



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE-UFCG
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE-CES
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA-UAQB
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

Higor Henrique Farias

**EPOXIDAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO PARA OBTENÇÃO DE
LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL**

CUITÉ – PB

2023

Higor Henrique Farias

EPOXIDAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO PARA OBTENÇÃO DE
LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL

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

F224e Farias, Higor Henrique.

Epoxidação etflica do óleo de pinhão-manso para obtenção de lubrificante biodegradável. / Higor Henrique Farias. - Cuité, 2023. 45 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. Pinhão-manso. 2. Combustível fóssil. 3. Pinhão-manso - óleo. 4. Lubrificante biodegradável. 5. Biolubrificante. 6. Química verde. 7. Biomassa. 8. Óleo de Pinhão-manso. I. Santos, José Carlos Oliveira. II. Título.

CDU 633:662.63(043)

HIGOR HENRIQUE FARIAS

**EPOXIDAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO PARA OBTENÇÃO
DE LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL**

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: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos
(Orientador) - UFCG

Prof. Dr. José Antônio Barros Leal Reis Alves
(Examinador) - UFCG

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas
(Examinador) - UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todo cuidado, amparo e força durante a realização desse curso, principalmente nos momentos de dificuldade enfrentados, não me permitindo desistir.

Aos meus pais, Francisco Salustiano de Farias e Franceisa Sonia dos Santos, pela importância dada a minha educação. Aos meus irmãos em especial a minha irmã Monalisa Farias pelo apoio e amor incondicional, sem ela eu não sei se seria capaz de chegar ao fim deste curso.

Agradeço aos meus avós em especial ao meu avó Francisco Odilon de Farias que para mim foi sempre espelho e exemplo como homem e como conduta, agradeço também aos demais familiares.

Ao Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos por toda dedicação e orientação no PIBITI, como também pelos conselhos e pela amizade durante esses anos e por todo cuidado e orientação em meu Trabalho de Conclusão de Curso. E aos professores. Dr. José Antônio Barros Leal Reis Alves e ao Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas pela contribuição neste trabalho.

Agradeço em especial ao meu grande amigo Andrew Diego e seu pai dele Adriano Faustino que no momento de dificuldade me abrigaram em sua casa e fizeram que me senti-se em “casa”.

A todos os meus professores que sempre compartilharam comigo seus conhecimentos e contribuíram diretamente e indiretamente para minha formação.

Dedico também a pessoas que marcaram meu curso e estudos, tais como meu primo Mário William, aos amigos de infância, Antoni Gabriel, Aldo Junior, Anderson Cesar, Maxson que sempre me apoiaram e aos demais amigos que fiz durante o percurso, João Pedro grande amigo, com quem dividi a casa durante o tempo da graduação, Valdecya Aparecida grande amiga, Leandro Soares, Nathan, Jemesson Matheus, Álida Samara, Anderson Silva (Peixeira), Aysla, Joyciele Nogueira, Fernando Silva, Camila Raquel 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 as pesquisas. Emily Camilly, Júlia Daniela e aos demais, que pude acompanhar e passar um pouco do meu tempo.

“Imagine se eu tivesse sorte”

RESUMO

O uso intensivo das reservas de combustíveis fósseis e os problemas ambientais ocasionados por esse uso tem desencadeado uma procura por alternativas energéticas menos agressivas ao meio ambiente. Uma excelente alternativa é a pesquisa constante no desenvolvimento de fontes de energia e de produção de bens que não dependam de matérias-primas fósseis, sendo a obtenção de lubrificantes biodegradáveis a partir de matéria-prima renovável um exemplo desses estudos. Um biolubrificante é um lubrificante biodegradável que tem a capacidade comprovada de ser decomposto em um pequeno intervalo de tempo por meio de processos biológicos naturais em terra carbonácea, água ou dióxido de carbono. O pinhão-manso (*Jatropha curcas*) é uma planta com alto teor de óleo, resistente e perene, tornando-se promissor para produção de biocompostos. Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de lubrificante biodegradável a partir de óleo de pinhão-manso através da transesterificação etílica do óleo, seguido da epoxidação etílica dos ésteres. Os materiais envolvidos no processo foram caracterizados através de suas propriedades químicas e físico-químicas. A transesterificação alcalina, que transformou o óleo em biodiesel, propiciou um rendimento de 71,7%. Já a epoxidação etílica, reação que transformou o biodiesel em biolubrificante, propiciou um rendimento de 93,4%. A maioria das propriedades analisadas mostrou-se adequada aos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A produção de lubrificantes biodegradáveis poderá ajudar de forma significativa na diminuição do impacto ambiental do uso de materiais fósseis para produção de lubrificantes, bem como no aumento da consciência ambiental no desenvolvimento de novas tecnologias.

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

ABSTRACT

The intensive use of fossil fuel reserves and the environmental problems caused by this use have triggered a search for energy alternatives that are less aggressive to the environment. An excellent alternative is the constant research in the development of energy sources and the production of goods that do not depend on fossil raw materials, being the obtainment of biodegradable lubricants from renewable raw materials an example of these studies. A biolubricant is a biodegradable lubricant that has the proven ability to be broken down in a short time by natural biological processes into carbonaceous earth, water or carbon dioxide. *Jatropha curcas* is a plant with high oil content, resistant and perennial, becoming promising for the production of biocompounds. This work consisted of the synthesis and characterization of a biodegradable lubricant from *Jatropha* oil through the ethyl transesterification of the oil, followed by the ethyl epoxidation of the esters. The materials involved in the process were characterized through their chemical and physical-chemical properties. Alkaline transesterification, which transformed the oil into biodiesel, provided a yield of 71.7%. The ethyl epoxidation, a reaction that transformed biodiesel into a biolubricant, provided a yield of 93.4%. Most of the properties analyzed proved to be adequate to the parameters established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. The production of biodegradable lubricants could significantly help to reduce the environmental impact of the use of fossil materials for the production of lubricants, as well as increase environmental awareness in the development of new technologies.

Keywords: Environment, Biomass, Epoxidation, Sustainability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Pinhão-manso (<i>Jatropha curcas</i>).....	5
Figura 2: Reação de transesterificação	8
Figura 3: Representação do anel oxiranico	9
Figura 4: Pesquisa com palavras pinhão-manso e biolubrificante.	9
Figura 5: Peaquisa com palavra biolubrificante.	11
Figura 6: Fluxograma da produção do Biodisel Etílico.	12
Figura 7: Fluxograma da produção do biolubrificante	13
Figura 8: Processo de produção do biodiesel metílico do óleo de Pinhão-Manso....	21
Figura 9: Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de óleos.	22
Figura 10: Processo de produção e purificação do biolubrificante etílico de óleo de Pinhão-Manso	24

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

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

HCl - cido Clorídrico

KOH - Hidrxido de Potássio

ONU- Organizao das Naos Unidas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos da matéria-prima.....	30
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos dos ésteres do óleo de pinhão-Manso (biodiesel).	34
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos dos epóxidos de Pinhão-Manso (biolubrificantes).....	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Óleos Vegetais e Geração de Energia	14
3.2 Óleo de Pinhão-Manso	15
3.3 Biolubrificantes	16
3.4 ESTADO DA TÉCNICA	19
4 METODOLOGIA	20
4.1 Materiais	20
4.2 Processo de Transesterificação	20
4.3 Processo de Epoxidação	21
4.4 Caracterização Físico-Química	22
4.4.1 Índice de Acidez	22
4.4.2 Índice de Iodo	22
4.4.3 Teor de Sabão	23
4.4.4 Índice de Saponificação	23
4.4.5 Índice de Peróxido	24
4.4.6 Densidade Relativa	24
4.4.7 Teor de Cinzas	25
4.4.8 Teor de Umidade e Voláteis	25
4.4.9 Viscosidade Dinâmica	25
4.4.10 Índice de Hidroxila	26
4.4.11 Teor de Oxigênio Oxirano	23
4.4.12 Síntese do biodiesel	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel importante em nossas vidas, pois dependemos dela para quase tudo. Não podemos criar energia, mas podemos usar fontes e processos de conversão que nos permite transformar algo em energia. Nesse contexto, começamos a deslumbrar a energia com ênfase na revolução industrial, onde ela teve um impacto direto nas mudanças nos recursos e meios de produção (CRUZ, 2022). Segundo Ramos et al. (2017), 80% da energia produzida no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural. Neste contexto, os biocombustíveis vem como uma boa alternativa para substituição dessas fontes de energia.

Com o aumento do desenvolvimento industrial do Brasil nos últimos anos tem crescido a demanda por óleos lubrificantes, mas a produção de óleos básicos para lubrificantes a partir de derivados de petróleo não tem acompanhado essa demanda, devido, principalmente, à falta de investimentos do setor, justificando o aumento de importações (SANTOS et al., 2017).

Os lubrificantes são bastante utilizados nos setores industriais e automobilísticos, sendo, os lubrificantes derivados de petróleo os comumente utilizados, embora não sejam

biodegradáveis e sejam danosos à natureza (ADHVARYU et al. 2005). Desta forma, o uso intensivo de lubrificantes à base de petróleo pode causar problemas ambientais como: contaminação de águas subterrâneas, poluição do ar, contaminação dos solos e contaminação dos alimentos, além de vários problemas a saúde.

De acordo com o Relatório de Lacuna de Produção de 2021, desenvolvido por retomadas organizações de pesquisa e pela ONU, é possível visualizar um cenário delicado no futuro se a indústria continuar utilizando combustíveis fósseis nos níveis atuais, cooperando para piorar a situação da crise climática no mundo. Segundo Inger Andersen, diretora executiva do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), “investir em energia e infraestrutura de baixo carbono será bom para empregos, para economias, para a saúde e para a qualidade do ar”. Os lubrificantes à base de óleo vegetal tornam-se, então, uma alternativa para substituição dos lubrificantes à base de petróleo, pois são biodegradáveis, não tóxicos e advindos de fontes renováveis.

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. Apesar de ser energeticamente favorável, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é problemática, daí a necessidade do seu uso após processos químicos. 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). Adicionalmente alguns trabalhos mostrados apontam 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).

Com a busca de fontes renováveis de energia e o advento dos biocombustíveis, surgiram pesquisas relacionadas a diversas plantas oleaginosas. Dentre elas, aponta-se o pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) como uma alternativa por ser uma fonte rica em óleo, pela facilidade de cultivo e pelo custo mais barato que a soja, o milho e o trigo. A semente do pinhão-mansão possui um teor de óleo de aproximadamente 38%, sendo, portanto, uma oleaginosa com grande capacidade de produção de óleo, maior, inclusive que a soja (18%), matéria-prima mais utilizada atualmente para produção de biocombustíveis.

A produção de lubrificantes biodegradáveis a partir de óleos vegetais possui várias vantagens, dentre elas pode-se destacar, o baixo preço da matéria-prima e, conseqüentemente, do lubrificante, além dos benefícios ambientais. 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 deste lubrificante e também a sazonalidade de culturas que oferecem oferta desigual de matéria-prima em diferentes períodos do ano.

As sementes do pinhão-mansão são amplamente utilizadas para extração do óleo para fins combustíveis, podendo ser usada como fonte de energia renovável de baixo custo ou como um substituto para o diesel, querosene e outros combustíveis (MENDOZA et al., 2009). Portanto, sendo considerada uma espécie de relevância para o desenvolvimento da bioenergia, pela grande porcentagem de óleo em suas sementes que podem variar de 40-60%.

O óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) tem sido promissor em sua aplicação como biocombustível de segunda geração, pois tem baixo preço, é facilmente disponível e pode ser produzido de uma forma sustentável e renovável (SÁNCHEZ et al., 2015). Assim, este trabalho de pesquisa foi desenvolvido com o objetivo de sintetizar um lubrificante renovável e biodegradável a partir de óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

-O objetivo dessa pesquisa consiste em obter um lubrificante biodegradável a partir do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), por meio da reação de epoxidação etílica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os ésteres etílicos por meio da reação de transesterificação do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) usando etanol;
- Epoxidar os ésteres etílicos proveniente do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), utilizando o ácido peracético;
- Caracterizar por análises físico-químicas o óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), os ésteres etílicos e o epóxido de éster etílico.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Óleos vegetais e geração de energia

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. Fosfolípidios 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.

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; 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 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.

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. Cardoso (2012) avaliou o uso do óleo de pinhão-mansão como base para fluidos de corte, testando sua capacidade lubrificante, estabilidade oxidativa e desempenho em uma formulação biodegradável e bioestável de fluido de corte emulsionável, concluindo que o óleo apresentou boa capacidade lubrificante.

Em outro trabalho, Silva (2012) realizou a síntese de um biolubrificante a partir de óleo de pinhão-mansão através da transesterificação com álcool isoamílico em presença de hidróxido de sódio como catalisador, onde o óleo apresentou potencial para uso como biolubrificante.

3.2 Óleo de Pinhão-Manso

O pinhão-manso (*Jatropha curcas*), da família Euphorbiaceae, é uma espécie nativa do México, exigente em insolação e com forte resistência à seca. Esta família é composta por cerca de 8000 espécies, pertencentes a 321 gêneros. É uma planta perene, particularmente resistente às condições adversas de clima e solo, cujo potencial para produção de óleo tem sido considerado. Nativo da América Central, o pinhão-manso (Figura 1) vem se adequando a regiões tropicais e subtropicais de todo o mundo, inclusive do Brasil (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007).

Figura 1. Pinhão-manso (*Jatropha curcas*).



Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Essa oleaginosa tem sido utilizada em cultivo tanto para proteção do solo contra erosão como para estabelecimento de cercas vivas, e suas folhas, seu látex, sua casca e seu óleo são bem conhecidos da medicina tradicional.

Na atualidade, seu óleo vem sendo considerado matéria-prima potencial para substituição dos combustíveis fósseis (OPENSHAW, 2000). A produção do pinhão-manso (*Jatropha curcas*) é viável em pequenas propriedades rurais para aplicação deste óleo com fins energéticos, e seu cultivo é amplamente incentivado pelos governos federal e estadual em seus programas de produção de biodiesel, com enfoque na

inclusão social e no desenvolvimento regional, por meio da geração de emprego e renda (ALHERBAWI et al., 2021).

Algumas vantagens da produção de pinhão-manso podem ser destacadas a seguir:

- ✓ Produz por mais de quatro décadas;
- ✓ Produz cinco toneladas de biodiesel por hectare;
- ✓ Pode ser utilizado na conservação do solo;
- ✓ Não requer o uso de defensivos agrícolas;
- ✓ Permite o cultivo em áreas improdutivas.

O óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) é promissor em seu uso como biocombustível de segunda geração, pois tem baixo preço, é facilmente disponível e pode ser produzido de uma forma sustentável e renovável (SÁNCHEZ et al., 2015). Apresenta compostos tóxicos que impedem seu uso direto na alimentação humana. Ainda está em fase de domesticação, que consiste na seleção e adaptação das plantas cultivadas, além do controle de pragas, não existindo plantios em escala industrial.

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).

Algumas das funções dos biolubrificantes:

- ✓ Reduzir as perdas de energia mecânica;
- ✓ Facilitar o movimento das ignições necessárias durante o funcionamento do motor;
- ✓ Reduzir o desgaste dos componentes sujeitos à fricção (durante a fricção das peças, se elas trabalharem sem uma lubrificação, haverá um desgaste maior);
- ✓ Proteger os componentes da corrosão, impedindo que as peças sejam desgastadas por algum ácido;
- ✓ Aumentar a estanqueidade, para que haja maior contato com a água, evitando, assim, a oxidação das peças;
- ✓ Evitar que detritos e sujeiras entupam componentes do motor, fazendo a limpeza.

Outras vantagens dos biolubrificantes que podem ser proporcionadas são:

- ✓ Elevada biodegradabilidade;
- ✓ Reduzida toxicidade, boas propriedades de lubrificação, elevado índice de viscosidade, elevado ponto de inflamação;
- ✓ Seguro quando for utilizá-lo;
- ✓ Aumento da longevidade dos componentes;
- ✓ Distribuição das perdas por evaporação e do óleo;
- ✓ Prevenção do risco de poluição do meio ambiente.

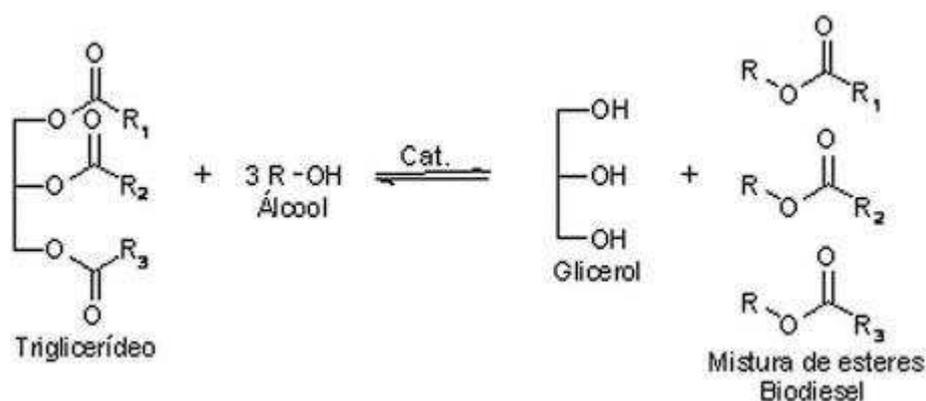
Os biolubrificantes provenientes de óleos vegetais são formados pela junção entre as moléculas de ácidos graxos de cadeia longa e do glicerol (triglicerídeos). Os triglicerídeos naturais são facilmente biodegradados e apresentam elevada eficiência de lubrificação, contudo, apresentam limitada estabilidade 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 é utilizada como um dos principais métodos em todo o mundo. Tecnologia de produção de biodiesel, na qual as matérias-primas são misturadas (óleo vegetal ou gordura animal) e metanol ou etanol são combinados com um catalisador. Isso é para produzir biodiesel.

O metanol é o mais utilizado neste processo devido ao seu alto teor. Devido ao

alto valor do etanol, alguns países utilizam metanol em sua produção. Na transesterificação, triglicerídeos de cadeia longa são primeiro convertidos em ésteres de cadeia mais curta. É produzido a partir de álcoois de cadeia curta (metanol, etanol) e catalisadores (KOH, NaOH). A reação a transesterificação ocorre quando é gerado 1 mol de triglicerídeos (presentes no óleo vegetal). Reage com 3 moles de álcool (metanol, etanol) para formar triglicerídeos. Monoésteres de ácidos graxos que formam o biodiesel como mostra, a Figura 2 mostra como ocorre essa reação.

Figura 2. Reação de transesterificação.



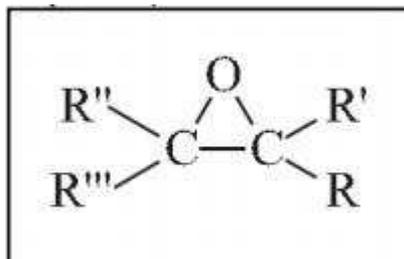
Fonte: Fonte: SANTOS & PINTO (2009)

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.

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)

A epoxidação ocorre envolvendo as duplas ligações presentes nos compostos insaturados, em que o oxigênio é inserido, formando um anel oxirânico (SILVA, 2015), como mostra a Figura 3.

Figura 3. Representação do anel oxirânico.



Fonte: Cavalcanti 2018. pág 23.

3.4 Prospecções tecnológicas do biolubrificante de Pinhão-Manso

O pinhão-manso (*Jatropha curcas*), arbusto pequeno e conhecido em todo o Brasil, porém mais comum nos estados do Nordeste, em Goiás e em Minas Gerais, possui propriedades de seus constituintes que pode revolucionar a indústria.

No presente trabalho, a prospecção tecnológica baseou-se na pesquisa descritiva de documentos disponíveis na base de dados patentários do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), a qual é considerada uma base de informações da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (OMPI). Utilizou-se as palavras-chaves biolubrificante e pinhão-manso. A pesquisa concentrou-se no mês de outubro de 2023, e considerou todos os depósitos de pedido de Carta Patente que apresentaram as palavras-chaves no título e/ou resumo dos documentos disponibilizados até a data supracitada.

Figura 4. Pesquisa com as palavras pinhão-manso e biolubrificante simultâneas.

BRASIL Acesso à informação Participe Serviços Legislação Canais

Instituto Nacional da Propriedade Industrial
Ministério da Economia

Consulta à Base de Dados do INPI [Início | Ajuda?]

» Consultar por: Base Patentes | Finalizar Sessão

RESULTADO DA PESQUISA (23/10/2023 às 16:48:51)
Pesquisa por:
 Todas as palavras: 'BIOLUBRIFICANTE PINHÃO-MANSO no Resumo' \
 Foram encontrados **1** processos que satisfazem à pesquisa. Mostrando página **1** de **1**.

Pedido	Depósito	Título	IPC
BR 10 2012 009727 3	26/04/2012	PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÁLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO	C10M 177/00

Páginas de Resultados:
1

Figura 5. Pesquisa com a palavra biolubrificante.

BRASIL Acesso à informação Participe Serviços Legislação Canais

Instituto Nacional da Propriedade Industrial
Ministério da Economia

Consulta à Base de Dados do INPI [Início | Ajuda?]

» Consultar por: Base Patentes | Finalizar Sessão

RESULTADO DA PESQUISA (23/10/2023 às 16:43:58)
Pesquisa por:
 Título: 'BIOLUBRIFICANTE' \Resumo: 'BIOLUBRIFICANTE' \
 Foram encontrados **10** processos que satisfazem à pesquisa. Mostrando página **1** de **1**.

Pedido	Depósito	Título	IPC
BR 11 2023 011952 9	17/12/2021	ÁLCOOL ACIL TRANSFERASE, ÁCIDO NUCLEICO, VETOR OU CONSTRUÇÃO GÊNICA, CÉLULA HOSPEDEIRA, ORGANISMO TRANSGÊNICO NÃO HUMANO, MÉTODOS PARA PREPARAR UM ÉSTER MONOTERPÊNICO E ACETATO DE LINALILA E PARA PRODUIR UM COMPOSTO DE COMBUSTÍVEL E/OU BIOLUBRIFICANTE, USO DA ÁLCOOL ACIL TRANSFERASE, DO ÁCIDO NUCLEICO, DO VETOR OU CONSTRUÇÃO GÊNICA, DA CÉLULA HOSPEDEIRA OU DO ORGANISMO TRANSGÊNICO NÃO HUMANO, E, KIT	C12N 9/10
BR 10 2019 022180 1	23/10/2019	PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DA HIDROESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE MORINGA OLEIFERA LAM	C10M 101/04
BR 10 2018 011523 5	07/06/2018	PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE ÓLEO VEGETAL	C10M 107/00
BR 10 2016 030267 6	22/12/2016	SÍNTESE DE ÓLEO BÁSICO BIOLUBRIFICANTE OBTIDO POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL IN SITU DA ORBIGNYA SPECIOSA	C10M 177/00
BR 10 2015 004697 9	03/03/2015	BIOLUBRIFICANTE PRODUZIDO A PARTIR DAS VÍSCERAS DE PEIXE	C07C 67/02
BR 10 2014 028962 3	08/10/2014	ÉSTER DE SOJA COMO ÓLEO BASE PARA PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE	C10M 105/34
BR 10 2012 033554 9	28/12/2012	FLUÍDO BIOLUBRIFICANTE PARA CORTE DE PEDRAS	C10M 105/36
BR 10 2012 012323 1	23/05/2012	ÓLEO BIOLUBRIFICANTE E PROCESSO DE PRODUÇÃO	C10M 105/44
BR 10 2012 010842 9	08/05/2012	ÓLEO BIOLUBRIFICANTE DE BASE VEGETAL E PROCESSO DE PRODUÇÃO	C10M 105/02
BR 10 2012 009727 3	26/04/2012	PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE A PARTIR DE BIODIESEL METÁLICO E BIOLUBRIFICANTE OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO	C10M 177/00

Páginas de Resultados:
1

Já existe certa quantidade de patentes envolvendo o pinhão-manso. Consultando a base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) contudo considera-se promissora a expectativa aumento da introdução desta invenção nas operações que demandam aplicações de lubrificantes, em virtude das metas de soluções mitigadoras dos impactos ambientais, como também em virtude do crescimento dos seus volumes de produção e comercialização.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

As sementes de pinhão-mansó foram coletadas no município de Cuité-PB. Logo após foram secas a 100°C em estufa de secagem Quimis por 30 minutos, descascadas e pesadas em balança analítica Quimis. O óleo de pinhão-mansó foi extraído através de extração mecânica em uma prensa hidráulica Ecirtec, aplicando-se pressão equivalente a 30 ton, conforme metodologia descrita por Santos (2012).

4.2 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para obtenção dos ésteres metílicos e etílicos, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de pinhão-mansó 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 (óleo/catalisador) (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45°C durante 1 hora (FERRARI et al., 2005). No agitador mecânico foram adicionados uma quantidade de óleo de pinhão-mansó e vagorosamente (para não formar emulsão) uma mistura recém-preparada contendo KOH e metanol ou etanol. Após a adição completa do catalisador e dos álcoois, 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.

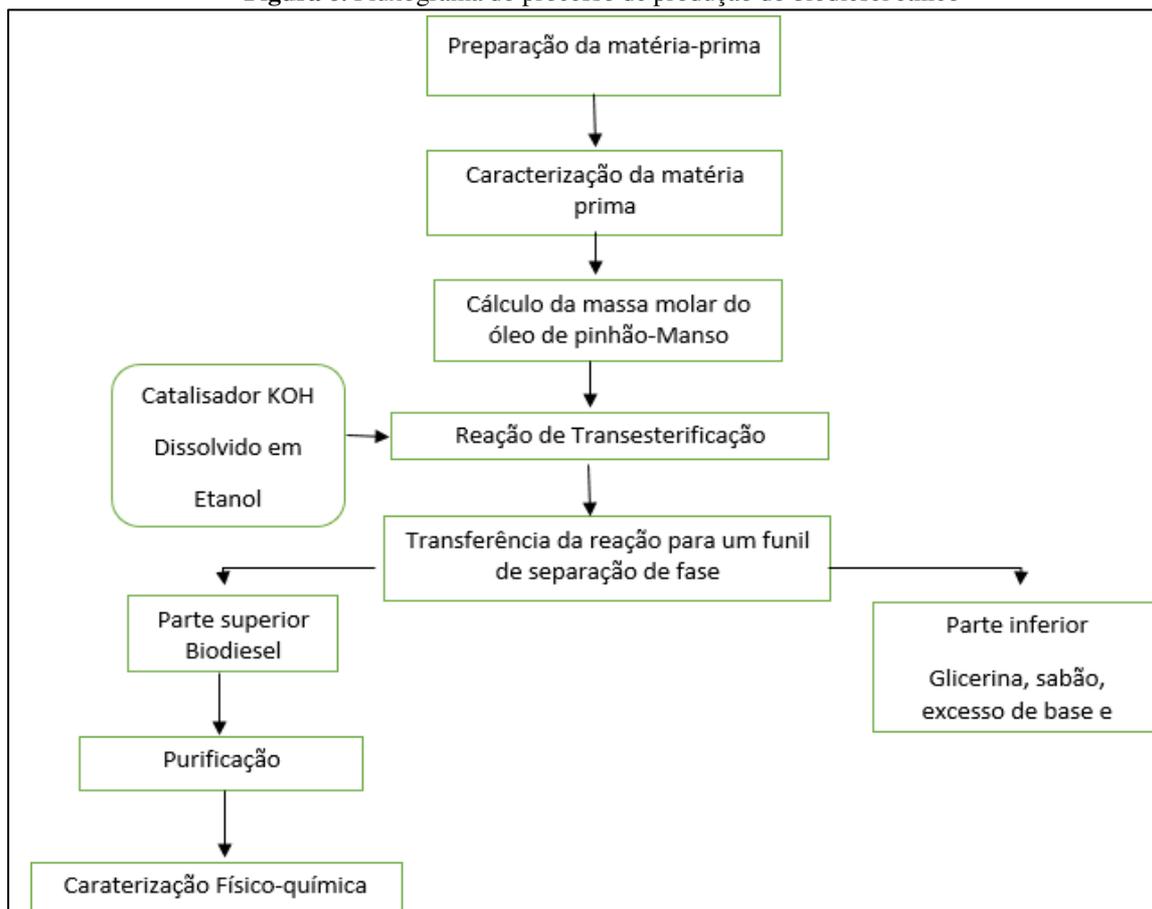
Foram feitas três lavagens com água destilada (retirar da fase dos ésteres resíduos de glicerol e sabões) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M (neutralizar os ésteres). Para verificar a eficiência da lavagem ácida foi utilizada fenolftaleína.

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.

A Figura 6 ilustra o processo de produção do biodiesel através da transesterificação do óleo.

Figura 6. Fluxograma do processo de produção do biodiesel etílico



Fonte: Dados da pesquisa 2023

4.3 PROCESSOS DE EPOXIDAÇÃO

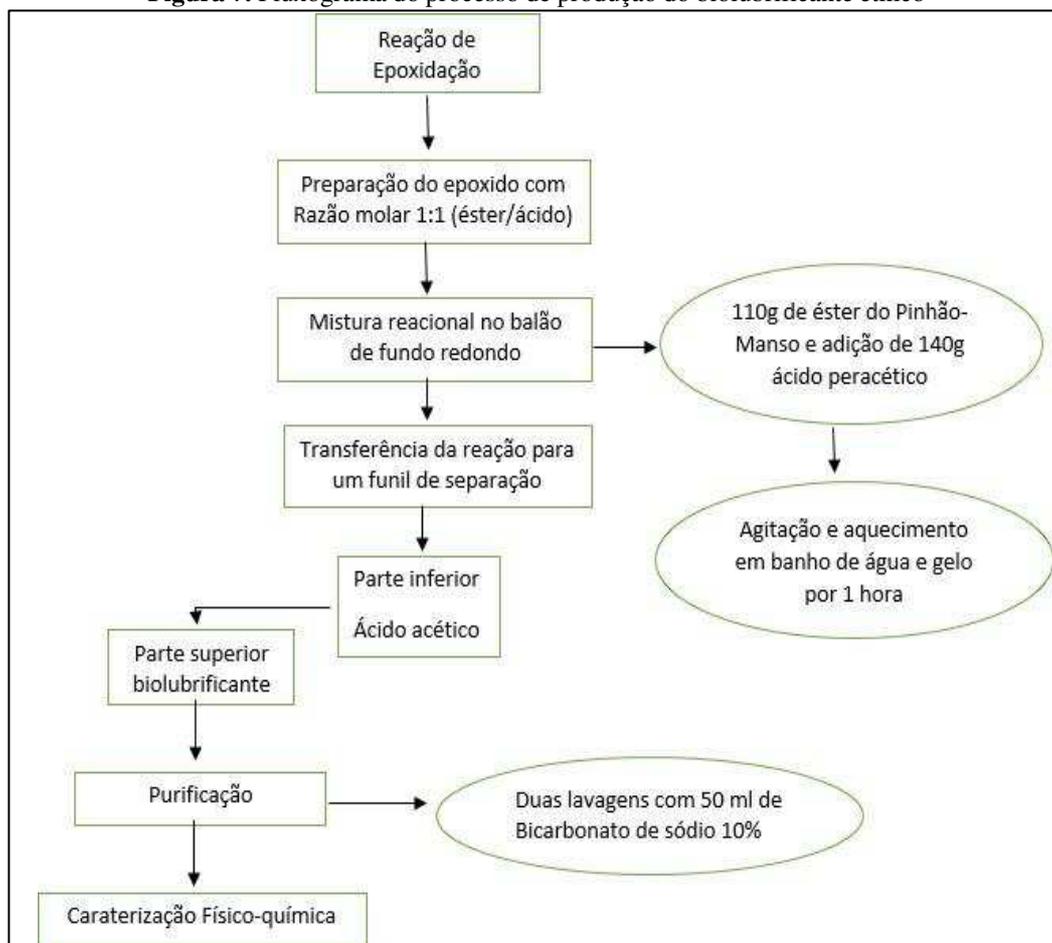
A reação foi realizada utilizando a proporção molar de 1:1,1 éster/ácido peracético. Num balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 100 g do éster etílico obtido do óleo de pinhão-manso, e gota a gota, 140 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sob agitação e aquecimento a 45°C em um banho de água e gelo por 1 hora.

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 pinhão-manso, 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.

Figura 7. Fluxograma do processo de produção do biolubrificante etílico



Fonte: Dados da pesquisa 2023

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

O óleo de pinhão-manso 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 pinhão-manso.

Os epóxidos de ésteres metílicos e etílicos de óleo de pinhão-manso 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).

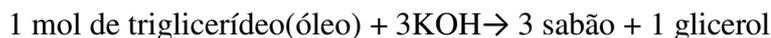
4.4.4 Índice de Saponificação

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:



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

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

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

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 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 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 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 $550^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 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 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 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 pinhão-manso 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 pinhão-manso, 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 1mL 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:

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

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 pinhão-manso 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 do óleo de pinhão-manso.

Parâmetros	Óleo de pinhão manso	Padrões Anvisa
Aspecto	Incolor	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,234	≤ 0,1
Cinzas (%)	0,12	---
Densidade (g/cm ³)	0,991	0,919 - 0,925
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	1,184	≤ 0,6
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	53,93	120 – 139
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,744	≤ 10
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	147	189 – 195
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,007	≤ 10
Massa molar aproximada (g/mol)	1100	---
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	34,5	---

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Avaliando os resultados, observa-se que o teor de umidade foi satisfatório, pois um elevado índice de umidade acelera o processo de corrosão de peças, como também acelera a oxidação do óleo. Já o índice de iodo observado, índice esse que trata da medida de insaturação que classifica óleos, gorduras e é utilizado como controle de alguns processos, o valor obtido para tão índice foi considerado baixo, se levar em consideração os valores estabelecidos pela ANVISA.

Um dos pontos mais importantes a ser analisado é o índice de acidez, pois com ele permite-se verificar o estado de conservação do óleo, e está diretamente relacionado com a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação.

Desta forma, se permite caracterizar a rancidez hidrolítica do óleo, onde foi possível observar que o óleo de pinhão-manso apresenta um elevado nível de acidez, superior ao estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Esses valores elevados referem-se ao decorrer da degradação térmica e oxidativa do óleo (CASTRO et al., 2018), podendo dificultar a reação de transesterificação em catálise básica, pois os ácidos graxos livres tendem a saponificar na presença de um catalisador básico diminuindo o rendimento do biodiesel.

O valor da densidade ($0,991 \text{ g/cm}^3$) estar acima da legislação, segundo a Instrução Normativa Nº 49/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que estabelece que a densidade esteja na faixa de $0,919\text{-}0,925 \text{ g/cm}^3$. Para Oliveira (2021), o grau de insaturação como também o peso molecular dos triglicerídeos estão diretamente relacionados com a densidade, onde quanto maior for o grau de insaturação do triglicerídeo menor será a densidade do mesmo, havendo assim um relação direta entre a densidade e o índice de saponificação, propriedades que dependem das massas das moléculas. Os valores obtidos estão satisfatórios em comparação com os da ANVISA. O índice de saponificação do óleo de pinhão-manso foi de 147 mg KOH/g óleo, resultando próximo ou dentro da faixa quando comparado aos óleos de linhaça e azeitona (SCRIMGEOUR, 2005). O mesmo valor de saponificação reflete o comprimento das cadeias de ácidos graxos, desta forma quanto maior o valor de saponificação, menor a cadeia de ácidos graxos. O índice de saponificação apresentou-se como um valor relativamente baixo, indicando pouco material saponificável.

O índice de peróxido em óleos vegetais torna-se importante, pois estima o grau de degradabilidade da matéria-prima selecionada para a produção do biocombustível, sendo um importante índice na sua aceitabilidade (MELO, 2010), onde nesse trabalho o valor foi relativamente baixo, o que indica uma menor taxa de deterioração do óleo.

A reação de transesterificação do óleo proporcionou em rendimento de $71,7\%$ para o biodiesel etílico, valor bem satisfatório devido a utilização de álcoois bem reativos, o que indica eficiência da reação, cujo processo está ilustrado na Figura 7.

Figura 8. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de Pinhão-Manso:

(a) síntese; (b) purificação



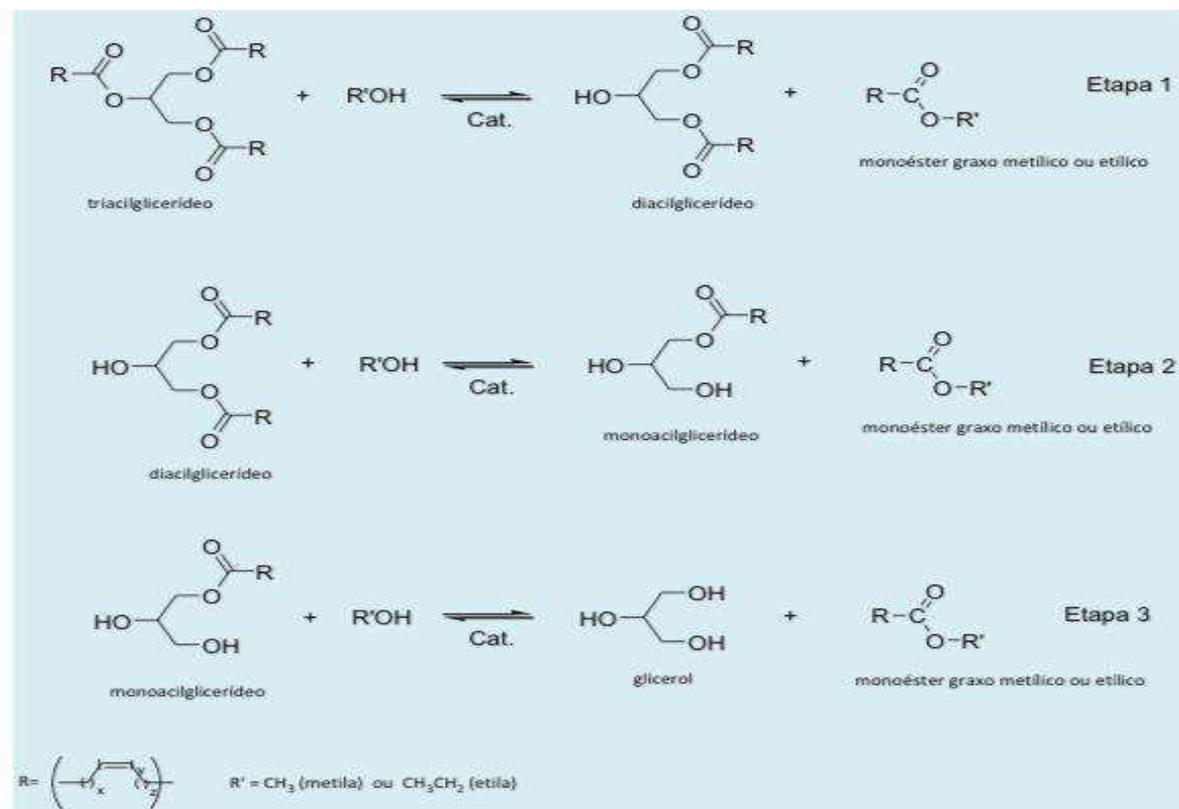
(a)

(b)

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

É importante frisar que existem alguns pontos que ajudam no rendimento de uma reação, tais como o uso de catalisador e a eficiência na separação de fases. Assim que adicionado ao funil de separação, a mistura reacional mostrou duas cores distintas, uma com coloração mais clara (biodiesel) e outra com uma coloração escura (glicerina). Já o uso do KOH como catalisador foi um fator relevante no bom rendimento, sendo mais viável a solubilização do álcool no óleo vegetal (OLIVEIRA, 2021). Comumente a transesterificação dos óleos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois, a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol tem algumas características singulares que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois o insumo é muito produzido no país, além de possuir baixa toxicidade e ser produzido a partir de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar. O mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários (MENEGHETTI et al., 2013).

Figura 9. Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de óleos.



FONTE: Meneghetti et al., 2013.

Os ésteres obtidos do óleo de pinhão-manso 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.

Um dos parâmetros mais importantes é o índice de acidez, pois altos valores desse índice significam uma possibilidade de causa da oxidação e da corrosão de motores. Neste trabalho, esse índice apresentou um valor que está abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (BRASIL, 2014), o que é bom, pois índices elevados de acidez indicam estados de degradação avançado, o que pode afetar a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos e também do biodiesel (BRASILINO, 2010). Outros parâmetros muito importantes são a viscosidade e a densidade que são responsáveis pela boa injeção do biocombustível no motor. A densidade deste biodiesel se apresentou próximo aos valores estabelecidos pela ANP, valor parecido com o valor encontrado na literatura (NETO; FERREIRA, 2018).

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

Parâmetros	Ésteres de óleo	Padrões ANP
Aspecto	Incolor	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,03	0,02
Cinzas (%)	0,004	0,02
Densidade (g/cm ³)	0,994	0,850-0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,475	≤ 0,5
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	38,81	Anotar
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	1,035	-----
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	195	-----
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,59	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	5,9	3,0 – 6,0

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

O biodiesel de pinhão-mansão apresentou índice de iodo de 38,81. Um valor baixo de índice de iodo é bom, pois mostra a diminuição do grau de insaturação, servindo também como um indicativo de menor suscetibilidade a oxidação (MELO, 2010), onde quanto maior esse índice maior o grau de insaturação que está presente na composição do óleo. Esse índice é baseado no fato de que o iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos (ESCORSIM et al., 2014). Outro parâmetro importante é o teor de sabão que neste trabalho obtivemos 1,035 ppm, um valor alto, onde tal índice serve para verificar a quantidade de oleato de sódio resultante da neutralização do catalisador alcalino com ácidos graxos e ésteres.

A metodologia do teor de saponificação é efetuada para que se possa observar a formação de material alcalino, o que se torna necessário para alteração de óleos ou lipídios, onde o valor obtido nesse trabalho está parecido com o valor encontrado no trabalho de Neto e Ferreira (2018) para o óleo de pinhão-mansão.

O teor de cinzas, que é usado para determinar a quantidade de matéria após a queima total da matéria orgânica. O biodiesel de pinhão-mansão possui baixas taxas de

cinzas ao ser realizada sua queima, sendo o valor apresentado nesse trabalho de 0,004%, valor que está menor do que o estabelecido pela ANP, 0,2%. Já a determinação da umidade se faz importante, pois uma elevada quantidade de água pode vir a ser prejudicial ao desempenho do biodiesel, o valor apresentado na Tabela 2 foi de 0,03%, valor muito próximo do estabelecido pela ANP.

O método para a determinação do grau de extensão da oxidação de óleos vegetais é o índice de peróxido, que nesse trabalho apresentou o valor de 0,59 meq/kg. Com a determinação do índice de peróxido, torna-se importante na medida em que serve como uma estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima escolhida para a produção do biodiesel (MELO, 2010). Um nível baixo do índice de peróxido não constitui como uma garantia cabal de boa estabilidade oxidativa, mas sim podendo ser sinal de alteração.

A viscosidade cinemática apresentou um valor de 5,9, estando dentro dos padrões da ANP dos ésteres de óleo de pinhão-manso, e permitiu concluir que a reação de transesterificação foi eficiente para reduzir a viscosidade do óleo original. Um biodiesel muito viscoso pode acarretar alguns problemas como entupimento de peças, devido á queima durante o ligamento do motor.

A reação de epoxidação proporcionou em rendimento de 93,4% para o biolubrificante etílico, cujo processo está ilustrado na Figura 9.

Figura 10. Processo de produção e purificação do biolubrificante etílico de óleo de pinhão-manso.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

O epóxido (biolubrificante) obtido do óleo de pinhão-manso pelo processo de epoxidação de seus ésteres etílicos foi caracterizado mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados listados na Tabela 3 foram comparados com a literatura.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos do epóxido de óleo de pinhão-manso (biolubrificante).

Parâmetros	Epóxido etílico
Aspecto	Incolor
Umidade e Voláteis (%)	0,32
Cinzas (%)	0,011
Densidade (g/cm³)	0,962
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	1,872
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	178
Índice de Iodo (g I₂/100g óleo)	18,23
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,855
Índice de Hidroxila (mg KOH/ g óleo)	17,1
Oxigênio Oxirano (%)	11,5
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	7,8

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

O valor referente ao índice de acidez do biolubrificante foi de 1,872 mg KOH/g óleo, onde a acidez apresentou um aumento se comparada com a acidez da matéria-prima, fato que pode se relacionar à lavagem ácida dos ésteres. Um elevado índice de acidez é inviável comercialmente, pois pode provocar problemas no motor, levando a corrosão de peças, com também é importante para verificar a qualidade, pois se o valor for superior ao valor estabelecido pela ANP pode haver a presença de água o que pode dificultar a combustão (OLIVEIRA, 2021).

O valor apresentado do índice de iodo foi 18,23, valor que está dentro dos valores estabelecidos pela ANP. Vale salientar que este valor se refere à quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos dos triglicerídeos como também a tendência de oxidação. Se compararmos ao valor referente ao biodiesel, esse valor encontra-se na

média, indicando que houve pouca degradabilidade do material. Encorsim et al. (2014) relatam que os fatores da acidez como também do iodo são pontos muito importantes para o controle da qualidade, pois estão diretamente relacionados com os fatores de deterioração por termo-oxidação.

O teor de cinzas são todas às impurezas da queima dos combustíveis, onde a formação de cinzas expressa os resíduos inorgânicos não combustíveis e, um teor muito alto pode significar problemas para o motor como corrosão de peças e entupimento, como também apresenta risco a saúde humana e ao meio ambiente (NETO; FERREIRA, 2018). Neste trabalho, obteve-se um valor de 0,011%. Já o valor de umidade e voláteis foi de 0,33%, onde a alta umidade é um fator que contribui para o alto índice de saponificação que apresentou o valor de 178 mg KOH/g óleo.

O índice de peróxido é um indicador do estado de oxidação como também parâmetro para a determinação do processo de rancidez, e o presente trabalho apresentou um valor de 0,855 meq/kg.

A viscosidade pode ser dita como a propriedade dos fluidos e corresponde ao transporte das moléculas, bem como a resistência que um fluido oferece, e a mesma pode diminuir dependendo do aumento das insaturações, como também da temperatura (CAVALCANTE, 2016). O valor apresentado da viscosidade foi baixo, que associada ao índice de iodo baixo, indicando a existência de uma menor insaturação.

Para o valor do oxigênio oxirano foi encontrado o valor de 11,5, valor muito parecido com o encontrado no trabalho de Medeiros et al. (2021). Esse índice trata da verificação da eficiência da abertura do anel oxirânico. O índice de hidroxila obtido do epóxido etílico foi de 17,1 mg KOH/g óleo, esse valor mostra a presença de hidroxilas no epóxido, e isso está relacionado a elevada presença de ácido peracético que foi utilizado na reação de epoxidação

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos de transesterificação seguido da epoxidação são importante viés de produção de combustíveis e similares, pois apresentam baixo custo de produção e alto rendimento. Outro fator importante na síntese do biolubrificante ser considerado foi à utilização do etanol como solvente. Tal composto provém de matérias-primas renováveis, que o torna uma boa opção do ponto de vista ambiental.

O trabalho mostrou que é possível e eficiente utilizar o óleo de Pinhão-Manso como matéria-prima para obtenção de biodiesel e biolubrificante, como uma alternativa a substituição dos combustíveis e lubrificantes minerais derivados do petróleo. A utilização de biocombustíveis renováveis e de lubrificantes biodegradáveis contribui para a manutenção do equilíbrio ambiental e induz o pensamento crítico voltado à importância da sustentabilidade.

Apresentaram bom rendimento, sendo de 71,7% para o biodiesel etílico, apresentou valor de 93,4% para o biolubrificante etílico do óleo de Pinhão-Manso, deve-se destacar que esse valor, deve-se a boa eficácia na lavagem e o baixo teor de sabão, assim evidenciando o sucesso no processo de epoxidação. Além disso, os biolubrificantes apresentaram propriedades físico-químicas oportunas para utilização desses materiais em máquinas e equipamentos específicos. A finalidade da obtenção do biolubrificante a partir do óleo de pinhão-manso deve ter o intuito de desacelerar os efeitos da degradação ambiental e da poluição atmosférica advinda da dependência dos combustíveis fósseis. Assim o pinhão-manso vem como uma fonte viável a indústria de biocombustíveis, como também pode ser uma boa fonte de renda ao agricultor.

REFERÊNCIAS

ADHVARYU, A. *et al.* Synthesis of novel alkoxyatedtriacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 113-1199, 2005.

ALHERBAWI, M. *et al.* Jatropha curcas for jet biofuel production: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110396-110405, 2021.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel**. Campina Grande: EMBRAPA, 2007.

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.

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. 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.

BRASILINO, M. G. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (Jatropha curcas L) e suas misturas ao diesel**. Tese de doutorado(Química). UFPB, João Pessoa, 2010.

CASTRO, S. V. F. *et al.* Caracterização estrutural e físico-química de biodiesel produzido a partir de óleo residual do refeitório do IFGoiano– campus urutaí. **Multi-**

Science Journal, v. 1, n. 12, p. 47-53, 2018.

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.

CAVALCANTE, G. H. R. **Estudo de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante**. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia). UFMA, São Luís, 2016.

CRUZ, Jefferson, QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: ANÁLISE COMPARATIVA DA OBTENÇÃO DE LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS PELA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL E USADO EM FRITURA. Orientador : José Carlos, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2022. Disponível em <https://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/27404>. Acesso em : 17 Outubro. 2023

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

ESCORSIM, A. M. *et al.* Produção de biodiesel etílico de óleo de soja refinado em escala piloto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 10079-10086, 2014.

FERRARI, R. A. *et al.* 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.

HWANG, H. S. *et al.* Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.

MEDEIROS, A. D. M. *et al.* Obtenção de biolubrificante por epoxidação etílica de soja residual. In.: **Anais do IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Campina Grande: Realize, 2021.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. Dissertação de mestrado (Química). UFPB, João Pessoa, 2010.

MENDOZA, J. *et al.* Tecnologías para aprovechamiento del piñón (*Jatropha curcas* L.) como fuente de biocombustibles em tierras marginales secas del litoral ecuatoriano. **Boletín Técnico**, n. 136, p. 16, 2009.

MENEGHETTI, S. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 1-11, 2013.

NETO, J. V. P.; FERREIRA, T. K. S. **Estudo das propriedades físico-químicas do óleo de pinhão-manso (*JatrophaCurcas*) aplicadas na obtenção de biodiesel provenientes de misturas binárias com óleo de soja e sebo bovino**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade de Uberaba, Uberaba, 2018.

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

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

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 1-15, 2000.

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.

RINALDI, R. *et al.* Síntese de éster metílico: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

Relatório de produção de 2021. **Relatorio lacuna.2021**. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/resources/relatorios/relatorio-sobre-lacuna-de-producao-2021>. Acesso em: 19,11/2023

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 Química, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

SALIMON, J. et al. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 193–200, 2012.

SÁNCHEZ, M. *et al.* A comparative study of the production of esters from Jatropha oil using different short-chain alcohols: optimization and characterization. **Fuel**, v. 143, p. 183-188, 2015.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p. 58-62, 2009.

SANTOS, J. C. O. *et al.* Thermal degradation of synthetic lubricating oils: Part II - rheological study. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 6, p. 535-539, 2017.

SANTO, Erissandro, **CARACTERIZAÇÃO DE BIODISEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO ESEBO BOVINO**. Orientadora: Dra Marta Maria Da Conceição, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2012. Disponível em <https://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/27404>. Acesso em: 17 outubro.2023.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of fatty acids. Scottish crop research institute. Dundee, Scotland. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, v. 2, 2005.

WU, X. et al. 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.