

Estudo da modificação por transesterificação e epoxidação do óleo vegetal residual visando o uso como biolubrificante

Yasmim Ávila de Sá (UFMG, yaiaavila@hotmail.com), Vânia Márcia Duarte Pasa (UFMG, vanya@ufmg.br), Renata Costa Silva Araújo (UFMG, renatas@ufmg.br)

Palavras Chave: *Biolubrificante, óleo de soja residual.*

1 - Introdução

A lubrificação é a atividade de minimizar o contato de superfícies que apresentam movimento relativo entre si, através da utilização de uma película que pode ser líquida, sólida ou gasosa. Algumas das funções dos lubrificantes, em suas diversas aplicações, são o controle do atrito, do desgaste e da temperatura, amortecimento de choques, vedação e controle da corrosão (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

Os lubrificantes líquidos são os mais empregados na lubrificação e o tipo mais utilizado para a produção deste lubrificante são os óleos minerais, provenientes da destilação e refino do petróleo (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Porém, por ser derivado de fontes não renováveis, existe uma preocupação ambiental em torno do uso deste tipo de óleo, pois apresenta aspectos desfavoráveis como a geração de resíduos com potencial toxicidade.

Neste contexto, tem-se a necessidade de estudos envolvendo óleos renováveis e biodegradáveis que possam ter aplicação como lubrificantes, sendo chamados de biolubrificantes. Segundo MATOS (MATOS, 2011), em relação ao meio ambiente, os óleos vegetais são recursos biodegradáveis, renováveis e menos tóxicos que os de origem mineral. Além disso, os óleos vegetais apresentam características atrativas para o uso como combustível sustentável como a ausência de enxofre em sua composição química, sua produção não gera substâncias danosas ao meio ambiente e são oriundas de culturas vegetais que consomem dióxido de carbono da atmosfera por meio da fotossíntese (SANTOS, 2011).

No sentido econômico, a plantação das oleaginosas deve respeitar aspectos climáticos, do solo e culturais, para que se tenha um preço competitivo destes óleos em relação aos óleos minerais (MATOS, 2011).

Apesar dos benefícios, nem todo óleo vegetal pode ser usado como biolubrificante. Para ser empregado na lubrificação, o material deve apresentar características físico-químicas específicas. Estudos mostram que o que pode ser feito para melhorar essas características do óleo vegetal é realizar reações químicas, como a transesterificação e a epoxidação, que podem melhorar a estabilidade térmica e oxidativa (LATHI; MATTIASSON, 2007).

O óleo vegetal residual proveniente de fritura de alimentos é geralmente 30 a 60% mais barato que o óleo vegetal comestível não utilizado, o que o torna uma matéria prima potencialmente promissora para a produção de biolubrificante.

O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o óleo de soja novo e o óleo de soja residual, com determinação de propriedades físico-químicas e a realização de reações de transesterificação e epoxidação visando o desenvolvimento de um biolubrificante que pode

agregar valor ao óleo residual para as empresas coletoras de óleo.

2 - Material e Métodos

O óleo vegetal residual foi doado pela empresa Rei do Óleo de Cozinha, instalada em Belo Horizonte. A empresa coleta o óleo em escolas, restaurantes e hospitais e realiza somente um processo de filtração para remoção de sólidos grosseiros.

A reação de epoxidação foi realizada utilizando-se ácido peracético comercial Proxitane (15% m/v).

O estudo pode ser dividido em três etapas que podem ser observadas na figura 1. A primeira etapa foi a caracterização das matérias primas óleos novo e residual. Na segunda etapa foram realizadas as reações de transesterificação e epoxidação (rota 1) e na terceira etapa foi realizada a epoxidação diretamente (rota 2), sem nenhuma preparação prévia dos óleos. Em todas as etapas foram realizadas determinações de propriedades físico-químicas, espectrometria de infravermelho, termogravimetria e nos produtos finais das reações foram também realizados os testes de ponto de fluidez e resistência à oxidação no PDSC.

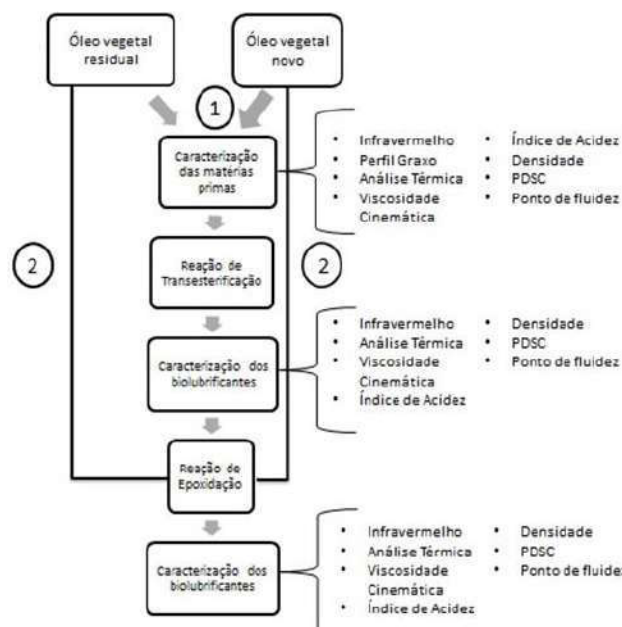


Figura 1 - Fluxograma de execução do estudo dos óleos novo e residual.

3 - Resultados e Discussão

A composição em ácidos graxos do óleo de soja mostrou a presença de alto teor de ácido para ambas as amostras, com predominância do ácido γ -linolênico (C18:3n6) e ácido

oleico (C18:1n9c), que conferem ao óleo um alto grau de insaturação, além de ácido palmítico (C16:0).

Nos espectros de absorção no infravermelho foi possível observar que a reação de transesterificação facilitou a reação de epoxidação (conversão das duplas ligações em anéis oxiranos), uma vez que a banda característica de C=C em 3002 a 3008 cm^{-1} não apareceu no ONTE (óleo novo transesterificado e epoxidado), mas apareceu no ONE (óleo novo oxidado). Além disso, o surgimento da banda em 830 cm^{-1} , relacionado ao grupo C-O-C, confirmou a formação do anel oxirano nas amostras ONTE e ONE. Não houve abertura do anel oxirano, pois não se observou banda referente ao grupo hidroxila entre 3000 e 3500 cm^{-1} . As mesmas mudanças nos espectros foram observadas para as amostras de óleo residual, conforme mostra a figura 2.

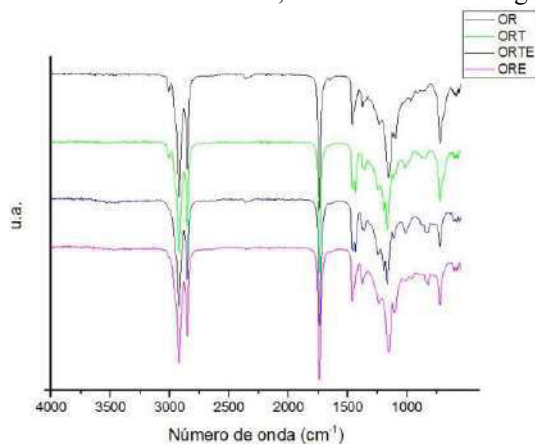


Figura 2 - Espectros de absorção no infravermelho dos óleos residuais.

A tabela 1 mostra um resumo dos resultados obtidos nas duas rotas de síntese dos óleos novo e residual. Os óleos novo e residual transesterificados apresentaram menor densidade, pois a transesterificação reduziu a massa molar, enquanto os óleos que foram somente epoxidados mantiveram a mesma massa molar.

Tabela 1 - Propriedades determinadas para os óleos vegetais novo e residual nas duas rotas de síntese

Propriedades	ON	OR	Rota 1				Rota 2	
			ONT	ORT	ONTE	ORTE	ONE	ORE
Densidade (kg/m^3)	919,7	921,1	882,2	887,1	931,3	933,8	952,8	960,4
Viscosidade a 40°C (cSt)	33,74	39,48	5,31	6,61	7,93	9,0	49,84	86,62
Acidez (mg KOH/g)	0,50	1,98	0,68	0,81	1,64	1,76	0,53	0,58
T _{max} de degradação (°C)	404	400	220	216	240	238	402	404
OOT (°C)	192,2	167,6	167,7	165,5	190,4	193,2	184,7	176,9
Ponto de Fluidez (°C)	-9	3	0	0	3	6	-9	0

ON - Óleo de soja novo

OR - Óleo residual

ONT - Óleo de soja novo transesterificado

ORT - Óleo residual transesterificado

ONTE - Óleo novo transesterificado

ORTE - Óleo residual transesterificado e epoxidado

ONE - Óleo novo epoxidado

ORE - Óleo residual epoxidado

Nas curvas DSC foram determinadas as OOT (temperatura onset de oxidação) e observou-se que a amostra com maior estabilidade termooxidativa é a de óleo novo, seguida das amostras transesterificadas e epoxidadas de óleo novo e residual. Conforme esperado, amostras com maior resistência à oxidação são aquelas que passaram pelo processo de epoxidação, pois compostos com menos insaturações tendem a ser mais estáveis. Além disso, a estabilidade oxidativa pode ser relacionada com a viscosidade. Pode-se observar que as amostras diretamente epoxidadas (ONE e ORE) foram as que tiveram os maiores valores de viscosidade, e apesar de apresentarem boa

estabilidade térmica, não apresentaram um bom resultado para a estabilidade oxidativa.

A reação de transesterificação por si só não gerou bons resultados, pois seu produto apresentou maior índice de acidez, menor estabilidade termooxidativa e menor viscosidade e densidade.

O desempenho a baixas temperaturas dos óleos vegetais é uma das principais preocupações para usá-los como substitutos aos óleos a base mineral. Pela análise dos dados é possível perceber que inicialmente já há uma diferença entre o ponto de fluidez da amostra ON (-9 °C) para a amostra OR (3 °C) o que pode estar relacionado à viscosidade.

Pode-se verificar que a reação que apresentou os melhores resultados foi a que as amostras foram diretamente epoxidadas. O óleo novo não teve modificação do ponto de fluidez com a epoxidação, no entanto, a amostra de óleo residual epoxidada teve um decréscimo de 3°C no ponto de fluidez.

A acidez da amostra de óleo residual é bastante elevada. A transesterificação reduziu a acidez, porém a sequência com a epoxidação levou a um aumento, inclusive para o óleo novo modificado pela rota 1.

4 – Conclusões

Os espectros de absorção no infravermelho mostraram que foi possível realizar a epoxidação a partir do ácido peracético comercial. A transesterificação reduziu a estabilidade térmica do óleo, diminuiu o ponto de fluidez, mas facilitou a reação de epoxidação.

Os óleos epoxidados foram aqueles com maior resistência à oxidação (OOT).

O estudo mostrou que a epoxidação direta do óleo pode ser uma boa opção para os óleos lubrificantes a base de óleos vegetais novos ou residuais.

5 – Agradecimentos

À empresa Rei do Óleo de Cozinha pela doação do óleo residual.

À Peróxidos Brasil - Solvay pela doação do ácido peracético.

6 - Bibliografia

- CARRETEIRO, R. P; BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial. Editora Interciência LTDA, 2006.
- LATHI, Piyushi S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. Applied Catalysis B 69: Environmental Sweden, p. 207-212, 2007.
- MATOS, P. R. R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. Brasília: UNB, 2011.
- SANTOS, E. H. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. 2011. 58 Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.