

13

CAPÍTULO

PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES CATALISADA POR LIPASES: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

José André Cavalcanti da Silva
Denise Maria Guimarães Freire

13.1 INTRODUÇÃO

Os biolubrificantes são lubrificantes biodegradáveis obtidos, em geral, a partir de óleos vegetais, e são utilizados em aplicações nas quais a possibilidade de vazamentos possa comprometer o meio ambiente. O mercado mundial de lubrificantes acabados é da ordem de 35 milhões de toneladas por ano¹, com os biolubrificantes representando cerca de 1% desse total². Enquanto o mercado de lubrificantes acabados de base mineral se encontra estagnado, os biolubrificantes vêm apresentando um crescimento médio de 10% ao ano nos últimos dez anos³.

A oleoquímica, no que diz respeito ao desenvolvimento de lubrificantes de origem vegetal, representa um dos principais elementos que constituem o grande desafio representado pela química dos bioprodutos. Todas as tecnologias necessárias para esmagamento das sementes, refino do óleo,

fracionamento e transformação química já estão disponíveis e conhecidas, devido ao fato de serem as mesmas utilizadas em tecnologia dos alimentos. Geralmente, o sistema industrial é organizado de tal forma que quatro unidades de processamento (esmagamento, refino, fracionamento e transformação química) são conduzidas de forma independente. Esse tipo de organização permite uma grande flexibilidade e uma maior economia de escala. Porém, é justamente na etapa de transformação química que se localizam os maiores desafios para a produção de lubrificantes biodegradáveis⁴.

Os lubrificantes, de uma forma geral, devem apresentar certas propriedades físico-químicas dentro de determinadas especificações, como por exemplo: viscosidade, índice de acidez, corrosividade, ponto de fluidez etc. No caso dos biolubrificantes, geralmente constituídos por ésteres orgânicos, as estabilidades oxidativa, térmica e hidrolítica são essenciais, sendo a primeira uma das propriedades mais importantes no desenvolvimento de um lubrificante biodegradável. Entretanto, à medida que se sintetiza uma molécula altamente resistente à oxidação, com as duplas ligações removidas ou protegidas por impedimentos estéricos, deve-se levar em consideração que a ação dos micro-organismos responsáveis pela sua biodegradação também será dificultada. Assim, o grande desafio a ser suplantado nessa área reside no fato de se encontrar um equilíbrio, ou seja, a síntese de novos biolubrificantes que tenham alta resistência à oxidação e sejam biodegradáveis⁵.

13.2 HISTÓRICO

Os primeiros óleos lubrificantes utilizados pelos seres humanos foram os óleos de origem animal e vegetal. No século XIX, triglicerídeos naturais foram gradualmente substituídos por lubrificantes derivados do petróleo, denominados óleos minerais. Esses últimos, por sua vez, estão sendo substituídos por óleos sintéticos (obtidos por meio de reações químicas) devido aos padrões de qualidade cada vez mais rigorosos, nem sempre alcançados pelos óleos minerais convencionais, e aos requisitos mais restritos, impostos por legislações ambientais⁶.

Segundo Lämsä⁷, o desenvolvimento dos ésteres sintéticos para uso como lubrificantes teve início na década de 1930, nos Estados Unidos e na Alemanha. Neste último país, deveu-se, principalmente, à Segunda Guerra Mundial e ao déficit na produção de petróleo. Foram desenvolvidos na Alemanha diésteres e poliésteres, sendo utilizados, primeiramente, como lubrificantes de turbinas de aviões. Seus benefícios eram boas propriedades a baixas

temperaturas e resistência à oxidação térmica. Desde 1960, a indústria aeronáutica tem utilizado neopentil-poliolésteres como lubrificantes para motores de jatos. Sua característica importante reside na flexibilidade em relação às propriedades físicas e químicas, obtidas por meio de mudanças na estrutura química das matérias-primas, como comprimento da cadeia, ramificação, número de átomos de carbono e tipo de álcool utilizado na síntese.

Nos anos 1960, ésteres sintéticos para lubrificantes foram desenvolvidos para condições árticas, funcionando como óleos de motor, transmissão e engrenagens, além de fluidos hidráulicos e graxas. Nos anos 1970, vieram os óleos para motores automotivos, a começar pelos óleos semissintéticos, incluindo diésteres. Os principais benefícios foram boas propriedades a baixas temperaturas e baixa volatilidade. O primeiro óleo de motor sintético contendo ésteres foi lançado em 1977, sendo constituído principalmente por polialfaolefinas. O primeiro óleo de motor náutico dois tempos baseado em ésteres sintéticos foi lançado em 1982 na Suíça e no sul da Alemanha. O fluido base principal era o neopentil-polioléster de ácidos graxos ramificados⁷. Na Figura 13.1 estão ilustradas as estruturas moleculares de alguns desses óleos sintéticos.

As primeiras leis sobre lubrificantes biodegradáveis foram publicadas em Portugal em 1991 pelo Ministério de Meio Ambiente. Elas obrigavam o uso desses lubrificantes em óleos de motores náuticos dois tempos, cuja biodegradabilidade deveria ser de no mínimo 66%, de acordo com o teste CEC-L-33-T-82. Esse teste, desenvolvido pela Co-Ordinating European Council (CEC), foi o primeiro para determinação da biodegradação de lubrificantes. Ele se baseia na determinação da biodegradabilidade primária dos óleos lubrificantes, por meio da utilização de equipamento infravermelho para detecção de mudanças em propriedades físico-químicas desses óleos por ação de micro-organismos. Testes da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) também têm sido utilizados desde o início dos anos 1990⁷. Atualmente, os métodos mais utilizados para medir a biodegradabilidade relativa de lubrificantes são o OCDE 301 B e o CEC-L-103-12.

A etapa seguinte, a partir dos óleos para motor dois tempos, foi o desenvolvimento de óleos biodegradáveis para motosserras, lançados em meados da década de 1980. Os primeiros produtos eram baseados em ésteres naturais, triglicerídeos de óleo de canola. A partir dessa década, surgiram outras aplicações para esses produtos, sendo as principais: fluidos hidráulicos, fluidos de corte, óleos para rolamentos, óleos de turbina, óleos para engrenagens industriais e óleos para compressores. Outras áreas de aplicação são indústrias de cosméticos, têxteis e fibras, líquidos de troca térmica

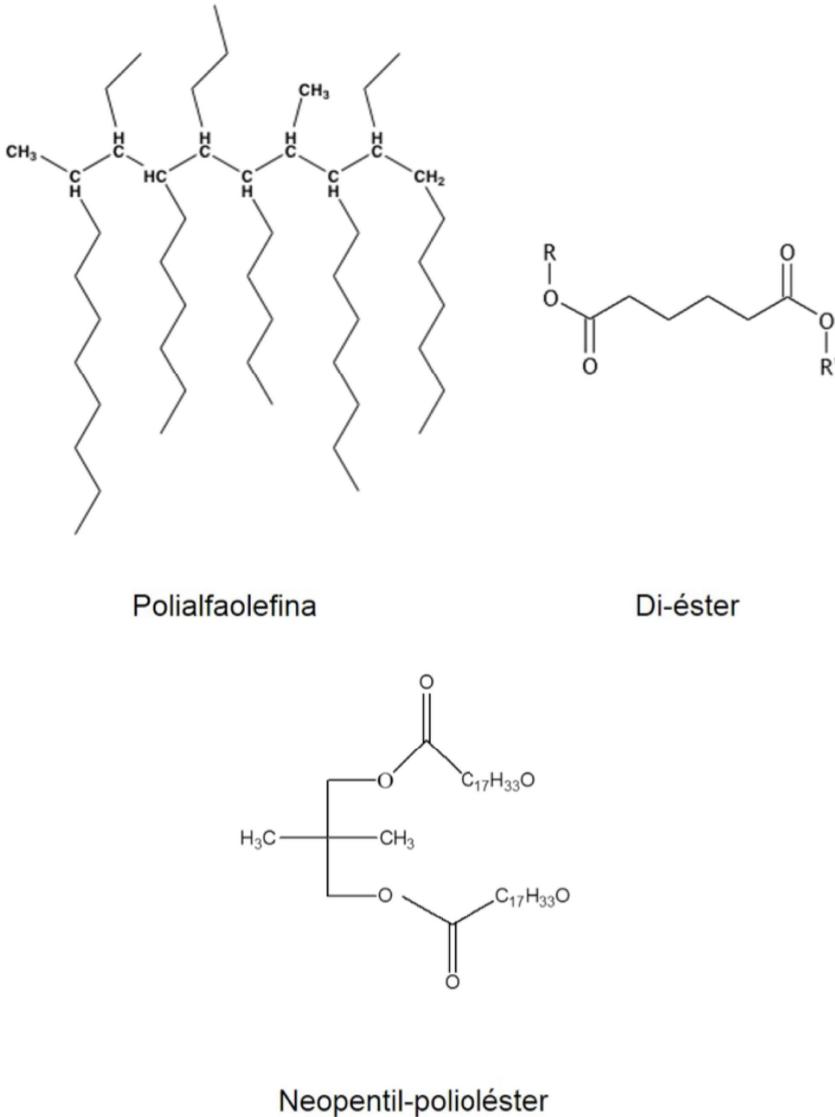


Figura 13.1 Estruturas moleculares de alguns óleos sintéticos.

e indústrias de plásticos. Os ácidos graxos para os ésteres sintéticos eram oriundos de óleos vegetais ou de gordura animal. Ácidos graxos puros ou parcialmente purificados eram obtidos a partir de fracionamento, destilação, craqueamento, desparafinação, etc. Já os álcoois podem variar de alcanóis

de cadeia curta até polióis. Em 1989, foi desenvolvido o primeiro óleo de turbina baseado em trimetilolpropano e monoeritrol⁷.

Nos anos 1990, várias companhias americanas seguiram a tendência, já existente na Europa, de adequação às regulações ambientais⁸. Entre elas se destaca a Lubrizol Co, de Ohio, a qual investiu muitos recursos em pesquisa e desenvolvimento para criar uma série de aditivos altamente efetivos, obtidos a partir de óleo de girassol com alto teor de ácido oleico. Nessa mesma época, foi criado o centro de pesquisas especializado em biolubrificantes da University of Northern Iowa, o National Ag-Based Lubricants Center (NABL), resultando no desenvolvimento e patente do primeiro fluido hidráulico de trator com base em óleo de soja.

13.3 LUBRIFICANTES E BIOLUBRIFICANTES

13.3.1 Lubrificantes

O termo óleo se refere a uma ampla variedade de materiais líquidos com diferentes propriedades, utilizados, comumente, na moderna tecnologia de equipamentos. Entre esses líquidos se destacam os óleos lubrificantes. Os óleos básicos são os constituintes de maior proporção na formulação dos óleos lubrificantes, e são obtidos, em geral, por meio do processamento do petróleo. Eles podem ser classificados, primariamente, como minerais ou sintéticos, em função da fonte ou do processo pelo qual são produzidos⁹. Em diversas aplicações dos óleos lubrificantes, os padrões de qualidade exigidos (como graus de viscosidade, resistência à oxidação, ponto de fluidez), cada vez mais rigorosos, nem sempre podem ser alcançados com o uso dos óleos minerais convencionais. Assim sendo, rotas alternativas de produção de óleos minerais vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de produtos com maior durabilidade e menor impacto ambiental.

Os óleos minerais são obtidos por meio da destilação e do refino do petróleo, sendo classificados como parafínicos ou naftênicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante em sua composição. Estes possuem em média 20 a 50 átomos de carbono por molécula, as quais podem ser de cadeias parafínicas (alcanos lineares ou ramificados), naftênicas (cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticas (principalmente alquil-benzenos)¹⁰.

Os óleos básicos parafínicos apresentam alto ponto de fluidez e elevado índice de viscosidade (IV, propriedade que mede a variação da viscosidade

com a temperatura). Em seu processo de produção, a etapa de desparafinação é indispensável, e o produto, mesmo desparafinado, ainda precisa ser aditivado com um abaixador de ponto de fluidez para evitar o crescimento dos cristais de parafinas em baixas temperaturas, reduzindo, assim, a temperatura de escoamento do produto.

Já os óleos de características naftênicas apresentam teores relativamente mais altos (do que os parafínicos) de carbonos em cadeias cíclicas (naftênicas). O corte de um cru naftênico apresenta teores muito baixos de parafinas lineares e não precisa ser desparafinado. Seu ponto de fluidez pode chegar a $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, apresenta valores baixos de IV (índice de viscosidade), o que torna difícil a sua aplicação na formulação de óleos para motores, sendo mais utilizado nas formulações de óleos de corte, óleos para amortecedores e como óleo isolante para transformadores elétricos. Os óleos de característica aromática encontram aplicações como óleos extensores na indústria de borracha¹¹.

Os óleos básicos minerais podem ser também classificados pelo tipo de processo de obtenção. O mais tradicional é a extração por solventes, chamado de processo convencional, no qual compostos indesejáveis como os poliaromáticos e os compostos contendo heteroátomos, como o nitrogênio e o enxofre, são removidos, aumentando-se o índice de viscosidade e melhorando-se a estabilidade dos produtos. Esse processo também inclui etapas de desparafinação, utilizada para enquadrar o ponto de fluidez, e de hidroacabamento para o enquadramento final do produto nas especificações. O processo chamado de não convencional inclui etapas mais severas de hidrocraqueamento, nas quais as moléculas são craqueadas, saturadas e isomerizadas, obtendo-se produtos de elevada estabilidade e índice de viscosidade¹¹.

Por outro lado, os óleos básicos sintéticos são produzidos por meio de reações químicas em que se busca obter produtos com propriedades adequadas às funções lubrificantes. Cerca de 80% do mercado mundial de lubrificantes sintéticos é composto por polialfaolefinas (45%), ésteres orgânicos (25%) e poliglicóis (10%)¹². Dentre os básicos sintéticos empregados, o de maior uso é a polialfaolefina, e, em geral, os básicos sintéticos têm como vantagens sobre os básicos minerais as maiores estabilidades térmica e oxidativa, melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. Em contrapartida, os básicos minerais apresentam menor custo comparativamente aos sintéticos.

Nas aplicações em que se necessita que o produto apresente um elevado nível de biodegradabilidade, esse requisito só pode ser atingido por meio do uso de bases sintéticas de origem vegetal.

Com relação aos óleos automotivos, o American Petroleum Institute (API), classifica os óleos básicos em cinco categorias, conforme ilustrado na Tabela 13.1.

Tabela 13.1 Classificação API dos óleos básicos

CATEGORIA	SATURADOS ¹		ENXOFRE, %P (²)	ÍNDICE DE VISCOSIDADE ³
Grupo I	< 90	e/ou	> 0,03	80 a 120
Grupo II	≥ 90	e	≤ 0,03	80 a 120
Grupo III	≥ 90	e	≤ 0,03	> 120
Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO)			
Grupo V	Outros óleos básicos não incluídos nos grupos I, II, III e IV			

Fonte: ¹³.

Legenda: (¹) ASTM D 2007; (²) ASTM D 2622 ou ASTM D 4294 ou ASTM D 4927 ou ASTM D 3120; (³) ASTM D 2270.

O desempenho dos lubrificantes é avaliado por sua habilidade de reduzir o atrito, resistir à oxidação, minimizar a formação de depósitos e impedir a corrosão e o desgaste. A maioria dos problemas associados aos lubrificantes está relacionada à degradação do óleo e à sua contaminação com os subprodutos da combustão no cárter (automotivos). Para minimizar tais inconvenientes, os óleos lubrificantes são obtidos por meio da mistura de óleos básicos e aditivos com funções antioxidante, antidesgaste, detergente/dispersante, dentre outras. Desse modo, projetar um lubrificante para executar estas funções é uma tarefa complexa, que envolve uma avaliação cuidadosa das propriedades do óleo básico e dos aditivos que serão empregados.

13.3.2 Biolubrificantes

Um biolubrificante é um lubrificante biodegradável que possui a capacidade comprovada de ser decomposto, por ação microbiana, em um determinado intervalo de tempo.

Em termos gerais, biodegradabilidade significa a tendência de um lubrificante ser metabolizado por micro-organismos em até um ano. Quando ela é completa, significa que o lubrificante retornou essencialmente à natureza,

e quando é dita parcial, indica que um ou mais componentes do lubrificante não são degradáveis².

A biodegradabilidade resulta em autodecomposição por meio de micro-organismos em produtos não tóxicos (CO₂ e água). A forma pela qual os micro-organismos executam isso depende largamente das suas estruturas. A maior parte dos fluidos hidráulicos com base vegetal é prontamente biodegradável. Os óleos vegetais são tipicamente 99% biodegradáveis, caindo, usualmente, para 90% a 98% após a mistura com aditivos. Por outro lado, a biodegradabilidade dos óleos minerais é de apenas 20%¹⁴.

As normas e padrões de biodegradabilidade e toxicidade são diferentes para cada país. Por exemplo, na Alemanha as especificações para lubrificantes biodegradáveis são bem mais rigorosas do que na Suíça. Durante vários anos, a American Society for Testing and Materials (ASTM) esteve envolvida na definição do termo biodegradabilidade, uma vez que este era o foco principal desses produtos. A ênfase em compatibilidade ambiental significava um menor foco nos aspectos econômicos desses produtos, e, em alguns casos, no seu desempenho. Como resultado, os primeiros produtos apresentaram custo elevado e/ou baixo desempenho. Mesmo assim, ainda encontravam um nicho de mercado. No final dos anos 1990, entretanto, muitas companhias americanas reduziram ou eliminaram os seus projetos “verdes”, e as pesquisas continuaram apenas em laboratórios acadêmicos e governamentais.

A tecnologia inicial para biolubrificantes foi baseada em óleos vegetais, os quais foram submetidos a poucos tratamentos químicos e aos quais foram adicionados aditivos para aumento de desempenho. Talvez o mais importante desenvolvimento para os biolubrificantes norte-americanos tenha sido a introdução da soja com alto teor de ácido oleico pela Dupont Co., no início dos anos 1990. O óleo dessa soja geneticamente modificada tinha um perfil de ácidos graxos consideravelmente superior ao dos óleos de soja convencionais (mais rico em ácido oleico)⁸. Originalmente projetado para óleo de fritura, esse óleo mostrou uma estabilidade oxidativa aproximadamente 27 vezes maior do que a do óleo de soja convencional. Essa característica colaborou para o desenvolvimento bem-sucedido de um grande número de lubrificantes e graxas⁸.

Apesar de óleos com alto teor de ácido oleico solucionarem, na maioria dos casos, o problema da estabilidade oxidativa, muitos desses produtos necessitavam ser misturados com outros óleos (em geral, sintéticos) para melhorar o seu ponto de fluidez. Além disso, no caso de lubrificantes utilizados em aplicações externas, havia a necessidade de misturá-los com vários ésteres de elevado custo, os quais algumas vezes afetam de forma negativa a

compatibilidade do produto final com os elastômeros (presentes nas juntas de vedação do equipamento a ser lubrificado). Como consequência, têm ocorrido desenvolvimentos recentes, incluindo a criação de óleos vegetais modificados quimicamente, os quais permitem uma maior flexibilidade no uso de qualquer óleo vegetal como base, além de melhorar o desempenho tanto em termos de oxidação quanto em estabilidade ou fluidez a baixas temperaturas. Os “estolides” (Figura 13.2) são um exemplo dessas novas tecnologias de transformação química. Esses compostos, criados por meio da ligação química de diferentes ácidos graxos insaturados, apresentaram baixos pontos de fluidez ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) e alta estabilidade oxidativa no ensaio *rotary pressure vessel oxidation time* (RPVOT) (200 a 400 minutos)⁸. Esse ensaio, também chamado de bomba rotatória, permite a avaliação da estabilidade oxidativa de um lubrificante por meio da medição do consumo de oxigênio de uma amostra do mesmo, quando submetida a uma temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ na presença de um catalisador de cobre.

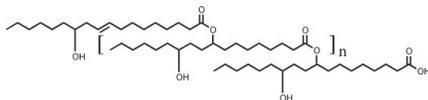


Figura 13.2 Molécula genérica de um “estolide”.

A popularidade dos biocombustíveis nos últimos anos tem resultado em um investimento significativo de capital público e privado no desenvolvimento de oleaginosas¹⁵. Apesar das diferenças no uso final, muitas das oleaginosas e dos processos desenvolvidos para biocombustíveis têm aplicações em biolubrificantes.

A demanda por lubrificantes biodegradáveis está relacionada a uma conscientização crescente quanto ao impacto das tecnologias sobre o meio ambiente. Essa conscientização está ocorrendo tanto como um resultado de uma combinação de regulações locais e nacionais quanto como pela influência dos consumidores. Países europeus, especificamente Alemanha, Áustria e os países da Escandinávia, têm conduzido grandes esforços nessa área.

Há um grande esforço na Europa no sentido de se explorar materiais de origem agrícola. A Rede Interativa para Culturas Agrícolas e Aplicações (Interactive European Network for Industrial Crops and their Applications – IENICA) é composta por 14 países com o objetivo de criar uma sinergia com

a indústria de culturas agroindustriais da União Europeia, desenvolvendo oportunidades científicas, industriais e de mercado para aplicações dessas culturas⁸. Uma das principais áreas de aplicação atendidas por esses esforços é a de lubrificantes. A natureza ambientalmente compatível dos lubrificantes com base em óleos vegetais e seus benefícios de marketing têm provocado o envolvimento de várias companhias nesse mercado. Por exemplo, a Mobil Chemical implementou uma linha limpa de produção de lubrificantes como parte do programa Agricultura para Química e Energia (Agriculture pour la Chimie et L'Énergie – AGRICE). A Shell e a British Petroleum firmaram um acordo com a Société Nationale des Chemins de Fer (SNCF, companhia de trens da França) para o desenvolvimento de lubrificantes biodegradáveis. Esforços adicionais foram feitos no desenvolvimento de aplicações de óleos vegetais na desmoldagem de concreto. Em 2002, o mercado total de lubrificantes da Europa Ocidental era de 5.020.000 t/ano, das quais 50.000 t/ano eram baseadas em óleos vegetais. Por outro lado, o mercado norte-americano de lubrificantes é de 8.250.000 t/ano e apenas 25.000 t/ano são baseadas em óleos vegetais⁸.

Os óleos vegetais já são utilizados como lubrificantes, devido à sua lubrificidade superior, boas propriedades anticorrosivas, melhores características viscosidade-temperatura e baixa evaporação, em aplicações industriais como enrolamentos, cortes, desenhos e operações de “*quenching*”, tanto puros como em mistura com óleos minerais. Além disso, esses óleos são prontamente biodegradáveis e ambientalmente seguros, quando comparados aos óleos minerais, devido aos ácidos graxos em sua composição. Algumas outras vantagens dos óleos vegetais incluem o fato de serem obtidos de fontes renováveis e de não apresentarem dependência de óleos importados de outros países. Do ponto de vista ambiental, a importância deles é evidente, sobretudo em áreas de lubrificação com perda total, aplicações militares e em atividades ao ar livre, como áreas florestais, mineração, estradas de ferro, pesca, escavações e sistemas hidráulicos agrícolas. Entretanto, o uso extensivo de óleos vegetais é restrito devido ao seu desempenho ineficiente a baixas temperaturas e baixas estabilidades hidrolítica e termo-oxidativa, as quais podem ser mitigadas por meio de modificações na estrutura do óleo¹⁶.

Óleos básicos sintéticos oferecem melhores características de estabilidade e desempenho do que óleos minerais. A maioria dos óleos sintéticos biodegradáveis são ésteres químicos que oferecem estabilidades térmica e oxidativa superiores. Os preços para esse nicho de produtos são maiores do que os dos óleos vegetais e significativamente maiores do que os dos lubrificantes de base mineral. Apesar do custo dos lubrificantes com base em óleos

vegetais ser maior do que o dos de base mineral, vantagens ambientais em curto, médio e longo prazo podem balancear essa diferença. Além disso, a opção de utilização de biolubrificantes pode contribuir para a melhora da imagem pública das companhias (ISO 14000), e, assim, abre-se a possibilidade da conquista de novos mercados^{17,18}.

13.3.3 Obtenção dos biolubrificantes via catálise química

Na produção de ésteres simples a partir de álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol ou butanol e triglicerídeos de origem natural, os catalisadores mais utilizados são hidróxido de sódio ou potássio, hidróxidos e alcóxidos de metais, carbonatos, acetatos e diferentes ácidos, por meio de reações de esterificação (Figura 13.3) ou transesterificação (Figura 13.4). Uma produção viável economicamente de monoésteres em escala industrial deve atender, no mínimo, aos seguintes critérios: bom rendimento, poucos subprodutos, balanço energético favorável, pequeno impacto no meio ambiente e simplicidade. Entretanto, apenas poucos dentre os inúmeros processos publicados na literatura especializada, de fato, atendem a esses requisitos⁷.

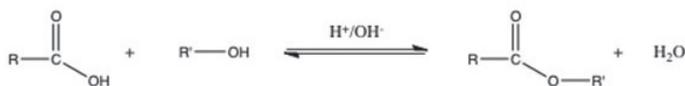


Figura 13.3 Reação de esterificação de um ácido carboxílico com um álcool.

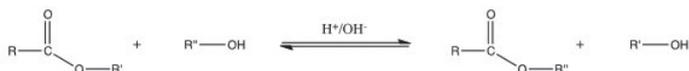


Figura 13.4 Reação de transesterificação de um éster com um álcool.

Os principais tipos de ésteres utilizados como biolubrificantes são: diésteres, ftalatos, trimelilatos, C₃₆ dimeratos e ésteres de polioliol ou poliolésteres (Figura 13.5).

Os diésteres são produzidos pela reação química entre dois álcoois monohídricos e um ácido dicarboxílico ou um diol e um ácido monocarboxílico. Por

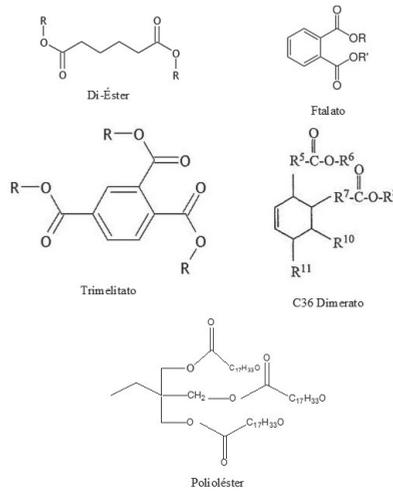


Figura 13.5 Estruturas dos ésteres mais utilizados como biolubrificantes.

exemplo, os ácidos azelaico, sebáico e málico são bastante utilizados como diácidos. Já os álcoois mais utilizados são 2-etilhexanol, álcool iso-tridecílico e uma mistura de álcoois de C8 a C10. Os diésteres são utilizados em turbinas a gás, compressores, fluidos hidráulicos e óleos de motor dois tempos. Os primeiros lubrificantes utilizados em turbinas a gás foram os diociltisebacatos. Em seguida, estes foram substituídos por azelatos e adipatos, e, mais recentemente, por poliolésteres. Os diésteres apresentam excelentes propriedades a baixas temperaturas e alto índice de viscosidade⁷.

Os poliolésteres são produzidos na reação entre álcoois poli-hídricos e ácidos mono ou dicarboxílicos. Eles também são denominados ésteres impedidos e são utilizados em turbinas de aviões e na formulação de óleos para motores automotivos. Essa classe de produtos oferece extraordinária estabilidade devido à ausência de um hidrogênio secundário na posição β e à presença de um átomo central de carbono quaternário¹⁹. Os poliálcoois mais utilizados são trimetilolpropano (TMP), neopentilglicol e pentaeritritol. Os ácidos utilizados na síntese de poliolésteres podem ser de cadeia longa ou curta, saturada ou insaturada e linear ou ramificada. As seguintes características dos reagentes de partida afetam as propriedades do éster resultante: massa molar, o tamanho dos grupos acila, a funcionalidade dos polióis e o método de preparação do éster ou da mistura de ésteres.

Segundo Rudnick¹⁵, os ácidos graxos são essencialmente ácidos alifáticos de cadeia longa, não ramificada, com os átomos de carbono ligados a

hidrogênio e outros grupos, com a cadeia terminando com um ácido carboxílico. Os ácidos graxos mais comuns na natureza têm um número par de átomos de carbono em sua cadeia linear, variando de 14 a 22, sendo os de 16 ou 18 os mais abundantes. O grupo polar COOH é suficiente para fazer com que os ácidos graxos de cadeia curta sejam miscíveis em água. À medida que a cadeia aumenta, o ácido graxo se torna progressivamente menos miscível em água, assumindo características mais anfífilas. Em pontos onde átomos de carbono adjacentes perdem átomos de hidrogênio, estes apresentam uma dupla ligação em vez de uma ligação simples. Se essas ligações duplas ocorrem em múltiplos carbonos (até um máximo de seis), o ácido graxo é poli-insaturado. Ácidos graxos insaturados têm menores pontos de fusão do que saturados, e são mais abundantes nos organismos vivos.

Há uma relação entre o grau de linearidade da estrutura do ácido graxo e as propriedades e desempenho desta estrutura. É uma consequência direta da estrutura curva exibida por um ácido graxo que contém insaturação *cis* (como no caso dos óleos vegetais), o que contribui para a natureza líquida do óleo. Um óleo vegetal que contém apenas ácidos graxos saturados lineares ou uma alta porcentagem destes é, em geral, sólido à temperatura ambiente (Figura 13.6). Uma consequência disso é que esses materiais não apresentam benefícios como lubrificantes que necessitem ser utilizados em aplicações que apresentem uma ampla variação de temperatura. Por exemplo, se os ácidos graxos predominantes em um determinado óleo vegetal são saturados, o desempenho em baixas temperaturas será pior em relação ao de óleos vegetais que contenham predominantemente ácidos graxos mono ou poli-insaturados.

O óleo de soja ocupa a primeira colocação na produção mundial de óleos vegetais (29%) e representa uma importante fonte renovável. Nos Estados

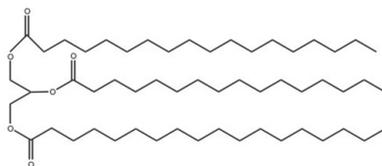


Figura 13.6 Estrutura de um óleo vegetal completamente saturado.

Unidos, a sua produção é de 2,5 bilhões de galões por ano, enquanto a produção mundial é de cerca de 6 bilhões de galões por ano. O óleo de soja

cru tem uma viscosidade próxima à de um óleo mineral (29 cSt – unidade de viscosidade *centistokes* – a 40 °C), um alto ponto de fulgor (325 °C) e um alto índice de viscosidade (246). Todos os óleos vegetais crus contêm alguns elementos naturais, tais como matéria não saponificada, goma e matéria graxa, os quais podem interferir na estabilidade, na solubilidade em hidrocarbonetos, nas reações químicas e no ponto de fluidez. Dessa forma, é necessária uma etapa de purificação para a obtenção de óleos vegetais refinados. Entretanto, para modificar a cadeia do ácido graxo do óleo vegetal, é necessário conhecer com exatidão sua composição, além de suas estabilidades térmica e oxidativa. A estrutura de triacilglicerol forma a espinha dorsal da maioria dos óleos vegetais, estando associada com as diferentes cadeias de ácidos graxos. A presença de insaturações na molécula de triacilglicerol (ácido oleico, linoleico e linolênico), funciona como sítios ativos para várias reações de oxidação. Ácidos graxos saturados têm uma estabilidade oxidativa relativamente mais alta¹⁵.

Mais de 90% das modificações químicas ocorrem nos grupos carboxílicos dos ácidos graxos, enquanto menos de 10% envolvem reações na cadeia do ácido graxo. Sem sacrificar as características favoráveis de viscosidade-temperatura e de lubricidade, óleos vegetais insaturados podem ser convertidos em produtos estáveis termo-oxidativamente, por meio da saturação das duplas ligações carbono-carbono utilizando reações de arilação, alquilação, ciclização, hidrogenação, epoxidação, entre outras. Por outro lado, as modificações químicas no grupo carboxila dos óleos vegetais incluem reações de interesterificação, transesterificação e hidrólise²⁰.

A transesterificação é o processo que utiliza um álcool (como metanol ou etanol) na presença de um catalisador (como hidróxido de sódio ou de potássio) para quebrar quimicamente a molécula do óleo vegetal em seus ésteres metílico ou etílico, com glicerina como subproduto. O óleo vegetal transesterificado é chamado de biodiesel, devido ao seu uso como combustível para motores a diesel. Um grande número de reações de transesterificação tem sido reportado com álcoois como metanol, etanol e isopropanol, para a obtenção de ésteres de usos comerciais como biodiesel, cosméticos e lubrificantes²¹.

As poucas reações de transesterificação reportadas utilizando álcoois superiores com 8 a 14 carbonos se dão para a produção de lubrificantes. A glicerina não é desejada na estrutura do triacilglicerol, devido à presença do átomo de hidrogênio no carbono localizado na posição β em relação à ligação éster. Isso torna o éster mais suscetível à reação de eliminação, levando à subsequente degradação da molécula. A baixa estabilidade do carbono β

do glicerol pode ser eliminada por meio da reação de transesterificação utilizando álcoois poli-hídricos mais resistentes, com uma estrutura neopentil sem hidrogênio no carbono β , como, por exemplo, isosorbitol ou neopentilpoliois, incluindo pentaeritritol (PE), neopentilglicol (NPG) ou trimetilolpropano (TMP) (Figura 13.7). Alcóxidos de sódio do álcool correspondente atuam como os melhores catalisadores para transesterificação, com rendimentos em termos de monoésteres variando de 80% a 90%. Outros catalisadores que também podem ser utilizados são óxido de cálcio e óxido de chumbo²².

A maior parte dos ésteres de álcoois superiores é obtida por um processo em duas etapas. Na primeira etapa, o óleo vegetal é hidrolisado ao seu ácido

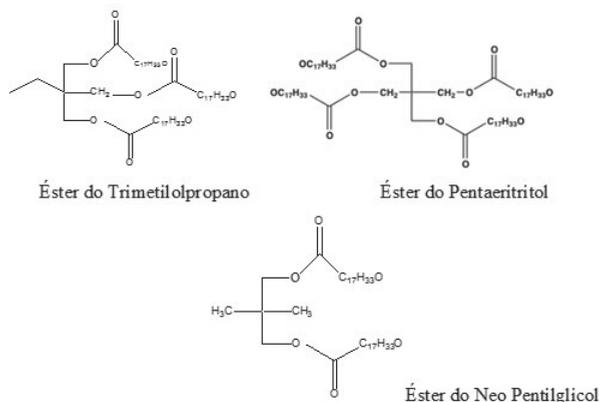


Figura 13.7 Estruturas moleculares de ésteres de poliálcool derivados do ácido ricinoleico.

graxo correspondente por uma variedade de métodos. Os ácidos graxos são, então, esterificados, em uma segunda etapa, com o álcool correspondente, utilizando alcóxido de sódio formado *in situ* e ácido p-toluenosulfônico e resinas trocadoras de cátions como catalisadores²³.

13.3.4 Obtenção de biolubrificantes via catálise enzimática

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente, principalmente nas áreas de engenharia de proteínas e enzimologia em meios não convencionais, as quais ampliaram consideravelmente o potencial de aplicação das enzimas como catalisadores em processos

industriais. Entre os processos de maior interesse estão as reações de hidrólise, síntese e interesterificação de lipídeos, catalisadas por lipases. As razões do enorme potencial biotecnológico dessa enzima incluem fatos relacionados com: (1) sua alta estabilidade em solventes orgânicos; (2) o fato de não requerer a presença de cofatores; (3) possuir uma larga especificidade pelo substrato; e (4) exibir uma alta enantiosseletividade²⁴.

O reconhecimento dessas vantagens tem proporcionado um aumento considerável na produção e comercialização de lipases, resultando no desenvolvimento de tecnologias alternativas consistentes para utilização no setor industrial.

Embora, atualmente, as aplicações industriais das lipases estejam mais concentradas nas indústrias de detergentes, novas aplicações vêm se estabelecendo nos mais diversos campos, tais como indústria farmacêutica, química fina, cosméticos, oleoquímica, couros, polpa de celulose e papel, indústria de alimentos e no tratamento de efluentes ricos em óleos e graxas. As lipases vêm, desse modo, conquistando uma faixa crescente do mercado de enzimas industriais^{25,26}.

As lipases são enzimas classificadas como hidrolases (glicerol éster hidrolases, E.C. 3.1.1.3) e atuam sobre a ligação éster de vários compostos, sendo os acilglicerois seus melhores substratos²⁷. São comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas; porém, os micro-organismos são a fonte preferida, uma vez que são produzidas com altos rendimentos e produtividades, possuem grande versatilidade e maior simplicidade na manipulação ambiental e genética de sua capacidade produtiva. Lipases de diferentes origens se encontram disponíveis atualmente no mercado e, desde 1979, já ocorre o emprego em larga escala de lipases como catalisadores de processos. Inicialmente, elas eram obtidas a partir de pâncreas de animais e usadas como auxiliar digestivo para consumo humano. Em função do baixo rendimento do processo fermentativo, as lipases microbianas tinham também um custo bem mais elevado quando comparado com o de outras hidrolases, como proteases e carboxilases. Entretanto, os avanços registrados na área da biologia molecular têm permitido aos fabricantes de enzimas colocarem no mercado lipases microbianas com atividade bem elevada, a um custo bem mais acessível²⁸. As lipases microbianas são produzidas por diversas indústrias, como Novozymes, Amano, Gist Brocades, entre outras²⁴.

Na indústria de lubrificantes, as lipases vêm sendo gradativamente inseridas, sobretudo atuando nas suas reações de síntese, tais como esterificação e transesterificação. Alguns fatores podem influenciar a conversão em uma

transesterificação enzimática, como o substrato utilizado (óleo vegetal ou álcool), a razão molar entre os substratos, o teor de água no meio reacional, a utilização ou não de solventes, a temperatura, se a enzima é em pó ou imobilizada, a concentração de lipase, entre outros. Apesar de alguns trabalhos na literatura descreverem a síntese de biolubrificantes utilizando diferentes lipases, é difícil fazer qualquer generalização a respeito das condições ótimas de reação, uma vez que lipases de fontes diferentes tendem a responder de forma distinta a mudanças no meio reacional²⁹.

Linko et al.³⁰ estudaram o uso de lipases na síntese de ésteres de trimetilolpropano com óleo de canola. A transesterificação para a síntese de tri-ésteres de trimetilolpropano a partir de ácidos graxos do óleo de canola foi conduzida tanto à pressão atmosférica em tubos fechados ou abertos de 13 mL quanto à pressão reduzida (2,0 KPa a 13,3 KPa). Após a reação, a amostra foi extraída com acetona, e a enzima precipitada foi removida por centrifugação, obtendo-se conversões superiores a 95% em 24 horas. Os experimentos foram acompanhados por cromatografia em camada fina (*thin layer chromatography* – TLC) e cromatografia líquida (*high pressure liquid chromatography* – HPLC).

A importância do controle do teor de água (atividade de água) na síntese de ésteres catalisada por lipases tem sido bastante enfatizada^{7,31}. A água é essencial para as reações enzimáticas. Normalmente, uma quantidade mínima de água é necessária para a catálise enzimática ocorrer, sendo a síntese de ésteres favorecida sob disponibilidade restrita de água (baixa atividade de água). A síntese de ésteres e a hidrólise são processos reversíveis, e o equilíbrio entre eles pode ser deslocado em direção à síntese tanto por excesso de um dos substratos quanto pelo controle do teor de água do sistema. A água é essencial para a lipase, a qual se torna inativa devido a mudanças estruturais na sua ausência. Assume-se que em um ambiente com atividade de água muito baixa, o espaço conformacional da enzima é restrito. Em ambientes completamente anidros, não há espaço para as mudanças conformacionais necessárias à ligação ao substrato. Lämsä⁷ utilizou 3% de água obtendo uma conversão de 90% na reação entre óleo de canola e 2-etil-1-hexanol, catalisada por *C. rugosa*.

Na reação de transesterificação do trimetilolpropano (TMP) e éster metílico do óleo de canola (RMe), Lämsä⁷ utilizou inicialmente a lipase imobilizada comercial *R. miehei* Lipozyme IM 20, obtendo conversão de ésteres de TMP da ordem de 90% sem a adição de água. Em seguida, utilizou a lipase em pó de *C. rugosa* sem nenhum solvente orgânico adicional. A ausência de solvente permite maiores concentrações de substrato e produto, simplifica

os processos pós-reação e aumenta a segurança operacional. Com uma temperatura de 47 °C e 15% de água adicionada, foi obtida uma conversão em tri-éster de TMP de 75% em 24 horas e de 98% em 68 horas. Nessas condições não ocorreu a formação de subprodutos nem foi observada a presença de RMe residual.

Uosukainen et al.³² também estudaram a transesterificação química e enzimática do TMP com éster metílico do óleo de canola (RMe). Na catálise química foi utilizado o metilato de sódio (0,7% em peso), e a reação ocorreu a uma temperatura de 120 °C por dez horas, com uma conversão de 98% em tri-ésteres de TMP. Já na catálise enzimática, foi utilizada a lipase de *Candida rugosa* em pó, para a qual foram testados vários suportes de imobilização. As condições reacionais foram mais brandas, sob vácuo e com temperatura de 47 °C. Após 68 horas, obteve-se uma conversão em tri-ésteres de TMP de 95%.

Em função de estudos anteriores que apontavam claramente que a conversão de RMe em ésteres de TMP poderia aumentar com o uso de uma lipase imobilizada, foram investigados vários materiais suportes para a imobilização da *C. rugosa*. As conversões mais altas em ésteres de TMP, da ordem de 95%, foram obtidas com a lipase imobilizada em Celite R-630. Com outros suportes (Duolites ES-561 e ES-762, GDC 200, GCC e HPA 25) foram obtidas conversões de aproximadamente 70%. Os autores também testaram a lipase comercial imobilizada *Rhizomucor miehei* Lipozyme IM 20, obtendo conversões de 90%.

Lämsä⁷ realizou a síntese química do éster 2-etil-hexil do óleo de canola, utilizando catalisadores alcalinos e ácidos. O progresso da reação foi acompanhado por TLC e HPLC e o produto obtido foi neutralizado com água ácida ou alcalina, dependendo do catalisador utilizado, e lavado três vezes com água a 50 °C. Essa mesma síntese também foi realizada com catalisador enzimático por 72 horas, com a lipase (*Candida rugosa*) sendo separada por centrifugação. Utilizando-se 3,3% de lipase obteve-se uma conversão de 80% em três horas e com 14,6% de lipase a conversão foi de 100% em uma hora. Além da *Candida rugosa*, foram testadas as lipases *M. miehei*, *Pseudomonas fluorescens* e *Chromobacterium viscosum*, todas imobilizadas em Amberlyte XAD-7.

Lämsä⁷ procedeu também à síntese química do éster de trimetilopropano com óleo de canola da seguinte forma: o éster metílico do óleo de canola foi reagido com TMP a 120 °C por oito horas, utilizando metilato de sódio como catalisador. Após esfriar, o produto foi neutralizado com água ácida, lavado com água quente (50 °C) e seco com sulfato de sódio anidro. O

acompanhamento foi feito com TLC e HPLC. Essa mesma síntese também foi realizada com lipase, sendo que nesse caso, além do éster metílico e do TMP, houve adição de água (10% m/m) e de lipase (40% m/m), com uma temperatura de reação de 42 °C. Todas as reações ocorreram sob pressão reduzida. A melhor conversão (80%) foi obtida após 24 horas de reação. Durante as sínteses foi feito um planejamento experimental, com base na conversão obtida, para escolha do melhor catalisador, quantidade de catalisador, razão molar éster metílico/TMP, temperatura, tempo de reação e pressão. No caso da catálise enzimática, além da escolha da lipase (*Candida rugosa* apresentou os melhores resultados), estudou-se também a quantidade de água a ser adicionada (Tabela 13.2).

Tabela 13.2 Resultados de conversão obtidos por Lãmsa7 em função das variáveis estudadas

PROCESSO QUÍMICO		
VARIÁVEL	VALOR/TIPO ÓTIMO	CONVERSÃO (%)
Catalisador químico	Metóxido de sódio	85,2
Teor de catalisador	0,7% (m/m)	85,2
Razão molar éster/TMP	3,2:1,0	86,0
Temperatura	80 °C a 110 °C	90,5
Tempo de reação	4 h	90,5
Vácuo	3,3 MPa	90,5
PROCESSO ENZIMÁTICO		
VARIÁVEL	VALOR/TIPO ÓTIMO	CONVERSÃO (%)
Lipase	<i>Candida rugosa</i>	80,0
Teor de catalisador	40,0%	80,0
Razão molar éster/TMP	3,5:1,0	95,0
Temperatura	42 °C	97,5
Tempo de reação	24 h	97,5
Vácuo	2,0 MPa	70,0
Teor de água	15,0%	90,0

Em síntese, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura evidencia a viabilidade do uso de lipases como biocatalisadores na síntese de ésteres a partir de óleos vegetais, tanto para uso como biodiesel como para lubrificantes. Trabalhos da Petrobras em cooperação com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) trouxeram como inovação a utilização da lipase de *Candida rugosa* em reações de síntese de biolubrificantes derivados do óleo de mamona²⁶. O biolubrificante foi produzido com elevados rendimentos e apresentou excelentes propriedades, resultando em um pedido de depósito de patente (BR 102012 009727-3)³³. Nesse trabalho, investigou-se a obtenção, por catálise enzimática, de lubrificantes básicos sintéticos, utilizando-se como matéria-prima os biodieseis metílicos de mamona (ricinoleato de metila), de soja e de pinhão-manso. Foram estudadas as influências das variáveis de processo (tipo e teor de enzima, teor de água, temperatura, concentração de biodiesel, tempo de reação) em reatores de vidro (50 mL), sob vácuo e temperatura controlada. Os produtos e a conversão do substrato das reações de transesterificação foram determinados por cromatografia líquida (HPLC). Verificou-se que a variável temperatura era a que mais influenciava a conversão da reação estudada. Nas melhores condições reacionais as conversões foram superiores a 95%, em 24 horas, utilizando-se como biocatalisador a lipase de *Candida rugosa*. Os produtos obtidos apresentaram as seguintes propriedades lubrificantes e físico-químicas: viscosidade a 40 °C: 291,6 cSt; viscosidade a 100 °C: 27,59 cSt; índice de viscosidade: 126; e RPVOT (estabilidade oxidativa): 40 minutos, as quais indicam a viabilidade dessa rota na produção de lubrificantes sintéticos biodegradáveis. Entre as matérias-primas estudadas (biodieseis de mamona, de soja e de pinhão-manso), a mais promissora foi o biodiesel metílico de mamona, em função das conversões e das propriedades físico-químicas obtidas. Face ao grande investimento realizado nas regiões mais pobres do Brasil, com o objetivo de se incentivar o cultivo da mamona para que esta fosse a fonte principal do biodiesel a ser produzido no país, os resultados obtidos se tornaram muito importantes do ponto de vista socioeconômico, uma vez que a aplicação do biodiesel de mamona para a síntese de biolubrificantes é bastante nobre e representa um produto de alto valor agregado²⁶.

13.3.5 Técnica passo a passo

Com base na literatura e em função de características estruturais e propriedades físico-químicas, os reagentes utilizados foram os biodieseis de soja

e de pinhão-manso, além do ricinoleato de metila (biodiesel de mamona) com 88% de pureza, cedidos pela Petrobras, e o álcool trimetilolpropano (TMP) (Sigma-Aldrich) com 98% de pureza.

Também com base na literatura e nas características estruturais, utilizaram-se, como catalisadores enzimáticos, as seguintes lipases: *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RM IM, Novozymes), *Candida antarctica* (Novozym 435, Novozymes) e *Candida rugosa* (Lipomod 34P, Biocatalysts). Todas essas enzimas são comerciais, sendo a Novozym imobilizada na resina aniônica macroporosa Duolite A568 e a Lipozyme imobilizada em resina de troca aniônica.

As reações foram realizadas em reatores de vidro (50 mL), termostatizados, com agitação magnética (700 rpm). Quando necessário, para se obter uma conversão maior, todo o sistema foi colocado sob pressão reduzida de 0,01 bar, proporcionada pela bomba de diafragma MZ 2C da Vacuubrand. Algumas reações foram realizadas à pressão atmosférica. O metanol formado foi recolhido com o auxílio de um “trap”.

O TMP e a água foram inicialmente adicionados aos reatores. Uma vez o TMP solubilizado, adicionou-se o ricinoleato de metila. Aguardou-se, então, que a temperatura do sistema atingisse o valor desejado, da reação, para então se adicionar a lipase. A partir desse momento, a agitação foi iniciada, e a bomba de vácuo ligada (quando necessário). A reação foi acompanhada durante cerca de 120 horas, com amostragens a cada 24 horas. No final da reação, a mistura foi filtrada em papel de filtro, centrifugada (5.000 rpm, 20 minutos) e armazenada em *freezer* com temperatura inferior a 0 °C até a sua utilização.

A conversão do reagente (ricinoleato de metila) em produtos foi calculada com base no desaparecimento do mesmo, acompanhado através de cromatografia líquida (HPLC).

Em relação à metodologia analítica empregada na caracterização dos biolubrificantes, as principais análises foram:

13.3.5.1 Viscosidade cinemática – ASTM D 445³⁴

Para a realização do ensaio de viscosidade, colocou-se um volume fixo de amostra em um tubo viscosimétrico calibrado (Cannon Fenske), e este em um banho com temperatura especificada e rigorosamente controlada ($\pm 0,01^\circ\text{C}$), conforme ilustrado na Figura 13.8. Em seguida, determinou-se o tempo para que o volume da amostra escoasse sob gravidade através do

capilar do viscosímetro. A viscosidade cinemática foi obtida pelo produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro.



Figura 13.8 Equipamentos para medição da viscosidade cinemática.

13.3.5.2 Índice de viscosidade – ASTM D 2270³⁵

O índice de viscosidade (IV) é um número adimensional utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos que levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C. Esses cálculos estão descritos na norma ASTM D 2270. Em resumo, existem dois procedimentos: A, para valores de IV até e inclusive 100, e B, para valores maiores que 100. Ambos os procedimentos se baseiam na medição prévia das viscosidades a 40 °C e a 100 °C da amostra.

Pelo procedimento A, calcula-se o IV pela Equação 13.1:

$$\text{(Equação 13.1)} \quad IV = [(L-U)/(L-H)] \times 100$$

em que L e H são parâmetros que podem ser extraídos de uma tabela, dependendo do valor da viscosidade a 100 °C da amostra, ou podem ser calculados (cSt); e U é a viscosidade cinemática a 40 °C da amostra (cSt).

Pelo procedimento B, calcula-se o IV pelas equações 13.2 e 13.3:

$$\text{(Equação 13.2)} \quad IV = [((\text{antilog } N)-1)/0,00715] + 100$$

$$\text{(Equação 13.3)} \quad N = (\log H - \log U)/\log L$$

em que L e H são parâmetros que podem ser extraídos de uma tabela, dependendo do valor da viscosidade a 100 °C da amostra, ou podem ser calculados (cSt); e U é a viscosidade cinemática a 40 °C da amostra (cSt).

13.3.5.3 Ponto de fluidez – ASTM D 97³⁶

Este ensaio foi por muito tempo o único utilizado para avaliar o comportamento dos óleos lubrificantes quando submetidos a baixas temperaturas. Atualmente existem outros ensaios que reproduzem mais fielmente o comportamento do óleo lubrificante no interior do equipamento, como, por exemplo, em motores automotivos. Após aquecimento preliminar, a amostra foi resfriada a uma velocidade especificada e observada em intervalos de 3 °C para avaliar as características do escoamento (Figura 13.9). A menor temperatura na qual se observa movimento no óleo foi reportada como o ponto de fluidez.



Figura 13.9 Equipamento para medição do ponto de fluidez.

13.3.5.4 Estabilidade oxidativa pela bomba rotatória (RPVOT) – ASTM D 2272³⁷

Neste ensaio, um recipiente de aço, contendo a amostra de óleo e um catalisador metálico padronizado (cobre), foi pressurizado com oxigênio (90 psi). Em seguida, o recipiente foi mantido em um banho de silicone a 150 °C. O tempo necessário para o consumo de oxigênio equivalente a uma redução na pressão de 25 psi é medido. Quanto maior esse tempo, mais resistente à oxidação é o óleo (Figura 13.10).

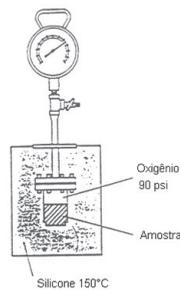


Figura 13.10 Esquema do equipamento bomba rotatória.

13.3.6 Aplicações e usos dos biolubrificantes

A principal função dos lubrificantes é minimizar fricção, desgaste, corrosão e formação de depósitos em vários sistemas mecânicos durante a sua operação. Dessa forma, a qualidade do lubrificante depende de várias propriedades físico-químicas, tais como viscosidade, fluidez, lubricidade, estabilidade termo-oxidativa, estabilidade hidrolítica e solvência para aditivos. Os óleos básicos correspondem em média a mais de 80% da composição do lubrificante acabado, controlando, assim, as propriedades físicas do óleo. Os óleos vegetais excedem os óleos minerais em propriedades como lubricidade, volatilidade, índice de viscosidade, etc. Por outro lado, parâmetros como proteção antidesgaste, capacidade de carga, prevenção à corrosão, espuma e demulsificação são similares aos dos óleos minerais, podendo ser melhorados com o uso de aditivos. Outras características também podem ser consideradas críticas, como detergência, compatibilidade com outros óleos básicos, homogeneidade durante longo período de estocagem, estabilidade hidrolítica, acidez, volatilidade e compatibilidade com elastômeros. Sabe-se que a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais depende dos ácidos graxos que o compõem. Quanto maior a insaturação na cadeia, menor será a estabilidade. O comprimento da cadeia linear, a presença de ramificações nesta e a presença de insaturações também afetam diferentes propriedades. Quanto maior o grau de ramificação da molécula de um biolubrificante, melhor a fluidez à baixa temperatura, maior a estabilidade hidrolítica e menor o índice de viscosidade (IV). O oposto se verifica em relação à linearidade. No caso de duplas ligações, quanto maior o grau de saturação, melhor a estabilidade oxidativa e pior a fluidez¹⁹. Básicos sintéticos obtidos a partir de

álcoois superiores (trimetilopropano, pentaeritritol e neopentilglicol) com óleos vegetais exceto o óleo de mamona podem ser facilmente encontrados no mercado, com excelente desempenho.

A chave para o uso de lubrificantes baseados em óleos vegetais é que eles não servem para todas as aplicações. Não há óleo vegetal produzido em quantidade suficiente no mundo anualmente. A produção total de óleo vegetal não é utilizada na produção de lubrificantes. Assim, torna-se útil considerar o uso de óleos vegetais em aplicações lubrificantes nas quais as propriedades e o desempenho sejam mais bem equilibrados. No caso de óleos vegetais, isso ocorre em aplicações em que as máximas temperaturas de operação sejam inferiores a 120 °C. Por outro lado, estão as propriedades a baixas temperaturas dos óleos vegetais, em comparação com lubrificantes sintéticos, óleos minerais e óleos minerais quimicamente modificados (*chemically modified mineral oils* – CMMOs). Muitos desses lubrificantes têm excelentes propriedades a baixas temperaturas e podem ser utilizados em condições árticas por extensos períodos de tempo. Já os óleos vegetais devem ser empregados em aplicações nas quais a temperatura ambiente permaneça acima de -40 °C¹⁵.

Os lubrificantes podem ser classificados em duas categorias principais: automotivos e industriais. Mais de 70% do volume total de lubrificantes são utilizados como óleo de motor automotivo, com o restante servindo às aplicações industriais. As vantagens em termos de propriedades dos óleos vegetais quimicamente modificados (*chemically modified vegetable oils* – CMVOs), como alto índice de viscosidade (IV), baixa perda por evaporação, bom desempenho à baixa temperatura e liberação de produtos inócuos durante a operação, torna-os forte candidatos ao uso como lubrificantes. Devido ao seu custo elevado, as melhores áreas de aplicação para lubrificantes de base vegetal são aquelas nas quais as suas vantagens ambientais possam ser exploradas ao máximo¹⁵.

A viscosidade à baixa temperatura é a característica técnica mais importante dos lubrificantes modernos para motores automotivos. A partida a frio resulta em desgaste para o motor, o qual pode ser superado pelo uso de produtos que propiciem uma lubrificação efetiva imediata. Para atender a essas especificações relacionadas à eficiência energética, óleos de baixa viscosidade e baixa perda por evaporação têm sido introduzidos no mercado. Óleos vegetais transesterificados são bons candidatos a serem utilizados como óleo de motor devido à sua superior estabilidade térmica em relação ao óleo vegetal correspondente, baixa viscosidade, baixa formação de depósitos (intervalo de troca maior, sistemas mais limpos) e melhores

propriedades em baixas temperaturas. Entretanto, os óleos vegetais apresentam algumas desvantagens para essa aplicação, como: aumento de viscosidade com o uso, pela oxidação, reduzindo os intervalos de troca; incompatibilidade com óleos minerais, devendo se purgar o motor antes da troca; e limitações em baixas temperaturas para algumas formulações. Os fabricantes de motores não estão inclinados a aceitar um óleo de motor com um curto intervalo de troca¹⁵.

Um fluido hidráulico deve ter as seguintes características: poder de transmissão com um mínimo de perdas, lubrificação de superfícies deslizantes e proteção contra corrosão. A tendência ao uso de biolubrificantes nesta área é crescente devido à sua biodegradabilidade, reciclabilidade, resistência ao fogo, estabilidade térmica, bom desempenho em termos de desgaste e desempenho em altas e baixas temperaturas. Os óleos vegetais apresentam muitas das propriedades necessárias a fluidos hidráulicos, exceto por seu pobre desempenho em baixas temperaturas e baixas estabilidades à oxidação e hidrolítica, os quais podem ser superados por meio de modificações químicas adequadas³⁸.

Uma quantidade significativa de calor é gerada no processo de usinagem de metais. Esse calor é usualmente removido em parte pelos lubrificantes, denominados de “*rolling fluids*”, ou fluidos de laminação. Esses fluidos não apenas reduzem o calor no metal sendo laminado, como também servem para reduzir o atrito entre os cilindros, que são empregados no processo de laminação, e o metal sendo usinado. Isso é importante não apenas para proteger o equipamento, mas também para diminuir a força de laminação, melhorando a lubricidade do fluido. Os óleos vegetais são excelentes lubrificantes e têm sido utilizados com sucesso na formulação de fluidos de laminação¹⁵.

A variedade de estruturas químicas utilizadas para melhorar as propriedades e desempenho de lubrificantes é imensa. O objetivo no desenvolvimento de óleos totalmente formulados com básicos biodegradáveis consiste em empregar aditivos que sejam compatíveis com os lubrificantes e que sejam não tóxicos e biodegradáveis. Frequentemente, o destino dos aditivos no meio ambiente é desconhecido e a sua escolha é quase sempre baseada em desempenhos anteriores com óleo mineral ou com formulações sintéticas³⁹.

Os óleos que apresentam baixa estabilidade oxidativa podem ser utilizados em aplicações tais como óleo supressor de poeira e em tratamento de madeira. No primeiro caso, o óleo deve permanecer líquido e estável até sua aplicação na área que necessita controle de poeira. Em seguida, sua

oxidação ou polimerização se torna uma vantagem, uma vez que forma uma fina película sobre a poeira⁴⁰.

O Departamento de Agricultura do governo norte-americano (United States Department of Agriculture – USDA) propôs a implementação de um conjunto de regulamentações o qual exigiria que as agências federais utilizassem preferencialmente bioprodutos, incluindo biolubrificantes. Esses esforços ajudarão os Estados Unidos a se tornarem menos dependentes da importação de óleos estrangeiros e, ao mesmo tempo, incentivará o uso de produtos compatíveis com o meio ambiente. Essa regulamentação ajudará também no crescimento do volume de biolubrificantes, tornando-os mais viáveis economicamente. Esse programa, se implementado como proposto, fará com que as agências federais aumentem significativamente o uso de bioprodutos. As agências deverão adquirir esses produtos, onde quer que estejam disponíveis, desde que o custo não seja significativamente maior que o de um produto similar não biodegradável. Esses produtos também deverão apresentar desempenho similar ao dos produtos convencionais. O USDA está planejando assegurar que cada bioproduto contenha uma quantidade mínima de componentes biodegradáveis para ser incluído em uma determinada categoria. Essa regulamentação proposta fará com que as agências governamentais comprem lubrificantes, o que inclui óleo de motor, fluido de corte e uma variedade de fluidos hidráulicos, fabricados com componentes biodegradáveis¹⁵.

13.4 CONCLUSÕES

As forças que impulsionam o crescimento, de cerca de 10% ao ano, do mercado de biolubrificantes³, são, principalmente, a crescente conscientização ambiental no tocante ao uso de produtos ambientalmente compatíveis e a presença de incentivos e regulamentações governamentais. Entretanto, quando comparado com o mercado de óleos minerais, o uso de biolubrificantes ainda é reduzido, e está concentrado em alguns países da Europa e nos Estados Unidos. Para modificar esse cenário, o maior desafio para as indústrias do setor está na redução dos custos de produção de tais produtos, tornando seus preços mais atrativos. O processo químico apresenta baixo custo, porém ainda apresenta baixas conversões. Por outro lado, o processo enzimático, com altas conversões, apresenta custos elevados. As mais recentes tecnologias no desenvolvimento e imobilização de lipases podem contribuir na redução desses custos, tornando esses processos mais competitivos.

Diversos trabalhos publicados e patentes comprovam a viabilidade técnica do processo enzimático para a síntese de biolubrificantes (ésteres), empregando lipases como biocatalisador. Em alguns casos o processo enzimático apresentou conversões maiores (~ 98%) quando comparado ao processo via catálise química (~ 60%), para as mesmas reações estudadas^{26,41}.

Outra questão importante relacionada à utilização dos biolubrificantes se refere às suas características físico-químicas. Os biolubrificantes apresentam propriedades superiores, tais como viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fluidez, comparativamente aos lubrificantes de base mineral. Entretanto, no item estabilidade oxidativa, esforços vêm sendo realizados para o desenvolvimento de produtos que apresentem resultados no mínimo semelhantes aos dos óleos minerais. Isso pode ser alcançado por meio de modificações químicas nas moléculas do biolubrificantes, ou pela adição de aditivos específicos às suas formulações. O problema está na necessidade de esses aditivos também serem biodegradáveis, para que não ocorra prejuízo à biodegradabilidade dos produtos como um todo. As indústrias de lubrificantes e de aditivos têm trabalhado em conjunto no sentido de desenvolverem produtos ambientalmente compatíveis.

A utilização de matérias-primas alternativas típicas de cada país, como o óleo de mamona no Brasil, é outro ponto de elevado interesse industrial tanto por razões econômicas quanto sociais. No caso do Brasil, os pequenos produtores da regiões mais pobres são incentivados a plantar mamona, a qual é facilmente cultivável nas condições climáticas brasileiras. Tais produtores, então, se tornam aptos a vender essas sementes de mamona para os produtores de óleo e de biodiesel, os quais podem também produzir biolubrificantes. Esse é um meio de promover a inclusão social em países em desenvolvimento. Outra característica interessante dessa oleaginosa é que, não sendo comestível, seu uso na indústria de biolubrificantes e biocombustíveis não compete com seu uso alimentar.

Finalmente, os biolubrificantes desempenharão um papel muito importante nas indústrias do futuro, em função do seu potencial social, econômico e ambiental.

13.5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Entre os possíveis cenários futuros para a plena implementação da tecnologia de produção de biolubrificantes, destacam-se:

- 1) O maior nível de conscientização por parte dos mercados consumidores em relação aos benefícios do uso de biolubrificantes, e o consequente aumento desses mercados em função dessa maior preocupação e de incentivos e regulamentações governamentais, como, por exemplo, a recente regulamentação do governo dos Estados Unidos, por meio da sua Agência de Meio Ambiente (Environmental Protection Agency – EPA), de exigir a obrigatoriedade do uso de biolubrificantes em todas as embarcações que naveguem pelos Estados Unidos a partir de dezembro de 2013.
- 2) A produção de biolubrificantes com parâmetros de qualidade iguais ou superiores aos dos lubrificantes de base mineral.
- 3) A obtenção de biolubrificantes a partir de matérias-primas renováveis típicas de cada região, preferencialmente não comestíveis, procurando-se minimizar os custos de produção por meio de novas rotas sintéticas, equipamentos e catalisadores.
- 4) O desenvolvimento de aditivos biodegradáveis para minimizar as principais desvantagens em termos de propriedades dos biolubrificantes.

REFERÊNCIAS

1. Lindemann L, Gosalia A. The impact of the global raw material landscape on the worldwide lubricants market or vice-versa?. In: Proceedings of the 18th TAE International Colloquium Tribology. Ostfildern, Alemanha. 2012;1:2.
2. Whitby RD. Understanding the global lubricants business – Regional markets, economic issues and profitability. Apostila de Curso. Oxford; 2005.
3. Erhan SZ, Sharma BK, Liu Z, Adhvaryu A. Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *J. Agric. Food Chem.* 2008;56:8919-25.
4. Bondioli P. From oil seeds to industrial products: present and future oleochemistry. *Journal of Synthetic Lubrication.* 2005;21:4:331-43.
5. Kolwzan B, Gryglewicz S. Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters. *Journal of Synthetic Lubrication.* 2003;20:2:100-7.
6. Bondioli P, Della Bella L, Manglaviti A. Synthesis of biolubricants with high viscosity and high oxidation stability. *OCL.* 2003;10:150-4.
7. Lämsä M. Environmentally friendly products based on vegetable oils [Tese de D.Sc.] Helsinki: Helsinki University of Technology; 1995.
8. Honary LAT. Biolubricants: a global overview. *AOCS Inform.* 2009;20:4:256-9.
9. Lastres LFM. Lubrificantes e Lubrificação em Motores de Combustão Interna. Petrobras/CENPES; 2003.
10. Caines A, Haycock R. Automotive Lubricants Reference Book. 1. ed. Warrendale: SAE; 1996. Cap. 1 e 2.
11. Do Brasil NI, Araújo MAS, De Sousa ECM. Processamento de Petróleo e Gás. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2011. Cap. 17.
12. Murphy WR, Blain DA, Galiano-Roth AS. Benefits of synthetic lubricants in industrial applications. *J Synthetic Lubrication.* 2002;18(4):301-25.
13. Lubrizol. Ready Reference for Lubricant and Fuel Performance; 2002. p. 48.
14. Makkonen I. Environmentally compatible oils. Pointe-Claire: FERI; 1994.
15. Rudnick LR. Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants – chemistry and technology. Boca Raton: CRC Press; 2006. Cap. 21, 22, 24.
16. Goyan RL, Melley RE, Wissner PA, Ong WC. Biodegradable lubricants. *Lubr Eng.* 1998;54:10-7.
17. Gunderson RC, Hart AW. Synthetic lubricants. New York: Reinhold; 1962. p.103-150.
18. Rudnick LR, Shubkin RL. Synthetic lubricants and high-performance functional fluids. New York: Marcel Dekker; 1999. Cap. 1, 3–5.
19. Wagner H, Luther R, Mang T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis A: General.* 2001;221:429-42.

20. Richtler HJ, Knaut J. Challenges to a mature industry: marketing and economics of oleochemicals in western Europe. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1984;61:2:160-75.
21. Anand ON, Mehta J, Prasada TSRR. Lubricants components from vegetable oils of indian origin. *J Synth Lubr*. 1998;15:97-106.
22. Zimmermann H, Schaaf E. On the chemistry of metal-ion catalyzed transesterification reactions. *J Prakt Chem*. 1970;312:660-8.
23. Dwidevi MC, Sapre S. Total vegetable-oil based greases prepared from castor oil. *J Synth Lubr*. 2002;19:3:229-41.
24. Castro HF, Mendes AA, Santos JC, et al. Modification of oils and fats by biotransformation. *Química Nova*. 2004;27(1):146-56.
25. Freire DMG, Castilho LR. Lipases em biocatálise. In: Silva EP, Ferrara MA, Corvo ML, editors. *Enzimas em Biotecnologia. Produção, Aplicações e Mercado*. 1. ed. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro; 2008. p. 367-83.
26. Silva JAC. Obtenção de um Lubrificante Biodegradável a partir de *Ésteres do Biodiesel da Mamona via Catálise Enzimática e Estudos de Estabilidade Oxidativa e Térmica* [Tese de D.Sc.]. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ; 2012.
27. Jaeger K-E, Reetz MT. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. *TIBTECH*. 1998;16(9):396-403.
28. Vulfson EN. Lipases: their structure, biochemistry and application. *Biochemical Education*. 1994 Oct;22(4):216.
29. Freire DMG, Sousa JS, Oliveira EAC. Biotechnological methods to produce biodiesel. In: Pandey A, Larroche C, Ricke SC, Dussap CG, Gnansounou E, editors. *Biofuels*. Burlington: Academic Press; 2011. p. 315-337.
30. Linko YY, Lämsä M, Xiaoyan W, Uosukainen E, Seppälä J, Linko P. Biodegradable products by lipase biocatalysis. *Journal of Biotechnology*. 1998;66:41-50.
31. Wu XY, Jäskeläinen S, Linko YY. An investigation of crude lipases for hydrolysis, esterification and transesterification. *Enzyme and Microbial Technology*. 1996;19:226-231.
32. Uosukainen E, Linko YY, Lämsä M, Tervakangas T, Linko P. Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. 1998;75:11:1557-63.
33. Silva JAC, Freire DMG, Habert AC, Soares VF, inventores. Processo para a produção de biolubrificante a partir de biodiesel metílico e biolubrificante obtido pelo referido processo. PATENTE BR 102012 009727-3, 2012.
34. ASTM International. Norma D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken; 2009.

35. ASTM International. Norma D 2270. Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100 °C. West Conshohocken; 2004.
36. ASTM International. Norma ASTM D 97. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken; 2009.
37. ASTM International. Norma ASTM D 2272. Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel. West Conshohocken; 2009.
38. Bartz WJ. Synthetic Hydraulic Fluids for High Performance Applications. STLE 55th Annual Meeting. Nashville; 2000.
39. Rudnick LR. Additives: Chemistry and Applications. New York: Marcel Dekker; 2003. p. 1-27.
40. Honary LAT, Richter E. Biobased Lubricants and Greases. 1. ed. New York: Wiley; 2011. p. 92-101.
41. Silva JAC. Desenvolvimento de um Lubrificante Biodegradável a partir de *Ésteres do Biodiesel da Mamona* [Dissertação de M.Sc.]. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ; 2006.