



ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA E FÍSICO-QUÍMICA DE UM LUBRIFICANTE BIODEGRADÁVEL SINTETIZADO PELA EPOXIDAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE ALGODÃO

Júlia Daniela Ferreira Ramos¹, Juliano Carlo Rufino de Freitas², José Carlos Oliveira Santos³

¹ Curso de Licenciatura em Química, Unidade Acadêmica de Biologia e Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, Brasil.

² Prof. Unidade Acadêmica de Biologia e Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil.

³ Prof. Unidade Acadêmica de Biologia e Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil.

Email para correspondência: jose.oliveira@professor.ufcg.edu.br

Resumo

Uma alternativa ao uso intensivo das reservas esgotáveis de combustíveis fósseis e aos problemas ambientais ocasionados por esse uso 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 um exemplo dessas pesquisas. Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de um lubrificante biodegradável a partir de óleo de algodão através da transesterificação metílica do óleo, seguido da epoxidação dos seus ésteres, seguido da caracterização através de suas propriedades químicas e físico-químicas. A transesterificação do óleo de algodão proporcionou ésteres metílicos que apresentam propriedades físico-químicas em concordância com a Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. As análises químicas destes ésteres evidenciaram a efetividade do processo com rendimento de 96%. O biolubrificante obtido pela epoxidação desses ésteres apresentou propriedades específicas que evidenciam suas propriedades fluidas. O índice de oxirano e o teor de hidroxilas associado as análises espectroscópicas evidenciaram que o processo ocorreu de forma adequada com rendimento de 98%. A produção de biolubrificantes a partir do óleo de algodão poderá ajudar de forma significativa na diminuição do impacto ambiental do uso de materiais fósseis para produção de lubrificantes.

Palavras-chave: biolubrificante, meio ambiente, transesterificação, epoxidação.

Abstract

An alternative to the intensive use of exhaustible of fossil fuels reserves and the environmental problems caused by this use is constant research into the development of energy sources and the production of goods that do not depend on fossil raw materials, and obtaining of biodegradable lubricants is an example. of this researches. This work consisted of the synthesis and characterization of a biodegradable lubricant from cottonseed oil through methyl transesterification of

the oil, followed by epoxidation of its esters, followed by characterization through its chemical and physicochemical properties. The transesterification of cottonseed oil produced methyl esters with physicochemical properties in accordance with those of the National Petroleum and Biofuels Agency. The chemical analysis of these esters showed that the process was effective with a yield of 96%. The biolubricant obtained from the epoxidation of these esters showed specific properties that demonstrate its fluid properties. The oxirane index and hydroxyl content associated with the spectroscopic analyzes showed that the process took place properly with a yield of 98%. The production of biolubricants from cottonseed oil could significantly help to reduce the environmental impact of using fossil materials to produce lubricants.

Keywords: biolubricant, environment, transesterification, epoxidation.

1 Introdução

O consumo das fontes de energias vem sendo aumentada aos longos dos anos, tanto pela indústria quanto pelo conforto e qualidade de vida proporcionada ao ser humano. Porém, apesar de assegurar toda comodidade a humanidade as fontes de energias não renováveis, provindas de combustíveis fósseis, podem se esgotar além de desencadear problemas ambientais impactantes. 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 derramamento, 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). Sendo assim, faz-se necessário a utilização de biocombustíveis para um meio ambiente mais sustentável.

Essas preocupações sucederam a um grande interesse em relação aos óleos vegetais com alto teor de ácido oléico, como biocombustíveis e seus derivados, que seria o caso dos lubrificantes por serem matérias-primas renováveis, substituindo então os óleos minerais convencionais, constituídos do petróleo (LATHI; MATTIASSON, 2007). Sabe-se que para alguns tipos de aplicação, os óleos lubrificantes minerais não são capazes de resistir às exigências de performance, como por exemplo, os óleos de motores automotivos atuais, que têm exigências de longos períodos para a troca e de grande estabilidade oxidativa, sendo o uso de bases sintéticas para os novos motores requerida por todas as montadoras de veículos.

O uso inadequado dos lubrificantes obtidos do petróleo são grandes causadores de problemas ambientais, isto é, pelo descarte inapropriado

causando poluição do ar, do solo e conseqüentemente dos alimentos. Logo, os lubrificantes a base de óleos vegetais vem sendo uma boa alternativa para otimizar esses resultados negativos justamente por serem biodegradáveis, não tóxicos e originários de fontes renováveis. Além disso, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química e a realidade de que a sua produção industrial não produz substâncias danosas ao meio ambiente (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática, daí a necessidade do seu uso após processos. Estudos mostraram que a combustão direta dos óleos vegetais conduz à carbonização de peças, resistência à ejeção nos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do lubrificante, entre outras objeções (RINALDI, 2007). Logo estudos encontrados na literatura mostram que alternativas para melhorar o desempenho desses óleos vegetais são as modificações estruturais a citar as reações de transesterificação (biodiesel) e epoxidação (biolubrificante).

Por sua grande resistência à seca, o algodoeiro constitui-se em uma das poucas opções para cultivo em regiões semiáridas, podendo fixar o homem ao campo e gerar emprego e renda no meio rural e urbano, sendo o óleo de algodão o óleo vegetal mais antigo produzido e consumido em larga escala, além de sua utilização na indústria de biocombustíveis. O algodoeiro (*Gossypium sp.*) é a única espécie domesticada, tida em termos econômicos como cultura trina devido ter sido constituída na segunda atividade econômica do mundo, e por produzir fibra – seu principal produto – que atualmente veste quase metade da humanidade, por seu óleo que serve para alimentação humana e para produção de energia (biodiesel). A produção de biolubrificante a partir do óleo do caroço do algodão visa o uso de uma fonte de energia renovável, menos poluente, que fortaleça tanto o grande como o pequeno produtor, buscando o aproveitamento total do algodão, sem tirar o foco principal de sua produção, que é para indústria têxtil. Assim, este projeto de pesquisa será desenvolvido com o objetivo de sintetizar um lubrificante renovável e biodegradável a partir de óleo de algodão.

2 Metodologia

2.1 Material

O óleo de algodão que foi utilizado durante o procedimento trata-se de um óleo vegetal refinado de semente de algodão, com antioxidante e antiespumante, sendo adquirido no comércio local. A amostra foi submetida aos processos de transesterificação e epoxidação.

De acordo com a embalagem do óleo utilizado, o óleo de algodão é composto por ácido linoléico (49 a 58%), ácido oléico (15 a 20%), ácido palmítico (22 a 26%), além de ácido beênico e ácido lignocérico/ácido araquídico (10%). Sua composição é rica em tocoferóis, que são uma excelente fonte de vitamina E, antioxidantes e ácidos graxos insaturados e saturados.

2.2 Transesterificação

Para obtenção dos ésteres metílicos, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de algodão a partir do seu índice de saponificação. Conhecendo-se essa massa foram calculadas as quantidades de álcool (metanol) e de catalisador (KOH) necessárias para a realização da reação. A transesterificação foi realizada usando 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).

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação permitindo a separação das fases: superior contendo o éster 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. Posteriormente 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 utilizou fenolftaleína. Após as lavagens, adicionou-se sulfato de magnésio anidro para retirar a água que ainda estivesse presente nos ésteres. Em seguida, a fim de remover o metanol que poderia ainda estar presente no éster, utilizou um evaporador rotativo.

2.3 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 100g do éster metílico obtido do óleo de algodão, e gota a gota, 140 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sobre 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 (biolubrificante) que lavou-se duas vezes com 50 mL de bicarbonato de sódio 10% até o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização. A fim de remover a água residual, adicionou sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo o epóxido (biolubrificante) obtido de óleo de algodão, 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, realizou uma filtração a vácuo.

2.4 Caracterização Química

O óleo de algodão, os ésteres metílicos de óleo de algodão (biodiesel) e o epóxido de ésteres metílicos de óleo algodão (biolubrificante), foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C . Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro marca BOMER modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio, na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} . Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um equipamento GEMINI 300BB. Em tubos de ressonância de 5mm de diâmetro, foram colocados 30mg do composto a ser analisado, 0,7 mL de clorofórmio deuterado e uma gota da referência TMS (tetrametilsilano).

2.5 Caracterização Físico-Química

O óleo de algodão foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd3d-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 metílicos obtidos após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo comercial de algodão.

Os epóxidos de ésteres metílicos de óleo de algodão foram caracterizados por meio dos índices de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53), 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 duplicatas.

3 Resultados e Discussão

Para conhecer adequadamente a composição do óleo utilizado foram realizadas análises químicas. A caracterização espectroscópica do óleo de algodão mostrou que os espectros de Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C corroboraram com as estruturas esperadas. O espectro de IV (Figura 1) apresenta banda forte e intensa em torno de 1740cm^{-1} característica de carbonila de ácido carboxílico, além disso apresenta banda forte em torno de 3000cm^{-1} referente aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H sp^3 . O espectro de RMN de ^1H (Figura 2) apresenta nove sinais quimicamente diferentes com somatório de integrais igual a 30 correspondendo ao número provável de hidrogênios na estrutura estando de acordo com o proposto. O espectro de RMN de ^{13}C apresenta nove sinais quimicamente diferentes tendo um somatório de integrais de 41 estando de acordo com o composto esperado (Figura 3).

Pela Instrução Normativa nº 49/2006 da ANVISA o óleo de algodão apresentou no parâmetro de umidade e voláteis um valor abaixo dos padrões estabelecidos, mostrando-se dentro do valor padrão. O teor de umidade e voláteis tem a capacidade de indicar a quantidade de água presente no óleo em análise, logo o valor apresentado é adequado para a produção de biodiesel. O teor de cinzas apresentou um valor de 0,03% que quando comparado ao trabalho de Tofanini (2004) ficou perceptível que seu valor foi um pouco elevado em relação aos óleos de soja, girassol, milho e arroz.

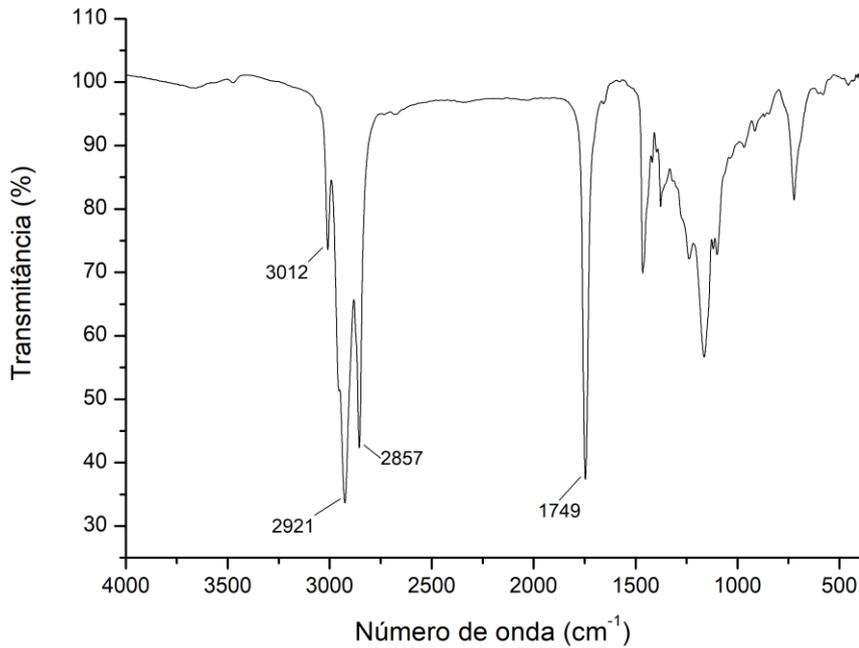


Figura 1. Espectro de Infravermelho do óleo de algodão.

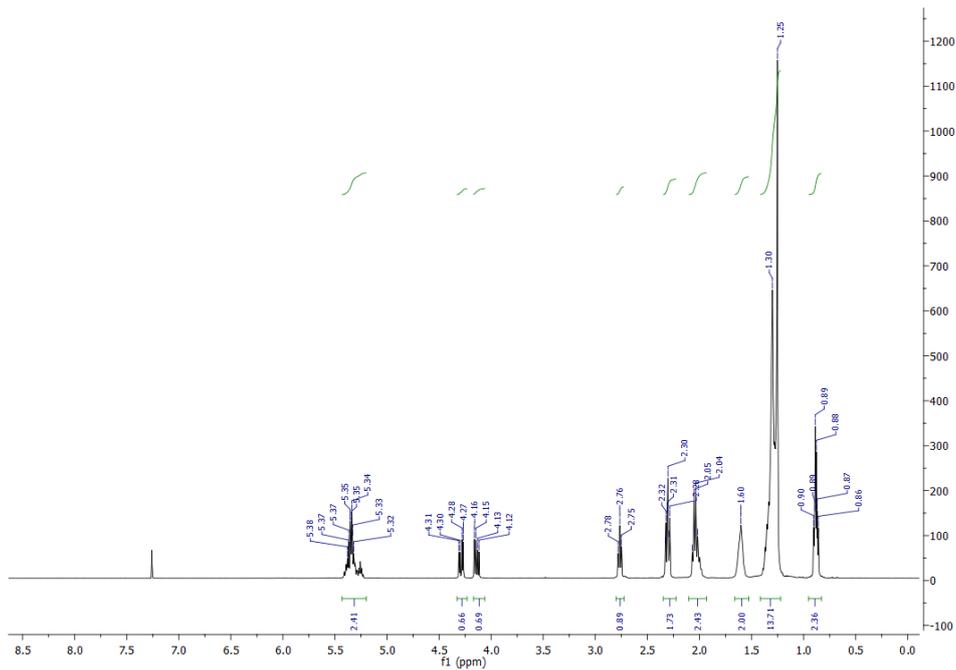


Figura 2. Espectro de RMN de ¹H de Óleo de Algodão.

Pode-se observar que a densidade do óleo não se encontra dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANVISA, uma vez que sua densidade devia estar entre os valores de 0,919 a 0,925 g/cm³. O índice de acidez exibiu um valor de acordo com o padrão da legislação, no qual é através deste que o

estado de conservação do óleo, ou seja, sua pureza e qualidade são determinadas. Ainda pela resolução normativa tida como referência anteriormente, o índice de iodo deve estar entre os valores de 96 a 115 e o óleo de algodão evidenciou um valor igual a 102,2 g I₂/100g óleo, estando de acordo com a normativa padrão. O índice de saponificação estabelecida no mesmo caminho da normativa frisa que este deveria estar entre os valores de 189-195, porém o óleo vegetal em estudo apontou um valor igual a 24,6 mg KOH/g óleo, valor abaixo do permitido, que pode indicar a presença de triglicerídeos de cadeia longa. O óleo mostrou um valor de 0,21ppm para o teor de sabão, um valor pequeno e dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA.

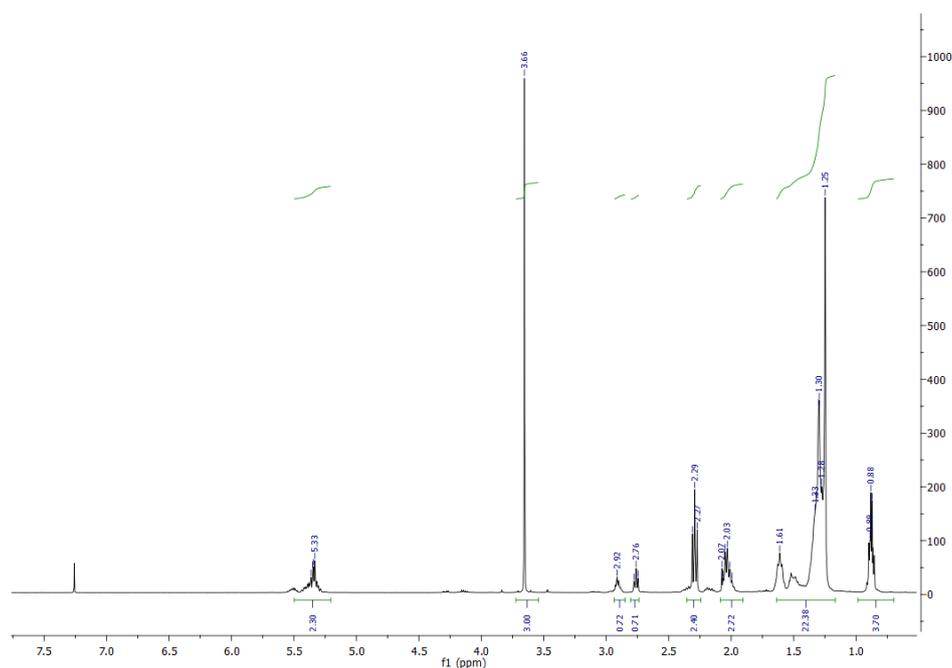


Figura 3. Espectro de RMN de ¹³C do óleo de algodão.

O índice de peróxido tem a função de determinar o nível de oxidativo dos óleos e gorduras, uma vez que, os peróxidos são os produtos que são primeiro formados da oxidação lipídica. Assim, o valor do óleo de girassol deste trabalho foi de 0,007 meq/kg menor que o valor ditado pela ANVISA que determina que seu resultado deve ser igual ou menor a 10 meq/kg. Sabendo que o índice de saponificação foi relacionado com a massa molar do óleo e quanto maior o índice de saponificação menor a massa molar do triglicerídeo, obtivemos um valor de massa igual a 856 g/mol. A viscosidade de um fluido é importante quando se quer utilizar um óleo para produção de outros materiais, pois, a

viscosidade está relacionada a resistência ao escoamento, e varia conforme a temperatura. O óleo de algodão neste trabalho obteve um valor igual a 38,52 mm²/s, este valor é maior que alguns óleos da pesquisa de Brock (2008), como o de oliva com 37,8 mm²/s e girassol 29,1 mm²/s, respectivamente.

Os óleos vegetais não podem ser utilizados diretamente nos automóveis, tendo que ser submetidos a reações específicas. A reação de transesterificação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool na reação para aumentar o rendimento de alquil ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol. O processo de transesterificação do óleo de algodão (Figura 4) apresentou um rendimento de 96%. Esse resultado pôde ser satisfatório devido ao uso do álcool (por ser reativo), como também do catalisador e do óleo utilizado para a produção do éster metílico. Os parâmetros físico-químicos do óleo de algodão estão listados na Tabela 1.

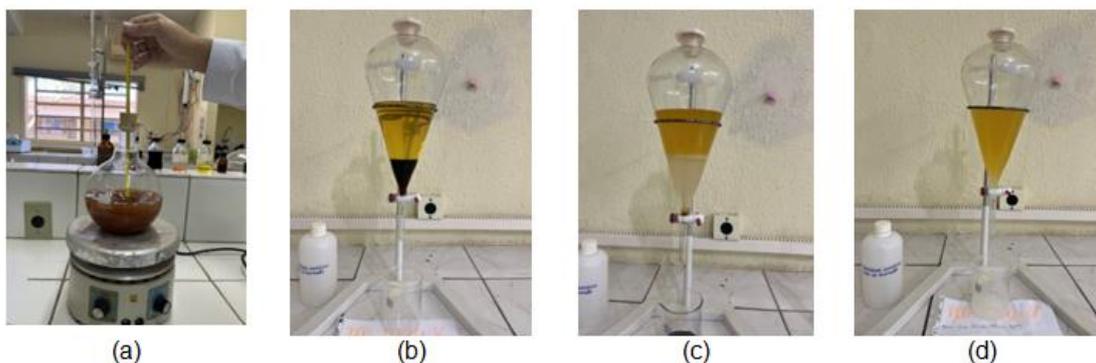


Figura 4: Processo de produção do éster metílico: (a) síntese; (b) processo de decantação; (c) e (d) processo de lavagem.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do óleo de algodão.

Parâmetros	Óleo	Padrões Anvisa ^{1, 2}
Aspecto	Amarelo límpido	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,09	≤ 0,1
Cinzas (%)	0,03	---
Densidade (g/cm ³)	0,916	0,919 - 0,925
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,166	≤ 0,6
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	102,1	96 - 115
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,21	≤ 10
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	24,6	189 - 195
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,007	≤ 10
Massa molar aproximada (g/mol)	856	---
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	38,52	---

Fonte: Dados da Pesquisa, 2023; ¹BRASIL, 2021; ²BRASIL, 2006.

A caracterização espectroscópica dos ésteres metílicos do óleo de algodão mostraram que os espectros de Infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C corroboraram com as estruturas esperadas (Figuras 5 a 7).

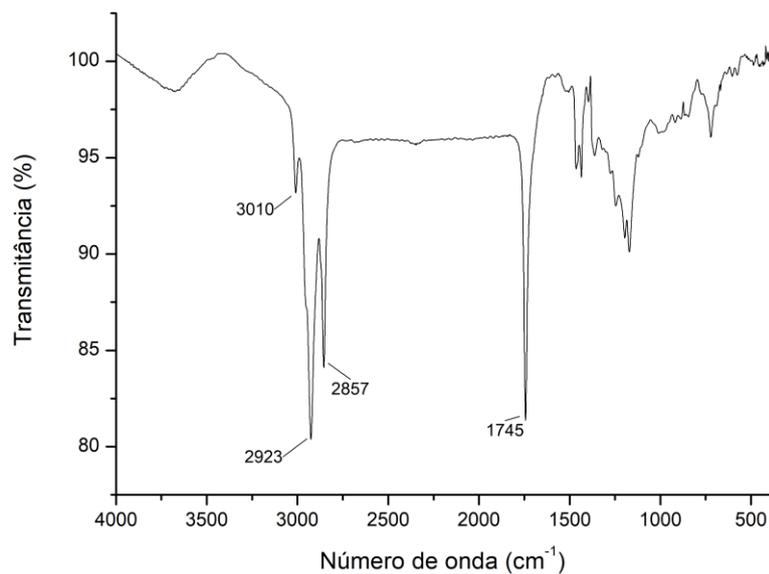


Figura 5: Espectro de Infravermelho do éster metílico de óleo de algodão.

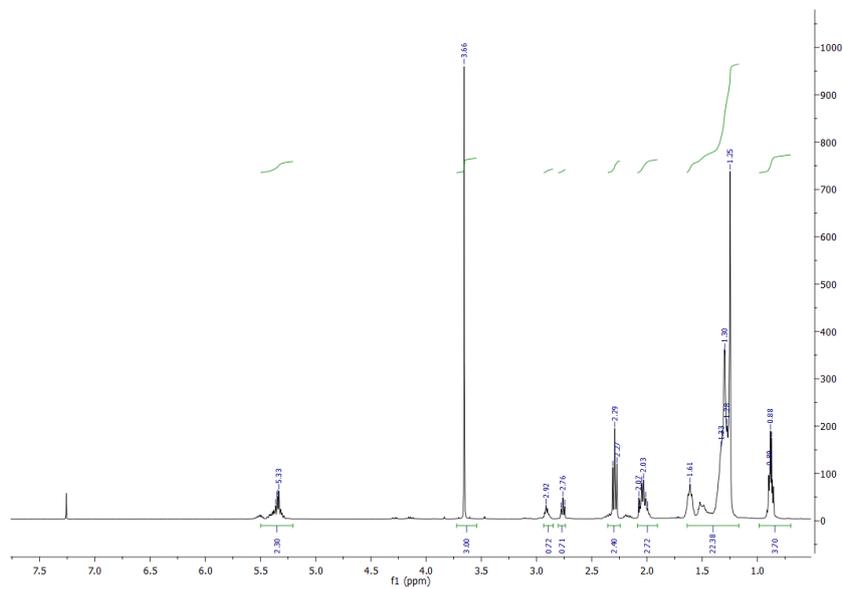


Figura 6: Espectro de RMN de ^1H do éster metílico de óleo de algodão.

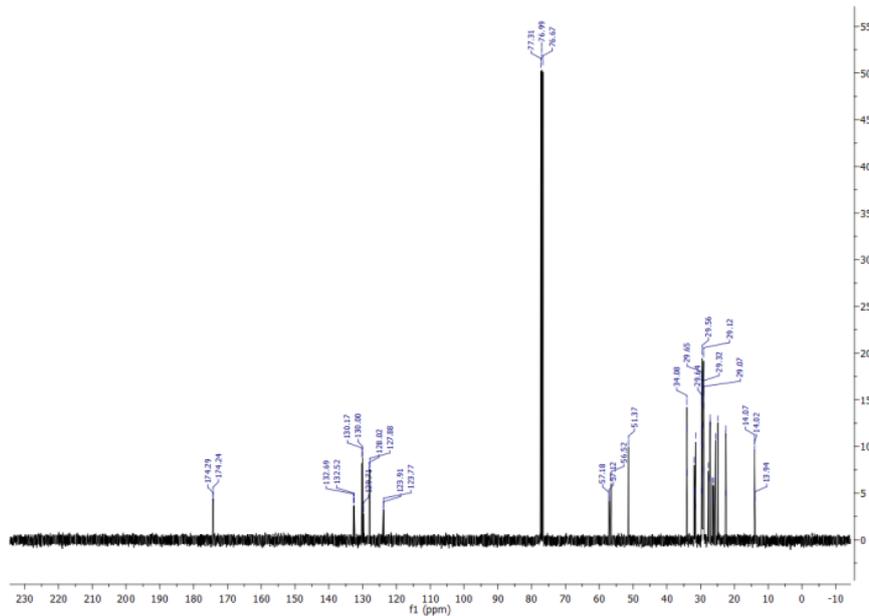


Figura 7: Espectro de RMN de ^{13}C do éster metílico de óleo de algodão.

O espectro de IV do éster metílico de algodão (Figura 5) apresenta banda forte e intensa em torno de 1745cm^{-1} característica de carbonila de éster, além disso apresenta banda forte em torno de 3000cm^{-1} referente aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H sp^3 , corroborando com a estrutura. Espectro de RMN de ^1H (Figura 6) apresenta nove sinais quimicamente diferentes com somatório de integrais igual a 30 correspondendo ao número provável de hidrogênios na estrutura estando de acordo com o proposto. O espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel (Figura 7) está de acordo com o composto esperado sendo o sinal mais desblindado correspondente ao carbono carbonílico. As propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de óleo de algodão estão listadas na Tabela 2.

A Resolução nº 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP) estabelece um padrão de 0,02% de umidade e voláteis para ésteres de óleo. O biodiesel derivado do óleo de algodão apresentou um valor igual a 0,019% mostrando que está dentro dos padrões estabelecidos. Da mesma forma, o teor de cinzas evidenciou um resultado de 0,018% incluso nos padrões tidos como referência. Neste sentido, é importante que esteja dentro dos padrões, pois este é influenciável no funcionamento dos motores dos automóveis.

A densidade por sua vez mostrou um valor de $0,870\text{ g/cm}^3$ igual a densidade do éster metílico a partir do óleo de soja encontrado no trabalho de

Botelho (2016), além de estar nos padrões da ANP. O índice de acidez denotou resultado acordante com a Agência Nacional de Petróleo igual a 0,056 mg KOH/g amostra, ademais seu valor foi menor que o trabalho de Rockembach *et al.* (2014). O índice de iodo remete ao grau de insaturações do biodiesel, servindo como um indicativo da capacidade de resistência à oxidação do produto e tendência à formação de produtos de degradação.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos dos ésteres metílicos de óleo de algodão.

Parâmetros	Ésteres de óleo	Padrões ANP ¹
Aspecto	Amarelo límpido	Límpido e isento de impurezas
Umidade e Voláteis (%)	0,019	0,02
Cinzas (%)	0,018	0,02
Densidade (g/cm³)	0,870	0,850-0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,056	≤ 0,5
Índice de iodo (g I₂/100g óleo)	91,7	-----
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,24	-----
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	61,7	-----
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,010	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	4,68	3,0 – 6,0

Fonte: Dados da Pesquisa, 2023; ¹BRASIL, 2014.

Para o biodiesel derivado do óleo de algodão, o índice de iodo teve como valor 91,7 menores que aqueles destacados na literatura que podiam chegar até 170,04 g I₂/100g óleo, concordando que seu grau de insaturações não foi tão excedente. O teor de sabão presente no biodiesel implica consequências nos motores quando em valores elevados, acarretando a corrosão. O biodiesel exibiu um valor de 0,24 ppm menor que o de Cruz (2022) que foi de 1,78 ppm para biodiesel de óleo de soja usado. O índice de peróxido demonstra o grau de degradação tanto dos óleos vegetais como do biodiesel, onde pode ser observada essa mudança na coloração, por exemplo. Uma vez que durante as fases iniciais de oxidação (degradação), a concentração de hidroperóxidos continua a ser muito baixo, até que um determinado intervalo de tempo, esse nível aumenta, sinalizando o início da oxidação rápida (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Assim o índice de peróxido do éster metílico de óleo de algodão foi de 0,01 meq/kg, no qual segundo Melo (2010) o maior valor é o da amostra de oiticica, e os menores são de gergelim, linhaça, e semente de uva, onde respectivamente são, 0,09, 0,20 e 0,26 meq/kg. Medidas de viscosidade dos combustíveis são realizadas, pois são de grande importância na caracterização

do combustível e na avaliação dos sistemas de bombeamento e injeção do combustível (TEIXEIRA *et al.*, 2013). Deste modo, o biodiesel apresentou valor igual a 4,68 mm²/s concordando estar entre os intervalos de 3,0-6,0 mm²/s, estabelecidos pela ANP.

O processo de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de algodão para produção do biolubrificante proporcionou um rendimento de 98%. Os resultados obtidos mostram que é possível obter epóxidos a partir de ésteres do óleo e que a taxa de conversão está associada ao tempo, a quantidade de ácido peracético usado e ao óleo vegetal empregado. O processo está ilustrado na Figura 8.

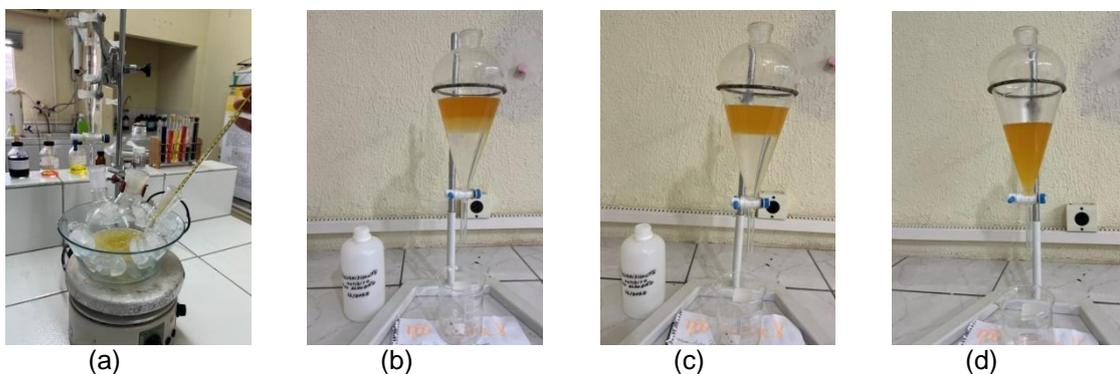


Figura 8: Processo de produção do epóxido: (a) síntese; (b) processo de decantação; (c) e (d) processo de lavagem.

O processo de epoxidação consiste de diversas reações exotérmicas que ocorrem em fases líquidas distintas, com transferência de massa entre as fases. Devido à alta reatividade do anel oxirano, os óleos epoxidados são intermediários potenciais de uma série de produtos para a indústria química. Atualmente os óleos epoxidados vêm sendo preparados em escala industrial com ácido peracético.

A caracterização espectroscópica dos epóxidos metílicos óleo de algodão mostraram que os espectros de Infravermelho e RMN de ¹H¹ e ¹³C corroboraram com as estruturas esperadas (Figuras 9 a 11). O espectro de IV do biolubrificante (Figura 9) apresenta banda forte e intensa em torno de 1741cm⁻¹ característica de carbonila de éster evidenciando que ocorreu uma epoxidação parcial, além disso apresenta banda forte em torno de 3000cm⁻¹ referente aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H sp³, corroborando com a estrutura. Espectro de RMN de ¹H (Figura 10) apresenta oito sinais quimicamente diferentes com somatório de integrais igual a 43

correspondendo ao número provável de hidrogênios na estrutura estando de acordo com o proposto. O espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel (Figura 11) está de acordo com o composto esperado sendo o sinal mais desblindado correspondente aos carbonos do epóxido formado. As propriedades físico-químicas do epóxido formado (biolubrificante) estão listadas na Tabela 3.

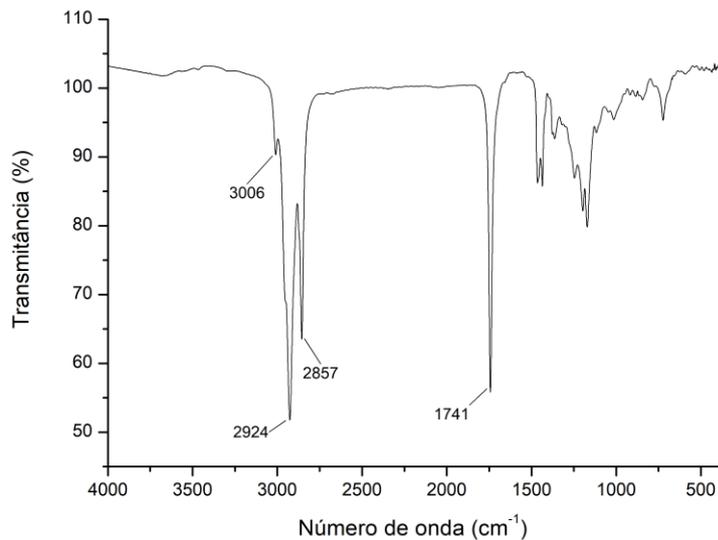


Figura 9: Espectro do infravermelho do biolubrificante.

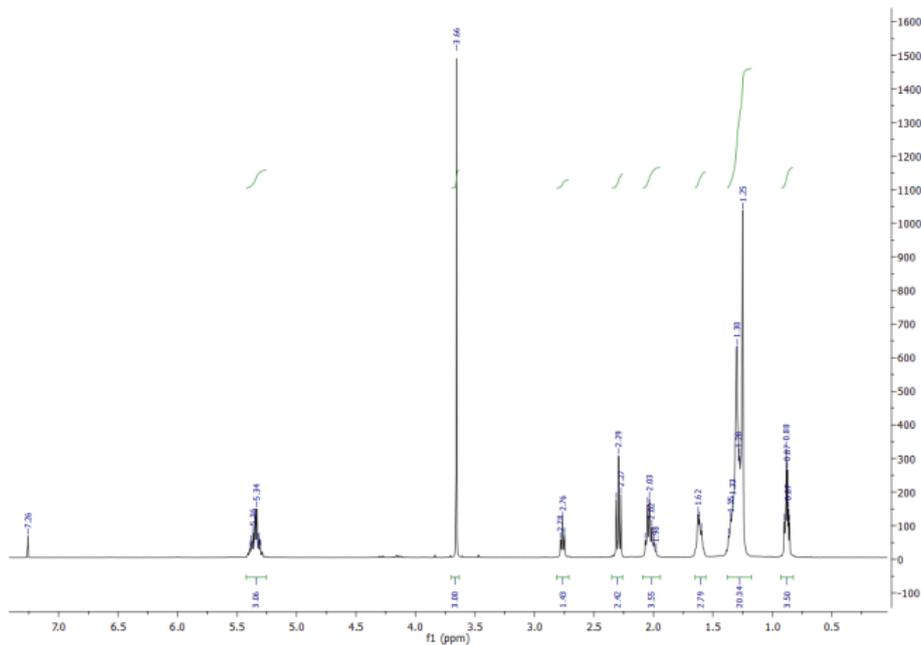


Figura 10: Espectro de RMN de ^1H do biolubrificante.

O teor de umidade mostrou um valor maior do que o determinado no trabalho de Oliveira (2013) que foi de 0,1%. A umidade não deve ser alta, pois pode causar problemas nas peças dos automóveis. O teor de cinzas, que

expressa os resíduos inorgânicos não combustíveis resultantes após a queima do biolubrificante, por sua vez, encontra-se menor do que a pesquisa de Pereira (2022) mostrando que há poucos materiais inorgânicos presentes no epóxido. É válido um teor de cinzas baixo devido a abrasão que estes podem causar aos motores quando em níveis elevados.

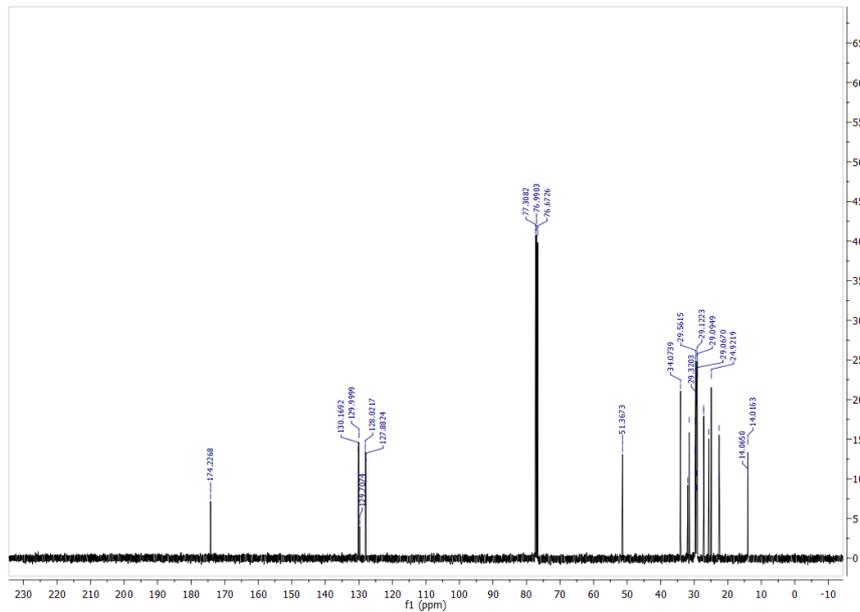


Figura 11: Espectro de RMN de ¹³C do biolubrificante.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos dos epóxidos metílicos de óleo de algodão

Parâmetros	Époxido
Aspecto	Amarelo límpido
Umidade (%)	1,48
Cinzas (%)	0,032
Densidade (g/cm ³)	0,895
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,982
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	40,3
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,45
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	60,2
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,006
Índice de hidroxila	5,59
Oxigênio oxirano	9,46
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	9,78

Fonte: Dados da Pesquisa, 2023.

A densidade está na faixa dos valores encontrados no trabalho de Cruz (2022) que varia de 0,953 g/cm³ para o óleo usado e 0,960 g/cm³ para o óleo refinado.

No que se refere ao índice de acidez ao qual determina a quantidade de KOH em mg necessários para neutralizar 1 g de óleo, o índice de acidez do biolubrificante foi 0,982 mg KOH/ g óleo, menor que a acidez do epóxido que se encontra no trabalho de Rodrigues (2013). Neste sentido, acidez de um lubrificante relaciona-se com a corrosão das superfícies metálicas, quanto menor seu índice melhor em relação a não corrosão dos equipamentos. O índice de iodo responsável por medir o grau de insaturação dos ácidos graxos teve como comparativo o trabalho de Oliveira (2013), no qual apresentou um índice elevadíssimo de 40,3 g I₂/100g óleo. Já o índice de saponificação indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. O parâmetro de saponificação se mostrou um valor muito menor quando comparado ao resultado obtido do óleo usado pela pesquisa de Cruz (2022). Por sua vez, o valor do teor de sabão foi de 0,45 ppm, este valor pode indicar que existe o aparecimento de poucas quantidades de resíduos do catalisador alcalino utilizado para a reação. O índice de peróxidos pode ser usado como uma estimativa do grau de degradabilidade de um biolubrificante, podendo ser considerado como dado auxiliar na aceitação dos mesmos. O índice de peróxido mostrou um excelente resultado igual a 0,006 meq/kg, indicando pouca presença em relação aos peróxidos. Ademais, o índice de peróxido do epóxido de óleo de algodão foi melhor quando comparado aos trabalhos de Cruz (2022) que teve um valor de 0,041 meq/kg e Pereira (2022) 0,50 meq/kg.

O índice de hidroxila é usado para afirmar se houve a hidrólise do anel oxirano. Este índice, no presente estudo, apontou valor igual a 5,59 mg KOH/g óleo no epóxido de óleo de algodão apresentando menor valor quando comparado ao de Macedo *et al.* (2021) que foi de 23,4 mg KOH/g óleo para o epóxido metílico de óleo residual e 21,8 mg KOH/g óleo para o biolubrificante etílico do óleo residual. Esses valores do índice de hidroxila revelam o aparecimento de hidroxilas no epóxido, e isso pode ser congruente a elevada concentração de ácido peracético empregada para a reação de epoxidação. Em relação ao oxigênio oxirano, obteve-se 9,46%, um indicativo de que a reação de epoxidação ocorreu. Para Baltacioglu e Balkose (1999), a reação para ter sido efetiva deve ter um resultado de oxigênio oxirano baixo, mas não acima de 6,3%. Já o aumento da viscosidade cinemática dos epóxidos, no que se refere aos ésteres metílicos, indica a confirmação da reação de conversão

das ligações duplas em anéis oxiranos. Como sucedeu a hidrólise dos anéis oxiranos, esse valor da viscosidade pode ser consequência disso, uma vez que, as ligações de hidrogênios formadas impossibilitam o escoamento do biolubrificante.

4 Conclusão

A reação de transesterificação do óleo de algodão proporcionou ésteres metílicos que apresentam a maioria de suas propriedades físico-químicas em concordância com os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. As análises químicas destes ésteres evidenciaram a realização efetiva do processo, que obteve alto rendimento de 96%.

O biolubrificante obtido pela epoxidação dos ésteres do óleo de algodão apresentou propriedades específicas e semelhantes a valores encontrados na literatura que evidenciam suas propriedades fluidas. O índice de oxirano e o teor de hidroxilas associado as análises espectroscópicas evidenciaram que o processo ocorreu de forma adequada, além de um bom rendimento equivalente a 98%.

O presente trabalho realizou por meio das reações de transesterificação e epoxidação, a produção de um éster metílico provindo do óleo de algodão e um epóxido metílico de óleo de algodão. Logo, também é válido para o futuro a possibilidade de fazer testes em equipamentos quanto a utilização do material obtido nesta pesquisa. Ademais, adequando-se como uma maneira de substituir os combustíveis e lubrificantes de fontes fósseis derivados do petróleo, e como consequência, amenizando o impacto ambiental e favorecendo seu equilíbrio.

5 Referências

BALTACIOGLU H.; BALKOSE, D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability on PVC-DOP plastigels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 2488-2498, 1999.

BOTELHO, C. N. **Purificação a seco do biodiesel utilizando argilas e zeólitas naturais**. 60f. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Química). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2016.

BRASIL. ANP - 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.

BROCK, J. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 564-570, 2008.

CRUZ, J. F. S. **Química e sustentabilidade: análise comparativa da obtenção de lubrificantes biodegradáveis pela epoxidação do óleo de soja comercial e usado em fritura**. 41f. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Química). Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, 2022.

EREDA, T. **Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais**. 126f. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

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.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. D.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. D. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

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

MACEDO, A. D. M.; FARIAS, H. H.; RAMOS, J. D. F.; PEREIRA, A. M. S.; ROCHA, E. C. S.; OLIVEIRA, I. L.; SANTOS, J. C. O. Otimização do Processo de Síntese de Biolubrificantes por Epoxidação de Óleo Residual Oriundo de Restaurante Universitário. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 119743–119761, 2021.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel**. 118 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2010.

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, A. F. **Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado**. 90f. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Computação Aplicada). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

OLIVEIRA, C. D. J.; CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; MEIER, T. R. W.; TELEKEN, J. G. Comparação da variação do índice de peróxido e massa específica das misturas de ésteres a partir do óleo de pequi após diferentes tempos de fritura. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, p. 482-497, 2015.

PELANDA, F. M. **Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado**. 51f. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009.

PEREIRA, A. M. S. **Estudo comparativo das propriedades físico-químicas de biolubrificantes obtidos do óleo de soja refinado e residual**. 43f. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Química). Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, 2022.

PIANOVSKI JÚNIOR, G. **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel**. 65f. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, PR, 2002.

RINALDI, R. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374-1380, 2007.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B. M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; OLIVEIRA, D. M. Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente da Uva Promovida por Ultrassom. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 884–97, 2014.

RODRIGUES, J. S. **Produção de biolubrificantes a partir dos óleos de mamona (*Ricinus communis*) e de vísceras da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*)**. 90 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2013.

TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALDEIRA, A. B. Viscosidade e desempenho de misturas diesel/biodiesel em um motor monocilíndrico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia (RMCT)**, v. 29, p. 03-12, 2013.

TOFANINI, J. A. **Controle de qualidade de óleos comestíveis**. Monografia (Bacharel em Química). 98 f. 2004. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004.

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.

6 Agradecimentos

PIBITI/CNPq-UFCG.