



Avaliação Ambiental da Produção de Ésteres de Óleo de Girassol Epoxidado Visando o Emprego na Área de Usinagem

A. L. Klafke ^a, F. Bock ^b, M. Schneider^b, R. C S. Schneider ^{a-b}, J. A. R. Moraes ^{a-c}

a. PPG em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, klafke@terra.com.br

b. Depto. de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, rosana@unisc.br

c. Depto. de Eng. Arq. e Ciências Agrárias, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, jorge@unisc.br

Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de produção de éster metílico de óleo de girassol epoxidado visando a sua aplicação em fluidos de corte de processo de usinagem. As etapas de produção do éster epoxidado foram inventariadas e os impactos foram analisados em uma matriz de interação de Leopold. As relações de impactos foram em um total de 170 e destas 48,8% foram identificados. Dos impactos identificados, 18% foram positivos, correspondendo a ganhos econômicos para a região e 82% foram negativos, correspondendo ao emprego de solvente, geração de resíduo sólido, consumo de energia para o aquecimento e emissão acidental de vapores orgânicos para a atmosfera. A interação destes impactos com o meio biótico e antrópico é temporário e reversível e a maioria é direto e de abrangência local. A produção destes epóxidos, por serem por biocatálise e permitirem o reuso dos insumos, pode ser uma alternativa promissora e mais limpa para a substituição de componentes na formulação de fluidos de corte em atividades de usinagem.

Palavras-chave: epóxidos, produção mais limpa, usinagem, girassol, biocatálise

1 Introdução

A usinagem é um dos processos de manufatura mais utilizados mundialmente pela indústria mecânica (Mukherjee & Ray, 2006). A evolução industrial, o avanço tecnológico e o crescente consumo mundial têm contribuído para a expansão dos processos de usinagem, demonstrando a sua grande importância, seja pela capacidade de conferir a uma peça uma determinada forma, dimensão ou tolerância (Ferraresi, 1995), seja pelo fato de servir de base para o trabalho de todos os demais setores industriais (Trent & Wright, 2000), principalmente na confecção de ferramentas, base de qualquer processo mecânico.

Por isso, nas últimas décadas, os processos de usinagem tem sido foco de muitos trabalhos, principalmente buscando a melhoria do processo e o aumento de sua produtividade.

Neste contexto, uma das formas mais tradicionais de se conseguir a otimização da produtividade em usinagem é o uso de fluidos de corte, usados com o objetivo

principal de redução do custo total por peça produzida ou o aumento da produtividade (Shaw, 2005).

Os fluidos de corte são utilizados para refrigeração e lubrificação durante o processo de usinagem (Cheng et al., 2005), visando o aumento da eficiência dos processos, bem como da qualidade superficial da peça usinada (De Chiffre & Belluco, 2000); mesmo sabendo-se que não adicionam, diretamente, valor ao processo de usinagem, os fluidos são geradores de custos e resíduos (Belluco & De Chiffre, 2004).

Assim, além de atender aos parâmetros tribológicos do processo, visando produtividade, o desenvolvimento de novos fluidos de corte deve atender aos requisitos de proteção ambiental e de segurança do trabalho, em acordo com as legislações vigentes (Sokovic & Mijanovic, 2001).

Oliveira & Alves (2007) concluíram que a utilização de fluidos de corte no processo de usinagem faz da indústria metal-mecânica uma potencial agressora do meio ambiente.

Entre as alternativas pesquisadas estão os óleos vegetais, substitutos atrativos pela baixa toxicidade, boa biodegradabilidade e sustentabilidade ambiental (Shashidhara & Jayaram, 2010).

Entre estes produtos que podem ser testados em formulações de fluidos de corte estão o éster metílico epoxidado e o biodiesel, que podem ser obtidos de diferentes óleos vegetais, os quais são de fonte renovável e contribuem para a captura de carbono da atmosfera. Óleos vegetais possuem excelente lubricidade, biodegradabilidade, baixa volatilidade e boas características de viscosidade-temperatura (Ehran et al., 2006) e, submetidos a modificações químicas em sua estrutura, passam a ser uma alternativa mais atrativa para o seu uso (Hwang & Erhan, 2006; Campanella et al., 2010).

Theodori et al. (2004) apresentam o conceito de lubrificantes adaptados ao meio ambiente (EAL – *environmentally adapted lubricants*) como sendo de alta biodegradabilidade e baixa toxicidade, mantendo desempenho semelhante às alternativas convencionais. Petterson (2007) inclui, ainda, um baixo custo do ciclo de vida do óleo. Clarens et al. (2008) afirma que este conceito é, essencialmente, sinônimo da utilização de óleos vegetais em formulações de lubrificantes.

Na última década, a indústria vem tentando formular lubrificantes biodegradáveis com características superiores aos usuais, baseados em óleo mineral. Dessa forma, além da catálise natural, os óleos vegetais são promissores candidatos como fluido de base em lubrificantes, a fim de atingir a sustentabilidade ambiental.

Alternativas pesquisadas incluem lubrificantes sintéticos, sólidos e de origem vegetal. Devido ao potencial do óleo vegetal, há a possibilidade de serem produzidos novos produtos que mantenham propriedades semelhantes as dos produtos totalmente sintéticos e derivados de matrizes de origem fóssil.

Neste trabalho foi realizada a análise da produção do éster metílico epoxidado visando a redução dos impactos ambientais durante a produção e assim, poder utilizá-lo em testes para a produção de fluidos de corte. Desta forma, visa-se aumentar a composição renovável do fluido, utilizando um composto que tenha a sua rota de produção conhecida e estudada quanto aos possíveis impactos ambientais que provoca.

1.1 Epoxidação

Os epóxidos ou oxiranos despertam grande interesse industrial por serem importantes intermediários na obtenção de diversos compostos. Esta versatilidade está diretamente associada à alta tensão do anel de três membros formado pela ligação dupla oxidada por um átomo de oxigênio (Schneider et al., 2009). Além disso, os epóxidos podem ser diretamente utilizados na indústria de polímeros (fabricação de vernizes adesivos, principalmente, resinas para tintas). Sendo assim, como os epóxidos são matérias-primas chaves para uma variedade muito grande de produtos, esforços estão sendo dedicados na obtenção destes produtos.

Esta reação ocorre nas insaturações do derivado oleoquímico de interesse, são formados pela ação de certos perácidos que oxidam a dupla ligação C=C, quebrando a ligação π . Dependendo da natureza do produto desejado, podem-se utilizar diferentes tipos de agentes oxidantes (Vollhardt & Schore, 2004). Este processo leva a formação de oxa-ciclo-propanos (éteres cíclicos na forma de um anel de três membros). Na nomenclatura definida pela IUPAC os epóxidos são chamados de oxiranos.

A formação dos anéis oxiranos pode ser dividida em duas etapas: formação do perácido e a epoxidação propriamente dita. A reação de formação de um perácido ocorre pela reação de um peróxido como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e um catalisador, em meio ácido. A obtenção destes perácidos pode ser por um sistema separado onde ocorrerá a epoxidação (pré-formado) ou no próprio meio reacional, *in situ*.

A metodologia que emprega ácido peracético tem sido a mais utilizada para obtenção de epóxidos devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade, alta eficiência, razoável estabilidade à temperatura ambiente e condução da reação em meio aquoso, não aquoso, homogêneo ou heterogêneo. A reação pode ser feita à temperatura ambiente, em solventes inertes, como o clorofórmio, o diclorometano ou benzeno.

1.2 Biocatálise

As preocupações com o meio ambiente e a crescente poluição fazem com que estudos de novos processos tenham uma atenção maior visando a utilização de tecnologias mais limpas. Uma importante alternativa para obtenção de vários produtos, diminuindo o impacto ambiental são os processos biocatalíticos, particularmente o uso de enzimas.

As enzimas são geralmente protéicas e a maioria produzida pela fermentação em um material de base biológica. Milhares de enzimas que possuem substratos específicos são conhecidas, porém, somente uma pequena quantidade tem sido isolada na forma pura, assim como há pouco conhecimento de sua estrutura e função.

Os benefícios oferecidos pelas enzimas são especificidade, condições suaves e redução de perdas. Pode ser possível, escolhendo a enzima correta, controlar quais substâncias produzir (Hasan et al., 2005).

A área de biocatálise emergiu como uma ferramenta poderosa para a chamada química verde, o qual leva as indústrias a se comprometerem com o controle ambiental. Entre as potencialidades de uso das lipases como biocatalisadoras estão as transformações oleoquímicas.

A estrutura de triacilgliceróis dos óleos vegetais proporciona qualidades desejáveis

em um lubrificante. Longas cadeias de ácidos graxos fornecem alta resistência em um filme lubrificante, no qual ocorre uma intensa interação com superfícies metálicas, reduzindo o atrito e desgaste. Uma preocupação é a suscetibilidade de ocorrer hidrólise e oxidação do óleo, sendo assim, quantidade excessiva de água, aquecimento e contato com o ar devem ser evitados, para reduzir a formação de derivados indesejáveis. Estes fatores podem ser amenizados durante a transformação de óleos pelo uso de biocatálise.

1.3 Impactos Ambientais

A substituição de matérias primas de origem fóssil por matérias primas renováveis deve também ser acompanhada dos seus estudos de impacto ambiental, uma vez que além de ser renovável o processo de transformação do óleo em éster epoxidado deve também primar pelo baixo impacto ambiental.

Impactos ambientais são quaisquer alterações nas características físicas, químicas ou biológicas do ambiente, causadas por qualquer forma de matéria ou energia derivada das atividades humanas, e que possam, direta ou indiretamente, afetar a saúde, segurança e o bem-estar da população, as atividades econômicas e sociais; a biota; as condições estéticas e sanitárias; e a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA, 1986).

Munoz & Sheng (1995) afirmam que a introdução da legislação ambiental preventiva e o crescimento da demanda de consumo por produtos ditos “verdes” são fatores importantes no crescimento da produção ambientalmente correta. Por outro lado, a avaliação dos impactos provocados ao meio ambiente é uma atividade crítica, importante e de difícil realização.

Leopold et al. (1971) propõe a criação de uma matriz de interação bidimensional, confrontando as ações com seus impactos potenciais no ambiente. Esta matriz tem sido utilizada em estudos de impactos ambientais, procurando associar os impactos de uma ação com as características ambientais de sua área de influência (Mota & Aquino, 2000), montando planilhas que permitam a correta avaliação de cada impacto, com o objetivo de subsidiar a criação de uma metodologia de controle e remediação (Barbieri, 2007).

As matrizes de impactos atuais, baseadas no modelo de Leopold, correspondem a uma listagem bidimensional, onde os impactos positivos e negativos de cada meio (físico, biótico e antrópico) são alocados no eixo vertical da matriz, de acordo com a etapa do projeto (Costa et al., 2005). A lista de ações impactantes pode ser a própria relação de atividades em análise (Barbieri, 2007).

2 Metodologia

Primeiramente foi monitorada a produção dos epóxidos visando identificar as etapas e entradas e saídas do processo. Com as informações obtidas foi organizado o fluxo do processo e analisado conforme Matriz de Leopold, visando identificar os impactos de cada etapa.

Os impactos aos meios físicos, bióticos e antrópicos provenientes das etapas do processo produtivo foram plotados na matriz de interação e correlacionados com cada elemento do meio. Para qualificar os impactos, adotam-se os critérios apresentados por Silva (1996) e estão caracterizados a seguir.

- Características de Valor:

a) *Impacto positivo*: quanto uma ação causa melhoria da qualidade de um parâmetro;

b) *Impacto negativo*: quando uma ação causa dano à qualidade de um parâmetro.

- Característica de Ordem:

a) *Impacto direto*: quando resulta de uma simples relação de causa e efeito;

b) *Impacto indireto*: quando é uma reação secundária em relação à ação.

- Características Espaciais:

a) *Impacto local*: quando a ação circunscreve-se ao próprio sítio e suas imediações;

b) *Impacto regional*: quando um efeito se propaga por uma área além das imediações;

c) *Impacto estratégico*: o componente é afetado coletivo, nacional ou internacional.

- Características Temporais:

a) *Impacto em curto prazo*: quando o efeito surge no curto prazo (a determinar);

b) *Impacto em médio prazo*: quando o efeito se manifesta no médio prazo (a determinar);

c) *Impacto em longo prazo*: quando o efeito se manifesta no longo prazo (a determinar).

- Características Dinâmicas:

a) *Impacto temporário*: quando o efeito permanece por um tempo determinado;

b) *Impacto Cíclico*: quando o efeito se faz sentir em determinados períodos;

c) *Impacto permanente*: executada a ação, os efeitos não cessam de se manifestar num horizonte temporal conhecido.

- Características Plásticas:

a) *Impacto reversível*: a ação cessada, o fato ambiental retorna às condições originais;

b) *Impacto irreversível*: quando cessada a ação, o fator ambiental não retorna às suas condições originais, pelo menos num horizonte de tempo aceitável pelo homem.

Com base nos dados obtidos foram levantados os aspectos que pudessem ser fator de redução dos impactos negativos.

3 Resultados e Discussão

A produção dos ésteres metílicos epoxidados utilizando biocatálise foi analisado e observaram-se as entradas e saídas do processo conforme Fig. 1.

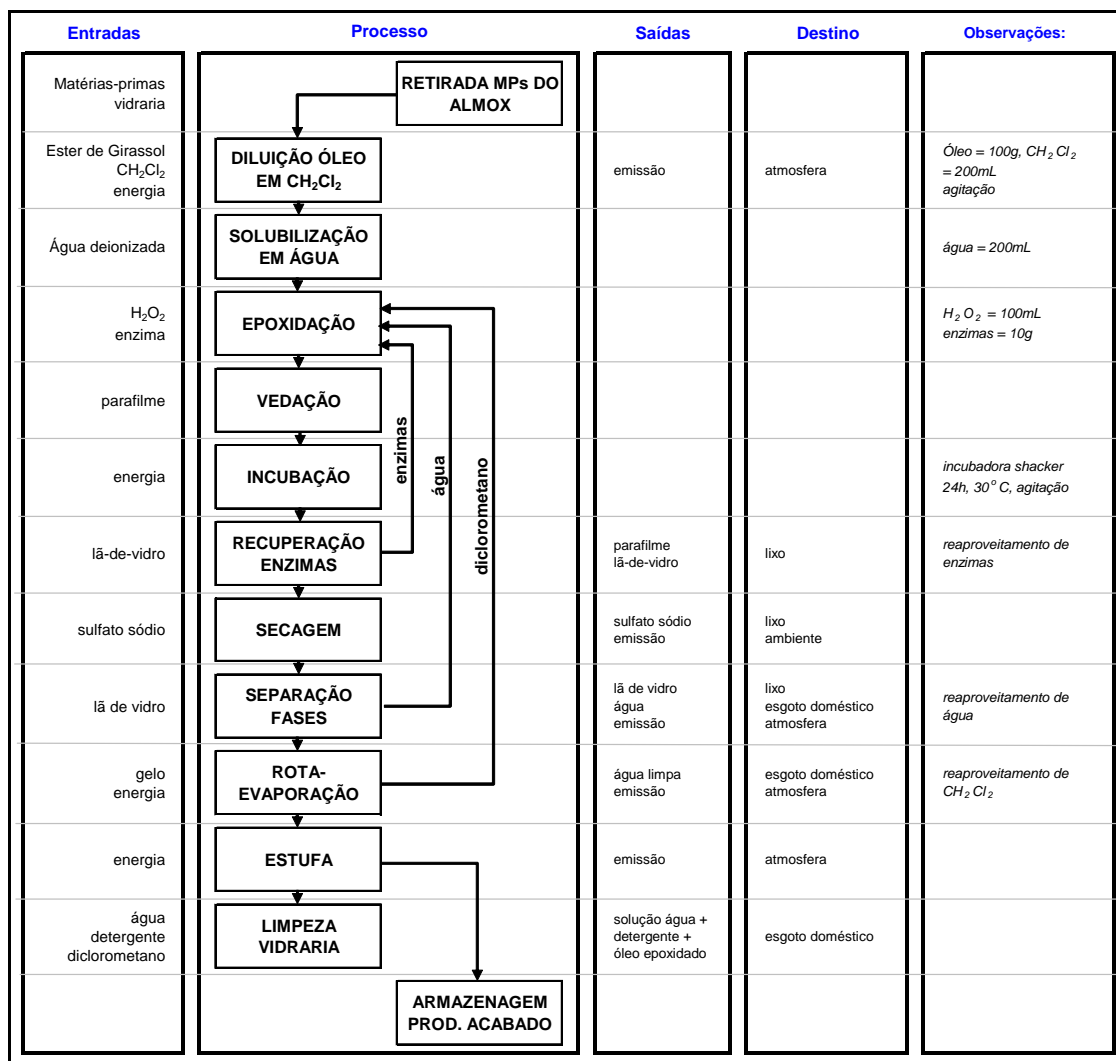


Fig. 1: Etapas do processo de produção de ésteres metílicos epoxidados empregando biocatálise.

No processo são consideradas 5 etapas, as quais correspondem a três momentos: antes da reação, reação de epoxidação propriamente dita e separação do produto após a reação. O reconhecimento destas etapas, bem como, dos resíduos e emissões produzidas foram considerados na análise dos impactos ambientais conforme a planilha de Leopold que nos permite identificar os impactos ambientais.

O processo pode ser conduzido com aproveitamento dos solventes (diclorometano e água) e algumas etapas podem ser conduzidas com a redução de alguns passos. A realização deste estudo permitiu identificar os impactos conforme Fig. 2.

| CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS RELEVANTES | | | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|--------|--------------------------|---------------------|
| LEGENDA: | | Meio Físico | | | | Meio Biótico | Meio Antrópico | | | | |
| <i>P = positiva; N = negativa; D = direto;</i> <i>I = indireto; L = local; R = regional;</i> <i>E = estratégico; C = curto prazo;</i> <i>M = médio prazo; L = longo prazo;</i> <i>R = reversível; S = irreversível;</i> <i>T = temporário; Y = cíclico;</i> <i>A = permanente;</i> | | Ar | | Recurso Hídrico | Recurso Edáfico | Flora/ Fauna | Econômico Local | Qualidade de Vida | Saúde | Desenvolvimento Regional | Qualid. Prod. Final |
| | | Partículas Sólidas | Gases e Vapores | Contaminação | contaminação do solo | Diminuição da Diversidade | | | | | |
| Etapas | Atividades Impactantes | | | | | | | | | | |
| Armazenagem e Movimentação das Matérias-primas | Armaz./Movim. Ester de Girassol | | | NILOTV | NILOTV | NILOTV | PIRMTV | NILOTV | | PILMTV | |
| | Armaz./Movim. CH ₂ Cl ₂ | | NDLCTV | NILOTV | NILOTV | NILOTV | PIRMTV | NILOTV | NDLCTV | PILMTV | |
| | Armaz./Movim. H ₂ O ₂ | | | NILOTV | NILOTV | NILOTV | PIRMTV | NILOTV | | PILMTV | |
| | Armaz./Movim. Enzimas | NDLMTV | | | | NILOTV | PIRMTV | | | | |
| Preparação | Preparação ester de Girassol | | NDLCTV | | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | | | PDLCTV |
| | Solubilização | | | | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLCTV | | PDLCTV |
| | Adição H ₂ O ₂ | | | | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLCTV | | PDLCTV |
| | Adição Enzimas | NDLMTV | | | | | | | | | PDLCTV |
| Epoxidação | Lacração do Sistema | | | | NILOTV | | | | | | PDLCTV |
| | Incubação (Shacker) | | NDLCTV | | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLOTV | | PDLCTV |
| Recuperação | recuperação enzimas | PDLMTV | | | | | | | | | |
| | secagem | | NDLCTV | NILOTV | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLOTV | | |
| | separação fases | | | NILOTV | NILOTV | NILOTV | | NILOTV | NDLOTV | | PDLCTV |
| | rota- <i>evaporação</i> | | NDLCTV | NILOTV | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLOTV | | PDLCTV |
| | secagem | | NDLCTV | NILOTV | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | NDLOTV | | |
| Limpeza e Armazenagem | limpeza do material | | | NILOTV | NILOTV | NIROTV | | NILMTV | NDLOTV | | |
| | armazenagem | | | NILOTV | NILOTV | NILOTV | | NILMTV | | | |

Fig. 2: Matriz de interação de Leopold relativa as etapas de produção do éster epoxidado de girassol.

Nesta matriz da Fig. 2 foram identificados um total de 170 relações de impactos e destas 48,8% foram identificados. Dos impactos identificados 18% foram positivos, correspondendo a ganhos econômicos para a região e 82% foram negativos, correspondendo ao emprego de solvente, geração de resíduo sólido, consumo de energia para o aquecimento e emissão acidental de vapores orgânicos para a atmosfera. Destes impactos identificados a sua interação com o meio biótico e antrópico é temporário e reversível e a maioria é direto e de abrangência local, como mostra a Fig. 3.

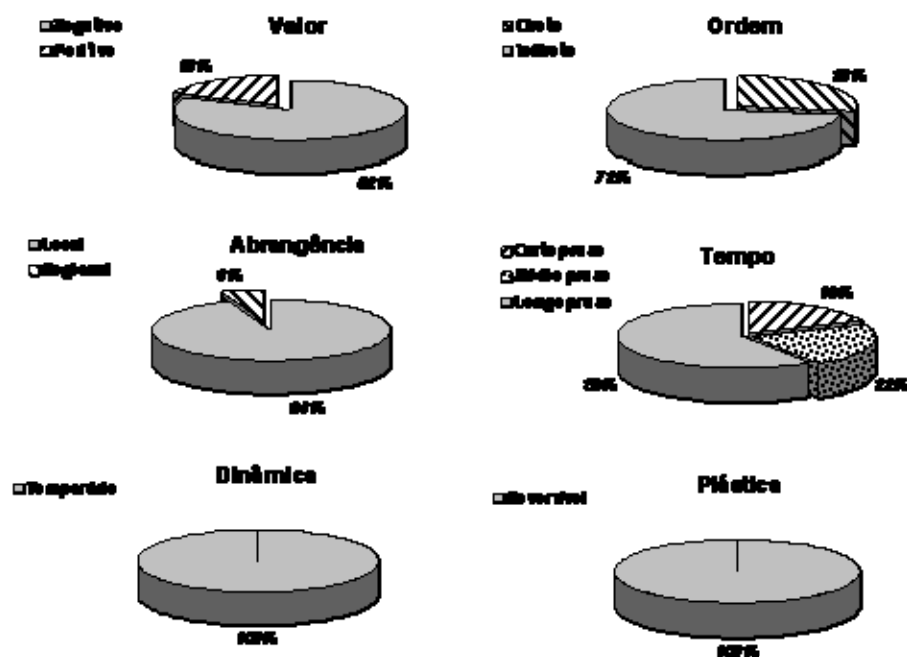


Fig. 3. Gráficos representativos dos impactos relacionados ao processo de epoxidação dos ésteres metílicos de óleo de girassol por biocatálise.

4 Considerações Finais

Neste processo, apesar dos principais impactos negativos estarem relacionados ao emprego de solvente orgânico clorado, o mesmo pode ser completamente reaproveitado, evitando o descarte.

Para a redução dos impactos é imprescindível promover o reciclo dos solventes e evitar escapes de vapores de diclorometano e, desta forma reduzir as emissões líquidas e gasosas. Como a finalidade é utilizar o produto de reação em fluidos de corte, os quais apresentam um grande volume de água, é possível eliminar a adição de um agente secante do epóxido ao final do processo ou de um processo de secagem por aquecimento ao final, o que seria necessário para outras aplicações deste produto.

Destaca-se, portanto, que para a usinagem o processo é mais limpo, já que a biocatálise reduz o consumo de energia e muitas etapas de purificação, além de viabilizar a reutilização dos insumos. Conclui-se, assim, que o produto é mais limpo e promissor, para substituir mais de um dos componentes da mistura utilizada em fluidos de corte.

5 Agradecimentos

FAP-UNISC, PIBIT-CNPq, PUICVol – UNISC, SCT-RS

6 Referências

- Barbieri, J.C., 2007. Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos, 2^a ed., Editora Saraiva, São Paulo.
- Belluco, W., De Chiffre, L., 2004. Performance evaluation of vegetable-based oils in drilling austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology* 148, 171-176.
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., Baltanás, M.A., 2010. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology* 101, 245-254.
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M., 2005. Treatment of spent metalworking fluids. *Water Research* 39, 4051-4063.
- Clarens, A.F., Zimmerman, J.B., Keoleian, G.A., Hayes, K.F., Skerlos, S.J., 2008. Comparison of life cycle emissions and energy consumption for environmentally adapted metalworking fluid systems. *Environmental Science & Technology* 42, 8534-8540.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1986. Resolução nº. 1.
- Costa, M.V., Chaves, P.S.V., Oliveira, F.C., 2005. Uso das técnicas de avaliação de impacto ambiental em estudos realizados no Ceará. XXVIII Congresso Brasileiro de Ciências da Comunicação – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- De Chiffre, L., Belluco, W., 2000. Comparison of methods for cutting fluid performance testing. *CIRP (International Academy for Production Engineering) Annals – Manufacturing Technology* 49, 57-60.
- Ehran, S.Z., Sharma, B.K., Perez, J.M., 2006. Oxidation and low temperature of vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products* 24, 292-299.
- Ferraresi, D., 1995. Fundamentos da usinagem dos metais, 2^a ed. Editora Blücher, São Paulo.
- Hasan, F., Shah, A.A. Hameed, A., 2005. Industrial applications of microbial lipases. *Enzyme and Microbial Technology* 31, 235-251.
- Hwang, H., Erhan, S.Z., 2006. Synthetic lubricant basestock from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols. *Industrial Crops and Products* 23, 311-317.
- Leopold, L.B., Clarke, F.S., Hanshaw, B., 1971. A procedure for evaluating environmental impact. *Geological Survey Circular* 645, 1-13.
- Mota, S., Aquino, M.D., 2002. Proposta de uma matriz para avaliação de impactos ambientais. VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória-ES.
- Mukherjee, I., Ray, P.K., 2006. A review of optimization techniques in metal cutting process. *Computers & Industrial Engineering* 50, 15-34.
- Munoz, A.A., Sheng, P., 1995. An analytical approach for determining the environmental impact of machining process. *Journal of Materials Processing Technology* 53, 736-758.

Oliveira, J.F.G., Alves, S.M., 2007. Adequação ambiental dos processos de usinagem utilizando Produção mais Limpa como estratégia de gestão ambiental. *Jornal Produção* 17, 129-138.

Pettersson, A., 2007. High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International* 40, 638-645.

Schneider, R.C.S.; Lara, L.R.S.; Bitencourt, T.B.; Nascimento, M.G.; Nunes, M.R.S., 2009. Chemo-enzymatic epoxidation of sunflower oil methyl esters. *Journal of Brazilian Chemistry Society* 20, 1473-1477.

Shashidhara, Y.M., Jayaram, S.R., 2010. Vegetable oils as a potential cutting fluid – an evolution. *Tribology International* 43, 1073-1081.

Shaw, M., 2005. *Metal cutting principles*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.

Silva, E., 1996. *Apostila do curso de Engenharia Florestal - Análise e avaliação de impactos ambientais*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

Sokovic, M., Mijanovic, K., 2001. Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes. *Journal of Materials Processing Technology* 109, 181-189.

Theodori, D., Saft, R.J., Krop, H., Van Broekhuizen, P., 2004. Development of criteria for the award of the European Ecolabel to lubricants. IVAM - Research and Consultancy on Sustainability, Amsterdam.

Trent, E.M., Wright, P.K., 2000. *Metal cutting*, 4nd ed. Butterworth-Heinemann, Boston.

Vollhardt, K.P.C., Schore, N. E., 2004. *Química orgânica estrutura e função*, 4^a ed. Editora Bookman, Porto Alegre.