

Obtenção de biolubrificante a partir de óleo de palma (*Elaeis guineense*)

Ingrid dos Santos Cavalcanti¹, Itânia Pinheiro Soares²

Resumo

Os óleos lubrificantes são constituídos de óleos básicos (minerais e/ou sintéticos) e aditivos. Os óleos básicos, os principais constituintes, são predominantemente oriundos do petróleo. O mercado global de lubrificantes em 2021 foi de 39,71 bilhões de litros. O mercado nacional fechou o ano com alta nas vendas de 9,4%, em comparação ao ano de 2020, com um volume total de 1.477.351 m³. O aumento da demanda desse importante produto, atrelado à consciência ambiental, tem impulsionado a busca por processos de obtenção mais eficientes e por matérias-primas renováveis. Os óleos vegetais têm se mostrado uma interessante matéria-prima para a produção de lubrificantes, principalmente por sua biodegradabilidade e baixa ecotoxicidade. Além dessas características, os óleos vegetais possuem outras vantagens, no que se refere às características físico-químicas, como a lubrificidade, o índice de viscosidade e a volatilidade superior. No entanto, a aplicabilidade dos óleos vegetais na lubrificação é parcialmente limitada. Os óleos vegetais apresentam menor estabilidade oxidativa do que os óleos minerais e degradam-se ao serem utilizados como lubrificantes, gerando compostos insolúveis, o que aumenta a viscosidade e a acidez do produto. Isso se deve às insaturações nas cadeias dos triglicerídeos. Uma alternativa seria a modificação química do óleo na tentativa de aumentar a estabilidade oxidativa e melhorar as características. Assim, neste estudo, foram realizadas reações de transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineense*), seguidas de reação de epoxidação, para obtenção do óleo básico para biolubrificante. As análises de estabilidade oxidativa mostraram maior tempo de indução, ou seja, maior estabilidade oxidativa do óleo epoxidado, comparado ao éster de óleo.

Termos de indexação: biolubrificante, epoxidação, transesterificação, óleo de palma, estabilidade oxidativa.

Introdução

Os óleos lubrificantes podem ser definidos como substâncias que se interpõem entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o atrito, diminuindo o desgaste. Os óleos lubrificantes apresentam características que lhes são conferidas pela composição e pelos aditivos adicionados (Brasil, 2020).

O componente principal de um óleo lubrificante acabado é o óleo básico, que pode ser de origem mineral (primeiro refino ou rerrefinado), sintética ou vegetal.

O mercado brasileiro de lubrificantes apresentou uma recuperação importante no mês de março, fechando o 1º trimestre de 2023 com um volume de 364.847 m³, representando uma alta de 3,8% em relação ao mesmo período do ano anterior. As importações de óleos básicos aumentaram em 23,3%, atingindo um total de 152.315 m³ no trimestre (Mordor Intelligence, 2023).

¹ Química, mestre em Ciências de Materiais, Universidade de Brasília, ingrid.cavalcanti@colaborador.embrapa.br

² Química, doutora em Química Analítica, Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de ampliar a utilização dos recursos renováveis, em detrimento dos recursos fósseis, na obtenção de biocombustíveis e derivados, como é o caso dos biolubrificantes.

Os óleos vegetais, além de serem utilizados na produção de biodiesel, têm se mostrado como uma interessante matéria-prima, com potencial para produção de lubrificantes, principalmente pela biodegradabilidade e pela baixa ecotoxicidade. Os biolubrificantes são considerados uma nova classe de lubrificante, diferente dos convencionais, apresentando um importante avanço na área de produtos considerados altamente ecológicos. Os ésteres de ácidos graxos presentes em óleos vegetais são comumente usados como lubrificante com características favoráveis ao ambiente e ao bom desempenho nas máquinas. Além dessas características, os óleos vegetais possuem outras vantagens, no que se refere às características físico-químicas, como a lubricidade, o índice de viscosidade e a volatilidade superior. Porém os óleos vegetais apresentam menor estabilidade oxidativa do que os óleos minerais e, ao serem utilizados como lubrificantes, degradam-se, gerando compostos insolúveis, o que aumenta a viscosidade e a acidez do produto. Isso se deve às insaturações nas cadeias dos triglicerídeos. Uma alternativa seria a modificação química do óleo na tentativa de aumentar a estabilidade oxidativa. Apesar de alguns trabalhos sugerirem a utilização de ésteres de ácidos graxos como lubrificantes, eles ainda apresentam certa disponibilidade à oxidação. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi de transesterificar o óleo e em seguida realizar modificações químicas por epoxidação para obtenção de um óleo-base para utilização como biolubrificante, objetivando o aumento da estabilidade comparada aos seus ésteres.

Materiais e métodos

Foram utilizadas duas amostras de óleo de palma (*Elaeis guineense*), com diferentes datas de aquisição (2016 e 2021) na produção de óleo-base para lubrificante com a expectativa de aumentar o tempo de estabilidade oxidativa, em relação aos respectivos ésteres. Assim, os óleos foram transesterificados e, em seguida, foram epoxidados, gerando um novo produto (biolubrificante).

Produção de ésteres metílicos

O óleo de palma *Elaeis guineense* (100 g), 18 g de metanol e 1 g de ácido sulfúrico foram adicionados em um balão de fundo chato, sob aquecimento (60 °C) e agitação durante 1 hora. Após a reação, a amostra foi rotaevaporada para retirada de excesso de solvente e água. À amostra resultante (massa 100 g), foram adicionados 25 g de metanol e 1 g hidróxido de potássio, mantidos a 60 °C, com vigorosa agitação por 1 hora. Obtiveram-se assim os ésteres metílicos (biodiesel), que foram utilizados na produção do biolubrificante.

Produção do biolubrificante

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 30 g de biodiesel produzido anteriormente, 100 mL de tolueno e 0,3 g de ácido fórmico, sob agitação, em temperatura ambiente. Com o auxílio de um funil de adição, lentamente foram adicionados 100 mL de peróxido de hidrogênio. A reação foi mantida sob agitação por 18 horas. Em seguida, foi realizada a separação da fase orgânica (superior), que foi neutralizada com solução de bicarbonato de sódio 10%. Foram utilizados em torno de 100 mL dessa solução para a completa neutralização, e também foram realizadas lavagens utilizando-se água destilada, até a amostra apresentar pH 7. Ao produto obtido, foram adicionados 5 g de sulfato de sódio anidro; ele agitado e deixado em descanso por 1 hora. Após descanso, a amostra foi filtrada a vácuo, e o solvente foi retirado por rotaevaporação. Obteve-se uma massa de ésteres epoxidados em torno de 29 g a 30 g. Em seguida, aos ésteres epoxidados obtidos, foi adicionado 0,5 g de ácido metanossulfônico (2% em relação ao éster), sob agitação e temperatura de 80 °C, por 1 hora, enquanto foi feita a adição gradativa e lenta de 6,25 g de álcool isoamílico. A reação permaneceu por mais 3 horas a 90 °C.

Ao término da reação, o produto foi transferido para um funil de separação, lavado com solução de bicarbonato de sódio 10% e água destilada até a completa neutralização. O excesso de solvente e água foi rotaevaporado, obtendo-se o biolubrificante.

Estabilidade oxidativa

As análises de estabilidade oxidativa dos ésteres e dos respectivos lubrificantes foram feitas segundo norma EN ISO 14102, utilizando-se um Rancimat 873, Metrohm.

Resultados e discussão

A partir dos triglicerídeos presentes no óleo de palma, obtém-se o biodiesel (ésteres). Esses ésteres são epoxidados. Em seguida, é feito o tratamento do produto obtido em meio ácido. A reação em meio ácido promove a protonação do epóxido que pode ter o anel de três membros aberto por qualquer nucleófilo fraco tal, como álcool e água. Na abertura do anel oxirano catalisada por ácido de um epóxido assimétrico, o nucleófilo ataca preferencialmente o átomo de carbono mais substituído. Esse mecanismo pode ser visualizado na Figura 1. O carbono do epóxido protonado assimétrico mais substituído contém uma densidade parcial de carga positiva maior. No estado de transição, assemelha-se a um carbocátion terciário mais estável. Logo, a reação ocorre preferencialmente nesse carbono mais substituído.

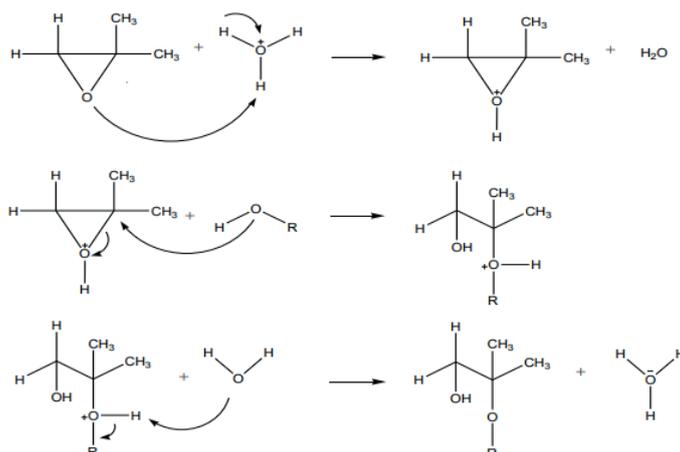


Figura 1. Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido de um epóxido assimétrico.

Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (2005).

A Figura 2 ilustra o aspecto visual das amostras. Percebe-se, no caso do óleo de palma bruto, que a amostra aparece mais opaca e turva comparada aos ésteres (biodiesel) e ao óleo lubrificante.

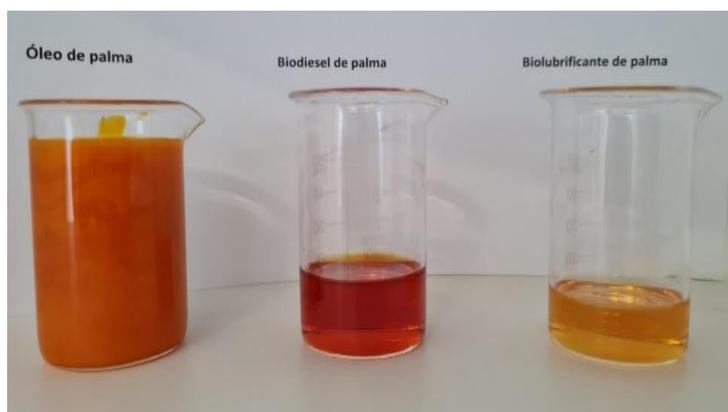


Figura 2. Óleo de palma, ésteres metílicos (biodiesel) e biolubrificante, respectivamente.

Após produzir os ésteres e epoxidá-los, foram feitas as análises de estabilidade oxidativa do biodiesel e dos respectivos biolubrificantes. Os resultados das análises de estabilidade oxidativa são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das análises de estabilidade oxidativa.

| Ésteres metílicos | Replicata | Tempo/h | Biolubrificante correspondente | Replicata | Tempo/h |
|-------------------|-----------|---------|--------------------------------|-----------|---------|
| Amostra 2016 | 1 | 9,08 | Biolubrificante 2016 | 1 | 15,10 |
| | 2 | 9,07 | | 2 | 15,08 |
| | Média | 9,07 | | Média | 15,09 |
| | Desvio P | 0,00 | | Desvio P | 0,01 |
| Amostra 2021 | 1 | 10,33 | Biolubrificante 2021 | 1 | 15,25 |
| | 2 | 10,71 | | 2 | 14,75 |
| | Média | 10,52 | | Média | 15,00 |
| | Desvio P | 0,19 | | Desvio P | 0,35 |

A utilização de amostras com diferentes datas de armazenamento teve o objetivo de verificar a influência que poderia ter na estabilidade, em razão da presença de diferentes teores de ácidos graxos na amostra. Quando se comparam os ésteres obtidos com as amostras nos dois períodos, observa-se que a amostra estocada há menos tempo (2021) apresentou maior estabilidade. Isso indica que a degradação do óleo impactou no produto gerado. No entanto, quando se comparam os ésteres epoxidados, as médias são similares. Ou seja, o fato de o óleo estar estocado há mais tempo não alterou a qualidade do produto. Além disso, constata-se que as reações de epoxidação dos éteres foram efetivas para o aumento da estabilidade oxidativa.

Conclusão

Observa-se pelos métodos e resultados obtidos que o óleo de palma tem grande potencial para o uso na obtenção do biolubrificante, já que os processos para produção e obtenção são relativamente simples.

A modificação proposta por epoxidação altera as características do óleo, elevando a estabilidade oxidativa em aproximadamente 6 horas em comparação ao biodiesel, seus ésteres precursores. Existem diversas aplicações para os óleos lubrificantes. Uma das principais características a ser monitorada quando se fala em utilização de óleos vegetais é a estabilidade oxidativa. A partir daí, são adicionados aditivos de acordo com a necessidade de uso. No entanto, outras propriedades físico-químicas podem ser investigadas para melhor caracterizar o produto.

Referências bibliográficas

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Lubrificantes**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/lubrificantes>. Acesso em: jul. 2023.

MORDOR INTELLIGENCE. Mercado global de lubrificantes: tamanho, compartilhamento, impacto da Covid-19 e previsões até 2026. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/global-lubricants-market-industry>. Acesso em: jul. 2023.