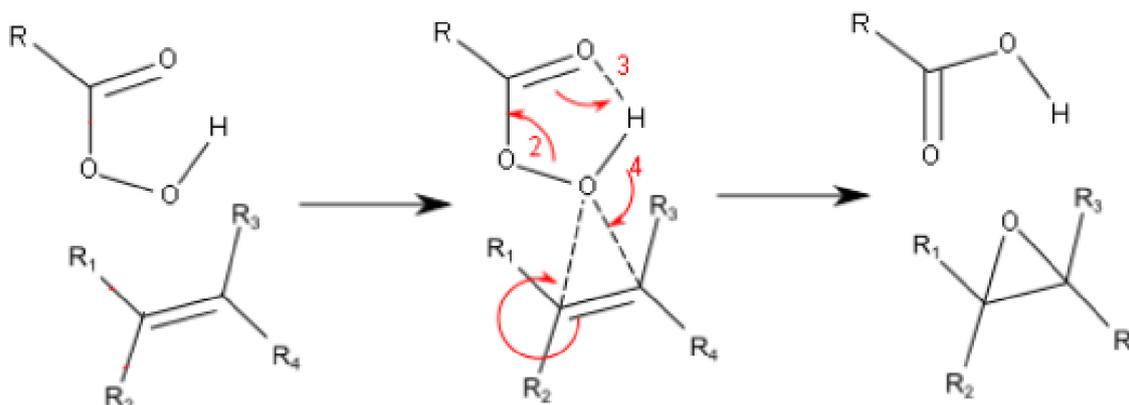
Ademais, a reação de esterificação é também um processo reversível, como mostrado na Figura 4, com o éster obtido podendo reagir com a água para formar novamente o ácido e o álcool, mas, quando comparada com a esterificação, essa reação de hidrólise é bem mais lenta (TEIXEIRA, 2011).

A esterificação é uma reação já bem sedimentada no ambiente industrial, sendo aplicada nos processos produtivos de aromatizantes, plásticos, perfumes e produtos farmacêuticos (RAMESH, 2010), em que se buscam, atualmente, outras formas de realizar a reação de maneira mais equimolar, sem que um dos reagentes esteja em excesso; condições mais seguras, de menor temperatura do meio reacional; e com catalisadores que possam ser reutilizados e removidos do meio reacional com maior facilidade.

3.5 Reação de Epoxidação

A reação de epoxidação constitui-se em um dos pontos-chave da produção de biolubrificantes a partir de óleos vegetais insaturados, uma vez que essa insaturação nas moléculas é a grande responsável pelas debilidades do composto químico no tocante à estabilidade térmica e oxidativa do produto final. O processo consiste na substituição dessa insaturação por um anel epóxido utilizando-se um perácido, mais comumente os perácidos acéticos e perfórmicos, com mecanismo reacional exposto na Figura 5.

Figura 5: Esquema genérico da reação de epoxidação.



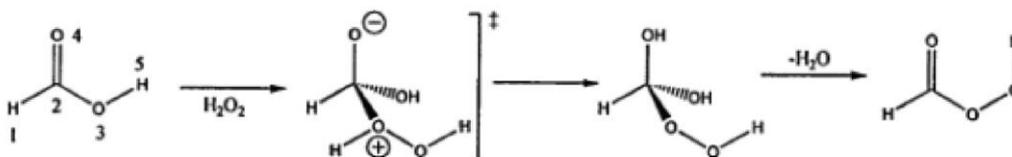
Fonte: Lehnen, 2011.

Uma prática comum na epoxidação é a adição ao meio de solvente apróticos de baixa polaridade, a citar tolueno, benzeno e clorofórmio, com o intuito de blindar o anel de eventuais hidroxilações, conferindo melhor seletividade ao processo. Essa estratégia, em contrapartida, desacelera muito a reação, levando quase um dia (SHI, 2005), além de serem tóxicos à camada de ozônio, tornando-se danosos ao meio ambiente, e causarem graves doenças ao corpo humano, como infertilidade e câncer (RIOS, 2015).

O mecanismo reacional para formação do perácido se dá a partir da reação do ácido carboxílico com o peróxido de hidrogênio, como ilustrado na Figura 6. O oxigênio do peróxido atacará o carbono da carbonila, gerando um intermediário reativo e com presença de átomos de oxigênio carregados. Aquele com carga negativa capturará o

hidrogênio ligado àquele com carga positiva, neutralizando a molécula. Por fim, o oxigênio restaura a dupla ligação, liberando uma molécula de água no processo.

Figura 6: Esquema da formação do perácido fórmico.



Fonte: Lehnen, 2011.

Industrialmente, a conversão de olefinas em anéis epóxidos se dá por meio de “Reação de Prilaschajew”. Com um meio ácido, ativa-se o carbono carboxílico do ácido para, em seguida, adicionar-se peróxido de hidrogênio para formação do perácido, que será o responsável por reagir com a dupla ligação do ácido graxo (LEHNEN, 2011).

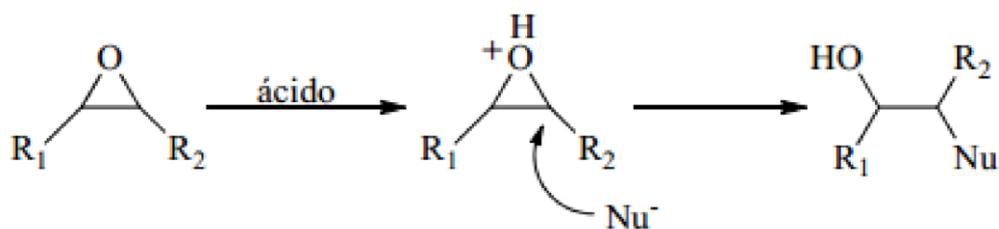
Devido à alta tensão estérica gerada pela formação de um anel com três ligações, os epóxidos são estruturas extremamente instáveis e reativas, interagindo com um gama de nucleófilos, como álcoois, ésteres, amidas e nitrilas; eletrófilos; agentes oxidantes; agentes redutores; ácidos e bases. (HOLLEBEN, 2007). A abertura desses anéis oferece a possibilidade de diversos produtos além de biolubrificantes, como espumas, detergentes e tintas.

3.6 Reação de Abertura do Anel Oxirano

Aproveitando-se da alta reatividade do anel oxirano, é bastante comum na obtenção de biolubrificantes abri-lo com diversos aditivos para melhorar suas características físico-químicas. Essa reação é capaz de ocorrer tanto em meio ácido como em meio básico.

No processo em meio ácido, disposto na Figura 7, a primeira etapa da reação é dada pela protonação do oxigênio pelo hidrogênio reativo do ácido. Em seguida, o nucleófilo ataca o epoxidado protonado, rompendo o anel. É uma reação do tipo SN1, onde o carbono mais impedido estericamente será aquele preferencialmente atacado.

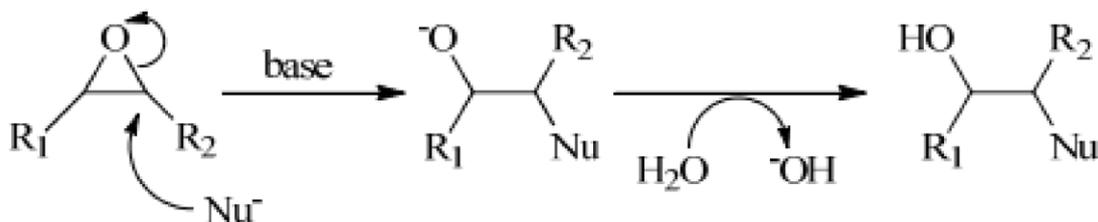
Figura 7: Esquema geral da reação de abertura do anel oxirano em meio ácido.



Fonte: Comim, 2010.

A catálise em meio básico, presente na Figura 8, apresenta mecanismo reacional bem diferente. O primeiro passo neste processo é a reação do meio básico com o nucleófilo, carregando-o negativamente. Em seguida, vem o ataque do nucleófilo ao anel epóxido, rompendo o anel e, por fim, o alcóxido é protonado. É uma reação do tipo S_N2 , em que o carbono menos impedido será preferencialmente atacado.

Figura 8: Esquema geral da reação de abertura do anel oxirano em meio básico.



Fonte: Comin, 2010.

3.7 Análises de caracterização

3.7.1 Índice de Acidez

Entende-se por Índice de Acidez a massa de hidróxido de potássio requerida para neutralizar os ácidos graxos livre presentes por unidade de massa de um óleo ou gordura. Esses ácidos graxos livres na mistura se dão pela não conversão deles durante o processo de esterificação, exemplificado na Figura 9, sendo um indicativo plausível para mensurar a conversão do processo reacional (RIOS, 2015).

Determinar o índice de acidez do biolubrificante é de suma importância também para impedir a corrosão de metais pelo ácido, logo, um biolubrificante com baixo índice de acidez será melhor para o bom funcionamento da máquina onde será aplicado o biolubrificante.

O índice de acidez é determinado via titulação ácido-base, com a base sendo o titulante e o biolubrificante o titulado. Além do hidróxido de potássio, o hidróxido de sódio também pode ser utilizado nessa medição.

Figura 9: Reação de neutralização dos ácidos graxos.



Fonte: Autor.

3.7.2 Massa Específica

A massa específica (ρ) é uma propriedade intimamente ligada com a estrutura molecular, sendo diretamente proporcional ao comprimento da cadeia carbônica e às forças intermoleculares, mas inversamente proporcional ao número de insaturações (RIOS, 2015).

3.7.3 Viscosidade

A viscosidade, como definida pela Lei de Escoamento de Newton, a viscosidade representa a resistência que um fluido representa ao escoamento, logo, quanto maior a viscosidade, menor será a vazão. É uma propriedade com relação inversamente proporcional à temperatura do fluido, logo, quanto maior for a temperatura, menor será a viscosidade, o que condiz com o conceito termodinâmico de temperatura: grau de agitação das partículas. Quanto maior a temperatura, maior a agitação delas, logo, mais simples será o escoamento, provocando uma menor viscosidade.

Existem dois tipos de viscosidade: a viscosidade dinâmica (μ) e a viscosidade cinemática (ν).

A viscosidade dinâmica está relacionada às resistências às tensões de cisalhamento, com os fluidos que apresentam relação linear entre tensão de cisalhamento aplicada e taxa de deformação classificados como fluidos newtonianos e os demais considerados fluidos não-newtonianos. Ensaio a baixas temperaturas para simular o resfriamento do óleo durante o repouso do equipamento e a altas temperaturas para avaliar uma condição de alto cisalhamento são alguns ensaios realizados em biolubrificantes que envolvem a viscosidade dinâmica.

A viscosidade cinemática é mais associada à resistência da vazão de um líquido sob a ação da gravidade, sendo característica vital na formação da película lubrificante e na capacidade de suportar cargas.

É possível relacionar as duas viscosidades por meio da massa específica por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{Eq. 1})$$

3.7.4 Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade é um valor adimensional utilizado para avaliar a variação da viscosidade cinemática com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, menor será a queda da viscosidade com o aumento da temperatura, portanto, o ideal é que o biolubrificante apresente um alto índice de viscosidade de modo que a influência da temperatura na sua viscosidade seja a menor possível.

3.7.5 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez é um ensaio utilizado para avaliar o comportamento dos lubrificantes em baixas temperaturas, em que ele recebe um rápido aquecimento e é resfriado a uma velocidade constante, observando-se ao longo dessa queda de temperatura o comportamento do seu escoamento e atribuindo àquela temperatura mínima onde ainda se observa movimento no óleo o ponto de fluidez da substância.

Assim, o ponto de fluidez é uma característica do biolubrificante que é de suma importância quando se avalia sua viabilidade de uso em condições de baixa temperatura, seja ela presente no sistema mecânico que se deseja lubrificar como no clima.

Enquanto boa parte dos óleos vegetais flui a até $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, os óleos minerais apresentam ponto de fluidez na região de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (RIOS, 2015), assim, para tornar os biolubrificantes mais competitivos, é necessário realizar modificações estruturais na molécula para reduzir seu ponto de fluidez. A esterificação com álcoois é um exemplo de reação capaz de reduzir o ponto de fluidez, com os álcoois de cadeia mais longa apresentando reduções maiores no indicador. O posicionamento de ramificações também é um fator influenciador, com a redução sendo mais eficaz o quão mais próximos do centro da cadeia carbônicas estão localizadas as ramificações. O aumento de insaturações na molécula também é uma característica estrutural capaz de reduzir o ponto de fluidez.

3.7.6 Estabilidade Oxidativa

Os óleos, sejam eles de origem vegetal ou animal, estão sujeitos ao processo de oxidação, afetando negativamente a qualidade do produto. Logo, estuda-se o índice de estabilidade oxidativa, também conhecido como período de indução, como parâmetro de controle de qualidade contra mudanças estruturais causadas pela oxidação.

A auto-oxidação é um processo composto por três etapas, como exibido na Figura 10: iniciação, propagação e terminação. A primeira etapa, de iniciação, é a mais lenta das 3, onde inicia-se a reação de oxidação. Ela é caracterizada pela remoção de hidrogênio, formando radical livre bastante reativo. Este radical formado reage com o oxigênio presente no ar, gerando radicais peróxidos na etapa de propagação. Os radicais peróxidos

são capazes de acentuar a remoção de hidrogênio do lubrificante, acelerando cada vez mais o processo. Já na terminação, o ponto que marca essa transição é quando a taxa de formação do peróxido é superada pela taxa de degradação, com produtos mais estáveis termodinamicamente, chegando ao fim o processo de oxidação (FIGUEREDO, 2019). Esses produtos, que podem ser aldeídos, cetonas, polímeros ou ácidos de cadeia curta, comprometem a qualidade do produto, portanto, devem ter sua formação evitada.

Figura 10: Etapas da degradação dos biolubrificantes.

Etapa	Reação	
Iniciação	$RH \rightarrow R \cdot + H \cdot$	(1)
Propagação	$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$	(2)
	$ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$	(3)
Terminação	$ROO \cdot + R \cdot \rightarrow ROOR$	(4)
	$ROO \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$	(5)
	$R \cdot + R \cdot \rightarrow RR$	(6)

Fonte: Figueredo, 2019.

Como principais fatores capazes de contribuir negativamente na estabilidade oxidativa dos lubrificantes estão a própria estrutura molecular do lubrificante, o tempo em que é mantido em estoque sem uso, a exposição a condições ambientais severas e a presença de metais. Sobre o arranjo molecular, a presença de insaturações na cadeia carbônica torna essas moléculas mais susceptíveis a sofrer oxidação devido à maior acidez do hidrogênio do grupo metileno, tornando-se mais simples retirá-lo da cadeia. Uma vez que a oxidação é um processo natural, por mais que sejam adicionados agentes antioxidantes e as condições de armazenamento sejam ideais, o lubrificante não é capaz de suportar períodos superiores a um ano sem que ocorram alterações em suas propriedades. A exposição a altas temperaturas provoca uma maior possibilidade de reações de oxidação dos ésteres dos biolubrificantes, contribuindo para facilitar que elas ocorram. A contaminação por metais, como cobre, chumbo e zinco, por mais que em baixas concentrações já é o suficiente para acelerar o processo de oxidação, funcionando como catalisadores desse tipo de reação, em especial na etapa de iniciação. A presença de água também é capaz de promover oxidação hidrolítica, mas em menor extensão se comparada com as demais.

A estabilidade oxidativa dos derivados de óleos vegetais pode ser melhorada pela seleção de espécies que ocasionam a redução de ácidos graxos insaturados no óleo, modificando a estrutura do óleo, como hidrogenação e epoxidação, ou com a adição de agentes antioxidantes (LUNA, 2012).

3.7.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A composição molecular dos compostos químicos desempenha papel fundamental nas suas propriedades físicas, químicas e biológicas. De modo a conferir como estão dispostos os átomos das moléculas, um dos modos possíveis é via espectroscopia, definida como o estudo das interações energéticas com a matéria, podendo ela emitir, transmitir ou absorver essa energia.

A espectroscopia de RMN fundamenta-se na interação da radiação eletromagnética com núcleos específicos da matéria, como hidrogênio e carbono, quando submetidos a um potente campo magnético. Nesses átomos, haverá dois números quânticos de spin: $1/2$ e $-1/2$, que representam as duas orientações possíveis na presença de um campo magnético. Ao ser aplicada a radiação eletromagnética, a energia será absorvida que, fazendo-se uma varredura na frequência, aparecerão transições em frequências definidas.

O valor característico de cada tipo de núcleo representado nos gráficos de RMN é chamado de deslocamento químico, indicado pela letra grega δ , que é por definição a razão entre a blindagem do núcleo pelos seus elétrons e pelo campo eletromagnético aplicado sobre ele, sendo sempre mensurado a partir de uma referência.

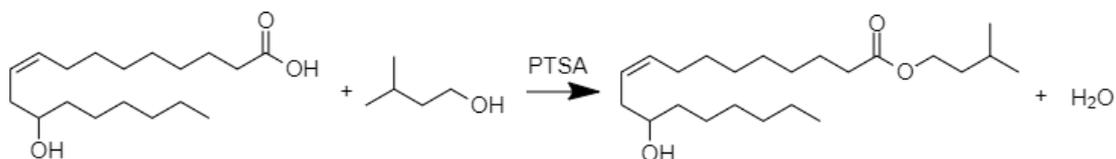
A ressonância magnética nuclear pode ser aplicada para análise quantitativa, uma vez que a área dos sinais representados é proporcional ao número desses núcleos específicos contidos na amostra analisada (ROSSET, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1 Reação de Esterificação

A síntese dos ésteres a partir do ácido ricinoleico foi feita reagindo-se com o álcool isoamílico, ou como é denominado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), 3-metil-1-butanol, conforme a Figura 11. A amostra de ácido ricinoleico foi pesada numa balança em um balão de fundo redondo de três bocas de 500 mL. A partir da massa aferida nessa primeira pesagem, foi adicionado o álcool isoamílico em excesso, com o intuito de deslocar o equilíbrio químico para a direção dos produtos, respeitando a proporção estequiométrica de 3 mols de álcool isoamílico para cada 1 mol de ácido ricinoleico. Em seguida, é adicionado ao balão o catalisador, o ácido p-toluenossulfônico, numa proporção de 5 % de massa de catalisador em relação à massa pesada de ácido ricinoleico. O sistema reacional conta com um sistema de refluxo, para condensar os compostos voláteis e uma chapa aquecedora, que foi mantida à temperatura de 90 °C e agitação constante de 900 rpm pelo período de 6 horas. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂) para evitar a oxidação dos materiais durante a reação (RIOS, 2019).

Figura 11: Esquema reacional da esterificação do ácido ricinoleico com o álcool isoamílico.



Fonte: Autor.

Ao final da reação, os produtos foram colocados em um funil de decantação para separação das fases e posterior descarte da fase inferior. Em seguida, foi utilizada solução de água destilada e uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 10 % para lavagem até pH 7, para garantir a total remoção do catalisador PTSA, que é solúvel na mistura.

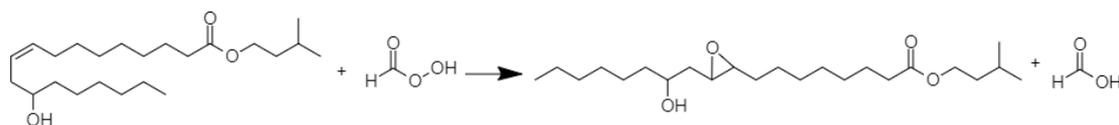
Em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) à mistura para remoção da água da solução, filtrado a vácuo e, em seguida, o éster foi levado ao destilador a vácuo de passo curto Kugelrohr por 60 minutos a 110 °C para evaporação do excesso de álcool isoamílico. O produto obtido foi analisado via RMN e índice de acidez para avaliar a conversão do ácido em éster.

4.2 Reação de Epoxidação

O éster obtido da reação de esterificação foi epoxidado, utilizando tolueno como solvente orgânico para minimizar o acontecimento de reações paralelas indesejáveis. A

epoxidação foi conduzida com geração do ácido per fórmico realizada *in situ*. Foi pesado, em um balão de fundo chato e boca simples, o éster. Em seguida, foi adicionado o volume de ácido fórmico equivalente a 1 mol de ácido para cada 1 mol de insaturações, ou seja, 1 mol de éster. Em seguida, foi adicionado o tolueno, respeitando a proporção de 50 mL de solvente para cada 70 g de éster. O sistema foi submetido à agitação constante de 900 rpm. Foi mensurado, com uma proveta, o volume de peróxido de hidrogênio, que estará em excesso, respeitando a proporção de 4 mols de peróxido de hidrogênio para cada 1 mol de ácido fórmico. Uma vez que a reação do ácido fórmico com o peróxido de hidrogênio é um processo extremamente exotérmico, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente no sistema via gotejamento com o auxílio de uma bureta. A reação, esquematizada na Figura 12, ocorreu durante 24 horas a temperatura ambiente (RIOS, 2019).

Figura 12: Esquema reacional da epoxidação do ricinoleato de isopentila.



Fonte: Autor.

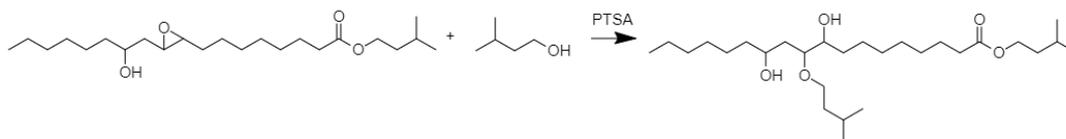
Ao final da reação, o produto foi transferido para um funil de decantação para separação das fases e, em seguida, descarte da fase inferior, sendo mantida a fase superior. O produto epoxidado foi então lavado com água destilada e solução de bicarbonato de sódio 10 % até atingir pH 7. Uma vez neutralizado, foi adicionado sulfato de sódio anidro ao produto para remoção da umidade e, em seguida, o produto foi levado ao destilador a vácuo de passo curto Kugelrohr para separação do solvente por 1 h a 100 °C. O produto obtido foi analisado via RMN para avaliação da conversão da reação.

4.3 Reação de Abertura do Anel Oxirano

Para abrir os anéis epóxidos, foi utilizado novamente o álcool isoamílico, utilizando-se da rota ácida para essa reação, sendo o catalisador o ácido p-toluenossulfônico, disposto na Figura 13. Foi pesado, em um balão de fundo redondo de três bocas de 500 mL, o éster epoxidado, sendo em seguida adicionado em excesso o álcool isoamílico no balão, seguindo a proporção de 3 mols de álcool isoamílico para cada 1 mol de anel oxirano a ser aberto, que corresponde a 1 mol de éster. Foi adicionado ao sistema o ácido p-toluenossulfônico numa proporção de 5 % massa/massa em relação ao éster. O sistema reacional conta com um sistema de refluxo para condensar vapores eventualmente formados bem como atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂) para

minimizar a oxidação dos materiais durante a reação. O sistema foi mantido sob uma temperatura de 70 °C durante 4 horas sob uma agitação constante de 900 rpm (RIOS, 2019).

Figura 13: Esquema reacional da abertura do anel oxirano com álcool isoamílico.



Fonte: Autor.

De modo a avaliar a influência das variáveis da reação na conversão do processo, além da metodologia acima descrita, cujo produto será chamado de BL1, foram realizadas alterações no processo para, em seguida, observar sua influência. As variáveis escolhidas foram a temperatura da reação e a carga de catalisador adicionada ao processo. Para a carga de catalisador, será dobrada, indo de 5 % para 10 % de massa de catalisador em relação à massa de éster, com seu produto sendo o BL2, enquanto sobre a temperatura, será incrementada em 20 °C, indo de 70 °C para 90 °C, e seu produto será o BL3. As diferentes condições reacionais dos BL's são mostradas abaixo na Tabela 2.

Tabela 2: Condições reacionais para obtenção dos biolubrificantes.

Biolubrificante	Temperatura	Catalisador
BL1	70 °C	5 % m/m
BL2	70 °C	10 % m/m
BL3	90 °C	5 % m/m

Fonte: Autor.

Ao final da reação, o produto é transferido para um funil de decantação para separação das fases e posterior descarte da fase inferior, que é o excesso de álcool não reagido no processo. Os biolubrificantes foram lavados com água destilada e solução aquosa de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 10 % até pH 7 para total remoção do catalisador ácido. Foi adicionado então sulfato de sódio anidro (NaSO₄) à solução para remoção da água remanescente das lavagens e, logo após, o produto foi levado ao destilador a vácuo de passo curto Kugelrohr a 110 °C por 1 h para remoção do álcool ainda dissolvido no biolubrificante, purificando-o. Os produtos finais foram analisados via RMN para avaliar a conversão dos ésteres nos biolubrificantes.

4.4 Índice de Acidez

Os ensaios de índice de acidez foram realizados via titulação ácido-base utilizando-se solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 molar como titulante e o titulado foi o material vegetal diluído em etanol 96 °GL previamente neutralizado, de modo que durante a titulação seja mais fácil perceber visualmente o ponto de equivalência do indicador ácido-base utilizado, a fenolftaleína.

4.5 Massa Específica e Viscosidade

A determinação da massa específica a 20 °C, bem como da viscosidade a 40 °C e 100 °C foram determinadas utilizando-se o viscodensímetro SVM 3000 da Anton Paar. A massa específica foi determinada via método ASTM D-7042 enquanto a viscosidade, bem como o cálculo para determinar o índice de viscosidade, via método ASTM D-445.

Figura 14: Viscodensímetro.



Fonte: Autor.

4.6 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez das amostras foi determinado utilizando-se o equipamento CPP 5Gs da ISL. O ensaio foi realizado seguindo o método ASTM D-97.

Figura 15: CPP 5Gs.



Fonte: Parente, 2018.

4.7 Estabilidade Oxidativa

Para determinar a estabilidade oxidativa das amostras foi utilizado o Biodiesel Rancimat da METROHM, seguindo a norma EN 14112.

Figura 16: Biodiesel Rancimat.



Fonte: Autor.

4.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

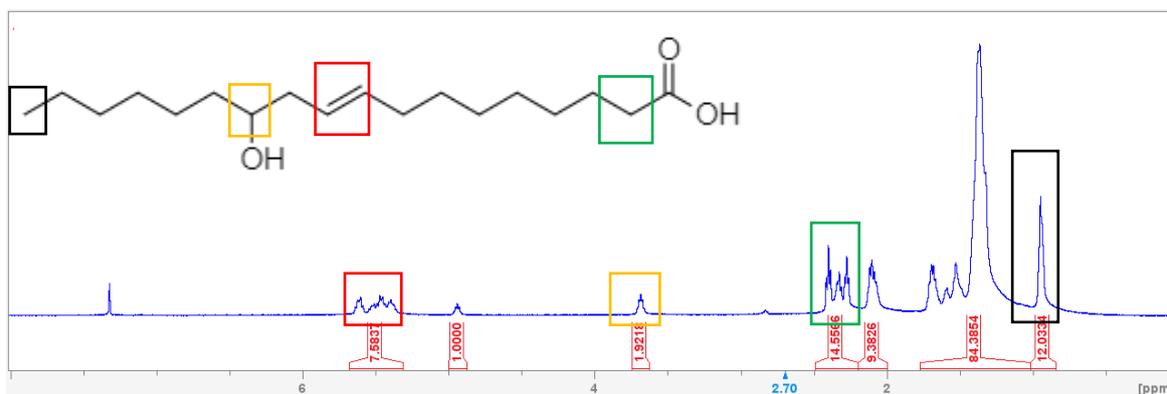
A análise e quantificação dos produtos químicos foram feitas via RMN ^1H , com uma amostra de 30 mg dissolvida em clorofórmio deuterado. O ensaio foi realizado em espectrômetros Bruker, modelos Avance DRX-500 e DPX-300. Para análises dos espectros, foi utilizado o software TopSpin versão 4.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química do ácido ricinoleico por RMN ¹H

Antes de caracterizar os biolubrificantes e sua devida matéria-prima, os espectros de ressonância magnética nuclear constituem-se como um excelente ponto de partida, uma vez que são de grande utilidade para facilitar o entendimento das modificações estruturais que ocorreram na molécula ao longo do processo, bem como quantificá-las, tendo sido aplicada em todas as fases desse processo. Na Figura 17 está apresentado o espectro de ressonância de prótons de uma amostra de ácido ricinoleico.

Figura 17: Estrutura molecular e espectro do ácido ricinoleico.



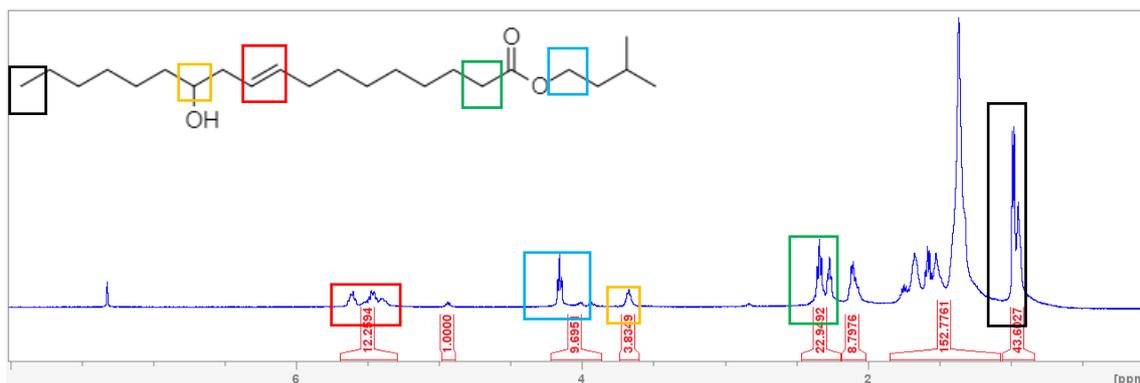
Fonte: Autor.

No espectro do ácido ricinoleico há diversos picos dos deslocamentos químicos que devem ser destacados, a começar pelo $\delta = 5,6$ ppm referente aos hidrogênios ligados a carbonos sp^2 , ou seja, os hidrogênios ligados aos carbonos 9 e 10 da cadeia, onde localiza-se a insaturação do ácido, região de suma importância, uma vez que será modificada estruturalmente ao longo do processo de obtenção dos biolubrificantes. O pico com deslocamento em $\delta = 0,9$ ppm é referente aos átomos de hidrogênio de um grupo CH_3 , ou seja, são os hidrogênios terminais da cadeia do ácido. Na região de δ entre 1,2 e 2,4 ppm estão representados os hidrogênios sp^2 ligados ao grupo CH_2 , que é o principal constituinte da molécula. O pico em $\delta = 3,7$ ppm corresponde ao hidrogênio sp^3 do grupo CH , que é o carbono 12, onde se encontra o grupo hidroxila, que é um traço exclusivo do ácido ricinoleico, uma vez que os demais ácidos graxos não contam com essa ramificação em sua estrutura.

5.2 Caracterização química do ricinoleato de isopentila por RMN ¹H

Na Figura 18 está apresentado o espectro do ricinoleato de isopentila, produto da reação de esterificação entre o ácido ricinoleico e o álcool isoamílico.

Figura 18: Estrutura e espectro do ricinoleato de isopentila.



Fonte: Autor.

Ao comparar-se os espectros mostrados na Figura 18 com a Figura 17, é possível notar o aparecimento de novos picos, caracterizando uma mudança estrutural na molécula, além de que os picos relacionados com esta mudança são aqueles onde já se esperava uma alteração na estrutura, mostrando fortes indícios de boa seletividade do processo.

É possível notar o aparecimento de um pico na região de $\delta = 4,2$ ppm, que é o que ajuda a indicar a conversão do ácido em éster, uma vez que os picos dessa região são bastante característicos de hidrogênios de grupos CH_2 ligados ao oxigênio sp^3 do éster.

A esterificação é feita para diminuir a acidez dos ácidos graxos. Para avaliar a conversão da amostra de ácido em éster, é utilizado (COSTA, 2011):

$$X = \frac{A_E \times 2}{A_{\text{CH}_2} \times 3} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que A_E corresponde à área integrada dos picos referentes aos prótons do carbono α dos ésteres e A_{CH_2} à área integrada de hidrogênios de metilenos adjacentes à carbonila.

Substituindo os valores, que são encontrados na Figura 18, encontra-se uma conversão de 73,47 %

$$X = \frac{9,6951 \times 2}{8,7976 \times 3} = 73,47 \% \quad (\text{Eq. 3})$$

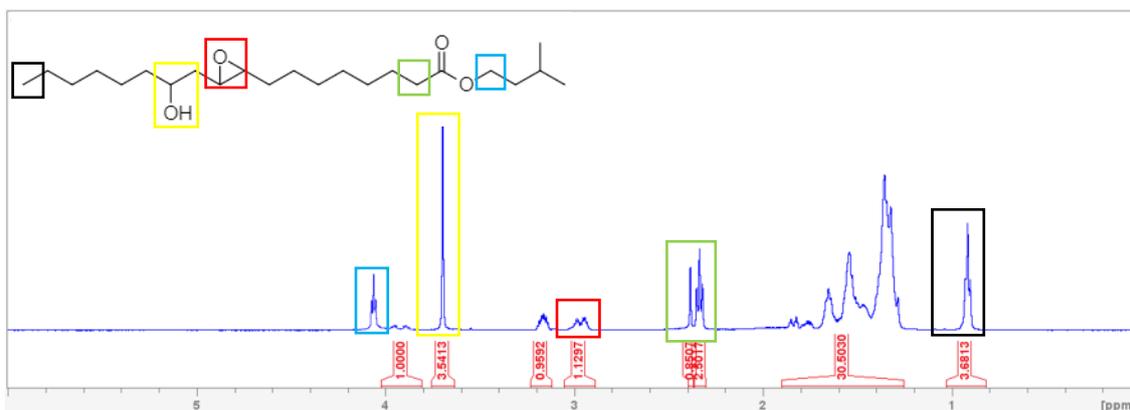
Por ser um álcool de cadeia ramificada, ocorre impedimento estérico durante o processo reacional, o que explica a conversão não conseguir atingir valores tão altos, porém quando comparado com (RIOS 2015), que também promoveu a esterificação desse ácido com um álcool de cadeia ramificada, obteve conversão com valor extremamente próximo, mostrando que o impedimento estérico causado por essa ramificação torna a molécula de álcool mais volumosa, o que compromete seu potencial nucleofílico quando

comparado a uma molécula do mesmo grupo funcional de cadeia linear para formação de ésteres.

5.3 Caracterização química do produto epoxidado por RMN ^1H

O éster foi epoxidado e seu espectro resultante é mostrado na Figura 19.

Figura 19: Estrutura molecular e espectro do epóxido.



Fonte: Autor.

A formação de anéis epóxi na cadeia carbônica pode ser confirmado pela queda dos picos das insaturações na cadeia carbônica, localizados anteriormente na região de δ de 5,3 a 5,7 ppm além do aparecimento de novos picos em $\delta = 3,0$ ppm, característicos de prótons epoxidados. É possível notar também o sumiço dos picos anteriormente situados em $\delta = 2,1$ ppm, relativo à ressonância dos prótons vicinais às insaturações, com um novo pico surgindo em $\delta = 1,6$ ppm relativo à ressonância dos prótons vicinais do anel oxirano formado na reação.

Para avaliação da seletividade da reação, basta fazer uma proporção entre as áreas dos anéis oxiranos obtidos pela área das insaturações previamente existentes, demandando normalizá-los em relação a um pico que seja constante, no caso, o escolhido foi o pico dos carbonos terminais, localizado em $\delta = 0,9$ ppm. Após esse cálculo, encontramos que a reação obteve 97 % de seletividade das insaturações em anéis epóxidos.

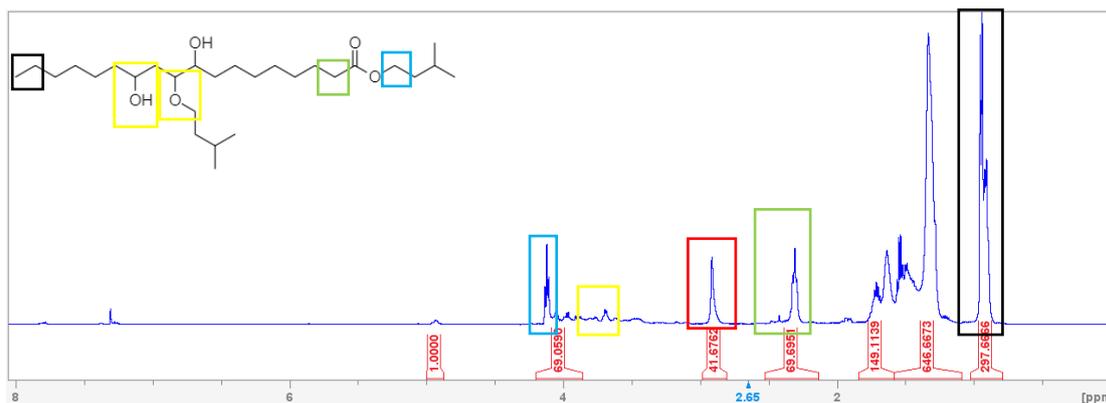
Comparando-se os espectros das Figuras 18 e 19, é possível perceber que o espectro em $\delta = 4,2$ ppm relativo ao éster permaneceu inalterado, indicando que a nova reação não interferiu no produto gerado pela primeira, além de leve deslocamento do espectro de $\delta = 3,6$ ppm para $\delta = 3,7$ ppm, que ocorreu a uma menor proteção oferecida pelo anel se comparado ao que a insaturação fornecia a esse hidrogênio CH. Percebe-se que o pico que indicava previamente a presença de insaturações desapareceu por completo, indicando que elas foram totalmente convertidas, tendo sua maioria convertida

em anéis epóxi enquanto a minoria das insaturações passou por uma reação paralela, gerando, por exemplo, dióis, o que explica também o aumento do pico relativo aos hidrogênios CH.

5.4 Caracterização química dos biolubrificantes por RMN ^1H

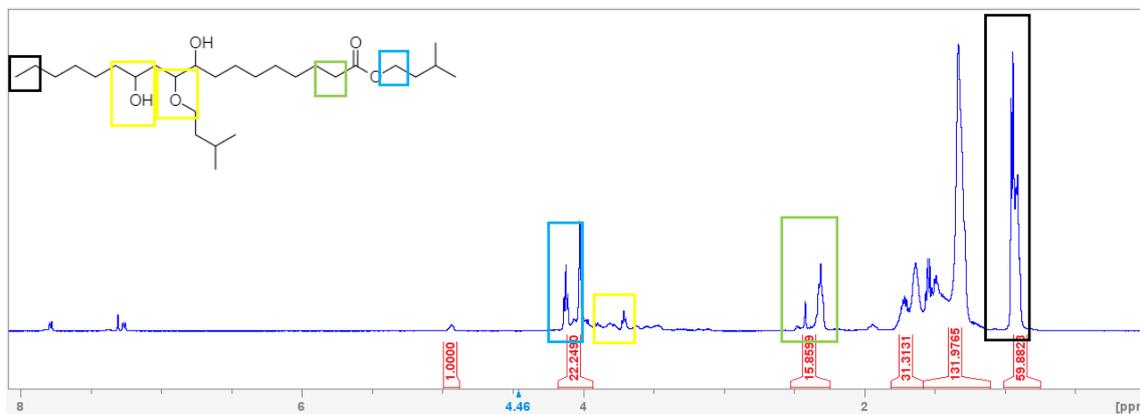
Concluídas as etapas anteriores, é realizada a abertura dos anéis oxiranos para obtenção dos biolubrificantes.

Figura 20: Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 1 (BL1).



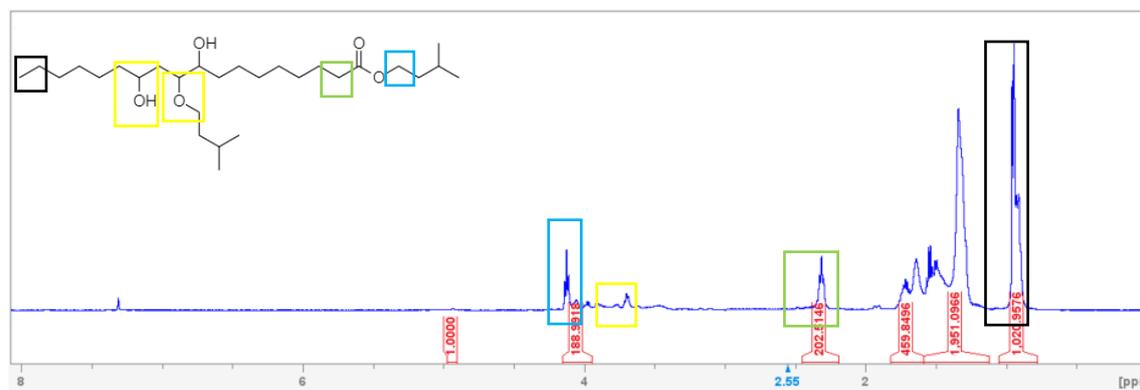
Fonte: Autor.

Figura 21: Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 2 (BL2).



Fonte: Autor.

Figura 22: Estrutura molecular e espectro do biolubrificante 3 (BL3).



Fonte: Autor.

Ao se comparar os espectros de RMN ^1H dos biolubrificantes, expostos nas Figuras 20 a 22, com o do éster epoxidado, é possível perceber que apenas o espectro da Figura 20 ainda apresenta pico na região de deslocamento químico $\delta = 3,0$ ppm, demonstrando ainda haver resquícios de anel oxirano não reagidos, que a reação sequer ocorreu ou que uma reação diferente da esperada, como uma polimerização da cadeia na região dos anéis oxiranos, ocorreu, enquanto que BL2 e BL3 não apresentam esse pico, demonstrando que as alterações feitas nas condições reacionais foram positivas para se melhorar a conversão do processo. O surgimento de pico na região de $\delta = 3,6$ é um possível indicativo de reação bem sucedida, representando os prótons vicinais do grupo CH_2 da função éter gerada pela inserção do álcool isoamílico como ramificação na estrutura, porém é de difícil identificação por estar muito próximo do pico de $\delta = 3,7$ relativo aos hidrogênios CH. Importante notar o grande aumento das áreas nas regiões de $\delta = 0,9$ e de $\delta = 1,2$ a $\delta = 2,4$; o que demonstra um aumento de hidrogênios terminais CH_3 e os hidrogênios sp^2 ligados ao grupo CH_2 , ambos fatores influenciados pela inserção do isopentanol para abertura do anel oxirano na cadeia estrutural. O pico em $\delta = 4,2$ relativo ao éster fora preservado.

Diante do apresentado, é seguro afirmar que a molécula desejada foi obtida para BL2 e BL3, com o material sendo armazenado para as posteriores análises físico-químicas, enquanto que BL1 não será analisado, vista a falta de indícios concretos de que o produto esperado tenha sido obtido.

5.5 Propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa do ácido ricinoleico

A partir dos dados das análises apresentados na Tabela 3, é possível observar algumas características pertinentes da matéria-prima utilizada para obtenção dos biolubrificantes.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do ácido ricinoleico.

Análises	Valor
Índice de Acidez (mg KOH/g)	137,1
Massa Específica (g/cm ³)	0,941
Viscosidade cinemática (40 °C) (mm ² /s)	137,02
Viscosidade cinemática (100 °C) (mm ² /s)	13,04
Índice de Viscosidade	86,5
Ponto de Fluidez (°C)	-6

Fonte: Autor.

Determinado a partir da fórmula matemática:

$$IA = \frac{V \times C \times 56,11}{m} \quad (\text{Eq. 4})$$

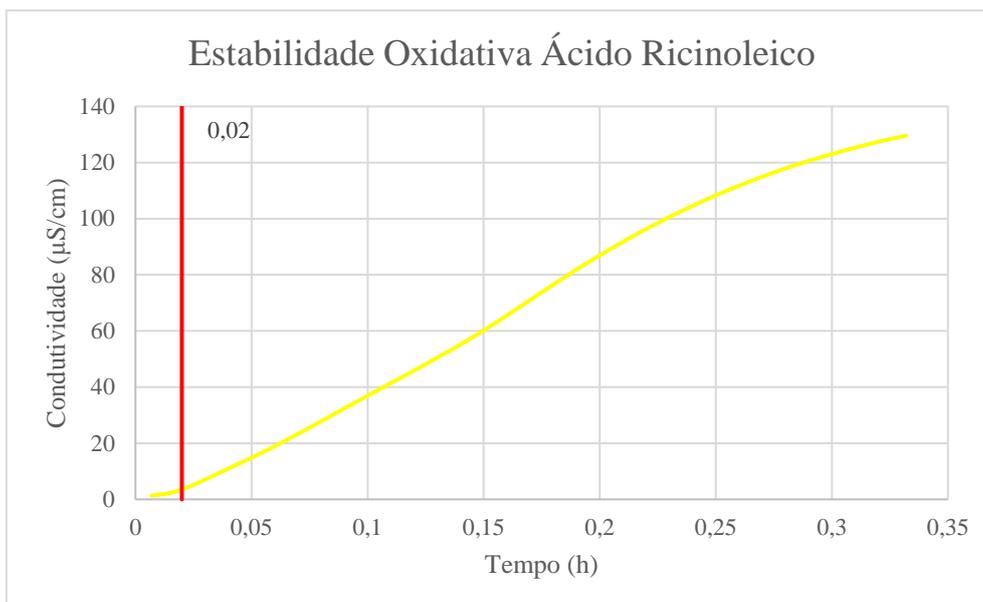
Sendo V o volume de solução básica usado para neutralizar totalmente o titulado, C a concentração molar da solução básica e m a massa de amostra titulada presente no Erlenmeyer, com 56,11 sendo a massa molar do hidróxido de potássio, determina-se o valor de índice de acidez das amostras.

Por se tratar de um ácido graxo, é esperado mesmo altos valores de índice de acidez, que irão ao longo das fases diminuir visto a conversão desse ácido em éster. Devido a esse valor elevado, ele é fortemente não indicado para uso como lubrificante, pois ele iria facilmente corroer o metal das máquinas.

Esse ácido apresenta uma viscosidade elevada, de quase 140 mm/s², que é explicado pela presença da hidroxila em sua estrutura molecular, realizando uma maior quantidade de pontes de hidrogênio entre suas moléculas, conferindo uma força intermolecular mais alta, o que dificulta seu escoamento, aumentando sua viscosidade. Ao aumentar a temperatura da substância, eleva-se o grau de agitação das partículas, o que contribui para um mais fácil escoamento e, conseqüentemente, uma menor viscosidade. Como o composto apresenta baixo índice de viscosidade, essa característica físico-química é afetada de maneira mais brusca quando posta sob efeito de um aumento de temperatura. A alta viscosidade é um empecilho para seu uso como combustível, visto o difícil escoamento do combustível nos motores.

O ponto de fluidez, temperatura em que o material perde sua capacidade de escoar devido ao resfriamento, foi de -6 °C. A presença de insaturação na cadeia é um bom facilitador de queda no valor do ponto de fluidez, o que é o ideal, uma vez que permite ao lubrificante ser utilizável em situações de baixas temperaturas.

Figura 23: Estabilidade Oxidativa do ácido ricinoleico.



Fonte: Autor.

O ponto de indução de 0,02 h indicado pela linha vermelha aponta o instante em que se detectou uma mudança de valor mais abrupta na condutividade. Esse valor é medido por um eletrodo que avalia de maneira indireta a oxidação do material a partir de aquecimento, gerando peróxidos a partir dessa degradação. Por sua vez, os peróxidos são arrastados pelo gás até um outro frasco, este com água deionizada, que tem sua condutividade aumenta à medida que a concentração de peróxidos no meio cresce. Esse valor está dentro do esperado para o ácido ricinoleico vista a presença de insaturação em sua cadeia carbônica, o que é um fator que contribui para uma mais rápida oxidação além de que, por se tratar do ácido graxo e não do óleo vegetal, ele não conta com alguns antioxidantes naturais presentes nos óleos. Vale destacar que esse valor de estabilidade oxidativa é um valor para casos de oxidação acelerada, com exposição da amostra a calor e gás oxigênio acima do que é encontrado, por exemplo, em casos de mantimento do material em estocagem.

Para que esse material de origem vegetal possa ser devidamente utilizado como biolubrificante, urge que sejam melhoradas três características chave: reduzir os valores de índice de acidez, para proteção das peças metálicas em que ele será aplicado da corrosão e oxidação, diminuir seu ponto de fluidez, para que consiga suportar aplicações em situações de baixa temperatura sem que perca sua capacidade de escoamento, e aumentar sua estabilidade oxidativa, tornando-o utilizável por um período de tempo mais longo sem que haja perda de rendimento causada pela oxidação.

5.6 Propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa do ricinoleato de isopentila (éster)

A partir dos dados das análises apresentados na Tabela 4, é possível observar algumas características pertinentes do produto da esterificação e chegar a algumas conclusões no tocante ao processo.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas do ricinoleato de isopentila.

Análises	Valor
Índice de Acidez (mg KOH/g)	5,1
Massa Específica (g/cm ³)	0,908
Viscosidade cinemática (40 °C) (mm ² /s)	25,84
Viscosidade cinemática (100 °C) (mm ² /s)	4,97
Índice de Viscosidade	118,4
Ponto de Fluidez (°C)	-30

Fonte: Autor.

O valor determinado para índice de acidez está dentro do esperado, uma vez que a reação de esterificação promovida era justamente a conversão de um ácido em um éster. Essa modificação causa uma redução na concentração de hidrogênios ionizáveis presentes na molécula, promovidos pela substituição do grupo carboxila por uma alcoxila ligada a uma carbonila, sendo de suma importância no combate a uma das desvantagens apresentadas, o alto índice de acidez da amostra, amenizando os impactos da corrosão e oxidação causados pelo lubrificante aos metais, protegendo, assim, melhor as peças. Outro ponto que precisa ser observado a partir do índice de acidez é a conversão do ácido carboxílico em éster, que pode também ser avaliada a partir do índice de acidez. Como o valor de índice de acidez é um valor diretamente relacionado com a quantidade de hidrogênios ionizáveis, podemos concluir que o valor de índice de acidez do ácido corresponde a 100 % dos hidrogênios ácidos e, proporcionalmente, o valor do índice de acidez do éster está relacionado com os hidrogênios ácidos ainda presentes mesmo após o processo reacional, logo:

$$X = 1 - \frac{IA_{est}}{IA_{acid}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo IA_{est} o índice de acidez do produto esterificado e IA_{acid} o índice de acidez do reagente, o ácido.

Desse modo, conseguimos que a conversão foi de 96,28 %, bem maior que aquela aferida via RMN ¹H. (RIOS, 2015) também apresentou um aumento em sua conversão

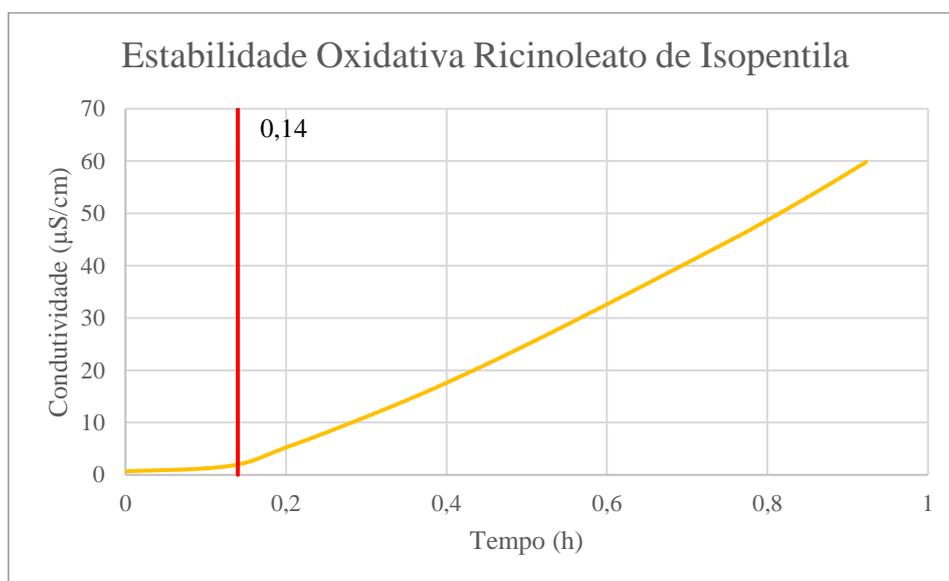
quando analisada via índice de acidez, com esse aumento sendo da mesma ordem de grandeza que o avaliado neste trabalho.

Os valores de viscosidade do éster são bem inferiores quando comparados ao do seu ácido de origem, o que ocorre justamente devido a essa mudança de grupo funcional, uma vez que a carboxila possibilita uma maior quantidade de ligações de hidrogênio presentes na molécula quando comparada ao grupo funcional dos ésteres, assim, as forças intermoleculares do ácido ricinoleico são bem mais fortes, gerando essa maior resistência ao escoamento.

Por essa lógica, a diminuição da massa específica do material também é um resultado esperado, uma vez que a perda dessas forças intermoleculares faz com que as moléculas estejam mais livres para ocupar um maior espaço e, conseqüentemente, dentro de uma unidade de volume, a quantidade de matéria presente tenderá a diminuir dado esse maior afastamento entre as moléculas.

O ponto de fluidez também apresentou uma redução para $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que está dentro do esperado, uma vez que a adição de uma longa cadeia carbônica por ocasião da esterificação, em substituição ao hidrogênio da carboxila, aumenta o impedimento estérico da molécula, reduzindo, assim, o ponto de fluidez da substância além de, com a diminuição das forças intermoleculares com a menor capacidade de realizar pontes de hidrogênio, demandará uma temperatura menor para que esse fluido perca sua capacidade de escoar.

Figura 24: Estabilidade oxidativa do ricinoleato de isopentila.



Fonte: Autor.

Um valor de ponto indução maior, 0,14 h, foi encontrado na análise do éster em comparação ao ácido, o que é um resultado esperado, pois apesar de ainda contar com a insaturação na molécula, conferindo uma baixa estabilidade, a mudança de ácido para éster confere à molécula um aumento nessa propriedade, uma vez que o grupo funcional éster é mais estável e, quanto mais quimicamente estáveis foram os grupos funcionais de uma molécula, melhor será sua estabilidade oxidativa.

5.7 Propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa do epoxidado

A partir dos dados das análises apresentados na Tabela 5, é possível observar algumas características pertinentes do produto da epoxidação e chegar a algumas conclusões no tocante ao processo.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do epoxidado.

Análises	Valor
Índice de Acidez (mg KOH/g)	7,7
Massa Específica (g/cm ³)	0,948
Viscosidade cinemática (40 °C) (mm ² /s)	46,75
Viscosidade cinemática (100 °C) (mm ² /s)	7,16
Índice de Viscosidade	112,3
Ponto de Fluidez (°C)	-32

Fonte: Autor.

Os valores de acidez observaram um leve aumento, o que pode ser decorrido de resquícios do material ácido presente ainda na solução ou até mesmo da instabilidade do anel, que rompeu-se formando dióis com hidrogênios ionizáveis.

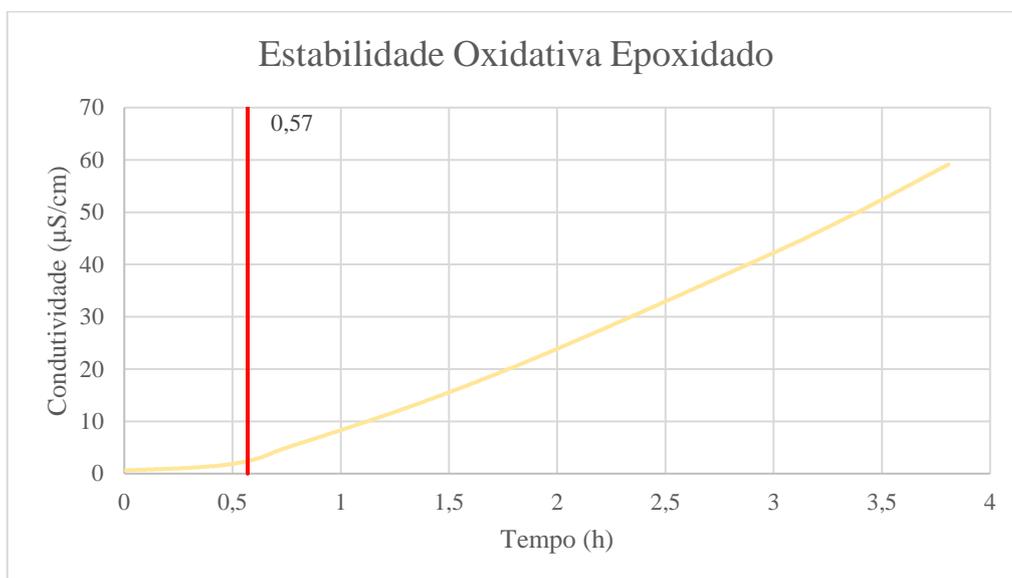
O valor da viscosidade sofreu um aumento com a adição do anel oxirano na molécula. A polarização causada pelas ligações C-O do anel provocam interações do tipo dipolo-dipolo, bem mais fortes que aquelas presentes na cadeia carbônica além de que, com a formação dessa estrutura, os carbonos 9 e 10, que anteriormente possuíam hibridização sp², agora são carbonos sp³ e, por serem menos eletronegativos, também geram um aumento no momento de dipolo nessa região da molécula, proporcionando maior contato entre as moléculas e aumentando as interações intermoleculares.

O aumento visto no valor da massa específica está coerente, considerando-se as mais fortes interações intermoleculares vistas na molécula do epóxido em comparação com o éster.

O ponto de fluidez apresentou leve decréscimo, o que foge um pouco do esperado, uma vez que, com a formação do anel oxirano, esperava-se um aumento das interações

intermoleculares pela presença de forças dipolo-dipolo, entretanto, um impedimento estérico causado pelo anel parece contrabalançar esse efeito na molécula.

Figura 25: Estabilidade oxidativa do epoxidado.



Fonte: Autor.

O ponto de indução superior encontrado, 0,57 h, no material epoxidado em relação ao produto da esterificação é um resultado esperado e, acima de tudo, bastante desejável, uma vez que a formação desse anel oxirano age em cima da insaturação, estrutura que é bastante instável oxidativamente, portanto, sua substituição por outro grupo funcional por mais que seja o também instável anel oxirano, melhora a estabilidade do produto.

5.8 Propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa do biolubrificante

A partir dos dados das análises apresentados na Tabela 6, é possível observar algumas características pertinentes dos produtos das aberturas do anel e chegar a algumas conclusões no tocante ao processo.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do biolubrificante.

Análises	Valor
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,7
Massa Específica (g/cm ³)	0,959
Viscosidade cinemática (40 °C) (mm ² /s)	161,61
Viscosidade cinemática (100 °C) (mm ² /s)	16,23
Índice de Viscosidade	104,6
Ponto de Fluidez (°C)	-42

Fonte: Autor.

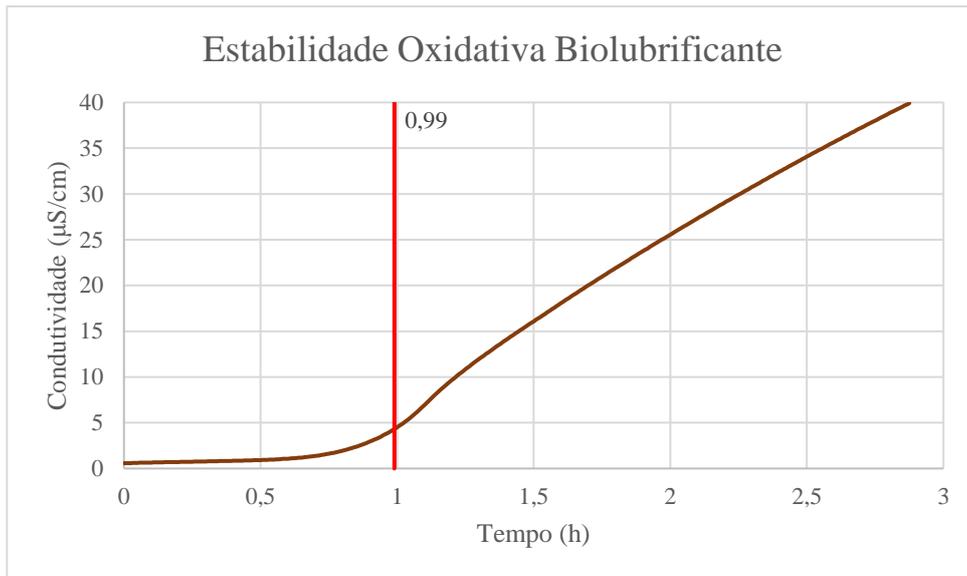
Os baixos valores de índice de acidez dos biolubrificantes é um aspecto positivo, uma vez considerando-se que se partiu de ácidos graxos, os valores abaixo de 5 mg KOH/g são satisfatórios, com os bioprodutos não oferecendo problemas no âmbito industrial, garantindo uma vida útil do equipamento mais duradoura, reduzindo custo com manutenção e substituição, seja numa planta industrial ou motor automotivo. O ideal, entretanto, seria que o valor fosse inferior à unidade. Esse valor pode ser explicado pela permanência do catalisador, um ácido, ainda no meio, bem como resquícios do material original, também um ácido, indicando que os processos de lavagem e purificação do produto precisam ser otimizados.

Os valores de viscosidade dos biolubrificantes são bastante altos, superando aquele encontrado no epoxidado. Esse efeito ocorre graças à inserção das ramificações laterais na cadeia carbônica. Após a reação, uma hidroxila e uma alcóxila são inseridas como ramificações, com essa nova hidroxila sendo responsável por aumentar a quantidade de pontes de hidrogênio realizadas, forças estas que são superiores às interações dipolo-dipolo promovidas anteriormente pelo anel oxirano, gerando assim esse aumento na viscosidade do material. Os altos valores no índice de viscosidade, superando a barreira do 100, mostra que os biolubrificantes não apresentam mudanças muito severas em sua viscosidade quando sofrem ação de um aumento de temperatura, podendo ser aplicados em diversas temperaturas sem gerar problemas às peças.

O aumento na massa específica dos biolubrificantes em relação ao produto epoxidado também é uma mudança coerente tendo-se em vista esse aumento nas forças intermoleculares presente devido às ligações de hidrogênio.

O ponto de fluidez, apesar do aumento das forças intermoleculares, sofreu uma queda. O processo de cristalização ocorre envolvendo o arranjo das moléculas em um padrão ordenado, portanto, quando ramificações são adicionadas dentro de longas cadeias lineares de ésteres, essas forças intermoleculares acabam sendo anteparadas por esse impedimento estérico, o que reduz a temperatura de cristalização. Diante disso, a quebra do anel oxirano utilizando um álcool que, além de possuir uma longa cadeia carbônica é, já por si só, ramificado, provocando impedimento estérico ainda maior, ele causará grande perturbação no padrão ordenado na cadeia carbônica do biolubrificante, fazendo-a perder seu perfil de simetria e reduzindo, portanto, o seu ponto de fluidez. Os baixos pontos de fluidez são um aspecto positivo, permitindo a ele um maior alcance de baixas temperaturas em que o biolubrificante possa ser aplicado.

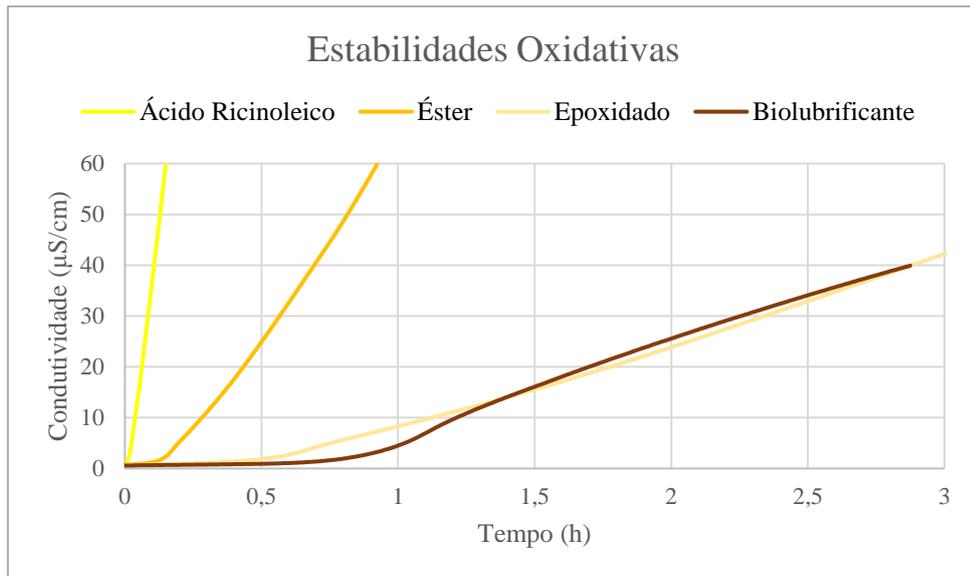
Figura 26: Estabilidade oxidativa do biolubrificante.



Fonte: Autor.

Apesar da melhora dos valores de estabilidade oxidativa do biolubrificante, ele continua sendo baixo, o que está relacionado com a presença de muitos átomos de oxigênio na sua estrutura, uma vez que eles facilitam a formação dos radicais livres que promovem as reações de oxidação bem como a formação dos peróxidos. Além disso, o biolubrificante podem ter sofrido oxidação ao longo do seu próprio processo de obtenção, uma vez que são submetidos a altas temperaturas nos processos reacionais e de purificação para remoção de solventes. Ademais, por se tratar de uma reação em meio ácido, o índice de acidez superior a 1 mg KOH/g indica a presença de muitos compostos indesejados no meio que aumentam a sua condutividade, prejudicando a análise de estabilidade oxidativa, que apresenta potencial para valores bem superiores. Mesmo com valores não tão satisfatórios como esperado, é possível perceber a influência da remoção da insaturação da cadeia carbônica como ponto chave no processo de melhora do indicador. Para melhorar esse indicador, surgem como alternativas promissoras como a adição de agentes antioxidantes e o uso de métodos de purificação pós-síntese mais eficazes, de modo a remover de modo mais eficaz e eficiente os solventes e outros materiais indesejados do produto.

Figura 27: Comparativo das estabilidades oxidativas obtidas.



Fonte: Autor.

Sobrepondo-se os perfis de condutividade ao longo do tempo na Figura 27, é possível perceber como as mudanças na estrutura química da molécula do ácido colaboraram para melhora de sua estabilidade oxidativa, com o valor de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sendo atingidos em questão de 5 minutos para o material original enquanto que, para o material obtido, esse valor só é atingido após mais de 2 horas e 16 minutos, um tempo 2400 % superior ao inicial, ratificando a importância das reações realizadas no processo de obtenção do biolubrificante. A presença de composto ácidos indesejados no biolubrificante, sustentado pelo seu valor de índice de acidez, favorece com que o ponto de indução seja detectado de maneira mais precoce do que deveria na análise de Rancimat, uma vez que o método do Rancimat mede a condutividade de uma solução de água destilada que recebe, ao longo do tempo, os vapores fruto do aquecimento do biolubrificante. Uma vez que muitos dos compostos envolvidos no processo são ácidos orgânicos, como o material base ácido ricinoleico, o catalisador PTSA e o ácido fórmico utilizado na epoxidação, a má purificação do biolubrificante acaba gerando resquícios desses materiais no meio, que acabam influenciando negativamente o ensaio de Rancimat, não sendo assim possível determinar a real estabilidade oxidativa do produto. Com a redução de seus teores no produto final, a estabilidade oxidativa do produto valores superiores e mais condizentes.

5.9 Comparação das propriedades com padrões internacionais

Baseando-se, na sua maioria, em valores de viscosidade a diversas temperaturas, os lubrificantes podem ser classificados, tendo cada uso seus critérios próprios. Apesar

de alguns dos testes para encaixá-lo dentro de algumas classificações estejam pendentes, o biolubrificante obtido se encaixar nelas já dá grandes passos para viabilizar seu uso nessas áreas.

Tabela 7: Classificação de óleos para uso em motores (SAE J300).

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidade	Viscosidade	Viscosidade
	Cinemática mínima a 100 °C (mm ² /s)	Cinemática máxima a 100 °C (mm ² /s)	Dinâmica a 150 °C (mPa.s)
8	4	6,1	1,7
12	5	7,1	2
16	6,1	8,2	2,3
20	6,9	9,3	2,6
30	9,3	12,5	2,9
40	12,5	16,3	3,5
50	16,3	21,9	3,7
60	21,9	26,1	3,7

Fonte: Behran Oil Company.

Ainda necessitando uma análise para a viscosidade dinâmica, mas, observando-se a Tabela 7, o biolubrificante encaixa-se na classificação SAE 40 para óleos de motores.

Tabela 8: Classificação de óleos para uso em câmbios de transmissão manual (SAE J306).

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidade	Viscosidade	Temperatura Máxima
	Cinemática mínima a 100 °C (mm ² /s)	Cinemática máxima a 100 °C (mm ² /s)	para ter viscosidade de 150 mPa.s (°C)
70W	4,1	-	-55
75W	4,1	-	-40
80W	7	-	-26
85W	11	-	-12
80	7	11	-
85	11	13,5	-
90	13,5	18,5	-
110	18,5	24	-
140	24	32,5	-
190	32,5	41	-
250	41	-	-

Fonte: Behran Oil Company.

Contando com viscosidade de 16,23 mm²/s, o biolubrificante enquadra-se dentro dos padrões da *Society of Automotive Engineers* (SAE) mostrados na Tabela 8 para uso como óleo em transmissões manuais, sendo classificado como SAE 90.

Tabela 9: Classificação de óleos para uso em engrenagens.

Viscosidade Cinemática mínima a 40 °C (mm ² /s)	Viscosidade Cinemática máxima a 40 °C (mm ² /s)	Classificação AGMA para óleos de engrenagem	Classificação AGMA para óleos de engrenagem em pressões extremas
41,4	50,6	1	-
61,2	74,8	2	2 EP
90	110	3	3 EP
135	165	4	4 EP
198	242	5	5 EP
288	352	6	6 EP

Fonte: Behran Oil Company.

A *American Gear Manufacturers Association* (AGMA) classifica os óleos para serem aplicados em engrenagens de sistemas. O biolubrificante cumpre os requisitos descritos na Tabela 9 para a classificação AGMA 4 para uso em engrenagens que possam sofrer com oxidação em suas peças e AGMA 4 EP para aplicações em engrenagens em sistemas de pressões muito elevadas.

A *International Organization for Standardization* (ISO) conta com sua própria tabela para classificação de lubrificantes, exibido na Tabela 10, com o biolubrificante sintetizado neste trabalho enquadrando-se no nível 150 da ISO. A ISO conta também com uma classificação de viscosidade Saybolt, avaliada pelo método ASTM D2161, em que se mede o tempo que um volume de fluido leva para escoar por um capilar a uma dada temperatura, tendo, portanto, seu resultado em segundos.

Tabela 10: Classificação de óleos segundo a ISO.

Grau ISO	Viscosidade	Viscosidade	Grau ASTM Saybolt	Viscosidade	Viscosidade
	Cinemática	Cinemática		Saybolt mínima	Saybolt máxima
	mínima a 40 °C (mm ² /s)	máxima a 40 °C (mm ² /s)		a 100 °F (s)	a 100 °F (s)
2	1,98	2,42	32	34	35,5
3	2,88	3,52	36	36,5	38,2
5	4,14	5,06	40	39,9	42,7
7	6,12	7,48	50	45,7	50,3
10	9	11	60	55,5	62,8
15	13,5	16,5	75	72	83
22	19,8	24,2	105	96	115
32	28,8	35,2	150	135	164
46	41,4	50,6	215	191	234
68	61,2	74,8	315	280	345
100	90	110	465	410	500
150	135	165	700	615	750
220	198	242	1000	900	1110
320	288	352	1500	1310	1600
460	414	506	2150	1880	2300
680	612	748	3150	2800	3400
1000	900	1100	4650	4100	5000
1500	1350	1650	7000	6100	7500

Fonte: Behran Oil Company.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Graças ao estudo dos espectros de ressonância magnética nuclear, é possível afirmar que as etapas do processo reacional foram alcançadas de maneira satisfatória salvo o asterisco na reação do BL1. A partir da análise estrutural dos quatro produtos orgânicos envolvidos: ácido ricinoleico, ricinoleato de isopentila, epoxidado e biolubrificante, regiões distintas no espectro eletromagnético surgiram ou desapareceram do espectrograma, evidenciando as mudanças estruturais que ocorreram ao longo do processo. Os resultados quantitativos mostraram um ótimo desempenho nas reações de modificação estrutural do ácido ricinoleico, porém isso não significa que não se deva trabalhar para melhorá-las.

Tomando como base classificações de diversas organizações especializadas no assunto, foi possível constatar que o biolubrificante obtido encaixa-se nos pré-requisitos das normas para uso em diversos maquinários, a citar óleo para motor, óleo para câmbio de transmissão manual e óleo para engrenagens. Uma maior quantidade de ensaios precisaria ser feita para oficializar de vez seu uso.

As características físico-químicas dos produtos ao longo da cadeia foram condizentes e, em sua grande maioria, bastante satisfatórios. Os valores baixos de estabilidade oxidativa dos biolubrificantes saem como ponto negativo do trabalho, em que não foi possível incrementar a resistência do bioproduto à oxidação de maneira satisfatória, entretanto, esse resultado não deve ser tomado como um fracasso absoluto, uma vez que diversos fatores dentro da metodologia podem ter contribuído para esse insucesso, a citar os processos de purificação, lavagem e da própria reação em si. Novos ensaios de estabilidade termo-oxidativa devem ser feitos partindo-se de novas rotas de obtenção e tratamento pós-reação dos produtos para que mais fatos sejam adicionados ao caso e uma conclusão derradeira seja tirada.

7. REFERÊNCIAS

AQUINO, C. B. **Desenvolvimento de biolubrificantes a base de óleo de moringa**. 2018. 68 f. TCC (Bacharelado) – Curso de Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

Anderson International Corp. **Optimizing the castor oil production process**, 2012. Disponível em: <http://www.andersonintl.com/optimizing-the-castor-oil-production-process/>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

Behran Oil Company. **Lubricant Classification**.

COMIN, E. **Emprego de zeólitas contendo líquidos iônicos na fixação química de CO₂ em carbonatos cíclicos**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo De duas cultivares de mamona**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campinas Grande, Campina Grande, 2006.

FIGUEIREDO, G. J. O. **Análise do ciclo de vida de óleos básicos de lubrificantes automotivos**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FIGUEREDO, I. M. **Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu: avaliação por rancimat e calorimetria exploratória diferencial**. 2019. 63 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

Green Car Congress. **IEA: global oil demand to decline in 2020 as coronavirus weighs on markets**, 2020. Disponível em: <https://www.greencarcongress.com/2020/03/20200310-iea.html>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

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

International Energy Agency. **Global CO₂ emissions rebounded to their highest level in history in 2021**, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/news/global-co2-emissions-rebounded-to-their-highest-level-in-history-in-2021>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

LEÃO, L. S. **Estudo Empírico e Cinático da Esterificação de Ácidos Graxos Sobre a Ácido Nióbico**. 2009. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

LUNA, Francisco Murilo Tavares de. **Estudos de avaliação e melhoramento de produtos para a indústria de petróleo e de bioderivados**. 2012. 73 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MARQUES, J. P. C. **Síntese, caracterização e comparação de potenciais biolubrificantes a partir do ácido oleico**. 2015, 65 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MarketsandMarkets Research. **Industrial Lubricants Market by Base oil (Mineral Oil, Synthetic Oil, Bio-based Oil), Product Type (Hydraulic Fluid, Metalworking Fluid), End-use Industry (Construction, Metal & Mining, Power Generation, Food Processing), Region – Global Forecast to 2024**. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/industrial-lubricants-market-84594070.html>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

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

MET Group. **When will fossil fuel run out?** 2021. Disponível em: [https://group.met.com/en/mind-the-fyouture/mindthefyouture/when-will-fossil-fuels-run-out#:~:text=It%20is%20predicted%20that%20we,our%20reserves%20can%20speed%20Up](https://group.met.com/en/mind-the-fyouture/mindthefyouture/when-will-fossil-fuels-run-out#:~:text=It%20is%20predicted%20that%20we,our%20reserves%20can%20speed%20Up.). Acesso em 16 de outubro de 2022.

- MOBARAK, H. M et al. **The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 33, páginas 34-43, fevereiro de 2014.
- PARENTE, E. J. S. **Desenvolvimento de processo de produção de biolubrificantes a partir de óleo de soja, integrado à produção industrial de biodiesel**. 2018. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- RANDLES, S. J. **Formulation of Environmentally Acceptable Lubricants**. In: 49th STLE Annual Meeting. Anais. EUA, Pittsburgh, 1994.
- RIOS, Í. C. **Estudo da influência estrutural nas propriedades físico-químicas em moléculas de biolubrificantes derivados dos ácidos graxos do óleo de mamona (*Ricinus communis*)**. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- RIOS, Í. C et al. **Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market**. Industrial Crops & Products, vol. 145, fevereiro de 2020.
- RITCHIE, H., ROSADO, P., ROSER, M. **Energy: Fossil Fuels**. Our World in Data, 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>. Acesso em 16 de outubro de 2022.
- ROSSET, Isac George. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Físico-química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- SCHNEIDER, R. C. S. et al. **Optimization of gas chromatographic-mass spectrometric analysis for fatty acids in hydrogenates castor oil obtained by catalytic transfer hydrogenation**. Analytica Chimica Acta, vol. 505, páginas 223-226, outubro de 2003.
- SHI, H.; ZHANG, Z.; WANG, Y. **Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 238, p. 13–25, 2005.

SILVA, J. A C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica.** 2012. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SÖNNICHSEN, N. **Daily global crude oil demand 2006-2026.** Statista, 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271823/daily-global-crude-oil-demand-since-2006/>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

SÖNNICHSEN, N. **Global lubricant demand 2000-2028.** Statista, 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/411616/lubricants-demand-worldwide/>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

SÖNNICHSEN, N. **Global market value of automotive lubricants 2020-2030.** Statista, 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1256358/global-automotive-lubricants-market-size/>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

SOUSA, Rafaela. **Petróleo.** Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/petroleo.htm>. Acesso em 16 de outubro de 2022.

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida.** 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

Tridge. **Castor Oil.** Disponível em: <https://www.tridge.com/intelligences/castor-oil/import>. Acesso em: 22 de outubro de 2022.

YEBOAH, A. et al. **Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the Chemical composition and physicochemical properties.** Food Science and Technology, vol. 41, páginas 339-413, 2021.