

BIOLUBRIFICANTES

Por Paulo Roberto Rodrigues de Matos*

Especialista em Regulação de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

1. Introdução

É observado, atualmente, o esforço mundial para a redução da dependência dos produtos do petróleo, devido à redução de suas reservas e aos impactos negativos no meio ambiente originados por seu processamento e por seus derivados.^{1,2}

As discussões sobre questões ambientais, inseridas no amplo conceito de desenvolvimento sustentável, ganham intensidade cada vez maior na sociedade atual. Conforme Maimon: “o desenvolvimento sustentável busca simultaneamente a eficiência econômica, a justiça social e a harmonia ambiental”. Mais do que um novo conceito, o desenvolvimento sustentável é um processo de mudança, no qual a exploração de recursos, a orientação dos investimentos, os rumos do desenvolvimento ecológico e a mudança institucional devem levar em conta as necessidades das gerações futuras.¹

O Brasil já tem participado deste esforço mundial com a utilização de biocombustíveis, tais como, biodiesel e etanol. Contudo, isso não tem ocorrido para o mercado de óleos lubrificantes. Estes são constituídos de óleos básicos (minerais, vegetais e/ou sintéticos) e aditivos. Os óleos básicos, que são os principais constituintes dos lubrificantes, são predominantemente oriundos do petróleo.^{3,4}

A expansão deste mercado, ocorrida no início desta década no Brasil, não encontrou um investimento adequado para obtenção de óleos básicos lubrificantes de melhor qualidade no país. Atualmente, há uma balança comercial desfavorável, com uma grande importação de óleos básicos e, além disso, o que é produzido em território nacional não é suficiente para a industrialização de lubrificantes com alto desempenho.²⁻⁴

No Brasil, esta demanda, atualmente, fica em torno de 1,35 milhões de metros cúbicos. A Figura 1 mostra a distribuição da demanda de óleos básicos do mercado brasileiro no ano de 2020, em metros cúbicos. Vale destacar a alta porcentagem de óleo importado no mercado brasileiro.^{4,7}



Figura 1 – Distribuição de óleos básicos no Brasil. ^{3,7}

Além disso, o percentual de óleo básico importado pelo Brasil é elevado, devido à baixa produção em território brasileiro. Mesmo considerando apenas o que é refinado dentro do país, grande parte é feito a partir de petróleo importado, predominantemente Árabe Leve, dada a alta densidade do petróleo brasileiro.^{3,7}

A tendência é uma participação cada vez maior de óleos básicos com maior qualidade, o que indica um aumento da utilização de óleos básicos minerais que possuam baixo teor de enxofre e alto teor de saturados e uma maior participação dos óleos de origem sintética.^{3,5,6}

2. Biolubrificantes

Os biolubrificantes podem ser compreendidos como lubrificantes que possuem em sua composição óleos vegetais *in natura* ou modificados, alta biodegradabilidade e baixa eco toxicidade. A porcentagem de oleaginosas pode ser integral ou parcial, variando de acordo com o tipo da aplicação do produto.^{8,9}

Existe uma tendência de aumento da demanda por esses lubrificantes devido às crescentes exigências ambientais e consciência da população acerca dos seus benefícios.

Em relação aos impactos ambientais, calcula-se que pelo menos 50% de todo o lubrificante usado no mundo acabe no meio ambiente por evaporação, derramamentos ou acidentes. Deste volume, mais de 95% são óleos minerais ou sintéticos não degradáveis.^{3,5,6-8}

Por esse motivo, é observada a ampliação de pesquisas nessa linha nos últimos anos. Estudos já mostram os ganhos com o uso de bases vegetais em relação às minerais, considerando o menor impacto ao meio ambiente. Porém, devido à baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, diversas reações têm sido propostas para modificação química dos triglicerídeos que compõem estas oleaginosas.⁹⁻¹⁴

O comitê Europeu de normalização estabelece alguns critérios para que um lubrificante seja aceito como biolubrificante, tais como: mais de 60% de degradação em 28 dias, conforme norma OECD 301 (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), mais de 50% da composição baseada em matérias renováveis, sem bioacumulação e baixa toxicidade para fauna, flora e água.^{8,14,15}

Seguindo o descrito na norma OECD 301, procedimento B, que estabelece critérios para a medição de biodegradabilidade, alcança-se para óleos vegetais *in natura* um valor de 99% em 28 dias. Quando estes são aditivados, por exemplo, um óleo para motosserra biodegradável, pode atingir valores próximos de 90%. A título de comparação, os valores de biodegradabilidade para óleos minerais são de aproximadamente 20%.^{8,15}

Os óleos de base vegetal já representam, em volume, 1% no mercado europeu. Em alguns países, como a Alemanha, este número é ainda maior, onde a porcentagem já supera os 5%. No Brasil, porém, estima-se um valor de aproximadamente 0,1%, apesar de ser um dos países com maior potencial para a produção desses óleos, tanto em volume quanto em diversidade. As principais aplicações das oleaginosas como lubrificantes atualmente são: correntes de motosserra, óleos de corte (ésteres de polióis), graxas (ésteres e polióis de óleos vegetais), óleos hidráulicos, aplicações marítimas, óleos de dois tempos (Succinato de di-(2-hexildecila), além do uso nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (contato incidental). Estas aplicações não exigem uma grande estabilidade oxidativa e por isso são mais comuns para os biolubrificantes.^{8,16-18}

A preocupação na utilização de produtos agressivos ao meio ambiente já está sendo legalmente incorporada. Um exemplo é a normativa europeia para o descarte de diversas substâncias, EN 13342. Seguindo essa tendência, o descarte de um óleo lubrificante não biodegradável será cada vez mais caro, tornando esse produto menos atrativo economicamente, devido ao preço global do produto.⁸

Em 2001 o governo alemão lançou o programa MIP (*Market Introduction Programme*), no qual propôs um incentivo financeiro para o uso de biolubrificantes em máquinas hidráulicas e, logo no primeiro ano, 1000 toneladas de óleos lubrificantes minerais foram substituídas por biolubrificantes, o que corresponde a 4000 máquinas.^{6,8,18}

O governo dos EUA criou por meio da USDA, alguns mecanismos para reduzir os impactos dos lubrificantes

minerais e incentivar a utilização dos biolubrificantes. Foi elaborado um registro voluntário para biolubrificantes, no qual, os consumidores podem se informar sobre os produtos cadastrados pelo site da instituição. Atualmente, são mais de 200 produtos, a maioria hidráulica, óleo de corte e graxas. Para o registro, é dada preferência para produtos que utilizam óleos rerrefinados, quando necessário, em substituição ao óleo de primeiro refino.¹⁹

Algumas vantagens e desvantagens sociais e de mercado no uso de biolubrificantes são apresentadas na tabela 1.^{10,11,14}

Tabela 1 – Algumas vantagens e desvantagens no uso de biolubrificantes.

BIOLUBRIFICANTES	
Vantagens	Desvantagens
Aumento do uso de matérias renováveis	Aumento do consumo de água nas regiões rurais para o cultivo das oleaginosas
Menor impacto ambiental no descarte de lubrificantes, devido a maior biodegradabilidade, menor toxicidade e menor bioacumulação	Substituição de áreas agrícolas alimentares para áreas com oleaginosas;
Investimento em pesquisas para desenvolvimento de novos aditivos, de acordo com as novas diretrizes ambientais	Necessidade de incentivo governamental para que os preços entre os materiais renováveis se tornem competitivos com os derivados do petróleo.
Pesquisa e uso de novas oleaginosas cultivadas em solos brasileiros (macaúba, babaçu, mamona etc.)	-
Desenvolvimento rural em regiões subdesenvolvidas.	-

Conforme exposto na tabela 2, há um grande ganho ambiental nas propriedades de biodegradabilidade, bioacumulação e toxicidade para os óleos vegetais.

Porém, nota-se que a estabilidade oxidativa e propriedades a baixas temperaturas são pequenas se comparadas aos derivados de petróleo. Com isso, o estudo

na modificação estrutural dos triglicerídeos é necessário para utilização de oleaginosas como bases lubrificantes.

Tabela 2 – Comparativo entre óleos de origem vegetal e mineral

Óleo Básico	Origem	Biodegradabilidade	Bioacumulação	Toxicidade	Estabilidade oxidativa	Propriedades em baixas temperaturas
Mineral	Petróleo	Lenta	Sim	Alto	Média	Média
PAG	Petróleo	Rápida	Não	Baixo-Médio	Alta	Alta
Vegetais	Recurso natural	Muito rápida	Não	Baixíssimo	Baixa	Baixa/ média (de acordo com os ácidos graxos)
Éster de óleo vegetal	Sintetizado a partir de recursos naturais	Rápida	Não	Baixo	Alta	Alta

Na tabela 3, observa-se que os custos relativos dos ésteres ainda são altos se comparados aos derivados minerais e são equivalentes aos dos óleos sintéticos. O que demonstra o alto valor agregado dos biolubrificantes e o potencial financeiro deste mercado.⁸

Tabela 3 – Comparativo de custos relativos entre derivados vegetais e minerais.

Óleo Básico	Custo relativo
Mineral	1
Vegetais	1,2
PAG	2 a 4
Éster de óleo vegetal	2 a 3

O primeiro selo criado para os biolubrificantes foi o *Blue Angel* na Alemanha. Para a certificação, era necessário o uso de material renovável e o uso limitado de aditivos, além da obrigatoriedade dos testes de biodegradabilidade, bioacumulação e toxicidade. Em 2005, a União Europeia criou o selo *European Eco Label* com sete critérios para a certificação, além dos descritos acima. Os metais utilizados na aditivação passaram a serem controlados, não podendo estar presentes na composição compostos halogenados, sendo permitidos apenas os metais cálcio, alumínio, sódio, potássio, lítio e magnésio.^{8,18}

A composição é controlada de acordo com a aplicação do produto, óleos hidráulicos, óleos marítimos e óleos dois tempos devem possuir, pelo menos, 50% de material renovável (óleo vegetais ou gorduras animais), enquanto que, para graxas, este percentual é de 45% e para óleos de motosserra 70%.^{8,19}

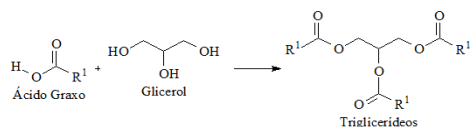
A discussão atual é se esses produtos com diversas restrições em suas formulações poderiam atingir os requisitos de desempenho tão exigentes dos equipamentos de hoje. As exigências europeias para os biolubrificantes têm seguido as mesmas de produtos oriundos do petróleo, com normas específicas por tipo de aplicação:

- Fluidos hidráulicos: ISO 15380;
- Óleos industriais: DIN 51517;
- Motores dois tempos: NMMA.

3. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são formados predominantemente pela esterificação de uma molécula de glicerol $[C_3H_5(OH)_3]$ e três moléculas de ácidos graxos ($R-COOH$) chamados de triglicerídeos (90 % a 98 %), como representado no esquema 1. Além destes, existem os componentes chamados não glicerídeos, à exemplo dos fosfatídeos, resinas, traços de metais, tocoferóis, pigmentos, esteróides, dentre outros. Os óleos são fontes

essenciais de nutrientes (proteínas, gorduras e carboidratos), além de possuírem ácidos graxos não sintetizados pelo organismo humano.^{26,27}



Esquema 1 - Representação da reação para formação de um triglicerídeo.

Alguns ácidos graxos com suas respectivas fórmulas moleculares são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Fórmula molecular de ácidos graxos.

Nome	Designação da Estrutura (carbonos : insaturações)	Fórmula Molecular
Palmítico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oleico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	18:1 OH	C ₁₈ H ₃₅ O ₃

As propriedades dos óleos vegetais estão diretamente relacionadas à sua composição e três fatores são normalmente utilizados para prever o comportamento destes óleos: o número de carbonos das cadeias dos ácidos graxos, o número de duplas ligações nas cadeias carbônicas e a distribuição destes nas moléculas de triglicerídeos das oleaginosas. Outros fatores que afetam as propriedades físico-químicas são a condição climática, o tipo de solo, a maturidade da planta e até mesmo o modo de extração do óleo.²⁶

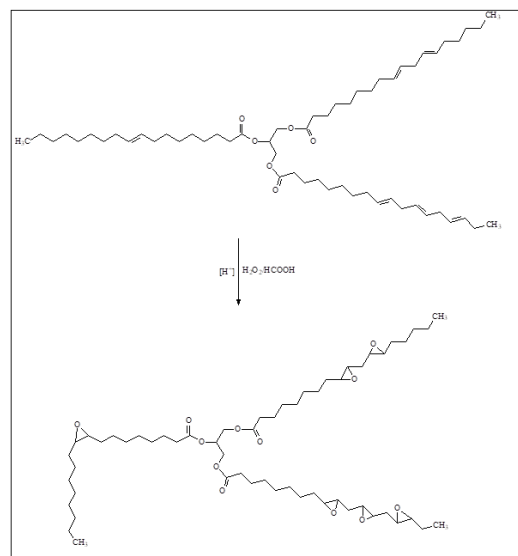
4. Pesquisas na área

Atualmente, a reação química mais utilizada para substituir as insaturações dos óleos vegetais e aumentar a estabilidade oxidativa é a epoxidação. Uma das reações empregadas é feita com o uso de perácidos orgânicos gerados *in situ*, com a utilização de ácido fórmico ou acético e peróxido de hidrogênio. Outras possibilidades já estudadas são a epoxidação enzimática, epoxidação com peróxido de hidrogênio na presença do catalisador de silicato de titânio e na presença de oxigênio molecular com catalisadores de níquel.¹⁴⁻¹⁹

Montevaró *et al.* (2005) estudaram o processo da epoxidação para a obtenção de poliois; com geração do peróxido *in situ*, utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. A reação é conduzida com agitação constante, à temperatura de 65 °C, durante 5 horas. Após o tempo da reação, o excesso de peróxido foi retirado com o uso de bissulfato de sódio 10%, sobre agitação, durante 30 minutos. Depois foi realizada a extração do material orgânico com éter etílico, com posterior neutralização do composto obtido com carbonato de sódio 10%.

Okiemen *et al* (2005) desenvolveram um estudo para obtenção de epóxidos e poliois, a partir de óleos vegetais com a formação do perácido *in situ*. A oleaginosa e o ácido fórmico são misturados e mantidos sob agitação e o peróxido de hidrogênio é gotejado lentamente à temperatura de 10 °C. Após isto, a reação é mantida na temperatura de 60 °C, durante 8 horas, para obtenção do epóxido. Para se chegar ao diol, as condições acima são mantidas, porém a reação é conduzida por mais 14 horas à temperatura de 80 °C. A separação do óleo é realizada com acetato de etila e, após isso, são feitas três lavagens com água e secagem com sulfato de sódio. O composto é, então, filtrado e a retirada do solvente é feita em rotaevaporador, por 30 minutos a 60 °C.

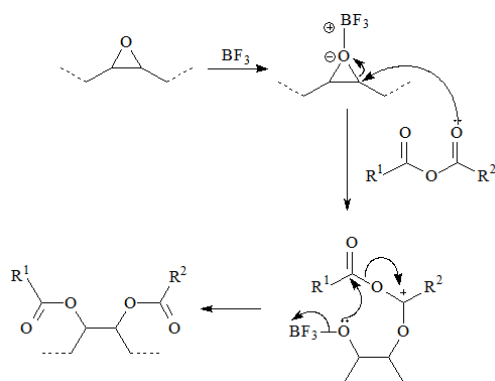
O esquema 2 representa a epoxidação de um triglicerídeo com os ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico.



Esquema 2 - Epoxidação do triglicerídeo de soja.

Após a formação do epóxido nos triglicerídeos, existem diversas possibilidades para abertura do anel. Dentre elas está a formação de um diéster. Sharma *et al* (2008) sintetizou esse produto a partir do epóxido com o uso de anidrido acético e trifluoreto de boro. A reação foi

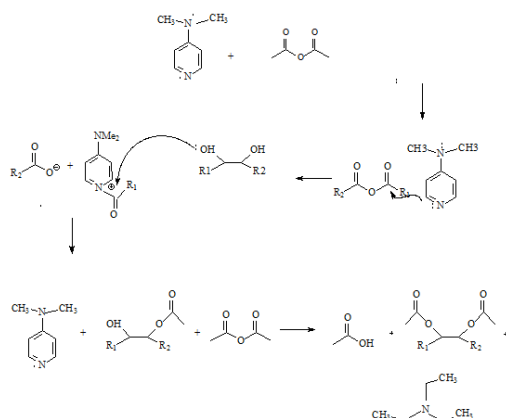
conduzida durante 3 horas a 50 °C. A proposta do mecanismo da reação é apresentada a seguir, no esquema 3.



Esquema 3 - Formação de um diéster a partir do óleo vegetal epoxidado.

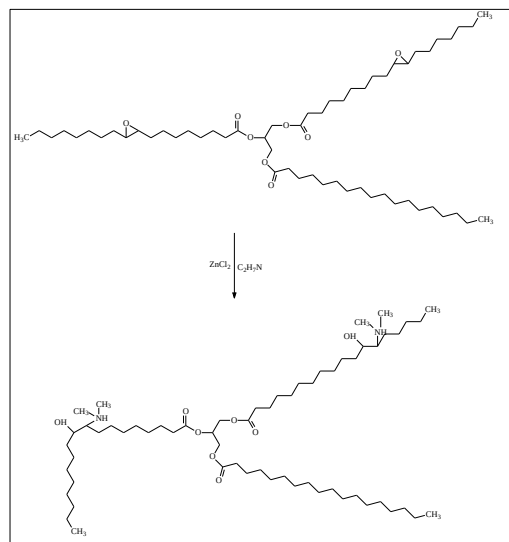
Outra possibilidade para obtenção do diéster é a partir de dióis, conforme feito por Andrade (1996). A reação é conduzida em temperatura ambiente, por 30 minutos, com excesso de anidrido e trietilamina, além do uso da Dimetilaminopiridina (DMAP) para deixar o anidrido mais reativo e diclorometano como solvente. A lavagem é realizada com água, solução de ácido clorídrico 10%, solução saturada de bicarbonato de sódio, salmoura e seca com sulfato de sódio. Após isso, é feita a remoção do solvente em rotaevaporador.

O esquema 4 representa a proposta de mecanismo para a formação do diéster a partir de dióis utilizando DMAP como ácido de Lewis.



Esquema 4 - Obtenção de um diéster a partir de dióis.⁵³

Uma proposta feita por Sharma *et al* (2009) foi o uso da metilamina para abertura do anel, gerando uma hidroxilamina, conforme ilustrado no esquema 5. A reação foi conduzida por 4 horas com o excesso da amina e cloreto de zinco como ácido de Lewis.¹¹

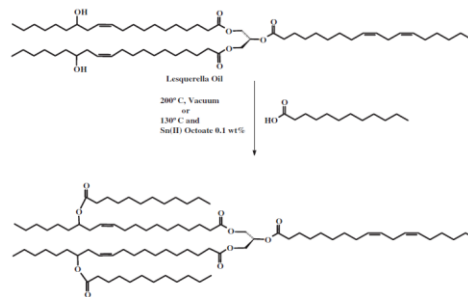


Esquema 5 - Reação para obtenção de hidroxilamina.

O estudo do óleo da semente de *Lesquerella* - oleaginosa cultivada no sudoeste americano - tem ganhado muita força, devido à concentração de mais de 50% do ácido graxo lesquerólico, que possui 20 carbonos, uma insaturação e uma hidroxila em sua cadeia.

Comparativamente, a mamona possui o ácido ricinoleico com concentração superior a 80% de sua composição, o qual possui uma cadeia carbônica de 18 carbonos, o mesmo número de insaturações e um grupo hidroxila.

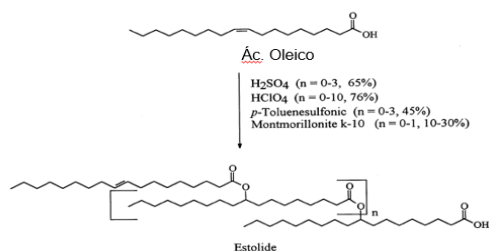
Devido à semelhança de composição, as pesquisas realizadas na *Lesquerella* oferecem uma possibilidade de pesquisa com a mamona. O esquema 6 demonstra a proposta de obtenção de um biolubrificante, a partir do óleo de *Lesquerella*.



Esquema 6 - Reação a partir do óleo de *Lesquerella*.

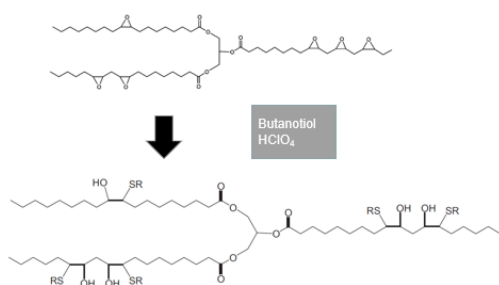
Outra linha de pesquisa que se observa atualmente é a formação das estólides, que são definidas como substâncias oligoméricas formadas a partir da condensação de dois ou mais ácidos graxos por meio de uma catálise ácida. As moléculas dessa classe apresentam em geral uma grande estabilidade oxidativa e baixo ponto

de fluidez. O esquema 7 apresenta a obtenção da Estolide a partir do óleo ácido oleico.



Esquema 7 – Obtenção da Estolide a partir do ácido oleico.

Além da obtenção de óleo básicos a partir de óleo vegetais, diversas pesquisas têm sido feitas para obtenção de aditivos oriundos de matéria renovável. Os objetivos são a obtenção antioxidantes com estrutura próxima a do BHT (di-terc-butil metil fenol), difenilaminas, sulfonatos de ésteres, ésteres de ácido succínico, polimetacrilatos etc. No Esquema 8 é apresentado um esquema para obtenção de um hidroxi-tioéter utilizado como aditivo de extrema pressão.



Esquema 8 – Obtenção de um hidroxi-tioéter.

5. Referências Bibliográficas

1. Daila, M. *Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade*; Qualitymark, 1996.
2. Plano Nacional de Eficiência Energética - Premissas e Diretrizes Básicas **2016**, 156.
3. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/importacao-e-exportacao/importacao/lubrificantes-importacao>.
4. Energy, B. & C. Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira - Relatório 3 – Óleos lubrificantes **2014**, 33.
5. <https://ihsmarkit.com/products/global-lubricants-service.html>.
6. http://www.fuchsoil.de/fileadmin/fuchs_upload/pdf_addons/finanzpraesentation/Base%20oils%20and%20lubricants%20conference.pdf.
7. <https://portallubes.com.br/2021/03/mercado-brasileiro-de-lubrificantes-2020/>.
8. European Commission ;Rep. TASKFORCE BIO-BASED Prod. Compos. Prep. Commun. "A Lead Mark. Initiat. Eur. {COM(2007) 860 Final. EN **2007**.
9. Honary, L.; Richter, E. *Bio-Based Lubricants and Greases*; John Wiley and Sons Ltd, 2013.
10. Sharma, B. K.; Biresaw, G. *Environmental Friendly and Biobased Lubricants*; 1 edition; CRC Press: London, 2017.
11. Erhan, Sevim, Z.; Brajendra, S.; LIU, Z.; Adhvaruy, A. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 8919.
12. Kulkarni, R. D.; Deshpande, P. S.; Mahajan, S. U.; Mahulikar, P. P. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 49, 586.
13. Aravind, A.; Joy, M. L.; Nair, K. P. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, 74, 14.
14. Nagendramma, P.; Kaul, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 764.
15. Soares, R. M. Avaliação Técnica, Mercadológica e de Tendências da Utilização de Óleos Lubrificantes de Base Vegetal, UFRJ, 2013.
16. *Environmentally Acceptable Lubricants*; United States Environmentally Protection Agency, 2011.
17. Politi, J. R. S.; Matos, P. R. R.; Sales, M. J. A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, 111, 1437.
18. Quirino, R. L.; da Silva, T. F.; Payne, A.; Lopes, R. de V. V.; Paterno, L. G.; Sales, M. J. A. *Coatings* **2015**, 5, 527.
19. Almeida, F. H. L. Desenvolvimento, acúmulo de óleo e armazenamento de coco macaúba, Unimontes, 2014.

*Paulo Roberto Rodrigues de Matos

possui graduação em Bacharel em Química pela Universidade de Brasília (2004), mestrado em Química pela Universidade de Brasília (2011) e doutorado em Química pela Universidade de Brasília (2018). Atualmente é servidor público da Agência Nacional do Petróleo. Tem larga experiência na área de química e óleos lubrificantes em geral.

E-mail: pmat@anp.gov.br

Telefone: (61)-3255 - 5322.