

# PURIFICAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO DE MAMONA PARA FORMULAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR

J. A. C. da SILVA<sup>1</sup>, A. H. S. de OLIVEIRA<sup>2</sup> e A. C. R. CAETANO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

<sup>2</sup> Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

<sup>3</sup> Universidade de Fortaleza, Centro de Ciências e Tecnologia

E-mail para contato: jose.andre@petrobras.com.br

**RESUMO** – O desenvolvimento de biolubrificantes tem sido estimulado no meio acadêmico e na indústria com o objetivo de reduzir os danos causados por vazamento de óleos lubrificantes minerais em equipamentos e motores. Biolubrificantes derivados de óleos vegetais apresentam alto valor agregado devido a sua biodegradabilidade e por serem de fontes renováveis e abundantes na natureza. Contudo, a sua produção ainda apresenta desvantagens como a dificuldade na separação e purificação do éster e coprodutos. Este trabalho apresenta uma alternativa como solução para esse problema através da aplicação da metodologia de purificação por destilação molecular de um óleo básico produzido a partir da transesterificação do biodiesel de mamona com trimetilolpropano. A partir de testes realizados em uma unidade piloto de destilação molecular, foi possível a obtenção de um óleo básico purificado, caracterizado como biolubrificante, com rendimento de 70 % (m/m) utilizando uma temperatura de evaporação a 240 °C e de condensação a 30 °C sob pressão de 0,001 mmHg, com as seguintes propriedades físico-químicas: índice de viscosidade superior a 101, ponto de fluidez de – 36 °C e acidez total inferior a 0,5 mgKOH/g.

## 1. INTRODUÇÃO

O lubrificante oriundo do petróleo é um produto de alto valor agregado e com grande utilidade no setor industrial, principalmente em motores e equipamentos. Contudo, trata-se de um material resistente à biodegradação e com grande potencial de poluição do meio ambiente através do descarte inadequado. Devido às novas políticas de preservação do meio ambiente associadas às reservas limitadas de petróleo, e consequentemente aos seus derivados, o desenvolvimento e aprimoramento de bioprodutos estão sendo estimulados no meio acadêmico e industrial.

Biolubrificantes derivados de óleo vegetais apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos lubrificantes de origem mineral, além de proporcionar vantagens no que diz respeito ao meio ambiente, como biodegradabilidade e por serem oriundos de fontes renováveis. Algumas rotas reacionais já foram desenvolvidas e estabelecidas para a produção de biolubrificantes a partir de ésteres oriundos de oleaginosas.

Alguns fatores influenciam a escolha da oleaginosa, tais como: disponibilidade, logística e o efeito da mesma nas propriedades físico-químicas do biolubrificante. Uma oleaginosa interessante é a mamona, devido à mesma ser produzida em várias regiões do Brasil e de fácil cultivo. Além disso, o óleo produzido a partir dessa oleaginosa não compete com a indústria alimentícia. Outra vantagem é que o óleo de mamona possui propriedades desejáveis para produção de biolubrificante, como uma melhor densidade, viscosidade, solubilidade em álcool e lubricidade, quando comparado a outros óleos de origem vegetal [Silva, 2011].

Esse trabalho apresenta a produção de biolubrificante a partir de biodiesel de mamona com trimetilolpropano (TMP) utilizando catalisador a base de estanho. O produto da reação é nomeado como óleo básico não purificado, por conter coprodutos e ainda não está especificado de acordo com as propriedades requeridas para a aplicabilidade de um biolubrificante. As etapas convencionais de purificação do óleo básico normalmente são dispendiosas, com alto gasto energético e formação de efluentes. A destilação molecular apresenta-se como uma alternativa na purificação de biolubrificantes por ser um processo que ocorre dentro de uma ampla faixa de temperatura e sob alto vácuo, favorecendo a separação e purificação de produtos com alto peso molecular e/ou termicamente sensíveis e minimizando efeitos de decomposição térmica, além de não requerer o uso de solventes que possam comprometer a pureza e as propriedades físico-químicas do produto desejado [Batistella e Maciel, 1996].

Essa tecnologia é um caso particular de evaporação, por se tratar de um processo em que não ocorre equilíbrio líquido-vapor, pois as superfícies de evaporação e de condensação estão a uma distância mínima necessária para que as moléculas evaporadas alcancem facilmente a superfície do condensador, antes de ocorrer colisão entre elas, sem nenhuma resistência. Deste modo, a destilação molecular proporciona a separação/purificação de produtos sob condições menos severas que as tecnologias alternativas e no menor tempo possível [Wrang *et al.*, 2009]. Entretanto, esse processo demanda um estudo minucioso na determinação das variáveis operacionais, visto que pequenas alterações nas condições de processo comprometem o rendimento e as propriedades físico-químicas dos produtos purificados.

Este trabalho estuda as variáveis operacionais do processo de destilação molecular, como temperatura, pressão e vazão, com o objetivo de fracionar éster e coprodutos, visando o aprimoramento das propriedades físico-químicas do óleo básico para a sua aplicação como biolubrificante.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Processamento**

O óleo básico foi produzido em uma unidade piloto de produção de biolubrificantes, utilizando Biodiesel de Mamona e Trimetilolpropano (TMP) como reagentes. A reação de transesterificação ocorreu na presença de um catalisador a base de estanho, apresentando uma conversão entre 65 e 75 %.

A purificação do óleo básico foi realizada na unidade piloto de destilação molecular de filme descendente com operação contínua, constituída por módulos equivalentes: um evaporador (área: 0,06 m<sup>2</sup>), um condensador (área: 0,10 m<sup>2</sup>) e um sistema de alto vácuo, nomeados de Evaporador (EV) e Destilador Molecular (DM). A única diferença entre os módulos é representada por uma bomba difusora no DM que permite um vácuo de 0,001 mmHg. A Figura 1 apresenta um diagrama de blocos das etapas de purificação.

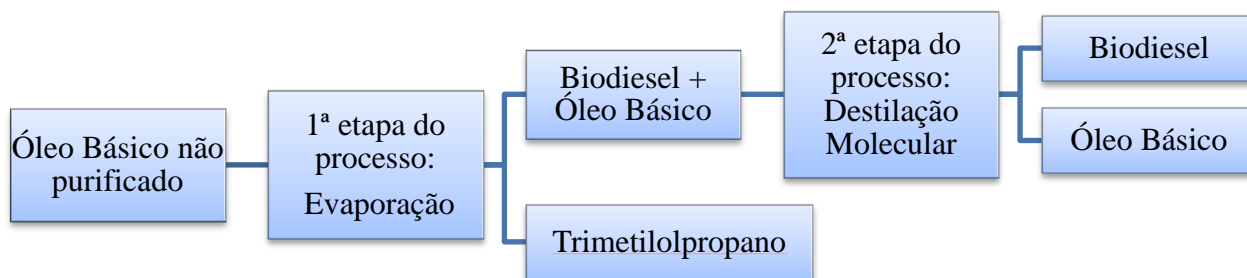


Figura 1 – Fluxograma do processo de produção.

Neste estudo, o processo aplicado durante os testes de purificação do óleo básico apresentou dois níveis de pressão, os quais estão descritos abaixo:

**Evaporação (*short path distillation*):** Realizada na 1ª etapa do processo no Evaporador (EV), na qual a distância do evaporador para o condensador permite a livre transferência das moléculas evaporadas, sem obstruções. O nível de vácuo está entre 1 mmHg e 0,1 mmHg e apresenta um mínimo equilíbrio entre o líquido e o vapor.

**Destilação molecular:** Realizada na 2ª etapa do processo no Destilador Molecular (DM), a distância entre o evaporador e o condensador é a mesma do EV, no entanto, a faixa de vácuo está entre 0,1 a 0,001 mmHg, o que permite a eliminação de barreiras de gás na superfície de evaporação e não apresenta equilíbrio líquido-vapor.

As duas etapas foram primordiais para obtenção de um produto com propriedades físico-químicas adequadas e livre de contaminantes (TMP e Biodiesel). A primeira etapa realizada no EV tem como objetivo a remoção completa do TMP contido no produto reacional (óleo básico não purificado), evitando obstruções nas linhas de processo devido ao seu alto ponto de fusão (58 °C).

O efeito da temperatura de evaporação (Tev) na remoção do TMP foi avaliado a partir dos resultados de cromatografia gasosa, observando o rendimento desse componente na corrente de concentrado (carga para 2ª etapa). A temperatura de condensação foi definida a 70 °C a partir do ponto fusão do TMP (58 °C) e do ponto de ebulição (79,1 °C) na pressão de 0,17 mmHg, estimado pelo nomógrafo desenvolvido pela Sigma-Aldrich. A vazão de carga nessa etapa foi 1 kg/h devido à literatura reportar que quanto menor a vazão de carga maior será a eficiência na separação dos produtos, por proporcionar um maior tempo de residência [Fregolente *et al.*, 2007].

A segunda etapa foi realizada no DM para separar o biodiesel do óleo básico. A faixa de temperatura estudada foi de 200 a 250 °C. Inicialmente realizou-se um teste a 170 °C baseando-se no ponto de ebulição estimado em 161,4 °C a 0,01 mmHg, entretanto a separação não foi suficiente para promover um óleo básico com viscosidade e ponto de fluidez desejado. Novos testes foram realizados alterando a Tev de 10 em 10 °C, quando se observou que essa faixa de temperatura seria apropriada ao escopo desse trabalho. A pressão foi estabelecida em torno de 0,001 mmHg e a temperatura de condensação aproximadamente 30 °C.

## 2.2. Métodos Analíticos

Para a obtenção da viscosidade cinemática e índice de viscosidade dos produtos analisados, foi utilizado um viscosímetro Stabinger, Anton Paar Modelo SVM 3000, no qual a viscosidade é obtida através do movimento à velocidade constante de um tubo que comporta a mistura. O ponto de fluidez foi determinado através do ICL Modelo CPP5GS, de acordo com a ASTM D97. O índice de acidez total (IAT), que indica a degradação oxidativa do óleo, foi obtido de acordo com a ASTM D664 utilizando o Titrand 905 da Metrohm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foram analisadas algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de mamona e do óleo básico produzido a partir de uma reação de transesterificação utilizando catalisador a base de estanho. A partir da Tabela 1 pode-se verificar a diferença na viscosidade e no índice de viscosidade (IV) do produto em relação ao seu reagente.

A viscosidade é uma propriedade fundamental quando se refere a lubrificantes, definida como a resistência do fluido ao escoamento devido à formação de um filme no meio envolvente, ou seja, um bom lubrificante deve apresentar uma viscosidade adequada que proporcione a proteção de superfícies metálicas dos equipamentos e motores. Em relação ao ponto de fluidez (PF), o mesmo é definido como a temperatura mais baixa em que o material ainda escoar. É uma propriedade de extrema importância, quando os lubrificantes são aplicados em ambientes de baixa temperatura, podendo danificar peças e equipamentos, caso ocorra alguma obstrução relacionada à solidificação dos mesmos ou até mesmo à formação de pequenos cristais.

Nesse caso, o PF não se alterou significativamente, pelo fato do Biodiesel de Mamona já possuir um PF relativamente baixo. Entretanto, o teor de TMP no óleo básico exerce um efeito desfavorável, uma vez que o mesmo possui alto ponto de fusão (58 °C).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da matéria-prima

	$\mu$ a 40 °C (cSt)	$\mu$ a 100 °C (cSt)	IV	PF (°C)
Biodiesel de Mamona	16,5	3,3	51	- 27
Óleo básico não purificado	161,9	15,3	95	- 30

Apesar do óleo básico não purificado apresentar um IV próximo de 95 e PF em torno de –

30 °C, ainda não poderá ser enquadrado como um biolubrificante, uma vez que a presença dos contaminantes (Biodiesel e TMP) prejudica outras propriedades, como, por exemplo, a estabilidade oxidativa. O uso de aditivos melhora esta propriedade, porém contribui para o aumento do custo total na produção do biolubrificante. Por outro lado, a destilação molecular pode ser utilizada para purificar o óleo básico, consequentemente melhorando essas e outras propriedades.

Na primeira etapa de purificação, foi realizado o estudo do efeito da *Tev* na remoção do TMP, demonstrado na Figura 2. A faixa de temperatura testada foi de 120 a 180 °C, mantendo-se constantes todas as outras variáveis operacionais. O teor (rendimento) de TMP diminui na corrente de concentrado (biodiesel + óleo básico) com o aumento da *Tev* devido ao aumento da evaporação de voláteis. Desta forma, uma alta *Tev* promove uma eficiente separação. De acordo com a Figura 2, a remoção de TMP foi completa em temperaturas acima de 160 °C.

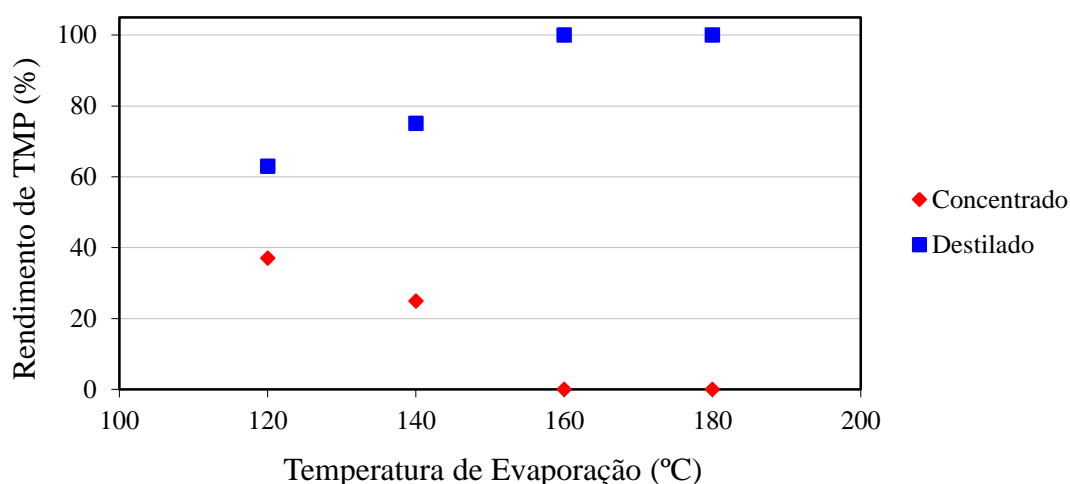


Figura 2 – Efeito da temperatura de evaporação no rendimento de TMP nas correntes de destilado e concentrado. Testes realizados nas seguintes condições: temperatura de condensação 70 °C, temperatura da carga 80 °C, vazão de carga 1 kg/h, rotação das palhetas 840 RPM.

A partir dos resultados de cromatografia das amostras do destilado, observou-se que os componentes leves do Biodiesel também eram vaporizados, portanto o produto utilizado como carga para a DM (concentrado da EV) recebia uma mistura de Biodiesel (livre de leves) + Óleo Básico, permitindo um fechamento adequado do balanço material, já que a perda de material volátil para o sistema de vácuo no DM foi minimizada pela remoção dos mesmos na etapa anterior.

O efeito da *Tev* no DM, etapa de remoção de Biodiesel, nas propriedades do produto final também foi avaliado. De acordo com as Figuras 3 e 4, a temperatura influencia positivamente a viscosidade do óleo básico, assim como o IV, tornando o produto adequado para aplicações como lubrificante. Contudo, o rendimento mássico diminui com o aumento da *Tev* devido à evaporação

dos componentes de menor peso molecular, podendo-se alcançar um ponto ótimo na temperatura de 240 °C.

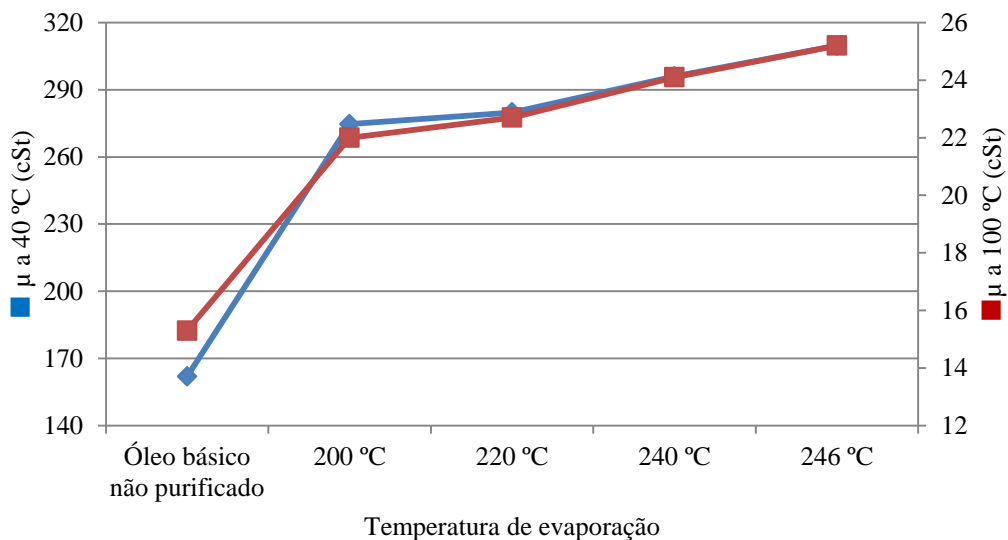


Figura 3 – Efeito da temperatura de evaporação na viscosidade do óleo básico. Testes realizados nas seguintes condições: temperatura de condensação 30 °C, temperatura da carga 80 °C, rotação das palhetas 840 RPM e pressão de 0,001 mmHg.

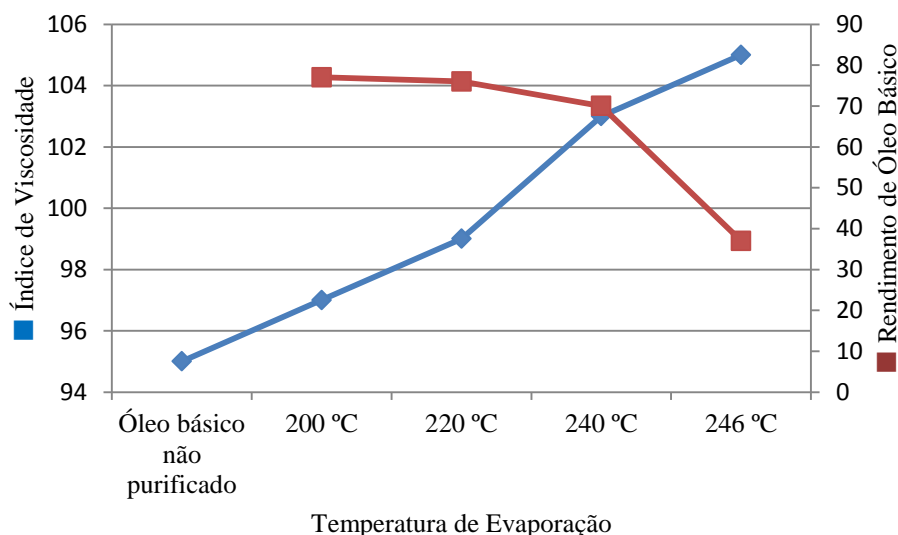


Figura 4 – Efeito da temperatura de evaporação no IV do óleo básico e rendimento mássico no processo de destilação molecular. Testes realizados nas seguintes condições: temperatura de condensação 30 °C, temperatura da carga 80 °C, rotação das palhetas 840 RPM e pressão de 0,001 mmHg.

De acordo com a Figura 5, pode-se observar que a faixa de temperatura estudada não variou o PF (ponto de fluidez) do produto, porém o mesmo não foi observado em relação ao índice de acidez total (IAT). Na temperatura de 200 °C, o óleo purificado apresentou acidez elevada possivelmente devido ao teor de biodiesel que não foi destilado, assim como na temperatura de 246 °C, sendo esta justificada pela oxidação do óleo.

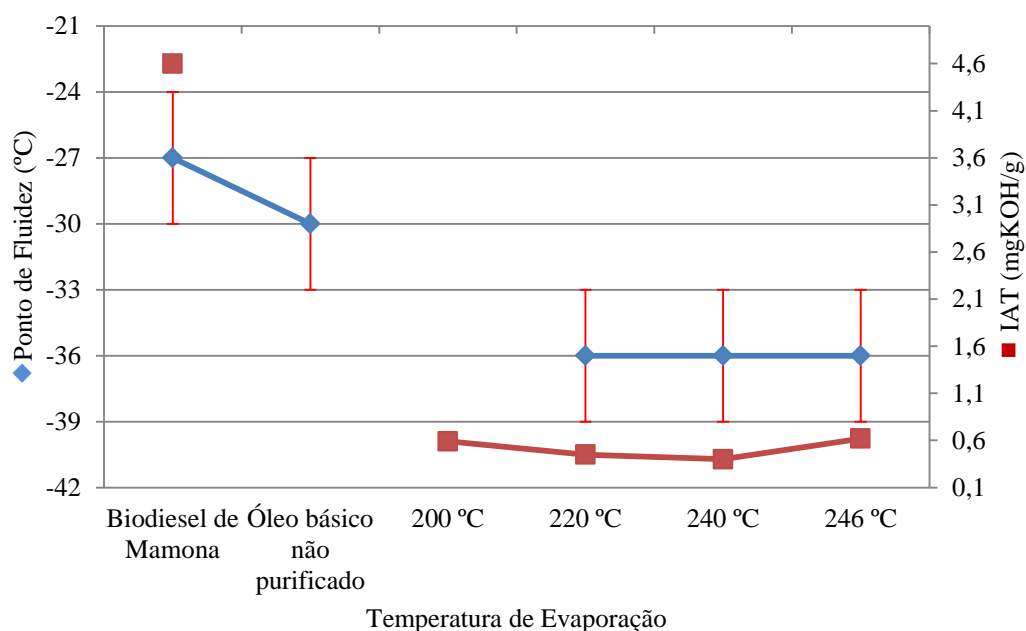


Figura 5 – Efeito da temperatura de evaporação no PF e IAT do óleo básico. Testes realizados nas seguintes condições: temperatura de condensação 30 °C, temperatura da carga 80 °C, rotação das palhetas 840 RPM e pressão de 0,001 mmHg. Obs: Barra de erro do PF definida em  $\pm 3$  °C.

Métodos convencionais de purificação de óleo básico vegetal comparados ao uso da destilação molecular foram estudados por Perez, 2009. Segundo o autor, a lavagem ácida e a neutralização “in situ” do meio reacional com  $H_2SO_4$  apresentam bons rendimentos, entretanto comprometem o produto de interesse, como o aumento do índice de acidez devido à utilização de solventes, mostrando que a destilação molecular é mais vantajosa.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho mostrou que a destilação molecular pode ser utilizada na purificação de óleo básico oriundo de Biodiesel de Mamona, aprimorando as suas propriedades físico-químicas e adequando o mesmo à aplicabilidade como óleo lubrificante para, por exemplo, o setor marítimo.

O óleo básico foi produzido em diversas condições operacionais, contudo a condição que melhor enquadrava as propriedades físico-químicas avaliadas foi: vazão de carga 1 kg/h (EV), pressão de 0,001 mmHg (DM) e temperatura de evaporação 240 °C (DM). O óleo básico purificado apresentou rendimento de 70 %, com as seguintes propriedades físico-químicas:



viscosidade de 295,9 e 24,10 a 40 e 100 °C respectivamente, IV igual a 103, PF a – 36 °C e IAT de 0,4 mgKOH/g.

## **5. REFERÊNCIAS**

SILVA, J. A. C. Biodegradable Lubricants and Their Production Via Chemical Catalysis. *Tribology – Lubricants and Lubrification*, ISBN 978-953-307-371-2, 2011.

WRANG, S.; GU Y.; LIU Q.; YAO Y.; GUO Z.; LUO Z.; CEN K. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 738-745, 2009.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. *Computer Chemical Engineering*, v. 20, p. 819-824, 1996.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P. B. L.; CHICUTA, A. M.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, p. 1524-1528, 2007.

PEREZ, H. I. Q. Produção de biolubrificantes para usos especiais. Tese de Mestrado. 2009.