

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

ELIZIANE HALUCH DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR  
DO ÓLEO DE SOJA REFINADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2011

ELIZIANE HALUCH DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR  
DO ÓLEO DE SOJA REFINADO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnóloga em Processos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Palimécio Gimenes Guerrero Júnior.

CURITIBA  
2011

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ELIZIANE HALUCH DOS SANTOS**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA REFINADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – PROF. MS. JOSÉ CARLOS BIANCHI**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Membro 2 – PROF. DR. PEDRO RAMOS DA COSTA NETO**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Orientador – PROF. DR. PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA**  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

**Coordenadora de Curso – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. VALMA MARTINS BARBOSA**

Curitiba, 30 de novembro de 2011.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, especialmente a meus pais, Eliane do Rocio Haluch Santos e Edgar Pereira dos Santos, pelo apoio e atenção.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus Curitiba* 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 meu orientador, Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira pelo seu conhecimento e dedicação; pela sua atenção e apoio; e principalmente, pelo tempo disponibilizado para a realização desse projeto.

À professora Prof. Dr<sup>a</sup>. Livia Mari Assis e ao Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto, pela disponibilidade de materiais e equipamentos para a realização desse trabalho.

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

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

Aos amigos do Laboratório de Materiais Adsorventes e Energéticos, pelos momentos de alegrias e tristezas, em que compartilhamos medos, anseios e felicidades.

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

Ao meu amor, Thiago Schultz, pelo carinho e compreensão nos momentos em que estive ausente.

A todas as pessoas, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

*Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.*

Charles Chaplin

SANTOS, Eliziane Haluch. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. 2011. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

## RESUMO

O aumento dos preços dos produtos derivados do petróleo, a dependência de uma matéria-prima não renovável e os diversos impactos ambientais causados pelas indústrias tem motivado pesquisadores a buscarem alternativas de energia e de produção de bens que não dependam de matérias-primas fósseis. A produção de biolubrificantes a partir de matéria-prima renovável é exemplo desses estudos. Uma das metodologias para produzi-los é a transesterificação seguida da epoxidação do óleo de soja refinado a fim de melhorar as características lubrificantes desse óleo. A transesterificação pela via metílica foi realizada utilizando uma razão molar óleo/metanol de 1:6 e 0,7% de catalisador. Diferentes epóxidos foram produzidos utilizando ácido peracético comercial 15% e soluções de ácido peracético produzidas em laboratório. A respeito dos epóxidos feitos com essas soluções, foi possível verificar que soluções de ácido peracético mais concentradas (14,4%) reduziram mais os valores de índice de iodo do que as soluções mais diluídas (8,7%) indicando uma maior redução das insaturações, mas os produtos epoxidados apresentaram uma menor % de oxigênio oxirano, ou seja, soluções mais concentradas provocaram a hidrólise dos epóxidos inicialmente formados. Em relação à epoxidação foi possível verificar sua eficiência, pois o produto epoxidado apresentou reduzido índice de iodo ( $10,2 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e reduzida viscosidade cinemática a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $8,9 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Todos os produtos foram caracterizados por análises Físico-Químicas e por meio dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Pode-se concluir que a metodologia apresentada neste trabalho possibilita a obtenção de potenciais lubrificantes biodegradáveis.

**Palavras-chave:** Biolubrificantes. Transesterificação. Epoxidação. Ácido Peracético.

SANTOS, Eliziane Haluch. Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. 2011. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

### ABSTRACT

The rising prices of petroleum products, dependence on a non-renewable rawmaterial and the various environmental impacts caused by industry have motivated researchers to look for alternative energy and production of goods that do not rely on fossil raw materials. The production of biolubricants from renewable raw materials is an example of such studies. One of the methods for producing them is epoxidation followed by the transesterification of soybean oil refined to improve the characteristics of lubricating oil. Transesterification was carried out using a molar ratio of oil/methanol 1:6 and 0.7% catalyst. Different epoxides were produced using commercial 15% peracetic acid and peracetic acid solutions produced in the laboratory. Regarding the epoxides made with these solutions, we observed that peracetic acid solutions concentrated (14.4%) reduced more the iodine values than dilute solutions (8.7%) indicating a further reduction of unsaturations, but the products epoxidised had a lower oxirane oxygen. Therefore, more concentrated solutions caused hydrolysis of the epoxide initially formed. Regarding the epoxidation was possible to verify its efficiency, since the epoxidized product showed low iodine value ( $10.2 \text{ mg I}_2\cdot\text{g}^{-1}$ ) and reduced kinematic viscosity at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $8.9 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). All products were characterized by physical-chemical analysis and by NMR spectra of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and it can be concluded that the presented methodology allows the obtention of potential biodegradable lubricants.

**Keywords:** Biolubricants. Transesterification. Epoxidation. Peracetic Acid.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da estrutura do ácido linoléico. ....	14
Figura 2 – Representação da estrutura do ácido oléico. ....	15
Figura 3 – Etapas da Reação de Transesterificação.....	18
Figura 4 – Representação da estrutura do anel oxirano. ....	19
Figura 5 – Representação do mecanismo geral da reação de epoxidação representado por ácido peracético com alceno na formação do anel oxirano. ....	20
Figura 6 – Fluxograma da metodologia adotada.....	24
Figura 7 – Sistema utilizado para determinação do índice de saponificação. ....	26
Figura 8 – Sistema utilizado para a reação de transesterificação. ....	30
Figura 9 – Visualização da separação de fases após a reação de transesterificação. ....	30
Figura 10 – Sistema de filtração à vácuo do éster metílico de óleo de soja refinado. ....	31
Figura 11 – Sistema utilizado para evaporação do metanol.....	32
Figura 12 – Sistema utilizado para a produção do ácido peracético. ....	33
Figura 13 – Sistema utilizado para a realização da reação de epoxidação.....	36
Figura 14 – Visualização da separação de fases após a reação de epoxidação. ....	36
Figura 15 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ 200MHz do OSR em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência .....	47
Figura 16 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ 200MHz do EMOSR em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência.....	47
Figura 17 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ 200MHz do OSR em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência .....	48
Figura 18 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ 200MHz do EMOSR em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência.....	48
Figura 19 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ 200MHz do EPOSR (ácido comercial 15%) em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência.....	49
Figura 20 – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ 200MHz do EPOSR (ácido comercial 15%) em $\text{CDCl}_3$ usando TMS como referência.....	49
Figura 21 – Amostras dos produtos obtidos em cada reação. ....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Análises Físicas e Químicas do Óleo de Soja Refinado.....	39
Tabela 2 – Análises Físicas e Químicas do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado .....	41
Tabela 3 – Teor de Ácido Peracético .....	43
Tabela 4 – Caracterização do epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado utilizando as diferentes soluções de ácido peracético.....	44
Tabela 5 – Análises Físicas e Químicas do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado produzido com o ácido peracético comercial 15%.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing to Materials
EMOSR	Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado
EPOSR	Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado
I.A.	Índice de Acidez
I.E.	Índice de Éster
I.H.	Índice de Hidroxila
I.I.	Índice de Iodo
I.S.	Índice de Saponificação
I.H.	Índice de Hidroxila
O.O.	Índice de Oxigênio Oxirano
M	Molar
N	Normalidade
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de Sódio
OSR	Óleo de Soja Refinado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAE	Society of Automotive Engineers
rpm	Rotações por Minuto
T.S	Teor de Sabão

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
2 OBJETIVOS .....	12
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
3.1 UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA .....	13
3.2 BIOLUBRIFICANTES .....	15
3.2.1 Reação de transesterificação .....	16
3.2.2 Reação de epoxidação.....	18
3.3 ÁCIDO PERACÉTICO.....	20
3.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA REFINADO, DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO.....	21
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 EQUIPAMENTOS .....	23
4.2.1 Caracterização da matéria-prima .....	23
4.2.1.1 Índice de Acidez (AOCS Cd3d-63).....	23
4.2.1.2 Índice de Iodo (AOCS Cd 1-25).....	25
4.2.1.3 Índice de Saponificação (AOCS Cd 3b-76) .....	25
4.2.1.4 Teor de Sabão (AOCS Cc 17-95).....	26
4.2.1.5 Densidade Relativa .....	27
4.2.1.6 Teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48).....	28
4.2.1.7 Viscosidade Dinâmica .....	28
4.2.2 Reação de Transesterificação .....	29
4.2.2 Caracterização do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado.....	32
4.2.3 Produção do Ácido Peracético .....	32
4.2.3.1 Teor de Ácido Peracético .....	33
4.2.4 Reação de epoxidação utilizando as soluções de ácido peracético produzidas no laboratório .....	34
4.2.5 Reação de epoxidação utilizando o ácido peracético comercial 15% .....	35
4.2.6 Caracterização do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado .....	36
4.2.6.1 Índice de Hidroxila (AOCS Cd 13-60).....	37
4.2.6.2 Oxigênio Oxirano (ASTM D 1652-97).....	38
4.2.7 Caracterização por RMN de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C .....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA REFINADO .....	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO..	40
5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO PERACÉTICO.....	42
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO UTILIZANDO AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO PRODUZIDAS NO LABORATÓRIO.....	43
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO UTILIZANDO O ÁCIDO PERACÉTICO COMERCIAL 15%.....	45
5.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE RMN DE <sup>1</sup> H E <sup>13</sup> C DO ÓLEO INICIAL, DO ÉSTER METÍLICO E DOS EPÓXIDOS.....	46
6 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

## 1 INTRODUÇÃO

A rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a extração, o transporte e os processos industriais de transformação do petróleo são responsáveis por diversos danos ambientais como derramamentos, geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade, pela contaminação dos lençóis freáticos por gasolina e seus aditivos, pelo acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa (EREDA, 2004).

Essas preocupações levaram a um crescente interesse em óleos vegetais para utilização como combustíveis e derivados, como os lubrificantes, com alto teor de ácido oleico, pois são considerados potenciais substitutos para os óleos minerais convencionais, baseados em petróleo (LATHI e MATTIASSON, 2007). Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química; o fato que a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos mostram que a combustão direta desses óleos conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas (RINALDI et al., 2007). Devido à presença de insaturações na molécula do ácido graxo do óleo vegetal, os biolubrificantes a base de óleo vegetal possuem baixa estabilidade térmica e oxidativa (LATHI e MATTIASSON, 2007; BECKER, 1996 apud PEREZ, 2009; ARBAIN e SALIMON, 2011; SALIH et al., 2011 ), e não apresentam bom desempenho a baixas temperaturas (PEREZ, 2009).

Estudos mostram que uma das alternativas para melhorar essas características é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação e a epoxidação. Esta última apresenta alta reatividade devido ao anel oxirano (HWANG et al., 2003; LATHI e MATTIASSON, 2007).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho consiste em obter biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado por meio de reações de transesterificação e epoxidação e caracterizá-los por meio de análises físico-químicas e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  a fim de obter lubrificantes alternativos aos lubrificantes minerais, semi-sintéticos e sintéticos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Produzir o éster metílico por meio da reação de transesterificação do óleo de soja refinado utilizando metanol e hidróxido de sódio;
- II. Definir as melhores condições para produção do ácido peracético;
- III. Epoxidar o éster metílico proveniente do óleo de soja refinado utilizando os ácidos peracéticos produzidos no laboratório e o ácido peracético comercial;
- IV. Caracterizar por análises físicas e químicas o óleo de soja refinado, o éster metílico e o epóxido de éster metílico.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA

O petróleo e os derivados oriundos dele, como gás natural e carvão mineral (FERRARI et al., 2005) são muito utilizados principalmente como combustível para movimentar veículos e máquinas. Contudo, é conhecido que as reservas petrolíferas são finitas, difíceis e custosas de serem exploradas, possuem natureza não renovável (KUCEK, 2004) e a obtenção dos produtos finais, por exemplo, gasolina, asfalto e diesel, que possuem maior valor comercial, geram diversos impactos ambientais, como efluentes contaminados, consumo elevado de água e energia, gases nocivos para a saúde humana e resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (MARIANO, 2001).

É nesse contexto que outras formas de energia, principalmente renováveis, estão sendo estudadas e desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os impactos ambientais causados durante as etapas da produção energética, desde a matéria-prima até o consumidor final (ARBAIN e SALIMON, 2011). Desde o final do século XIX, testes utilizando óleos vegetais no lugar do óleo diesel têm dado bons resultados (FERRARI et al., 2005).

Os óleos são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos, formados principalmente por triglicerídeos resultantes da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Fosfolipídios e substâncias insaponificáveis, como ceras e tocoferóis, também podem ser encontrados (LAGO et al., 1997 apud WUST, 2004).

Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser iguais ou diferentes entre si (TURATTI et al., 2002 apud WUST, 2004) e são formados por ácidos carboxílicos de quatro a trinta átomos de carbono. Os triglicerídeos mais comuns apresentam ácidos graxos com 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Além disso, os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados sendo os triglicerídeos com três insaturações mais comuns (WUST, 2004).

Embora possuindo características renováveis e não poluidoras, os óleos vegetais têm baixa estabilidade termo-oxidativa, por causa da presença de insaturações e a baixas temperaturas, o escoamento não é eficiente (LATHI e

MATTIASSON, 2007; BECKER, 1996 apud PEREZ, 2009; ARBAIN e SALIMON, 2011; SALIH et al., 2011) não sendo viável a sua utilização de forma direta nos motores. Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta, reduzir a lubrificação devido à polimerização, provocar obstrução dos filtros de óleo e sistema de injeção, emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI et al., 2007).

Desse modo, foi necessário o desenvolvimento de novas metodologias de transformação química dos óleos e gorduras para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (RAMOS et al., 2003).

### 3.1.1 Óleo de Soja Refinado

“O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e, atualmente, tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos vegetais” (KUCEK, 2004). É extraído das sementes da espécie *Glycine maxima*, que contém entre 17 e 20% de óleo, apresentando, em média, 4,6 ligações duplas por molécula de triglicerídeo (ERHAN, 2000). É formado em sua maioria por triglicerídeos compostos por ácidos esteárico, linolênico, palmítico, linoléico (Figura 1), oléico (Figura 2), e em sua minoria por hidrocarbonetos, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (KUCEK, 2004).

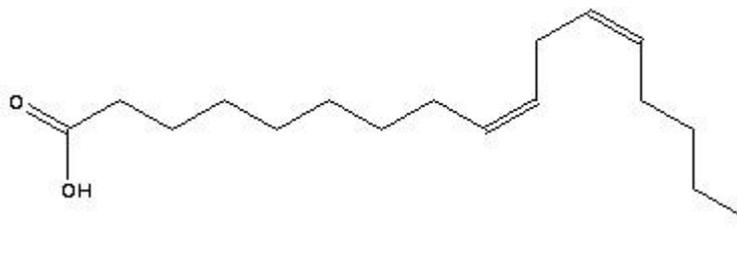


Figura 1 – Representação da estrutura do ácido linoléico.  
Fonte: NIST Webbook Chemistry



Figura 2 – Representação da estrutura do ácido oléico.  
 Fonte: NIST WebbookChemistry

Os tocoferóis são responsáveis pela estabilidade oxidativa do óleo e os fosfatídeos, estão relacionados com a facilidade ou não em purificar os ésteres obtidos após a transesterificação. Com o processo de refino do óleo de soja, durante as etapas de neutralização e de clarificação, há perdas de tocoferóis diminuindo, portanto a estabilidade oxidativa desse produto. Já a presença de fosfatídeos no óleo de soja bruto dificulta o processo de purificação do éster metílico obtido por meio da transesterificação porque esses compostos limitam a recuperação da glicerina, pois dificultam a separação de fases (ZAGONEL, 2000).

Após a extração, o óleo de soja não deve ser utilizado para consumo humano devido à presença de substâncias indesejáveis, como ácidos graxos livres, ceras e gomas que reduzem a qualidade do óleo (PEIXOTO et al., 2005) fazendo-se necessário adotar o processo de refino desse óleo para torná-lo comestível (MANDARINO e ROESSING, 2001).

### 3.2 BIOLUBRIFICANTES

Os lubrificantes podem ter origem mineral, sintética e de óleos vegetais. Os lubrificantes minerais são derivados do petróleo, formados basicamente por hidrocarbonetos, como as parafinas e as naftas, e podem conter traços de enxofre, nitrogênio e metais, sendo, portanto, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente devido à natureza não degradável. Os óleos sintéticos também são derivados petrolíferos e incluem as polialfaoleofinas, outros ésteres sintéticos e polialquileno glicóis (LATHI e MATTIASSON, 2007; SALIH et al., 2011).

Os lubrificantes são utilizados entre duas superfícies em movimento relativo para formar uma película entre elas que reduz o atrito e conseqüentemente a geração de calor, aumentando a vida útil de seus componentes (CASTROL;

SALIMON et al., 2010). No entanto, dependendo de sua aplicação podem exercer também a função de refrigeração, limpeza de partes móveis, vedação, isolamento, proteção, transmissão de força mecânica e até transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos (CASTROL; SINDIRREFINO). São muito utilizados em máquinas e como óleos para corte, porém devido aos riscos de contaminação ao meio ambiente que podem causar, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis sintéticos como alternativa para os lubrificantes convencionais provenientes do petróleo (EREDA, 2004). Razões ambientais e econômicas levam a utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas (SALIMON et al., 2010)

Esses produtos apresentam desempenho semelhante aos lubrificantes tradicionais e apresentam as vantagens de serem oriundos de matérias-primas renováveis, menos tóxicos e mais fáceis de serem degradados no meio ambiente (EREDA, 2004; SALIMON et al., 2010).

Os biolubrificantes provenientes de óleos vegetais são formados pela junção entre as moléculas de ácidos graxos de cadeia longa e do glicerol (triglicerídeos). Os triglicerídeos naturais são facilmente biodegradados e apresentam elevada eficiência de lubrificação, contudo, apresentam limitada estabilidade térmica e oxidativa (WAGNER et al., 2001; ZHANG et al., 2003; LATHI e MATTIASSON, 2007; SALIMON, SALIH e ABDULLAH, 2011).

Para que tais características sejam atribuídas aos lubrificantes de origem vegetal, modificações químicas devem ser empregadas como a reação de transesterificação e de epoxidação (SALIMON, SALIH e ABDULLAH, 2011).

### 3.2.1 Reação de transesterificação

A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado de éster alquílico, tem características similares ao óleo diesel obtido do petróleo (FROEHNER et al., 2007).

A transesterificação é a reação em que um éster é transformado em outro através da troca de grupos alcóxidos (GERIS et al., 2007). É o processo em que o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta como o metanol ou o etanol em excesso na presença de um catalisador ácido ou alcalino produzindo uma mistura de

ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (FROEHNER et al., 2007). É uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais di e monoglicerídeos são formados como intermediários (SCHUCHARDT et al., 1998). (Figura 3). A transesterificação ácida começa com a protonação do oxigênio da carbonila, seguida do ataque nucleofílico do álcool ao carbono da carbonila. Em condições básicas, o álcool é primeiramente desprotonado e o íon alcóxido resultante adiciona-se à carbonila do éster (VOLLHARDT e SCHORE, 2004). É uma reação reversível cuja melhor relação estequiométrica é de 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool (SCHUCHARDT et al., 1998).

A utilização de catalisadores ácidos ou básicos facilita a conversão do éster em outro e melhora o rendimento (GERIS et al., 2007). As reações catalisadas por álcali são mais rápidas do que as conduzidas em meio ácido (MA E HANNA, 1999; VICENTE et al., 2004 apud KUČEK, 2004; FERRARI et al., 2005). O catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. “Os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos” (KUČEK, 2004).

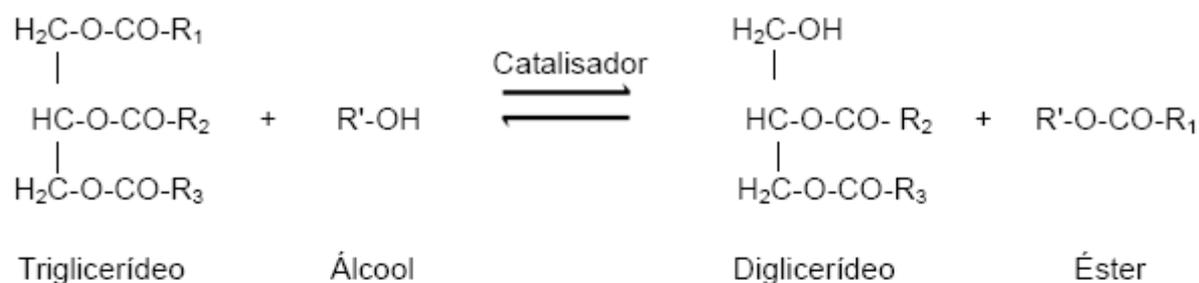
Preferencialmente, os álcoois utilizados para transesterificar um éster são os que possuem baixa massa molar, por exemplo, metanol, etanol, propanol e butanol. O primeiro é o mais utilizado devido à rapidez com que reage com o triglicerídeo, permitindo uma separação simultânea entre os produtos formados: glicerol e éster metílico. A reação utilizando etanol é mais difícil, pois requer um álcool anidro e um óleo com baixo teor de água (GERIS et al., 2007) porque a presença de umidade pode formar sabão.

A reação pode ser conduzida a baixas temperaturas, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica (PIANOVSKI JUNIOR, 2002). Um aspecto também a ser considerado, é a pureza dos reagentes, que pode ser um interferente no rendimento da reação, além do fator tempo, em que é necessário um determinado tempo para que a reação entre o óleo e o álcool aconteça. Normalmente utiliza-se 60 minutos para etanólise e 30 minutos para metanólise (FERRARI et al., 2005).

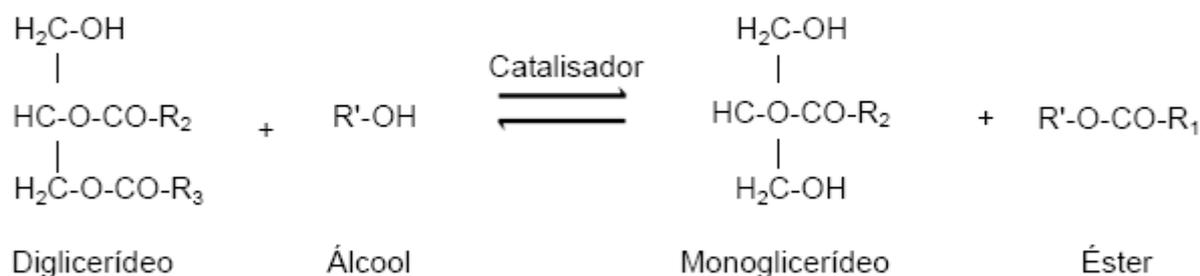
Contudo, quanto maior for o grau de insaturação de um éster metílico, maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de “goma” nos

motores, menor será a estabilidade oxidativa, maior a viscosidade e menor é a aplicação como lubrificante (KNOTHE, 2001; SILVA, 2005).

### Primeira Etapa



### Segunda Etapa



### Terceira Etapa

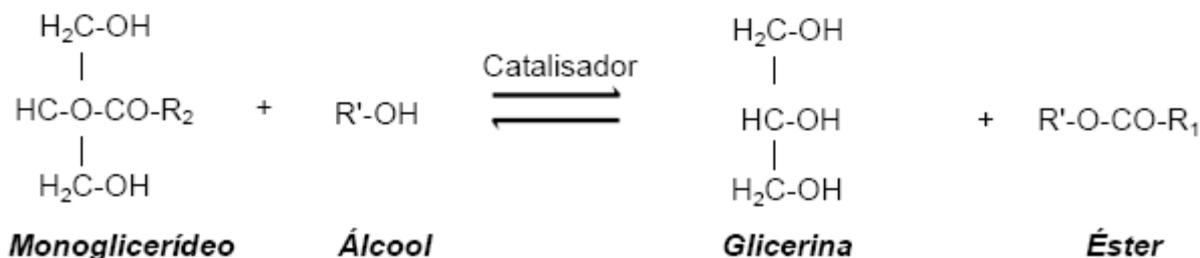


Figura 3 – Etapas da Reação de Transesterificação.  
Fonte: Autoria Própria.

### 3.2.2 Reação de epoxidação

A epoxidação de óleos vegetais têm sido utilizada na obtenção de lubrificantes biodegradáveis conferindo a estes maior estabilidade térmica (VAITILINGON et al., 2000; WAGNER et al., 2001; ADHVARYU et al., 2002, RAVASIO et al., 2002; GUPTA, 2003 apud EREDA, 2004) é uma reação de importância comercial porque os epóxidos provenientes dessas matérias-primas e

do oleato de metila, produto da transesterificação deles, têm aplicações como materiais plastificantes e estabilizadores de polímeros (GOUD et al., 2006).

As matérias graxas podem ser epoxidadas na forma de ésteres (principalmente ésteres metílicos), ácidos graxos ou triglicerídeos, dando epóxidos, que, por sua vez, podem ser utilizados para obtenção de diversos derivados (éter-álcoois, hidroxí-ésteres, éster-álcoois, entre outros (RITTNER, 2001). A epoxidação consiste na reação de um composto insaturado com um perácido. Dependendo da força do ácido, o anel oxirânico pode ser aberto, já que o epóxido é mais reativo que os ésteres por conta da tensão do anel.

O termo epóxi, resina epóxi ou epóxido refere-se a um amplo grupo de compostos reativos que são caracterizadas pela presença de um anel oxirano ou epóxi, que é representado por um anel de três membros contendo um átomo de oxigênio que está ligado a dois átomos de carbono (PETRIE, 2005 apud PELANDA, 2009) (Figura 4).

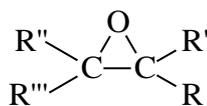


Figura 4 – Representação da estrutura do anel oxirano.  
Fonte: Autoria Própria.

É uma das reações de adição a duplas ligações mais importantes (WAGNER et al, 2001). Há quatro formas utilizadas para a epoxidação, são elas: a) epoxidação com ácidos percarboxílicos, catalisado por ácidos ou enzimas; b) epoxidação com peróxidos orgânicos ou inorgânicos; c) epoxidação com halohidrinás; d) epoxidação com oxigênio molecular. A epoxidação com halohidrinás utiliza grande quantidade de reagentes e forma diversos subprodutos sendo assim “*unfriendly environmentally*”, a epoxidação com oxigênio molecular apesar de ser a mais barata e a mais “*environmentally friendly*” para óleos vegetais e derivados resulta na degradação do óleo formando pequenos compostos voláteis como aldeídos, cetonas e ácidos dicarboxílicos de cadeia pequena. A epoxidação de derivados de óleos vegetais mais limpas, eficientes e viáveis são as duas primeiras (GOUD et al, 2006 apud LIMA et al., 2011). Em escala industrial é utilizada a epoxidação com ácidos percarboxílicos (GOUD et al, 2007 apud LIMA, 2011) (Figura 5).

A epoxidação do óleo de soja pode ser feita com ácido peracético ou perfórmico, com peróxido de hidrogênio e ácido acético glacial ou peróxido de hidrogênio em presença de um catalisador ácido ou resinas especiais de troca iônica *in situ* (RITTNER, 2001).

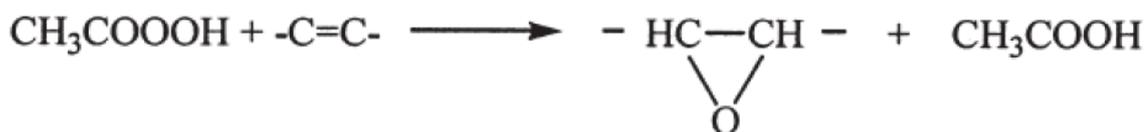


Figura 5 – Representação do mecanismo geral da reação de epoxidação representado por ácido peracético com alceno na formação do anel oxirano.  
Fonte: Adaptado de GOUD et al., 2003.

### 3.3 ÁCIDO PERACÉTICO

Entre os ácidos percarboxílicos, o ácido peracético é um dos mais importantes e tem sido aplicado nos mais diversos campos da indústria (ZHANG et al, 2008), é amplamente usado em reações de epoxidação e em grande parte é formado *in situ*, devido a maior segurança (evita o manejo e armazenamento de um peróxido) (JANKOVIC et al, 2005 apud LIMA et al., 2011).

A primeira investigação em torno do ácido peracético ocorreu com sua obtenção em solução aquosa por hidrólise leve de peróxido de acetilbenzoíla e diacetil peróxido, tratamento de diacetil peróxido com álcalis seguido de acidificação e por reação de diacetil peróxido ou anidrido acético com soluções diluídas de peróxido de hidrogênio. Alguns anos depois, se realizou sua síntese por tratamento de diacetil peróxido com peróxido de hidrogênio anidro obtendo-se soluções concentradas de ácido peracético e em seguida, o mesmo grupo de pesquisadores realizou o tratamento de peróxido de hidrogênio anidro com cloreto de acetila, ácido acético e anidrido acético, no entanto o cloreto de acetila mostrou-se mais adequado ao preparo de acetil peróxido. Algum tempo depois se verificou que a mistura de quantidades equimolares de ácido acético e peróxido de hidrogênio a 98% com 1% de ácido sulfúrico como catalisador gerou soluções com teor de 50% de ácido peracético, resultados similares foram obtidos com anidrido acético, porém em tempos muito menores.

Após isso poucas melhoras foram feitas, destacando-se a verificação de que a adição de peróxido de hidrogênio aos demais reagentes é melhor, que uma solução de peróxido de hidrogênio a 30% pode ser utilizada ao invés de soluções concentradas ou anidras e que o uso de soluções com 25-30% de peróxido de hidrogênio dispensam o uso de catalisadores. (SWERN, 1949 apud LIMA et al., 2011). A reação de anidrido acético com peróxido de hidrogênio é potencialmente perigosa devido à possibilidade de formação de diacetil peróxidos altamente explosivos (SWERN, 1949 apud LIMA et al., 2011).

A epoxidação de óleos vegetais e/ou dos ésteres metílicos com ácido percarboxílicos é a rota preferida em escala industrial. Ácido peracético preparado *in situ* usando peróxido de hidrogênio como a principal fonte de oxigênio e ácido acético como o portador de oxigênio entre as fases aquosa e oleosa são os reagentes mais utilizados (CAMPANELLA e BALTANÁS, 2007).

Outras formas de obtenção do ácido peracético incluem oxidação direta com oxigênio de acetaldeídos, reação de ácido acético com oxigênio na presença de radiação ultravioleta não filtrada, reação de ácido acético com ozônio entre outras (SWERN, 1949 apud LIMA et al., 2011).

Neste trabalho, optou-se pela produção do ácido peracético a partir de anidrido acético e peróxido de hidrogênio 29% sem a utilização de catalisador.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA REFINADO, DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO E DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO

A maioria das análises foram baseadas nas normas da American OilChemists' Society (AOCS).

O índice de acidez (AOCS Cd 3d-63) indica o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar 1g da amostra de ácidos livres. É aplicado para óleos ou gorduras marinhas, vegetais, animais e vários produtos derivados destes.

O índice de iodo (AOCS Cd 1-25) 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.

O índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76) é aplicável para óleos e gorduras permitindo conhecer a quantidade de KOH necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. É expresso como número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1g da amostra.

O índice de hidroxila (AOCS Cd13-60) é definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio equivalente ao conteúdo de hidroxila de 1g da amostra. De modo geral, esse índice indica a quantidade de hidroxilas que foram inseridas na molécula. É aplicável para óleos e derivados.

O índice de oxigênio oxirano (ASTM D 1652-97) determina a quantidade de oxigênio oxirano em óleos epoxidados.

O teor de sabão (AOCS Cc 17-95) determina a alcalinidade das amostras como oleato de sódio.

O teor de umidade e voláteis em óleos (AOCS-Da-2a-48) permite a determinação de umidade e quaisquer substâncias voláteis existentes na amostra de óleos.

A densidade é uma unidade de concentração expressa pela relação massa/volume, sendo útil para a caracterização de substâncias, bem como para expressar a concentração de soluções. Um aparato que pode ser utilizado para determinar a densidade de sólidos e líquidos é o picnômetro, que 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, BRITO e YUNES, 2009).

A viscosidade é definida como a resistência que um fluido oferece ao seu próprio movimento. Quanto menor for a sua viscosidade, maior será a sua capacidade de escoar (fluir). Quanto maior for a temperatura, maior será a facilidade de escoamento, e quando em temperaturas baixas, o fluido oferece maior resistência ao escoamento devido ao aumento da viscosidade (CASTROL). A viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) é o coeficiente de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade. O seu significado físico é a propriedade do fluido através da qual ele oferece resistência às tensões de cisalhamento. Os fluidos que apresentam esta relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação são denominados newtonianos e representam a maioria dos fluidos. A viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica combinada com a massa específica (MÜLLER, 2010).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para esse trabalho foram:

- a) Agitador Magnético com Aquecimento FISATOM -752A;
- b) Agitador Mecânico de Alto Torque Microprocessado Quimis<sup>®</sup> modelo Q250M2;
- c) Balança analítica Quimis<sup>®</sup> 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) Viscosímetro Rotativo Microprocessado Quimis<sup>®</sup> modelo Q860M26.
- k) Espectrômetro de RMN BRUKER DPX 200 Mhz

### 4.2 MÉTODOS

A Figura 6 mostra um fluxograma das etapas realizadas durante o estudo da obtenção e caracterização dos biolubrificantes de óleo de soja refinado.

#### 4.2.1 Caracterização da matéria-prima

##### 4.2.1.1 Índice de Acidez (AOCS Cd3d-63)

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 20g de óleo de soja refinado (índice de acidez esperado entre 0 e 1) e adicionou-se 125 mL da mistura do solvente neutralizada (62,5 mL de tolueno + 62,5 mL de álcool isopropílico). A amostra deve estar bem dissolvida na mistura de solventes. Para facilitar esse processo, pode-se

aquecer um pouco. Adicionou-se 2 a 3 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com KOH 0,1N até obter uma coloração rosa permanente durante 30 segundos. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco.

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

$$\text{Índice de Acidez: } I.A = (A - B) \cdot N \cdot 56,1/W, \text{ onde:}$$

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

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

N: Normalidade da solução de KOH;

W: Massa da amostra de óleo (g).

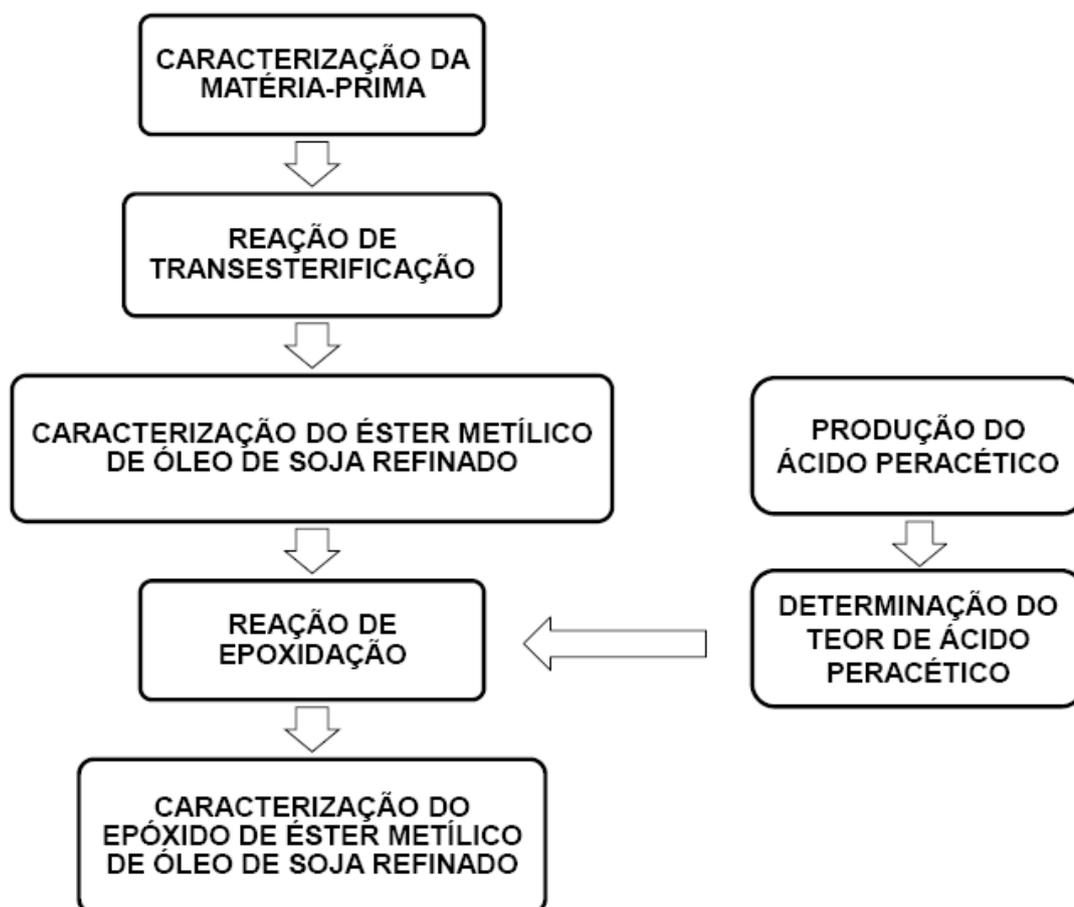


Figura 6 – Fluxograma da metodologia adotada.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.1.2 Índice de Iodo (AOCS Cd 1-25)

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 0,26g de óleo de soja refinado (índice de iodo previsto 120), adicionou-se 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs (girando o erlenmeyer para manter maior contato com a amostra de óleo). Em seguida, o frasco foi armazenado num local escuro a temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio, 100 mL de água destilada e titulou-se com solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N, misturando vigorosamente. Quando a coloração amarela estava quase desaparecendo, adicionou-se 1mL de 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.

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

$$\text{Índice de Iodo (\%)} = 12,69 \cdot N \cdot (A - B) / W \quad , \quad \text{onde:}$$

N: Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

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

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

W: Massa da amostra de óleo (g).

#### 4.2.1.3 Índice de Saponificação (AOCS Cd 3b-76)

Num balão de fundo redondo de 250 mL, pesou-se entre 4 e 5g da amostra de óleo, 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 esse período, esperou-se o balão e o condensador ter esfriado um pouco, mas não o suficiente para formar um gel, e lavou-se dentro do condensador com um pouco de água destilada. Em seguida, foi adicionado ao balão algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução de HCl 0,5M até o desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi repetido

sem a presença de óleo para determinar o branco. A Figura 7 representa o sistema que foi montado para calcular o índice de saponificação.

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

$$\text{Índice de Saponificação: } I.S = (B - A) \cdot N \cdot 56,1/W \quad , \quad \text{onde:}$$

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

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

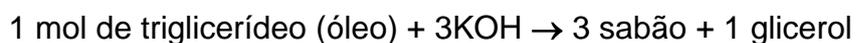
N: Normalidade da solução de HCl;

W: Massa da amostra de óleo(g).



Figura 7 – Sistema utilizado para determinação do índice de saponificação.  
Fonte: Autoria Própria

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



$$X \text{ ————— } 3 \cdot (56\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$1\text{g} \text{ ————— } \text{Índice de Saponificação}$$

#### 4.2.1.4 Teor de Sabão (AOCS Cc 17-95)

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 10g do óleo, adicionou-se 0,25 mL de água deionizada e agitou-se vigorosamente. Em seguida, uma solução contendo

0,1g do indicador bromofenol e 50 mL de acetona neutralizada foi preparada. Adicionou-se no erlenmeyer contendo o óleo, 50 mL dessa solução recém-preparada e caso exista sabão, ocorre uma separação de fases e a camada superior terá uma coloração verde azulada. Então, titulou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico 0,01N padronizada até a viragem da coloração verde azulada para o amarelo. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco.

O teor de sabão pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\text{Teor de Sabão: } T.S = (A - B) \cdot N \cdot 304,4/W \quad , \quad \text{onde:}$$

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).

#### 4.2.1.5 Densidade Relativa

Num picnômetro de 5mL previamente pesado, adicionou-se aproximadamente 5 mL do óleo e pesou-se. Em seguida, lavou-se o picnômetro com solução sulfonítrica para retirada de gordura residual na superfície vítrea e adicionou-se aproximadamente 5mL de água destilada e pesou-se. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a expressão:

$$d_x = m_x/m_{\text{água}} \quad , \quad \text{onde:}$$

$d_x$ : Densidade relativa da amostra;

$m_x$ : Massa da amostra de óleo (g);

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

#### 4.2.1.6 Teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48)

- a) Com auxílio de uma estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a placa de Petri foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar.
- b) Então, pesou-se a placa vazia (B) e adicionou-se aproximadamente 5g de óleo (A).
- c) Essa placa foi levada à estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar.
- d) Então, pesou-se a placa (C) e levou-se à estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar.
- e) Pesou-se a placa.

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

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

#### 4.2.1.7 Viscosidade Dinâmica

Para determinação da viscosidade foi utilizado o Viscosímetro Rotativo Microprocessado Quimis<sup>®</sup> modelo Q860M26. Esse equipamento dispõe de 5 rotores distintos entre si em relação ao diâmetro. Rotores com maiores diâmetros são destinados a fluidos com menores viscosidades. Experimentalmente, é verificado que a viscosidade do óleo de soja refinado em relação ao éster metílico de óleo de soja refinado é maior, desse modo, para o óleo de soja refinado utilizou-se o rotor nº 2 e para o éster metílico de óleo de soja, o rotor nº 1.

A viscosidade foi determinada a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  por meio da leitura do painel quando este apresentou o valor percentual da medição igual a 50,0%. O aquecimento da amostra foi promovido por meio de uma chapa de aquecimento, a temperatura foi medida por um sensor que acompanha o produto e nos casos em que foi necessário colocar a amostra num recipiente, utilizou-se banho de água no entorno.

#### 4.2.2 Reação de Transesterificação

Para obtenção do éster metílico, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de soja refinado a partir do índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, foram calculadas as quantidades de álcool e de catalisador (KOH) necessárias para a realização da reação (APÊNDICE A).

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) (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45 °C (FERRARI et al., 2005) porque temperaturas superiores à temperatura de ebulição do metanol (60 °C) (ZHANG et al., 2003; MARCHETTI et al., 2005) podem acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise (FERRARI et al., 2005) durante 1 hora – a reação de transesterificação é rápida. A conversão dos ésteres ocorre entre 5 e 10 minutos de reação, estabilizando-se após 30 minutos (FERRARI et al., 2005). Assim, para uma efetiva conversão adotou-se o período igual à 1 hora de reação.

No Agitador Mecânico de Alto Torque Microprocessado Quimis<sup>®</sup> modelo Q250M2, foram adicionados aproximadamente 832,68 g de óleo de soja refinado (massa molar de 861,54 g·mol<sup>-1</sup> e densidade de 925,2 kg·m<sup>-3</sup>) e vagarosamente (para não formar emulsão) uma mistura recém-preparada contendo hidróxido de potássio e metanol nas quantidades de aproximadamente 6g e 233 mL, respectivamente (APÊNDICE B). Após a adição completa do catalisador e do álcool, manteve-se a temperatura em torno de 45 °C durante 1 hora. A Figura 8 ilustra o sistema utilizado para realizar a reação de transesterificação.

##### 4.2.2.1 Purificação do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado

Após a reação de transesterificação, 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, sabões, excesso de base e álcool (Figura 9) (FERRARI et al., 2005).

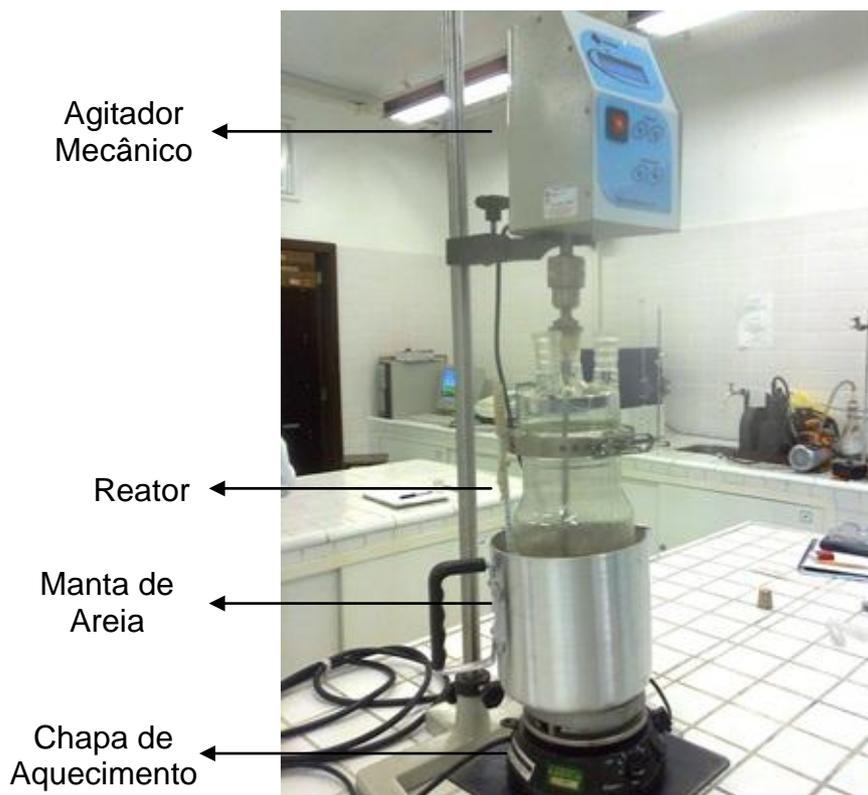


Figura 8 – Sistema utilizado para a reação de transesterificação.  
Fonte: Autoria Própria

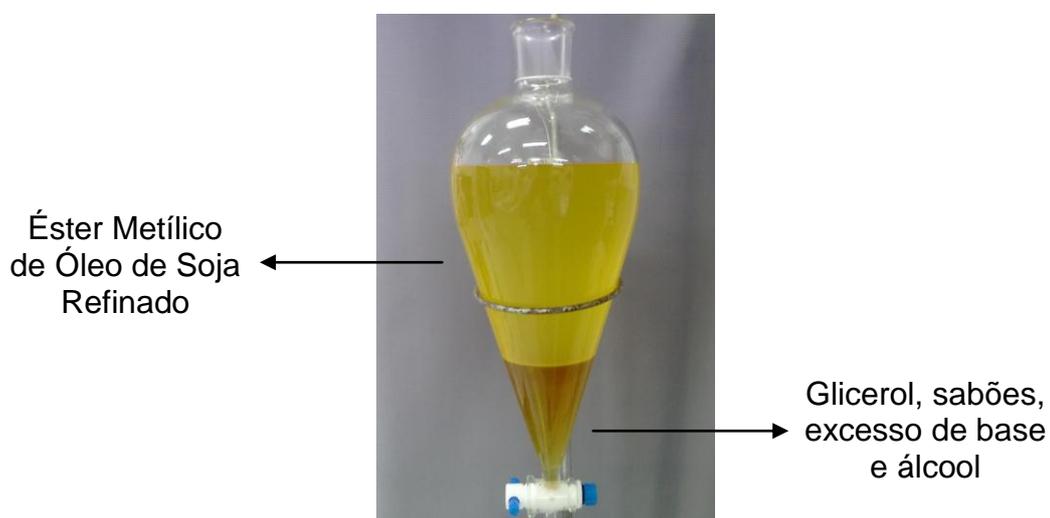


Figura 9 – Visualização da separação de fases após a reação de transesterificação.  
Fonte: Autoria Própria.

Após o tempo de espera, a fase inferior foi retirada e armazenada num recipiente próprio. Em seguida, realizou-se a lavagem do éster metílico com água destilada e solução de ácido clorídrico 0,01M. Foram feitas três lavagens com água

destilada – cada lavagem utilizou 50 mL, totalizando 150 mL e duas lavagens com solução de HCl 0,01M – cada lavagem utilizou 50 mL, totalizando 100 mL. Nos casos em que houve formação de emulsão, lavou-se com uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) para permitir, novamente, a separação de fases.

A lavagem com água é realizada para retirar da fase do éster metílico resíduos de glicerol e sabões. A lavagem ácida é realizada para neutralizar o éster metílico, já que foi utilizado um catalisador alcalino. Para verificar se a lavagem ácida foi eficiente promovendo uma neutralização desse éster, utilizaram-se algumas gotas de indicador fenolftaleína.

Após as lavagens, adicionou-se 20g de sulfato de magnésio anidro para retirar a água que porventura pudesse estar presente no éster. Em seguida, agitou-se vigorosamente por 5 minutos e ocasionalmente durante 30 minutos. Então, realizou-se uma filtração à vácuo com uma bomba própria para essa atividade (Figura 10).



Figura 10 – Sistema de filtração à vácuo do éster metílico de óleo de soja refinado.  
Fonte: Autoria Própria.

A fim de remover o metanol que acaso poderia ainda estar presente no éster, utilizou-se um evaporador rotativo. Num balão de fundo redondo de 1L, adicionou-se o éster metílico até um pouco mais da metade. Esse balão foi conectado ao evaporador, que ficou girando a 100 rpm em banho maria a 80 °C até o momento em que não foi mais verificado o gotejamento de álcool no outro balão conectado ao evaporador (Figura 11).



Figura 11 – Sistema utilizado para evaporação do metanol.  
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.2.2 Caracterização do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado

Os procedimentos adotados para caracterizar o éster metílico obtido após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo de soja refinado. Essas metodologias estão descritas nos itens do subcapítulo 4.2.1.

#### 4.2.3 Produção do Ácido Peracético

Num balão de fundo redondo de 250 mL contendo uma barra magnética adicionou-se 45g de anidrido acético 97,5%. Então, o balão foi conectado a um funil de adição e permaneceu num banho de gelo. Sob agitação magnética realizada pelo Agitador Magnético com Aquecimento FISATOM – 752A, adicionou-se gota a gota a solução de peróxido de hidrogênio (29%). O sistema montado está representado na Figura 12 (LIMA et al., 2011).

O tempo adotado para reação foi de 4h, sob agitação vigorosa e resfriamento, de forma que não ultrapassasse 40 °C (RITTNER, 2001). A adição gota a gota do peróxido e o resfriamento deve-se ao fato de que a adição de peróxido é uma reação exotérmica podendo provocar uma explosão violenta devido à formação de diacetil peróxidos altamente explosivos (SWERN, 1949 apud LIMA,

2011). A solução foi mantida em repouso por no mínimo 12h e posteriormente armazenada num frasco âmbar e mantida armazenada em 5 °C (LIMA et al., 2011).

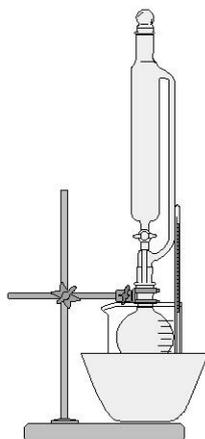


Figura 12 – Sistema utilizado para a produção do ácido peracético.  
Fonte: Autoria Própria.

Os testes foram realizados variando-se a razão massa/massa anidrido acético/solução de peróxido de hidrogênio (29%) de 4,5:1; 3:1; 3:1,5; 3:2 e 1:1.

#### 4.2.3.1 Teor de Ácido Peracético

O teor de ácido peracético foi determinado adaptando-se o método da Peróxidos do Brasil PBO-BM-2303-0. A determinação do teor de ácido peracético e de peróxido de hidrogênio nas soluções produzidas foi realizada adicionando, num béquer de 1L, 500 mL de uma solução de ácido sulfúrico 2N e gota a gota uma solução de permanganato de potássio 0,1 N até observação de coloração levemente rósea. Então, essa solução foi até uma temperatura próxima de 0 °C com auxílio de um banho de gelo. Num erlenmeyer de 300mL, adicionou-se 150mL dessa solução e 1mL da amostra de ácido peracético anteriormente preparada e homogeneizou-se. Titulou-se a mistura com solução de permanganato de potássio 0,5N até o aparecimento de uma coloração rósea permanente. Em seguida, adicionou-se 10 mL de solução aquosa de iodeto de potássio recém preparada (os primeiros 3mL gota a gota) e então procedeu-se a titulação com tiossulfato de sódio 0,1N até quase

o desaparecimento da coloração amarelada. Nesse ponto, adicionou-se 5mL de uma solução de amido  $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor na solução. Uma prova em branco também foi realizada (apenas com a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N). (PROXITANE<sup>®</sup> - PB0-BM-2303-01).

O teor de peróxido é dado pela equação (1). O teor de ácido acético é dado pela equação (2).

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = A \cdot f_1 \cdot N_1 \cdot 17008/V \quad (1)$$

$$C_{\text{peracético}} = (B - C) \cdot f_2 \cdot 3800/V \quad (2)$$

A: Volume de solução de permanganato de potássio 0,5 N utilizada na titulação da amostra (mL);

B: Volume de solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação da amostra (mL);

C: Volume de solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação da prova em branco (mL);

$C_{\text{peróxido}}$ : Concentração de peróxido de hidrogênio (ppm);

$C_{\text{ác. Peracético}}$ : Concentração de ácido peracético (ppm);

$N_1$ : normalidade da solução de permanganato de potássio utilizada na titulação da amostra;

$f_1$ : Fator de correção de solução de permanganato de potássio utilizada na titulação da amostra;

$f_2$ : Fator de correção de solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação da amostra.

Para obter-se o resultado expresso em percentagem, deve-se dividir o resultado por 10000.

#### 4.2.4 Reação de epoxidação utilizando as soluções de ácido peracético produzidas no laboratório

Num balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 50g do EMOSR, e gota a gota, 70 mL da solução de ácido peracético. A mistura ficou sobre agitação

e aquecimento a 45 °C em um banho de água e gelo por uma hora. As reações foram realizadas utilizando proporções molares 1:0,9 e 1:1,1 éster metílico/ácido peracético. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde se retirou a fase inferior, correspondente ao ácido acético, e lavou-se a fase superior duas vezes com 100mL de bicarbonato de sódio 10% até o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização. A fim de remover a água residual, adicionou-se 5g de sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo o EPOSR e então agitou-se vigorosamente por 5 minutos e em seguida manteve-se em repouso durante 30 minutos (RITNER, 2001). Para remover o sulfato de magnésio, realizou-se uma filtração à vácuo.

Foram testados dois tipos de solução de ácido peracético, a primeira produzida conforme o procedimento 4.2.3 e a segunda uma solução de ácido peracético comercial. Para as soluções produzidas foram testadas as razões molares Éster Metílico/Ácido Peracético de 1:0,9 e 1:1,1.

#### 4.2.5 Reação de epoxidação utilizando o ácido peracético comercial 15%

Num balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 250g do EMOSR, e gota a gota, 350 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura ficou sobre agitação e aquecimento a 45 °C em um banho de água e gelo por uma hora (Figura 13). As reações foram realizadas utilizando proporções molares 1:0,9 e 1:1,1 éster metílico/ácido peracético. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação (Figura 14), onde se retirou a fase inferior, correspondente ao ácido acético, e lavou-se a fase superior duas vezes com 100mL de bicarbonato de sódio 10% até o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização. A fim de remover a água residual, adicionou-se 10g de sulfato de magnésio anidro a um erlenmeyer contendo o EPOSR e então agitou-se vigorosamente por 5 minutos e em seguida manteve-se em repouso durante 30 minutos (RITNER, 2001). Para remover o sulfato de magnésio, realizou-se uma filtração à vácuo.

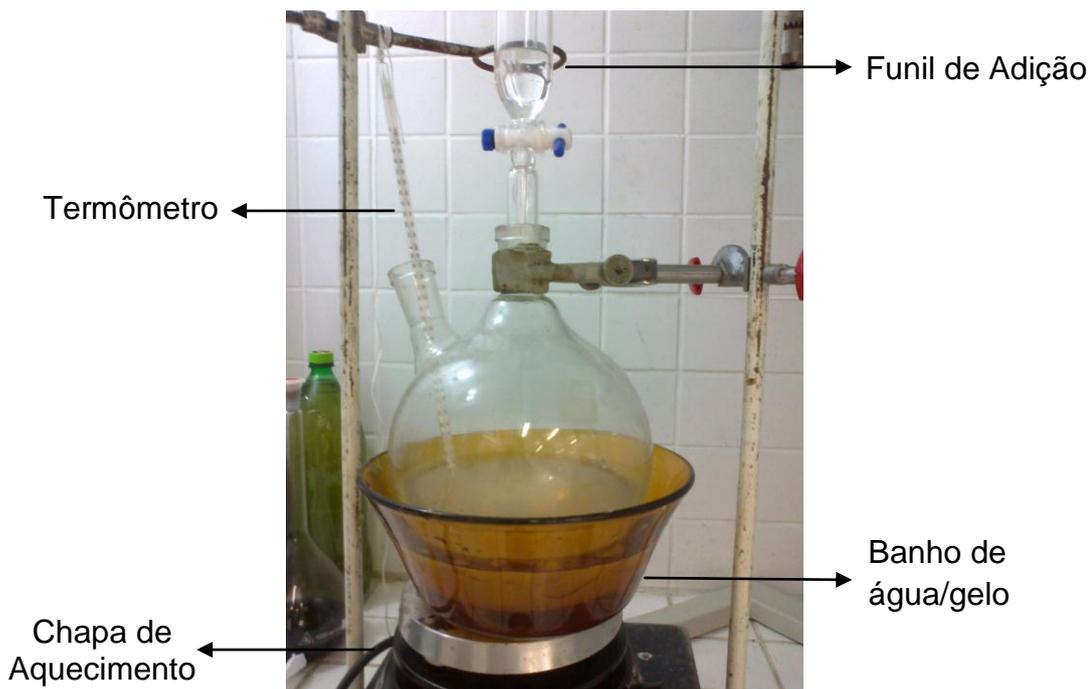


Figura 13 – Sistema utilizado para a realização da reação de epoxidação.  
Fonte: Autoria Própria.

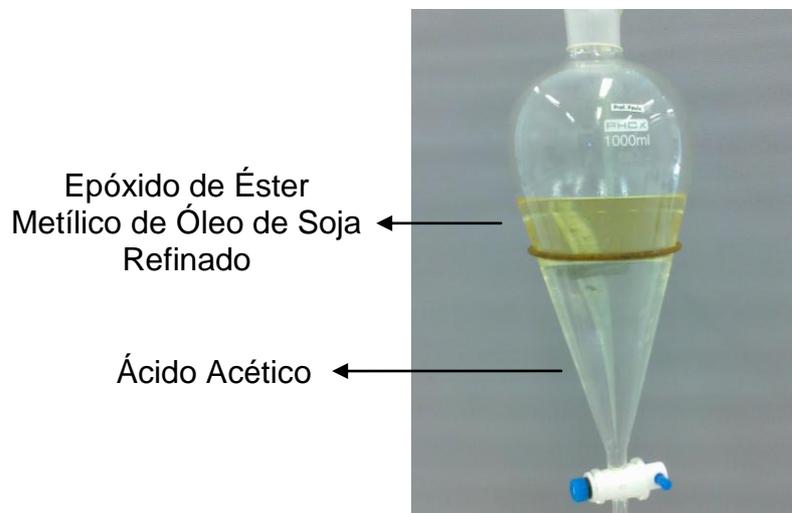


Figura 14 – Visualização da separação de fases após a reação de epoxidação.  
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.2.6 Caracterização do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado

O epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado foi caracterizado por meio dos Índices de Iodo (AOCS Cd 1-25), Hidroxila (AOCS Cd 13-60) e Oxigênio

Oxirano (ASTM D 1652-97); Densidade Relativa; Viscosidade; e Teor de Umidade e Voláteis (AOCS Da-2a-48).

As metodologias adotadas para a determinação dos índices de iodo, densidade relativa e teor de umidade e voláteis estão descritas no item 4.2.1.

#### 4.2.6.1 Índice de Hidroxila (AOCS Cd 13-60)

Para a determinação do Índice de Hidroxila, pesou-se em um balão de fundo redondo de 250 mL, 10g da amostra do epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado. Adicionou-se 5mL do reagente piridina-anidrido acético (3 volumes/1 volume) e colocou-se o balão num banho-maria por 1 hora sobre refluxo. Após o aquecimento, adicionou-se 10 mL de água por meio do condensador para o balão e aqueceu-se em banho-maria com tempo adicional de 10 minutos em refluxo. Utilizando um total de 25 mL de álcool butílico, lavou-se internamente o condensador e os lados do balão. Por fim, adicionou-se 1mL de solução indicador de fenolftaleína e titulou-se com potassa alcoólica 0,5 M até a coloração rosa. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença do epóxido para se obter o branco.

Paralelamente ao experimento anterior, pesou-se 9g do epóxido num erlenmeyer para a determinação da acidez. Adicionou-se 10 mL de piridina e 1mL de solução indicadora de fenolftaleína. Titulou-se com potassa alcoólica 0,5 M até a coloração ficar rosa.

O índice de hidroxila foi determinado pela seguinte expressão:

$$I.H = [B + (W \cdot A/C) - S] \cdot N \cdot 56,1/W \quad , \quad \text{onde:}$$

A: Volume da solução de KOH necessária para titulação de acidez, em mL;

B: Volume da solução de KOH necessária para titular o branco, em mL;

C: Massa da amostra usada para a titulação da acidez, em g;

S: Volume da solução de KOH necessária para titular a amostra acetilada, em mL;

W: Massa da amostra usada para acetilação, em g;

N: Normalidade ou molaridade da potassa alcoólica.

#### 4.2.6.2 Oxigênio Oxirano (ASTM D 1652-97)

Na determinação do Oxigênio Oxirano, pesou-se 0,4g da amostra do epóxido num erlenmeyer, e então, 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 0,1N até que a solução passasse da cor azulada para esverdeada. Anotou-se o volume gasto na titulação.

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

$$E = 4,3 \cdot V \cdot N / W \quad , \quad \text{onde:}$$

E: Porcentagem do teor de epóxido, %;

V: Volume gasto na titulação, em mL;

N: Normalidade da solução de ácido perclórico;

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

#### 4.2.7 Caracterização por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

O óleo de soja refinado, o éster metílico de óleo de soja refinado e o epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado também foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Em tubos de ressonância de 5mm de diâmetro, foram colocados 30mg do composto a ser analisado, 0,7 mL de clorofórmio deuterado e uma gota da referência TMS (tetrametilsilano).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Os resultados obtidos em relação às características físico-químicas do óleo de soja refinado estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Análises Físicas e Químicas do Óleo de Soja Refinado**

ANÁLISES <sup>1</sup>	ÓLEO DE SOJA REFINADO	REFERÊNCIA <sup>2</sup>
Índice de Acidez (mg KOH·g <sup>-1</sup> )	0,7 ± 0,1	máximo 0,3
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> ·g <sup>-1</sup> )	129,5 ± 0,7	120 - 143
Densidade relativa a 20 °C	925,2 ± 0,0	919 - 925
Índice de Saponificação (mg KOH·g <sup>-1</sup> )	193,2 ± 0,4	189 - 195
Teor de Sabão (ppm de oleato de sódio)	0	-
Teor de Umidade (% H <sub>2</sub> O)	0,03 ± 0,02	-
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	30,5 ± 0,01	-

(1) Análises realizadas conforme metodologia da AOCS, exceto densidade relativa.

(2) Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Fonte: Autoria Própria.

A partir dos dados da Tabela 1 é possível verificar que o óleo de soja refinado apresentou um elevado índice de acidez (0,73 mg KOH·g<sup>-1</sup>), superior ao limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

O índice de acidez é a característica que permite verificar o estado de conservação do óleo, que está relacionado com a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação. Luminosidade e aquecimento aceleram a decomposição dos triglicerídeos, provocando rancidez e formação de ácidos graxos livres (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004; COSTA et. al., 2006 apud PELANDA, 2009).

O índice de iodo permite avaliar o grau de insaturação do óleo, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio, no caso iodo (SILVA, 2005). Para o óleo de soja analisado, o índice de iodo apresentado (129,5 mg I<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup>) está dentro dos limites da ANVISA.

O índice de saponificação indica a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade conhecida de óleo. “Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa de álcali (soda cáustica ou potassa alcoólica) forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, conhecido popularmente como sabão” (MORETTO et al., 1998; MORETTI, 2007). O índice de saponificação (I.S.) próximo ao limite estabelecido para o óleo de soja refinado ( $193,2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ) demonstra alto teor de matéria saponificável. Além disso, o I.S. pode ser utilizado para o cálculo da massa molar do óleo: quanto maior o I.S., menor a massa molar do triglicerídeo (SILVA, 2005). Conforme mostrado no APÊNDICE A, a massa molar encontrada para o óleo foi  $861,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

A partir da diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, a quantidade de triglicerídeo presente no óleo pode ser determinada. Essa quantidade é expressa em índice de éster (I.E.) (SILVA, 2005). O I.E.encontrado para o óleo de soja refinado foi igual a  $195,5 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$  indicando elevado teor de triglicerídeos.

O teor de sabão igual a 0 para o óleo analisado indica alcalinidade zero da amostra.

O teor de umidade indica a quantidade de água presente na amostra, que propicia a formação de sabão (MARCHETTI, 2005). Para o óleo de soja analisado, o teor de umidade foi baixo.

A elevada viscosidade cinemática do óleo de soja refinado ( $30,5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) é indicativa de que as moléculas de triglicerídeos presentes no óleo dificultam sua fluidez. Assim, a reação de transesterificação foi realizada com a finalidade de retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo original e reduzir a viscosidade do óleo, melhorando sua característica lubrificante.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO

Os resultados obtidos em relação às características físico-químicas do éster metílico de óleo de soja refinado estão representados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Análises Físicas e Químicas do Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado**

<b>ANÁLISES<sup>1</sup></b>	<b>EMOSR</b>	<b>REFERÊNCIA<sup>2</sup></b>
Índice de Acidez (mg KOH·g <sup>-1</sup> )	0,12 ± 0,00	máximo 0,5
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> ·g <sup>-1</sup> )	117,8 ± 2,5	Anotar <sup>3</sup>
Densidade relativa a 20 °C	883,3 ± 0,6	850 - 900
Índice de Saponificação (mg KOH·g <sup>-1</sup> )	160,4 ± 1,3	189 - 195
Teor de Sabão (ppm de oleato de sódio)	0,17 ± 0,02	-
Teor de Umidade e Voláteis (% H <sub>2</sub> O)	0,005 ± 0,007	0,05
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4,4 ± 0,0	3,0 - 6,0

(1) Análises realizadas conforme metodologia da AOCS

(2) Resolução ANP nº 04 de 02 de fevereiro de 2010.

(3) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

Fonte: Autoria Própria.

Diferentemente do óleo de soja refinado, o éster metílico derivado desse óleo, apresentou índice de acidez (0,12 mg KOH·g<sup>-1</sup>) abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), indicando um bom estado de conservação desse óleo.

A densidade relativa a 20 °C encontrada para o éster metílico de óleo de soja refinado (883,3 kg·m<sup>-3</sup>) indica que ela está dentro do limite estabelecido pela ANP para o diesel.

O teor de sabão igual a 0,17 ppm de oleato de sódio para o éster metílico de óleo de soja refinado analisado indica uma alcalinidade superior à encontrada para o óleo de soja refinado devido a uma pequena quantidade de resíduos de catalisador alcalino.

O índice de éster encontrado para o éster metílico de óleo de soja refinado foi igual a 160,23 mg KOH·g<sup>-1</sup>. Comparando-se com o valor encontrado para o óleo de soja refinado, é possível verificar uma redução do número de triglicerídeos.

O teor de umidade próximo de 0 para o éster metílico indica que o processo de adição de MgSO<sub>4</sub> e uma posterior filtração à vácuo foram eficientes para remover parte da água residual que permaneceu após as lavagens aquosas.

A análise da viscosidade cinemática do éster metílico de óleo de soja refinado permite concluir que a reação de transesterificação foi eficiente e de extrema importância para reduzir a viscosidade do óleo original (a viscosidade cinemática a 40 °C encontrada para o éster metílico foi igual a  $4,4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). A análise visual da separação das fases após a reação, bem como a redução da viscosidade em relação ao óleo de soja refinado exemplificam a eficiência da transesterificação, que apresentou rendimento igual a 92%.

Entretanto, os índices de iodo semelhantes entre o óleo de soja refinado e o éster metílico de óleo de soja refinado ( $129,5 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $117,8 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente) indicam que a reação de transesterificação não reduziu consideravelmente o número de insaturações, fazendo-se necessária a doação de mais uma etapa reacional, que é a epoxidação, para reduzir essas ligações.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO PERACÉTICO

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através das reações entre o anidrido acético e peróxido de hidrogênio a fim de se determinar as melhores condições reacionais para produzir o ácido peracético.

Realizaram-se três reações para a primeira condição (4,5:1) e para as demais foram realizadas apenas uma. Para a primeira reação, com razão massa/massa 4,5:1 e para o teste com razão massa/massa 3:1, utilizou-se 430 mL (450 g) de anidrido acético e respectivamente 90 mL e 135 mL de solução de peróxido de hidrogênio (29%). Para os demais testes, a fim de poupar reagente, a escala foi reduzida para uma base de 43 mL (45 g) de anidrido acético. Em relação à primeira condição foram realizadas três determinações a fim de se observar a compatibilidade do método adotado na determinação de ácido acético com o presente caso, cujos resultados foram positivos e estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor de Ácido Peracético

RAZÃO MASSA/MASSA ANIDRIDO ACÉTICO/PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO 29%	TEOR DE ÁCIDO PERACÉTICO <sup>(1)</sup> (%)	TEOR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (%)
4,5:1	8,7 <sup>(a)</sup>	1,7 <sup>(b)</sup>
3:1	9,4	4,0
3:1,5	12,3	10,8
3:2	14,4	14,4
1:1	11,1	3,4
Comercial	11,5	17,6

(1) Adaptado da Peróxidos do Brasil.

(a) Média de 3 determinações.  $\sigma = 0,17$

(b) Média de 3 determinações.  $\sigma = 0$

Fonte: Autoria Própria.

Os teores de ácido peracético nas reações utilizando uma razão massa/massa 4,5:1 e 3:1 mostraram-se bem inferiores ao obtido comercialmente (11,5%). Como a concentração de peróxido de hidrogênio no produto final destas reações era muito baixo, existia a possibilidade de que o peróxido de hidrogênio estivesse atuando como reagente limitante. Aumentando-se a quantidade de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de anidrido acético nas reações com razões massa/massa de 3:1,5 e 3:2 essa hipótese foi comprovada, obtendo-se um teor de peróxido de hidrogênio mais próximo ao comercial e teores de ácido peracético mais elevados.

A razão massa/massa 1:1, aumentando a proporção de peróxidos de hidrogênio mostrou um declínio no teor de ácido peracético em relação a razão 3:2. Desse modo pode-se concluir que a razão massa/massa que apresentou o melhor resultado foi a de 3:2. A utilização de uma solução de peróxido de hidrogênio a 29% dispensa o uso de catalisadores (SWERN, 1949 apud LIMA et al., 2011).

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÁLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO UTILIZANDO AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO PRODUZIDAS NO LABORATÓRIO

Os dados referentes à caracterização dos epóxidos variando-se a porcentagem de ácido peracético e a relação molar éster metílico/ácido peracético estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Caracterização do epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado utilizando as diferentes soluções de ácido peracético**

% ÁCIDO PERACÉTICO <sup>(4)</sup>	RAZÃO MOLAR ÉSTER METÍLICO/ÁCIDO PERACÉTICO	ÍNDICE DE IODO (mg I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	OXIGÊNIO OXIRANO <sup>2</sup> (%)	ÍNDICE DE HIDROXILA (mg KOH.g <sup>-1</sup> de óleo) <sup>1</sup>
8,7	1:0,9	19,2	6,7	12,2
8,7	1:1,1	17,8	7,6	9,6
9,4	1:0,9	16,7	8,1	45,1
9,4	1:1,1	17,8	8,6	16,4
11,1	1:0,9	17,9	8,2	22,5
11,1	1:1,1	17,2	8,7	29,3
12,3	1:0,9	17,8	7,7	*
12,3	1:1,1	16,4	8,1	*
14,4	1:0,9	15,5	6,9	*
14,4	1:1,1	14,2	7,3	36,0
11,5 <sup>3</sup>	1:1,1	17,7	10,0	2,3

(1) Análises realizadas conforme metodologia da AOCS.

(2) Método ASTM D 1652.

(3) Ácido Peracético Comercial.

(4) Adaptado da Peróxidos do Brasil.

(\*) Análise não realizada, pois não havia quantidade suficiente de amostra.

Fonte: Autoria Própria.

Os valores de % de oxigênio oxirano indicam que as concentrações mais altas de ácido peracético (14,4%) produzem menos anéis epóxidos (6,9 e 7,3% com razões de 1:0,9 e 1:1,1, respectivamente) do que a solução 11,1% (8,29 e 8,7% com razões de 1:0,9 e 1:1,1, respectivamente). Estes resultados indicam que soluções muito concentradas (14,4%) diminuem o índice de iodo, ou seja, reduzem o número de insaturações, mas geram menos anéis oxiranos. Estas soluções muito concentradas geram uma maior quantidade de ácido acético como um dos produtos da reação de epoxidação. Provavelmente a alta concentração de ácido acético está forçando a hidrólise dos epóxidos, gerando os compostos di-hidroxilados. Este argumento pode ser comprovado pela análise (Tabela 5) do Índice de Hidroxila (I.H.) das soluções de ácido peracético 14,4% e 11,5% (comercial) que indicam uma quantidade muito maior de hidroxilas no produto da epoxidação do éster metílico de

óleo de soja refinado com a solução de ácido peracético 14,4% do que a 11,5% (36,0 e 2,3 respectivamente). Com relação à razão molar pode-se verificar claramente que a proporção 1:1,1 apresentou melhores resultados que a relação molar 1:0,9 ésteres metílicos de óleo de soja/ácido peracético. Além disso, foi verificado que a solução de ácido peracético comercial continha um teor de ácido igual a 11,5% e não de 15% como esperado. Isso se deve ao fato do longo período de armazenamento desse ácido, ocasionando uma redução em sua concentração (Tabela 5).

Porém, embora apresentado uma concentração inferior à esperada, optou-se pela realização da reação de epoxidação utilizando o ácido peracético comercial. Como a quantidade de ácido peracético disponível não era suficiente para a produção em escala piloto, a Indústria Peróxidos do Brasil Ltda. cedeu, gentilmente, um novo ácido peracético comercial 15%.

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE ÉSTER METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA REFINADO UTILIZANDO O ÁCIDO PERACÉTICO COMERCIAL 15%

Os resultados obtidos em relação às características físico-químicas do epóxido de éster metílico de óleo de soja refinado utilizando o ácido peracético comercial 15% estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Análises Físicas e Químicas do Epóxido de Éster Metílico de Óleo de Soja Refinado produzido com o ácido peracético comercial 15%**

ANÁLISES <sup>1</sup>	EPOS <sup>R</sup>
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> )	10,2 ± 0,1
Teor de Umidade (% H <sub>2</sub> O)	0,1 ± 0,0
Índice de Hidroxila (mg KOH.g <sup>-1</sup> óleo)	19,1 ± 0,5
Densidade relativa a 20 °C (kg.m <sup>-3</sup> )	948 ± 2,0
Oxigênio Oxirano (% O.O)	8,3 ± 0,8
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	8,9 ± 0,1

(1) Análises realizadas conforme metodologia da AOCS, exceto densidade relativa.

Fonte: Autoria Própria.

Os resultados da Tabela 5 mostram que o índice de iodo, usado para o monitoramento das reações de epoxidação e de abertura dos anéis oxiranos

(MORETTI, 2007), sofreu uma redução significativa de  $117,8 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  (EMOSR) para  $10,2 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  (EPOSR) indicando que houve uma diminuição no número de ligações duplas provavelmente devido à formação de anéis oxiranos.

O índice de hidroxila foi utilizado para determinar se ocorreu a hidrólise do anel oxirano. Como pode ser observado na Tabela 5, o índice de hidroxila de  $19,1 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$  é indicativo de que há hidroxilas no epóxido. Isso se deve ao fato da elevada concentração do ácido peracético utilizada para a reação de epoxidação. Como explicado anteriormente, soluções de ácido peracético muito concentradas geram uma maior quantidade de ácido acético como um dos produtos da reação de epoxidação que está forçando a hidrólise dos epóxidos gerando os compostos di-hidroxilados. Além disso, o aumento da viscosidade cinemática do epóxido ( $8,9 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) em relação ao éster metílico ( $4,4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é um indicativo da confirmação da reação de conversão das ligações duplas em anéis oxiranos. Provavelmente, este valor de viscosidade pode estar ainda maior devido a presença das hidroxilas, formadas pela hidrólise dos anéis oxiranos. As ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas de diferentes moléculas desse composto dificultam o escoamento do epóxido e aumentam a viscosidade.

A análise de oxigênio oxirano do epóxido sintetizado igual a 8,3% indica que apesar de terem ocorrido algumas reações de hidrólise, a reação de epoxidação foi realizada com sucesso, pois o resultado é expresso em porcentagem de oxigênio oxirano e deve ser superior a 6,3% (BALTACIOGLU H. BALKOSE, 1999; PARREIRA, 2003).

## 5.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$ DO ÓLEO INICIAL, DO ÉSTER METÍLICO E DOS EPÓXIDOS

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  referentes às amostras de cada etapa estão apresentados entre as Figuras 15 a 20.

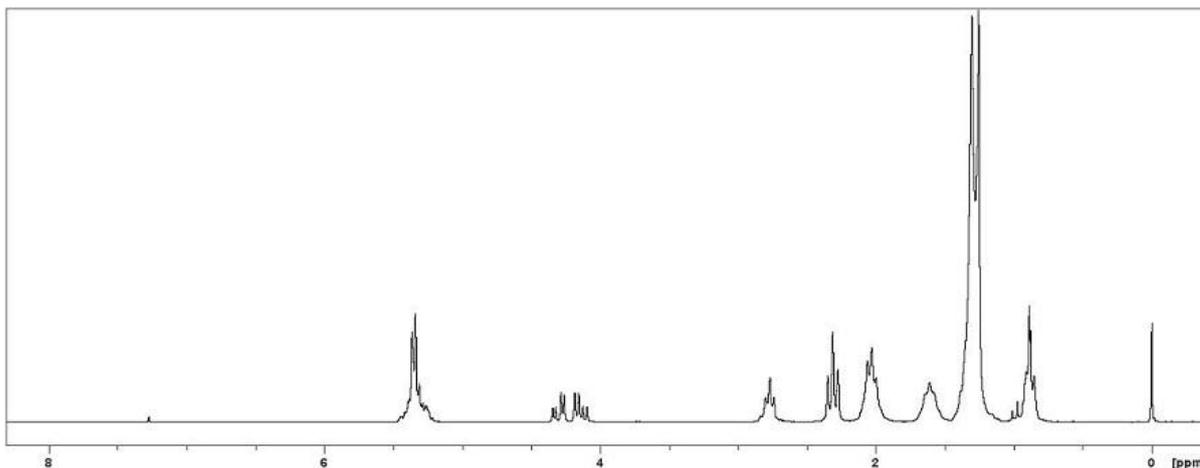


Figura 15 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  200MHz do OSR em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência

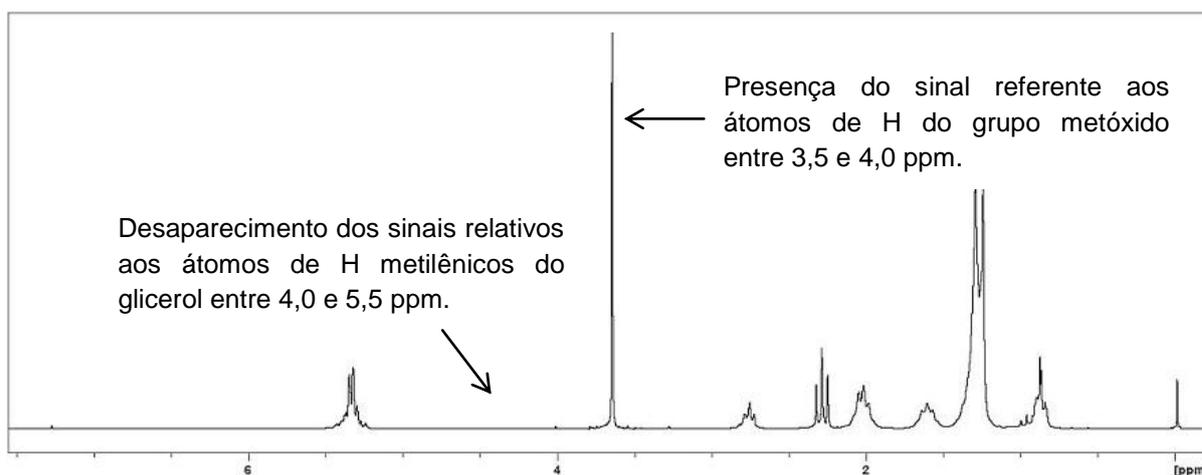


Figura 16 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  200MHz do EMOSR em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência.

Ao comparar os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do OSR (Figura 15) com o do EMOSR (Figura 16), é possível verificar o desaparecimento dos sinais relativos aos átomos de hidrogênio metilênicos do glicerol, entre as regiões de 4,0 e 4,5 ppm e entre 5,0 e 5,5 ppm, indicando a ausência do glicerol, subproduto da reação de transesterificação. Além disso, ocorre o aparecimento de um sinal entre a região 3,5 e 4,0 ppm referente aos átomos de hidrogênio do grupo metila oriundos do metanol, indicando a formação do éster metílico.

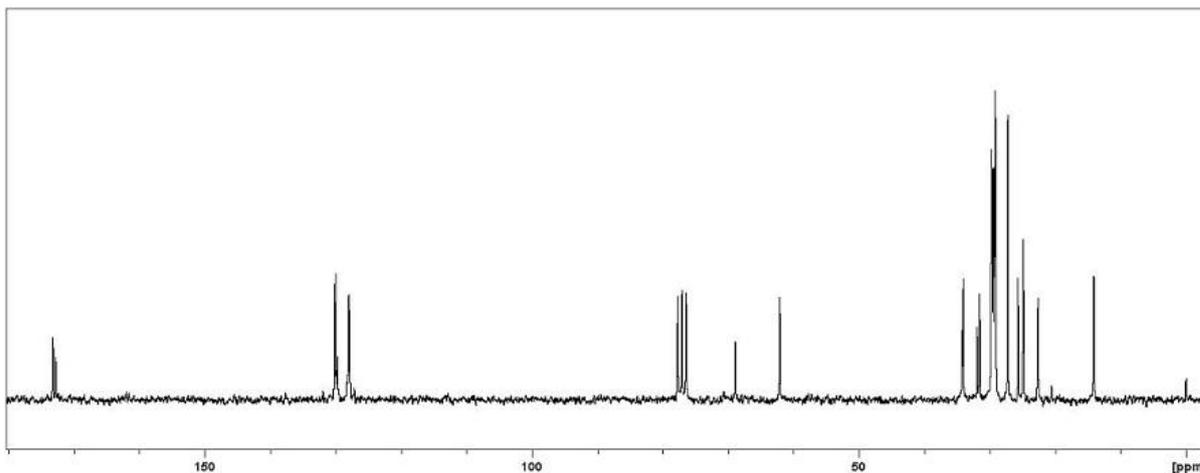


Figura 17 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  200MHz do OSR em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência

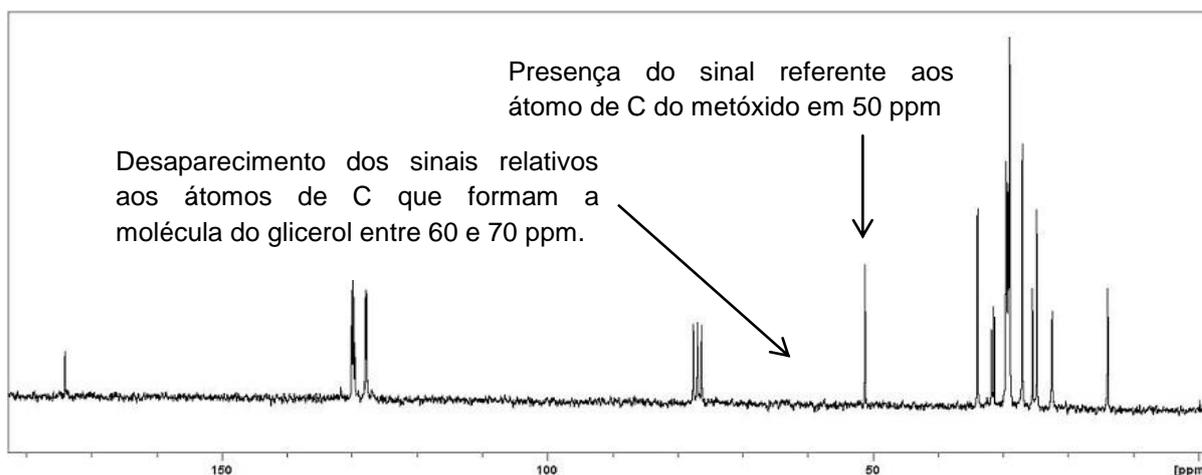


Figura 18 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  200MHz do EMOSR em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência.

Ao comparar os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do OSR (Figura 17) com o do EMOSR (Figura 18), é possível verificar 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. Além disso, ocorre 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.

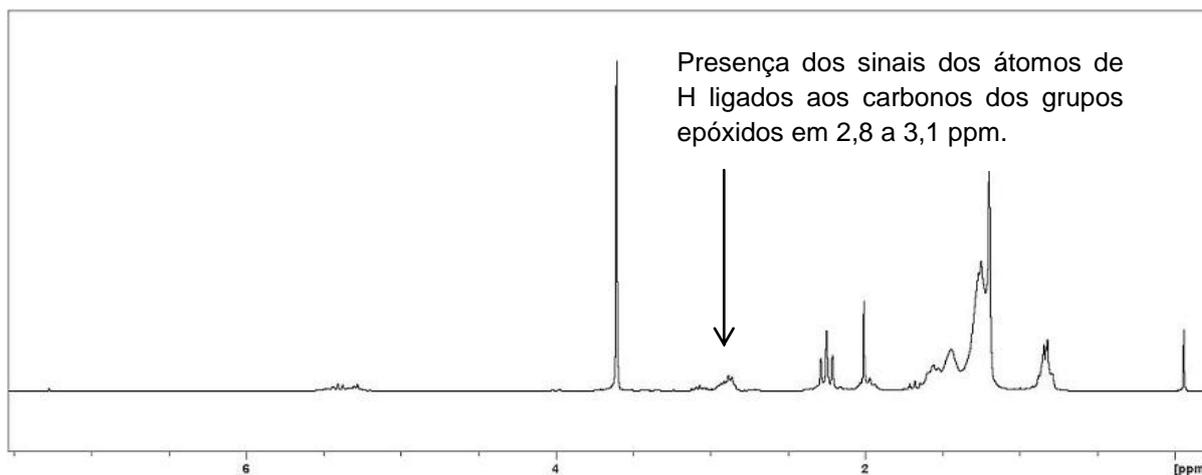


Figura 19 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  200MHz do EPOSR (ácido comercial 15%) em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência.

O desaparecimento dos sinais relativos aos átomos de hidrogênio olefínicos presentes no óleo de soja nas regiões entre 5,2 e 5,4 ppm, a diminuição dos sinais referentes ao hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$  vizinhos aos carbonos insaturados, em 2 ppm e o aparecimento dos sinais dos átomos de hidrogênios ligados aos carbonos dos grupos epóxidos, na região 2,8 a 3,1 ppm comprovam a ocorrência da reação de epoxidação ao comparar o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do EMOSR (Figura 16) com o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do EPOSR (Figura 19).

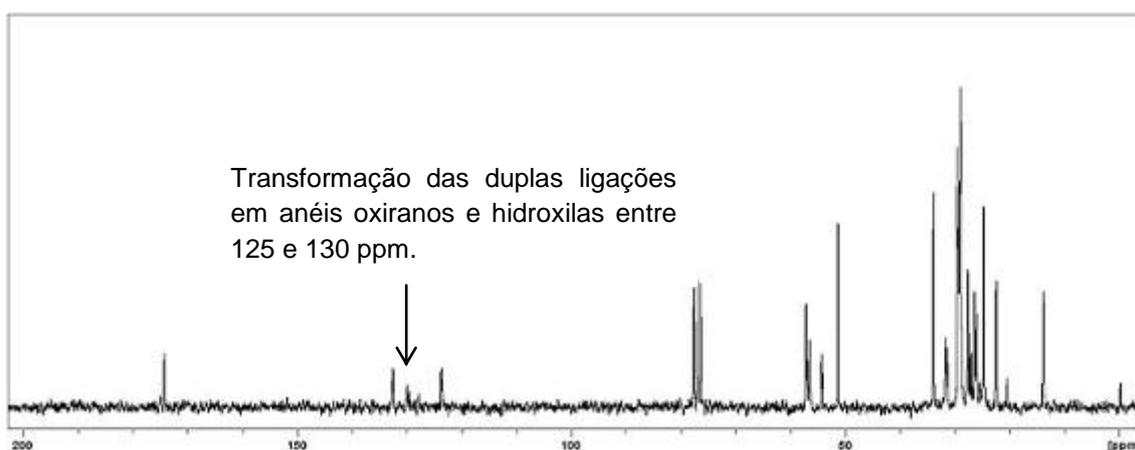


Figura 20 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  200MHz do EPOSR (ácido comercial 15%) em  $\text{CDCl}_3$  usando TMS como referência.

A partir da análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do EMOSR (Figura 18) e do EPOSR (Figura 20) é possível verificar a alteração da característica dos sinais

entre 130 e 125 ppm, indicando a transformação de grande parte das duplas ligações em anéis oxiranos, além de aparecerem outros tipos de insaturações, ou seja, vizinhas a anéis oxiranos ou carbonos de hidroxilas formados após a hidrólise dos anéis oxiranos. Já na região entre 50 e 60 ppm observa-se, além do sinal referente a metila do éster metílicos, outros sinais referentes aos carbonos ligados aos oxigênios do anel oxirano ou aos oxigênios das hidroxilas formadas a partir da hidrólise dos anéis oxiranos.

A Figura 21 ilustra os produtos majoritários que foram obtidos em cada etapa reacional (transesterificação e epoxidação).

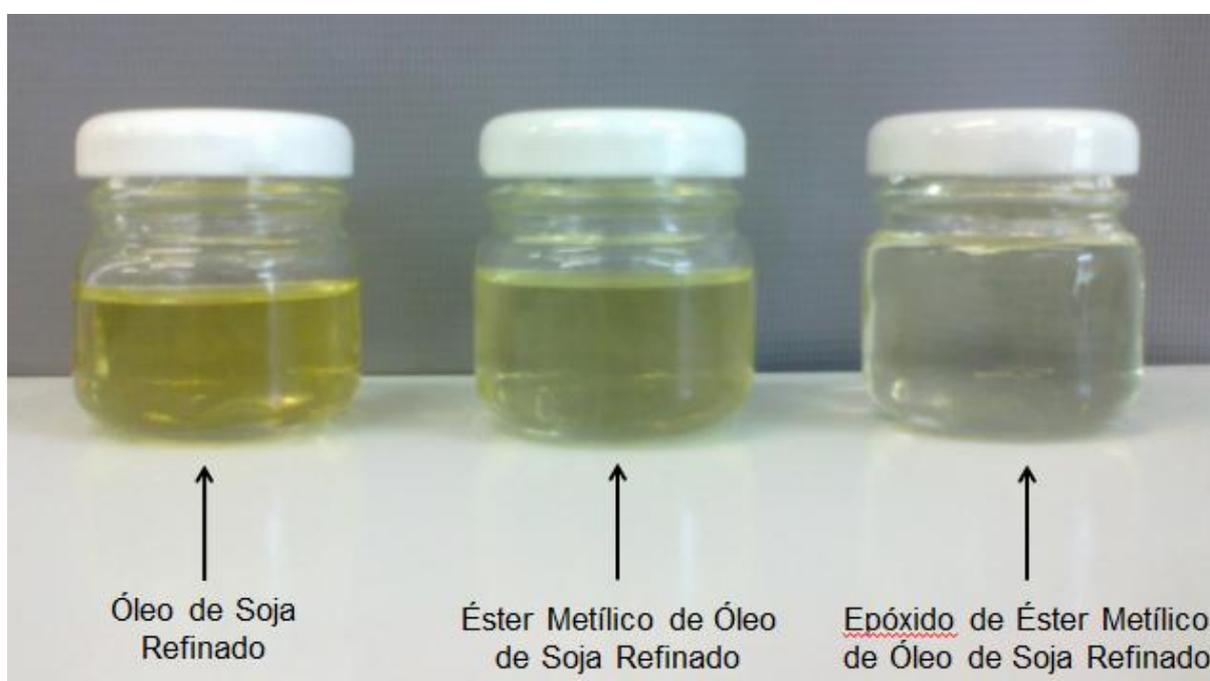


Figura 21 – Amostras dos produtos obtidos em cada reação.

Fonte: Autoria própria.

## 6 CONCLUSÃO

Por meio da realização desse trabalho, foi possível verificar que a metodologia adotada para obtenção de um lubrificante proveniente de um óleo vegetal foi satisfatória. A viscosidade é uma das características principais de um lubrificante e sua determinação foi fundamental para caracterizar os produtos das etapas reacionais.

O elevado índice de iodo ( $129,5 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e elevada viscosidade cinemática a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $30,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) do óleo de soja refinado indica que esse óleo não deve ser aplicado para fins lubrificantes devido à elevada viscosidade e baixa estabilidade oxidativa por isso a necessidade das modificações químicas.

A etapa de transesterificação foi de extrema importância para melhorar as características lubrificantes haja vista a redução da viscosidade cinemática a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  do éster metílico ( $4,4 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Essa redução deve-se ao fato da saída da molécula do glicerol presente no óleo de soja original melhorando as características de fluidez do éster metílico. Porém, a presença de insaturações na molécula do éster metílico (elevado índice de iodo,  $117,8 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) indica a necessidade de mais uma etapa reacional.

A epoxidação mostrou-se eficiente pois o produto dessa reação apresentou índice de iodo igual a  $10,2 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  e elevado índice de oxigênio oxirano (8,3%). O pequeno aumento da viscosidade cinemática a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  em relação ao éster metílico ( $8,9 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para o epóxido) deve-se ao fato da presença de moléculas de hidroxilas no produto epoxidado, fato que pode ser comprovado por meio da comparação dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

A respeito da produção do ácido peracético em laboratório, permite-se comentar que os epóxidos produzidos com soluções de ácido peracético mais concentradas (14,4%) reduzem mais os valores de índice de iodo dos epóxidos do que as soluções mais diluídas (8,7%) indicando uma maior redução das insaturações, mas os produtos epoxidados apresentam uma menor % de oxigênio oxirano, ou seja, soluções mais concentradas provocam a hidrólise dos epóxidos inicialmente formados. Dentre os resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que o processo de epoxidação mais eficiente foi o que usou soluções de ácidos peracéticos próximos de 11% numa razão molar 1:1,1.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 4 02.02.2010 retificada DOU 22.02.2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Republicada dia 20.06.2000.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Cd 3d-63**: Acid Value.

\_\_\_\_\_. **AOCS Cd 13-60**: Hydroxyl Value.

\_\_\_\_\_. **AOCS Cd 1-25**: Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method.

\_\_\_\_\_ **AOCS Da-2a-48**: Moisture and Volatile Matter, Air Oven Method

\_\_\_\_\_. **AOCS Cd 3b-76**: Saponification Value.

\_\_\_\_\_. **AOCS Cc 17-95**: Soap in Oil Titrimetric Method.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING OF MATERIAL. **ASTM D 1652-97**: Epoxy Content of Epoxy Resins. West Conshohocken, PA, 2003.

ARBAIN, Noor H.; SALIMON, Jumat. Synthesis And Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based JatropaCurcas Oil As Biolubricant Base Stocks. Journal of Science and Technology, p. 47–58, 2011.

CAMPANELLA, Alejandrina; BALTANAS, Miguel A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. **Chemical Engineering and Processing**, 46, p. 210–221, 2007.

CASTROL. **Viscosidade**. Disponível em:

<<http://www.castrol.com/castrol/sectiongenericarticle.do?categoryId=9025406&contentId=7047476>>

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, Sevim Z.; ASADAUSKA, Svajus. Lubricant base stocks from vegetable oils. **Industrial Crops and Products**, n. 11, p. 279-282, 2000.

FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S.; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FROEHNER, Sandro; LEITHOLD, Juliana; LIMA, Luiz F. Jr. Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. **Quim. Nova**, v.30, n.8, p.2016-2019, 2007.

GERIS, Regina; SANTOS, Nádia A. C.; AMARAL, Bruno A.; MAIA, Isabelle S; CASTRO, Vinicius D.; CARVALHO, José R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GOUD, Vaibhav V.; PRADHAN, Narayan C.; PATWARDHAN, Anand V. Epoxidation of Karanja (Pongamia glabra) Oil by  $H_2O_2$ . **JAOCs**, v. 83, n. 7, 2006.

HWANG, H.-S., ADHVARYU, A., ERHAN, S. Z. Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.

KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of éster metílico. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 2, p. 193-200, 2001.

KUCEK, Karla Thomas. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em:  
< [http://dSPACE.c3sl.ufpr.br:8080/dSPACE/bitstream/1884/1906/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_final.pdf](http://dSPACE.c3sl.ufpr.br:8080/dSPACE/bitstream/1884/1906/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o_final.pdf) >. Acesso em: 08 abr. 2011, 22:13.

LATHI, Piyushi S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B 69**: Environmental Sweden, p. 207-212, 2007.

LIMA, Leonardo V. das C.; OLIVEIRA, Paulo R. de; GUERRERO, Palimécio G. Jr.; SANTOS, Eliziane H.; VIESSER, Renan V.; COSTA NETO, Pedro R. Síntese de ácido peracético para produção de potenciais biolubrificantes. **XVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR**, Ponta Grossa, 28 a 30 de setembro de 2011.

MANDARINO, José M. G.; ROESSING, Antônio C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 40 p. Londrina: Embrapa Soja, 2001.

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

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. 216 f. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001. Disponível em:  
< <http://ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/jbmariano.pdf> >. Acesso em: 08 abr. 2011, 22:35.

MORETTI, Tássia V. **Desenvolvimento de Adesivo Poliuretano a Partir de Óleo de Mamona**. 2007. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Química Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998.

MÜLLER. **Lei de Newton e Viscosidade**. Disponível em:  
<[http://www.enq.ufsc.br/muller/operacoes\\_unitarias\\_a/AULA4\\_Lei\\_de\\_newton.htm](http://www.enq.ufsc.br/muller/operacoes_unitarias_a/AULA4_Lei_de_newton.htm)>. Acesso em 25 set., 2011.

PEIXOTO, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja refinado/ácido linoléico comercial/etanol hidratado, a 25 °C. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica** – FEQ, UNICAMP, 2005.

PELANDA, Flaviana Maira. **Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado**. 2009. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

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. Disponível em: < <http://cutter.unicamp.br/document/?code=000473883&opt=1> >. Acesso em 23 jul., 2011.

PIANOVSKI JÚNIOR, Guilherme. **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos**: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.

PIRES, Alfredo T. N.; BRITO, Marcos A. de; YUNES, S. **Determinação da densidade de líquidos e sólidos**. Introdução ao Laboratório de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009. Disponível em: < <http://www.qmc.ufsc.br/~santiago/download/qmc5119/EXPERIENCIA%2004.pdf> > Acesso em: 10 abr. 2011, 19:37.

PROXITANE® - PB0-BM-2303-01. **Determinação de concentração em soluções de desinfecção**. Disponível em: <[http://www.peroxidos.com.br/docroot/chem\\_brazil/static\\_files/attachments/14\\_paa\\_permang\\_iodom\\_sols.pdf](http://www.peroxidos.com.br/docroot/chem_brazil/static_files/attachments/14_paa_permang_iodom_sols.pdf)>. Acesso em: 3mar. 2011.

RAMOS, Luiz P., DOMINGOS, Anderson K., KUCEK, Karla T., WILHELM, Helena M. Éster metílico: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p. 28-37, 2003.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quim. Nova**, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.

RITTNER, Herman. **Tecnologia das matérias graxas**.3 v. São Paulo: H. Rittner, 2001.

SALIH, N. et al. Synthetic biolubricant basestocks based on environmentally friendly raw materials. **Journal of King Saud University – Science** (2011).

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; ABDULLAH, Bashar M. Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2011.

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia; YOUSIF, Emad. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, 112, p. 519–530, 2010.

SCHUCHARDT, Ulf, SERCHELI, Ricardo, VARGAS, Rogério M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, n.1, p.199-210, 1998.

SILVA, C. L. M., Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Dissertação (Mestrado em Química, na área de Química Inorgânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SINDIRREFINO. Disponível em: <<http://www.sindirrefino.org.br/>>

VOLLHARDT, K. Peter C.; SCHORE, Neil Eric. **Química orgânica: estrutura e função**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WAGNER, H., LUTHER, R., MANG, T. Lubricant base fluids on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis**, v. 221, p. 429-442, 2001.

WUST, Elisiane. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; Mc LEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

ZHANG, Y.; ZHONG, Li; CHUANG, K. T.; FAN, H. Factors affecting production of nonaqueousperacetic acid in tubular packed reactors. **Front. Chem. Eng.**, 2, p. 196–203, 2008.

APÊNDICE A – Cálculo da massa molar do óleo de soja refinado a partir do índice de saponificação

Valor do índice de saponificação adotado igual ao valor máximo permitido pela ANVISA para essa característica:

$$\begin{array}{r} 1\text{g de óleo} \\ X \end{array} \qquad \begin{array}{r} 195 \cdot 10^{-3}\text{g de KOH} \\ 3 \cdot 56\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de KOH} \end{array}$$

$$X = 1\text{g (óleo)} \cdot 3 \cdot 56\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{KOH}) / 195 \cdot 10^{-3}\text{g (KOH)} = 861,54\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ óleo}$$

## APÊNDICE B– Cálculo da quantidade de álcool e de catalisador necessários para a transesterificação

Para uma garrafa de óleo de soja refinado (900 mL):

$$m_{\text{garrafa de óleo cheia}} = 855,93\text{g}$$

$$m_{\text{garrafa de óleo vazia}} = 31\text{g}$$

$$m_{\text{real do óleo}} = (855,93 - 31)\text{g} = 824,93\text{g}$$

\* Quantidade de álcool (metanol):

$$\begin{array}{cc} 6 \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CH}_3\text{OH}) & 861,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{óleo}) \\ X & 824,93\text{g} (\text{óleo}) \end{array}$$

$$X = 824,93\text{g} (\text{óleo}) \cdot 6 \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CH}_3\text{OH}) / 861,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{óleo}) = 183,84\text{g CH}_3\text{OH}$$

$$\rho = m/V \therefore V_{\text{CH}_3\text{OH}} = m/\rho = 183,84\text{g} / 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 232,7 \text{ mL} \cong 233\text{mL}$$

\* Quantidade de catalisador (hidróxido de potássio):

$$\begin{array}{cc} 1\text{g} (\text{óleo}) & 0,3\text{g de KOH} \\ 824,93\text{g} (\text{óleo}) & Y \end{array}$$

$$Y = 824,93\text{g} (\text{óleo}) \cdot 0,3 \cdot 10^{-3}\text{g} (\text{KOH}) / 1\text{g} (\text{óleo}) = 0,247479 \text{ g KOH}$$

Valor real da quantidade de catalisador:

$$0,247479\text{g KOH} + (0,7 \cdot 10^{-2} \cdot 824,93\text{g} (\text{óleo})) = 6,02\text{g KOH.}$$