

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ANA FLÁVIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES OBTIDOS
ATRAVÉS DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÓLEO DE SOJA
REFINADO

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2013

ANA FLÁVIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES OBTIDOS
ATRAVÉS DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÓLEO DE SOJA
REFINADO

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Interdisciplinar.

Orientador: Dr. Paulo Roberto de Oliveira.

Co-orientador: Dr. Palimécio Gimenes Guerrero Jr.

CURITIBA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48 Oliveira, Ana Flávia de
Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado / Ana Flávia de Oliveira. — 2013.
97 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Paulo Roberto de Oliveira.

Coorientador: Palimécio Gimenes Guerrero Junior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Curitiba, 2013.

Bibliografia: f. 84-97.

1. Óleos vegetais como combustível. 2. Óleos lubrificantes. 3. Óleo de soja. 4. Transesterificação. 5. Compostos epoxi. 6. Acetilação. 7. Físico-química. 8. Tecnologia ambiental – Dissertações. I. Oliveira, Paulo Roberto de, orient. II. Guerrero Junior, Palimécio Gimenes, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

OLIVEIRA, Ana Flávia. Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado. 2013. 96f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

RESUMO

Estimativas de esgotamentos das reservas petrolíferas vêm motivando pesquisas no intuito de buscar alternativas para combustíveis e derivados, como os lubrificantes baseados em óleos diferentes dos óleos minerais, visando assim reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais. O objetivo deste trabalho consiste em realizar modificações químicas no óleo de soja refinado, através da reação de transesterificação seguida da epoxidação, alcóxi-hidroilação, di-hidroilação e acetilação a fim de melhorar as características lubrificantes desse óleo. A transesterificação foi realizada utilizando metanol, em uma razão molar óleo/metanol de 1:6 e 0,7% de catalisador. Os epóxidos foram produzidos utilizando ácido peracético comercial 15%, atingindo índice de oxigênio oxirano de 13,2%. A alcoxi-hidroilação foi catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e ácido p-toluenosulfônico (APTS), utilizando diferentes alcoóis (metanol, etanol e 1-propanol) e água, onde se constatou que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi o catalisador mais eficiente. As melhores condições foram de 3% de catalisador para a relação óleo/álcool 1:3 e 5% de catalisador para a relação óleo/água, fazendo com que os índices de oxigênio oxirano fossem reduzidos a 0. A acetilação foi realizada usando anidrido acético em uma razão molar óleo/reagente de 1:2,5. A reação de alcoxi-hidroilação provocou um aumento significativo da viscosidade cinemática de 34,18 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 54,82 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 46,34 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e 100,02 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o EMOSRMH, EMOSREH, EMOSRPH e para o EMOSRDH respectivamente. Estes resultados mostram que a viscosidade para os lubrificantes alcoxi-hidroilados e do dihidroxilado é superior ao do óleo de soja refinado. Com a reação de acetilação dos alcoxi-hidroilados e do di-hidroilado, os valores de viscosidade cinemática são 46,22 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 42,22 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 28,44 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e 49,30 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para o EMOSRMA, EMOSREA, EMOSRPA e MOSRMDA, respectivamente. O aumento no índice de viscosidade para os alcoxi-hidroilados ocorre na seguinte ordem DH, EMH, EEH e EPH. Para os acetilados a ordem é EMA, EEA, EPA e DHA. Estes resultados indicam que o tamanho da ramificação na cadeia éster altera o índice de viscosidade. Todos os produtos foram caracterizados por análises Físico-Químicas e por meio dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . Pode-se concluir que a metodologia apresentada neste trabalho possibilita a obtenção de potenciais lubrificantes biodegradáveis.

Palavras chave: Óleos Vegetais. Biolubrificantes. Epoxidação. Alcóxi-Hidroilação. Acetilação.

OLIVEIRA, Ana Flávia. Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado. 2013. 96f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

ABSTRACT

Estimates of the lack of petroleum in the near future have motivated research to investigate fuels and refined products to petroleum alternative. Synthesizing various vegetable oils lubricants, to reduce the contamination caused by the use of conventional lubricants. The objective of this work is to carry out chemical modification of soybean oil by transesterification reaction followed by epoxidation, alkoxy- hydroxylation, di-hydroxylation and acetylation to improve the characteristics of these oil lubricants. Transesterification were performed using methanol at a molar ratio oil/methanol 1:6 and 0.7% catalyst. The epoxides were produced using commercial 15% peracetic acid, reaching oxirane oxygen content of 13.2%. The alkoxy-hydroxylation were catalyzed by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and p-toluenesulfonic acid (APTS) using different alcohols (methanol, ethanol and 1-propanol) and water. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ was the catalyst more efficient. The best conditions to alkoxy-hydroxylation reactions were with 3% ratio of catalyst to oil/ethanol 1:3, and 5% of catalyst relative to oil/water, In these conditions, the oxirane oxygen levels were reduced to zero. Acetylation was carried out using acetic anhydride in a molar ratio oil/reagent 1:2.5. The reaction of alkoxy-hydroxylation caused a significant increase in the kinematic viscosity of 34.18 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; 54.82 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; 46.34 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ and 100.02 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ for o EMOSRMH, EMOSREH, EMOSRPH and the EMOSRDH respectively. These results show that the viscosities of alkoxy-hydroxy and di-hydroxylated lubricants are superior to refined soybean oil. With the acetylation of alkoxy-hydroxides and di-hydroxylated lubricants, kinematic viscosity values were 46.22 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; 42.22 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; 28.44 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ and 49.30 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ for EMOSRMA, EMOSREA, EMOSRPA and MOSRMDA, respectively. The increase in viscosity for the alkoxy-hydroxylated lubricants occurs in the following order: DH, EMH, EEH and EPH. For acetylated order is EMA, EEA, EPA and DHA. These results indicate that the size of the ester chain branching alters the viscosity. All products were characterized by Physicochemical analyzes and by ^1H and ^{13}C NMR spectra. It can be concluded that the method presented here enables obtaining potential biodegradable lubricants.

Keywords: Vegetable Oils. Biolubricants. Epoxidation. Alkoxy-hydroxylation. Acetylation.

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 18

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES OBTIDOS ATRAVÉS DE
MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÓLEO DE SOJA REFINADO

por

ANA FLÁVIA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada às 8 horas do dia 7 de Junho de 2013, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Visto da Coordenação: _____

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos concedidas.

A minha família, principalmente meus pais, de onde vem todo o meu apoio.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba – Sede Ecoville e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia pela estrutura fornecida para a realização desse projeto e pelo conhecimento intelectual e pessoal adquirido por meio da equipe de professores e colaboradores.

Ao professor Dr. Paulo Roberto de pela orientação, conhecimento, motivação e apoio em todos os momentos da realização desta dissertação.

Ao professor Dr. Pedro Ramos da Costa Neto pela ajuda e apoio a este trabalho.

A meus amigos Jane Cristina Lara Ribeiro, Layssa Okamura, Renan Viesser, Tamires Oliveira, Patrick R. Batista, Gustavo Juliani Costa e Leonardo Viana pelo apoio, amizade e atenção despendida na realização deste trabalho.

A meu amor Lucio Vinicius Borges Couto por sua ajuda, compreensão, paciência, carinho, confiança, e por ser um companheiro inseparável em todos os momentos.

Aos amigos do DAQBI (Departamento Acadêmico de Química e Biologia-UTFPR), pelos momentos de alegrias e tristezas, em que compartilhamos os medos, anseios e felicidades.

A Peróxidos do Brasil Ltda, por intermédio da Fernanda Scussiato Mares e Cedric Schmitt pelo fornecimento de reagentes necessários para a realização do estudo.

Ào Wellington Wagner Dias Vechiatto, Cerbio – TECPAR pelo apoio e suporte à este trabalho.

À banca avaliadora desse projeto pela atenção e contribuição dedicada a esse estudo.

Aos meus amigos e colegas pelo companheirismo ao longo da minha vida acadêmica.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação SAE de óleos para motores.....	25
Tabela 2. Classificação ISO 3448 para óleos industriais.....	25
Tabela 3. Grupos de Índice de Viscosidade	26
Tabela 4. Composição de ácidos graxos de óleo de soja	28
Tabela 5. Especificações do óleo de soja refinado.....	29
Tabela 6. Resultados das Análises Físico-Químicas do Óleo de Soja Refinado.....	56
Tabela 7. Resultados das Análises Físico-Químicas do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)	57
Tabela 8. Resultados das Análises Físico-Químicas do EEMOSR produzido com o ácido peracético comercial 15%.	59
Tabela 9. Índices de Oxigênio Oxirano das reações de alcoxi-hidroxição usando água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com o APTS como catalisador	61
Tabela 10 Índices de Oxigênio Oxirano das reações de alcoxi-hidroxição usando água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com o $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador.....	62
Tabela 11. Caracterização Físico-Química dos epóxidos alcoxi-hidroxiados com metanol (EMH), etanol (EEH), 1-propanol (EPH) e do epóxido dihidroxilado com água (DH) usando $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador.	64
Tabela 12. Caracterização Físico-Química dos epóxidos alcoxi-acetilados com metanol (EMA), etanol (EEA), 1-propanol (EPA) e do epóxido dihidroxi-acetilado (DHA) usando $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador.	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de molécula de triglicerídeo.....	28
Figura 2. Esquema da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol	31
Figura 3. Estrutura do anel oxirânico	32
Figura 4. Representação da reação de epoxidação via perácido.....	33
Figura 5. Fluxograma da metodologia adotada.....	39
Figura 6. (a) Sistema para análise de viscosidade, composta pelo banho de aquecimento com óleo mineral. (b) Detalhe dos viscosímetros (com as amostras) submersos no banho aquecido. (c) Viscosímetro Cannon.	46
Figura 7. Imagem do equipamento para análise de ponto de entupimento.	47
Figura 8. Imagem do equipamento para análise de ponto de fulgor Pensky-Martens.	48
Figura 9. Imagem do sistema utilizado para a reação de transesterificação.	49
Figura 10 Processo de separação de fases éster metílico-glicerina.....	50
Figura 11 Imagem do sistema utilizado para a reação de epoxidação do éster metílico de óleo de soja refinado.....	51
Figura 12 Imagem do sistema utilizado nas reações de alcoxi-hidroxilação.....	52
Figura 13 Fluxograma das reações utilizando APTS como catalisador nas reações de alcóxi-hidroxilação do epóxido.	52
Figura 14 Fluxograma das reações utilizando $Fe_2(SO_4)_3$ como catalisador nas reações de alcóxi-hidroxilação do epóxido.	53
Figura 15. Representação do ataque nucleofílico de alcoóis, na presença de $Fe_2(SO_4)_3$, a uma molécula de éster metílico epoxidada.	60
Figura 16. Imagem dos EEMOSRH (1) e os EEMOSRAH com metanol (2), etanol (3) e 1-propanol (4).	63
Figura 17. Esquema da reação de acetilação do éster metílico alcoxi-hidroxilados.	67
Figura 18. Imagem dos EEMOSRDA (1); EEMOSRMA (2), EEMOSREA (3) e EEMOSRPA (4).	67
Figura 19 – Espectro de RMN de 1H 200MHz do óleo de soja refinado(A) e do éster metílico de óleo de soja refinado (B) em $CDCl_3$ usando TMS como referência.	70

Figura 20 – Espectro de RMN de ^1H 400MHz do (A) EEMOSR e do (B) EMOSDH em CDCl_3 usando TMS como referência.	72
Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H 400MHz do (A) EMOSRMH, do (B) EMOSEH e do (C) EMOSRPH em CDCl_3 usando TMS como referência.....	73
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H 400MHz do (A) EMOSRMA, do (B) EMOSEA e do (C) EMOSRPA em CDCl_3 usando TMS como referência.....	74
Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) OSR e do (B) EMOSR em CDCl_3 usando TMS como referência.....	76
Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EEMOSR e do (B) EMOSDH em CDCl_3 usando TMS como referência.....	77
Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EMOSRMH, do (B) EMOSEH e do (C) EMOSRPH em CDCl_3 usando TMS como referência.....	78
Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EMOSRMA, do (B) EMOSEA e do (C) EMOSRPA em CDCl_3 usando TMS como referência.....	79
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (A) e ^{13}C 200MHz (B) do EMOSRDA, em CDCl_3 usando TMS como referência.....	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NBR	Denominação de Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
ISO	Organização Internacional de Normalização
SAE	Society Automotive Engineers
SIDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
CST	Centistokes
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOCS	American Oil Chemist's Society
APHA	American Public Health Association
BAM	Bacteriological Analytical Manual
ASTM	American Society for Testing and Materials
EMOSR	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado
EEMOSR	Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado
EMOSRAH	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Alcoxi-Hidroxilado
EMOSRMH	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Metoxi-Hidroxilado
EMOSREH	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Etoxi-Hidroxilado
EMOSRPH	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Propoxi-Hidroxilado
EMOSRDH	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Di-Hidroxilado
EMOSRAA	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Alcoxi-Acetilado
EMOSRMA	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Metoxi-Acetilado
EMOSRAA	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Etoxi-Acetilado
EMOSRAA	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Propoxi-Acetilado
EMOSRDA	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado Di-Acetilado
APTS	Ácido p-Tolueno Sulfônico
SGE	Secretaria de Gestão Estratégica - Embrapa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 ÓLEOS VEGETAIS	17
3.2 BIOLUBRIFICANTES	18
3.2.1 ESTABILIDADE OXIDATIVA	20
3.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS	21
3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22
3.2.2.2 Análise Termogravimétricas	22
3.2.3 VISCOSIDADE	23
3.2.4 ÍNDICE DE VISCOSIDADE	26
3.2.5 PONTO DE FLUIDEZ	27
3.3 ÓLEO DE SOJA	27
3.4 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO QUÍMICAS	29
3.4.1 TRANSESTERIFICAÇÃO	30
3.4.2 EPOXIDAÇÃO	32
3.4.3 ABERTURA DO ANEL OXIRANO	34
3.4.4 ACETILAÇÃO	37
4. PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1 MATERIA PRIMA	38
4.2 EQUIPAMENTOS	38
4.3 METODOLOGIA UTILIZADA	39
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	40
4.4.1. ÍNDICE DE ACIDEZ	40
4.4.2 ÍNDICE DE IODO	40
4.4.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	41
4.4.4 TEOR DE SABÃO	42
4.4.5 DENSIDADE RELATIVA	43
4.4.6 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS	44
4.4.7 OXIGÊNIO OXIRANO	44
4.4.8 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE ¹ H E ¹³ C	45
4.4.9 VISCOSIDADE CINEMÁTICA	45

4.4.10 PONTO DE FLUIDEZ	46
4.4.11 PONTO DE FULGOR	47
4.5 REAÇÕES DE OBTENÇÃO DOS BIOLUBRIFICANTES	48
4.5.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	48
4.5.1.1 Purificação do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)	49
4.5.1.2 Caracterização do Éster metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)	50
4.5.2 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO	50
4.5.2.1 Caracterização do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EEMOSR).....	51
4.6 ALCOXI-HIDROXILAÇÃO / DI-HIDROXILAÇÃO DO EEMOSR	51
4.6.1 ALCOXI-HIDROXILAÇÃO E DI-HIDROXILAÇÃO DO EEMOSR USANDO APTS COMO CATALISADOR	53
4.6.2 ALCOXI-HIDROXILAÇÃO E DI-HIDROXILAÇÃO DO EEMOSR USANDO $Fe_2(SO_4)_3$ COMO CATALISADOR.....	54
4.6.3 ACETILAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH) E DO EMOSR DI-HIDROXILADO (EMOSRDH).....	54
4.6.4 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSRAH, EMOSRDH, EMOSRAA e EMOSRDA.	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA REFINADO	56
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR	57
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO EEMOSR	58
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH) ...	60
5.4.1 REAÇÕES DOS EEMOSR UTILIZANDO APTS COMO CATALISADOR ...	61
5.4.2 REAÇÕES DOS EEMOSR UTILIZANDO $Fe_2(SO_4)_3$ COMO CATALISADOR.	62
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH) E EMOSR DI-HIDROXILADO (EMOSRDH)	63
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-ACETILADOS (EMORSAA) E DI-ACETILADO (EMORSDA).	67
5.7 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE 1H E ^{13}C	70
5.7.1 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE 1H E ^{13}C DO OSR, EMOSR e EEMOSR....	70
6. CONCLUSÃO	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

Durante a última década, surgiram novas tecnologias voltadas para o desenvolvimento de produtos a partir de fontes renováveis. As preocupações sobre o uso de produtos derivados do petróleo aumentam com o esgotamento progressivo das reservas mundiais de combustíveis fósseis, e também devido a impactos ambientais (CAMPANELLA, 2007).

A infraestrutura de transporte atual, de uma forma geral, é vulnerável devido à sua grande dependência à combustíveis de origem fóssil. Produtos petrolíferos fornecem cerca de 96% dos combustíveis para uso com transporte, e grande parte desta oferta está concentrada em poucos países, cujos problemas econômicos e políticos ameaçam suas estabilidades (ÖLZ et al., 2007).

Os combustíveis fósseis têm uma função essencial na indústria e na economia de um país em desenvolvimento. Porém devido à escassez aguda, aumento de preços e os altos níveis de emissão de certos poluentes, tem aumentado o crescente interesse em combustíveis alternativos mais limpos (BOKADE; YADAV, 2007).

Estimativas de esgotamentos das reservas petrolíferas também vêm motivando inúmeros pesquisadores a buscarem alternativas para combustíveis e derivados, como os lubrificantes que tem como base óleos diferentes dos óleos minerais, visando assim reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais (YADAV; BOKADE, 1996).

Nos últimos anos, perdas deliberadas ou acidentais de lubrificante para o ambiente, por meios de vazamento de gases de escape, e eliminação descuidada (SILVA, 2010) evaporação e derramamentos, induzem a uma grande preocupação com a poluição e saúde ambiental (GAWRILOW, 2004).

A ABNT - NBR (Normas Brasileiras) 10004 de 2004 relata que os óleos lubrificantes usados ou contaminados são considerados tóxicos, pois se enquadram como ameaçadores pela presença de um grande número de constituintes perigosos ou pelo efeito do conjunto destes.

Segundo a SIDICOM (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes), a qual é representante das empresas distribuidoras de combustíveis, cuja abrangência chega aos 80% do mercado

nacional, até maio de 2012 foram distribuídos 489.828 m³ de óleos lubrificantes no país.

Esse amplo uso de óleos lubrificante, incluem os óleos minerais, óleos sintéticos e óleos vegetais. Entre estes, os óleos minerais são os mais comumente usados, e consistem predominantemente em hidrocarbonetos, porém também contém enxofre e compostos nitrogenados, com traços de uma série de metais (ADHVARYU et al., 2005). Os lubrificantes sintéticos têm sido usados por muitos anos, contudo, antes de seu desenvolvimento, os óleos vegetais eram usados como principais lubrificantes (KAUL et al., 1999).

Em todos os lugares a produção, aplicação e descarte de lubrificantes tem que cumprir alguns requisitos para a melhor proteção do meio ambiente em geral e, em especial, na vida dos seres vivos, e assim, tem havido uma procura crescente por lubrificantes "verdes" (RHEE, 1996). O procedimento desejável é que seja reduzida a toxicidade e aumentado a biodegradabilidade (BARTZ, 1998), pois a utilização de lubrificantes biodegradáveis poderia reduzir significativamente o risco de poluição ambiental (WAGNER et al., 2001). Logo, o uso de óleo vegetal nas formulações de lubrificantes reduz a poluição do meio ambiente, uma vez que é altamente biodegradável (BERAN, 2008; MALEQUE et al., 2003). Além disso, possui características ecotoxicológicas favoráveis (NAGENDRAMMA; KAUL, 2011).

Produtos de origem vegetal, bem como os óleos vegetais modificados podem ser usados como material para a produção de lubrificantes biodegradáveis (WAGNER et al., 2001). Por ser um recurso renovável, o óleo vegetal torna-se uma boa alternativa ao óleo mineral, o qual possui natureza tóxica e baixa degradabilidade (SALUNKHE et al., 1992; SALIMON et al., 2010a; SALIH et al., 2011), alto ponto de fulgor, baixa volatilidade, altos índices de viscosidade (SANTOS et al., 2004; HWANG; ERHAN, 2001) e alto poder calorífico. A ausência de enxofre na composição química dos óleos vegetais também contribui, não gerando, substâncias danosas ao meio ambiente (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho consiste em realizar reações de transesterificação, epoxidação, alcoxi-hidroxilação e acetilação no óleo refinado de soja a fim de obter lubrificantes com características similares a dos lubrificantes sintéticos e/ou minerais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de soja refinado.
- Produzir os ésteres metílicos de óleo de soja refinado através da reação de transesterificação utilizando metanol e hidróxido de Potássio.
- Produzir epóxido através da reação de epoxidação do éster metílico utilizando ácido peracético comercial 15%.
- Realizar a reação de alcóxi-hidroxilação com epóxido de éster metílico, empregando diferentes alcoóis, utilizando sulfato férrico e ácido p-tolueno sulfônico como catalisador.
- Realizar a reação di-hidroxilação com epóxido de éster metílico, utilizando água, empregando sulfato férrico e ácido p-tolueno sulfônico como catalisador;
- Realizar reações de acetilação com os produtos alcóxi-hidroxilados e di-hidroxilado;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos produtos obtidos através das reações de transesterificação, epoxidação, alcóxi-hidroxilação e acetilação.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

O cultivo e a produção de oleaginosas, com altos rendimentos, desempenham um papel importante no fornecimento de matéria-prima para produtos industriais e aplicações não alimentícias (DOKOS, 2007). Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento em 2011 a produção de oleaginosas no Brasil atingiu mais de 80 milhões de toneladas, destacando-se a soja, a qual atingiu 75.320 toneladas. No que se refere aos usos dos óleos vegetais consumidos no Brasil, verifica-se que mais de 84% são utilizados para fins alimentícios e aproximadamente 16% para fins industriais (NUNES, 2007). Atualmente, os óleos vegetais são matérias primas renováveis mais importantes para a indústria química, sendo muito utilizadas na fabricação de agentes tensoativos, cosméticos e lubrificantes (CARLSSON, 2009).

Óleos e gorduras são substâncias naturais que consistem em misturas de ésteres derivado de ácidos graxos e glicerol (BIERMANN; METZGER, 2008). De uma forma geral, os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (> 95%) e pequenas quantidades de mono- e diglicerídeos (NELSON et al., 2003) e são insolúveis em água (MORETTO; FETT, 1989). Os óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos e que, dependendo do comprimento da cadeia e do grau de insaturação, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades desses compostos (KNOTHE et al., 2005).

Na maioria dos casos, os ácidos graxos, obtidos de óleos vegetais são similares em comprimento, entre 14 e 24 átomos de carbono, com diferentes níveis de insaturação, e às vezes, há a presença de um grupo hidroxila (QUINCHIA et al., 2010). O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que, três insaturações são mais comuns (WUST, 2004; ALBUQUERQUE, 2006).

É esperada uma grande demanda por óleos vegetais na indústria de lubrificantes para os próximos anos. Óleos vegetais são preferíveis aos fluidos sintéticos por serem recursos renováveis e por terem menores custos (BISWAS et

al., 2007; METZGER, 2009; SALIMON et al. 2010a). As suas estruturas químicas únicas, fazem com que esses materiais possuam propriedades físicas diferentes quando comparadas aos óleos minerais (MEIER et al., 2007). Assim, tem-se dado atenção às tecnologias que incorporam óleos vegetais como biocombustíveis e lubrificantes industriais (METZGER, 2009).

A estrutura do triglicerídeo torna os óleos vegetais matérias primas potenciais na utilização como um material de base para lubrificantes e fluidos funcionais (WILLING, 2001). Acredita-se que os ácidos graxos são as substâncias que proporcionam a capacidade de lubrificação aos óleos (WALSH, 2002). A estrutura dos triglicerídeos dos óleos vegetais fornecem qualidades desejáveis a um lubrificante, pois as cadeias polares de ácidos graxos formam filmes de alta resistência, ou seja, pode vir a ser um lubrificante que interage fortemente com superfícies metálicas, reduzindo o atrito e desgaste (SALIH et al., 2011; EREDA, 2004; SALIMON et al., 2010c) tendo um bom desempenho nas máquinas (PEREZ, 2009).

Também existem outros benefícios associados aos óleos vegetais, tais como, baixa toxicidade, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade, altos índices de viscosidade (SANTOS et al., 2004).

3.2 BIOLUBRIFICANTES

Nos últimos anos, a preocupação mundial sobre as questões ambientais e economia de energia está fomentando o desenvolvimento de pesquisas, cada vez mais avançadas, para descobrir novos lubrificantes como alternativa aos óleos de base mineral não renovável (BETTON, 2010). A rápida biodegradabilidade do óleo vegetal tem estimulado o desenvolvimento de lubrificantes, baseados em recursos agricultáveis, e isso se tornou uma realidade de sucesso em muitas partes do mundo, crescendo em demanda, e sendo de uso generalizado para algumas aplicações (BARTZ, 1998; LEA, 2002).

Um lubrificante comum realiza uma variedade de funções em motores e máquinas, tais como, proteger as superfícies metálicas contra corrosão, liberar

para fora contaminantes, absorver choques mecânicos (MALEQUE et al., 2003) e também são utilizados como ponte para a transferência de calor, retirando o calor do dispositivo durante a operação (CHEN-CHING; CHIEN-CHIH, 2011). Os lubrificantes são usados em todos os aspectos da manufatura industrial, transporte e vida doméstica (PATTER et al., 1981), logo os lubrificantes são normalmente criados com o objetivo de gerenciar interações adequadas com as superfícies móveis (BARRIGA et al., 2006).

O termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres vivos (WAGNER et al., 2001). Os biolubrificantes surgem como uma nova classe de lubrificantes, bem diferente dos lubrificantes convencionais, e proporcionam um avanço no campo de produtos considerados ecologicamente corretos, pois são biodegradáveis e menos tóxicos para os seres humanos e para o ambiente (QUINTERO, 2009). A biodegradabilidade é o aspecto mais importante no que se diz respeito ao destino ambiental de uma substância (SALIMON, 2010a). A substância é considerada biodegradável quando apresenta a capacidade provada de ser decomposta dentro de um ano, por meio biológico natural, processos carbonáceos, água e dióxido de carbono (WHITBY, 2005).

As principais funções que um biolubrificante deve atender são: reduzir o desgaste de atrito, proteger as peças da corrosão, aumentar o selamento, operar em baixas temperaturas, evitar que detritos e sujeiras entupam os depósitos (TOTAL PETROLEUM COMPANY) e devem possuir as seguintes vantagens procedidas da química do material como: maior lubricidade, menor volatilidade, índices elevados de viscosidade, maior estabilidade ao cisalhamento, maior detergência, maior dispersância e rápida biodegradação (SALIMON et al., 2010a).

Óleos vegetais, com alto teor de ácido oléico, são considerados bons candidatos para substituição de óleos lubrificantes sintéticos (RANGLES; WRIGHT, 1992; ASADAUSKAS et al., 1996).

Razões ambientais e econômicas levam a utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas (SALIMON et al., 2010a), por outro lado as várias etapas para a síntese de ésteres obtidos através de óleos vegetais fazem com que estes ésteres tenham um preço mais alto. Para

que os lubrificantes derivados de fontes renováveis possam competir com lubrificantes à base de óleo mineral, deve haver outras vantagens além de preço e desempenho técnico. Uma outra vantagem é sua excelente propriedade ecológica (WILLING, 2001).

É possível obter ácidos graxos para síntese de produtos como biolubrificantes a partir de óleo de girassol, soja, linhaça, canola, e mamona (METZGER; BORNSCHEUER, 2006), pinhão manso (RESUL et al., 2012) óleo de rícino, óleo da semente de dendê, (SALIMON et al., 2010d) óleo de jojoba (BISHT et al., 1993); óleo de palma (CHEENKACHORN; FUNGTAMMASAN, 2010).

Porém existe algumas desvantagem no uso direto de óleos vegetais como biolubrificantes tais como fraca estabilidade termo-oxidativa (ERHAN et al., 2006) e alta viscosidade (ASADAUSKAS et al., 1996; ERHAN; ASADAUSKAS, 2000). Para atender às demandas crescentes de estabilidade, durante vários processos tribológicos, a estrutura do óleo tem de suportar extremas variações de temperatura e de degradação de cisalhamento (CASTRO et al., 2005).

Os parâmetros mais importantes que afetam as propriedades físico-químicas dos óleos são a estereoquímica das ligações duplas das cadeias dos ácidos graxos, seu grau de insaturação, e o comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos (SALIMON et al., 2012a).

3.2.1 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa é um fator importante na prevenção da degradação do óleo, e garante a lubrificação adequada, sendo limitada principalmente pelo grau de ligações duplas (CORSINI; JORGE, 2006; FOX; STACHOWIAK, 2007; SALIH et al. 2011), ou seja, a estabilidade de oxidação desses óleos aumenta, quando o grau de insaturação diminui (ERHAN et al., 2006), a grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados presentes em alguns óleos vegetais, faz com que estes estejam mais suscetíveis à oxidação do que os óleos que possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados (MOSER; ERHAN, 2007), principalmente aqueles que contém proporções variáveis dos ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (KNOTHE et al., 2006), interferindo

nas propriedades de lubricidade (BECKER; KNORR, 1996). Os hidrogênios bis-alílicos, nos ácidos graxos linoleico e linolênico são suscetíveis a ataques de radicais livres, a formação de peróxido e a produção de compostos de oxidação polares (SHARMA; STIPANOVIC, 2003).

3.2.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Segundo MACKENZIE (1993) análises térmicas consistem em um conjunto de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise térmica proporciona resultados quantitativos termodinâmicos e cinéticos quanto às propriedades dos materiais, podendo inclusive ser empregada para caracterizar material de síntese (CAMMENGA; EPPLE, 1995).

As análises térmicas podem ser aplicadas a uma gama extensa de materiais, como polímeros, substâncias sintéticas e naturais, alimentos, fármacos e produtos cosméticos em geral (OLIVEIRA et al., 2004). Podem ser empregadas como: identificação e análise da pureza de materiais; determinação de temperaturas e entalpias características de mudanças de estados físicos (fusão e vaporização); transformações de fases e reações e avaliação da cinética de decomposição térmica (CAMMENGA; EPPLE, 1995).

Existem algumas vantagens da análise térmica sobre outros métodos analíticos, dentre eles pode-se citar: a amostra pode ser estudada sobre uma grande faixa de temperatura usando vários programas; quase todos os tipos de amostra (Sólido, Líquido ou Gel) podem ser acomodados usando uma variedade de cadinhos ou outros tipos de porta amostras; Utiliza pequenas quantidades de amostra, (0.1 μ L – 10mg); o tempo requerido para fazer um teste varia de minutos a várias horas (PEREZ, 2009).

Para análises térmicas, as técnicas mais utilizadas são Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), seguidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termomecânica (TMA) (WENDLANDT, 1986).

3.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica utiliza um Calorímetro por Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). As análises de DSC possibilitam a obtenção de informações, referentes aos eventos térmicos caracterizados por variação de entalpia, exotérmicos ou endotérmicos, e faixa de temperatura. Cita-se o comportamento da fusão, cristalização, transições sólido-sólido e reações químicas (SCHWARTZ; DE BÜHR, 1998).

A técnica de DSC mede a diferença de energia liberada ou absorvida entre a amostra e um material de referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. (BERNAL et al., 2002; CONCEIÇÃO, 2004). O fluxo de calor (Φ) corresponde ao trabalho envolvido quando uma quantidade de energia térmica (Q) é transferida, consumida ou convertida, dentro de um intervalo de tempo (Δt). O fluxo de calor (Φ) é expresso em watts (W) ou miliwatts (mW). Para o Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade mais indicada é joule/segundo (J/s), mas o fluxo também pode ser expresso em calorias/segundo (cal/s) (SCHWARTZ; DE BÜHR, 1998).

3.2.2.2 Análise Termogravimétricas

A técnica TGA permite medir a variação de massa de uma substância em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A partir desse ensaio, pode-se observar fenômenos físicos, tais como, sublimação, vaporização, absorção, adsorção e dessorção, e também fenômenos químicos tais como reações de decomposição térmica que podem envolver processos oxidativos ou de redução (WENDLANT, 1986).

As curvas obtidas nas análises de TGA só apresentam eventos térmicos cuja variação de massa (Δm) está envolvida e a avaliação dos resultados permite determinar a estabilidade térmica do material, composição e estabilidade térmica dos compostos intermediários (SALVIO NETO, 2010).

A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado microbalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (SANTOS, 2004).

3.2.3 VISCOSIDADE

A eficiência do lubrificante para reduzir a fricção e desgaste é influenciada pela sua viscosidade (LANSDOWN, 2004). A viscosidade é definida como a resistência ao fluxo de fluido a uma correspondente temperatura (YUNUS et al., 2003), e é uma propriedade importante na escolha de um lubrificante para lubrificação hidrodinâmica (CHEN-CHING; CHIEN-CHIH, 2011). Um maior índice de viscosidade indica uma menor variação de viscosidade com as mudanças de temperatura do óleo, o que é uma propriedade desejável (SALIH et al., 2011).

O método de medição mais empregado atualmente é o de viscosidade cinemática. Neste método, é medido o tempo que um volume de líquido gasta para fluir (sob ação da gravidade) entre dois pontos de um tubo de vidro capilar calibrado. A unidade de viscosidade cinemática é expressa em centistokes (cSt) ou em mm^2/s , conforme o sistema métrico internacional (TEXACO, 2005). Segundo a NBR 10441 pode-se calcular a viscosidade cinemática ν , a partir do tempo de fluxo medido t , e da constante do instrumento C , por meio da seguinte equação: $\nu = C \times t$

Onde: ν é a viscosidade cinemática, em milímetros quadrados por segundo; C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico, em milímetros quadrados por segundo; e t é a medida do tempo de fluxo, em segundos.

Em um lubrificante uma grande viscosidade requererá grande força contra suas próprias forças intermoleculares, em um movimento deslizante entre dispositivos. No caso contrário, se a viscosidade do lubrificante for muito baixa, as superfícies entre os dispositivos serão friccionadas de forma direta causando danos aos dispositivos (CHEN-CHING; CHIEN-CHIH, 2011).

Existem várias classificações de viscosidade utilizadas para óleos minerais. As mais utilizadas são SAE (Society of Automotive Engineers) e ISO (International Organization for Standardization).

A SAE classifica a viscosidade de óleos utilizados em motores de combustão e transmissões de potência, J300 e J306, respectivamente. A classificação SAE (Tabela 1) estabelece 18 classificações de viscosidade de óleos. As viscosidades a baixa temperatura são medidas por um simulador de arranque a frio, indicando a capacidade de tempo de partida a frio do óleo. As medidas a 100 °C estão relacionados com a temperatura de funcionamento normal do motor, são os óleos sem um sufixo 'W' são chamados de "óleos monograde", uma vez que só se encontram em um grau SAE. Os óleos com um sufixo 'W' significa 'inverno', têm boa capacidade de partida a frio, os quais são muito utilizados para climas onde a temperatura cai abaixo de 0 °C regularmente (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001).

A ISO (International Standards Organization) é um sistema de classificação que foi desenvolvido nos EUA pela Sociedade Americana de Engenheiros de lubrificação (ASLE) e no Reino Unido pela British Standards Institution (BSI) para todos os fluidos lubrificantes industriais. É agora comumente usado em todas as indústrias (WEISMANTEI, 1995). O grau de viscosidade SAE, mostrada na Tabela 1, mostra a viscosidade máxima em relação a temperatura, e a viscosidade cinemática. Já o grau de viscosidade ISO e a viscosidade cinemática a 40° C estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Classificação SAE de óleos para motores

Grau de Viscosidade SAE	Viscosidade (cP) por Temperatura °C		Viscosidade Cinemática (cSt) a 100 °C	
	Subdivisões	Bombeamento	Mínimo	Máximo
0W	3250 a -30	30000 a -35	3,8	
5W	3500 a -20	30000 a -30	3,8	
10W	3500 a -10	30000 a -25	4,1	
15W	3500 a -15	30000 a -20	5,6	
20W	4500 a -10	30000 a -15	5,6	
25W	6000 a -5	30000 a -10	9,3	
20	-	-	5,6	<9,3
30	-	-	9,3	<12,5
40	-	-	12,5	<16,3
50	-	-	16,3	<21,9
60	-	-	21,9	<26,1

Fonte: CHALLEN et al., 1984.

Tabela 2. Classificação ISO 3448 para óleos industriais

Grau de Viscosidade	Limites de Viscosidade Cinemática a 40 °C		
	Mínimo	Ponto Médio	Maximo
ISO GV 2	1,98	2,2	2,42
ISO GV 3	2,88	3,2	3,52
ISO GV 5	4,14	4,6	5,06
ISO GV 7	6,12	6,8	7,48
ISO GV 10	9,00	10	11,0
ISO GV 15	13,5	15	16,5
ISO GV 22	19,8	22	24,2
ISO GV 32	28,8	32	35,2
ISO GV 100	90	100	110
ISO GV 150	135	150	165
ISO GV 220	198	220	242
ISO GV 320	288	320	352

Grau de Viscosidade	Limites de Viscosidade Cinemática a 40 °C		
	Mínimo	Ponto Médio	Maximo
ISO GV 460	414	460	506
ISO GV 680	612	680	748
ISO GV 1000	900	1000	1100
ISO GV 1500	1350	1500	1650

Fonte: (WEISMANTEI, 1995)

3.2.4 ÍNDICE DE VISCOSIDADE

É uma indicação da variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura (BRASIL, 1999). Lubrificantes são normalmente identificados de acordo com suas notas, e são classificadas em diferentes qualidades, segundo sua viscosidade (RESUL et al., 2012). Lubrificante com alto Índice de Viscosidade tende a mostrar uma menor alteração na viscosidade a temperaturas mais elevadas. Quanto maior for o índice de viscosidade, melhor é o lubrificante (RUDNICK, 2006).

Tradicionalmente, os óleos lubrificantes foram agrupados de acordo com os seus diferentes usos e valores de viscosidade (Tabela 1). Estes valores podem variar de zero a mais de cem. Os óleos lubrificantes são classificados de acordo com a alteração da viscosidade, que ocorre com um aumento na temperatura. Quanto maior for o valor de viscosidade, menos é o efeito do aumento da temperatura (DARBYSHIRE, 2003).

Tabela 3. Grupos de Índice de Viscosidade

Grupo de Índice de Viscosidade	Índice de Viscosidade
Índice de Viscosidade Baixo	Abaixo de 35
Índice de Viscosidade Médio	35 a 80
Índice de Viscosidade Alto	80 a 110
Índice de viscosidade Muito Alto	Acima de 110

Fonte: DARBYSHIRE, 2003.

3.2.5 PONTO DE FLUIDEZ

Segundo a NBR 11349 de 2005, o ponto de fluidez, é a menor temperatura em que o óleo deixa de escoar. O ponto de fluidez é um problema significativo dos fluidos de lubrificação, é principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios (PEREZ, 2009). À medida que o comprimento da cadeia do éster é aumentado, acontece uma melhora no ponto de fluidez do óleo biolubrificante (SALIMON et al., 2010a).

3.3 ÓLEO DE SOJA

A escolha da matéria prima deve se basear em moléculas abundantes, de valor comercialmente aceitável para a obtenção de um produto final, deve ter boa conversão, uma cinética adequada e atender critérios de viscosidade e estabilidade, além de ser biodegradável, preferencialmente, de origem vegetal (PEREZ, 2009).

Dados da SGE (Secretaria de Gestão Estratégica - Embrapa), afirmam que da produção de soja no Brasil em 2011, obteve-se 6.844 mil ton. de óleo de soja, dos quais 5.218 mil ton. foram destinados ao consumo interno, e 1.448 mil ton. à exportação.

A soja é uma leguminosa de estação quente e sua maior produção ocorre em zonas temperadas dos hemisférios norte e sul (MUTHIAH et al., 1994). É considerada, mundialmente a principal fonte de produção de óleos e proteínas vegetais para a alimentação humana e animal (MANARA, 1988) e por isso ocupa o primeiro lugar no ranking de produção de óleos vegetais em todo o mundo (KANAGASABAPATHI et al., 2012).

Óleos vegetais são substâncias imiscíveis em água, formadas predominantemente de produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominados triglicerídeos (Figura 1). Encontram-se, em quantidades menores,

os ácidos graxos na forma livre, ou na forma de mono- ou diglicerídeos (MORETTO; FETT, 1989).

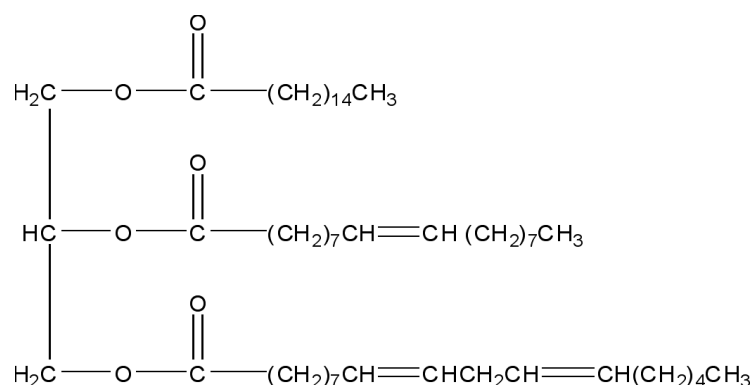


Figura 1. Exemplo da estrutura da molécula de triglicerídeo (SALIMON, 2012a)

A composição diversificada de ácidos graxos de cadeia longa depende da planta, da cultura, da época, e das condições de crescimento (GUNSTONE, 2004), no caso da soja, tem-se, em média, 4,6 ligações duplas por molécula de triglicerídeo (GUO et al., 2000). Na Tabela 4, observa-se que o óleo de soja é rico em ácidos graxos polissaturados.

Tabela 4. Composição de ácidos graxos de óleo de soja

Ácido Graxo	Nº de carbonos	Concentração
Ácido linoléico	C 18:2	44,0 a 62,0 %
Ácido oléico	C 18:1	19,0 a 30,0%
Ácido palmítico	C 16:0	7,0 - 14,0%
Ácido esteárico	C 18:0	1,4 a 5,5 %
Ácido linolênico	C 18:3	4,0 a 11,0 %

Fonte: BRASIL, 1999.

A avaliação da caracterização e qualidade dos óleos é realizada de acordo com os métodos de análise adotados e/ou recomendadas por normas internacionais como Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Organização Internacional de Normalização (ISO), pelo Instituto Adolfo Lutz, pela AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY (AOCS), pelo Food Chemicals Codex, pela American Public Health Association (APHA), pelo Bacteriological Analytical

Manual (BAM) e pela Comissão do Codex Alimentarius. A Tabela 5 mostra as especificações do óleo de soja refinado.

Tabela 5. Especificações do óleo de soja refinado

Especificações	Valores estabelecidos
Densidade relativa (g/cm ³)	0,918 - 0,926 a 20 °C; 0,915-0,923 a 25 °C
Índice de refração (n D ⁴⁰)	1,45 - 1,46
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	189 - 198
Índice de iodo (Wijs) (mg I ₂ .g ⁻¹)	99 - 119
Matéria insaponificável, (g/100 g)	Máximo 1,5
Acidez de ácido oléico/100 g de óleo	Máximo 0,3

Fonte: BRASIL, 1999.

O óleo de soja refinado tem viscosidade com valores próximos aos dos óleos minerais (29 cSt a 40 °C), um elevado ponto de fulgor (325 °C) e um elevado índice de viscosidade (246) (KANAGASABAPATHI et al., 2012).

O óleo de soja refinado possui uma ampla aplicação na fabricação de produtos industriais incluindo agente anti-corrosão, biodiesel, lubrificantes, agente anti-estático, fungicidas, pesticidas, compostos de calafetagem, isolamento elétrico, controle de poeira, agente desinfetante, epóxis e tintas (ERHAN et al., 2002). No entanto, o número elevado de insaturações (C18:2 e C18:3) leva a auto-oxidação a temperatura ambiente (KANAGASABAPATHI et al., 2012).

Segundo LEGARAND e DÜRR, 1998, quando se compara óleo de soja com os lubrificantes quimiossintéticos industriais, geralmente obtêm-se as seguintes diferenças de propriedades: óleo de soja é renovável e biodegradável, seu ponto de fulgor é extremamente elevado, o índice de viscosidade do óleo de soja é maior, a perda de evaporação é pequena, a lubricidade do óleo de soja é melhor e o óleo de soja é muito mais barato do que outros lubrificantes industriais.

3.4 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA

Preocupações com o meio ambiente originaram um crescente interesse em óleos vegetais, os quais são considerados potenciais substitutos para os

convencionais produtos de óleos de base mineral (RANGLES; WRIGHT, 1992; ASADAUAKAS et al., 1996). Porém, os óleos vegetais apresentam baixa estabilidade oxidativa. Os produtos gerados após a oxidação podem prejudicar a qualidade do lubrificante e o desempenho de lubrificação do mecanismo (ERHAN et al., 2006; FOX; STACHOWIAK, 2007).

As modificações químicas dos óleos vegetais aumentam a sua aptidão para aplicação como lubrificantes (KANAGASABAPATHI et al., 2012) pois alteram suas propriedades lubrificantes, afetam as propriedades físicas de ponto de fluidez e ponto de névoa (ERHAN et al., 2006; SALIMON, 2010c; SHARMA, et al., 2008).

Óleos que apresentam altos teores de ácido linolênico ou de ácido linoléico favorecem reações químicas secundárias (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002). A fim de superar as limitações do óleo vegetal, os grupos insaturados dos alcenos, nas cadeias de ácidos graxos, podem ser modificados quimicamente formando estruturas mais complexas, as quais melhoram a estabilidade à baixas temperaturas e as propriedades oxidativas (HWANG; ERHAN, 2001; ADHVARYU et al., 2005; SHARMA et al., 2006). A transesterificação e epoxidação podem ser aplicadas para aumentar ainda mais a sua estabilidade térmica (OMEIS et al., 1998; OOSUKAINEN et al., 1998; SALIMON, 2011).

Modificações químicas, tais como, transesterificação, formação de epóxidos e estolides de óleos vegetais com polióis têm sido utilizados no melhoramento da estabilidade oxidativa de óleo para ser usado como base para lubrificantes, e assim atingir as características ideais para aplicações extremas (SHARMA et al., 2006).

3.4.1 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação consiste em uma reação química, na qual um óleo vegetal reage com um álcool de baixo peso molecular, na presença de um catalisador. Como resultado, obtém-se o éster metílico ou etílico, conforme o álcool utilizado e glicerol (MEIRELLES, 2012; MALEQUE et al., 2003).

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (FREEDMAN et al., 1986). Consiste em uma reação reversível, e quando se utiliza um catalisador junto à reação, é possível acelerar o processo de transesterificação e aumentar o seu rendimento. Tal catalisador pode ser um reagente ácido ou básico, sendo comumente utilizado hidróxido de sódio ou de potássio (SCHUCHARDT, 1998). Esse tipo de reação é preferida por seu baixo custo e alto nível de conversão dos triglicerídeos em monoésteres (DEMIRBAS, 2008; SCHUCHARDT, 1998), pois o rendimento da transesterificação com catalisador básico é alto, e também, estes catalisadores são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos (GARCIA, 2006). As principais etapas da transesterificação dos óleos vegetais catalisada por bases são apresentadas na Figura 2.

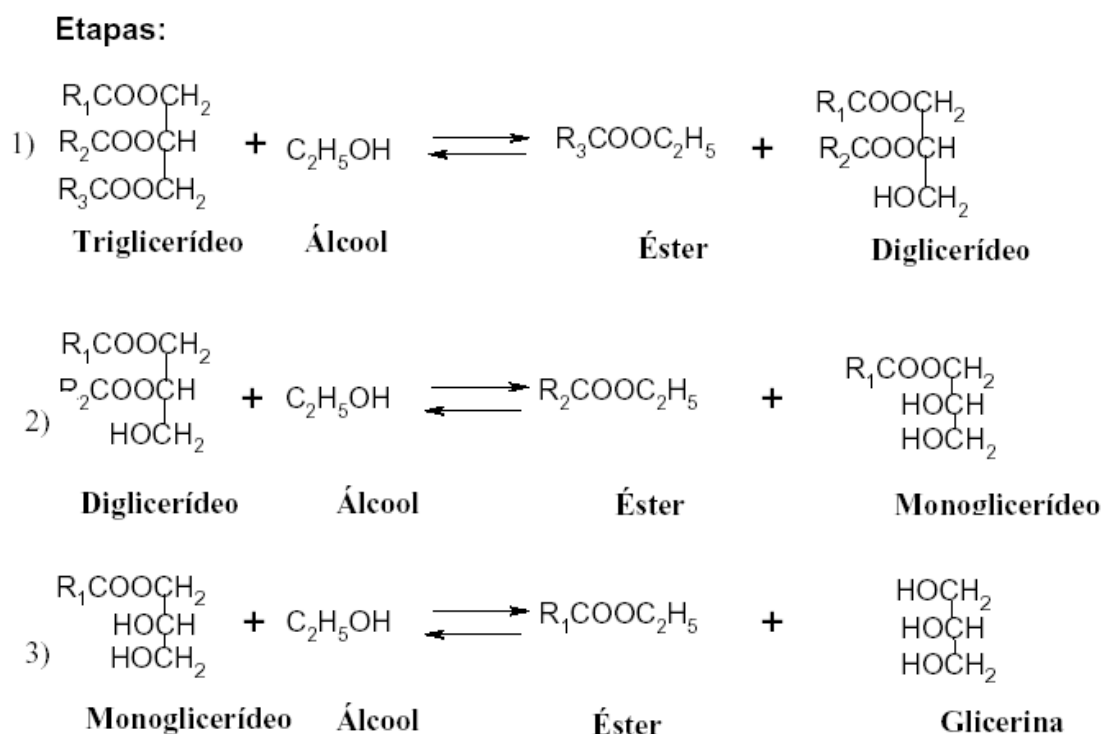


Figura 2. Esquema da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol. (QUINTERO, 2009).

Para obter um bom rendimento na reação são necessários 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, assim existirá um rendimento de 3 mols de ésteres

para 1 mol de glicerol (FUKUDA, 2001). Para que a transesterificação ocorra é necessário que não haja presença de água nos triglicerídeos e no álcool, pois a presença da água causará uma reação parcial conhecida como saponificação, tendo como produto o sabão (WRIGHT et al., 1944).

A transesterificação reduz a viscosidade dos óleos (BOKADE et al., 2007; URIOSTE, 2004). Os ésteres graxos produzidos através da transesterificação são os insumos básicos para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado. Podem ser utilizados na produção de lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos (ARCOS et al., 1998).

3.4.2 EPOXIDAÇÃO

O produto das modificações químicas de óleos vegetais, por reações de adição a ligações duplas, constitui uma forma promissora de obtenção de bons produtos comerciais (SALIMON, 2010a). A reação de epoxidação é um método simples e eficaz para a introdução de um novo grupo reativo na cadeia polimérica, conferindo a esta, novas e úteis propriedades para uma ampla variedade de aplicações (SANTIN, 2001). A reação ocorre envolvendo duplas ligações presentes em compostos insaturados através da introdução de um átomo de oxigênio, o qual se liga a dois carbonos de uma dupla ligação, formando um anel oxirano (ANTONIOTTI; DUÑACH, 2003), é uma reação lenta, produzindo ácidos como produtos secundários (SALES et al., 2000). A estrutura do grupo epóxi pode ser observada na Figura 3, na qual, R₁, R₂, R₃ e R₄ podem ser considerados como cadeias carbônicas ou hidrogênios.

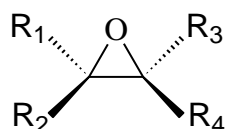


Figura 3. Estrutura do anel oxirano.

A alta reatividade do anel oxirano, faz com que a epoxidação das duplas ligações, abra uma série de possíveis reações, as quais podem ser realizadas sob condições moderadas. O epóxido pode reagir com agentes nucleófilos para

produzir diferentes alcoóis, dióis, alcoxiálcoois, hidroxíésteres, n-hidroxiálquilamidas, mercaptoálcoois, aminoálcoois, (BAUMANN et al., 1988) glicóis, alcanolaminas, alguns compostos carbonílicos, compostos olefínicos e polímeros como poliésteres, poliuretanos e resinas epóxi (OKIEIMEN et al., 2002).

Quatro processos são mais usados para produzir epóxidos olefínicos: epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos, envolvendo epoxidações alcalinas com peróxido de hidrogênio, e epoxidações catalisadas por metais de transição (SHARPLESS et al., 1983); epoxidação com halo-hidrinas, utilizando ácidos halogenados (HOX) e seus sais como reagentes para a epoxidação de olefinas, cujas ligações duplas são deficientes em elétrons; epoxidação com o oxigênio molecular e epoxidação com ácidos percarboxílicos (GUENTER et al., 2003), sendo este último é amplamente utilizado na indústria (WARWEL; RÜSCH, 1995) onde perácidos atuam como reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos (SWERN, 1947). A reação está representada na Figura 4.

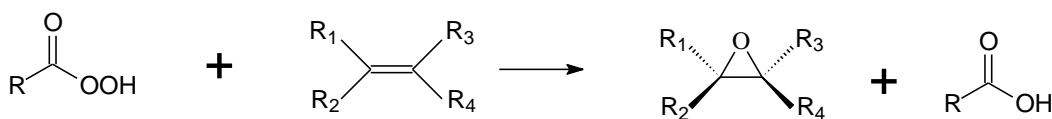


Figura 4. Representação da reação de epoxidação via perácido.

O processo industrial atual para a produção de olefinas epoxidadas, é comercialmente importante, pois os epóxidos obtidos a partir destas matérias-primas e, a partir de oleato de metila, têm aplicações em materiais como estabilizadores plastificantes, polímeros (BIERMANN et al., 2000) e na indústria de tintas e vernizes (BLAGONRAVOVA; NEPOMNYASHCHII, 1970).

A remoção da insaturação do óleo de soja através da conversão em grupos epoxi, melhora significativamente a estabilidade térmica e oxidativa do óleo (ADHVARYU et al., 2005) e também o torna um candidato em potencial para lubrificação em altas temperatura, pois sua tendência à formação de depósito é significativamente reduzida (ADHVARYU; ERHAN, 2002). Existem informações sobre a síntese de lubrificantes a partir de óleo de soja epoxidado. CHEN-CHING e CHIEN-CHIH (2001) demonstraram que o óleo de soja epoxidado tem maior viscosidade em comparação ao óleo de soja original e com o hidrogenado, especialmente em baixas temperaturas, onde a viscosidade é extremamente alta.

A síntese desse produto foi relatada anteriormente por KURTH et al. (2007) onde a epoxidação dos ésteres metílicos insaturados de óleo de soja resultaram em um menor coeficiente de atrito, em comparação com os seus homólogos olefínicos.

3.4.3 ABERTURA DO ANEL OXIRANO

Epóxidos podem ser abertos sob uma variedade de condições. O mais prático e amplamente utilizado na síntese de compostos 1,2-bifuncionais consiste na abertura nucleofílica de anel oxirano, usando um ácido de Lewis ou uma base forte (SHARGHI et al., 2001). A adição nucleofílica de um grupo no epóxido pode ser facilitada através da protonação do oxigênio usando catalisadores ácidos (SCHUSTER et al., 2008). A tensão angular do anel de três átomos dá aos epóxidos sua reatividade química característica (EREDA, 2004). As reações de abertura do anel ocorrem pela clivagem de uma das ligações entre carbono e oxigênio (TEIXEIRA, 2006).

A hidroxilação é uma reação na qual o oxigênio do epóxido é protonado mediante ácidos, podendo sofrer um ataque de uma molécula de água, os quais causam a ruptura ou a abertura do anel oxirânico, permitindo conseqüentemente, a formação de grupos hidroxila (MEDINA et al., 2006). A hidro-alcoxilação ocorre com o mesmo mecanismo, porém com a adição de um álcool, formando um grupo alcóxi, com isso os epóxidos, na presença de um catalisador ácido, darão origem a produtos de anel aberto, com ramificações (O-R) e muitos outros tipos de produtos (HWANG; ERHAN, 2001).

Óleos vegetais modificados com cadeias ramificadas são citados como tendo propriedades de desempenho superiores e são promissores como lubrificantes biodegradáveis em aplicações como fluidos hidráulicos, de metalúrgica, do cárter, de perfuração e para motores de dois tempos (SHARMA et al. 2006).

HWANG e ERHAN (2001) trabalharam na produção de lubrificantes alternativos a partir de óleo de soja epoxidado, a reação utilizou um ácido como catalisador para abertura do anel oxirano, empregando diferentes alcoóis e posterior esterificação do grupo hidroxila resultando em um anidrido de ácido.

ADHVARYU e ERHAN (2002) trabalharam com o desempenho do óleo de soja e óleo de soja epoxidado em aplicações dos lubrificantes a alta temperatura, comparando os resultados com o óleo de soja e o óleo de soja geneticamente modificada, com elevado teor de ácido oléico. Concluíram que, ao utilizar o óleo de soja epoxidado como lubrificante, a tendência de formação de depósitos, quando comparado com o óleo de soja, é significativamente reduzido devido à remoção das múltiplas insaturações nas cadeias de ácidos graxos. O epóxido de óleo de soja mostra uma boa resposta aos aditivos antioxidantes de baixa concentração, porém tem baixa estabilidade térmica-oxidativa quando comparado com o óleo de soja. Além disso, ambos têm excelente redução do coeficiente de atrito devido à formação de uma película sobre a superfície do metal durante a lubrificação.

HWANG et al. (2003) sintetizaram óleos para a base de lubrificantes a partir de óleo de soja epoxidado, com 2-etil-hexanol e poli α -olefina, catalisada por ácidos. As reações consistiram na abertura de anel no grupo epóxido seguido por transesterificação dos grupos éster, e esterificação dos grupos hidroxila com um anidrido de ácido.

ADHVARYU et al. (2005) verificaram as propriedades lubrificantes de óleos quimicamente modificados, através da síntese de óleo de soja di-hidroxilado, partindo de óleo de soja epoxidado, e seguido de reação com anidridos de ácidos com o produto di-hidroxilado. No produto final, com o aumento da cadeia, em seis carbonos, obteve-se um excelente fluxo à baixa temperatura, e quando adicionados ao produto final adipato de di-butila (em razão de 70:30) e 1% de aditivo, obteve-se uma excelente estabilidade térmica e oxidativa.

SHARMA et al. (2006) sintetizaram, um biolubrificante di-hidroxilado, obtido por meio da hidrólise ácida do grupo epóxido do óleo de soja, seguida pela esterificação dos referidos grupos hidroxila. Estas modificações químicas melhoraram significativamente a estabilidade termo-oxidativa do óleo vegetal. O ponto de fluidez também melhorou utilizando uma combinação de melhoradores de ponte de fluidez e diluentes adequados.

SHARMA et al. (2008) promoveram a síntese de um lubrificante a partir de ésteres de oleato de metila epoxidados. Eles realizaram a abertura do anel

oxirano utilizando ácidos orgânicos (propiónico, levulínico, octanóico, hexanóico e 2-etil-hexanóico). Os compostos hidroxi-ésteres sintetizados obtiveram melhores propriedades lubrificantes quando comparados com seus análogos de éster metílico. Estes produtos sintetizados são viáveis opções para a aplicação na indústria de lubrificantes, pois os produtos hidroxi-ésteres aditivados com hexadecano demonstraram boas propriedades antifricção. Em geral, apresentaram boa estabilidade termo-oxidativa, aumento de propriedade de anti desgastes, viscosidade, ponto de fluidez, e redução do ponto de névoa com o aumento do comprimento da ramificação da cadeia.

No ano seguinte, SHARMA et al. (2009) discutiu a avaliação tribológica de compostos derivados de hidroxi-tioéteres a partir de óleo vegetal epoxidado, cujas reações utilizaram ácidos como catalisadores para abertura do anel oxirano, empregando diferentes grupos tióis nas cadeias. A incorporação de átomos de enxofre nas cadeias de ácidos graxos aumentaram a polaridade destas moléculas, melhorando a interação óleo-metal, reduzindo, assim o desgaste e o coeficiente de fricção.

Mais recentemente, trabalhos como de SALIH et al. (2011) utilizaram ácido oléico epoxidado na síntese de um óleo para a base de lubrificantes. A abertura no anel oxirano foi catalisada por ácido, seguido pela reação de esterificação do produto com um álcool e acilação, obtendo os triésteres modificados. Com o aumento do comprimento da cadeia dos ésteres, obteve-se uma influência positiva sobre as propriedades a baixas temperaturas. A remoção das duplas ligações dos ácidos graxos e o aumento da massa molar mudaram as estruturas moleculares, resultando no aumento do índice de viscosidade, e baixando o ponto de fulgor.

SALIMON et al. (2012b) apresentaram uma nova abordagem sintética através de modificações químicas do ácido oléico epoxidado, aumentando o comprimento da cadeia do éster, esterificando a cadeia com butanol e ácido sulfúrico como catalisador. Com o aumento da cadeia carbônica, obteve-se boas propriedade de ponto de fluidez, porém, foi prejudicial à estabilidade térmica.

3.4.4 ACETILAÇÃO

Os principais grupos funcionais susceptíveis à acetilação são as hidroxilas presentes nas moléculas carbonicas. A acetilação é uma das modificações químicas mais comumente utilizadas para o desenvolvimento de termoplásticos de biopolímeros (MILADINOV; HANNA, 1999). ROWELL (1983) refere-se a acetilação como uma reação simples na qual o anidrido acético reage com os grupos hidroxílicos gerando como subproduto o ácido acético. Na reação com anidrido acético, os grupos hidroxílicos são convertidos a grupos ésteres (GOMES, et al., 2006; LOPES, et al., 2010).

A acetilação é uma reação que fornece produtos com boas propriedades, utilizando-se de reagentes químicos que não agridem o meio ambiente, e é uma reação relativamente barata em comparação com outras modificações químicas (XU, et al. 2004).

Segundo Salimon, et al. (2010b-d), a acetilação dos ácidos graxos, quimicamente modificados, aumenta o comprimento de suas cadeias moleculares, obtendo-se assim, uma influência positiva sobre as propriedades de baixa temperatura dos produtos, pois é formada uma barreira estérica em torno das moléculas, inibindo a cristalização, resultando em menor ponto de fluidez.

Do que foi visto na literatura, o óleo de soja refinado é uma matéria-prima abundante com características lubrificantes, as quais podem ser melhoradas a partir de modificações químicas, a fim de se obter novos lubrificantes com propriedades biodegradáveis e menos tóxicos aos seres vivos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATÉRIA PRIMA

Os estudos foram realizados utilizando óleo de soja refinado da marca Liza, adquiridos no comércio local.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para esse trabalho foram:

- a) Agitador Magnético com Aquecimento FISATOM -752A;
- b) Agitador Mecânico de Alto Torque Microprocessado Quimis® modelo Q250M2;
- c) Balança analítica Quimis® modelo Q500J210C;
- d) Bomba a vácuo TECNAL-TE 058;
- e) Capela ENGELAB;
- f) Estufa de secagem e esterilização FANEM-315SE;
- g) Evaporador Rotativo FISATOM-802;
- h) Purificador de água PURITEC PERMUTION;
- i) Termômetro Digital INCONTERM;
- j) Equipamento para teste de entupimento marca Tanaka Scientific Limited Modelo AFP – 102.
- k) Equipamento para teste de Ponto de Fulgor – Herzog - HFP 339.
- l) Viscosímetros Cannon, tamanhos 150, 200, 250 e 300.
- m) Cronometro Cronoboi 050
- n) Banho Julabo F25-HL
- o) Espectrômetro de RMN BRUKER DPX 200 Mhz

4.3 METODOLOGIA UTILIZADA

As modificações químicas e as análises dos produtos obtidos seguiram o fluxograma da Figura 5.

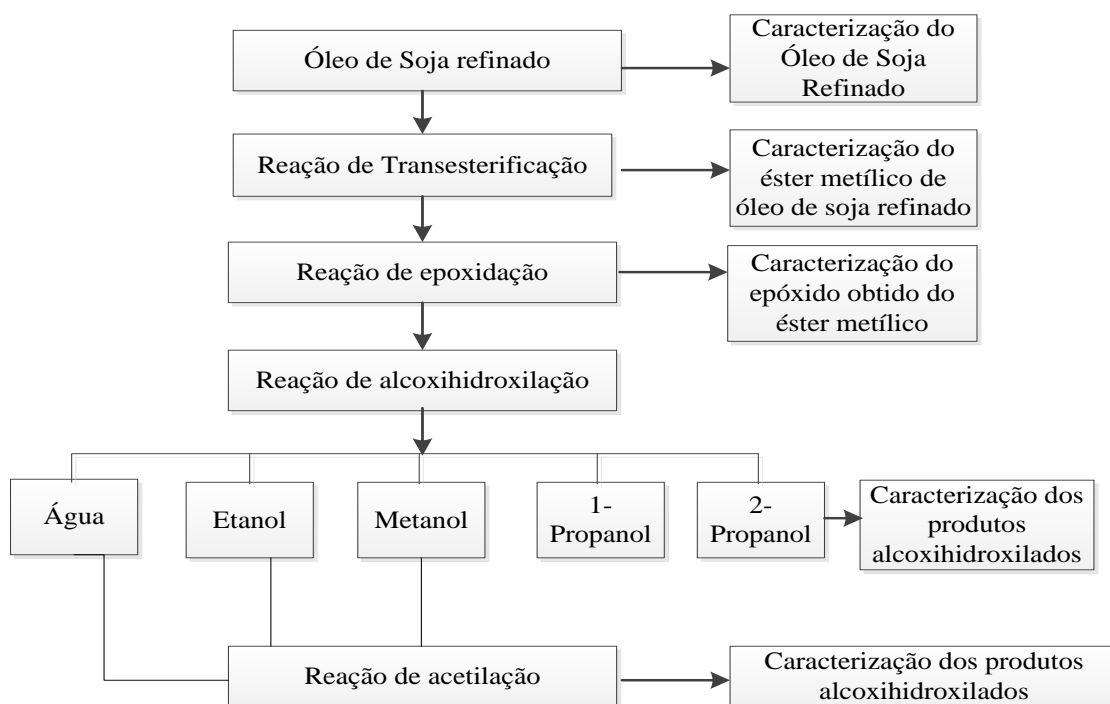


Figura 5. Fluxograma da metodologia adotada.

Tanto o óleo de soja refinado quanto os produtos das reações de transesterificação, epoxidação, as cinco hidrólises dos epóxidos (alcoxi-hidroxilação) utilizando metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e água, e das acetilações destes alcoxi-hidroxilados foram caracterizados.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.4.1. ÍNDICE DE ACIDEZ.

O índice de acidez indica o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar ácidos livres em 1 g da amostra de ácidos livres. É aplicável para óleos refinados e brutos, gorduras marinhas, vegetais, animais e seus derivados.

Para a análise de ácidos graxos livres foi utilizado o método AOCS Cd3d-63. Estimou-se a faixa da porcentagem de ácidos graxos livres entre 0 e 1. Dissolveu-se 20 g de óleo de soja refinado em uma mistura de 125 mL de solvente neutralizado (62,5 mL de tolueno + 62,5 mL de álcool isopropílico), adicionou-se indicador fenolftaleína e titulou-se com KOH 0,1 N até obter uma coloração vermelha. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco. As análises foram feitas em triplicata.

O índice de acidez foi calculado por meio da equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(A-B) \cdot N \cdot 56,1}{W}$$

Onde:

A: Volume da solução de KOH 0,1 N utilizado na titulação da amostra (mL);

B: Volume da solução de KOH 0,1 N utilizado na titulação do branco (mL);

N: Normalidade da solução de KOH;

W: Massa da amostra de óleo (g).

4.4.2 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo mede a insaturação de gorduras e óleos e é expresso em termos de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% iodo absorvido). É aplicável para óleos e gorduras que não contêm ligações duplas conjugadas, e para óleos cujas amostras apresentem valores de iodo entre 0-15.

Para a análise de índice de Iodo foi utilizado o método AOCS Cd 1-25. Em 0,26 g de amostra, adicionou-se 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs. Em seguida, o frasco foi armazenado, durante 30 minutos, em um local escuro a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após esse tempo adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio, 100 mL de água destilada e titulou-se com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N, misturando vigorosamente. Adicionou-se solução indicadora de amido e titulou-se até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco. As análises foram feitas em triplicata.

O índice de iodo foi calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Índice de Iodo: } \frac{12,69 \cdot N \cdot (A-B)}{W}$$

Onde:

N: Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

A: Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N utilizado na titulação do branco (mL);

B: Volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N utilizado na titulação da amostra (mL);

W: Massa da amostra.

4.4.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

É a quantidade de álcali necessária para saponificar uma determinada quantidade de amostra. É expressa em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de amostra, e é aplicável para óleos e gorduras.

Para a análise de índice de Saponificação foi utilizado o método AOCS Cd 3b-76. Em um balão de fundo redondo de 250 mL, pesou-se entre 4 g da amostra, somou-se 25 mL de tolueno para dissolver a amostra e adicionou-se 50 mL de potassa alcoólica. Esse balão foi conectado a um condensador de bolas e o conjunto foi aquecido suavemente durante 1 hora para que a amostra fosse completamente saponificada. Após o resfriamento do sistema, lavou-se o condensador com um pouco de água destilada. Em seguida, adicionou-se ao balão, indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de HCl 0,5 M até o

desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco. As análises foram feitas em triplicata.

O índice de saponificação pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{W}$$

Onde:

A: Volume da solução de HCl 0,5 M utilizado na titulação da amostra (mL);

B: Volume da solução de HCl 0,5 M utilizado na titulação do branco (mL);

N: Normalidade da solução de HCl;

W: Massa da amostra de óleo (g).

A partir do índice de saponificação, calculou-se a massa molar do óleo:

1 mol de triglicerídeo (óleo) + 3KOH → 3 sabão + 1 glicerol

X ————— 3 · (56 g·mol⁻¹ de KOH)

1 g ————— Índice de Saponificação

4.4.4 TEOR DE SABÃO

Determina a alcalinidade das amostras como oleato de sódio. Este método é aplicável apenas para óleo de soja refinado.

Para a análise de teor de sabão foi utilizado o método AOCS Cc 17-95. Em 10 g de amostra, adicionou-se 0,25 mL de água deionizada e agitou-se vigorosamente. Em seguida, adicionou-se uma solução, anteriormente preparada, contendo 0,1 g do indicador bromofenol e 50 mL de acetona neutralizada. Após, titulou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico 0,01 N até a viragem da coloração verde azulada para o amarelo. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco. As análises foram feitas em triplicata.

O teor de sabão foi calculado por meio da seguinte equação:

Onde:

$$\text{Teor de Sabão} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 304,4}{W}$$

A: Volume da solução de HCl utilizado na titulação da amostra (mL);

B: Volume da solução de HCl utilizado na titulação do branco (mL);

N: Normalidade da solução de ácido clorídrico;

W: Massa da amostra de óleo (g).

4.4.5 DENSIDADE RELATIVA

A densidade das amostras é calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro. O método mais comum de determinação de densidade consiste na medida do peso de um recipiente, com volume conhecido, volume este que seja calibrado de acordo com o peso de água pura no mesmo recipiente; ditos recipientes são chamados picnômetros, são feitos de vidro resistentes com precisão até a quarta casa decimal (CECCHI, 2003) é semelhante a um balão volumétrico onde a tampa é substituída por um tubo capilar podendo ser encontrado comercialmente com volumes que variam de 1 a 100 mL (PIRES et al., 2009).

A uma temperatura estabilizada a 20 °C, com um picnômetro de 10 mL previamente pesado, adicionou-se aproximadamente 10 mL do óleo e pesou-se. Em seguida, lavou-se o picnômetro com solução de potassa alcoólica para retirada de amostra residual na superfície vítrea e adicionou-se aproximadamente 10 mL de água destilada e pesou-se novamente. As análises foram feitas em triplicata. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a expressão:

$$\text{Densidade Relativa} = \frac{M_x}{M_{\text{água}}}$$

Onde:

M_x : Massa da amostra (g);

$M_{\text{água}}$: Massa da amostra de água (g).

4.4.6 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS

Para a análise de teor de umidade foi utilizado o método AOCS Da-2a-48. Em uma placa de Petri previamente seca e pesada (B) adicionou-se aproximadamente 5 g de amostra (A). Essa placa foi levada à estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Então, pesou-se a placa (C) contendo o óleo seco.

O teor de umidade e voláteis foi calculado por meio da seguinte equação:

$$\% \text{ umidade e voláteis} = \frac{(C - B)}{A} \cdot 100$$

4.4.7 OXIGÊNIO OXIRANO

Este método determina a quantidade de oxigênio oxirano em óleos epoxidados e compostos epoxidados em geral.

Para a análise de oxigênio oxirano foi utilizado o método ASTM D 1652-97. Pesou-se 0,4 g da amostra em um erlenmeyer, e adicionou-se 15 mL de diclorometano sob agitação. Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução de brometo de tetraetilamônio e 8 gotas do indicador violeta. Por fim, titulou-se com uma solução de ácido perclórico 0,1 N até que a solução passasse da cor azulada para esverdeada. Anotou-se o volume gasto na titulação. As análises foram feitas em triplicata.

O cálculo do Oxigênio Oxirano foi realizado de acordo com a expressão:

$$\text{Oxigênio Oxirano (\%)} = \frac{4,3 \cdot V \cdot N}{W}$$

Onde:

V: Volume gasto na titulação, em mL;

N: Normalidade da solução de ácido perclórico;

W: Massa da amostra de epóxido purificado, em g.

4.4.8 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE ^1H E ^{13}C

Para identificar a presença dos grupos carboxílicos característicos dos compostos sintetizados, utilizou-se caracterização por RMN DE ^1H E ^{13}C .

O óleo de soja refinado, o éster metílico de óleo de soja refinado; o epóxido de éster metílico de óleo de soja; os produtos alcóxi-hidroxilados de epóxido de éster metílico de óleos de soja e os produtos da acetilação dos alcóxi-hidroxilados de epóxido de éster metílico de óleos de soja refinado foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C .

Em tubos de ressonância de 5 mm de diâmetro, foram colocados 25 mg e 60 mg do composto a ser analisado para se obter os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente. 0,7 mL de clorofórmio deuterado e uma gota da referência TMS (tetrametilsilano) também foram adicionados aos tubos. Os espectros foram obtidos em equipamentos de RMN de 200 e 400 MHz.

4.4.9 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Segundo a NBR 10441, a viscosidade cinemática consiste em aferir a resistência ao fluxo de um fluido sob gravidade, ou seja, determina-se o tempo, em segundos, para um volume fixo de líquido escoar por gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura rigorosamente controlada. A viscosidade cinemática é o produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro. Para a análise de viscosidade cinemática (Figura 6a e 6b) foram utilizadas as normas ASTM 445 e ASTM D2270. As amostras foram equilibradas a 20 °C antes da medição. As medidas foram realizadas em triplicata.

Foi utilizado um viscosímetro da marca Cannon, tamanho 150. Com este foi montado um sistema de banho de aquecimento com óleo mineral (vaselina líquida) com temperatura controlada em 40 °C e a 100° ± 0,1°C.

Colocou-se 20 g de amostra no viscosímetro, e este permaneceu no banho 30 minutos para estabelecer o equilíbrio de temperatura. Através de sucção,

ajustou-se o nível superior da amostra 7 mm acima da primeira marca do capilar do viscosímetro. Então, deixou a amostra escorrer até a segunda marca de tempo, medindo, em segundos, o tempo inicial quando a amostra passou pela primeira marca e o tempo final quando a amostra atingiu a segunda marca do capilar.

Segundo esta norma, o índice de viscosidade é um número arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto em uma determinada temperatura, é amplamente utilizado como uma medida da variação da viscosidade cinemática, devido a alterações em que a temperatura de um produto entre 40 °C e 100 °C

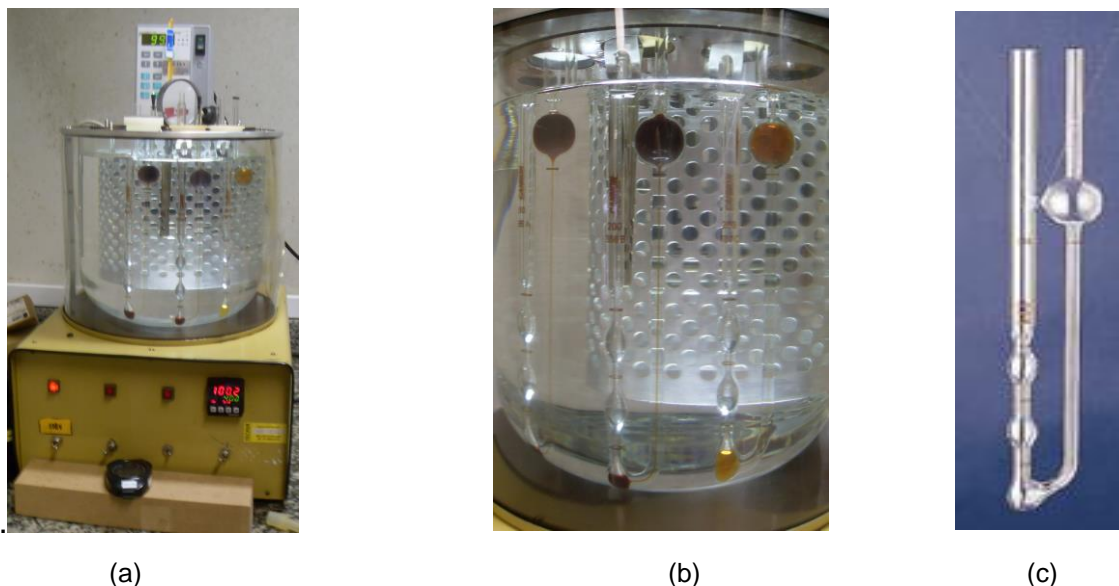


Figura 6. (a) Sistema para análise de viscosidade, composta pelo banho de aquecimento com óleo mineral. (b) Detalhe dos viscosímetros (com as amostras) submersos no banho aquecido. (c) Viscosímetro Cannon, tamanho 150.

4.4.10 PONTO DE FLUIDEZ

Este método estabelece a temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas

das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto. É expressa em múltiplos de 3 °C, na qual a amostra ainda flui quando resfriada

No equipamento de ponto de entupimento (Figura 7), o qual possui um recipiente cilíndrico de vidro transparente, de fundo chato com diâmetro de 33,2 mm e altura de 115 mm, foi adicionado 45 mL de amostra. O recipiente foi colocado no equipamento de medição de ponto de fluidez. A temperatura inicial das amostras foi de 21 °C, e estas foram resfriadas até pararem de fluir. Anotou-se a temperatura em que amostra não fluía. As leituras foram feitas de 3 °C em 3 °C e as análises foram realizadas em triplicata.



Figura 7. Imagem do equipamento de ponto de entupimento.

4.4.11 PONTO DE FULGOR

É definido como a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidades suficientes para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma. É um dado de segurança para o manuseio do produto e uma ferramenta utilizada para detectar a contaminação do óleo combustível por produtos mais leves.

Em uma cuba de ensaio, foram adicionados 75 mL de amostra e colocados no aparelho de vaso fechado Pensky-Martens semi automático (Figura 8). Em seguida, a cuba foi fechada com a tampa teste. A amostra foi mantida sob agitação de 100 rpm. A fonte de ignição aplicada a partir de 45 °C e depois a cada 1,5 °C. O ponto de fulgor foi detectado quando a fonte de ignição aplicada provoca um lampejo distinto no interior da cuba teste.



Figura 8. Imagem do equipamento para análise de ponto de fulgor Pensky-Martens.

4.5 REAÇÕES DE OBTENÇÃO DOS BIOLUBRIFICANTES

4.5.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool (metanol) igual a 1:6 e 0,7% de catalisador (óleo/catalisador),

mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45 °C durante 1 hora (Figura 9).

Em um reator foram adicionados 800 g de óleo de soja refinado (massa molar de 883,46 g·mol⁻¹ e densidade de 919,7 kg·m⁻³) uma solução contendo hidróxido de potássio e metanol nas quantidades de 6,77 g e 220 mL, respectivamente. Após a adição completa do catalisador e do álcool, manteve-se a temperatura em torno de 45 °C durante 1 hora, sob agitação.

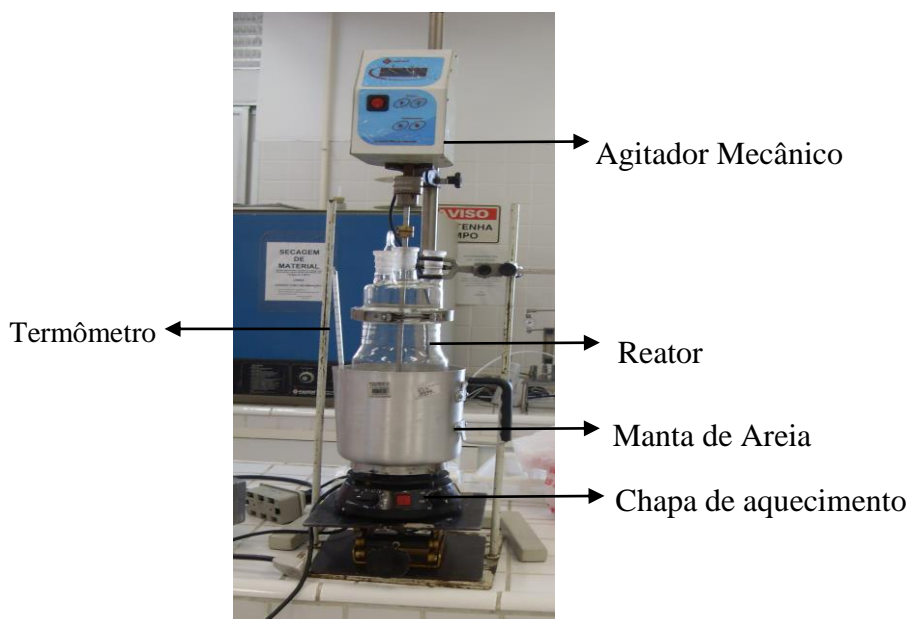


Figura 9. Imagem do sistema utilizado para a reação de transesterificação.

4.5.1.1 Purificação do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)

Para a purificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação permitindo a separação das fases, superior contendo o éster metílico e inferior composta de glicerol (Figura 10).

Com o éster metílico separado, foram feitas três lavagens com 100 mL de água destilada, duas lavagens com 50 mL de solução de ácido clorídrico 0,01 M e uma lavagem com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Após as lavagens, adicionou-se 20 g de sulfato de magnésio anidro para retirar a água residual que porventura pudesse estar presente no éster. Por fim realizou-se a filtração para reter possíveis resíduos de sulfato de magnésio.

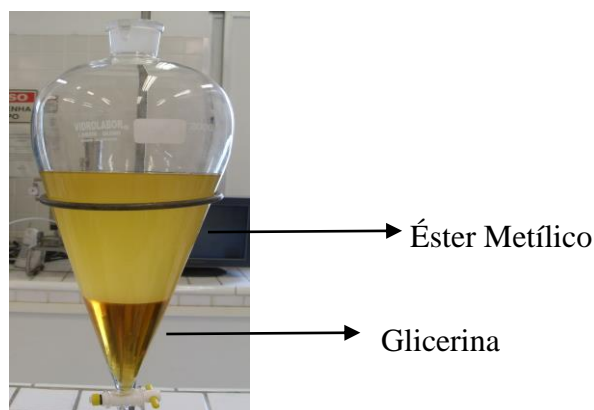


Figura 10. Processo de separação de fases éster metílico-glicerina.

4.5.1.2 Caracterização do Éster metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)

Os procedimentos adotados para caracterizar o éster metílico obtido após a transesterificação foram por meio dos Índices de Iodo (AOCS Cd 1-25); Densidade Relativa e Teor de Umidade e Voláteis (AOCS Da-2a-48) detalhados no item 5.4.

4.5.2 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Em um balão de 1 litro, contendo 300 g do EMOSR, foram adicionados 420 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sob agitação e aquecimento a 45 °C, e um banho de água e gelo para estabilizar a temperatura, por uma hora (Figura 11). A proporção molar utilizada para a reação foi 1:1,1 de éster metílico/ácido peracético. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, no qual se retirou a fase inferior, correspondente ao ácido acético, e lavou-se a fase superior duas vezes com 100 mL de solução de bicarbonato de sódio 10%. Posteriormente adicionou-se 20 g de sulfato de magnésio anidro para remover a água residual. Para remover o sulfato de magnésio, realizou-se filtração a vácuo.

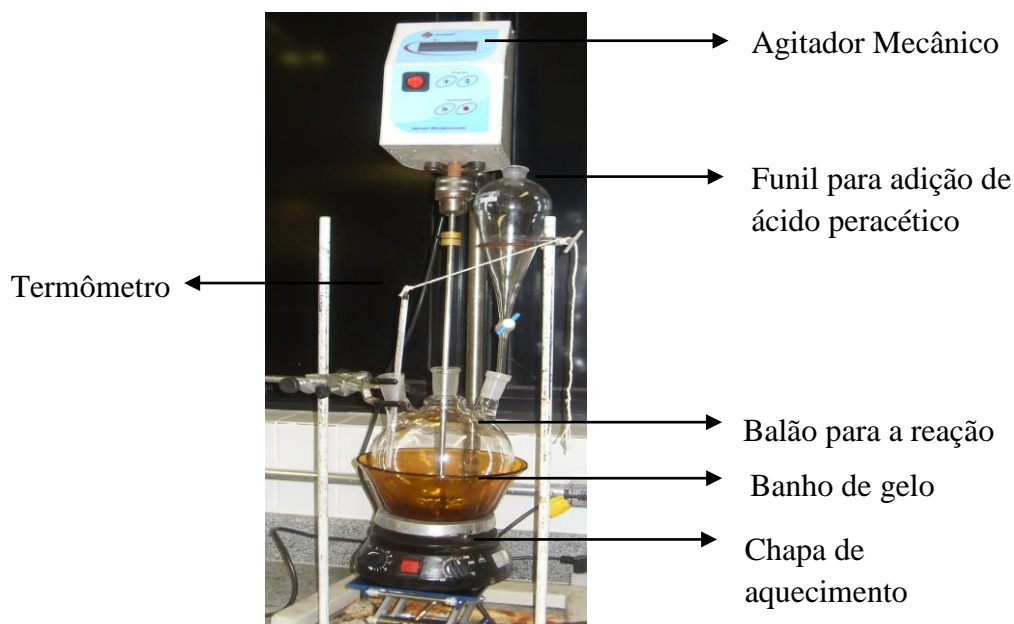


Figura 11. Imagem do sistema utilizado para a reação de epoxidação do éster metílico de óleo de soja refinado.

4.5.2.1 Caracterização do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EEMOSR)

O epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado foi caracterizado por meio dos Índices de Iodo (AOCS Cd 1-25); Oxigênio Oxirano (ASTM D1652-97); densidade relativa; teor de umidade e voláteis (AOCS DA-2A-48); Viscosidade cinemática (ASTM D 445); Ponto de fulgor (ASTM D 93), Ponto de fluidez (ASTM D 97) já descritos no item 5.4 e por RMN de ^1H e ^{13}C .

4.6 ALCOXI-HIDROXILAÇÃO / DI-HIDROXILAÇÃO DO EEMOSR

O ácido p-toluenosulfônico (APTS) e o sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foram testados como catalisadores na abertura do anel oxirano do epóxido de éster metílico de óleo de soja usando um sistema de refluxo representado na Figura 12. Foram testadas duas porcentagens destes catalisadores (3% e 5%). As reações foram realizadas utilizando epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado com água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol empregando as proporções de 1:3, 1:6 e 1:9 EEMOSR.

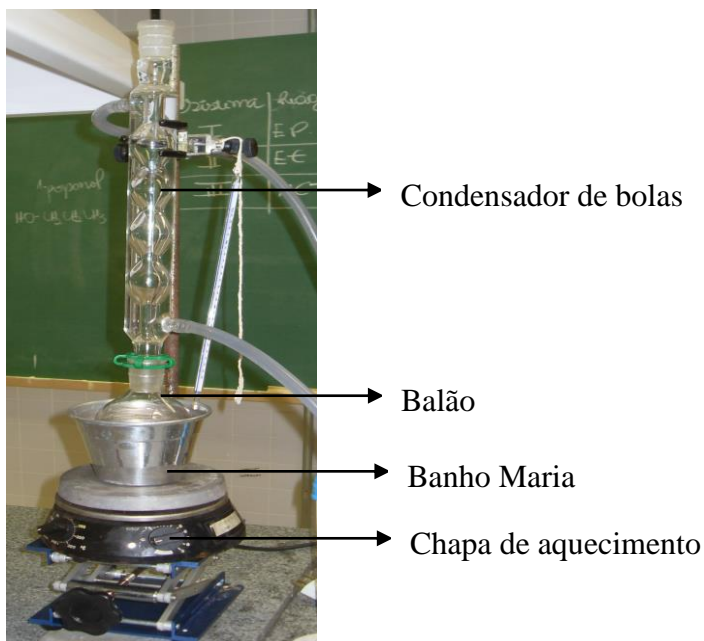


Figura 12. Imagem do sistema utilizado nas reações de alcoxi-hidroxilação.

Neste trabalho, foram realizados 44 experimentos. Destes, 28 utilizaram APTS como catalisador, sendo que 14 com 3% e os outros 14 com 5% de APTS. Os outros 16 experimentos foram realizados utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador. Destes 8 com 3% e os outros 8 com 5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Os estudos realizados com os dois tipos de catalisadores estão mais bem demonstrados nos fluxogramas das Figuras 13 e 14.

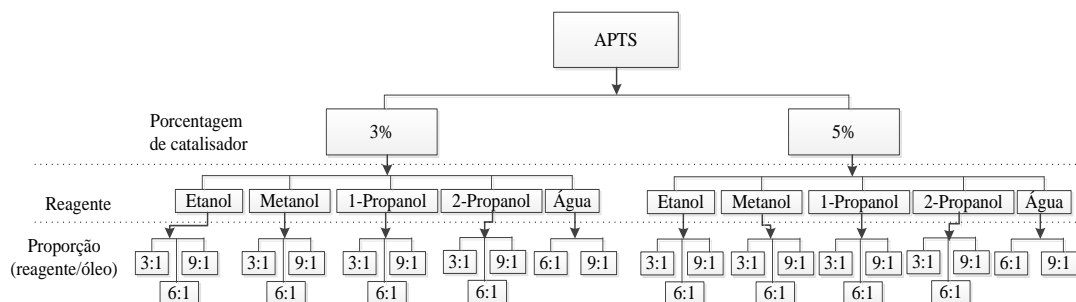


Figura 13. Fluxograma das reações utilizando APTS como catalisador nas reações de alcóxi-hidroxilação do epóxido.

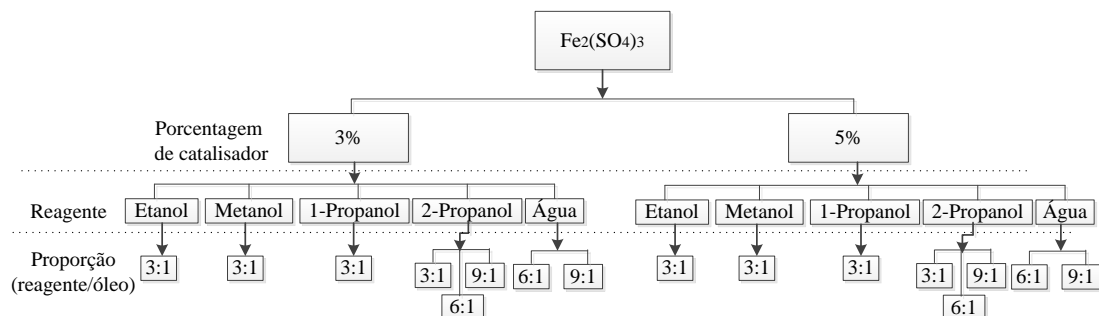


Figura 14. Fluxograma das reações utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador nas reações de alcóxi-hidroxição do epóxido.

4.6.1 ALCOXI-HIDROXIÇÃO E DI-HIDROXIÇÃO DO EEMOSR USANDO APTS COMO CATALISADOR

Utilizando água (Di-Hidroxição): Em um balão de 50 mL adicionou-se 10 g de amostra, 0,3 g de APTS e água deionizada nas proporções de 6:1 (utilizando 3,8 mL de água) e 9:1 (utilizando 5,7 mL de água).

Utilizando metanol: Nas mesmas condições acima usando proporções de 3:1 (4,25 mL de metanol) 6:1 (8,50 mL de metanol) e 9:1 (12,76 mL de metanol).

Utilizando etanol: Nas mesmas condições acima usando proporções de 3:1 (6,2 mL de etanol), 6:1 (12,4 mL de etanol) e 9:1 (18,6 mL de etanol).

Utilizando 1- propanol: Nas mesmas condições acima usando proporções de 3:1 (8 mL de 1-propanol), 6:1 (15,7 mL de 1-propanol) e 9:1 (23,5 mL de 1-propanol).

Utilizando 2-propanol: Nas mesmas condições acima usando proporções de 3:1 (8 mL de 2-propanol), 6:1 (16 mL de 2-propanol) e 9:1 (24,2 mL de 2-propanol).

Os experimentos foram realizados sob refluxo e agitação, aquecidos durante 2 horas. Os experimentos que utilizaram metanol e etanol, a temperatura de reação foi de 80 °C; com 1-propanol e 2-propanol, a temperatura de reação foi de 90 °C, e os experimentos que utilizaram água foram sob a temperatura de ebulição da água.

Os outros experimentos foram realizados da mesma forma, mudando apenas a porcentagem de catalisador de 3 (0,3 g) para 5% (0,5 g) de APTS.

4.6.2 ALCOXI-HIDROXILAÇÃO E DI-HIDROXILAÇÃO DO EEMOSR USANDO $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ COMO CATALISADOR

Os mesmos procedimentos foram realizados com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador da reação. Logo, utilizaram-se duas porcentagens distintas, sendo elas 3% e 5%, equivalentes a 1,42 g e 2,38 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ respectivamente. Porém, nas reações utilizando metanol, etanol, e 1-propanol empregou-se apenas a proporção 1:3 (epóxido:álcool), já para a água a proporção empregada foi de 1:9 (epóxido:água). Para verificar a eficiência da abertura do anel, após as reações foram feitas análises de índice de oxigênio oxirano (ASTM D 1652-97), esta análise indica a porcentagem de oxigênio oxirano presente na amostra.

Utilizando Metanol: Em um balão de 250 ml, foram adicionados 100 g de EEMOSR, 14,3 g de sulfato férrico (Fe_2SO_4) e 42,5 mL de metanol. A reação foi realizada em um sistema de refluxo, aquecida por banho de silicone a 80 °C, sob agitação por 2 horas. A reação foi realizada segundo a proporção 1:3 óleo:metanol, com 3% de sulfato férrico. Com etanol e 1-propanol, as reações foram feitas nas mesmas condições usando 62 e 78,5 mL de etanol e 1-propanol, respectivamente.

Utilizando água (Di-hidroxição): utilizou-se 23,8 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ usando 57 mL de água, sob a temperatura de ebulição da água.

4.6.3 ACETILAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH) E DO EMOSR DI-HIDROXILADO (EMOSRDH).

Em um sistema de refluxo contendo um balão de fundo redondo de 250 mL com 100 g de EMOSRAH ou EMOSRDH foram adicionados 12 mL de piridina e 16 mL de anidrido acético gota a gota sob agitação. Deixou-se a mistura sobre agitação e aquecimento a 80 °C por 2 horas.

Após a reação, foram adicionadas pedras de gelo e a mistura foi transferida para um funil de separação para realizar a extração do EMOSR alcoxi-acetilado (EMOSRAA) com três porções de 35 mL de acetato de etila. A camada orgânica

foi lavada duas vezes com 25 mL de água e duas vezes com 25 mL de solução de bicarbonato de sódio 5%. Em seguida adicionou-se sulfato de magnésio anidro para remover a água residual. Para remover o sulfato de magnésio, realizou-se filtração a vácuo. Por fim, o produto foi submetido ao evaporador rotatório, a fim de evaporar o acetato de etila e obter o EMOSRAA.

O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção do EMOSR diacetilado (EMOSRDA), porém por haver duas hidroxilas presentes nesse composto, utilizou-se 32 mL de anidrido acético.

4.6.4 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSRAH, EMOSRDH, EMOSRAA e EMOSRDA.

Estes compostos foram caracterizados por meio Índices de Oxigênio Oxirano (ASTM D 1652-97); Densidade Relativa; Viscosidade Cinemática (ASTM 445); Teor de Umidade e Voláteis (AOCS Da-2a-48). Ponto de fulgor (ASTM D 93); Ponto de fluidez (ASTM D 97); RMN de ^1H e ^{13}C descritas no item 5.4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Os resultados obtidos na caracterização Físico-Química do óleo de soja refinado estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das Análises Físico-Químicas do Óleo de Soja Refinado.

Análises	Óleo de soja refinado	Referência
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,02	Máximo 0,3 ¹
Índice de iodo (mg I ₂ .g ⁻¹)	118,8 ± 0,2	99 – 119 ¹
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	190,2 ± 0,7	189 – 195 ¹
Densidade relativa a 20 °C (g.mL ⁻¹)	920,72 ± 0,02	919 – 925 ¹
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,01	-
Teor de umidade (% H ₂ O)	0,05 ± 0,01	-

(1) BRASIL, 1999.

Por meio da Tabela 6, pode-se observar que o valor do índice de acidez esta dentro do limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). O teste de índice de acidez é um método simples que monitora a qualidade dos óleos vegetais (KNOTHE et al., 2005). Valores elevados deste índice sugerem qualidade inferior do óleo, revelando baixa qualidade da matéria-prima, manejo inadequado ou falta de controle durante o processamento (FARONI et al., 2009).

Para o óleo de soja analisado, o índice de iodo apresentado foi de 118,78 mg de I₂/g estando bem próximo do instituído pela ANVISA. O índice de iodo proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MENDONÇA et al., 2008).

O índice de saponificação está dentro do limite estabelecido para o óleo de soja refinado (190,16 mg KOH.g⁻¹) demonstra alto teor de matéria saponificável. A diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez resulta no índice de éster (COCKS; VAN, 1966). Com o índice de éster, é possível calcular a massa molar do óleo, no caso desta amostra, foi de 883,46 g.mol⁻¹.

A densidade relativa de um óleo determina a relação da massa de um volume da amostra a 20 °C e da massa de um volume unitário da água a 20 °C. Nesta amostra de óleo de soja a densidade relativa à 20 °C consistiu em 920,72 g.mL⁻¹.

Para esta amostra de óleo de soja, o teor de umidade encontrado foi de 0,05%. Esta análise verifica quantidade de água presente na amostra, a qual propicia a formação de sabão (MARCHETTI et al., 2005), e este, por sua vez estabiliza a mistura biodiesel/glicerol (RINALDI et al., 2007), dificultando a etapa de separação das fases glicerina-biodiesel no final do processo (SUAREZ et al., 2009).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR

Os resultados da caracterização físico-químicos do éster metílico de óleo de soja refinado estão representados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados das Análises Físico-Químicas do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado (EMOSR)

ANÁLISES	EMOSR	REFERÊNCIA ¹
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,16	Máximo 0,5
Índice de Iodo (mg I ₂ .g ⁻¹)	107,7 ± 0,5	Anotar ²
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	194,8 ± 2,3	189 – 195
Densidade relativa a 20 °C (g.mL ⁻¹)	885,58 ± 0,02	850 – 900
Teor de Sabão (ppm de oleato de sódio)	0,47 ± 0,02	-
Teor de Umidade e Voláteis (% H ₂ O)	0,055	0,05

(1) BRASIL, 2010.

(2) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, observa-se que o éster metílico apresentou índice de acidez de 0,16 mg KOH.g⁻¹, este está baixo do estabelecido Agência Nacional de Petróleo (ANP) e seu teor de umidade e voláteis estão dentro das especificações destas normas.

O valor encontrado no índice de iodo do éster metílico ($107,66 \text{ mg I}_2\text{g}^{-1}$) teve um decréscimo quando comparado ao índice de iodo do óleo de soja ($118,78 \text{ mg I}_2\text{g}^{-1}$), este decréscimo dado, possivelmente, pela oxidação do éster metílico. Porém estes valores indicam que a reação de transesterificação não reduziu muito, as duplas ligações das moléculas.

A densidade relativa a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ deste éster metílico constituiu em $885,58 \text{ g.mL}^{-1}$ mostrando estar dentro do limite estabelecido pela ANP para o diesel.

O teor de sabão igual a $0,47 \text{ ppm}$ de oleato de sódio para este éster metílico indica a presença de uma pequena quantidade de resíduos de catalisador alcalino.

Apenas para critérios comparativos, valores de viscosidade cinemática do éster metílico e do óleo de soja foram coletados na literatura.

Dados da literatura mostram que viscosidade do EMOSR, quando comparado à viscosidade do óleo de soja, cujo valor é $29,05 \text{ mm}^2\text{.s}^{-1}$ (MARQUES, 2012) este valor é reduzido para $4,16 \text{ mm}^2\text{.s}^{-1}$ (CARRARETO et al., 2004; ABREU et al., 2010; SANTOS, 2011). Mostrando que a reação de transesterificação, por retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo reduz a viscosidade do óleo, melhorando sua característica lubrificante (SANTOS, 2011).

O ponto de fluidez do EMOSR (-2°C) (SILVA, 2009; MELO, 2009)), quando comparado com o valor de ponto de fluidez do óleo de soja (-9°C) (SANTOS, 2008)) observa-se um aumento dessa temperatura, indicando que a reação de transesterificação, mesmo não diminuído muito as insaturações presentes nos ácidos graxos, aumenta o ponto de fluidez.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO EEMOSR

Os resultados obtidos na caracterização físico-químicas do epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado (EEMOSR) estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados das Análises Físico-Químicas do EEMOSR produzido com o ácido peracético comercial 15%.

ANÁLISES	EEMOSR
Índice de Iodo ($\text{mg I}_2\cdot\text{g}^{-1}$)	$8,73 \pm 1,4$
Teor de Umidade (% H_2O)	$0,1 \pm 0,0$
Densidade relativa a 20 °C ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$950,02 \pm 0,0$
Índice de Oxigênio Oxirano (%)	$13,20 \pm 0,0$
Ponto de Fluidez (°C)	0
Ponto de Fulgor (°C)	210
Viscosidade Cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$12,5 \pm 0,1$
Viscosidade Cinemática a 100 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$3,2 \pm 0,2$
Índice de Viscosidade	121

A Tabela 8 mostra que o índice de iodo sofreu uma redução significativa de 107,66 para 8,73 do EMOSR em relação ao EEMOSR, respectivamente, após a reação de epoxidação. Estes resultados indicam que houve uma diminuição no número de ligações duplas provavelmente devido à conversão em anéis epóxidos. O índice de oxigênio oxirano do epóxido produzido foi de 13,20%, indicando que a reação de epoxidação realizada foi bem sucedida, pois o resultado para ser considerado eficaz, deve ser superior a 6,3% (BALTACIOGLU; BALKOSE, 1999).

A densidade relativa encontrada no EEMOSR ($950,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foi maior que a do éster metílico ($885,58 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$). A densidade tende a aumentar linearmente com o aumento do teor de epóxido (NAKAMURA et al., 1998). A viscosidade de éster metílico a 40 °C corresponde a $4,16 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (CANDEIA, 2008), logo, pode-se observar que a reação de epoxidação aumentou a viscosidade do produto para $12,49 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, indicando a confirmação da reação de conversão das ligações duplas em anéis oxiranos. Possivelmente o valor de viscosidade pode estar maior, quando comparado ao éster metílico, devido à presença de algumas hidroxilas formadas pela hidrólise dos anéis oxiranos (SANTOS, 2011). As ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas de diferentes moléculas desse composto dificultam o escoamento do epóxido, aumentando a viscosidade (ADHVARYU et al., 2005).

O ponto de fluidez do EEMOSR aumenta para 0 °C quando comparado aos valores obtidos na literatura para o éster metílico ((-2 °C) (SILVA, 2009; MELO, 2009)), indicando que a remoção das insaturações resulta na atenuação do ponto de fluidez, ou seja, diminui sua aplicação em baixas temperaturas (ADHVARYU et al. 2005; SALIMON et al. 2010b).

O ponto de fulgor do EEMOSR foi de 210. Quando o ponto de fulgor de um material está acima de 90 °C, este é considerado como sendo sem risco para armazenamento e sem risco de incêndio (MACHADO, 2003).

O índice de viscosidade do epóxido foi de 121 mm².s⁻¹ é considerado muito alto, sugerindo haver pouca modificação na viscosidade do óleo com alterações de temperatura.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH)

O ataque nucleofílico no anel oxirano do EEMOSR na presença de Fe₂(SO₄)₃ ou APTS resulta nos produtos com a abertura do anel oxirano. A Figura 15 exemplifica a mudança estrutural de um éster metílico, sofrendo epoxidação seguida de alcoxi-hidroxição com Fe₂(SO₄)₃ como catalisador.

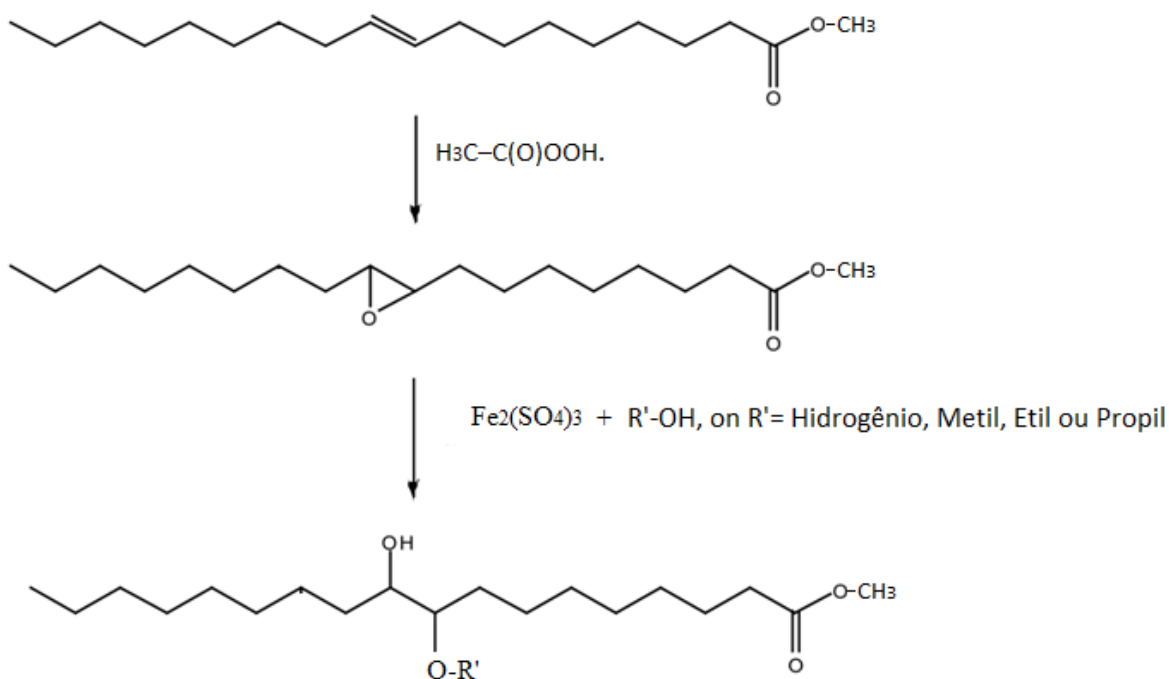


Figura 15. Representação do ataque nucleofílico de alcoóis, na presença de Fe₂(SO₄)₃, a uma molécula de éster metílico epoxidada.

5.4.1 REAÇÕES DOS EEMOSR UTILIZANDO APTS COMO CATALISADOR

Para analisar o desempenho do catalisador na abertura do anel oxirano, utilizou-se como critério os resultados de índice de oxigênio oxirano obtidos nas amostras, cujos valores devem se apresentar próximo a 0 para ser considerado satisfatório.

Para as reações utilizando APTS como catalisador, os valores de índice de oxigênio oxirano, obtidos nas reações utilizando diferentes reagentes estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Índices de Oxigênio Oxirano das reações de alcoxi-hidroxição usando água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com o APTS como catalisador.

Reagente	Catalisador (%)	Proporção m/m	Temperatura* ° C	Oxigênio Oxirano %
Água	1	1:6	100	9,49
Água	3	1:6	100	8,72
Água	5	1:6	100	6,57
Água	1	1:9	100	10,09
Água	3	1:9	100	9,33
Água	5	1:9	100	5,96
Metanol	3	1:3	80	6,76
Metanol	5	1:3	80	1,64
Metanol	3	1:6	80	4,12
Metanol	5	1:6	80	0,41
Metanol	3	1:9	80	1,36
Metanol	5	1:9	80	0,31
Etanol	3	1:3	80	7,29
Etanol	5	1:3	80	6,02
Etanol	3	1:6	80	5,31
Etanol	5	1:6	80	2,10
Etanol	3	1:9	80	3,63
1-Propanol	3	1:3	100	5,52
1-Propanol	5	1:3	100	3,69
1-Propanol	3	1:6	100	4,30
1-Propanol	5	1:6	100	0,35
1-Propanol	3	1:9	100	1,17
1-Propanol	5	1:9	100	0,30
2-Propanol	3	1:6	100	9,08
2-Propanol	5	1:6	100	6,41
2-Propanol	3	1:9	100	9,52
2-Propanol	5	1:9	100	6,00

* O tempo utilizado para as reações foi de 2 horas.

Através da Tabela 9 pode-se observar que o APTS como catalisado na abertura do anel oxirano foi eficiente apenas nas reações com metanol e com 1-propanol, as quais utilizaram proporções 1:6 e 1:9 (óleo/reagente) e 5% de catalisador. Nestas reações obteve-se índice de oxigênio próximo de 0. A abertura dos anéis oxiranos usando a água e 2-propanol com APTS como catalisador não foi eficiente, apesar de alguns trabalhos mostrarem que a água é utilizada na abertura dos anéis oxiranos, usando o ácido perclórico e ácido sulfúrico como catalisadores (HWANG; ERHAN 2001; ADHVARYU et al., 2005).

5.4.2 REAÇÕES DE ABERTURA DE ANEL OXIRANO DO EEMOSR UTILIZANDO $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ COMO CATALISADOR.

Os resultados de índice de oxigênio oxirano para as reações utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador, com diferentes reagentes e suas proporções, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Índices de Oxigênio Oxirano das reações de alcoxi-hidroxilação usando água, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador

Reagente	Catalisador (%)	Proporção m/m	Temperatura °C*	Oxigênio Oxirano %
Água	1	1:6	100	10,57
Água	3	1:6	100	9,81
Água	5	1:6	100	9,62
Água	1	1:6	100	9,12
Água	3	1:9	100	9,03
Água	5	1:9	100	0,57
Metanol	3	1:3	80	0,47
Metanol	5	1:3	80	0,21
Etanol	3	1:3	80	0,39
Etanol	5	1:3	80	1,19
1-Propanol	3	1:3	100	0,52
1-Propanol	5	1:3	100	0,30
2-Propanol	3	1:6	100	9,52
2-Propanol	5	1:6	100	6,80
2-Propanol	3	1:9	100	9,89
2-Propanol	5	1:9	100	6,10

O tempo utilizado para as reações foi de 2 horas.

A utilização do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador, forneceu excelentes resultados quanto à redução do índice de oxigênio oxirano utilizando as menores porcentagens de catalisador, e proporções (óleo/reagente) ao utilizar metanol,

etanol, 1-propanol. No caso da água como reagente, foi necessário utilizar 5% de catalisador e uma proporção de 1:9 (óleo/água), para atingir um valor próximo de 0. As reações que utilizaram 2-propanol como reagente, não obtiveram grandes decréscimos nos valores de oxigênio oxirano, demonstrando a dificuldade da abertura do anel oxirano, provavelmente devido ao efeito estérico que dificulta a aproximação do 2-propanol.

Não foram realizados experimentos com proporções maiores de reagentes, no caso do metanol, etanol e 1-propanol, pois os valores de oxigênio oxirano obtidos nas reações foram satisfatórios.

Para dar continuidade ao trabalho, escolheram-se os melhores resultados obtidos nesta etapa de alcoxi-hidroxilação que foram a proporção (óleo/reagente) 1:3 e 3% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com catalisador.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-HIDROXILADOS (EMOSRAH) E EMOSR DI-HIDROXILADO (EMOSRDH)

A Figura 16 mostra os produtos da reação do EEMOSR com água, metanol, etanol e 1-propanol usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador.

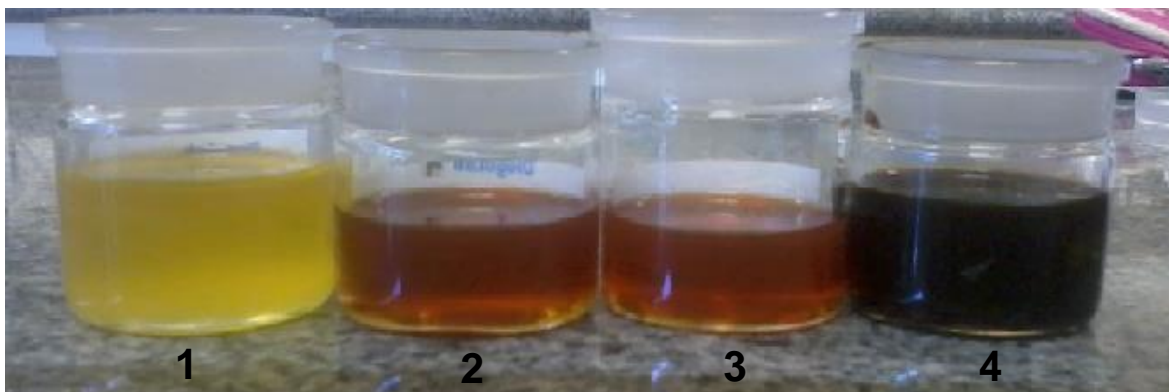


Figura 16. Imagem dos EMOSRDH (1) e os EMOSRAH com metanol (2), etanol (3) e 1-propanol (4).

Os resultados obtidos na caracterização Físico-Químicas dos EMOSR metoxi-hidroxilado (EMOSRMH), etoxi-hidroxilado (EMOSREH), proproxi-hidroxilado (EMOSRPH) e di-hidroxilado (EMOSRDH) utilizando metanol, etanol, 1-propanol, e água respectivamente estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Caracterização Físico-Química dos epóxidos alcoxi-hidroxiados com metanol (EMOSRMH), etanol (EMOSREH), 1-propanol (EMOSRPH) e do epóxido di-hidroxiado com água (EMOSRDH) usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador.

ANÁLISES	EMOSRMH	EMOSREH	EMOSRPH	EMOSRDH
Ponto de Fulgor (°C)	148,5	115,0	128,5	108,5
Ponto de Fluidez (°C)	3	3	3	9
Densidade relativa a 20 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	966,8	965,4	957,4	971,0
Índice de Oxigênio Oxirano (%)	0,47	0,39	0,52	0,55
Viscosidade Cinemática 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	34,18 ± 0,02	54,82 ± 0,09	46,34 ± 0,02	100,08
Viscosidade Cinemática 100 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	5,15 ± 0,18	7,21 ± 0,09	6,66 ± 0,03	7,18
Índice de Viscosidade	69	87	95	25

Pode-se observar através dos resultados da Tabela 11 que o EMOSRMH, apresenta o maior ponto de fulgor (148,5 °C), seguido pelo EMOSRPH (128,5 °C), EMOSREH (115,0 °C) e EMOSRDH (108,5 °C). Estes resultados indicam que o EMOSRMH é o que tem menos voláteis e é o mais resistente ao fogo como um biolubrificante. Este tipo de análise pode ser usado para determinar o tipo de transporte, as necessidades de armazenamento e de temperatura adequada para o material. O ponto de fulgor deve ser elevado, para garantir a segurança operacional e volatilização mínima no funcionamento à máxima temperatura (SALIMON et al., 2012b).

As reações químicas utilizadas para modificar a estrutura do óleo de soja refinado apresentaram um ponto de fluidez de 3 °C para os alcoxi-hidroxiados e 9 °C para o di-hidroxiado. Estes valores podem limitar seu uso à baixas temperaturas, mostrando a necessidade da adição de aditivos para melhorar esta propriedade ou adicionar grupos grandes através de reações de esterificação nas hidroxilas do EMOSRMH, EMOSREH, EMOSRPH e EMOSRDH. O ponto de fluidez foi de 3°C para as três amostras alcoxi-hidroxiadas, não demonstraram variação com o aumento da ramificação do grupo metóxido para o grupo propóxido. A amostra di-hidroxiada demonstra a influencia dos grupos hidroxilas no ponto de fluidez, fazendo com que este seja maior que os demais (9 °C).

O ponto de fluidez de um biolubrificante é um bom indicador da sua fluidez a baixas temperaturas (SALIMON et al., 2012a). Muitos trabalhos mostram meios

de melhorar as propriedades de fluidez em baixas temperaturas, com por exemplo a introdução de pontos de ramificação na cadeia carbônica (SALIMON et al., 2011). O aumento do comprimento da cadeia tem uma influência positiva sobre as propriedades à baixas temperaturas dos ésteres, pois criam uma barreira em torno das moléculas individuais, inibindo a cristalização, resultando em um menor ponto de fluidez. (SALIMON et al. , 2010b). A ramificação das cadeias de ácidos graxos também pode perturbar este processo de empilhamento, procedendo a uma melhoria nas propriedades a baixas temperaturas (SHARMA et al., 2008). Porém, a adição de cadeias curtas não faz uma melhora significativa no comportamento a fluxo frio (ADHVARYU et al., 2005).

Os valores de densidade relativa apresentadas na Tabela 11 mostram um aumento de densidade após a reação de alcóxi-hidroxilação, visto que o valor para o EEMOSR o valor é de $950,02 \text{ kg.m}^{-3}$. O maior valor de densidade foi para o EMOSRDH ($971,8 \text{ kg.m}^{-3}$), diminuindo para $966,8 \text{ kg.m}^{-3}$, $965,4 \text{ kg.m}^{-3}$ e $957,4 \text{ kg.m}^{-3}$ para EMOSRMH, EMOSREH e EMOSRPH, respectivamente, possivelmente devido ao aumento do tamanho do substituinte.

O índice de oxigênio oxirano (Tabela 11) indica, para todas as amostras, que a maior parte dos anéis oxiranos foram quebrados, mostra que a reação de alcoxi-hidroxilação foi satisfatória e que o catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se mostrou bastante eficiente pois os valores de oxigênio oxirano são próximos de 0.

A viscosidade do óleo depende da temperatura e é afetada por diferenças pequenas de temperatura (SERGEANT et al., 1995). Para o EMOSRMH obteve-se a viscosidade de $34,18 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $5,165 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Com base na classificação da ISO 3448 (International Standard Organization), este material pode ser caracterizado como um óleo ISOVG32. Tanto sua viscosidade a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, quanto a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ foram relativamente baixas, típico de óleos para sistemas hidráulicos, pneumáticos, bombas de vácuo, compressores de parafusos, de pistões, caixas de engrenagens, mancais e outros equipamentos que operam em alta rotação, sem exigência de aditivos antidesgaste, e de alta pressão (PETROQUIM). Para o EMOSRMH o índice de viscosidade de 69 foi a menor encontrada entre os epóxidos alcoxi-hidroxilados, sendo classificada como índice de viscosidade médio.

As viscosidades cinemáticas a 40 °C e a 100 °C foram 54,82 mm².s⁻¹ e 7,21 mm².s⁻¹ respectivamente para o EMOSREH. Com esses valores, pode-se classificar esta amostra, segundo a norma SAE J300 (Society of Automotive Engineers), como óleo tipo SAE 20, mais comumente usados em pequenos motores a gasolina, como os encontrados em cortadores de grama, que não precisa ser iniciado em temperaturas frias (HINTZ, 2012). Também pode ser usado em sistemas hidráulicos móveis onde uma proteção antidesgaste é necessária (Texaco).

O índice de viscosidade do EMOSREH foi de 87. Este valor é considerado alto e demonstra que o tamanho da ramificação na cadeia éster altera o índice de viscosidade.

As viscosidades cinemáticas do EMOSRPH foram de 46,34 mm².s⁻¹ e 6,66 mm².s⁻¹ para as temperaturas de 40 °C e 100 °C respectivamente. Com base na classificação da ISO 3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOVG46, recomendado para sistemas hidráulicos, pneumáticos, bombas de vácuo, mancais, sem exigência de aditivo AW (para melhorar o desempenho em baixas temperaturas), compressores de parafusos, de pistões, caixas de engrenagens, sem exigência de aditivo EP, (para melhorar o desempenho em altas pressões) e outros recomendados para sistemas hidráulicos que operam em altas temperaturas. O índice de viscosidade desta amostra foi de 95, sendo o maior índice entre os três produtos sintetizados, e considerado alto. Um biolubrificante, com um elevado índice de viscosidade sofre uma mudança muito pequena da viscosidade com temperaturas elevadas e é considerado como tendo uma viscosidade estável com relação à temperatura (HWANG et al., 2003).

As viscosidades cinemáticas do EMOSRDH foram de 100,88 mm².s⁻¹ e 7,32 mm².s⁻¹ para as temperaturas de 40 °C e 100 °C respectivamente. Com base na classificação ISO 3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOGV 100 indicados para sistemas hidráulicos de máquinas operatrizes, compressores de ar, e equipamentos industriais para condições normais de uso. Para condições mais severas, é necessário utilização de aditivos para aumentar resistência e anti-desgaste. O índice de viscosidade para esta amostra foi de 25,

considerado um índice baixo, demonstrando que sua viscosidade varia sensivelmente com a alteração da temperatura.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO EMOSR ALCOXI-ACETILADOS (EMORSAA) E DI-ACETILADO (EMORSDA).

A Figura 17 exemplifica a mudança estrutural de um éster metílico alcoxi-hidroxiado sofrendo acetilação, utilizando anidrido acético e piridina como catalizador. O esquema da reação pode ser observado na Figura 17.

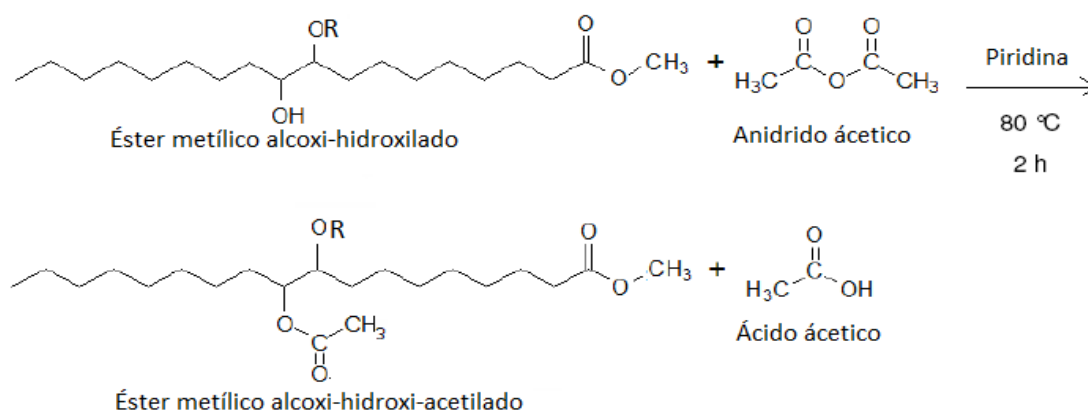


Figura 17. Esquema da reação de acetilação do éster metílico alcoxi-hidroxiado.

A Figura 18 mostra os EMORSAA e EMORSDA após a reação de acetilação.



Figura 18. Imagem dos EMOSRDA (1); EMOSRMA (2), EMOSREA (3) e EMOSRPA (4).

Os resultados obtidos na caracterização Físico-Químicas dos EMOSR metoxi-acetilado (EMOSRMA), etoxi-acetilado (EMOSREA), propoxi-acetilado (EMOSRPA) e di- acetilado (EMOSRDA) respectivamente estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Caracterização Físico-Química dos EMOSRMA, EMOSREA, EMOSRPA e EMOSRDA usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como catalisador.

ANÁLISES	EMOSRMA	EMOSREA	EMOSRPA	EMOSRDA
Ponto de Fulgor (°C)	148,5	127	179	136,5
Ponto de Fluidez (°C)	3	0	0	6
Densidade relativa a 20 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	972,3	971,0	962,3	986,1
Viscosidade Cinemática 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	46,22	42,29	28,44	49,30
Viscosidade Cinemática 100 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	6,002	5,92	5,25	8,26
Índice de Viscosidade	62	75	120	142

Com a reação de acetilação dos EMOSR alcoxi-hidroxiados e di-hidroxiado, pode-se observar, através dos resultados da Tabela 12, que o EMOSRPA, apresenta o maior ponto de fulgor (179 °C), seguido pelo EMOSRMA (148,5 °C), EMOSRDA (136,5 °C) e EMOSREA (127 °C). Estes resultados mostram que a reação de acetilação aumentou o ponto de fulgor quando comparado com os EMOSR alcoxi-hidroxiadas EMOSREH, EMOSRPH e EMOSRDH, cujos pontos de fulgor eram 115 °C, 128,5 °C e 108,5 °C respectivamente. Apenas a amostra EMOSRMA não teve alterações de valores de ponto de fulgor.

Após as acetilações, as amostras apresentaram um ponto de fluidez de 3 °C para a amostra EMOSRMA, 0 °C para as amostras EMOSREA e EMOSRPA, e 6 °C para o EMOSRDA. O ponto de fluidez da amostra EMOSRMA não demonstrou variação com o aumento da ramificação, porém para as demais amostras demonstraram que a adição de um grupo acetila na cadeia melhorou o ponto de fluidez significativamente.

O maior valor de densidade encontrado foi para o EMOSRDA (986,1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) diminuindo para 972,3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 971,0 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 962,3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, para EMOSRMA,

EMOSREA e EMOSRPA, respectivamente. Comparando com os valores de densidades das mostras alcoxi-hidroxiladas EMOSRMH ($966,8 \text{ kg.m}^{-3}$), EMOSREH ($965,4 \text{ kg.m}^{-3}$), EMOSRPH ($957,4 \text{ kg.m}^{-3}$) e EMOSRDH ($971,0 \text{ kg.m}^{-3}$), nota-se que os valores de densidade relativa aumentaram para todos os produtos da reação de acetilação.

Para a amostra EMOSRMA obteve-se viscosidade de $46,22 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $6,00 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Com base na classificação da ISO 3448, este material pode ser classificado, assim como a amostra EMOSRPH, como óleo ISOGV46. Comparando com a amostra EMOSRMH ($34,18 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), a amostra EMOSRMA teve um aumento da viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, porém, os valores de índice de viscosidade de ambos foram bem próximos EMOSRMH (69) e EMOSRMA (62), e estes foram os menores valores encontrados entre os epóxidos alcoxi-hidroxilados e alcoxi-acetilados, sendo classificadas como índice de viscosidade médio.

As viscosidades cinemáticas para o EMOSREA a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ foram $42,29 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e $5,92 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivamente. Devido aos valores encontrados de viscosidade cinemática, assim como o EMOSREH, o EMOSREA também se pode classificar segundo a norma SAE J300, como óleo tipo SAE 20. O índice de viscosidade do EMOSREA consiste em 75. Para esta amostra, a reação de acetilação não demonstrou melhoras para índice de viscosidade quando comparando com o índice de viscosidade do EMOSREH (87).

As viscosidades cinemáticas do EMOSRPH foram de $28,84 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e $5,65 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ para as temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Com estes valores, este material pode ser classificado como ISOGV32, a mesma classificação da amostra EMOSRMH. O índice de viscosidade de EMOSRPH foi de 120, considerado um valor muito alto, demonstrando que o aumento do tamanho da ramificação na cadeia altera o índice de viscosidade.

As viscosidades cinemáticas do EMOSRDA, para as temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, foram de $49,30 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e $8,26 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivamente. Assim como as amostras EMOSRMA e EMOSRPH, com base na classificação ISO3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOGV46. O índice de viscosidade para esta amostra foi de 142, considerado um índice muito alto.

Quando comparado com a amostra EMOSRDH, cujo índice de viscosidade é 25, é possível verificar que as reações de acetilação dos grupos hidroxilas, aumentam o índice de viscosidade.

5.7 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE ^1H E ^{13}C

5.7.1 CARACTERIZAÇÃO POR RMN DE ^1H E ^{13}C DO OSR, EMOSR e EEMOSR.

O espectro de RMN ^1H do óleo de soja refinado mostrou sinais característicos de triacilglicerídeos, conforme são mostradas na Figura 19A.

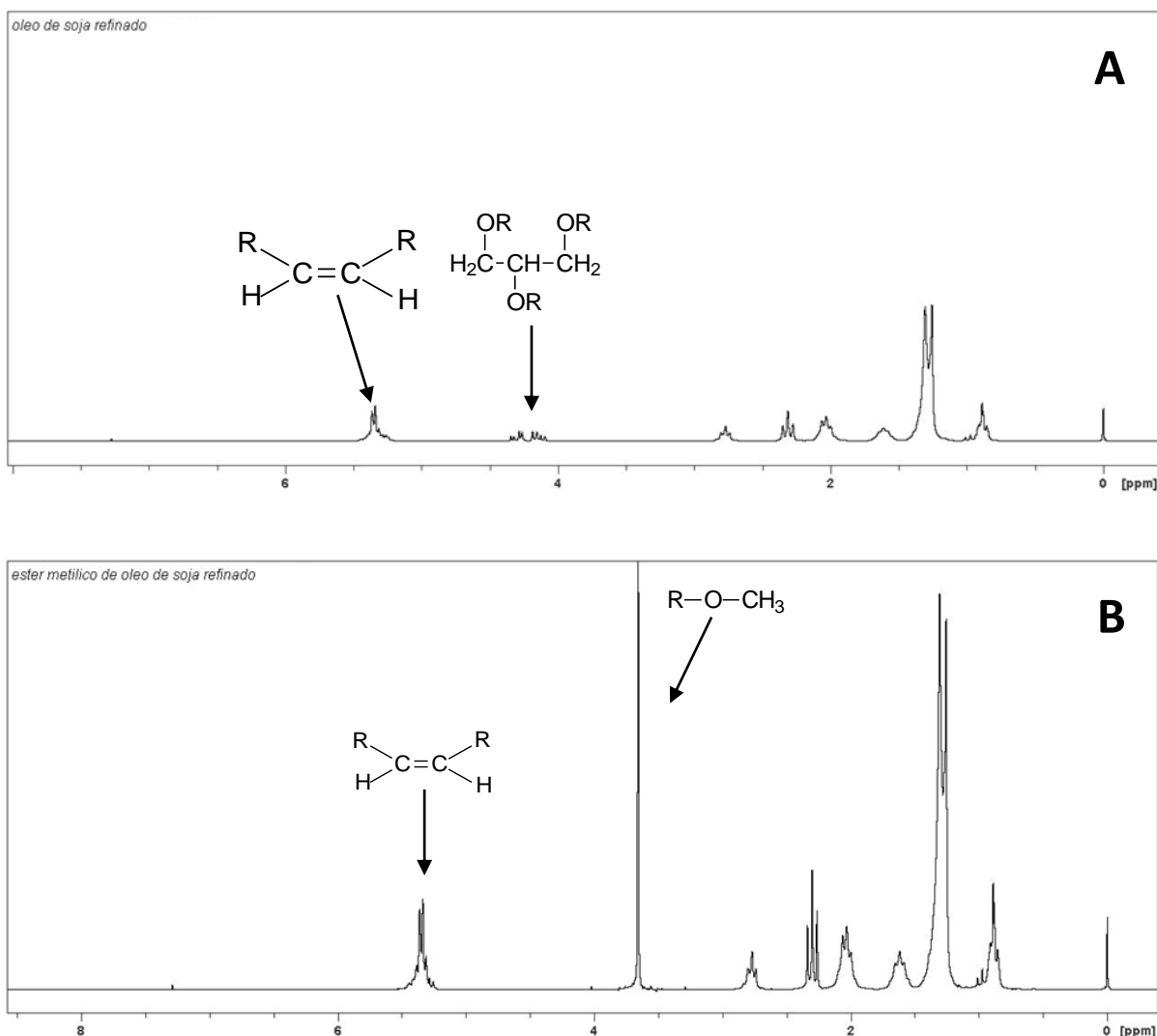


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H 200MHz do (A) OSR e do (B) EMOSR em CDCl_3 usando TMS como referência.

Na Figura 19A observa-se que o sinal entre as regiões de 4,0 e 4,5 ppm corresponde aos hidrogênios CH₂ do grupo glicerol, enquanto que o hidrogênio dos carbonos insaturados aparecem entre as regiões 5,3 e 5,5 ppm juntamente com o hidrogênio CH do grupo glicerol. Em 2,0 e 2,8 ppm são CH₂ ligados a carbonos insaturados, em 2,3 ppm CH₂ ligado a carbonila do éster, em 1,7 ppm CH₂ ligado ao CH₂ anterior. O sinal grande próximo de 1,3 ppm refere-se aos demais CH₂ e o sinal em 0,8 ppm corresponde aos CH₃ terminais (GUILLÉN; URIARTE, 2012).

Ao correlacionar os espectros de RMN de ¹H do óleo de soja com o do éster metílico, verifica-se, na Figura 19B, o desaparecimento dos sinais relativos aos hidrogênio CH₂ do glicerol, indicando a ausência do glicerol, retirado na reação de transesterificação e o aparecimento do sinal na região de 3,7 ppm referente aos átomos de hidrogênios do grupo metoxílico (CH₃O) indicando a formação do éster metílico na reação de transesterificação.

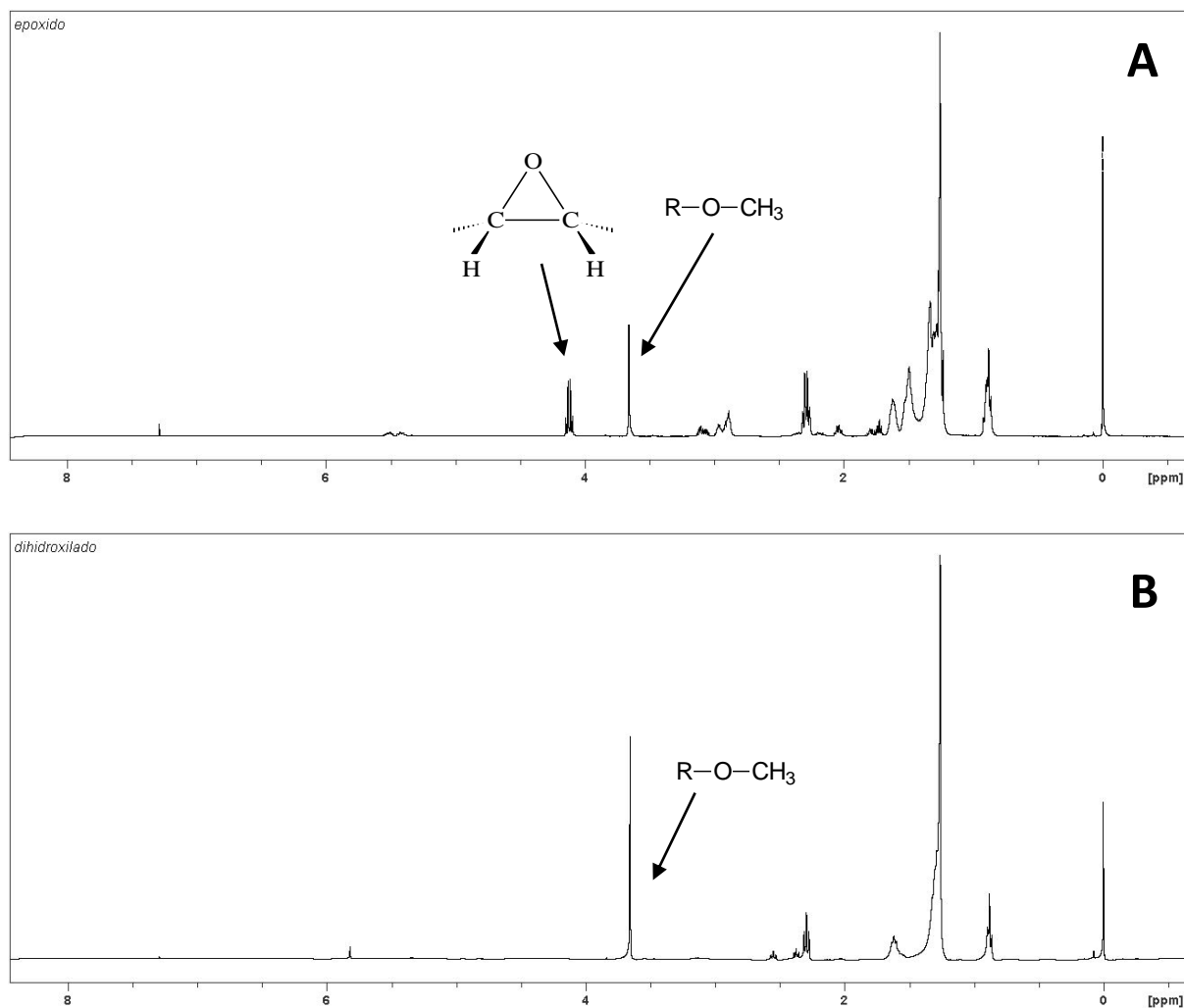


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H 400MHz do (A) EEMOSR e do (B) EMOSDH em CDCl_3 usando TMS como referência.

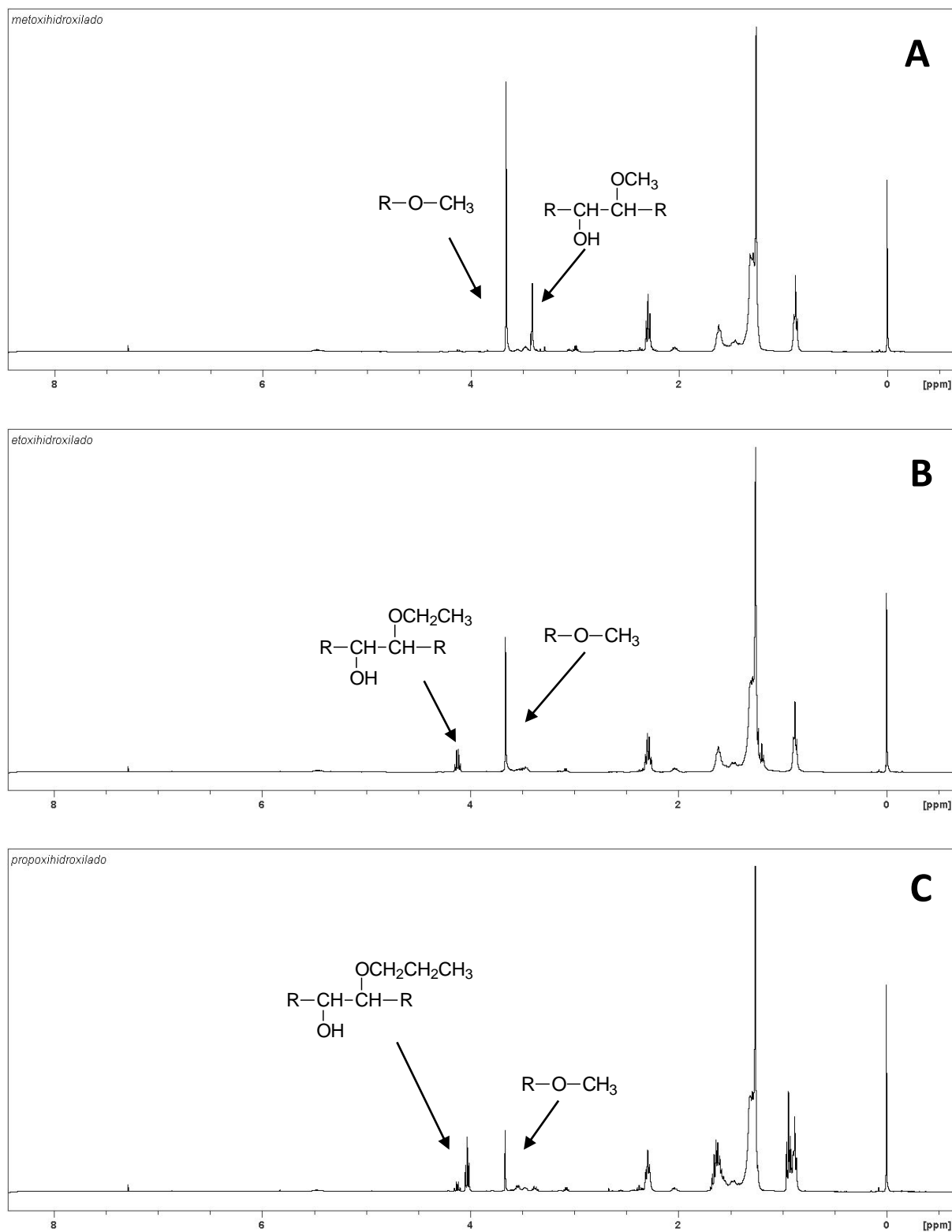


Figura 21. Espectro de RMN de 1H 400MHz do (A) EMOSRMH, do (B) EMOSEH e do (C) EMOSRPH em $CDCl_3$ usando TMS como referência.

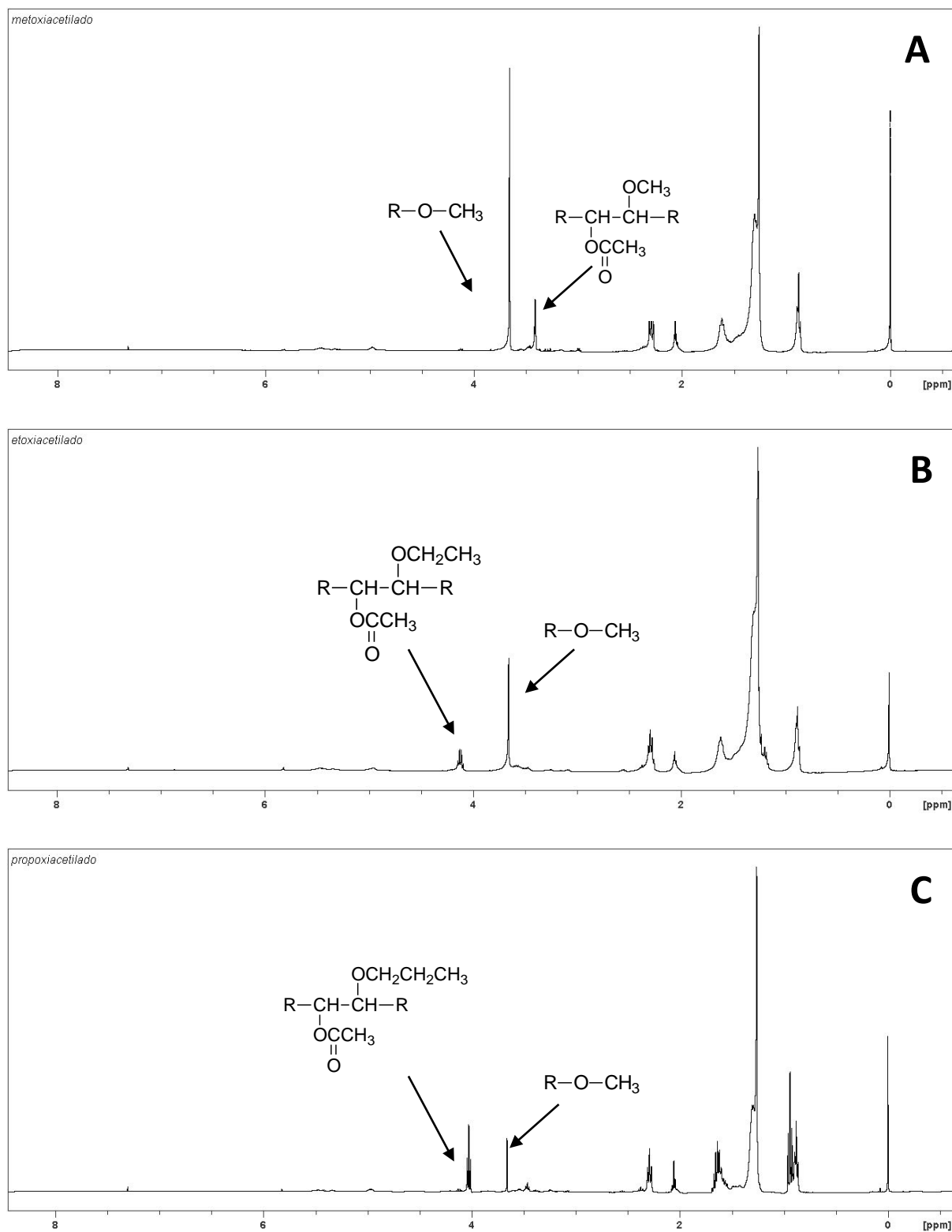


Figura 22. Espectro de RMN de 1H 400MHz do (A) EMOSRMA, do (B) EMOSEA e do (C) EMOSRPA em $CDCl_3$ usando TMS como referência.

A análise dos espectros da Figura 20A, 20B, 21A, 21B, 21C, 22A, 22B e 22C mostram claramente que o grupo OCH_3 (metóxido) destes ésteres metílicos permanece presente após diferentes condições reacionais.

A partir da Figura 20A observa-se uma redução e/ou desaparecimento do sinal dos hidrogênios ligados a carbonos insaturados (5,3 e 5,5 ppm), mostrando que após a reação de epoxidação, não há presença das insaturações nas estruturas desta moléculas. Em 4,1 aparecem os hidrogênios ligados aos carbonos do epóxido que mudam para deslocamento químico menores quando ocorre a sua abertura (Figura 20B).

A Figura 21A mostra a presença de mais uma metoxila (CH_3O) confirmando a formação do EMOSR metóxi-hidroxiado (EMOSMH). As Figuras 21B e 21C apresentam um quarteto (CH_2 ligado a CH_3) e um tripleto (CH_2 ligado a CH_2), respectivamente na região de 4,1 ppm. Estes sinais confirmam a formação dos EMOSR etóxi-hidroxiado e EMOSR propóxi-hidroxiado. Estes mesmos sinais podem ser observados para os EMOSR alcoxi-acetilados (Figura 22).

A seguir são apresentados os espectros de RMN dos compostos estudados.

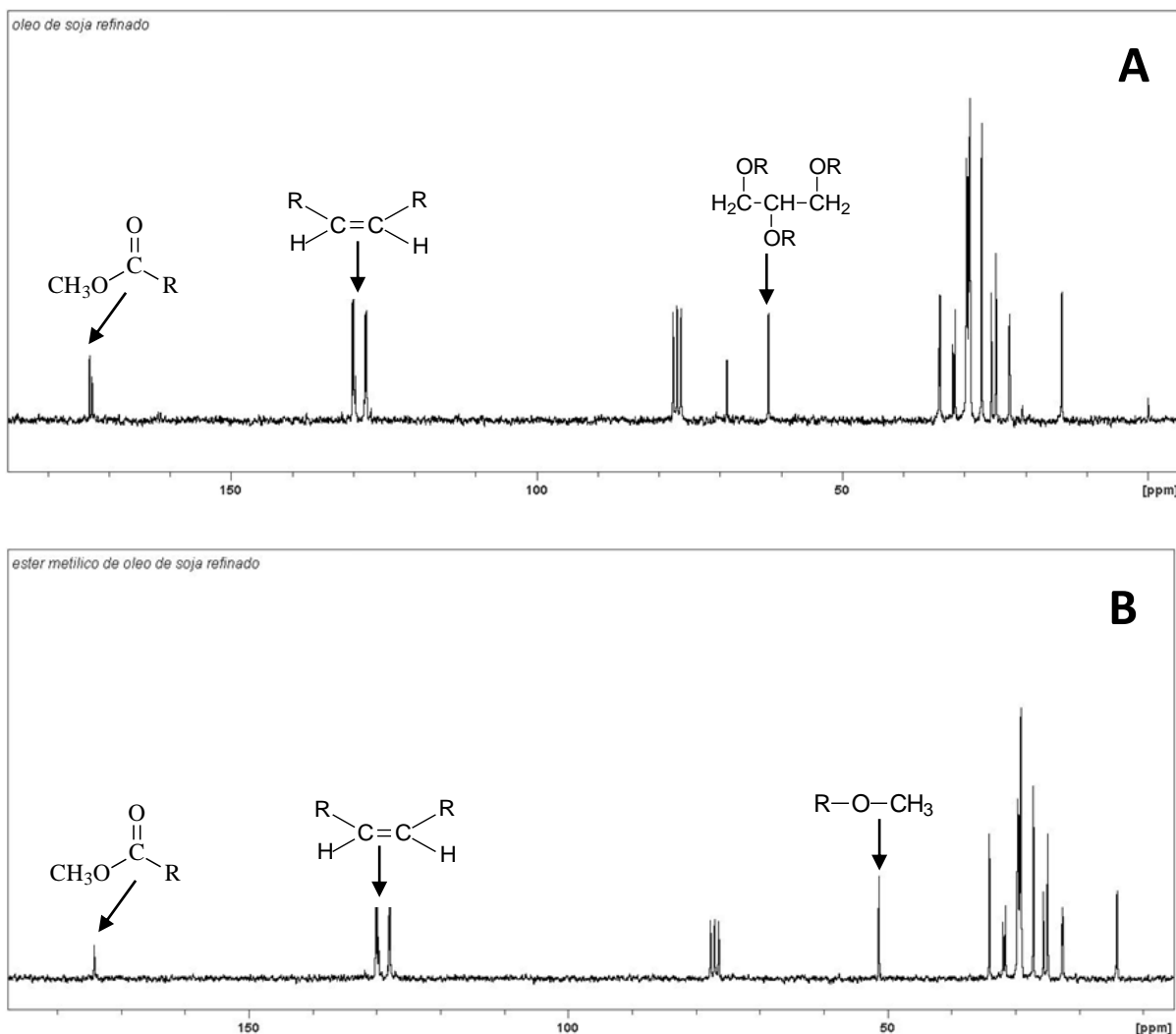


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) OSR e do (B) EMOSR em CDCl_3 usando TMS como referência.

Através da Figura 23 pode-se comparar os espectros de RMN de ^{13}C do óleo de soja refinado com o éster metílico. O desaparecimento dos sinais relativos aos átomos de carbono que formam a molécula do glicerol, entre as regiões de 60 a 70 ppm, indicando a ausência deste. Ocorre também o aparecimento de um sinal próximo a 50 ppm referente aos átomos de carbono do grupo metila oriundos do metanol, indicando a formação do éster metílico. A reação de transesterificação mantém os sinais dos carbonos olefinicos (próximos de 130 ppm) e carbonílico (173 ppm).

Com base nos espectros da Figura 24 observa-se claramente o desaparecimento dos sinais relativos aos átomos de hidrogênio olefínicos

(130ppm) indicando que a reação de epoxidação ocorreu de forma satisfatória. Dois sinais permaneceram na Figura 24A, mostrando que algumas insaturações permanecem mais devido a mudança no deslocamento químico, devem ser provavelmente insaturações vizinhas a epóxidos. Ocorre também o aparecimento dos sinais dos átomos de carbonos dos grupos epóxidos, na região de 50 a 60 ppm que deixam de aparecer na Figura 24B. Nesta Figura aparece os carbonos ligados a hidroxilas próximos de 103 ppm.

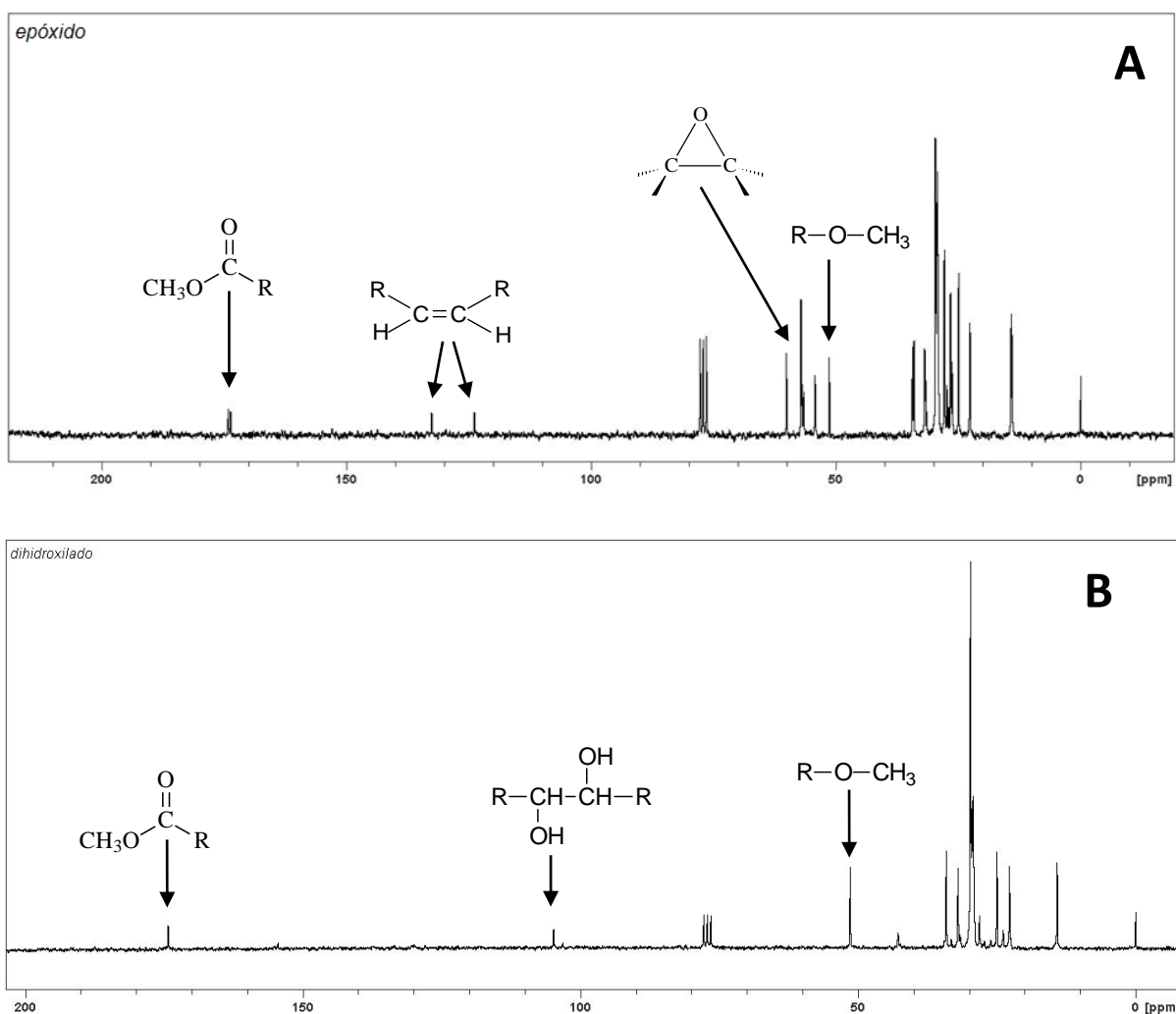


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EEMOSR e do (B) EMOSDH em CDCl_3 usando TMS como referência.

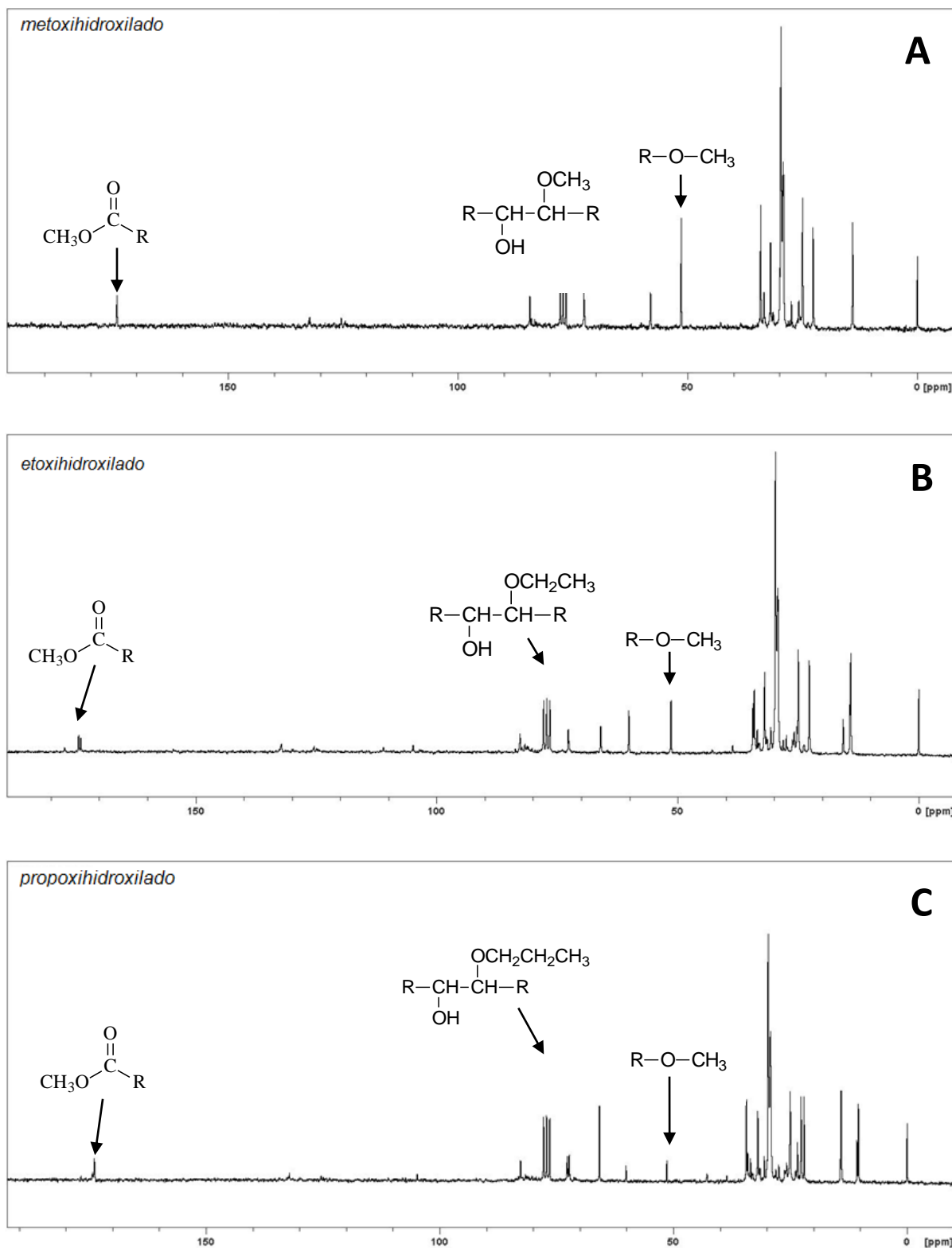


Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EMOSRMH, do (B) EMOSEH e do (C) EMOSRPH em CDCl_3 usando TMS como referência.

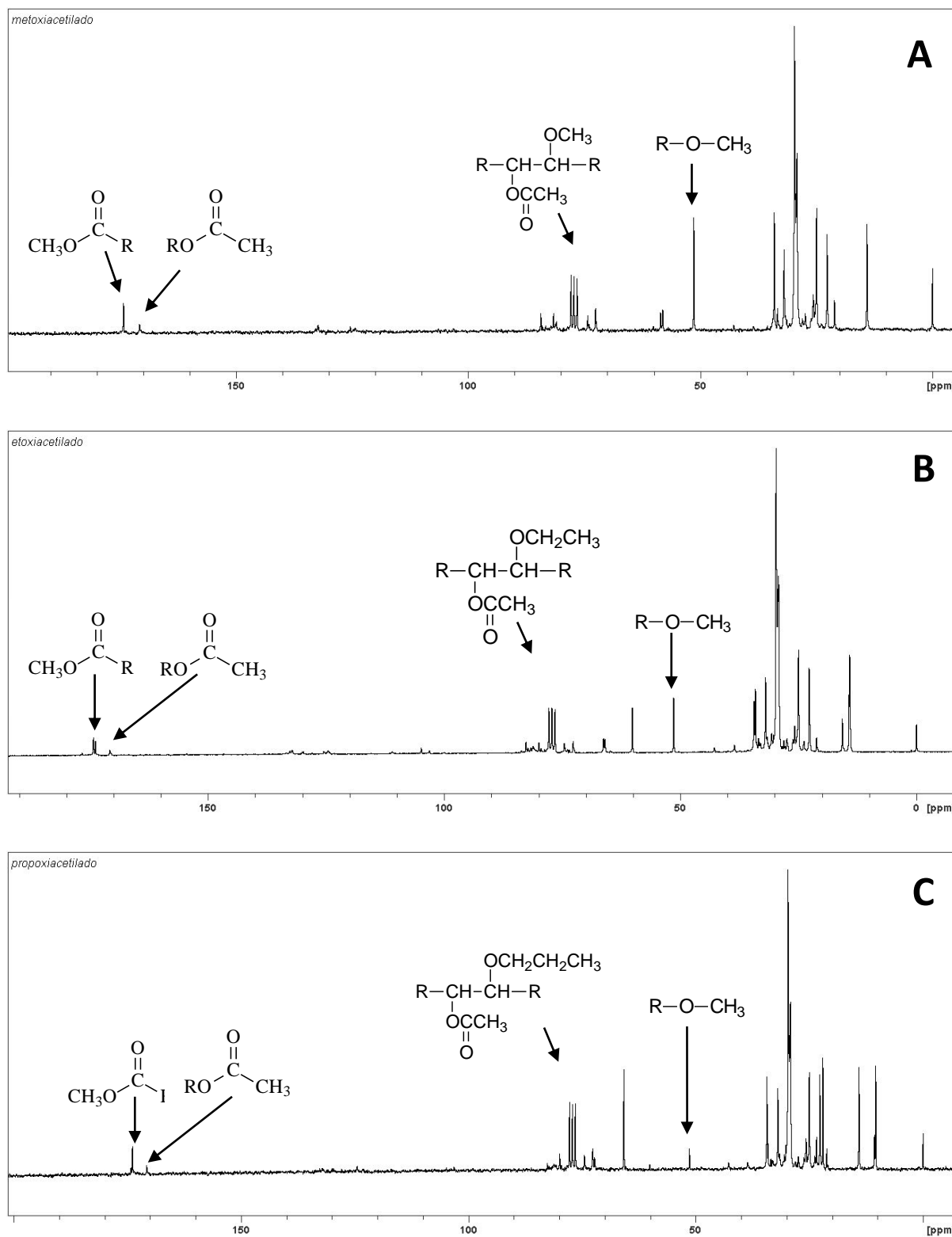


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C 200MHz do (A) EMOSRMA, do (B) EMOSEA e do (C) EMOSRPA em CDCl_3 usando TMS como referência.

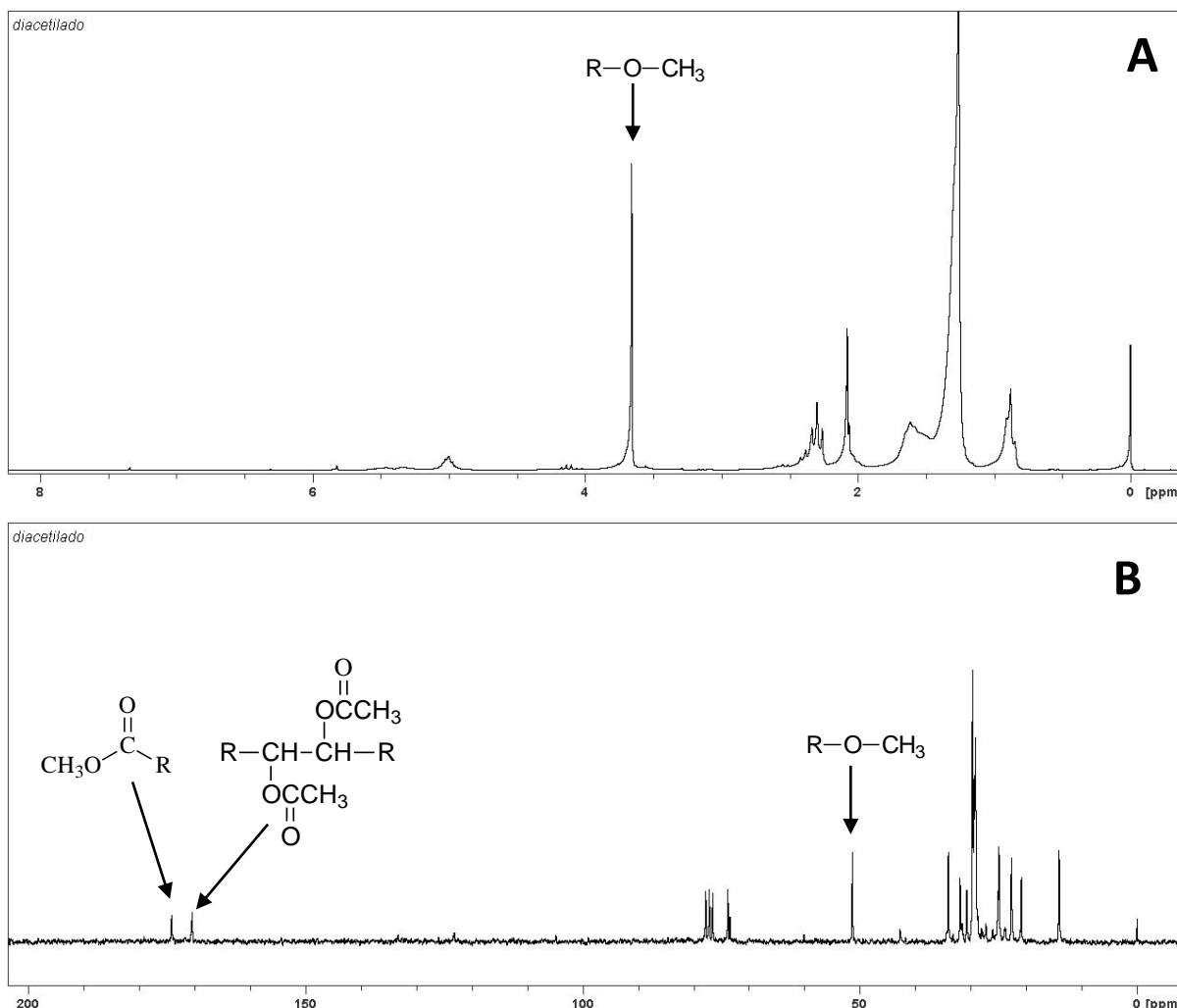


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (A) e ^{13}C 200MHz (B) do EMOSRDA, em CDCl_3 usando TMS como referência.

Em todas as Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 aparecem o sinal em 51 ppm indicando que o grupo CH_3O (metoxila) do éster permanece na estrutura molecular.

A Figura 25 mostra, além dos sinais do carbono carbonílico e do grupo OCH_3 , os sinais de carbonos ligados a OH e/ou OCH_3 , OCH_2CH_3 e $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ na região de 50 a 85 ppm, região característica de aparecimento de carbonos ligados a oxigênios hidroxílicos e/ou alcoxílicos. O mesmo acontece com os sinais da Figura 26.

Na Figura 26, além dos sinais que aparecem na Figura 25, ocorre o aparecimento de mais um carbono carbonílico na região de 170 ppm. Este sinal

confirma a inclusão de um grupo acila na estrutura dos biolubrificantes, ou seja, confirma que a reação de acetilação ocorreu de forma satisfatória. Já a análise do espectro de RMN de ^{13}C da Figura 27 B apresenta também este sinal e neste caso ele é mais intenso, visto que agora existem, dois grupos acilas muito parecidos, que foram adicionados ao lubrificante durante a reação de acetilação do lubrificante di-hidroxilado.

6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os valores de índice de acidez, índice de saponificação, densidade, umidade do óleo de soja refinado estão dentro do limite estabelecido pela ANVISA, já o índice de iodo ficou um pouco abaixo da norma.

O éster metílico apresentou índice de acidez, teor de umidade e voláteis, índice de saponificação, e densidade dentro do estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) indicando que o processo de transesterificação usado neste trabalho foi adequado. Já o teor de sabão igual a 0,47 ppm de oleato de sódio indica resíduos de catalisador alcalino e que mais lavagens removeriam estes resíduos.

Na reação de epoxidação do éster metílico pode-se observar que o índice de iodo sofreu uma redução significativa de 107,66 mg I₂-g para 9,02 mg I₂-g indicando que procedimento reacional é bastante eficiente.

Através dos resultados de índice de oxirano obtidos pelos estudos das reações de abertura do anel oxirando (alcoxi-hidroxilação e di-hidroxilação) pode-se concluir que o catalisar Fe₂(SO₄)₃ foi mais eficiente do que o APTS pois utilizou a menor quantidade de catalisador (3%), foi necessário a menor quantidade dos reagentes metanol, etanol e 1-propanol (relação 3:1 reagente/óleo) e também, mostrou-se eficiente quando utilizou-se água como reagente.

Com base nos valores de ponto de fulgor, pode-se concluir que, o EMOSRMH (para as amostras alcoxi-hidroxiladas), e EMOSRPA (para as amostras acetiladas), são os que têm menos voláteis e são os mais resistentes ao fogo como um biolubrificantes.

Os resultados de ponto de fluidez de 3°C para os alcoxi-hidroxilados (EMOSRMH, EMOSREH e EMOSRPH), 9°C para o EMOSR, 0°C para as amostras alcoxi-acetiladas (EMOSRMA, EMOSREA e EMOSRPA e de 6°C para o di-acetilado (EMOSRDA indicam que estes lubrificantes tem uma aplicação limitada à baixas temperaturas, mostrando a necessidade da adição de aditivos para melhorar esta propriedade. O ponto de fluidez foi igual para as três amostras alcoxi-hidroxiladas, não demonstrando variação com o aumento da ramificação

com a mudança de metóxido para o grupo propóxido. O mesmo aconteceu para os três alcoxi-acetilados, porém a reação de acetilação diminuiu o ponto de fluidez para 0°C. Para a amostra di-hidroxilada, a presença das hidroxilas na cadeia molecular faz com que o ponto de fluidez seja relativamente alto devido as ligações de hidrogênios que são formadas entre as moléculas. Após a acetilação, estas ligações de hidrogênio intermoleculares deixam de existir e provoca a diminuição significativa do ponto de fluidez.

A viscosidade cinemática a 40 °C diminui do óleo de soja refinado (29,05mm².s⁻¹) para o éster metílico (4,16 mm².s⁻¹) e volta a aumentar para o óleo epoxidado (12,49 mm².s⁻¹). Após a reação de alcoxi-hidroxição e di-hidroxição houve um aumento significativo da viscosidade de 34,18 mm².s⁻¹; 54,82 mm².s⁻¹; 46,34 mm².s⁻¹ e 100,08 mm².s⁻¹ para o EMOSRMH, EMOSREH, EMOSRPH, e EMOSRDH respectivamente. Pode-se concluir que a abertura do anel oxirano ocorre com muita eficiência e que a viscosidade destes três lubrificantes é superior ao do óleo de soja refinado. Com a acetilação dos alcoxi-hidroxidos e do di-hidroxilado, estes valores são 46,22 mm².s⁻¹; 42,22 mm².s⁻¹; 28,44 mm².s⁻¹ e 49,30 mm².s⁻¹ para o EMOSRMA, EMOSREA, EMOSRPA e EMOSRDA respectivamente.

O índice de viscosidade do EMOSRPH foi o maior entre os alcoxi-hidroxilados, e o EMOSRDA o maior entre os acetilados. Estes resultados indicam que o EMOSRPH e o EMOSRDA são os biolubrificantes que sofrem a menor mudança de viscosidade com temperaturas elevadas, e são considerados como tendo uma viscosidade estável em relação à temperatura. O aumento no índice de viscosidade dos alcoxi-hidroxilados e di-hidroxilado ocorre na seguinte ordem: EMOSRMH, EMOSREH, EMOSRPH e EMOSRDH; para os acetilados a ordem é EMOSRMA, EMOSREA, EMOSRPA e EMOSRDA. Estes resultados indicam que o tamanho da ramificação na cadeia éster altera o índice de viscosidade.

Por meio dos espectros de RMN ¹H do óleo de soja refinado pode-se observar sinais característicos de triacilglicerídeos nas regiões de 4,0 e 4,5 ppm corresponde aos hidrogênios CH₂ do grupo glicerol, enquanto que o hidrogênio dos carbono insaturados aparecem entre as regiões 5,3 e 5,5 ppm juntamente com o hidrogênio CH do grupo glicerol.

No espectro de RMN de EMOSR mostra o aparecimento do sinal na região de 3,7 ppm referente aos átomos de hidrogênios do grupo metoxílico (CH_3O) nota-se desaparecimento dos sinais regiões de 4,0 e 4,5 relativos aos hidrogênio CH_2 do glicerol, indicando sua ausência.

No espectro referente ao EEMOSR observa-se o desaparecimento do sinal dos hidrogênios ligados a carbonos insaturados (5,3 e 5,5 ppm), mostrando que após a reação de epoxidação, não há presença das insaturações nas estruturas desta moléculas.

No espectro do EMOSMH a presença de mais uma metoxila (CH_3O) confirmando a formação do EMOSR metóxi-hidroxilado. A presença de um quarteto (CH_2 ligado a CH_3) na região de 4,1 ppm confirma a formação dos EMOSR etóxi-hidroxilado, e um tripleto (CH_2 ligado a CH_2) nesta mesma região comprova a formação do EMOSR propóxi-hidroxilado.

Com o espectro de RMN de ^{13}C do éster metílico, pode-se observar a ausência do glicerol devido o desaparecimento dos sinais entre as regiões de 60 a 70 ppm, relativos aos átomos de carbono que formam esta molécula. Entretanto ocorre o aparecimento um sinal próximo a 50 ppm referente aos átomos de carbono do grupo metila oriundos do metanol, indicando a formação do éster metílico.

O espectro de RMN de ^{13}C do epóxido mostra o aparecimento dos sinais dos átomos de carbonos dos grupos epóxidos na região de 50 a 60 ppm indicando que a reação de epoxidação ocorreu de forma satisfatória.

Os espectros de RMN de ^{13}C dos alcoxi-hidroxilados mostraram sinais na região de 50 a 85 ppm, os quais caracterizam o aparecimento carbonos ligados a OH e/ou OCH_3 , OCH_2CH_3 e $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos alcoxi-acetilados, o aparecimento do sinal entre 170 e 180 ppm referente a mais um carbono carbonílico, confirma que a reação de acetilação ocorreu de forma satisfatória.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar apenas um tipo de ácido graxo, por exemplo, o ácido oleico, para síntese de biolubrificantes obtidos a partir de óleos vegetais.

Testar a adição nucleofílica de outros alcoóis de maiores massas moleculares e ácidos graxos nos anéis epóxis, a fim de melhorar os índices de viscosidade, ponto de fulgor e fluidez dos produtos.

Fazer caracterização desses materiais obtidos por análises de infravermelho FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou Scan Full Spectrum).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Fernando L.B; FILHO, Dalni M. E. S; PEREIRA, Roberto G; BALDNER, Felipe O; BARBOSA, Alex P. F; RODRIGUES, Cláudio R. C; JÚNIOR, José J.P.S; SIQUEIRA, José R.R. **Avaliação da Viscosidade Dinâmica de Biodiesel – Rota Etilica – e Outros Óleos Utilizando-se duas Abordagens**. II CIMEC, Maringa, 2010.

ADHVARYU, A; ERHAN, S.Z. Epoxidized Soybean Oil as a Potential **Source of High-Temperature Lubricants**. Industrial Crops and Products, 15, 247-254, 2002.

ADHVARYU, Achyuta; LIUB, Z. ERHAN; Sevim .Z. **Synthesis of novel alkoxylated triacylglycerols and their lubricant base oil properties**. Industrial Crops and Products. 21, 113–119, 2005.

ALBUQUERQUE, Geusa Araujo. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Paraíba. João Pessoa. 2006.

ALPTEKIN, E; CANAKC, M. **Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends**. Renewable Energy, 33, p. 2623-2630, 2008.

ANTONIOTTI S, DUÑACH E. **Direct and catalytic synthesis of quinoxaline derivatives from epoxides and ene-1,2-diamines**. Tetrahedron Letters. 44(9):1835–1838, 2003.

AOCS - American Oil Chemists Society; **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. AOCS Cd 3d-63: Acid Value. 5 th ed.,Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Cc 17-95: **Soap in Oil Titrimetric Method**. 5 th ed.,Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Cd 1-25: **Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method**. 5 th ed.,Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Cd 3b-76: **Saponification Value**. 5 th ed.,Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Da-2a-48: **Moisture and Volatile Matter, Air Oven Method**. 5 th ed., Champaign: AOCS, 1997.

ARCOS, J.A; BERNABE, M; OTERO, Cristina. **Quantitative enzymatic production of 6-O- acylglucose esters**. Biotechnology Bioengy. 57: 505-509, 1998.

ASADAUSKAS, S; PEREZ, J.M; DUDA, J.L. **Oxidative stability and antiwear properties of high oleic vegetable oils**. Lubricants Engennier. 52,877–882, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11349** - Produto de petróleo - Determinação do ponto de fluidez, Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10441**. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**. Classificação de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100oC**. ASTM (D 2270-93). Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 188–196, 2000.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Kinetic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM (D 445-97)**. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 188–196, 2000.

ASTM - American Society for Testing Materials: **Epoxy Content of Epoxy Resins ASTM (D 1652-97)**. Annual Book of ASTM Standards West Conshohocken, PA, 2003.

BALTACIOGLU H; BALKOSE, D. **“Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability on PVC-DOP plastigels”**, Journal of Applied Polymery Science. 74, 2488-2498, 1999.

BARRIGA, J; KALIN, M; VAN ACKER K; VERCAMMEN, K; ORTEGA, A. LEIARISTI, L. **Tribological performance of titanium doped and pure DLC coatings combined with a synthetic bio-lubricant.** *Wear.* 261, 9–14, 2006.

BARTZ, W. **Lubricants and the environment.** *Tribology International.* 31, 35–47, 1998.

BAUMANN, H. BÜHLER M; FOCHEM H; HIRSINGER, F. ZOEBELEIN, H. E FALBE J. **Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry Angew.** *Chem. Int. Ed.Engl.* 27, 41, 1988.

BECKER R; KNORR, A. **An Evaluation of Antioxidants for Vegetable Oils at Elevated Temperatures.** *Lubricants Science.* 8, 95-117, 1996.

BERAN, E. Experience **with evaluating biodegradability of lubricating base oils.** *Tribology International* 41, 1212–1218, 2008.

BERNAL, C; COUTO, A. B; BREVIGLIERI, S. T; CAVALHEIRO, E. T. G. **Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC.** *Química Nova,* 25, 5, 849-855, 2002.

BIERMANN, U; METZGER, Jurgen. O; **Synthesis of alkyl-branched fatty acids: A review.** *Europe Journal Lipidi Science Technology.* 110, 805–811, 2008.

BIERMANN, U; W. FRIEDT; S. LANG, W; LÜHS, G; MACHMÜLLER, J.O. METZGER, M; RÜSCH GEN KLAAS, H.J; SCHÄFER, e SCHNEIDER, M.P. **New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry.** *Angewandte Chemie Internetal.* 39, 2206–2224, 2000.

BISHT, R. P. S; SIVASANKARAN, G. A; BHATIA, V. K. **Additive properties of jjoba oil for lubricating oil formulations.** *Wear,* 161 193-197 193, 1993.

BISWAS A; SHARMA B. K; WILLET, J; VERMILLION K. ERHAN, S. Z; E CHENG, H. N. **Novel modified soybean oil containing hydrazino-ester: synthesis and characterization.** *Green Chem;* 9, 85–89, 2007.

BLAGONRAVOVA, A.A; NEPOMNYASHCHII, A.I; **Lakovye epoksidnye smoly (Varnish Epoxy Resins),** Moscow Khimiya, 1970.

BOKADE, V. V; YADAV, G. D; **Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by Clay (K-10).** *Process Safety and Environmental Protection.* 85, 372–377, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução ANP nº 4 de 02 fevereiro de 2010.** Retificada DOU 22.02.2010. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x). Acessado em Setembro de 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) - **Resolução- RCD nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos de gorduras vegetais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82-87, 1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção Oleaginosas - PNPB - 02 08 2012 Brasil**. – Brasília. 10 p. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/JULHO_2012/Produ%C3%A7%C3%A3o%20Oleaginosas%20-%20PNPB%20-%2002%2008%202012.pdf. Acessado em Setembro de 2012.

CAMMENGA, H.K; EPPLE, M. **Basic principle of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry**. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Weinheim, 34, 11,1171-1187, 1995.

CAMPANELLA, Alejandrina; BALTANAS, Miguel A. **Chemical Engineering and Processing**. Chemical Engineering and Processing 46, 210–221, 2007.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. Tese (Doutorado em Química). Programa de pós Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARLSSON, A.S. **Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – a short survey of potential oil crop platforms**. Biochimie 91, 665–670, 2009.

CARRARETO, C; MARCOR, A; MIRANDOLA, A; STOPPATO, A; TONNON, S. **Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations**. Energy, 29, 2195-2211, 2004.

CASTRO, W; WELLER, D.E; CHEENKACHORN, K; PEREZ, J.M; **The effect of chemical structure of base fluids on antiwear effectiveness of additives**. Tribol. Int. 38, 321–326. 2005.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 207p 2003.

CHALLEN, J.M; MACLEAN, L.J; OXLEY, P.L.B. **Plastic Deformation of a Metal Surface in Sliding Contact With a Hard Wedge: Its Relation to Friction and Wear**, Proc. Roy. Soc. London, Series A, 394, 161- 181, 1984.

CHEENKACHORN, K; FUNGTAMMASAN, B. **Development of engine oil using palm oil as a base stock for four-stroke engines**. Energy. 35, 2552 e 2556, 2010.

CHEN-CHING, T; CHIEN-CHIH, C. **Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants**. Measurement. 44, 1337–1341, 2011.

COCKS, L. V; VAN REDE, C. **Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts**. Academic Press: London, 1966.

CONCEIÇÃO, M. M. **Estudo da Degradação Térmica de Adoçante com Aspartame**. 2004. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

CORSINI, M.S; JORGE.N. **Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada**. Ciênc. Tecnol. Aliment, 26(1): 27-32, 2006.

DARBYSHIRE, Alan. **Mechanical Engineering: BTEC National Option Units**. 1 Butterworth-Heinemann. Londres, 2003.

DEMIRBAS, A. **Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats**. Energy Conversion and Management, 49,125–130, 2008.

DOKOS, L. **Where is the Friction?** European Biolubricants Market, 2007.

EREDA, Tatiane. **Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais**. 2004. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2004.

ERHAN, S.Z; ASADAUSKAS, S. **Lubricant basestocks from vegetable oils**. Industrial Crops and Products. 277–282, 2000.

ERHAN, S. Z; ADHVARYU, A; LIU, Z; KNOTHE, G; DUNN, R; **Innovative non-food uses of soybean oil**. Congresso Brasileiro de Soja (2: Foz do Iguacu, PR). Anais do II Congresso Brasileiro de Soja e Mercosoja 2002 (Londrina, P.R; Embrapa Soja) 156–170, 2002.

ERHAN S. Z; SHARMA, B.K; JOSEPH, B. K; PEREZ, J. M. **Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants**. Industrial Crops and Products 24, 292–299, 2006.

FARONI, L. R. A; ALENCAR, E. R; PAES, J. L; COSTA, A. R; ROMA, R. C. C. **Armazenamento de soja em silo tipo bolsa**. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, 29, 1, .91-100, 2009.

FOX, N.J; STACHOWIAK, G.W. **Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation**. Tribology International, 2007.

FREEDMAN, B. et al. **Transesterification Kinetics of Soybean Oil**. Journal of the American Oil Chemist's Society. 63,1375-1380, 1986.

FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H; J. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils Biosci**. Bioeng. 92 , 405, 2001.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. [s.n]. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Química, Campinas- SP. 2006.

GAWRILOW, I; **Vegetable Oil Usage in Lubricants**. Inform-Int. News Fat Oils Related Materials. 15:702–705, 2004.

GOMES, Débora F. F; SILVA, José Reinaldo M; BIANCHI, Maria L; TRUGILHO, Paulo F. **Avaliação da estabilidade dimensional da madeira acetilada de Eucalyptus grandis Hill ex. Maiden**. 70, 125-130, 2006.

GUENTER, S; R. RIETH, e K.T. ROWBOTTOM, **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. John Wiley ; Sons. 12, 269–284, 2003.

GUILLÉN, M.D; URIARTE P.S; **Study by ¹H NMR spectroscopy of the evolution of extra virgin olive oil composition submitted to frying temperature in an industrial fryer for a prolonged period of time**. Food Chemistry. 134 162–172, 2012.

GUNSTONE, F.D. **The Lipid Handbook**. Taylor ; Francis Ltd, United Kingdom. 2004.

GUO, A; JAVNI, I; PECTROVIC, Z. **Rigid polyurethane foams based on soybean oil**. Journal Applied Polymer Science 77 467, 2000.

HINTZ, M. **SAE 30 Vs. SAE 20**. Acessado em novembro de 2012. Disponível <http://www.ehow.com/facts_5904584_sae-30-vs_-sae-20.html>

HWANG, H.S; ADHVARYU, A; ERHAN, S.Z; **Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol**. Journal American Oil Chemistry Society. 80, 811–815, 2003.

HWANG, H. S; ERHAN, S.Z. **Modification of Epoxidized Soybean Oil for Lubricant Formulations with Improved Oxidative Stability and Low Pour Point**. Journal American Oil Chemistry Society. 78,1179–1184, 2001.

PIANOVSKI JÚNIOR, Guilherme. **Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etilicos de Óleo de Soja como Combustíveis Alternativos: Análise do Desempenho e do Processo de Combustão no Motor Diesel**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Curitiba. Pontifícia Universidade Católica do Paraná -Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – **ISO 3448**. Industrial liquid lubricants -- ISO viscosity classification. ISO/TC 28 Petroleum products and lubricants, 1992.

KANAGASABAPATHI, N; BALAMURUGAN, K; MAYILSAMY, K. **Wear and thermal conductivity studies on nano copper particle suspended soya bean lubricant**. Journal of Scientific ; Industrial Research, 71. 492-495, 2012.

KAUL, S; PADMAJA K.V; BHATIA V.K; SAHAI, P; CHAUDHARY, G.S; ANWAR, M, et al. **Development of ecofriendly biodegradable lubricants/base fluids. State of the art report;** 1999.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook"** por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G; STEIDLEY, K. R; **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** Fuel, 84, 1059-1065, 2005.

KURTH, T.L; SHARMA, B.K; DOLL, K.M; ERHAN, S.Z; **Adsorption behavior of epoxidized fatty esters via boundary lubrication coefficient of friction measurements.** Chemistry Engineer Community. 194, 1065–1077, 2007.

LANSDOWN, A. R; **Lubrication and Lubrication Selection.** American Society of Mechanical Engineers Press. 2004.

LEA, C.W. **European development of lubricants derived from renewable resources.** Industry Lubricants Tribology. 54, 268–274, 2002.

LEGARAND, J; DÜRR, K. **High-performing lubricants based on renewable resources.** Food Industry Hi-Tech 9 16–18, 1998.

LOPES, Fernanda F. M; ARAÚJO Gilmar T; NASCIMENTO, José W. B; GADELHA Tatiana S; SILVA, Valneide R. **Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal.** 14, 7, 783–788, 2010.

MACHADO, Paulo R.M. **Avaliação de Desempenho do Óleo de Soja Como Combustível para Motores à Diesel.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2003.

MACKENZIE, R. C. **Origin and Development of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA).** Journal of Thermal Analysis, 40, 5-28, 1993.

MALEQUE M.A; MASJUKI, H.H; SAPUAN, S.M. **Vegetable Based Biodegradable Lubricating Oil Additives.** Industrial Lubrication and Tribology, 55, 3, 137-143, 2003.

MANARA, N. T. F. **Origem e expansão.** In: Santos, O. S. ed. A cultura da soja- 1. Rio de Janeiro, Editora Globo, 1988.

MARCHETTI, J.M; MIGUEL, V.U; ERRAZU, A.F; **Possible methods for éster metílico production. Renewanble, Sustainable.** Energy Reviews, 11, 1300-1311, 2005.

MARQUES, Adriana. **Estudo do efeito da adição de diesteres em fluidos industrias de origem vegetal e suas propriedades.** 2012. Dissertação

(Mestrado em Interunidade em ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

MEDINA, S; SIERRA, C; ORJUELA, A. **Producción de polioles a partir de aceites vegetales para formulación de sistemas de poliuretano.** XXII ACChE (CIIQ)/ V CAIQ – Colômbia, 2006.

MEIER, M. A. R; METZGER, J. O; SCHUBERT, U. S. **Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science.** Chemistry Society Reviews. 36, 1788–1802, 2007.

MEIRELLES, F. S. **Biodiesel.** Portal Biodiesel Brasil. Disponível em <<http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel.pdf> > Acesso em: 12 Setembro. 2012.

MELO, Marco A. R. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento do biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro.** 2009 Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

MENDONÇA, A. M; BORGIO, L. A; ARAÚJO, W. M.C; NOVAE, M. R. C; **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no distrito federal.** Comunicação em Ciências Saúde.19,2, 115-122, 2008.

METZGER, J. O. BORNSCHEUER, U. **Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification.** Applied. Microbiology and Biotechnology. 71, 13-22, 2006.

METZGER, J. O. **Fats and oils as renewable feedstock for chemistry.** Europe Journal Lipidi Science Technology. 111, 865–876, 2009.

MILADINOV, V.D; HANNA, M.A. **Physical and molecular properties of starch acetates extruded with water and ethanol.** Ind Eng Chem Res, 38, 3892–3897, 1999.

MORETTO, E; FETT, R; **Óleos e Gorduras Vegetais – Processamento e Análises;** Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.

MOSER, B.R; ERHAN, S.Z. **Preparation and evaluation of a series of hydroxy ethers from 9,10-epoxystreates.** Europe Lipid Science Technology. 109, 206–213, 2007.

MUTHIAH, S; LANGER, D.E. AND HARRIS, W.M. **Staging soybean seedling growth from germination to emergence.** Crop Science. 34, 289-291, 1994.

NAGENDRAMMA, Ponnekanti; KAUL, Savita. **Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16, 764–774, 2011.

NAKAMURA, M; TAKAGISHI, Y; NOGUCHI, K; CO. N. Z; RUBBER WORLD, **Epoxidação de Látex de Borracha Natural e Caracterização.** Sigma UFRJ 218, 3, 30, 1998.

NELSON, D. L; COX, M.M **Lehninger Principles of Biochemistry.** 4° Edição, New York : Worth, 2003.

NUNES, Sidemar Presotto. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil.** Deser, Boletim Eletrônico, nº 159, 2007.

OKIEIMEN, F.E; BAKARE, O.I. E OKIEIMEN, C.O. **Studies on the Epoxidation of Rubber Seed Oil.** Industries Crops Production. 15: 139–144, 2002.

OLIVEIRA, F.F; PAOLA, M.V.R; MATOS, J.R. **Análise térmica aplicada aos produtos cosméticos.** Cosmet. Toiletries, Carol Stream, 16, 3, 52-54, 2004.

ÖLZ, S; SIMS, R; KIRCHNER, N. **Contribution of Renewables to Energy Security, IEA Information Paper.** International Energy Agency. 2007.

OMEIS, J; BLOCK, W; HARPERSCHIED, M; **The development of a new generation of high performance biofluids,** SAE transaction. J. Comm. Veh. 2, 107, 49–62, 1998.

OOSUKAINEN, E; LINKO, Y.Y; LAMSA, M; TERVAKANGAS, T; LINKO, P. **Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants.** Journal American Oil Chemistry Society. 75, 1557–1563, 1998.

PATTER R.I; M. CAMPEN, H.V. LOWTHER. **Synthetic automotive engine oils, progress in technology series 22.** Society of Automotive Engineers, 1981.

PEREZ, Henderson I. Q. **Produção de biolubrificante para usos especiais.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

PETROQUIM. **Lubrificantes industriais.** Disponível em <http://www.petroquim.com.br/produtos.php?l=1>. Acessado em: novembro de 2012.

PIRES, Alfredo T. N; BRITO, Marcos A; YUNES, S. **Determinação da densidade de líquidos e sólidos.** Introdução ao Laboratório de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

QUINCHIA, L.A; DELGADO, M.A; VALENCIA, C.J.M. FRANCO, C. GALLEGOS. **Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications.** Industrial Crops and Products. 32, 607–612, 2010.

RANGLES, S.J; WRIGHT, M. **Environmentally considerate Ester lubrication for the automotive and engineering industries.** Journal Synthetic Lubrincants. 9, 145–161, 1992.

RESUL, MOHAMAD F. M. G; MOHD, T. I; GHAZI, A. I; RESUL, GUNAM. **Kinetic study of jatropha biolubricant from transesterification of jatropha curcas oil with trimethylolpropane:** Effects of temperature I et al. / Industrial Crops and Products 38, 87– 92, 2012.

RHEE, I. **Evaluation of environmentally acceptable hydraulic fluids.** NLGI Spokesman 60, 5, 28–35, 1996.

RINALDI, R; GARCIA, C; MARCINIUK, L. L; ROSSI, A. V; SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Química Nova, 30, 5, 1374-1380, 2007.

ROWELL, R.M. **Chemical modification of wood: a review.** Commonwealth Forestry Bureau, Oxford,6, 12, 363-382, 1983.

RUDNICK, L.R. **Automotives Gear Lubricants, Synthetics, Mineral Oil and Bio- Based Lubricants:** Chemistry and Technology. Taylor and Francis, Florida, 425–440, 2006.

SOCIETY AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J 300.** Engine Oil Viscosity Classification, 2010.

SALES, H; CESQUINI, R; SATO, S; MANDELLI, D; SCHUCHARDT U. **Epoxidation of Soybean Oil Catalysed by CH₃ReOaf1-1202.** Studies in Surface Science and Catalysis. 130, 1661-1666, 2000.

SALIH, Nadia; SALIMON, Jumat; YOUSIF, Emad. **The physicochemiscal and tribologival properties of oleic acid based triester biolubricants.** Industrial Crops and Products, 34. 1089-1096, 2011.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad **Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits.** European Journal of Lipid ; Science Technology. 112: 519-530, 2010a.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. **Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications.** Arabian Journal of Chemistry. 112, 5, 519 – 530, 2010b.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. **Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid.** Europe Journal Lipides Science Technology.112, 519–530. 2010c.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad TAJUDDIN, N; MOHD YUSOFF, F; AHMAD, N. **Fatty acid composition and physicochemical properties of Malaysian castor bean Ricinus communis L. seed oil.** Sains Malaysiana. 39, 5, 761-764, 2010d.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. **Synthetic biolubricant basestocks from epoxidized ricinoleic acid: improved low temperature properties**. *Kem. Ind.* 60, 127–134, 2011.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. **Synthesis and Characterization of Esters derived from Ricinoleic Acid and Evaluation of their Low Temperature Property**. *Sains Malaysiana* 41, 1239–1244, 2012a.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. **Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties**. *Industrial Crops and Products*. 38, 107– 114, 2012b.

SALUNKHE D.K; CHAVAN J.K; ADSULE R.N; KADAM SS. **World oil seed chemistry, technology and utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold; p. 1–8, 1992.

SALVIO NETO, H. **Estudo de compatibilidade fármaco/excipiente e de estabilidade do prednicarbato por meio de técnicas termoanalíticas, e encapsulação do fármaco em sílica mesoporosa do tipo SBA-15**. 2010. Tese (Doutorado em Fármaco e Medicamentos Área de Produção e Controle Farmacêuticos) – Universidade Estadual de São Paulo - USP, São Paulo, 2010.

SANTIN, C. K. **Obtenção e propriedades de borrachas de polibutadieno epoxidado**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

SANTOS, Eliziane H. **Síntese e Caracterização de Biolubrificantes a Partir do Óleo de Soja Refinado**. 2011 TCC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SANTOS, J. C. O. **Estudo Termoanalítico e Cinético da Degradação Térmica de Óleos Lubrificantes Automotivos**. 2004. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

SANTOS, J.C; SANTOS, I.M; CONCEIC, O, M.M; PORTO, S.L; TRINDADE, M.F; SOUZA, A.G; PRASAD, S; FERNANDES, J; ARAÚJO, A.S. **Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible plant oils**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 75, 419–428, 2004.

SANTOS, Reginaldo B; SERRATE, Júlia W; CALIMAN, Lorena B; Lacerda Jr, Valdemar; Castro, Eustáquio V. R. **Estudo da transesterificação de óleo de soja com álcoois de cadeia de até quatro carbonos**. 31° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2008.

SCHUCHARDT, U; SERCHELI R; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. *Journal Brazil Chemistry Society*, 1998.

SCHUSTER, Hans; RIOS, Louis A; WECKES, Patrick P; HOELDERICH, Wolfgang F. **Heterogeneous catalysts for the production of new lubricants with unique properties**. *Applied Catalysis A. General* 348, 266-270, 2008.

SCHWARTZ, E; DE BÜHR, J. **Collected Applications Thermal Analysis: Pharmaceuticals**. Schwerzenbach: Mettler-Toledo, 99, 1998.

SERGEANT G.D; STUBINGTON, J.F; BARRETT, D; PHILLIPPS, I. **Characteristics of a lubricating oil base stock produced from Rundle shale oil**. Fuel Processing Technology 41, 147-157, 1995.

SHARGHI, H.M.A; NASSERI, K. N. **Phenol containing macrocyclic diamides as new catalysts in the highly regioselective conversion of epoxides to hydroxy thiocyanates**, Journal of Organic Chemistry. 66, 7287– 7293, 2001.

SHARMA, Brajendra. K; STIPANOVIC, Arthur J. **Development of a new oxidation stability test method or lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry**. Thermochemical Acta 402, 1-18, 2003.

SHARMA, Brajendra. K; ADHVARYU, Atanu; ERHAN, Servin. Z. **Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications**. J. Am. Oil Chem. Soc. 83, 129–136, 2006.

SHARMA, Brajendra. K; DOLL, K. M; ERHAN, S. Z. **Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties**. Bioresource Technology. 99, 15, 7333-7340, 2008.

SHARMA, Brajendra. K; ADHVARYU, Atanu; ERHAN, Servin. Z. **Friction and wear behavior of thioether hydroxy vegetable oil**. Tribology International, 42, 2, 353-358, 2, 2009.

SHARPLESS, K.B; WOODARD, S.S; FINN, M.G. **On the Mechanism of Titanium-Tartrate Catalyzed Asymmetric Epoxidation**. Pure Application Chemistry. 55, 11, 1823–1836, 1983.

SILVA, José A. C. **Biodegradable Lubricants and Their Production Via Chemical Catalysis**. Tribology - Lubricants and Lubrication, 2010.

SILVA, Juliana P; MUNIZ, Aline; DOMINGUES, Sergio R; SOLDI, Rafael A; OLIVEIRA, Angelo; et al. **Síntese de Colípolímeros para a Redução do Ponto de Fluidez de Biodiesel de Soja**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu-PR, 2009.

STACHOWIAK, Gwidon W; BATCHELOR, Andrew W. **Engineering Tribology** (2nd Edition). Burlington: Butterworth-Heinemann, 740p, 2001.

SUAREZ P. A. Z; SANTOS A. L. F; RODRIGUES J. P; ALVES M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova. 32, 3, 2009.

SWERN, D; **Electronic Interpretation of the Reaction of Olefins with Organic Per-acids**. Journal American Chemistry Society. 69, 1947.

TEIXEIRA, S. **Modificações catalíticas de óleos vegetais para a produção de insumos químicos**. 2006. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TEXACO Brasil LTDA. **Fundamentos da Lubrificação**. 2005. Disponível em <[http://www.joinville.ifsc.edu.br/~antoniobrito/Manutencao%20Mecanica/Fundamentos os %20de%20Lubrificação%20-%20Texaco.pdf](http://www.joinville.ifsc.edu.br/~antoniobrito/Manutencao%20Mecanica/Fundamentos%20de%20Lubrificação%20-%20Texaco.pdf)> Acesso em Set-2012.

TEXACO, SAE 20. **Dever extra**. Acessado em novembro de 2012. Disponível em<<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=b7829fe2be7249a6954f5142bf2c3737>>. Acesso em Set-2012.

TOTAL PETROLEUM COMPANY. **Biolubricants**. Disponível em <http://www.total.pt/pt/content/NT0002061A.pdf>>. Acessado em Novembro de 2012.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena – SP. 2004.

WAGNER, H; LUTHER, R; MANG, T. **Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification**. Appl. Catal. A: Gen. 221, 429–442, 2001.

WALSH, J.W.. **Determination of triglyceride composition of vegetable oils using HPLC and evaporative light scattering detection**. IFT Annual Meeting and Food Expo. Session 306, 2002.

WARWEL, S; M. KLAAS, RÜSCH GEN. **Chemo-enzymatic Epoxidation of Unsaturated Carboxylic Acids**. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 1, 29–35, 1995.

WEISMANTEL, E.E **Friction and Fretting with Solid Film Lubricants**. Lubrication Engineering, 11, 97-100, 1995.

WENDLANDT, Willian.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons. Chemical analysis, 1, 19, 1986.

WENDLANT, W. W. **Thermal Analysis**. in: **Chemical Analysis**. New York: John Willey, 3. ed, 19,1986.

WHITBY, R. D. **Understanding the Global Lubricants Business –Regional Markets, Economic Issues and Profitability**. Course Notes, Oxford, England, 2005.

WILLING A. **Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products**. Chemosphere;43:89–98, 2001.

WRIGHT, H. J; SEGUR, J. B; CLARK ,H. V;COBURN, S. K; LANGDON, E. E; DUPUIS, R.N . **A report on ester interchange**. Oil Soap. 21, 145-148. 86, 1944.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.

XU, Y; MILADINOV ,V; HANNA, M.A. **Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution**. Cereal Chem, 81 pp. 735–740, 2004.

YADAV, G.D; BOKADE V.V. **Novelties of heteropoly acid supported on clay: Etherification of phenethyl alcohol with alkanols**. Applied Catalysis A: General 147, 299-323, 1996.

YUNUS, R; FAKHRU'L-RAZI, A; OOI, T.L; IYUKE, S.E; IDRIS, A. **Preparation and characterization of trimethylolpropane esters from palm kernel methyl esters**. journal of Palm Oil Research 15, 42–49, 2003.

BETTON, C.I. **Lubricants and their environmental impact**. Chemistry and Technology of. Lubricants. Capitulo 15, 3ed, 2010.