

UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE JOJOBA PARA A SÍNTESE DE BIOLUBRIFICANTES

Ivaneila Aline Cintra (PIC/UEM), Françoase Fogaça (Coorientadora), Emerson Meyer (Orientador), e-mail: emeyer@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra, Química

Palavras-chave: Acilação, Química Verde, Montmorilonita.

Resumo:

A jojoba é uma planta nativa de climas desérticos. Devido às suas características químicas, seu óleo constitui-se em uma promissora matéria-prima para a preparação de biolubrificantes. Através da hidrólise do óleo de jojoba, seus álcoois e ácidos graxos constituintes foram separados, caracterizados e quimicamente modificados, via acilação e esterificação, respectivamente. Os ésteres resultantes tiveram seus pontos de fluidez e estabilidade oxidativa analisados.

Introdução

A *Simmondsia chinensis*, popularmente conhecida como jojoba, é uma planta arbustiva, endêmica dos desertos do México e dos Estados Unidos. Além de ser muito resistente à seca, também é capaz de suportar extremas variações de temperatura. Ainda pequena, com apenas vinte centímetros de altura, apresenta frutos, de cujas sementes pode ser extraído um precioso óleo^[3]. Uma peculiaridade desse óleo é o fato de ser constituído exclusivamente por monoésteres, em contraste com os triésteres derivados do glicerol encontrados na vasta maioria das oleaginosas. Esses monoésteres derivam, principalmente de álcoois monoinsaturados de cadeia longa – 20 e 22 átomos de carbono – e de ácidos graxos, contendo igualmente uma única insaturação, o que torna o óleo de jojoba menos suscetível à oxidação^[1]. O óleo de jojoba é descrito por vários autores como detentor de grande potencial para aplicação em diversos setores industriais. Uma finalidade promissora para o mesmo, é o seu emprego como “biolubrificante”. Esse termo se aplica a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradados e não tóxicos aos seres humanos e outros organismos vivos^[4].

Tendo em vista as questões relacionadas à conservação ambiental e à diminuição do uso de derivados do petróleo, a substituição de lubrificantes minerais (fontes não renováveis) por lubrificantes de origem vegetal (fontes renováveis) tem se tornado cada vez mais atrativa. Por apresentarem, normalmente, baixa estabilidade oxidativa e pontos de fluidez elevados, óleos vegetais puros não podem ser usados diretamente como lubrificantes. Certas modificações químicas nos óleos vegetais se fazem assim necessárias, para solucionar esses problemas^[4]. Dentre tais modificações, a simples transformação do óleo vegetal original em novos ésteres, por meio de acilações e esterificações, é uma das mais comuns e mais

economicamente viáveis. Acilação é a reação química em que ocorre a incorporação de um grupo acila a um composto orgânico, normalmente um álcool ou amina. Álcoois podem ser acilados, por exemplo, com anidridos, convertendo-os assim em ésteres. Ésteres também podem ser preparados pelo método conhecido como Esterificação de Fischer, que consiste na condensação entre ácidos carboxílicos e álcoois, sob catálise ácida homogênea.^[2]

Materiais e métodos

Os reagentes utilizados: Óleo de jojoba, Hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas, Etanol, Água destilada, Acetato de etila, Butanol, Octanol, Sulfato de sódio anidro em cristais (Na_2SO_4), 2-etil-1-hexanol, Éter etílico, Álcool isoamílico, Ácido sulfúrico, Anidrido acético, Anidrido valérico, Anidrido propiônico, Anidrido butírico, Cloreto de sódio (NaCl), Montmorilonita K10. Os equipamentos: Sistema de condensação de refluxo, Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico, Balança analítica (precisão 0,0001g), Estufa, Aparelho de destilação Kugelrohr, Evaporador rotativo, PetroOXY testador de estabilidade oxidativa automatizado, petrotest[®]; Analisador de ponto de fluidez, ISL PAC, CPP 5GS; Espectrômetro de RMN, VARIAN, modelo Mercury plus 300, operado a 300,0 MHz para ^1H ; Padrão Supelco 37 componentes FAME Mix (Merck[®]); Cromatógrafo gasoso, PerkinElmer, Clarus 680 com detector por ionização de chama (CG-FID).

Procedimento Experimental: a uma solução (2 mol/L) de NaOH (12,0 g) em água destilada (25,0 mL) e etanol (120,0 mL), adicionou-se 60,0 g de óleo de jojoba em um balão de fundo redondo de 250,0 mL. A mistura foi colocada sob agitação e aquecimento (100 °C) por um período de 2h para efetuar a hidrólise do óleo de jojoba. Em seguida, a mistura, agora composta principalmente de sais de ácido carboxílico e álcool do óleo de jojoba, foi resfriada e transferida a um béquer de 1,0 L, ao qual se adicionou 100,0 mL de éter etílico, sob agitação magnética, para efetuar a extração desse mesmo álcool e, logo depois, filtrou-se a mistura num funil de vidro, realizando a maceração do sólido (sabão) com o auxílio de um pistilo de porcelana para se obter a máxima separação (o processo de lavagem do sólido foi repetido cinco vezes). O solvente foi então removido em um rotaevaporador, resultando na obtenção de 29,0 g do álcool como um óleo amarelo claro. Ao final desse procedimento, o sólido coletado no funil (sais de carboxilato de sódio) se apresentavam em fragmentos de massa sólida, de cor levemente amarelada.

Os sais restantes do processo anterior foram transferidos para um béquer ao qual se adicionou 200,0 mL de água destilada e solução de H_2SO_4 20% (V/V) até a completa solubilização, ajustando-se o pH em 3. A mistura foi então transferida para um funil de separação e lavada com de acetato de etila (5 x 150,0 mL), água destilada e salmoura até atingir pH 7. Recolheu-se a fase orgânica e a ela adicionou-se o agente secante sulfato de sódio anidro. Após filtração simples, o solvente foi removido em um evaporador rotativo, fornecendo 29,0 g do ácido graxo, viscoso e de coloração amarelada.

O álcool graxo foi acilado com os anidridos acético, propiônico, butírico e valérico na proporção de 1:2,2 mol/mol (álcool graxo: anidrido). À mistura reacional, em um balão de fundo redondo de 50,0 mL, adicionou-se como catalisador heterogêneo a montmorilonita K10 (10% em massa em relação ao álcool), previamente seco a 115

°C por 1h. A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento (60 °C) por 45 min.

Os ácidos graxos do óleo de jojoba (60,0 g) foram esterificados com diferentes álcoois, butanol, octanol, 2-etil-1-hexanol e álcool isoamílico na razão 1:3 mol/mol (ácido graxo: álcool), utilizando-se para os cálculos a massa molar do ácido oleico; adicionou-se ao balão de fundo redondo com a mistura 5% m/m, do catalisador homogêneo H₂SO₄, em relação à massa utilizada do ácido graxo. Os experimentos foram realizados no condensador de refluxo e sob agitação à temperatura de 100 °C por 6h.

Resultados e Discussão

Identificou-se os álcoois provenientes do óleo de jojoba (álcool jojobílico) como 48,39% de (Z)-eicos-11-enol e 51,61% de (Z)-docos-13-enol por meio da técnica CG-FID. Estes foram acilados com os anidridos acético, propiônico, butírico e valérico. Os rendimentos dos produtos são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos de acilação.

ÁLCOOL ACILADO	RENDIMENTO (%)
Álcool Jojobílico + Anidrido Acético	96,93
Álcool Jojobílico + Anidrido Propiônico	91,50
Álcool Jojobílico + Anidrido Butírico	91,43
Álcool Jojobílico + Anidrido Valérico	90,64

Os ácidos graxos do óleo de jojoba (ácido jojobílico) foram caracterizados via CG-FID, método 37 ésteres, por meio do qual pôde-se quantificá-los. Identificando-se como 37,41% de ácido oleico e 36,52% de ácido linoleico. O restante dos ácidos graxos se apresentou em quantidades menos significativas. Após os experimentos de esterificação com os álcoois butanol, octanol, 2-etil-1-hexanol e álcool isoamílico efetuou-se o cálculo dos rendimentos, **Tabela 2**.

Tabela 2. Rendimentos dos produtos de esterificação (potenciais biolubrificantes).

ÉSTER	RENDIMENTO (%)
Ácido Jojobílico + Butanol	90,47
Ácido Jojobílico + Octanol	91,54
Ácido Jojobílico + 2-etil-1-hexanol	91,24
Ácido Jojobílico + Álcool Isoamílico	97,59

Os potenciais biolubrificantes foram então submetidos a testes para avaliar seus pontos de fluidez e estabilidades oxidativas. Os resultados se encontram na **Tabela 3**.

Tabela 3. Pontos de fluidez e estabilidades oxidativas dos potenciais biolubrificantes.

ÉSTER	PONTO DE FUIDEZ	ESTABILIDADE OXIDATIVA
Ácido Jojobílico + Butanol	-6,0 °C	11 min e 6 seg
Ácido Jojobílico + Octanol	-18,0 °C	11 min e 54 seg
Ácido Jojobílico + 2-etil-1-hexanol	-13,0 °C	5 min e 40 seg
Ácido Jojobílico + Álcool Isoamílico	-12,0 °C	14 min e 29 seg

Conclusões

É possível separar os componentes do óleo de jojoba, álcoois e ácidos graxos através de técnicas relativamente simples. O principal álcool caracterizado foi o (Z)- docos-13-enol. Todos os novos ésteres apresentaram elevados valores de rendimento, acima de 90,0%. Todos os ésteres advindos da esterificação do ácido graxo do óleo de jojoba com os álcoois (potenciais biolubrificantes) apresentaram melhora significativa em seus pontos de fluidez, em comparação ao óleo de jojoba, sendo o produto da reação Ácido Jojobílico + Octanol o que apresentou o melhor resultado. Já o produto do experimento Ácido Jojobílico + Álcool Isoamílico, apresentou a melhor taxa de rendimento e a melhor estabilidade oxidativa.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Maringá pela criação do projeto de Iniciação Científica e à Petrobras pela concessão da bolsa.

Referências

- [1] ABU-ARABI, M.K.; ALLAWZI, M.A.; H.S. AL-ZOUBI; TAMIMI, A. **Extraction of Jojoba oil by pressing and leaching**. Chemical Engineering Journal, n. 76, p. 61–65, 2000.
- [2] BRUICE, P.Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. 2, 2006.
- [3] GENTRY, H. S. **The Natural History of Jojoba (*Simmondsia chinensis*) and Its Cultural Aspects**. Economic Botany, n. 12, p. 261–295, October, 1958.
- [4] SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits**. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 112, p. 519-530, 2010.