



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

Andrew Diego Medeiros Macedo

**USO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*) NA OBTENÇÃO DE
LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS**

CUITÉ – PB

2023

Andrew Diego Medeiros Macedo

**USO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*) NA OBTENÇÃO DE
LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em
Química do Centro de Educação e Saúde da
Universidade Federal de Campina Grande –
Campus Cuité, como requisito parcial para
obtenção do título de licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

CUITÉ-PB

2023

M141u Macedo, Andrew Diego Medeiros.

Uso do óleo de mamona (*Ricinus communis*) na obtenção de lubrificantes biodegradáveis. / Andrew Diego Medeiros Macedo. - Cuité, 2023.

54 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2023.

"Orientação: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos".

Referências.

1. Mamona. 2. Óleo de mamona. 3. *Ricinus communis*. 4. Lubrificante biodegradável. 5. Biolubrificante. 6. Química verde. 7. Biomassa. 8. Óleo de mamona - meio ambiente. I. Santos, José Carlos Oliveira. II. Título.

CDU 633.85(043)

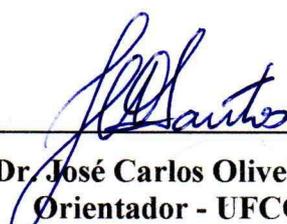
ANDREW DIEGO MEDEIROS MACEDO

**USO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*) NA OBTENÇÃO DE
LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Julgada e aprovada em: 26 / 10 / 2023

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos
Orientador - UFCG



Prof. Ms. Reutemann Alves de Almeida
Membro - UFCG



Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros
Membro - UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a força que deu-me para chegar até aqui. E n'Ele entrego meu destino e vida. E a intercessão de Nossa Senhora das Mercês, mãe e padroeira desta terra.

Aos meus pais Dilma e Adriano que sempre me incentivaram nos estudos e labutas. Aos meus avós, tios e tias, primos e primas pelo apoio ao meu curso e minhas decisões.

Ao Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos por toda dedicação e orientação no PIBIC, e em meu Trabalho de Conclusão de Curso e por todo o cuidado e ensino ao longo da graduação. E também a Prof^a Dra. Joana Maria Farias Barros e ao Me. Reutemann Alves de Almeida pela contribuição neste trabalho.

A todos os meus professores que sempre compartilharam comigo seus conhecimentos e me fazem ser um químico cada vez melhor.

Dedico também às pessoas que marcaram meu curso e estudos, tais como meu primo Adson Lucas, Lucas Castro, Luiza Roque, Higor Henrique, João Pedro, Valdecya Garcia, Mônica Guimarães, Jemesson Mateus, Álida Samara, Ivanzinho de Joventino e entre outros que compartilharam momentos de alegria e estiveram nesta caminhada.

Agradeço também aos colegas do Laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental pelo espaço cedido para pesquisas. E aos colegas do PET como Theo Álex, Gabriela Fialho e Ingridy Lorrany que pude acompanhar e passar um pouco do meu conhecimento para eles.

“Tudo coopera para o bem
daqueles que amam a Deus e
vivem segundo seus desígnios”

Romanos 8, 28

RESUMO

Biolubrificantes são todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres humanos e para o meio ambiente, evidenciando na sua síntese os princípios da química verde. Sintetizar lubrificantes biodegradáveis a partir de recursos renováveis por epoxidação é uma alternativa sustentável frente à química convencional, que se baseia no uso de insumos fósseis, gera resíduos tóxicos e causa impactos ambientais adversos. As aplicações do óleo da mamona são inúmeras. O uso mais importante e que consome a maior quantidade é a fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões sendo também muito usado na produção de plásticos e de fibras sintéticas. Este projeto consistiu na produção de biolubrificantes a partir do óleo de mamona utilizando a transesterificação do óleo, seguido da epoxidação metálica e etílica de seus ésteres. Os materiais envolvidos no processo foram caracterizados através de suas propriedades químicas e físico-químicas. A transesterificação, que transforma o óleo em biodiesel, propiciou um rendimento de 94% para o biodiesel metálico e 92,7% para o biodiesel etílico. Já a epoxidação, reação que transforma o biodiesel em biolubrificante, propiciou um rendimento de 91,3% para o biolubrificante metálico e 87,6% para o biolubrificante etílico.

Palavras-chave: Meio Ambiente, Biomassa, Epoxidação, Sustentabilidade, Biolubrificante.

ABSTRACT

Biolubricants are all lubricants that are quickly biodegradable and non-toxic to humans and the environment, highlighting the principles of green chemistry in their synthesis. Synthesizing biodegradable lubricants from renewable resources through epoxidation is a sustainable alternative to conventional chemistry, which is based on the use of fossil inputs, generates toxic waste and causes adverse environmental impacts. The applications of castor oil are countless. The most important use and which consumes the largest quantity is the manufacture of paints, varnishes, cosmetics and soaps. It is also widely used in the production of plastics and synthetic fibers. This project consisted of the production of biolubricants from castor oil using transesterification of the oil, followed by methyl and ethyl epoxidation of its esters. The materials involved in the process were characterized through their chemical and physicochemical properties. Transesterification, which transforms oil into biodiesel, provided a yield of 94% for methyl biodiesel and 92.7% for ethyl biodiesel. Epoxidation, a reaction that transforms biodiesel into a biolubricant, provided a yield of 91.3% for the methyl biolubricant and 87.6% for the ethyl biolubricant.

Keywords: Environment, Biomass, Epoxidation, Sustainability, Lubricant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	18
Figura 2: Molécula de um triglicerídeo	19
Figura 3: Reação de transesterificação	20
Figura 4: Reação simplificada de epoxidação	22
Figura 5: Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de mamona	32
Figura 6: Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de mamona	33
Figura 7: Éster formado a partir do metanol com o ácido ricinoleico	36
Figura 8: Hidroxila ligada onde o ácido ricinoleico foi retirado	36
Figura 9: 2° éster formado na reação metílica com o ácido linoléico	36
Figura 10: Hidroxila ligada ao local onde se encontrava o ácido linoleico	37
Figura 11: 3° éster formado	37
Figura 12: glicerol	38
Figura 13: Éster etílico formado com o ácido ricinoleico	38
Figura 14: Éster etílico formado com o ácido linoleico	38
Figura 15: Éster etílico formado com o ácido oleico	39
Figura 16: Processo de produção e purificação do biolubrificante metílico de mamona	39
Figura 17: Processo de produção e purificação do biolubrificante etílico de óleo de mamona	40
Figura 18: Representação da estrutura do anel oxirano	41
Figura 19: Epóxido metílico formado a partir do éster formado a partir do ácido ricinoleico	43
Figura 20: Epóxido metílico formado a partir do éster formado a partir do ácido linoleico	44
Figura 21: Epóxido metílico formado a partir do éster formado a partir do ácido oleico	44
Figura 22: Epóxido etílico formado a partir do éster formado a partir do ácido ricinoleico	45
Figura 23: Epóxido etílico formado a partir do éster formado a partir do ácido linoleico	45
Figura 24: Epóxido etílico formado a partir do éster formado a partir do ácido oleico	46

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

HCl - cido Clorídrico

KOH - Hidróxido de Potássio

OMA - leo de Mamona Epoxidado

AOCS - American Oil Chemist's Society

Na₂S₂O₃ - Tiosulfato de Sódio

OGE - leo de Girassol Epoxidado

MAPA - Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos da matéria-prima	30
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos dos ésteres do óleo de mamona (biodiesel).	33
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos dos epóxidos de óleo de mamona (biolubrificantes)	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Óleos Vegetais e Geração de Energia	16
3.2 Óleo de Mamona	17
3.3 Biolubrificantes	19
4 METODOLOGIA	23
4.1 Materiais	23
4.2 Processo de Transesterificação	23
4.3 Processo de Epoxidação	24
4.4 Caracterização Físico-Química	24
4.4.1 Índice de Acidez	25
4.4.2 Índice de Iodo	25
4.4.3 Teor de Sabão	26
4.4.4 Índice de Saponificação	26
4.4.5 Índice de Peróxido	27
4.4.6 Densidade Relativa	27
4.4.7 Teor de Cinzas	27
4.4.8 Teor de Umidade e Voláteis	28
4.4.9 Viscosidade Dinâmica	28
4.4.10 Índice de Hidroxila	28
4.4.11 Teor de Oxigênio Oxirano	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia são essenciais à vida do homem, pois proporcionam maior qualidade de vida. Segundo Ramos *et al.* (2017), cerca de 80% da energia gerada no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural. Esse fato tem desencadeado um problema ambiental grave. Isso é ocasionado principalmente porque o uso de combustíveis fósseis libera elevada quantidade de gases poluentes, como o monóxido de carbono, os quais contribuem, por exemplo, com a intensificação do efeito estufa, aumentando gradativamente o aquecimento global (SANTOS *et al.*, 2019).

Segundo Bizerra *et al.* (2018) são chamados de combustíveis fósseis aqueles de origem animal e vegetal formado ao longo de milhares de anos e que não são renováveis. Dentre isto, um exemplo claro de um combustível fóssil seria o petróleo que é utilizado para geração de energia, mas sua cadeia produtiva e busca desenfreada pelo mesmo, acarreta problemas ao meio ambiente, levando a escassez dos recursos e das reservas além de causar graves impactos a natureza (OLIVEIRA; JUNGER, 2020). A exploração do petróleo e toda a rede produtiva ocasionam graves problemas ambientais, que segundo Santos (2012) a atividade petrolífera oferta riscos a acidentes que causa poluição das águas dos rios e mares, praias, na fauna e flora como ainda podem acontecer vazamentos de gases e óleos, entre outras formas de contaminação. Outra problemática para a sociedade envolvendo a atividade petrolífera são os graves problemas ambientais, que são resultados da liberação excessiva de gases poluentes como monóxido de carbono que contribuem de forma maligna para o aquecimento global e aumento do efeito estufa. Outro ponto a ser discutido é que utilização maciça de motores contribui para o aumento exacerbado de gases poluentes que influenciam para o aquecimento global, ocasionando a dificuldade da volta dos raios solares para o espaço. Isto interfere drasticamente nas mudanças climáticas, derretimento das calotas polares que elevam a quantidade de água nos oceanos (PLÁ, 2002).

O maior agravante na utilização de óleos lubrificantes minerais é a baixa taxa de reciclagem, a ausência de gerenciamento de resíduos e de controle de descarte por parte de seus responsáveis, sendo que a maior quantidade de lubrificantes usados é lançada no ambiente de forma inadequada (SANTOS *et al.*, 2017). Essas preocupações levaram a um crescente interesse em estudos de óleos vegetais para utilização como biocombustíveis,

ainda podemos acrescentar que são também objeto de estudos a utilização e sínteses de biolubrificantes, pois são considerados potenciais substitutos para os óleos minerais convencionais, baseados em petróleo. Assim como há uma preocupação com a escassez do petróleo e com o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para produção de energia, atualmente observa-se também outro problema que atinge a todos: a poluição. Hoje, embora os óleos vegetais representem uma porcentagem ínfima do lixo, o seu impacto ambiental é muito grande no ecossistema (BARTHICHOTO et al., 2013).

Ramalho (2019), afirma que as áreas onde tenha presença da atividade petrolífera podem ser utilizadas, com o devido apoio tecnológico, visando uma visão de forma correta, sem lesar a natureza e afins, gerindo de forma correta os recursos naturais e que promovam a permanência de mananciais, florestas e outros. Podemos enfatizar que há certos males causados pelo petróleo caso não se tenha todos os devidos cuidados em relação aos processos petrolíferos que podem haver consequências atingindo também a sociedade. Em forma exemplificar, a atividade pesqueira pode ser comprometida em caso de acidentes envolvendo o derramamento de óleo. Assim prioriza-se atitudes responsáveis por um meio ambiente limpo e que permita a subsistência da sociedade garantindo atitudes ambientais corretas e que possa ser economicamente fácil para as novas sociedades (OLIVEIRA; JUNGER, 2020).

O crescimento populacional e o desenvolvimento das cidades requerem grandes necessidades energéticas, no entanto esta energia provém de combustíveis fósseis como o petróleo, e seu uso apresenta consequências desfavoráveis à sociedade relacionados ao seu efeito poluidor. Uma maneira de desacelerar tais danos é a utilização de combustíveis menos poluentes, como os biocombustíveis. A produção de biocombustíveis e derivados a partir do óleo de mamona possui várias vantagens, podendo-se destacar, o baixo preço da matéria-prima e, conseqüentemente, do lubrificante, além dos benefícios ambientais (CRUZ et al., 2020). Como desvantagens do processo de produção, a grande quantidade de ácidos graxos livres encontrados na matéria-prima, necessidade de etapas de purificação que aumentam os gastos durante a síntese e também a sazonalidade de culturas que oferecem oferta desigual de matéria-prima em diferentes períodos do ano.

Os óleos vegetais já são utilizados como lubrificantes, devido a sua lubricidade superior, boas propriedades anticorrosivas, contribuindo para melhorar características tais como viscosidade-temperatura, e baixa evaporação, em aplicações industriais como enrolamentos, cortes, desenhos e operações de arrefecimento, tanto puros como em mistura com óleos minerais. Além disso, estes óleos são prontamente biodegradáveis e

ambientalmente seguros, quando comparados aos óleos minerais, devido aos ácidos graxos em sua composição. Algumas outras vantagens dos óleos vegetais incluem o fato de serem obtidas de fontes renováveis e de não apresentarem dependência de óleos estrangeiros. Além de serem benéficos no que se trata do ponto de vista ambiental, os mesmos possuem grande importância sendo evidente, sobretudo em áreas de lubrificação com perda total, aplicações militares, e em atividades ao ar livre, como áreas florestais, mineração, estradas de ferro, pesca, escavações e sistemas hidráulicos agrícolas que exigem em maquinários a presença de compostos que favorecem a lubrificação.

A rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a extração, o transporte e os processos industriais de transformação do petróleo são responsáveis por diversos danos ambientais como derramamentos, geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade, pela contaminação dos lençóis freáticos por gasolina e seus aditivos, pelo acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa (EREDA, 2004).

Quando se ouve falar das aplicações da mamona, parece que ela é uma panaceia para tudo. Na verdade, todas as utilidades da planta são frutos de várias pesquisas em empresas e universidades que, aos poucos, vão se transformando em produtos e isto influencia na melhoria da qualidade de vida para a sociedade. Em outra frente, tem-se a preocupação com a inclusão social, diminuição das importações de diesel mineral e a ambição de proporcionar um novo modelo de gestão do desenvolvimento agrário e energético (CANGEMI *et al.*, 2010). O óleo de mamona pode ser utilizado na fabricação de sabão, produção de biodiesel e outros produtos biodegradáveis, como os biolubrificantes.

Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química; o fato que a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese (MELO, 2020). Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática.

Estudos mostram que a sua combustão direta conduz à carbonização de peças, resistência à ejeção nos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do lubrificante, entre outros problemas (RINALDI *et al.*, 2007). Daí a necessidade do seu uso após processos.

Pesquisas têm mostrado que uma das alternativas para melhorar as características de uso dos óleos vegetais nos motores é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação (biodiesel) e a epoxidação (biolubrificantes) (HWANG *et al.*, 2003; LATHI; MATTIASSON, 2007). Assim, este projeto de trabalho de conclusão de curso será desenvolvido com o objetivo de sintetizar biolubrificantes renováveis a partir de óleo de mamona, que sejam menos agressivos ao meio ambiente, que não contenham aditivos sintéticos, modificadores de viscosidade, inibidores de corrosão e elevada quantidade de metais pesados, visando diminuir custos de produção e minimizar impactos para os diferentes ecossistemas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Obter biolubrificantes a partir do óleo de mamona, por meio das reações de transesterificação e epoxidação metílica e etílica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os ésteres metílicos e etílicos por meio da reação de transesterificação do óleo de mamona;
- Epoxidar os ésteres metílicos e etílicos provenientes do óleo de mamona, utilizando o ácido peracético;
- Caracterizar por análises físico-químicas o óleo de mamona, os ésteres metílicos e etílicos e os epóxidos de ésteres metílicos e etílicos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS E GERAÇÃO DE ENERGIA

O petróleo e seus derivados são muito utilizados principalmente como combustível para movimentar veículos e máquinas. Contudo, é conhecido que as reservas petrolíferas são finitas, difíceis e custosas de serem exploradas, possuindo natureza não renovável e a obtenção dos produtos finais, por exemplo, gasolina, asfalto e diesel, que

possuem maior valor comercial, geram diversos impactos ambientais, como efluentes contaminados, consumo elevado de água e energia, gases nocivos para a saúde e resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. É nesse contexto que outras formas de energia, principalmente renováveis, estão sendo estudadas e desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os impactos ambientais causados durante as etapas da produção energética (ARBAIN; SALIMON, 2010).

Os óleos são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos, formados principalmente por triglicerídeos resultantes da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Fosfolipídios e substâncias insaponificáveis, como ceras e tocoferóis, também podem ser encontrados (SANTOS *et al.*, 2005). Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser iguais ou diferentes entre si e são formados por ácidos carboxílicos de quatro a trinta átomos de carbono.

O emprego de óleos vegetais são ferramentas importantes voltadas para a luta pela consciência ambiental que vise um meio ambiente limpo e consciente. Lima (2021) enfatiza que a utilização dos óleos difunde-se por serem benéficos à natureza e possuir como característica o caráter renovável. O que define a característica química dos óleos e gorduras são as moléculas de triacilgliceróis, é devido a presença de ácidos graxos como ésteres ligados ao glicerol (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

Desde o final do século XIX, testes utilizando óleos vegetais no lugar do óleo diesel têm dado bons resultados (FERRARI *et al.*, 2005). Embora possuindo características renováveis e não poluidoras, os óleos vegetais têm baixa estabilidade termoxidativa, por causa da presença de insaturações e a baixas temperaturas, o escoamento não é eficiente não sendo viável a sua utilização de forma direta nos motores (LATHI; MATTIASSON, 2007; SANTOS, 2005; ARBAIN; SALIMON, 2010; SALIMON *et al.*, 2011). Além disso, a utilização do óleo in natura pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta, reduzir a lubrificação devido à polimerização, provocar obstrução dos filtros de óleo e do sistema de injeção, emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI *et al.*, 2007). Desse modo, fez-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias de transformação química dos óleos para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (RAMOS *et al.*, 2017).

Muitas oleaginosas são estudadas como potencial uso de seus óleos vegetais como biolubrificantes. Silva (2012) realizou a síntese de um biolubrificante a partir de óleo de mamona através da transesterificação com álcool isoamílico em presença de hidróxido de sódio como catalisador, onde o óleo apresentou potencial para uso como biolubrificante.

Os produtos biodegradáveis são bons exemplos para progressão da sociedade, podemos aliar a utilização e produção dos óleos, biodiesel e biolubrificante como modelo de transformação social. Em processos históricos, temos um exemplo claro em método social o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) tendo como premissa a utilização e estímulo para produzir ésteres biodegradáveis como modelo a integrar a agricultura familiar (GARCIA, 2007). As principais diretrizes deste programa são a implantação do programa sustentável que inclua e promova a agricultura familiar de modo que possa garantir menores preços e alta qualidade e suprimento para produção do biodiesel de diferentes culturas de oleaginosas fortalecendo o que as regiões do Brasil são potenciais nos cultivos (MAPA, 2023), porém Ribeiro (2023) aponta que a proposta cujo ponto seria a diversificação na produção do biodiesel por meio de culturas alternativas como: mamona, palma, pinhão manso torna-se ineficaz quando se trata desta política, de modo que pode comprometer o modo sustentável da economia e até mesmo ambiental da produção, pois o preço da soja torna-se ponto comparativo levando no comprometimento da produção.

3.2 ÓLEO DE MAMONA

A mamona pode ser considerada a principal oleaginosa para produção de biocombustíveis na região nordeste, por ser de fácil cultivo, e de ter uma propriedade adaptativa à ambientes semiáridos e seca (Figura 1). A mamoneira é xerófila e heliófila, provavelmente originária da Ásia. No Brasil, sua introdução se deu durante a colonização portuguesa, por ocasião da vinda dos escravos africanos. A origem desta planta é muito discutida, já que existem relatos de seu cultivo na Ásia e na África (MELO, 2008).

Devido ao fato de não existirem substitutos em muitas das aplicações do óleo de mamona, assim como, pela sua versatilidade industrial, a necessidade por este óleo tem aumentado no Brasil e em outros países industrializados. É um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade do ácido ricinoléico. A presença desse triglicerídeo na sua composição é de 90%, em média, contendo três grupos altamente reativos que permitem qualidades específicas à produção

de uma infinidade de produtos industriais.

Figura 1. Mamona (*Ricinus communis*).



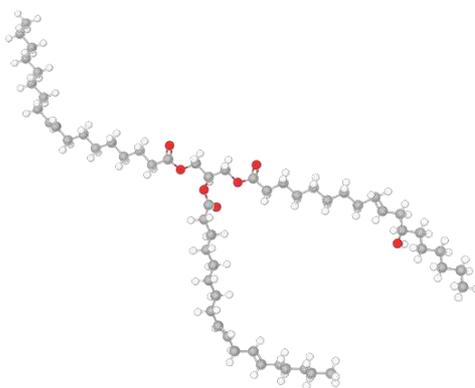
Fonte: Dados da pesquisa (2021)

O óleo de mamona é um líquido viscoso, é o único poliálcool encontrado na natureza e extraído da semente para ser utilizado. Ele é um triglicérido presente em teores de 40 a 50% na semente da planta cientificamente denominada *Ricinus communis* (PEREZ, 2009). Embora impróprio para consumo humano, sua importância se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos (PRATA, 2007). O grupo hidroxila confere, a esse composto, estabilidade e alta viscosidade, que é permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (MELO, 2008).

Os teores de óleo das sementes de mamona variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45%. No processo de extração, o óleo pode ser obtido através de diferentes métodos, extração por solvente ou, ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial (ALMEIDA, 2004).

Considerando que o óleo de mamona é uma mistura de triacilglicerol (Figura 2), o mesmo pode vir a apresentar teores de ácidos graxos que compõem a molécula cujo o percentual em torno de 84,0 a 91,0 % para o ácido ricinoléico, 2,9 a 6,5% de ácido linoléico, e com valores de 3,1 a 5,9 % de ácido oléico, já o ácido esteárico tem percentual de 1,4 a 2,1% e também em torno de 0,9 a 1,5% para o ácido palmítico (MOSHKIN, 1986. apud CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO. 2010).

Figura 2. Molécula de um triglicérido.



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

3.3 BIOLUBRIFICANTES

Segundo Santos et al. (2019), os lubrificantes podem ter origem mineral, sintética e de óleos vegetais. Os lubrificantes minerais são derivados do petróleo, formados basicamente por hidrocarbonetos, como parafinas e naftas, e contêm traços de enxofre, nitrogênio e metais, sendo, portanto, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, devido à natureza não degradável. Os óleos sintéticos também são derivados petrolíferos e incluem as olefinas, outros ésteres sintéticos e polialquilenoglicóis (SALIMON et al., 2011).

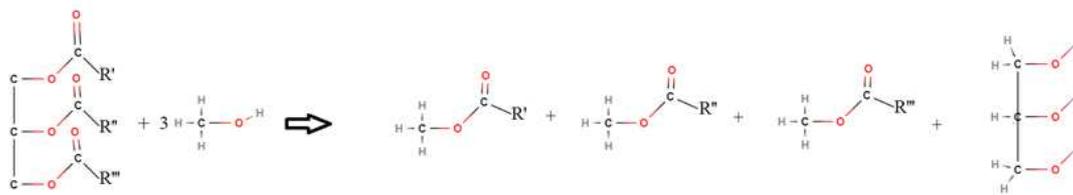
Os lubrificantes são utilizados entre duas superfícies em movimento relativo para formar uma película entre elas que reduz o atrito e conseqüentemente a geração de calor, aumentando a vida útil de seus componentes. São muito utilizados em máquinas e como óleos para corte, porém devido aos riscos de contaminação ao meio ambiente que podem causar, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis sintéticos como alternativa para os lubrificantes convencionais provenientes do petróleo. Razões ambientais e econômicas levam a utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas. Esses produtos apresentam desempenho semelhante aos lubrificantes tradicionais e apresentam as vantagens de serem oriundos de matérias-primas renováveis, menos tóxicos e mais fáceis de serem degradados no meio ambiente (SALIMON et al., 2011).

Os biolubrificantes provenientes de óleos vegetais são formados pela junção entre as moléculas de ácidos graxos de cadeia longa e do glicerol (triglicerídeos). Os triglicerídeos naturais são facilmente biodegradados e apresentam elevada eficiência de lubrificação, contudo, apresentam limitada estabilidade térmica e oxidativa (LATHI;

MATTIASSON, 2007; SALIMON et al., 2011). Para que tais características sejam atribuídas aos lubrificantes de origem vegetal, modificações químicas devem ser empregadas como a reação de transesterificação e de epoxidação.

A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado de éster alquílico, tem características similares ao óleo diesel obtido do petróleo (CONCEIÇÃO et al., 2009). É a reação em que um éster é transformado em outro através da troca de grupos alcóxidos. É o processo em que o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta como o metanol ou o etanol em excesso na presença de um catalisador ácido ou alcalino produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Atualmente o emprego de óleos vegetais, serve para obtenção de biodiesel. O biodiesel é um combustível biodegradável que é obtido por reação de óleos vegetais, óleos residuais, gorduras animais, por processos de reação sobretudo transesterificação (Figura 3). O biodiesel obtido por meio metílico ou etílico tem como suas propriedades físico-químicas parecidas com o diesel do petróleo. Porém tais ésteres são menos danosos, de fácil degradação e possibilitam uma cadeia renovável (OLIVEIRA et al. 2006) O uso do biodiesel permite extinguir graves fontes agressivas ao meio ambiente, o que não seria capaz com a utilização de combustíveis fósseis e o biodiesel reduziria a liberação de partículas danosas, encontrada em veículos (PLÁ, 2002).

Figura 3. Reação de transesterificação.



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Considerados como produtos biodegradáveis onde podemos exemplificar os biolubrificantes sintetizados a partir dos estéres oriundo da mamona abre portas para o mercado que tende a ser promissor, pois certos países possuem a capacidade de atender a demanda, um dos exemplos é o Brasil. Sendo a nação brasileira uma uma escola economicamente eficiente que aliado ao caráter de sustentabilidade ambiental, facilitará grandemente a produção do biocombustível e derivados biodegradáveis (RIZZI et al.,

2010). Segundo Alves et al. (2004) a implantação dos derivados ecologicamente corretos oriundos de produtos agrícolas são um advento de uma nova forma de inclusão social, gerando renda para os pequenos agricultores e uma forma viável para geração de energia elétrica para locais desprovidos de energia. Ainda, a forma correta de utilização do ésteres propicia no combate pela eliminação dos gases causadores da poluição ambiental e a cultura da mamona também contribui para a manutenção da qualidade do solo.

A epoxidação de óleos vegetais tem sido utilizada na obtenção de lubrificantes biodegradáveis conferindo a estes maior estabilidade térmica (EREDA, 2004), sendo uma reação de importância comercial porque os epóxidos provenientes dessas matérias-primas e do oleato de metila, produto da transesterificação deles, têm aplicações como materiais plastificantes e estabilizadores de polímeros (GOUD et al., 2006).

Os óleos e gorduras podem ser epoxidados na forma de ésteres, ácidos graxos ou triglicerídeos, dando epóxidos, que, por sua vez, podem ser utilizados para obtenção de diversos derivados (éter-álcoois, hidroxí-ésteres, éster-álcoois, entre outros). A epoxidação consiste na reação de um composto insaturado com um perácido. Dependendo da força do ácido, o anel oxirânico pode ser aberto, já que o epóxido é mais reativo que os ésteres por conta da tensão do anel. A epoxidação de derivados de óleos vegetais mais limpas, eficientes e viáveis são as duas primeiras. Em escala industrial é utilizada a epoxidação com ácidos percarboxílicos. A epoxidação de óleos vegetais e/ou dos ésteres metílicos com ácido percarboxílicos é a rota preferida em escala industrial (NUNES et al., 2008).

A utilização da mamona para epoxidação é viável. Já se tem estudos que corroboram. Podendo ser afirmadas pelo estudo de Silva (2022, p.58)

O OMA apresentou uma boa estabilidade térmica, com sua maior degradação ocorrendo na temperatura de 438 °C, um pour point menor que - 60 °C, uma viscosidade dinâmica a 40 °C de 590 cP, e de 290 cP a 100 °C, acarretando em um alto índice de viscosidade de 514, além de não ter ocorrido falha por desgaste no teste tribológico.

Temos como porta de entrada uma alternativa para substituição dos combustíveis e lubrificantes derivados do petróleo, pela opção do biodiesel deve-se ao seu poder como combustível limpo e tornam-se aliados importantes em prol de um meio ambiente limpo e consciente e lubrificantes biodegradáveis obtidos quimicamente em reação de ésteres com ácidos. Gebremariam e Marchetti (2018) dizem que a conscientização acerca dos problemas ambientais relacionado a combustão de matéria fóssil, faz-se emergir estudos

sobre a utilização de matérias que substituam o petróleo, estes produtos se destacam como uma opção viável. Segundo Coelho et al. (2020) devido às consequências dos desequilíbrios ambientais no mundo, surge como resposta a utilização de fontes que reduzam a poluição e sejam sustentáveis. Diante disso os biocombustíveis são fontes de estudos que visam mitigar e reduzir a poluição atmosférica.

Sabe-se que para possibilitar a utilização dos triglicerídeos em plásticos e lubrificantes biodegradáveis, os mesmos devem passar por reação química para que sua reatividade cresça através de novas funções dentro da molécula. Logo é usual as reações para formação de epóxi (MARIATH, 2011).

As reações de epoxidação (Figura 4) ocorrem com a quebra da ligação pelo ácido peracético. Logo podemos averiguar que a entrada do oxigênio, deve ser realizada nas duplas ligações, formando uma cadeia fechada com o oxigênio de heteroátomo. E podemos denominar de anel oxirano, nesta função orgânica é que apresenta propriedade lubrificante (OLIVIERI, 2022). Este exemplo estar relacionado a figura 4, onde podemos imaginar a estrutura molecular de formação de um anel oxirano com o 2-butenos com o ácido peracético.

Figura 4. Reação simplificada de epoxidação.



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

O óleo de mamona foi fornecido por uma empresa privada, e por se tratar de um óleo bruto passou por processo de purificação e foi submetido a processos de transesterificação e epoxidação.

4.2 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de mamona a partir do seu índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa foram calculadas as quantidades de álcool (metanol e etanol) e do catalisador hidróxido de potássio necessárias para a realização da reação.

A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool igual a 1:6 e 0,7% de catalisador em massa que nesta síntese utilizou-se o hidróxido de potássio (óleo/catalisador) seguindo a metodologia de (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45°C durante 1 hora de acordo com (FERRARI et al., 2005). No agitador mecânico foram adicionados uma quantidade de óleo de mamona e vagorosamente (para não formar emulsão) uma mistura recém-preparada contendo o hidróxido de potássio dissolvido em metanol ou etanol. Após a adição completa do catalisador e do álcool escolhido em cada rota, a temperatura foi mantida em torno de 45°C durante 1 hora.

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação permitindo a separação das fases: superior contendo o éster metílico ou etílico e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Após o tempo de espera, a fase inferior foi retirada e armazenada num recipiente próprio. Em seguida, foi realizada a lavagem do éster (biodiesel) com água destilada e solução de ácido clorídrico 0,01M.

Foram feitas três lavagens com água destilada (retirar da fase dos ésteres resíduos de glicerol e sabões) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M (neutralizar os ésteres). Para verificar a eficiência da lavagem ácida foi utilizada fenolftaleína. Após as lavagens, foi adicionado de sulfato de magnésio anidro para retirar a água que ainda estiver presente nos ésteres. Em seguida, a fim de remover o álcool que poderia ainda estar presente no éster, foi utilizado um evaporador rotativo.

4.3 PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO

A reação foi realizada utilizando a proporção molar de 1:1,1 éster/ácido peracético. Para cada síntese de epoxidação em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados separadamente 100 g do éster metílico ou etílico obtido do óleo de mamona, e sob gotejamento foi adicionado 140 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sob agitação e aquecimento a 45°C, porém, por tratar-se de uma reação exotérmica que há liberação excessiva de energia em forma de calor, e visando a

manutenção da temperatura, o balão ficou em resfriamento em um banho de água e gelo por 1 hora simultaneamente durante o aquecimento e agitação. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde se retirou a fase inferior, correspondente ao ácido acético, e a fase superior foi lavada duas vezes com 50mL de bicarbonato de sódio 10% até o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização.

A fim de remover a água residual, foi adicionado sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo o epóxido (biolubrificante) obtido de óleo de mamona, agitando-se vigorosamente por 5 minutos e em seguida mantendo-se em repouso durante 30 minutos (NUNES et al., 2008). Para remover o sulfato de magnésio, foi realizada uma filtração a vácuo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

O óleo de mamona foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76), teor de sabão (AOCS Cc 17-95), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53), densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48), viscosidade dinâmica.

Os procedimentos adotados para caracterizar os ésteres metílico e etílico obtidos após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo de mamona.

Os epóxidos de ésteres metílicos e etílicos de óleo de mamona foram caracterizados por meio dos índices de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53), índice de hidroxila (AOCS Cd 13-60) e oxigênio oxirano (AOCS D Cd 9-57), densidade relativa, teor de cinzas, viscosidade, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48).

Todas as caracterizações descritas anteriormente foram realizadas de acordo com as técnicas descritas por Wu et al.(2000) e foram feitas em duplicata.

4.4.1 Índice de Acidez

Num erlenmeyer de 250 mL, foram pesados 10g de amostra e adicionado 62 mL da mistura neutralizada de solventes formada por 31 mL de tolueno e 31 mL de álcool isopropílico. A amostra deve estar bem dissolvida na mistura de solventes. Para facilitar esse processo, pode-se aquecer um pouco. Foram adicionados 2 a 3 gotas de indicador

fenolftaleína e titulado com KOH 0,1N até obter uma coloração rosa permanente durante 30 segundos. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco. O índice de acidez pode ser calculado por meio da equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{W}$$

onde A: volume da solução de KOH 0,1N utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de KOH 0,1N utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de KOH; W: massa da amostra(g).

4.4.2 Índice de Iodo

Num erlenmeyer de 250 mL, foi pesado 0,25 g de amostra, adicionado 10 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs, girando o erlenmeyer para manter maior contato com a amostra. Em seguida, o frasco foi armazenado num local escuro a uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, durante 30 minutos. Após esse tempo, foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio 10%, 100 mL de água destilada e titulado com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N, misturando-se vigorosamente. Quando a coloração marrom estava quase desaparecendo, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido e titulado até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco. O índice de iodo pode ser calculado por meio da equação:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,6 \times N \times (A - B)}{W}$$

onde: N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio; A: volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N utilizado na titulação do branco (mL); B: volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N utilizado na titulação da amostra (mL); W: massa da amostra(g).

4.4.3 Teor de Sabão

Num erlenmeyer de 250 mL, foram pesados 10 g de amostra, adicionado 0,25 mL de água deionizada e agitado vigorosamente. Em seguida, uma solução contendo 0,1 g do indicador bromofenol e 50 mL de acetona neutralizada foi preparada. Foi adicionado no erlenmeyer contendo a amostra, 50 mL dessa solução recém-preparada e caso exista sabão, ocorreu uma separação de fases e a camada superior terá uma coloração verde azulada. Então, a mistura foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,01 N

padronizada até a viragem da coloração verde azulada para o amarelo. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco. O teor de sabão pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Teor de Sabão} = \frac{(A - B) \times N \times 304,4}{W}$$

onde: A: volume da solução de HCl utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de HCl utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de HCl; W: massa da amostra (g).

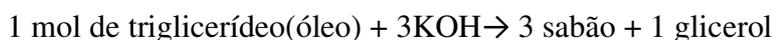
4.4.4 Índice de Saponificação

Num erlenmeyer de 250 mL foram pesados entre 1,2 e 2,2 g da amostra e adicionado 25 mL de potassa alcoólica. Esse erlenmeyer foi conectado a um condensador de bolas e o conjunto foi aquecido suavemente durante 1 hora para que a amostra ficasse completamente saponificada. Em seguida, foi adicionado ao erlenmeyer algumas gotas de fenolftaleína e titulado com solução de HCl 0,5 M até o desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco. O índice de saponificação pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{W}$$

onde: A: volume da solução de HCl 0,5M utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de HCl 0,5M utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de HCl; W: massa da amostra (g).

A partir do índice de saponificação, pode-se calcular a massa molar do óleo através da relação estequiométrica baseada na reação:



$$X \text{ ————— } 3(56,1 \text{ g mol}^{-1})$$

$$1\text{g} \text{ ————— } \text{Índice de Saponificação}$$

4.4.5 Índice de Peróxido

Num erlenmeyer com tampa esmerilhada de 250 mL foram pesados 3 g da amostra e adicionados 30 mL de solução ácido acético:clorofórmio 3:2 (v/v) e misturados com leve agitação. Adicionou-se 0,5 mL de solução de KI 10% e deixou-se em repouso por 1

minuto. Adicionou-se 30 mL de água destilada e 0,5 ml de solução de amido 1%. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N com agitação constante até a cor azul desaparecer. O índice de peróxido pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A - B) \times N}{W}$$

onde: A: volume do tiosulfato utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume do tiosulfato utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de Na₂S₂O₃; W: massa da amostra (g).

4.4.6 Densidade Relativa

Num picnômetro de 5 mL previamente pesado, foram adicionados aproximadamente 5 mL de água destilada e pesada. Em seguida foram adicionados aproximadamente 5 mL da amostra e pesado. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a expressão:

$$d_x = m_x / m_{\text{água}}$$

onde: d_x : densidade relativa da amostra; m_x : massa da amostra (g); $m_{\text{água}}$: massa da água (g).

4.4.7 Teor de cinzas

Com auxílio de uma estufa a 105°C ±5°C, a cápsula de porcelana foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula vazia foi pesada e adicionado aproximadamente 6 g de amostra. A placa com a amostra foi levada à mufla a 550°C ± 5°C por 4 horas. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula com a amostra foi pesada. O teor de cinzas pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\% \text{Cinzas} = \frac{(C - B)}{A} \times 100$$

onde: A = massa da amostra; B = cápsula de porcelana + amostra após mufla; C = cápsula de porcelana + amostra antes da mufla.

4.4.8 Teor de Umidade e Voláteis

Com o auxílio de uma estufa a 105°C±5°C, a placa de Petri foi secada durante 1

hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a placa vazia foi pesada e adicionado aproximadamente 6 g de amostra. A placa com a amostra foi levada à estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a placa com a amostra foi pesada. O teor de umidade e voláteis pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\% \text{Umidade e Voláteis} = \frac{(C - B)}{A} \times 100$$

onde: A = massa da amostra; B = Placa + amostra após estufa; C = Placa + amostra antes da estufa.

4.4.9 Viscosidade Dinâmica

Para determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro marca Quimis modelo Q860M26. Esse equipamento dispõe de cinco rotores distintos entre si em relação ao diâmetro, sendo que para o óleo de mamona será utilizado o rotor nº 2 e para os ésteres metílicos e etílicos e os epóxidos, o rotor nº 1. A viscosidade foi determinada a 40°C . O aquecimento da amostra foi promovido por meio de uma chapa de aquecimento, a temperatura foi medida por um sensor que acompanha o produto.

4.4.10 Índice de Hidroxila

Para a determinação do Índice de Hidroxila, foram pesados em um balão de fundo redondo de 250 mL, 10 g da amostra dos epóxidos de ésteres metílico e etílico de óleo de mamona, adicionado 5 mL do reagente piridina/anidrido acético (3/1 volume) e colocado o balão em banho-maria por 1 hora sobre refluxo. Após o aquecimento, foram adicionados 10 mL de água por meio do condensador para o balão e aqueceu-se em banho-maria com tempo adicional de 10 minutos em refluxo. Foram utilizados 25 mL de álcool butílico para lavagem interna do condensador e os lados do balão. Por fim, foi adicionado 1 mL de solução de fenolftaleína e titulado com potassa alcoólica 0,5 M até a coloração rosa. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença dos epóxidos para se obter o branco.

Paralelamente ao experimento anterior, foram pesados 9 g dos epóxidos para a determinação da acidez. Adicionado 10 mL de piridina e 1 mL de solução de fenolftaleína. A mistura foi titulada com potassa alcoólica 0,5 M até a coloração ficar rosa. O índice de

hidroxila foi determinado pela seguinte expressão:

$$\text{Índice de Hidroxila} = \left[B + \frac{(W.A)}{C} - S \right] \cdot \frac{N.56,1}{W}$$

onde: A: volume da solução de KOH para titulação de acidez, em mL; B: volume da solução de KOH para titular o branco, em mL; C: massa da amostra usada para a titulação da acidez, em g; S: volume da solução de KOH para titular a amostra acetilada, em mL; W: massa da amostra usada para acetilação, em g; N: normalidade ou molaridade da potassa alcoólica.

4.4.11 Teor de Oxigênio Oxirano

Na determinação do teor de oxigênio oxirano, foi pesado 0,3-05 g da amostra dos epóxidos em um erlenmeyer de 250 mL, e então, adicionado 10 mL de ácido acético glacial sob agitação até total dissolução da amostra. Em seguida, foram adicionados 5 gotas do indicador violeta cristal (solução 0,1% em ácido acético glacial) e o sistema foi agitado. Por fim, a mistura foi titulada com uma solução de ácido bromídrico 0,1 M até que a solução passasse para coloração azul esverdeada permanente por 30 segundos. O volume gasto na titulação foi anotado. O cálculo do teor de oxigênio oxirano foi realizado de acordo com a expressão:

$$OO\% = \frac{4,3, V.M}{W}$$

onde: OO%: porcentagem do teor de epóxido, %; V: volume gasto na titulação em mL; M: molaridade da solução de ácido bromídrico; W: massa da amostra de epóxido em g.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de mamona após processo de purificação foi caracterizado mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a legislação em vigor (BRASIL, 2006; BRASIL, 2021), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da matéria-prima.

Parâmetros	Óleo de mamona	Padrões Anvisa
Aspecto	Amarelo escuro	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,47	≤ 0,1
Cinzas (%)	0,05	---
Densidade (g/cm³)	0,980	0,919 - 0,925
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,366	≤ 0,6
Índice de iodo (g I₂/100g óleo)	111,5	120 - 139
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,364	≤ 10
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	212,0	189 - 195
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,037	≤ 10
Massa molar aproximada (g/mol)	796	---
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	27,3	---

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

A umidade do óleo, ficou acima do especificado pela ANVISA, e este fato pode se tornar um problema para obtenção de um biodiesel de qualidade. Ferrari et al. (2005) afirma que esses fatores causam problemas na reação, devido anular o efeito do catalisador provocando ainda a formação de sabão devido a neutralização dos ácidos graxos e interferindo na qualidade final do éster.

Os compostos inorgânicos que não sofreram combustão são denominados cinzas, baseado na literatura, o percentual de cinzas foi menor do que a amostragem realizada por Ramos (2021) que obteve a marca de 0,073% com uma diferença apenas de 0,023%.

Em comparação com a literatura, a densidade apresentou-se acima do esperado. Peres (2008), analisou amostra de óleo de mamona com densidade entre 0,960 a 0,967 g/cm³.

Considera-se pelo índice de acidez como principal função a verificação do estado que o óleo é conservado, como ainda tem correlação com pureza, qualidade, processamento (SOARES, 2003). Segundo Vieira et al. (2018) se a matéria prima não possuir boa qualidade, a a síntese de ésteres pode se tornar inviável devido a sais alcalinos dos ácidos graxos. Como alternativa surge a utilização de catalisador ácido (H₂SO₄ é o mais utilizado) porém não tão eficiente como aquela que emprega catalisador alcalino. Como o índice de acidez apresenta-se dentro dos padrões aceitáveis, estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e mostra o devido cuidado pela matéria prima, o que torna uma excelente forma para obtenção do biodiesel. A

importância do equilíbrio do índice de acidez é essencial para a qualidade da matéria prima. Segundo Araújo et al (2006) a acidez é influenciada devido ao tratamento a qual a semente é recebida, de modo que a qualidade de armazenamento e cuidado com a mesma influenciará no aumento ou não da acidez.

O valor do índice de iodo foi menor que o valor estabelecido pela ANVISA. Deve-se pelo fato da quebra das insaturações, sobretudo nos ácidos graxos que possuem mais ligações duplas, devido aos mesmos possuírem mais facilidades em se degradarem (MOGHARBEL; FREITAS, 2003). O índice de iodo encontra-se na mesma faixa que Farias (2012).

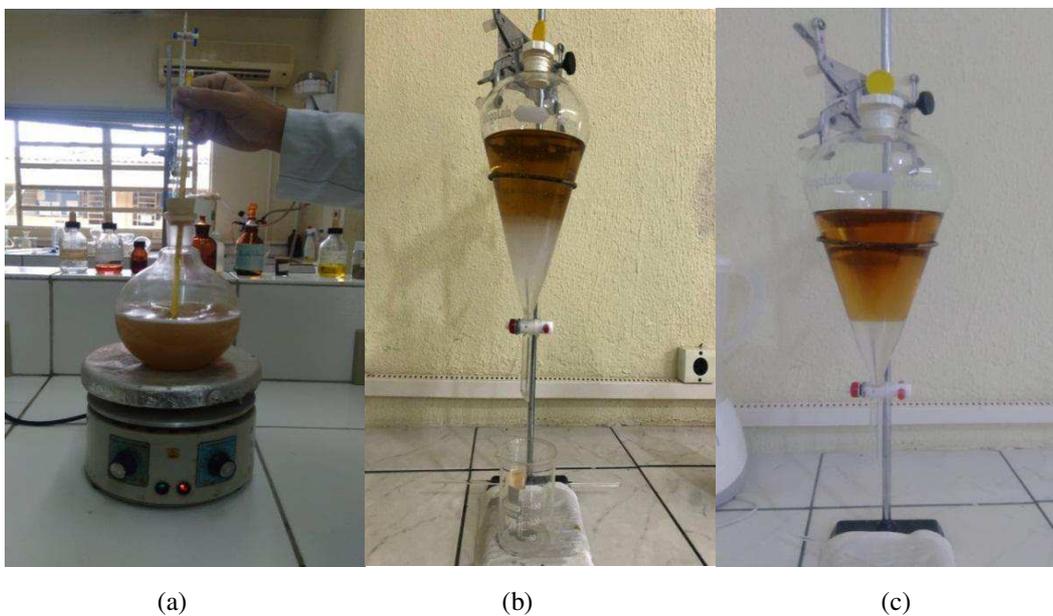
Ribeiro (2006) analisou a viscosidade cinemática do óleo de mamona, com patamar de 285,0 mm²/s. Valor maior que o analisado neste óleo. “A alta viscosidade do óleo de mamona destaca-se em relação aos óleos extraídos das demais oleaginosas. Isso porque a presença do grupo hidroxila do ácido ricinoleico” (RIBEIRO, p. 9. 2006.)

Como principal motivo para a elevação do valor para o índice de saponificação das amostras é que no processo reacional que houve reação entre o óleo com água isso refere-se devido à reação de neutralização dos ácidos graxos livres do óleo demandando mais KOH. Donde a saponificação consiste na formação de lipídio com algum reagente inorgânico alcalino que origina como produto: álcool, glicerina e sal (OLIVEIRA; LUZ; FERREIRA, 2006) o parâmetro é de extrema importância para verificar a qualidade da matéria prima (VIEIRA et al., 2018). E como o percentual de umidade está acima do permitido pela Anvisa, especula-se que pode ter influenciado o processo de saponificação. Um procedimento para equilíbrio deste parâmetro é a destilação para retirada de água, e uso de sulfato de sódio anidro.

A reação de transesterificação proporcionou um rendimento de 94,0% em massa para o biodiesel metílico e 92,7% em massa para o biodiesel etílico, considerando que o rendimento deu-se após o processo de purificação, cujos processos estão ilustrados nas Figuras 1 e 2.

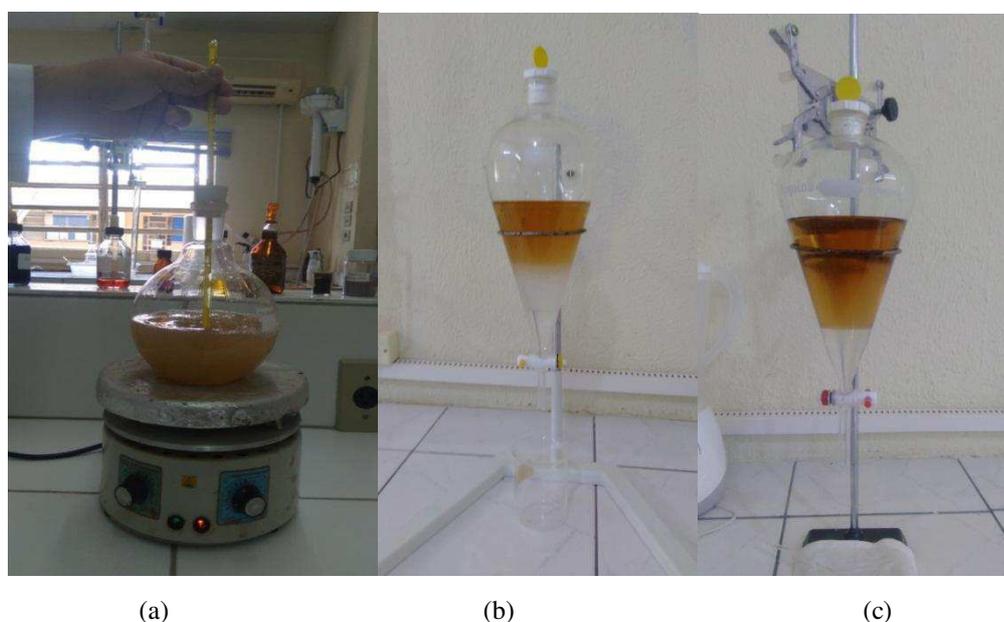
O processo de síntese do biodiesel é promissor, pois foi fácil de obtenção e o rendimento foi proveitoso mostrando valores acima de 90% e o material utilizado é de baixo custo.

Figura 5. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de mamona: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Figura 6. Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de mamona: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Os ésteres obtidos do óleo de mamona pelo processo de transesterificação foram caracterizados mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a legislação em vigor (BRASIL, 2014), conforme Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos dos ésteres do óleo de mamona (biodiesel).

Parâmetros	Ésteres metílicos	Ésteres etílicos	Padrões ANP
Aspecto	Amarelo límpido	Amarelo límpido	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,15	0,75	0,02
Cinzas (%)	0,049	0,048	0,02
Densidade (g/cm³)	0,964	0,958	0,850-0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,666	0,342	≤ 0,5
Índice de iodo (g I₂/100g óleo)	118,6	135,2	Anotar
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,01	0,01	-----
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	101,6	97,1	-----
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,039	0,043	-----
Massa molar aproximada (g/mol)	828	870	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	4,52	4,71	3,0 – 6,0

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Como parâmetro para avaliação da qualidade do biodiesel temos o índice de acidez. O éster metílico, apresentou na mesma faixa que Canesin (2019) na amostra de nº 7 com valor de 0,60 (mg KOH/g óleo). Já o éster etílico, adequa-se na amostra de nº 1 e 2, com valores de 0,30 e 0,32 respectivamente.

O alto índice de iodo é em particular um bom parâmetro para utilização do éster para sintetização do epóxido. Este elevado número será diminuído a partir da abertura das duplas-ligações no processo reacional de obtenção do biolubrificante. Rockembach et. al. (2014), analisaram o índice de iodo com valor de 120 (g I₂/100g óleo), valor que aproxima-se com o éster metílico. Porém menor que o éster etílico.

A Viscosidade Cinemática é de suma importância para que o mesmo tenha funcionalidade nos motores. A viscosidade elevada é decorrência da massa molar e de toda a estrutura química levando problemas para motores, como bombeio, combustão e no sistema de injeção. Charles (2019) sintetizou um biodiesel cuja viscosidade chega a 4,30 (mm²/s), valor que se aproxima com os ésteres metílicos e etílicos. E ainda encaixam-se na legislação da Agência Nacional do Petróleo.

Segundo Escorsim *et al.* (2015), as cinzas são resquícios residuais de origem inorgânica onde não houve combustão, as mesmas são resultadas da presença de metais, estas impurezas podem acarretar corrosão e problemas como formação de depósitos, e até colocar em perigo a saúde humana e risco ambiental. Equiparando-se com a legislação da

ANP, o teor de cinzas dos ésteres obtidos foi maior. Seguindo na literatura, em comparação aos ésteres sintetizados, Medeiros (2019) na síntese de biodiesel a partir do óleo bruto na proporção 1:3 (óleo:álcool) obteve um valor de 0,06% para cinzas, valor maior comparado ao deste trabalho.

Um parâmetro onde avalia o processo cuidadoso e de bom rendimento na formação do biodiesel por transesterificação é o teor de sabão. Este, que serve de averiguação com o controle de qualidade no processo de reação, pois quando não há uma reação com devidos critérios de qualidade e rigorosos processos poderá formar sabão pela característica do óleo reagindo com o KOH e o álcool (metílico e etílico). A ANVISA (2006), na Instrução Normativa N° 49, fala que o índice de sabão é um parâmetro que serve para verificação da quantidade de oleato de sódio resultado da neutralização do catalisador alcalino com ácido graxos do triglicérido. Neste caso, como foi utilizado como catalisador o KOH, será quantificado o oleato de potássio.

A análise de umidade e voláteis serve para definir a quantidade de água na amostra do biodiesel, este ponto está ligado a qualidade do biodiesel, se o mesmo conter umidade, pode-se elevar a acidez favorecendo a corrosão de componentes de armazenamento, ainda favorecendo a hidrólise que produzirá ácidos graxos que acarreta problemas nos motores (OLIVEIRA, 2021). A ANP estabelece o valor de 0,05% para umidade e voláteis, como fator primordial para formação e aumento da umidade admite-se que os ésteres metílicos e etílicos possuem maior quantidade de água e voláteis motivo este explicado, pelo fato de uma das principais formas para o aumento da umidade deve-se devido a facilidade de absorção de água dos reagentes, sobretudo o álcool e o álcali usado na reação de transesterificação (ESCORSIM et al. 2015).

O índice de peróxido é um parâmetro para observar a qualidade dos ésteres sintetizados. Para evitar a degradabilidade dos ésteres e minimizar o aparecimento de peróxidos, pode-se utilizar o antioxidante BHA com concentração de 1000 ppm (ANTUNES JUNIOR. 2017).

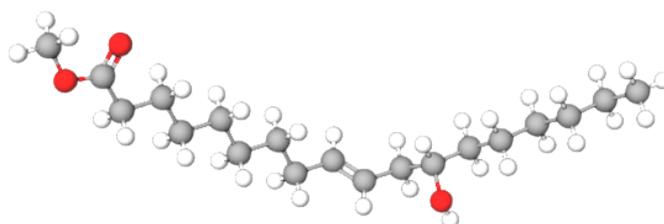
A densidade segundo a ANP deve estar entre 0,850 a 0,900 (g/cm³). Valores em que os ésteres não se enquadram. A densidade é fruto do peso molecular das gorduras, e estar correlacionada com o peso, logo quanto menor o peso, menor será a densidade, e também as duplas ligações entre os carbonos também definirão a densidade (COSTA. 2015).

O índice de saponificação tem por função, caracterizar diversos tipos de óleos mediante a quantidade de matéria básica, que será preciso para saponificar toda a matéria

de lipídios de uma determinada amostra. (VINEYARD; FREITAS. 2014).

Considerando que em termos percentual que a maioria dos triglicerídeos do óleo de mamona é formado por ácidos graxos insaturados como o ricinoleico, linoleico e oleico podemos exemplificar a síntese dos ésteres com base nestes três ácidos. Logo a primeira reação química para síntese dos ésteres, consiste na adição de um substituinte metóxido proveniente do álcool metílico, Logo há quebra da molécula junto ao glicerol e é formado assim o primeiro éster. E uma hidroxila se liga na junto ao carbono para formação da primeira parte do glicerol (OLIVEIRA, et. al. 2007) desta forma podemos desenhar a estrutura molecular do 1° éster formado a partir do metanol com o ácido ricinoléico.

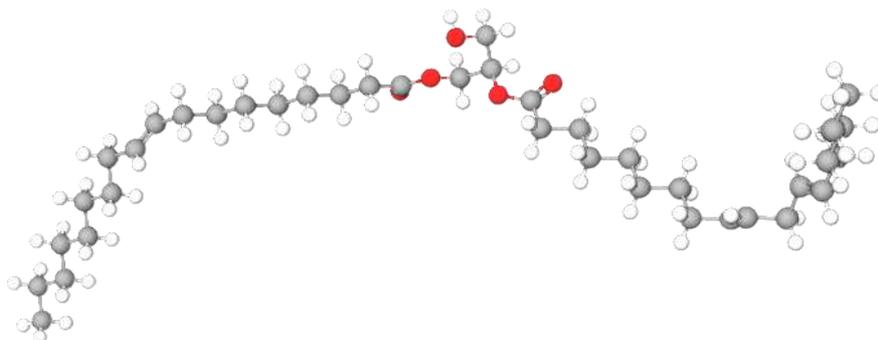
Figura 7. Éster formado a partir do metanol com o ácido ricinoléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

A entrada de uma molécula de hidroxila, permitirá após conclusão da reação, formando o glicerol que pode ser aproveitado em sabões.

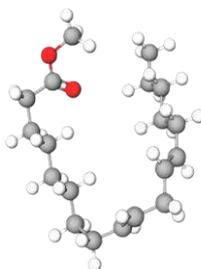
Figura 8. Hidroxila ligada onde o ácido ricinoleico foi retirado:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

A reação tem seguimento com a entrada do metóxido no ácido graxo linoléico e a entrada deste grupamento possibilitará a formação do segundo éster. Logo a reação de transesterificação fará o desagrupamento da molécula do glicerol a qual estar unida no triglicerídeo (OLIVEIRA, et. al. 2007).

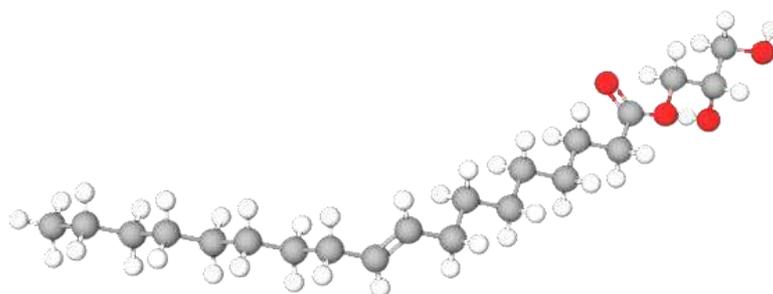
Figura 9. Segundo éster formado na reação metílica com o ácido linoléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Para o prosseguimento da reação e síntese completa do biodiesel metílico, outra hidroxila inserida no carbono onde o ácido linoleico reagiu para formação do segundo éster. E assim se dará a reação do álcool metílico com o ácido oleico restante e formação do terceiro éster (OLIVEIRA, et. al. 2007).

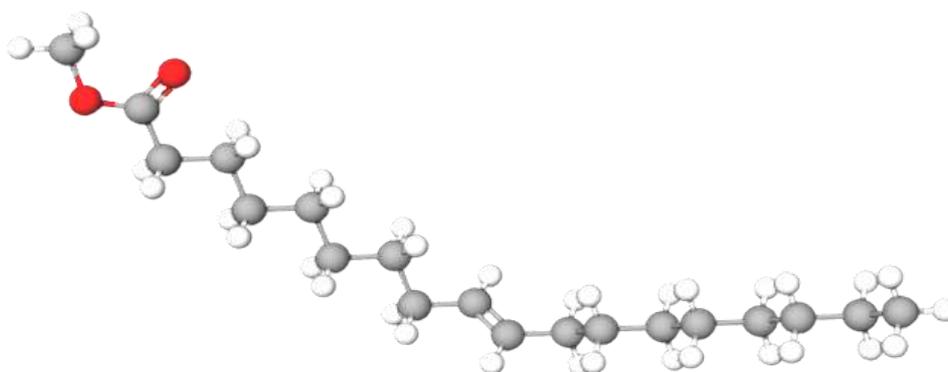
Figura 10. Hidroxila ligada ao local onde se encontrava o ácido linoleico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

A entrada da segunda hidroxila no carbono onde houve a saída do ácido linoléico, possibilitará ainda a reação siga em diante a partir do momento em que conclua-se totalmente após reagir o álcool metílico com o ácido oléico.

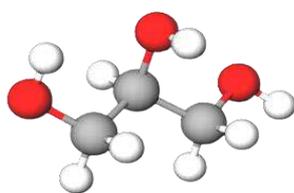
Figura 11. Terceiro éster formado:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Com resultado completo da reação de transesterificação temos como produto o glicerol, que deu-se por meio da entrada da terceira hidroxila no carbono que houve o desprendimento do ácido oléico para formação do terceiro éster.

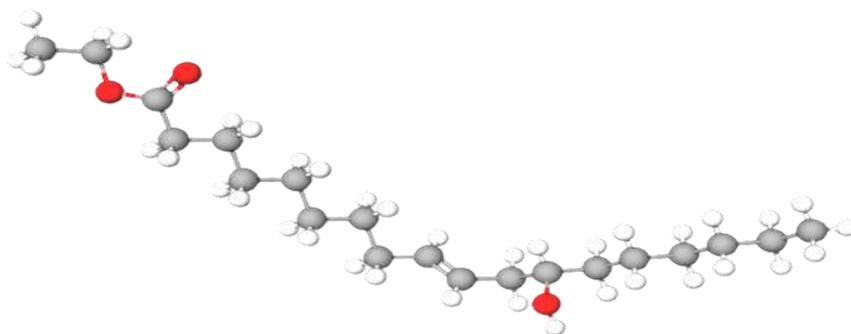
Figura 12. glicerol:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

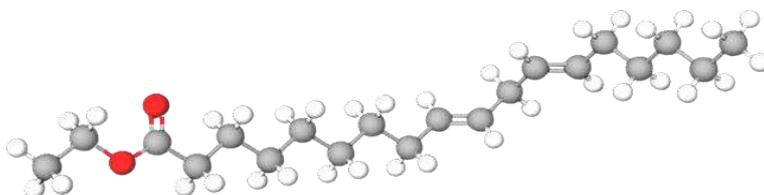
A síntese dos ésteres etílicos seguem princípios parecidos, porém dar-se com a entrada do grupamento etóxido nos ácidos graxos.

Figura 13. Éster etílico formado com o ácido ricinoleico:



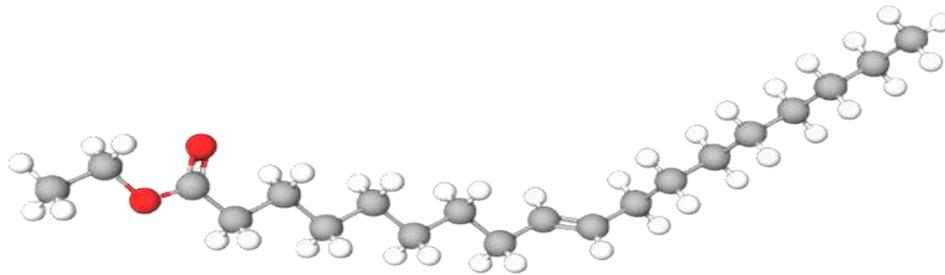
Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Figura 14. Éster etílico formado com o ácido linoléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Figura 15. Éster etílico formado com o ácido oléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Para o desenho molecular foi utilizado o site MolView disponível na internet.

Aqueles ésteres que foram formados dos ácidos graxos com insaturações e que porventura conservaram as características das duplas ligações podem reagir durante o transcorrer para obtenção do biolubrificante. A reação de epoxidação proporcionou em rendimento de 91,3% para o biolubrificante metílico e 87,6% para o biolubrificante etílico, cujos processos estão ilustrados nas Figuras 16 e 17.

Figura 16. Processo de produção e purificação do biolubrificante metílico de mamona.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

Figura 17. Processo de produção e purificação do biolubrificante etílico de óleo de mamona.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

Os epóxidos (biolubrificantes) obtidos do óleo de mamona pelo processo de epoxidação de seus ésteres metílicos e etílicos foram caracterizados mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a literatura, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos dos epóxidos de óleo de mamona (biolubrificantes).

Parâmetros	Epóxido metílico	Epóxido etílico
Aspecto	Marrom claro	Amarelo
Umidade e Voláteis (%)	0,22	0,30
Cinzas (%)	0,032	0,027
Densidade (g/cm ³)	0,999	0,997
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	1,666	1,221
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	284	270
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	7,69	11,11
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,060	0,057
Índice de hidroxila (mg KOH/ g óleo)	23,4	21,2
Oxigênio Oxirano (%)	9,8	7,4
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	41,5	40,9

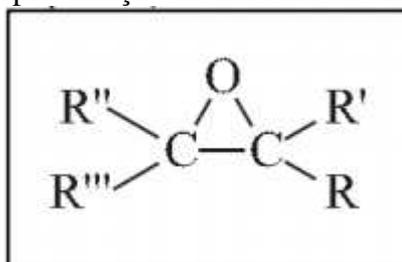
Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

O índice de acidez do biolubrificante teve um aumento em comparação ao mesmo índice do biodiesel, o que demandaria a utilização de um maior percentual de bicarbonato de sódio para uma eficiente neutralização no processo de lavagem. E ainda segundo Pereira (2022) seria também necessário mais KOH para que os ácidos livres sofressem alcalinização e ocorra a neutralização. Silva (2019) na amostra B1 o índice de acidez apresentou 0,31 (mg KOH/g óleo) e no B2 0,38 (mg KOH/g óleo). As amostras de

epóxidos apresentaram altos valores para o índice de acidez com uma diferença média de 75,47%. O índice de acidez também é um parâmetro que demonstra a qualidade do produto obtido e apontador do cuidado e armazenamento da matéria prima e afins.

No índice de saponificação no trabalho de Starling (2016) o maior valor para tal índice, foi a amostra OAM14 chegando a 248,3 (mg KOH/g óleo) com diferença inferior de 35,7 (mg KOH/g óleo) para o epóxido metílico e uma diferença de 21,7 (mg KOH/g óleo) para o epóxido etílico. Santos (2014) obteve um epóxido com grau de insaturação em torno de 1,3 (g I₂/100g óleo) valor inferior comparado aos dois epóxidos, mostrando ainda mais eficaz a formação do biolubrificante. Os valores baixos, comparados ao óleo de mamona e ao biodiesel, são reflexo da quebra de dupla-ligações.

Figura 18. Representação da estrutura do anel oxirano.



Fonte: Cavalcanti 2018, pág 23.

A diminuição do índice de iodo dos epóxidos comparado aos ésteres que foram utilizados para síntese mostra, que houve a quebra das insaturações, favorecendo assim o processo de formação de anéis oxiranos (PEREIRA, 2022). Como reflexo da diminuição do índice de iodo dos epóxidos, houve a formação de anéis oxiranos, provado pelo índice do oxigênio oxirano.

O índice de Oxigênio Oxirano foi comparado ao trabalho de Trajano (2017) em relação a amostra OGE2 com percentual de 6,7% cujo valor foi inferior em comparação ao índice dos biolubrificantes metílico e etílico sintetizados, já a amostra OGE12 mostrou-se superior aos epóxidos. O epóxido metílico comparado ao epóxido etílico obtido por Pereira (2022) encontra-se na mesma faixa, mostrando a eficiência do processo reacional, e ainda apesar do percentual menor do epóxido etílico, houve também eficiência na sintetização, já que valores acima de 6,3% já demonstram a eficácia (BALTACIOGLU et al.; apud PEREIRA, 2022).

Santos (2014) obteve o epóxido com densidade 0,937 (g/cm³), valor inferior aos epóxidos que foram sintetizados a partir do éster metílico e etílico.

Farias et. al. (2021) obteve amostra com 0,909 (meq/Kg) para o índice de peróxido. Comparado a isto os epóxidos obtidos apresentaram uma grande redução no índice, mostrando eficiência no processo de sintetização do epóxido e boa qualidade da matéria prima. Um dos parâmetros que apontam para demonstração da qualidade do produto sintetizado é o índice de peróxido, importante para demonstrar o cuidado com o epóxido e que seu armazenamento ocorreu de forma correta. Tal índice é de suma importância, pois o mesmo mostra a degradação do produto por agentes externos que favorece a formação de subprodutos e radicais livres. “O radical livre produzido provoca novas reações de oxidação o que gera multiplicação de radicais livres e de peróxidos. Os radicais peróxidos possuem estabilidade fraca decompondo-se em produtos intermediários (Aldeídos, álcoois, cetonas e hidrocarbonetos)” (SOUZA, 2008. apud ZANELA, 2008.) Cavalcante (2016, p. 50) fala que “a medida do peróxido é empírica, pois os peróxidos são instáveis e formam componentes transitórios durante a oxidação”.

A presença de compostos inorgânicos que não sofrem a devida combustão podem se agregar ao biolubrificante acarretando diversos problemas. Este percentual é medido pelo teor de cinza (MEDEIROS, 2020). Saboya (2016) nas amostras NH 10, NH 20 e NH 140 obteve um teor de cinzas de 0,005%, valor inferior comparados aos lubrificantes biodegradáveis, donde o metílico obteve um teor de 0,032%, já o etílico um valor de 0,027%. Porém os valores descritos mostram que não houve contaminação de metais em proporções que diminuam a qualidade do produto.

Segundo Pereira (2022) um método de avaliação para verificar se houve quebra de moléculas por ação da água, é o índice de hidroxila. Marques (2016) obteve na amostra E4 obteve o maior valor para o índice de hidroxila chegando a 18,01%, uma diferença de 5,39% para o epóxido metílico e de uma diferença de 3,19% para o epóxido etílico. Enquanto na amostra E3 foi conseguido um valor para o índice de hidroxila 8,40%.

A presença de umidade é um fator importante para avaliar o estado de qualidade do epóxido, e estar diretamente ligada a acidez e a formação de peróxidos. Silva (2019) obteve amostras com umidade de 0,41% para o B1 que ultrapassa a percentagem das amostras analisadas para os epóxidos. Porém, se os epóxidos forem comparados ao B2 com teor de 0,26%, os mesmos estarão na mesma faixa, com variação de 0,04% para mais no epóxido metílico, e para menos ao epóxido etílico. Segundo Macêdo et al. (2021), os valores obtidos demonstram a eficiência no processo de purificação.

O índice de viscosidade encontrado por Sánchez (2017) de 30,13 mm².s⁻¹ é menor que os do epóxido sintetizado, chegando a viscosidade cinemática em termos de diferença

de até $10,37 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Como é sabido que a reação de epoxidação consiste na adição de um átomo de oxigênio em uma dupla ligação, podemos exemplificar de forma pouco minuciosa a partir da reação com os ésteres metílicos e etílico, salienta-se que são apenas exemplificações, o que realmente definirá estruturalmente seriam análises de Infravermelho e RAMAN de H e C.

Com o primeiro éster metílico obtido a partir da esterificação do ácido ricinoleico podemos ter em modelo a primeira estrutura do epóxido. Logo o ácido atacou a insaturação (LEHNEN, 2011)

Figura 19. Epóxido metílico resultante do éster formado a partir do ácido ricinoleico:



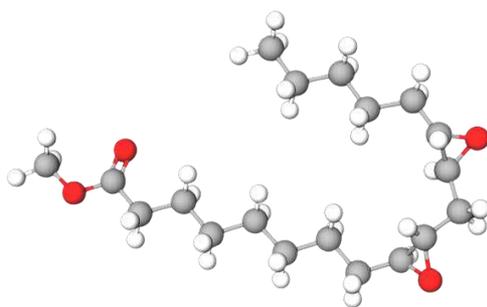
Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Logo podemos notar que a entrada do oxigênio foi a partir do craqueamento da insaturação do nono carbono no ácido ricinoleico. A inserção do oxigênio no ácido linoléico, será necessário duas moléculas do ácido peracético, pois no nono e décimo segundo carbono há insaturações e como produtos principais da reação serão o epóxidos e duas moléculas de ácido etanóico.

Pois a reação de epoxidação consiste na retirada de oxigênio usando o ácido peracético e em produtos finais teremos o biolubrificante e ácido acético. E desta forma podemos analisar que em alguns casos as substâncias do lubrificante tem algum caráter ácido.

Com o êxito da primeira reação envolvida entre o oxigênio e o ácido ricinoleico, dar-se prosseguimento com a reação envolvendo o éster metílico obtido na reação com o ácido linoléico, temos que haverá abertura na insaturação (LEHNEN, 2011) do 9° e 12° carbono (LEHNEN, 2011).

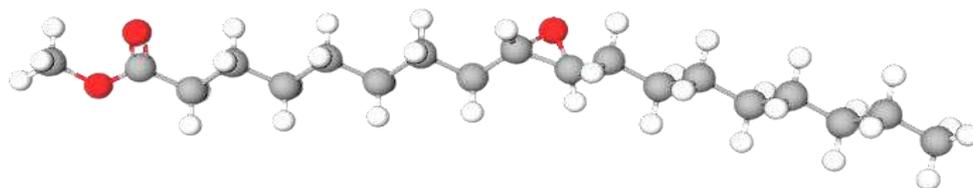
Figura 20. Epóxido metílico resultante do éster formado a partir do ácido linoléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Se levarmos em consideração que todos os ésteres metílicos foram epoxidados podemos ainda imaginar em termos da estrutura molecular a formação do epóxi e abertura das insaturações para a entrada do oxigênio no 9º carbono após reação completa de formação o oxigênio oxirano durante a quebra da ligação dupla (LEHNEN, 2011) do éster metílico reagido com o ácido oléico.

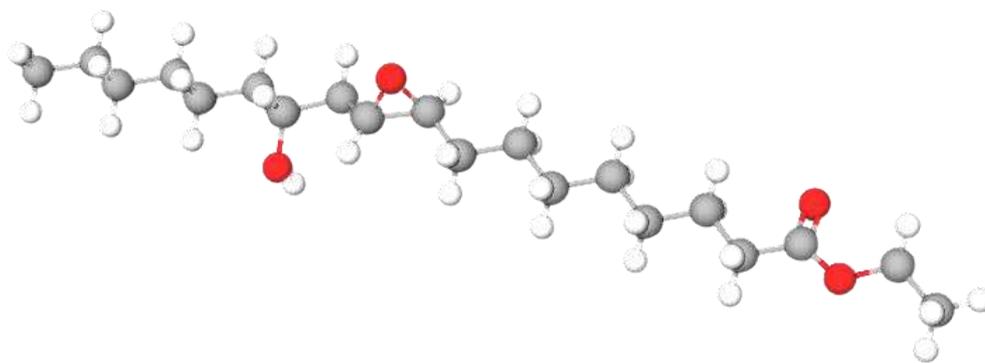
Figura 21. Epóxido metílico resultante do éster formado a partir do ácido oléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Como houve síntese de biolubrificantes obtidos da transesterificação usando o etanol, podemos modelar em meio computacional a forma estrutural que apresentará a primeira molécula do epóxido que foi obtido na reação etílica do éster com o ácido graxo (*R,Z*)-12-Hidroxióctadec-9-enoico conhecido como ácido ricinoleico. Logo o mesmo poderá ter a seguinte estrutura:

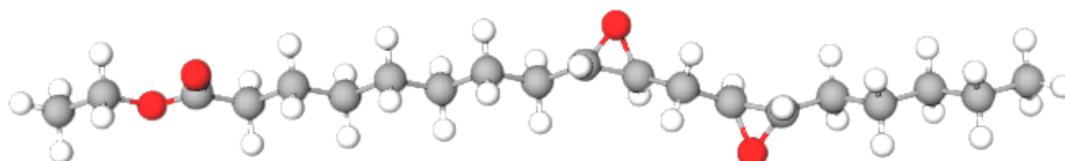
Figura 22. Epóxido etílico resultante do éster formado a partir do ácido ricinoleico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

O seguimento da reação poderá ser continuada a medida que o ácido peracético continuar reagindo com a mistura reacional de ésteres etílicos, dentre um destes encontra-se o que foi formado a partir do momento que reagiu com o ácido linoléico. E a sua estrutura pode ser apresentar a seguinte condição de dois anéis oxiranos, formados do craqueamento da ligação do 9° e 12° carbono.

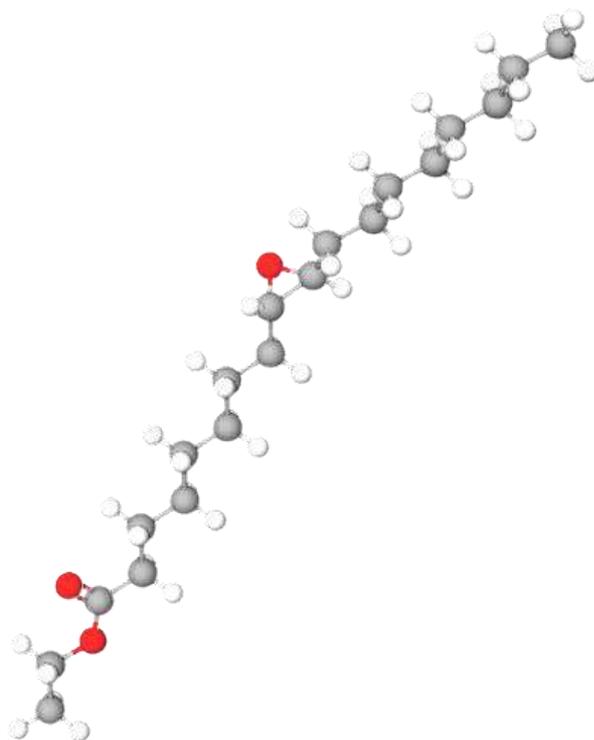
Figura 23. Epóxido etílico resultante do éster formado a partir do ácido linoléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

No processo de transesterificação etílica, e levando em conta que o ácido oléico reagiu com sucesso durante esta etapa, podemos ver em modelo computacional que durante a formação do epóxi, a molécula pode ter em forma estrutural a seguinte maneira descrita na Figura 24.

Figura 24. Epóxido etílico resultante do éster formado a partir do ácido oléico:



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

É preciso sempre atentar-se que as figuras descritas dos epóxidos são apenas modelos estruturais, criados em computador, e a sua estrutura final e averiguação total em termos químicos podem ser verificados com análises espectroscópicas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O biodiesel obtido, com devidos tratamentos pode se tornar uma promissora fonte geradora de energia, sobretudo devido as características pela consciência ambiental. Desta forma, a utilização desta fonte de energia renovável, vem a tornar-se importante por transformação de um meio ambiente limpo e equilibrado. Isto é um pensamento atual que preza por uma sociedade consciente. Surge também melhores oportunidades para o emprego do biodiesel como um forte motivador para consciência da população acerca dos flagelos causados pela indústria petrolífera, e uma forma alternativa para substituição concreta dos combustíveis fósseis.

A utilização da mamona, enfatiza por um meio ambiente sustentável. A mesma é uma excelente fonte para geração de óleo e as características renováveis (fotossíntese) é capaz de eliminar os resquícios das partículas emitidas pelos combustíveis, aliado a isto

surge como ideia que o cultivo desta planta em regiões de escassez hídrica fortalecerá os laços da agricultura familiar, gerando renda para população que tem como sustento a agricultura. Como a mesma adequa-se ao semiárido, o cultivo é promissor para a região do nordeste brasileiro, gerando renda e elevando a região como um potencial para fornecimento de matéria-prima excelente para geração de biodiesel.

Com os devidos tratamentos para que os produtos fiquem dentro dos padrões da ANP, o biodiesel poderá vir a ser um excelente biolubrificante. Garantindo assim outro produto capaz de revolucionar, devido ao caráter biodegradável capaz de propiciar melhores empregos para o biodiesel.

A obtenção do biolubrificante é uma forma viável, além de refletir um meio alternativo para substituição dos lubrificantes que são obtidos do refino do petróleo. Isto pode refletir também uma visão ecológica, pois o seu emprego tornaria uma ferramenta capaz de suprir uma necessidade e não dependeria de matéria prima fóssil, além de um custo-benefício que propicia economia. O alto rendimento da reação permite a possibilidade de ampliar o mercado e tornar atrativo a sua obtenção. Reflexo disso é a facilidade de obtenção da matéria prima, de baixo valor econômico e que possui qualidades enormes para o seu emprego. Com um olhar voltado para a sociedade, toda a cadeia serviria como um transformador social, gerando emprego e renda para os agricultores que dependem do manejo da mamona.

7. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. B., SEVERINO, L. S., LUCENA, A. M. A., OLIVEIRA FREIRE, M. A., GUIMARÃES, M. M. B., BELTRÃO, N. E. M. Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini prensa laboratorial. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Mamona**. Aracajú, SE. 2006.

ALMEIDA, C. M. A produção de mamona no Brasil e o Probiodiesel. *In: I Congresso Brasileiro de Mamona*. Campina Grande: Embrapa Algodão, p.23-24, 2004.

ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. de O. Armazenamento, estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel metílico de soja. **Scientia Plena**, [S. l.], v. 13, n. 3, 2017.

ALVES, M. O.; SOBRINHO, J. N.; CARVALHO, J. M. M. Possibilidades da mamona como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel no Nordeste brasileiro. Fortaleza: Banco do Nordeste, 2004.

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis and characterization of ester trimethylolpropane based jatropha curcas oil as biolubricant base stocks. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 47–58, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução Normativa nº 87 de 15 de Março de 2021. **Estabelece a lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da União, edição 51, Seção 1, p. 261. Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. **Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados**. Diário Oficial da União, Seção 1. Brasília, 2006.

BRASIL. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45 DE 25/08/2014. **Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional**. Diário Oficial da União, Seção 1. Brasília, 2014.

BARTHICHOTO, M.; MATIAS, A. C. G.; SPINELLI, M. G. N.; ABREU, E. S. Responsabilidade ambiental: perfil das práticas de sustentabilidade em unidades produtoras de refeições de Higienópolis, Município de São Paulo. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 14, n. 1, 2013.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2008.

BIZERRA, A. M. C.; QUEIROZ, J. L. A.; COUTINHO, D. A. M. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. **Revista Brasileira de Educação Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 299–315, 2018.

CANESIN, E. A. Caracterização de biodiesel metílico obtido em transesterificação por catálise ácida a partir de óleos residuais de soja. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 10, n. 1, p. 77-92, 2019.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A revolução verde da mamona. **Química Nova na Escola**, v. 32, n.1, p.3-8, 2010.

CAVALCANTE, G. H. R. **Estudo de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante**. 82 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia

Legal) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

CAVALCANTI, S. L. L. **Desenvolvimento e caracterização de biolubrificante a partir do óleo de carnaúba aditivado com micropartículas e nanopartículas de grafite.** 104f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

CHARLES, D. M. **Síntese de biodiesel a partir de óleo de fritura do restaurante universitário da UFMT – Campus Sinop.** 34f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Sinop, 2019.

COELHO, F. L. L.; SANTOS, I. O.; PAIXÃO, D. C.; LHAMAS, D. E. L.; RODRIGUES, G. D. F. P.; MEDEIROS, A. C. G. Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28844-28851, 2020.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 643-646, 2009.

COSTA, S. D. C. **Obtenção e análise de propriedades e parâmetros físico-químicos do óleo de oiticica.** Monografia - UFRN/CT/DEQ - Campus Universitário, Natal, 2015.

CRUZ, A. F. A.; CARVALHO, R. M. M.; OLIVEIRA, F. C. Study of the properties of lubricating oils obtained from biodiesel. **Eclética Química Journal**, v. 45, n. 2, p. 44-53, 2020.

EREDA, T. **Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Federal de Educação Tecnológico do Paraná, Curitiba, 2004.

ESCORSIM, A. M.; KANDA, L. R. S.; PANINI, G.; ZANDONÁ FILHO, A. ; VOLL, F. A. P.; DAGOSTIN, J. L. A.; CORAZZA, M. L.; RAMOS, L. P. Produção de biodiesel etílico de óleo de soja refinado em escala piloto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n.2, p. 10079-10086, 2015.

FARIAS, H. H. Epoxidação metálica do óleo de mamona para síntese de biolubrificante. **Educação, Ciência e Saúde**, v. 8, n. 2, 2021.

FERNANDES, W. D. R. **Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual.** 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão

em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GARCIA, Júnior Ruiz. O programa nacional de produção e uso de biodiesel brasileiro e a agricultura familiar na região nordeste. 2007. 200p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Economia, Campinas, SP.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GOUD, V. V.; PRADHAN, N. C.; PATWARDHAN, A. V. Epoxidation of karanja (Pongamiaglabra) oil by H₂O₂. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 83, n. 7, 2006.

HWANG, H. S.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.

LATHI, P. S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental Science**, v. 69, n. 5, p. 207-212, 2007.

LEDO, P. G. S.; PAULO, J. B. A.; LIMA, R. F. S.; BRANDÃO, P. R. G. Flotação de Calcita utilizando óleos vegetais regionais saponificados. ENTMME - Florianópolis-SC, 2004.

LEHNEN, Débora Rosa. Epoxidação de biodiesel etílico de óleo de fritura. 2011.

LEITE, M. S. **Purificação de biodiesel utilizando argilas organofílicas maranhenses**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Maranhão. São Luís. 2016.

LIMA, R. R. S. **Produção do biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo da cinza da casca da tangerina 'Ponkan' (Citrus reticulata Blanco)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

MACÊDO, A. D. M. **Obtenção de biolubrificante por epoxidação etílica de óleo de soja residual**. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO. Campina Grande: Realize Editora, 2021.

MARIATH, R. M. Estudo das propriedades de polímeros obtidos a partir de derivados de óleo vegetal por técnicas de espalhamento de luz. **Revista da Graduação, [S. l.]**, v. 4, n. 1, 2011.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2023. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mda/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 29/11/2023.

MEDEIROS, L. V. P. Produção de biodiesel a partir do aproveitamento do óleo de coco obtido de material vegetal da região do Semiárido Potiguar. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 68153-68172, 2020

MEDEIROS, L. V. P. **Caracterização físico-química e produção de biodiesel do óleo de coco obtido de material vegetal da região do Semiárido Potiguar**. Monografia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019.

MELO, F. H. Óleos vegetais como alternativas ao diesel. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 21, n. 2, p. 251-267, 2020.

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

MOGHARBEL, A. D. I.; FREITAS, R. J. S. Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo. **Brasil Alimentos**, v. 20, p. 35-37, 2003.

MOSHKIN, V.A. Castor. New Delhi: Amerind, 1986. p. 65-92.

NUNES, M. R. D. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico V/TBHP. **Química nova**, v. 31, n. 4, p. 818-821, 2008.

OLIVEIRA, R. C.; JUNGER, A. P. Use of fossil fuels in Brazil and their environmental consequences. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e466997537, 2020.

OLIVEIRA, J. A.; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 385-390, 2006.

OLIVEIRA, Flavia C. C; SUAREZ, Paulo A. Z; SANTOS, W. L. P dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, n. 3, 2008.

OLIVEIRA, I. L. **Obtenção de biocombustíveis por transesterificação etílica e metílica do óleo residual oriundo de restaurante universitário**. 45 fl. (Trabalho de Conclusão de Curso), Curso de Licenciatura em Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2021.

OLIVIERI, G. V. **Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em reator contínuo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 30, n. 2, p. 179-190, set. 2002.

PELANDA, F. M. **Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de

Tecnologia em Química Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

PEREIRA, A. M. S. **Estudo comparativo das propriedades físico-químicas de biolubrificantes obtidos do óleo de soja refinado e residual**. 44 fl. (Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Licenciatura em Química). Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2022.

PERES, E. U. X. **Síntese e avaliação da atividade de catalisadores obtidos a partir de ácido ricinoleico na produção de poliéster de óleo de mamona (*Ricinus communis*) e ácido tereftálico**. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

PEREZ, H. I. Q. **Produção de biolubrificante para usos especiais**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

PRATA, B. **A Controle supervisorio da cadeia produtiva do biodiesel da mamona baseado em redes de petri**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

RALPH, G. C.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M. Biodiesel A Partir de Óleos Residuais de Espécies Amazônicas por Processos Alternativos. In: **II Congresso de Iniciação Científica PIBIC/CNPq-PAIC/FAPEAM**. 2013

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p.317-369, 2017.

RAMALHO, C. W. N. Os possíveis impactos dos vazamentos de óleo nas comunidades pesqueiras artesanais em Pernambuco: um breve e provisório balanço. Recife: UFPE, 2019.

RAMOS, J. D. F. **Síntese de biocombustíveis por transesterificação metálica do óleo de mamona**. Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO... Campina Grande: Realize Editora, 2021.

RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores**. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

RIBEIRO, Jaqueline Boni et al. SUSTENTABILIDADE DOS BIOCMBUSTÍVEIS NO BRASIL E TOCANTINS: UM RECORTE DOS PRIMEIROS ANOS DA PRODUÇÃO DO BODIESEL. **TÓPICOS ATUAIS EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL E URBANO-VOL. 2**, v. 2, n. 1, p. 82-88, 2023.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RIZZI, B. SILVA; SILVA, G. A. J.; MAIOR, T. S. Mamona como biocombustível. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 317-320, 2010.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B. M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; OLIVEIRA, D. M.; FONTOURA, L. A. M.; CRIZEL, M. G.; MESKO, M. F.; SANTOS, V. O.; PEREIRA, C. M. P. Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom. **Revista Virtual de Química**. 2014.

SABOYA, R. M. A. **Avaliação e desenvolvimento de catalisadores nanoporosos ácidos para obtenção de ésteres sintéticos lubrificantes a partir do ácido ricinoléico**. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)–Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SALIMON, J.; SALIH, N.; ABDULLAH, B. M. Improvement of physicochemical characteristics of monoepoxide linoleic acid ring opening for biolubricant base oil. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 20, p. 1-8, 2011.

SANCHEZ, A. A. C. **Produção de ésteres alquílicos com potencial lubrificante por transesterificação enzimática do óleo de palmiste e álcoois superiores**. 2018. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

SANTOS, E. S. **Desenvolvimento e avaliação tribológica de emulsão O/A a partir de óleo vegetal epoxidado para aplicação em fluídos de corte**. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SANTOS, E. H. **Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado**. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011

SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 18, n. 137, p. 1463-1470, 2019.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal degradation of synthetic lubricating oils: Part II-rheological study. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 6, p. 535-539, 2017.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n.

4, p. 401-405, 2005.

SANTOS, P. V. Impactos ambientais causados pela perfuração em busca do petróleo. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, n. 1, p. 153-163, 2012.

SILVA, J. A. C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel damamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, J. A. B. **Produção de biodiesel e biolubrificantes: avaliação de novos catalisadores e antioxidantes naturais**. 2019.

SILVA, P. S. Modificação dos óleos de mamona e de soja epoxidado para aplicação em biolubrificantes. 2022.

SOARES, T. A. Análise de acidez graxa como índice de qualidade em grãos de soja. 2003.

STARLING, M. F. R. **Desenvolvimento de biolubrificantes a partir dos óleos de pinhão-mansão, macaúba e mamona**. Dissertação de Mestrado. UFMG. 2016.

TRAJANO, M. F. **Síntese de nanopartículas por sputtering em biolubrificantes para aplicações em turbinas eólicas**. 139f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

VIEIRA, J. S., SOUSA, T., ROSAS, L., LIMA, A., RONCONI, C., MOTA, C.. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, v. 41, n. 10, 2018.

VINEYARD, P. M.; FREITAS, P. A. M. Estudo e caracterização do processo de fabricação de sabão utilizando diferentes óleos vegetais. **In: 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, 2014.

WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.

ZANELA, J. Avaliação da influência da luz no índice de peróxido em óleo de soja degomado. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 3, n. 4, 2008.