



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JEFFERSON FELIPE DOS SANTOS CRUZ

**QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: ANÁLISE COMPARATIVA DA  
OBTENÇÃO DE LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS PELA EPOXIDAÇÃO DO  
ÓLEO DE SOJA COMERCIAL E USADO EM FRITURA**

CUITÉ – PB

2022

JEFFERSON FELIPE DOS SANTOS CRUZ

**QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: ANÁLISE COMPARATIVA DA  
OBTENÇÃO DE LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS PELA EPOXIDAÇÃO DO  
ÓLEO DE SOJA COMERCIAL E USADO EM FRITURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Licenciatura em Química da Universidade  
Federal de Campina Grande para a obtenção do grau  
de Licenciado em Química.

**Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos**

CUITÉ - PB

2022

C957q

Cruz, Jefferson Felipe dos Santos.

Química e sustentabilidade: análise comparativa da obtenção de lubrificantes biodegradáveis pela epoxidação do óleo de soja comercial e usado em fritura. / Jefferson Felipe dos Santos Cruz. - Cuité, 2022.

53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos".

Referências.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Óleo usado. 4. Epoxidação. 5. Óleo de fritura. 6. Biolubrificante. 7. Biocombustível. I. Santos, José Carlos Oliveira. II. Título.

CDU 665.75(043)

JEFFERSON FELIPE DOS SANTOS CRUZ

**QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: ANÁLISE COMPARATIVA DA  
OBTENÇÃO DE LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS PELA EPOXIDAÇÃO DO  
ÓLEO DE SOJA COMERCIAL E USADO EM FRITURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da  
Universidade Federal de Campina Grande para a obtenção do grau de Licenciado em Química.

Julgada e Aprovada em:

23 / Agosto / 2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – (Orientador)

UFCG – CES

---

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto - (Examinador)

UFCG – CES

---

Profª. Dra. Joana Maria Farias Barros - (Examinadora)

UFCG – CES

A Deus por todas as coisas. Aos meus pais, Marinaldo e Roselma, por todo amor, dedicação e incentivo. A minha avó, Francisca (Tinan), por todos os ensinamentos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todo cuidado, amparo e força durante a realização desse curso, principalmente nos momentos de dificuldade enfrentados, não me permitindo desistir.

Aos meus pais, Marinaldo Rodrigues da Cruz e Roselma Pereira dos Santos, pela importância dada a minha educação. Aos meus avós, em especial a minha avó paterna, Francisca Maria Rodrigues, por todos os ensinamentos recebidos. Aos meus irmãos e demais familiares que ajudaram nessa caminhada. A minha Madrasta, professora Cleonice Lima, por todo incentivo.

A minha namorada Keithy Makari pela paciência, amor e compreensão nos momentos de dificuldade, e por todo incentivo e contribuição na realização deste trabalho e conclusão deste curso.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos pela orientação, dedicação e contribuição prestada na construção deste trabalho e na minha formação acadêmica, pelos ensinamentos e conselhos. Agradeço aos professores Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto e Dra. Joana Maria Farias Barros, por aceitarem compor essa banca examinadora e pelas valiosas contribuições.

Aos professores do curso de química, Ana Regina, Gustavo, Renato, Paulo Sérgio, Jacqueline, Juliano, Ladjane, José Antônio, Cláudia, José Carlos de Paula, Denise, e aos professores dos cursos de física, matemática e biologia, que tanto contribuíram para a minha formação profissional. A professora Anamélia que foi fundamental na minha escolha pela química ainda no ensino médio, e que tanto contribuiu a minha formação, sendo minha preceptora na Residência Pedagógica e nos estágios supervisionados. Ao professor e amigo Fagner Lima.

Aos colegas de turma, em especial a Vanessa, Monali, Bruna, por todo companheirismo. Aos amigos que fiz durante a graduação, em especial a Jardel, Igor, Maely, Kaliane, Cícero, Anderson, Évany, Thayla, Amanda, pelos momentos de descontração que tanto foram importantes, minha gratidão.

Aos amigos da vida, Vinícius, Maycon, João Victor, Túlio, Henrique, Weverton, Ysak, Fernando, Tatiana, Eduardo, e tanto outros que não citei aqui, pela amizade e incentivo.

A UFCG e todos os funcionários, em especial aos do CES, por todo respeito e acolhimento.

Aos membros do Laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental, por suas contribuições e momentos compartilhados durante a pesquisa.

“Se eu soubesse antes o que sei agora,  
erraria tudo exatamente igual.”

Humberto Gessinger

## RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis tem resultado em impactos ambientais que suscitam o desenvolvimento de energia renováveis. Uma excelente alternativa é a pesquisa de fontes de energia e de produção de bens que não dependam de matérias-primas fósseis. Assim como há uma preocupação com a escassez do petróleo e com o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para produção de energia, atualmente observa-se outro problema que atinge a todos: a poluição. Embora o óleo de fritura represente uma porcentagem ínfima do lixo, o seu impacto ambiental é muito grande no ecossistema. A produção de biolubrificantes a partir de óleos vegetais é uma alternativa. Uma das metodologias para síntese de biolubrificantes é a transesterificação com etanol, seguida da epoxidação com ácido peracético do óleo vegetal melhorando suas características lubrificantes. Este trabalho consiste na produção de biolubrificantes a partir de óleo de soja de fritura, oriundo de um Restaurante Universitário da Universidade Federal de Campina Grande e comparar com o biolubrificante do óleo de soja comercial. Os materiais envolvidos no processo foram caracterizados através de suas propriedades químicas e físico-químicas. A transesterificação, que transformou os óleos em biodiesel, propiciou um rendimento de 96% para o biodiesel etílico do óleo de fritura e 98% para o biodiesel etílico do óleo comercial. Já a epoxidação, reação que transforma o biodiesel em biolubrificante, propiciou um rendimento de 85% para o biolubrificante etílico do óleo de fritura e 87,3% para o biolubrificante etílico do óleo comercial. Os produtos obtidos tiveram suas propriedades adequadas em comparação com os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Desta forma, a produção de lubrificantes biodegradáveis poderá ajudar de forma significativa na diminuição do impacto ambiental do uso de materiais fósseis para produção de lubrificantes, bem como do lançamento de óleo de fritura no meio ambiente.

**Palavras-chave:** Meio Ambiente, Óleo usado, Biomassa, Epoxidação, Sustentabilidade.



## ABSTRACT

The use of fossil fuels has resulted in environmental impacts that give rise to the development of renewable energy. An excellent alternative is the search for energy sources and the production of goods that do not depend on fossil raw materials. Just as there is a concern about the scarcity of oil and the development of sustainable alternatives for energy production, there is currently another problem that affects everyone: pollution. Although frying oil represents a tiny percentage of waste, its environmental impact is very large on the ecosystem. The production of biolubricants from vegetable oils is an alternative. One of the methodologies for the synthesis of biolubricants is transesterification with ethanol, followed by epoxidation with peracetic acid of vegetable oil, improving its lubricating characteristics. This work consists in the production of biolubricants from soybean oil for frying, coming from a university restaurant of the Federal University of Campina Grande and comparing with the biolubricant from commercial soybean oil. The materials involved in the process were characterized through their Chemical and physical-chemical properties. Transesterification, which transformed the oil into biodiesel, provided a yield of 96% for the ethyl biodiesel from frying oil and 98% for the ethyl biodiesel from commercial oil. Epoxidation, a reaction that transforms biodiesel into a biolubricant, provided a yield of 85% for the ethyl biolubricant in the frying oil and 87,3% for the ethyl biolubricant in the commercial oil. The products obtained had their properties adequate in comparison with the parameters established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. In this way, the production of biodegradable lubricants can significantly help to reduce the environmental impact of the use of fossil materials for the production of lubricants, as well as the release of frying oil into the environment.

**Keywords:** Environment, Used Oil, Biomass, Epoxidation, Sustainability.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja residual: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem .....	25
Figura 2 - Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja comercial: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem. ....	25
Figura 3 - Processo de produção e purificação do biolubrificante de óleo de soja residual.....	26
Figura 4 - Processo de produção e purificação do biolubrificante de óleo de soja comercial.....	27
Figura 5 - Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo .....	38
Figura 6 - Etapas da reação de transesterificação utilizando etanol .....	39
Figura 7 - Reação de epoxidação de um triacilglicerídeo .....	43
Figura 8 - Epoxidação de um grupo alceno utilizando ácido peracético.....	43
Figura 9 - Representação da estrutura do anel oxirano .....	44

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos referentes a matéria-prima.....	35
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos ésteres do óleo de soja comercial e residual (biodiesel). .....	40
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos dos epóxidos de óleo de soja (biolubrificantes) .....	44

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
$C_3H_5(OH)_3$	Glicerol
$CO_2$	Dióxido de Carbono
g	Gramas
GEE	Gases de Efeito Estufa
HCl	Ácido Clorídrico
KI	Iodeto de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
M	Molar
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
meq	Miliequivalente
mg	Miligramas
mL	Mililitro
N	Normal
$Na_2S_2O_3$	Tiosulfato de Sódio
$NO_x$	Óxidos de Nitrogênio
R-COOH	Ácido Graxo
SABESP	Companhia do Saneamento Básico do Estado de São Paulo
$SO_2$	Dióxido de Enxofre
v/v	Volume/Volume

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.</b>	<b>A Energia No Contexto Sustentável.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.</b>	<b>Óleos Vegetais e Potenciais De Aplicação.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.</b>	<b>A Problemática Do Óleo De Soja Residual De Fritura .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.</b>	<b>Biolubrificantes.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.</b>	<b>Procedimento De Obtenção Do Biodiesel e Do Biolubrificante.....</b>	<b>24</b>
4.1.1.	Transesterificação.....	24
4.1.2.	Epoxidação .....	26
<b>4.2.</b>	<b>Caracterização Físico-Química .....</b>	<b>27</b>
4.2.1	Índice de Acidez (AOCS Cd3d-63).....	28
4.2.2	Índice de Iodo (AOCS Cd 1-25).....	28
4.2.3	Teor de Sabão (AOCS Cc 17-95).....	29
4.2.4	Índice de Saponificação (AOCS Cd 3b-76) .....	29
4.2.5	Índice de Peróxido (AOCS Cd 8-53).....	30
4.2.6	Densidade Relativa.....	30
4.2.7	Teor de cinzas.....	31
4.2.8	Teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48) .....	31
4.2.9	Viscosidade Dinâmica .....	32
4.2.10	Índice de Hidroxila (AOCS Cd 13-60).....	32
4.2.11	Oxigênio Oxirano (AOCS Cd 9-57).....	33
4.2.12	Oxidação e Estabilidade .....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A energia está presente de forma crucial em nossas vidas. Não se pode criar energia, mas é possível transferi-la de uma forma para outra através de processos de conversão. Por sua vez, as revoluções industriais foram responsáveis diretas pelas mudanças das fontes e formas de produzir e utilizar a energia.

Na sociedade contemporânea a demanda de energia aumenta progressivamente e os padrões de produção e consumo modernos acarretam grandes impactos ao meio ambiente. Nesse sentido, o estudo da matriz energética é fundamental para o planejamento do desenvolvimento sustentável, uma vez que, esta é produto da relação entre oferta, transformação e emprego final da energia.

As fontes primárias de energia são classificadas em renováveis e não renováveis. As fontes não renováveis apresentam-se de maneira finita e são poluentes, à medida que emitem quantidades excessivas de gases na atmosfera, provocando problemas de saúde e ambientais. Já as fontes renováveis são aquelas que não se esgotam. Contudo, algumas formas de aproveitar as fontes de energias renováveis não são sustentáveis.

Atualmente a matriz energética apresenta como principais fontes de energia as reservas de petróleo, as reservas de gás natural e o carvão. Essas fontes são provenientes dos combustíveis fósseis que são não renováveis e sua queima gera gases poluentes que são lançados na atmosfera, acarretando em danos catastróficos ao meio ambiente e a saúde humana.

A queima indiscriminada dos combustíveis fósseis provoca impactos ambientais locais como a poluição urbana do ar, impactos regionais como é o caso da chuva ácida que se forma a partir da emissão de enxofre, nitrogênio, matéria particulada e ozônio. Assim como, ocasiona impactos ambientais globais como o efeito estufa que se agrava pela emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), principal gás acusado de elevar as temperaturas da terra.

Com a crescente procura e consumo de automóveis a cada ano, as emissões de gases poluentes na atmosfera provenientes da queima dos combustíveis derivados do petróleo, principalmente a gasolina e o diesel, só aumentam. Além disso, surgem outros problemas como o descarte incorreto dos lubrificantes utilizados nos automóveis, que em sua maioria são de origem mineral, apresentando baixo potencial reciclável e deficiência de gerenciamento de resíduos.

É praticamente impossível gerar energia sem agredir o meio ambiente de alguma forma, tanto que, a grande maioria dos problemas ambientais contemporâneos enfrentados são produtos da necessidade de obtenção e consumo de energia.

Contudo, soluções técnicas são propostas para amenizar os danos causados ao meio ambiente pelos processos de geração e utilização da energia. Dentre as rotas alternativas apresentadas está à implementação cada vez mais intensa de fontes renováveis de energia e o aprimoramento das tecnologias de produção e emprego da energia disponível.

A biomassa emergiu como potencial fonte alternativa a substituição dos combustíveis fósseis para a produção de energia, uma vez que se apresenta como matéria-prima renovável, biodegradável, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

O termo biomassa compreende toda matéria orgânica de origem vegetal e animal que pode ser convertida em energia utilizável. A energia gerada pela biomassa, comumente chamada “energia verde” ou “bioenergia”, pode ser obtida pela queima direta e também por processamento químico. Os óleos vegetais, por exemplo, são empregados na produção de lubrificantes biodegradáveis como alternativa a substituição dos lubrificantes derivados do petróleo, apresentando vantagens do ponto de vista ambiental com a redução da emissão de poluentes, e técnico, como a alta lubricidade, alto índice de viscosidade, alto ponto de fulgor e a baixa perda por evaporação.

O óleo de soja residual, popular óleo de cozinha, é um óleo de origem vegetal que comumente é descartado de maneira inapropriada, provocando graves problemas ambientais, principalmente pela contaminação do solo e do oceano, apresenta por outro lado, potencial utilização na produção de biolubrificante, biodiesel, na fabricação de sabão, detergentes, tintas, resinas e outros produtos biodegradáveis.

Portanto, o presente projeto de pesquisa tem por finalidade sintetizar lubrificantes biodegradáveis a partir do óleo de soja residual e comercial, e realizar um estudo comparativo de suas propriedades frente à caracterização físico-química, com vistas a minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte incorreto do óleo usado em fritura e dos lubrificantes minerais derivados do petróleo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

- Obter lubrificantes biodegradáveis pela epoxidação etílica do óleo de soja usado em fritura e do óleo de soja comercial.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Produzir os ésteres etílicos por meio da transesterificação do óleo de soja usado em fritura e do óleo de soja comercial;
- Epoxidar os ésteres etílicos oriundos do óleo de soja usado em fritura e do óleo de soja comercial, utilizando ácido peracético;
- Caracterizar através de análises físico-químicas o óleo de soja usado em fritura e o óleo de soja comercial, os ésteres etílicos e os epóxidos de ésteres etílicos obtidos a partir destes óleos.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. A Energia No Contexto Sustentável

Em decorrência da tomada de consciência dos impactos ambientais provocados pela humanidade para o desenvolvimento das nações, a sustentabilidade tem sido foco de debates em diversos segmentos do meio acadêmico.

De acordo com Goldemberg (2003), as agressões antropogênicas ao meio ambiente se tornaram significantes após a Revolução Industrial, especialmente no século XX, em decorrência do aumento populacional e do consumo per capita, principalmente nos países industrializados. A revolução industrial desencadeou uma exploração desenfreada dos recursos naturais, empregando diversas tecnologias para a obtenção de energia, sem precaução ou conhecimento das possíveis consequências (LIMA *et al.*, 2018).

O grande marco da Primeira Revolução Industrial foi a máquina à vapor de James Watt. Concomitantemente, outro importante acontecimento dessa época foi a substituição do uso do carvão vegetal pelo carvão mineral. A partir da Segunda Revolução Industrial, o petróleo ganhou destaque no cenário energético devido sua versatilidade, passando a competir com o carvão. Como consequência da exploração do petróleo e do carvão mineral, houve uma intensificação da poluição do ar, da água e do solo. Com a Terceira Revolução Industrial surgiram as empresas multinacionais, as indústrias químicas e eletrônicas cresceram, tornando maior a dependência de recursos energéticos. De encontro a esses avanços, efeitos da degradação ambiental como o agravamento do efeito estufa, chuva ácida e mudanças climáticas, já eram perceptíveis. “Infelizmente, a percepção da importância da questão ambiental só emergiu por conta das consequências negativas do crescimento econômico irresponsável” (LIMA, 2012, p. 3).

O padrão de produção e consumo da sociedade contemporânea demanda cada vez mais emprego de energia, causando diversos impactos ao meio ambiente. Os impactos ambientais originados pela obtenção de energia influenciam extremamente no desenvolvimento sustentável, e o conhecimento deles torna-se essencial para o estudo e elaboração de propostas e estratégias energéticas (LIMA *et al.*, 2018).

A redução acelerada das reservas de combustíveis fósseis e os processos de extração, transporte e refinamento do petróleo são responsáveis por diversos danos ambientais (EREDA,

2004). Embora se tenha conhecimento dos danos ambientais provenientes da dependência dos combustíveis fósseis como fonte de energia, Ramos *et al.* (2017) destacam que cerca de 80% da energia gerada no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo. Em decorrência disso, tem-se a intensificação do efeito estufa, pela liberação e acúmulo dos gases (GEE) na atmosfera, aumentando o aquecimento global gradativamente.

Os combustíveis fósseis são essenciais à indústria e a economia de um país. Todavia, a escassez aguda, os altos preços e os níveis de emissão de gases poluentes, tem aumentado o crescente interesse em combustíveis alternativos mais limpos (BOKADE; YADAV, 2007), o que torna a infraestrutura de transporte atual vulnerável devido sua dependência a combustíveis de origem fóssil.

As estimativas de esgotamento das reservas de petróleo incentivaram pesquisadores a buscar também alternativas para combustíveis e derivados, como os lubrificantes que tem como base, óleos diferentes dos óleos minerais, com vistas a reduzir a contaminação causada com a utilização dos lubrificantes convencionais (YADAV; BOKADE, 1996).

Estima-se que sejam utilizados em torno de 40 milhões de toneladas de lubrificantes por ano, sendo 20 milhões descartados incorretamente no meio ambiente (MORAIS, 2019). Em torno de 50% dos lubrificantes vendidos no mundo são lançados ao meio ambiente por aplicações de perda total, volatilidade, derramamento ou acidentes graves (HORNER, 2002; RUDNICK; ERHAN, 2006). De acordo com Syahir *et al.* (2019), mais de 95% dos lubrificantes que voltam ao meio ambiente são de base mineral. Nesse contexto, outras formas de energia, sobretudo renováveis, estão sendo estudadas, desenvolvidas e aperfeiçoadas com destino a conter ou até mesmo eliminar os impactos ambientais provocados durante as fases da produção energética, desde a matéria-prima até o consumidor final (ARBAIN; SALIMON, 2010). Por esse motivo, a matriz energética brasileira vem apresentando uma nova composição, menos dependente de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural, enquanto fontes alternativas de energias renováveis aumentam sua presença. A exemplo do exposto, a biomassa tem atraído bastante atenção pela sua versatilidade, possibilitando a utilização pela queima direta ou indireta, nesse caso, podendo ser transformada em combustíveis por meio de processos termoquímicos, biológicos ou químicos, como pirólise, gaseificação, liquefação, esterificação ou transesterificação, entre outros.

A biomassa é uma das fontes de energia mais abundantes e sustentáveis, lançando menos CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> ao ambiente, além de apresentar um equilíbrio entre captura e emissão de gás

carbônico no ciclo de produção de energia. Entre as mais variadas fontes de biomassa disponíveis encontram-se os óleos vegetais, que são exaustivamente pesquisados, devido seu elevado conteúdo energético. Os óleos de origem vegetal apresentam ainda potencial utilização para a produção de combustíveis e derivados, como lubrificantes, biodegradáveis.

### 3.2. Óleos Vegetais e Potenciais De Aplicação

O cultivo e a produção de oleaginosas exercem uma função fundamental no fornecimento de matéria-prima para a indústria não alimentícia. Os óleos vegetais são os insumos renováveis de maior importância na fabricação de agentes tensoativos, cosméticos e lubrificantes, na indústria química (CARLSSON, 2009).

Óleos e gorduras são substâncias naturais que consistem em misturas de ésteres derivado de ácidos graxos e glicerol (BIERMANN; METZGER, 2008). Os óleos vegetais são formados majoritariamente pela esterificação de uma molécula de glicerol [ $C_3H_5(OH)_3$ ] e três moléculas de ácidos graxos (R-COOH) denominados de triglicerídeos (90 % a 98 %). Outros componentes são observados, como fosfatídeos, resinas, traços de metais, tocoferóis, pigmentos, esteróides, dentre outros. Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser iguais ou diferentes entre si e são formados por ácidos carboxílicos de 4-30 átomos de carbono.

A composição é a principal responsável pelas propriedades apresentadas por um óleo vegetal, e o comportamento desse óleo é comumente analisado sob três fatores: o número de carbono das cadeias dos ácidos graxos, o número de duplas ligações nas cadeias carbônicas e a distribuição destes nas moléculas de triglicerídeos das oleaginosas. As propriedades físico-químicas dos óleos vegetais podem ser afetadas ainda, pelas condições climáticas, o tipo do solo, e também pelo processo de extração.

Ensaio frequentemente utilizados para verificar a qualidade e aplicabilidade dos óleos vegetais, são: viscosidade, índice de acidez, índice de iodo, índice de refração, índice de saponificação (O'BRIEN, 2004; POLITI *et al.*, 2013).

Devido sua vasta extensão territorial e o clima diversificado, o Brasil se destaca por seu potencial de produção de óleos naturais. As regiões sul, sudeste e centro-oeste destacam-se pelo cultivo da soja e do algodão, sendo a produção de soja majoritária nessas regiões. As regiões norte e nordeste têm como destaque a produção de palma, babaçu e mamona (LUTZ, 2008).

A presença da dupla ligação impossibilita a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, pelo dobramento da cadeia, estabelecendo a formação de dois segmentos e diminuindo as interações de Van der Waals em ácidos graxos insaturados. Dessa forma, identificamos que óleos insaturados tendem a ser líquidos e os saturados sólidos (O'BRIEN, 2004). O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que, três insaturações são mais comuns (WUST, 2004; ALBUQUERQUE, 2006).

Espera-se para os próximos anos, um considerável aumento na demanda por óleos vegetais na indústria de lubrificantes, uma vez que, os óleos vegetais são favorecidos quando comparados aos fluidos sintéticos, principalmente por seu aspecto renovável (BISWAS *et al.*, 2007; METZGER, 2009; SALIMON *et al.* 2010a). Dessa forma, tem-se direcionado atenção as tecnologias que introduzem os óleos vegetais como biocombustíveis e lubrificantes industriais (METZGER, 2009).

De acordo com Willing (2001), o que torna os óleos vegetais aplicáveis como material base para lubrificantes e fluidos funcionais é a estrutura dos triglicerídeos. Os ácidos graxos são as substâncias que promovem a capacidade de lubrificação aos óleos (WALSH, 2002). A estrutura dos triglicerídeos propiciam qualidades desejáveis a um lubrificante de origem vegetal, devido à alta resistência gerada pela presença das cadeias polares, sugerindo um lubrificante de forte interação com superfícies metálicas, reduzindo o atrito e desgaste (SALIH *et al.*, 2011; EREDA, 2004; SALIMON, 2010c). Outras vantagens dos óleos vegetais são a baixa toxicidade, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade, altos índices de viscosidade (SANTOS, 2004).

Pode-se obter ácidos graxos para a síntese de biolubrificante através do óleo de girassol, soja, linhaça, canola e mamona (METZGER; BORNSCHEUER, 2006), pinhão manso (RESUL *et al.*, 2012), óleo de rícino, óleo de dendê (SALIMON *et al.*, 2010d). Contudo, há desvantagens da utilização direta de óleos vegetais como biolubrificante, das quais, a baixa estabilidade termoxidativa e a alta viscosidade (ERHAN *et al.*, 2006). Dessa forma, modificações químicas são utilizadas com a finalidade de converter os óleos vegetais insaturados em produtos estáveis termoxidativamente, através da saturação da ligações carbono-carbono por reações de arilação, alquilação, ciclização, hidrólise, hidrogenação, transesterificação, epoxidação e outras.

### 3.3. A Problemática Do Óleo De Soja Residual De Fritura

O óleo de cozinha, de origem vegetal, faz parte do grupo dos lipídios, compostos hidrofóbicos presentes em organismos vegetais e animais. O óleo de cozinha é um líquido espcio de coloração amarelada utilizado para fritar alimentos em grande ou em pouca quantidade.

Os óleos e gorduras logo depois de saturados se tornam inadequados para novas frituras, em razão de conferirem sabor e odor desagradáveis aos alimentos, bem como apresentarem características químicas nocivas à saúde. Não havendo utilização prática para os resíduos domésticos e comerciais, em geral são lançados na rede de esgoto (SILVA *et al.*, 2007).

A quantidade de óleo de cozinha e gordura vegetal descartado no Brasil (FREITAS *et al.*, 2008) é de nove bilhões de litros de óleo de cozinha por ano, desses, apenas 2,5% de óleo de fritura é reciclado, separado, coletado, filtrado e reinserido na cadeia produtiva para atender a diversos segmentos da indústria.

Para Oliveira e Aquino (2010), o descarte indevido de óleos vegetais no meio ambiente é um grave problema ambiental, já que atinge diretamente o equilíbrio ecológico, principalmente em rios, oceanos e solos. A maneira mais eficaz de combate ao descarte de óleo na natureza é a simples conscientização da população e um incentivo à reciclagem possibilitando a utilização para produzir biodiesel. O óleo residual, seja ele proveniente de restaurantes, indústrias ou residências, pode ser utilizado na fabricação de sabão, biodiesel e outros produtos biodegradáveis, como os biolubrificantes (RINALDI *et al.*, 2007).

As desvantagens econômicas e ambientais acometidas pelo descarte indevido do óleo usado em fritura nas redes de esgoto ou nos lixões, por parte do consumidor, são enormes. Ao ser despejado na pia ou no vaso sanitário, o óleo residual fica retido em forma de blocos de gordura nas galerias das redes de esgoto, algo extremamente inconveniente, pois atrai pragas que podem causar várias doenças. Além disso, esse óleo encrustado nos encanamentos prejudica o fluxo das águas pluviais e provoca o extravasamento de água na rede de esgoto e o seu entupimento, levando ao mau funcionamento das estações de tratamento (YUAN *et al.*, 2008). Este óleo descartado atinge rios, que por sua vez desembocam no oceano. Sendo menos denso que a água, ele permanece na superfície, não se misturando com a água, criando assim uma barreira que dificulta a entrada de luz e bloqueia a oxigenação da água (GODOY *et al.*, 2010). Segundo a SABESP (2017), um litro de óleo é capaz de poluir 25 mil litros de água.

O óleo de cozinha usado alcança também aos solos, tanto por meio das margens dos mananciais aquáticos como quando descartados diretamente, impermeabilizando o solo, dificultando o escoamento da água. O óleo contamina o solo e acaba sendo absorvido pelas plantas, prejudicando-as, afetando também o metabolismo das bactérias e outros microrganismos que fazem a degeneração de compostos orgânicos que se tornam nutrientes para o solo. É também pela infiltração no solo que esse óleo de cozinha polui os lençóis freáticos. Além do solo e da água, até mesmo a atmosfera acaba sendo poluída, porque a decomposição do óleo produz o gás metano, que é um gás do efeito estufa, ou seja, é capaz de reter o calor do sol na troposfera, o que aumenta o problema do aquecimento global (SANTOS *et al.*, 2016).

Para Cerqueira e Santos (2008), empregar a diversidade de alternativas de reciclagem do óleo vegetal se torna imprescindível para a minimização dos impactos econômicos e ambientais. Ainda segundo os autores a educação ambiental é fundamental, dado que a orientação referente ao processo de reciclagem do óleo possibilitará um destino mais adequado para esse resíduo, trazendo inclusive uma fonte de renda alternativa e a contribuição socioambiental.

### **3.4. Biolubrificantes**

A inquietação com as questões ambientais e a rápida biodegradabilidade dos óleos vegetais, estimulam pesquisas voltadas ao desenvolvimento de lubrificantes baseados em recursos agricultáveis, como alternativa aos óleos minerais. Para Santos *et al.* (2019), os lubrificantes podem ser de origem mineral, sintética ou vegetal. Os óleos lubrificantes minerais são obtidos do refinamento do petróleo, sendo compostos por hidrocarbonetos como naftas e parafinas, além de traços de enxofre, nitrogênio e metais, apresentam toxicidade e são prejudiciais ao meio ambiente, devido à natureza não degradável. Da maneira semelhante, os óleos lubrificantes sintéticos também são derivados petrolíferos e apresentam em sua composição, olefinas, outros ésteres sintéticos e polialquileno glicóis (SALIMON *et al.*, 2011).

Os lubrificantes têm como função principal reduzir o atrito e a geração de calor entre duas superfícies em movimento relativo através da formação de uma película entre elas, aumentando a vida útil de seus componentes. Mediante a forma de aplicação, os lubrificantes podem exercer ainda funções de refrigeração, limpeza de partes móveis, vedação, isolamento, proteção, transmissão de força mecânica e até transferência de determinadas características físico-químicas a outros

produtos. São bastante utilizados em máquinas e como óleos para corte, contudo, em virtude aos riscos de contaminação ao meio ambiente que podem provocar, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis sintéticos como alternativa para os lubrificantes convencionais provenientes do petróleo. Razões ambientais e econômicas levam a utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas. 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 (SALIMON *et al.*, 2011).

O termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e não tóxicos para os seres vivos (WAGNER *et al.*, 2001). Os biolubrificantes proporcionam, portanto, um avanço no campo do desenvolvimento sustentável, por serem biodegradáveis e menos tóxicos para os seres humanos e ao meio ambiente. Para Salimon *et al.* (2010a), a biodegradabilidade é o aspecto principal no que diz respeito ao destino ambiental de uma substância. Whitby (2005) argumenta que uma substância é considerada biodegradável quando é capaz de ser decomposta em um ano, por meio biológico natural, processos carbonáceos, água e dióxido de carbono.

Um biolubrificante deve apresentar capacidade de reduzir o desgaste de atrito, proteger as peças da corrosão, aumentar o selamento, operar em baixas temperaturas, evitar que detritos e sujeiras entupam os depósitos, além das vantagens procedidas da química do material como: maior lubrificidade, menor volatilidade, índices elevados de viscosidade, maior estabilidade ao cisalhamento, maior detergência, maior dispersância e rápida biodegradação (SALIMON *et al.*, 2010a).

Os lubrificantes biodegradáveis 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 exibem elevada eficiência de lubrificação, contudo, apresentam limitada estabilidade térmica e oxidativa (LATHI; MATTIASSON, 2007; SALIMON *et al.*, 2011). Com a finalidade de fornecer essas características aos lubrificantes de origem vegetal, modificações químicas podem ser empregadas, dentre elas, as reações de transesterificação e de epoxidação.

A transesterificação consiste em uma reação química de um óleo vegetal com um álcool de baixo peso molecular, na presença de um catalisador. Como resultado, obtém-se o éster metílico

ou etílico, conforme o álcool utilizado e glicerol (MEIRELLES, 2012; MALEQUE *et al.*, 2003). Mostra-se como uma alternativa para o beneficiamento do desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, através de um processo simples, cujo produto denominado de éster alquílico, tem características semelhantes ao óleo diesel obtido do petróleo (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009). A reação de transesterificação é reversível, podendo ser realizada na presença de um catalisador ácido ou básico, sendo preferível e comum a utilização de catálise alcalina com hidróxido de sódio ou potássio, por apresentar maior rendimento, fácil manipulação e menor caráter corrosivo. A transesterificação reduz a viscosidade dos óleos e os ésteres produzidos apresentam potencial utilização na produção de derivados oleoquímicos, como lubrificantes, polímeros, plastificantes, papeis, tecidos, alimentos e outros produtos de valor agregado.

Já a epoxidação de óleos vegetais tem sido utilizada na obtenção de lubrificantes biodegradáveis conferindo a estes uma maior estabilidade térmica (EREDA, 2004). A reação de epoxidação apresenta como objetivo a introdução de um novo grupo reativo na cadeia polimérica, atribuindo novas propriedades. A epoxidação consiste na reação de um composto insaturado com um perácido. Adhvaryu *et al.* (2005), destacam que a epoxidação do óleo de soja melhora significativamente a estabilidade térmica e oxidativa do óleo, conferindo potencial de lubrificação em altas temperaturas, uma vez que a tendência de formar depósitos é reduzida. Enquanto Chen-Ching e Chien-Chih (2001) demonstraram que o óleo de soja epoxidado apresenta maior viscosidade quando comparado ao óleo de soja original e o hidrogenado, especialmente em temperaturas baixas, onde a viscosidade é extremamente alta.



## 4 METODOLOGIA

O óleo de soja comercial foi produzido por indústria brasileira e adquirido no comércio local (Cuité-PB) e o óleo de soja usado em fritura foi adquirido no restaurante universitário situado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande. As amostras foram coletadas, purificadas e submetidas a processos de transesterificação e epoxidação.

O processo de purificação do óleo residual foi realizado seguindo as etapas:

- I) Decantação por 30 dias após processo de coleta;
- II) Aquecimento do óleo residual de fritura à, aproximadamente, 40°C, para tornar a amostra pastosa totalmente líquida, facilitando dessa forma a segunda etapa;
- III) Filtração do resíduo em papel de filtro qualitativo para a remoção dos sedimentos pesados e de sólidos em suspensão usando um sistema de vácuo (bomba de vácuo).

### 4.1. Procedimento De Obtenção Do Biodiesel e Do Biolubrificante

#### 4.1.1. Transesterificação

Para obtenção dos ésteres etílicos, inicialmente realizou-se um cálculo da massa molar do óleo de soja residual e comercial a partir do seu índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, calculou-se as quantidades de álcool (etanol) e de catalisador (KOH) necessárias para a realização da reação. A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool igual a 1:6 e 0,7% de catalisador (óleo/catalisador) (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45°C durante 1 hora, pois temperaturas superiores à temperatura de ebulição do etanol (78,73°C) podem acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise.

Após a reação de transesterificação, realizou-se a transferência da mistura reacional para um funil de separação permitindo a separação das fases: superior contendo o éster etílico e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Após o tempo de espera, retirou-se a fase inferior e armazenou-se num recipiente próprio.

Em seguida, realizou-se a lavagem do éster etílico (biodiesel) com água destilada e solução de ácido clorídrico 0,01M. Foram feitas três lavagens com água destilada (retirar resíduos de

glicerol e sabões da fase dos ésteres) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M (neutralizar os ésteres). Para verificar a eficiência da lavagem ácida utilizou-se fenolftaleína. Os processos de obtenção dos ésteres etílicos do óleo de soja residual e comercial estão ilustrados nas figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 - Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja residual: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem



(a)



(b)



(c)

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

Figura 2 - Processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja comercial: (a) síntese; (b) decantação; (c) lavagem.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

#### 4.1.2. Epoxidação

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 100g do éster etílico obtido do óleo de soja residual, e gota a gota, 140 mL de ácido peracético comercial 15%. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 45°C em um banho de água e gelo por 1 hora. Para a realização da reação, adotou-se uma proporção molar de 1:1, éster/ácido peracético.

Após o término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de separação, onde foi retirada a fase inferior, correspondente ao ácido acético. A fase superior foi lavada duas vezes com 50 mL de bicarbonato de sódio 10% havendo o desprendimento total das bolhas devido à reação de neutralização. Com o processo de purificação completo, o epóxido do éster etílico do óleo de soja residual foi armazenado em recipiente próprio.

O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção do epóxido do éster etílico do óleo de soja comercial. Os processos de obtenção dos epóxidos dos ésteres etílicos do óleo de soja residual e comercial estão ilustrados nas figuras 3 e 4, respectivamente.

Figura 3 - Processo de produção e purificação do biolubrificante de óleo de soja residual



Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

Figura 4 - Processo de produção e purificação do biolubrificante de óleo de soja comercial



Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

## 4.2. Caracterização Físico-Química

Os óleos residual e comercial de soja foram caracterizados mediante índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76), teor de sabão (AOCS Cc 17-95), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53), densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48), viscosidade dinâmica, oxidação e estabilidade térmica e oxidativa.

Os procedimentos utilizados para caracterizar os ésteres etílicos obtidos após a transesterificação foram os mesmos adotados para caracterizar os óleos residual e comercial de soja.

Os epóxidos de ésteres etílicos de óleo residual e comercial de soja foram caracterizados por meio dos índices de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido (AOCS Cd 8- 53), hidroxila (AOCS Cd 13-60) e oxigênio oxirano (AOCS D Cd 9-57), densidade relativa, teor de cinzas, viscosidade, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48) e oxidação e estabilidade térmica e oxidativa.

Todas as caracterizações descritas anteriormente foram feitas de acordo com as técnicas descritas por Wu *et al.* (2000), realizadas em duplicatas e calculadas suas médias.

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

Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 10 g de amostra e adicionou-se 62 mL da mistura do solvente neutralizada (31 mL de tolueno + 31 mL de álcool isopropílico). A amostra foi bem dissolvida na mistura de solventes. Para facilitar esse processo utilizou-se um pouco de aquecimento. Foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com KOH 0,1 N até obter uma coloração rosa permanente durante 30 segundos. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinação do branco.

O índice de acidez foi calculado por meio da equação (1):

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

Em que:

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

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

N: normalidade da solução de KOH;

W: massa da amostra (g).

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

Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 0,25 g de amostra, e adicionou-se 10 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs (girando o erlenmeyer para manter maior contato com a amostra). Em seguida, o frasco foi armazenado em um local escuro a temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 10 mL de solução de iodeto de potássio 10%, 100 mL de água destilada e titulou-se com solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N, misturando-se vigorosamente. Quando a coloração marrom estava quase desaparecendo, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido e titulado até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco.

O índice de iodo pode ser calculado por meio da equação (2):

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,6 \cdot N \cdot (A - B)}{W} \quad (2)$$

Em que:

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

A: volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N utilizado na titulação do branco (mL);  
 B: volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N utilizado na titulação da amostra (mL);  
 W: massa da amostra (g).

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

Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 10g de amostra, adicionou-se 0,25 mL de água deionizada e agitou-se vigorosamente. Em seguida, uma solução contendo 0,1 g do indicador bromofenol e 50 mL de acetona neutralizada foi preparada. Adicionou-se no erlenmeyer contendo a amostra, 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, a mistura foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,01 N padronizada até a viragem da coloração verde azulada para o amarelo. O procedimento foi repetido sem a presença de amostra para determinar o branco.

O teor de sabão foi calculado pela equação (3):

$$\text{Teor de Sabão} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 304,4}{W} \quad (3)$$

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 HCl;  
 W: massa da amostra(g).

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

Em um erlenmeyer de 250 mL foram pesados 1,2-2,2 g da amostra e adicionados 25 mL de potassa alcoólica. Esse erlenmeyer foi levado a chapa aquecedora onde foi aquecido suavemente durante 1 hora para que a amostra fosse completamente saponificada. Em seguida, adicionou-se ao erlenmeyer algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução de HCl 0,5 M até o desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença de amostra para determinar o branco.

O índice de saponificação foi calculado por meio da equação (4):

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{W} \quad (4)$$

Onde:

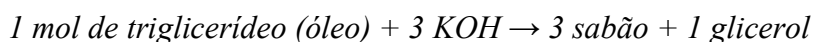
A: volume da solução de HCl 0,5 M utilizado na titulação da amostra (mL);

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

N: normalidade da solução de HCl;

W: massa da amostra(g).

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



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

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

#### 4.2.5 Índice de Peróxido (AOCS Cd 8-53)

Num erlenmeyer com tampa esmerilhada de 250 mL foram pesados 3 g da amostra e adicionados 30 mL de solução ácido acético:clorofórmio 3:2 (v/v) e misturados com leve agitação. Adicionou-se 0,5 mL de solução de KI 10% e deixou-se em repouso por 1 minuto. Adicionou-se 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de amido 1%. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N com agitação constante até a cor azul desaparecer.

O índice de peróxido foi calculado por meio da equação (5):

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A - B) \cdot N}{W} \quad (5)$$

Em que:

A: volume do tiosulfato utilizado na titulação da amostra (mL);

B: volume do tiosulfato utilizado na titulação do branco (mL);

N: normalidade da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

W: massa da amostra(g).

#### 4.2.6 Densidade Relativa

Num picnômetro de 5mL previamente pesado, foi adicionado aproximadamente 5 mL de água destilada e pesou-se. Em seguida adicionou-se aproximadamente 5 mL da amostra e pesou-

se.

O cálculo da densidade será feito de acordo com a expressão:

$$d_x = \frac{m_x}{m_{\text{água}}}$$

Em que:

$d_x$ : densidade relativa da amostra;

$m_x$ : massa da amostra (g);

$m_{\text{água}}$ : massa da água (g).

#### 4.2.7 Teor de cinzas

Com auxílio de uma estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , a cápsula de porcelana foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula vazia foi pesada e adicionou-se aproximadamente 6g de amostra. A cápsula com a amostra foi levada à mufla a  $550^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 4 horas. Após esse tempo, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula com a amostra foi pesada.

O teor de cinzas foi calculado por meio da equação (6):

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{(C - B)}{A} \cdot 100 \quad (6)$$

Em que:

A = massa da amostra;

B = cápsula de porcelana + amostra após mufla;

C = cápsula de porcelana + amostra antes da mufla.

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

Com auxílio de uma estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , a placa de Petri foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi levada ao dessecador para esfriar. Então, a placa vazia foi pesada e adicionou-se aproximadamente 6g de amostra. A placa com a amostra foi levada à estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 1 hora. Após esse tempo, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a placa com a amostra foi pesada.

O teor de umidade e voláteis foi calculado através da equação (7):



$$\% \text{ Umidade e Voláteis} = \frac{(C - B)}{A} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde:

A = massa da amostra;

B = Placa + amostra após estufa;

C = Placa + amostra antes da estufa.

#### 4.2.9 Viscosidade Dinâmica

Para determinação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro Quimis modelo Q860M26. Esse equipamento dispõe de cinco rotores distintos entre si em relação ao diâmetro, sendo que para os óleos residual e comercial de soja foi utilizado o rotor nº 2 e para os ésteres etílicos e os epóxidos, o rotor nº 1. A viscosidade foi determinada a 40°C. O aquecimento da amostra foi promovido por meio de uma chapa de aquecimento, mediu-se a temperatura por um sensor que acompanha o produto.

#### 4.2.10 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, 10 g da amostra do epóxido de éster etílico de óleo residual e comercial de soja, adicionou-se 5 mL do reagente piridina/anidrido acético (3/1 volume) e colocou-se o balão em 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. Utilizou-se 25 mL de álcool butílico para lavagem interna do condensador e os lados do balão. Por fim, foi adicionado 1 mL 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 9 g do epóxido num erlenmeyer para a determinação da acidez. Adicionou-se 10 mL de piridina e 1 mL de solução indicadora de fenolftaleína. A mistura foi titulada com potassa alcoólica 0,5 M até a coloração ficar rosa.

O índice de hidroxila foi determinado pela equação (8):

$$\text{Índice de Hidroxila} = \frac{\left[ B + \left( W \cdot \frac{A}{C} \right) - S \right] \cdot N \cdot 56,1}{W} \quad (8)$$

Em que:

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.

#### 4.2.11 Oxigênio Oxirano (AOCS Cd 9-57)

Na determinação do oxigênio oxirano, pesou-se entre 0,3-0,5 g da amostra dos epóxidos em um erlenmeyer de 250 mL, e então, adicionou-se 10 mL de ácido acético glacial sob agitação até total dissolução. Em seguida, foram adicionadas 5 gotas do indicador violeta cristal (solução 0,1% em ácido acético glacial) e agitou-se o sistema. Por fim, titulou-se a mistura com uma solução de ácido bromídrico 0,1 M até que a solução passou para coloração azul esverdeada permanente por 30 segundos. O volume gasto na titulação será anotado.

O cálculo do oxigênio oxirano foi realizado de acordo com a equação (9):

$$OO\% = 4,3 \cdot V \cdot \frac{M}{W} \quad (9)$$

Onde:

OO%: porcentagem do teor de epóxido, %;

V: volume gasto na titulação em mL;

M: molaridade da solução de ácido bromídrico;

W: massa da amostra de epóxido em g.

#### 4.2.12 Oxidação e Estabilidade

As curvas TG/DTA foram obtidas em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, utilizando atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar), com fluxo

de 110 mL/min, na razão de aquecimento de 10°C/min, massa de  $10,0 \pm 0,5$  mg, intervalo de temperatura de 25 a 600°C, utilizando-se cadinhos de alumina. A Termogravimetria (TG) foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade térmica das amostras, sob condições não-isotérmicas.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) foi usada com objetivo de estudar as transições entálpicas referentes à oxidação e a decomposição térmica dos constituintes e dos compostos primários e secundários, formados na degradação das amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de soja comercial e o óleo de soja residual após processo de purificação foram caracterizados mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a legislação em vigor (BRASIL, 2006; BRASIL, 2021), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos referentes a matéria-prima

<b>Parâmetros</b>	<b>Óleo de soja residual</b>	<b>Óleo de soja comercial</b>	<b>Padrões Anvisa</b>
<b>Aspecto</b>	Amarelo límpido	Amarelo límpido	Límpido e isento de impurezas
<b>Umidade e Voláteis (%)</b>	0,090	0,098	≤ 0,1
<b>Cinzas (%)</b>	0,05	0,06	---
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,916	0,956	0,919 - 0,925
<b>Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)</b>	0,420	0,118	≤ 0,6
<b>Índice de Iodo (g I<sub>2</sub>/100g óleo)</b>	154,0	127,8	120 - 139
<b>Teor de Sabão (ppm de oleato de sódio)</b>	0,15	0,12	≤ 10
<b>Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)</b>	181,5	179,6	189 - 195
<b>Índice de Peróxido (meq/Kg)</b>	0,050	0,007	≤ 10
<b>Massa Molar Aproximada (g/mol)</b>	927	937	---
<b>Viscosidade Cinemática a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	27,3	29,7	---

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

O índice de acidez é o principal indicador do estado de conservação do óleo, apresentando relação com a pureza, natureza, qualidade e processamento. Indica a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar ácidos livres em 1 g de óleo. De acordo com a Instrução Normativa Nº 87/2021 da ANVISA, o índice de acidez deve atingir no máximo 0,6 (mg KOH/g óleo), desta forma o óleo residual e o óleo comercial utilizados apresentam menores índices de acidez em relação a legislação. O óleo de soja residual mesmo após passar pelo processo de fritura, apresentou um índice de acidez dentro do padrão da ANVISA, o que é positivo do ponto de vista ambiental, uma vez que se descartado de maneira incorreta no meio ambiente, o óleo apresentará reatividade moderada com o meio, dado que quanto maior a acidez maior o poder reativo.

Ainda segundo a mesma normativa, o valor máximo de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais é de 10 (meq/Kg), sendo assim, as amostras utilizadas de óleo residual e comercial, apresentaram índices de peróxidos dentro do limite estabelecido pela legislação. O óleo de soja residual apresentou índice de peróxido de (0,050 meq/Kg), enquanto o óleo de soja comercial apresentou índice de peróxido (0,007 meq/Kg). Este índice é altamente sensível no início da oxidação e sua presença evidencia possível deterioração do sabor e do odor, em função da instabilidade oxidativa do óleo. Elevadas concentrações podem ocasionar mudanças complexas, como a formação de compostos de baixo peso molecular, devido sua degradação (FARONI *et al.*, 2009).

A presença de compostos de baixo peso molecular afeta a densidade do óleo, uma vez que, quanto menor for o peso molecular dos triglicerídeos, menor será a densidade do óleo. Para o óleo de soja residual a densidade encontrada (0,916 g/cm<sup>3</sup>) está abaixo do intervalo proposto segundo a Instrução Normativa Nº 49/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que determina que a densidade do óleo esteja na faixa de (0,919 – 0,925 g/cm<sup>3</sup>), já o óleo de soja comercial apresentou densidade acima do que determina esta Instrução Normativa, atingindo a densidade (0,956 g/cm<sup>3</sup>).

Outro fator de influência na densidade do óleo é o grau de insaturação, que por sua vez é determinado pelo índice de iodo, pois cada dupla ligação do ácido graxo permite a absorção de dois átomos de halogênio. Desse modo, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior a capacidade de absorção de iodo e, por conseguinte, maior o índice de iodo (MENDONÇA *et al.*,

2008). De acordo com a tabela 1, o índice de iodo para o óleo de soja residual (154,0 g I<sub>2</sub>/100g) está acima do limite determinado pela ANVISA, enquanto o índice de iodo do óleo de soja comercial (127,8 g I<sub>2</sub>/100g) está dentro da legislação.

O índice de saponificação determina a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade conhecida de óleo. Com o aquecimento de um óleo ou gordura em solução aquosa de álcali (soda cáustica ou potassa alcoólica), tem-se a formação de glicerol e de uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabão). Os índices de saponificação dos óleos residual e comercial estão abaixo dos padrões da ANVISA, indicando inferioridade no teor de material saponificável quando comparado à legislação. O óleo de soja apresentou índice de saponificação de (181,5 mg KOH/g óleo), enquanto o óleo de soja comercial apresentou índice de saponificação (179,6 mg KOH/g óleo).

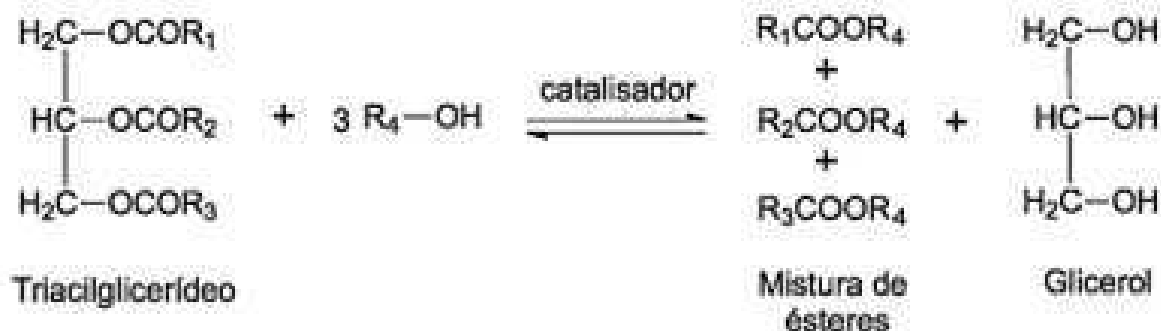
O índice de saponificação pode ser relacionado com a massa molar do óleo, de modo que, quanto maior o índice de saponificação, menor a massa molar do triglicerídeo. A massa molar encontrada para o óleo de soja residual foi de 927 g/mol, e a massa molar obtida para o óleo de soja refinado foi de 937 g/mol.

O teor de umidade e voláteis encontrado para o óleo de soja residual foi de (0,090%) e para o óleo de soja comercial foi de (0,098%), estando dentro e bem próximos do limite estabelecido pela ANVISA, de acordo com a tabela 1. A umidade do óleo é um fator importante, pois a água presente na amostra pode desfavorecer a reação de transesterificação, devido permitir a estabilidade biodiesel-glicerol (RINALDI *et al.*, 2007) e dificultar a separação da glicerina no final do processo (SUAREZ *et al.*, 2009).

A partir das análises físico-químicas realizadas mediante os parâmetros listados na tabela 1, é possível observar que mesmo após passar pelo processo de fritura, o óleo de soja residual obtido no restaurante universitário continua apresentando características adequadas aos padrões determinados pela ANVISA, e extremamente parecidas com as características apresentadas pelo óleo de soja comercial utilizado na pesquisa, evidenciando que o processo de fritura não alterou de forma brusca as características do óleo de soja.

A reação de transesterificação é um processo onde um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta em excesso, comumente metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou alcalino produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (FROEHNER *et al.*, 2007). O processo está ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo



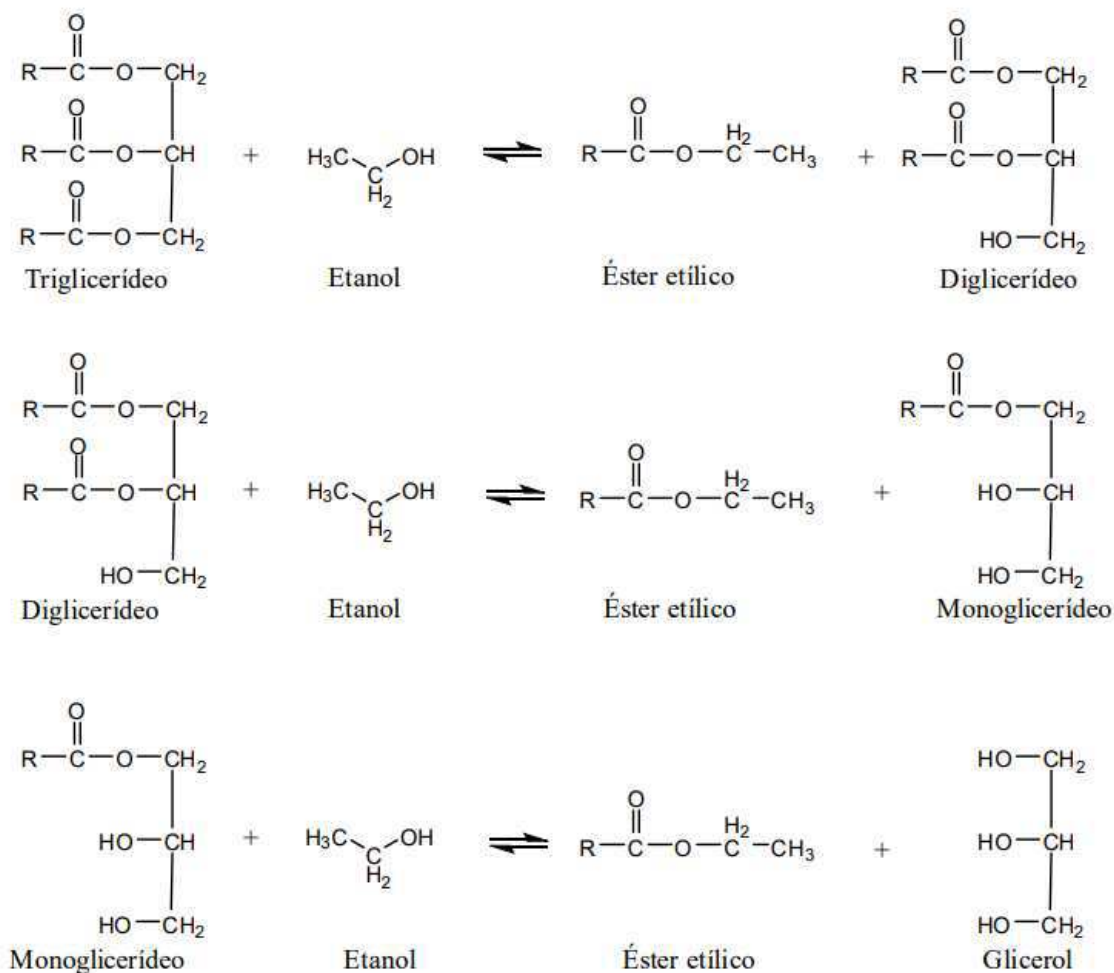
Fonte: Geris *et al.*, 2007.

A transesterificação é a tecnologia dominante no mundo, sendo a rota metílica a mais utilizada. Nessa rota, mistura-se o óleo vegetal ou a gordura animal com o metanol, na presença de um catalisador, para a obtenção do biocombustível. A opção pelo metanol dá-se principalmente pelo alto custo do etanol. O metanol apresenta maior polaridade, reatividade e redução no teor de água, além de tempo e temperaturas de reação reduzidos. Contudo, é prejudicial a saúde humana e ambiental, além da necessidade de importação, uma vez que o Brasil não é autossuficiente na produção de metanol.

Neste trabalho, no entanto, optou-se pela utilização do etanol, com vistas a obtenção de um produto com maior caráter biodegradável. O etanol pode ser produzido de forma renovável, além de apresentar menor toxicidade que o metanol, o que o torna mais vantajoso do ponto de vista ambiental. O Brasil se destaca no cenário mundial no que diz respeito a produção de etanol, aplicando tecnologias principalmente para obtenção a partir da cana-de-açúcar, embora sejam utilizadas também a beterraba, o milho, a mandioca, entre outras fontes.

A reação empregando etanol é mais difícil, pois necessita de um álcool anidro e um óleo com baixo teor de água (GERIS *et al.*, 2007) pois a presença de umidade pode formar sabão. Para Machado (2013) a reação de transesterificação não ocorre em apenas uma etapa como mostra a figura 5, mas sim em uma série de reações consecutivas (figura 6) onde ocorre a formação de compostos intermediários (diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos), considerando como a fase mais lenta, a conversão do monoacilglicerídeo.

Figura 6 - Etapas da reação de transesterificação utilizando etanol



Fonte: Machado, 2013.

O processo de obtenção dos ésteres etílicos foi eficaz e viável, embora Domingos (2005) ressalte que a utilização do meio alcalino apresenta prejuízos ao rendimento da reação, devido a produção de sabão resultante da neutralização dos ácidos graxos do óleo, dificultando não só a separação da glicerina, mas também o processo de purificação do éster. Outros fatores que podem afetar a reação de transesterificação são: umidade, tipo do álcool e razão molar álcool/óleo utilizada, tipo e concentração do catalisador, o tempo, a temperatura e a intensidade da agitação (KRAUSE, 2008). Para Oliveira (2021), o emprego do KOH como catalisador é um fator relevante para a eficiência do processo de transesterificação, pois o a utilização do catalisador favorece a solubilização do álcool no óleo vegetal, melhorando o rendimento da reação.



A reação de transesterificação proporcionou em rendimento de 98% para o biodiesel etílico obtido a partir do óleo de soja comercial e 96% para o biodiesel etílico obtido do óleo de soja residual, cujos processos estão ilustrados nas Figuras 1 e 2 ilustradas na metodologia.

Os ésteres obtidos do óleo de soja comercial e do óleo de soja residual pelo processo de transesterificação foram caracterizados mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a legislação em vigor (BRASIL, 2014), conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos ésteres do óleo de soja comercial e residual (biodiesel).

<b>Parâmetros</b>	<b>Biodiesel de óleo usado</b>	<b>Biodiesel de óleo comercial</b>	<b>Padrões ANP</b>
<b>Aspecto</b>	Amarelo límpido	Amarelo límpido	Límpido e isento de impurezas
<b>Umidade e Voláteis (%)</b>	0,288	0,100	0,020
<b>Cinzas (%)</b>	0,032	0,018	0,020
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,900	0,893	0,850-0,900
<b>Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)</b>	0,335	0,461	≤ 0,5
<b>Índice de Iodo (g I<sub>2</sub>/100g óleo)</b>	20,83	28,70	Anotar
<b>Teor de Sabão (ppm de oleato de sódio)</b>	1,78	0,15	-----
<b>Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)</b>	214	146,6	-----
<b>Índice de Peróxido (meq/Kg)</b>	0,038	0,039	-----
<b>Massa Molar Aproximada (g/mol)</b>	1052	722	-----
<b>Viscosidade Cinemática a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	4,9	5,8	3,0 – 6,0

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

De acordo com a Tabela 2, os teores de umidade e voláteis presentes no éster etílico do óleo de soja residual (0,288%) e também no éster etílico do óleo de soja comercial (0,100%) estão acima dos padrões da ANP, indicando a presença de impurezas como água e resquícios de álcool nos ésteres obtidos.

A Resolução N° 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP) determina que o limite de cinzas seja no máximo 0,020%, deste modo, observamos pela tabela 2, que o biodiesel do óleo de soja usado em fritura apresentou um teor de cinzas superior a legislação (0,032%), enquanto que o biodiesel do óleo de soja comercial está dentro do que estabelece a resolução (0,018%).

Para Oliveira (2021) a densidade do biodiesel é diretamente proporcional ao tamanho de sua cadeia alquiléster, contudo, a densidade diminuirá com a presença de insaturações na molécula, podendo ser afetada ainda pela presença de impurezas (álcool). A densidade encontrada para o éster etílico do óleo de soja comercial ( $0,893 \text{ g/cm}^3$ ) está dentro dos padrões da ANP, enquanto a densidade encontrada para o éster etílico do óleo de soja usado em fritura está no limite estabelecido na legislação ( $0,900 \text{ g/cm}^3$ ). Essa propriedade fluidodinâmica, quando em altos valores, pode ocasionar a formação de fumaça negra e emissão de material particulado (DIB, 2010), fato que pode acarretar em impactos econômicos e ambientais.

Outro fator importante é o estado de conservação do biodiesel que é fornecido através do índice de acidez e quando este índice evidencia a diminuição do valor da acidez, simultaneamente anuncia o sucesso do processo de transesterificação. O índice de acidez do éster etílico do óleo usado em fritura foi (0,335 mg KOH/g óleo) estando dentro do limite estabelecido pela ANP e apresentando diminuição quando comparado ao índice de acidez do óleo de soja residual, já o éster etílico do óleo de soja comercial apresentou índice de acidez de (0,461 mg KOH/g óleo) estando de acordo com a legislação e apresentação aumento na acidez quando comparado ao óleo de soja comercial. Segundo Oliveira (2021) índices de acidez superiores aos previstos pela ANP podem indicar a presença de água, que afeta a combustão e pode ainda danificar as peças do motor.

Os índices de iodo encontrados para os ésteres etílicos obtidos apresentaram considerável diminuição quando comparados aos óleos residual e comercial. O éster etílico do óleo usado em fritura apresentou índice de iodo de (20,83 g  $\text{I}_2/100\text{g}$ ), enquanto o éster etílico do óleo de soja comercial apresentou índice de iodo de (28,70 g  $\text{I}_2/100\text{g}$ ), indicando que houve considerável

redução do número de insaturações com a reação de transesterificação para obtenção de ambos os ésteres etílicos.

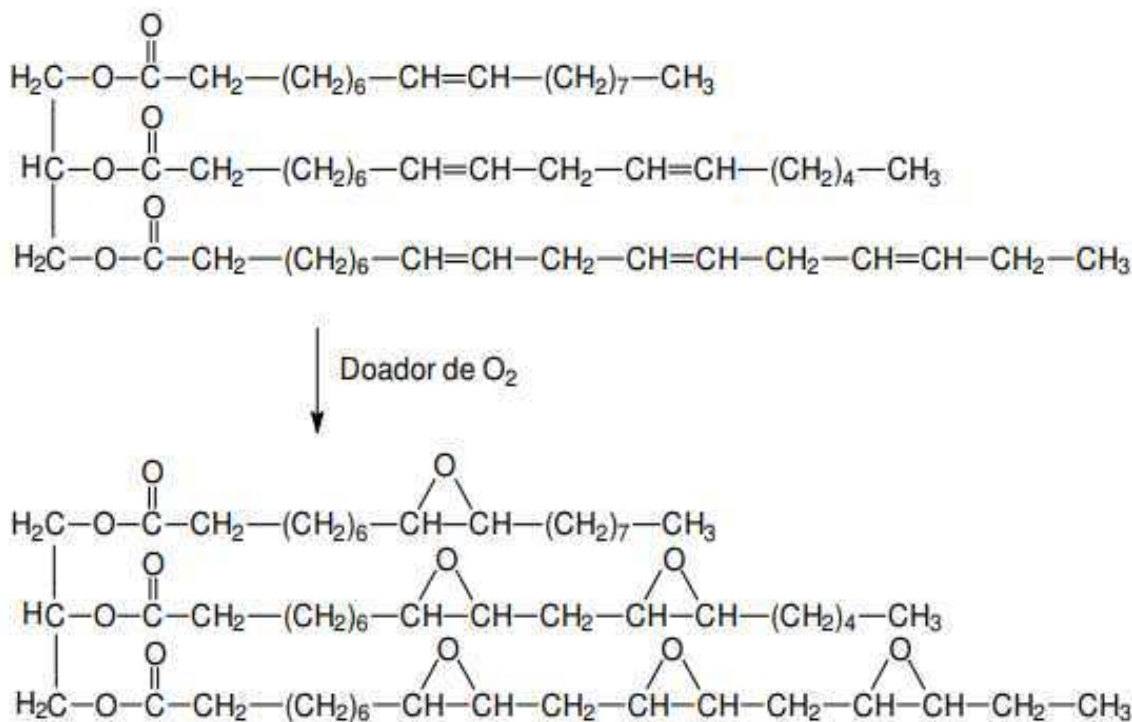
Com relação ao índice de saponificação, o éster etílico do óleo de soja residual apresentou aumento quando comparado ao óleo residual de fritura, evidenciando a redução de impurezas insaponificáveis durante o processo de transesterificação, já para o éster etílico do óleo de soja comercial, observou-se o comportamento contrário, com a diminuição do índice de saponificação quando comparado ao óleo de soja comercial. Os índices de saponificação encontrados para os dois ésteres foram (214 mg KOH/g óleo para o éster do óleo residual) e (146,6 mg KOH/g óleo para o éster do óleo refinado).

A redução da viscosidade é um dos principais objetivos da transesterificação, uma vez que esse parâmetro correlaciona o tamanho da cadeia carbônica com o grau de saturação da molécula. A reação de transesterificação, ao retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo reduz a viscosidade do óleo, aperfeiçoando sua característica lubrificante (SANTOS, 2011). A viscosidade cinemática a 40 °C encontrada para o éster etílico do óleo de soja residual foi igual a (4,9 mm<sup>2</sup>/s), enquanto a viscosidade cinemática a 40 °C encontrada para o éster etílico do óleo de soja comercial foi (5,8 mm<sup>2</sup>/s), valores que estão de acordo com os padrões da ANP, que estabelece o limite de (0,6 mm<sup>2</sup>/s), e na mesma faixa dos valores obtidos por Oliveira (2021) que reitera que a alta viscosidade pode gerar heterogeneidade durante o processo de combustão do biodiesel formando depósitos de resíduos nas partes internas do motor, além de provocar problemas na injeção e circulação do biodiesel.

Para obtenção dos biolubrificantes do óleo de soja residual e comercial utilizou-se a epoxidação dos ésteres etílicos obtidos na etapa de transesterificação. A reação de epoxidação tem grande importância para a indústria oleoquímica, sendo utilizada para obtenção de lubrificantes biodegradáveis de maior estabilidade térmica. A epoxidação consiste na reação de um composto insaturado com um perácido. É caracterizada pela adição de um oxigênio à dupla ligação presente nos ésteres lubrificantes, produzindo um anel epóxido. Os epóxidos podem ser obtidos através de ésteres, ácidos graxos ou triglicerídeos.

Wagner *et al.* (2001) propõe que um grupo doador de O<sub>2</sub> imprime estabilidade oxidativa quando comparado ao óleo vegetal, e o epóxido derivado apresenta potencial utilização como fluido lubrificante. A Figura 7 ilustra uma reação típica de epoxidação de um triglicerídeo.

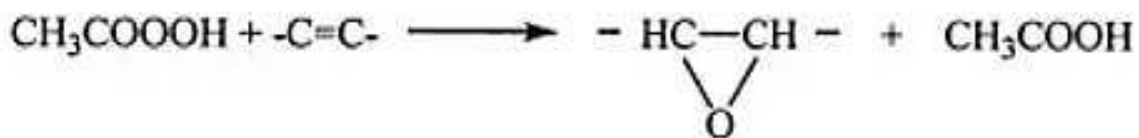
Figura 7 - Reação de epoxidação de um triacilglicerídeo



Fonte: Farias, 2010.

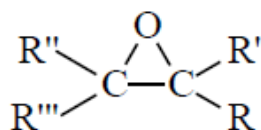
A epoxidação do óleo de soja pode ser realizada com a utilização do ácido peracético ou perfórmico, com peróxido de hidrogênio ou ácido acético glacial ou com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador ácido (RITTNER, 2001). A figura 8 mostra o mecanismo geral da reação de epoxidação utilizando ácido peracético e um grupo alceno na formação do anel oxirano.

Figura 8 - Epoxidação de um grupo alceno utilizando ácido peracético

Fonte: Adaptado de GOUD *et al.*, 2003.

Os epóxidos são caracterizados pela presença do anel oxirano, que consiste em um anel de três membros onde um átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono (figura 9). A tensão no anel oxirano torna o grupo dos epóxidos mais reativo que os ésteres.

Figura 9 - Representação da estrutura do anel oxirano



Fonte: Santos, 2011.

A epoxidação dos ésteres etílicos oriundos do óleo de soja residual e do óleo de soja comercial, utilizando ácido peracético 15%, possibilitou a obtenção dos biolubrificantes. A reação de epoxidação proporcionou em rendimento de 85,0% para o biolubrificante etílico do óleo de soja residual e 87,3% para o biolubrificante etílico do óleo de soja comercial, cujos processos estão ilustrados nas Figuras 3 e 4. Os epóxidos (biolubrificantes) obtidos do óleo de soja comercial e do óleo de soja residual pelo processo de epoxidação de seus ésteres etílicos foram caracterizados mediante suas propriedades físico-químicas e os resultados foram comparados com a literatura, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos dos epóxidos de óleo de soja (biolubrificantes)

Parâmetros	Epóxido etílico de óleo usado	Epóxido etílico de óleo refinado
Aspecto	Amarelo Alaranjado	Alaranjado
Umidade e Voláteis (%)	0,4	0,3
Cinzas (%)	0,055	0,044
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,953	0,960
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	0,441	0,336
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	178	213
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g óleo)	10,5	22,9
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,041	0,014
Índice de Hidroxila (mg KOH/ g óleo)	18,9	19,8
Oxigênio Oxirano (%)	6,7	11,6
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	9,8	9,5

Fonte: Dados da Pesquisa, 2022.

A umidade obtida para o epóxido etílico do óleo residual foi de (0,4%), enquanto a umidade obtida para epóxido do etílico do óleo comercial foi de (0,3%), ambas são altas quando comparados ao trabalho de Oliveira (2013) onde o nível de umidade é (0,1%) e também quando comparados ao trabalho de Macedo *et al.* (2021) que utilizou o metanol e obteve a umidade de (0,06%). A umidade pode causar problemas em peças e afetar a eficiência do produto.

Para Cecchi (2003), as cinzas podem ser resquícios de carbono ou material inorgânico provenientes do processo de combustão do material orgânico, contudo não formam carvão. Os teores de cinzas para os epóxidos etílicos são menores quando comparados ao obtido por Macedo *et al.* (2021) que atingiu (0,55%). Para o epóxido etílico do óleo residual o teor de cinzas obtido foi (0,055%), já para o epóxido etílico do óleo comercial o teor de cinzas foi de (0,044%), evidenciando menor contaminação por metais, resíduos inorgânicos, dentre outros.

As densidades obtidas para os epóxidos etílicos estão na mesma faixa quando comparados ao obtido por Macedo *et al.* (2021). O índice de iodo obtido para o epóxido etílico do óleo de soja residual está em conformidade com o obtido por Macedo *et al.* (2021), já o epóxido etílico do óleo de soja comercial apresentou maior índice quando comparado ao obtido pelos mesmos autores, atingindo (22,9 g I<sub>2</sub>/100g de óleo). É importante citar que também houve significativa redução quando comparados aos índices de iodo dos ésteres etílicos.

O índice de acidez do biolubrificante do óleo usado em fritura aumentou quando comparado ao índice obtido para o éster etílico do óleo residual, apontando um aumento na quantidade de ácidos livres presentes na amostra, já para o biolubrificante do óleo de soja comercial este índice apresentou redução quando comparado ao éster etílico do óleo refinado, indicando a diminuição da presença de ácidos livres. Para Rios (2015), baixos índices de acidez são características positivas, uma vez que a amostra inicial era de ácidos livres, a redução desses índices é satisfatória e provavelmente não implica em problemas industriais e ambientais.

O índice de saponificação para o biolubrificante do óleo residual foi de (178 mg KOH/g óleo) e apresentou redução quando comparado ao índice obtido para o biodiesel do óleo residual, já o biolubrificante do óleo comercial apresentou saponificação de (213 mg KOH/g óleo) e um aumento quando comparado ao índice obtido para o biodiesel do óleo refinado.

Para Bellaver e Zanotto (2004), o índice de peróxido é utilizado na determinação da rancidez do triglicerídeo, onde a catálise ocorre por meio da oxidação e sempre crescente após sua iniciação. Os índices de peróxidos obtidos para os epóxidos são menores do que o obtido por

Macedo *et al.* (2021) onde o índice obtido é (0,41 meq/kg) para o epóxido etílico. O índice de peróxido obtido para o biolubrificante do óleo de soja residual foi de (0,041 meq/kg), já o índice de peróxido para o biolubrificante do óleo de soja comercial foi ainda menor, atingindo (0,014 meq/kg).

O índice de hidroxila obtido para o epóxido etílico de óleo usado foi de (18,9 mg KOH/g óleo), enquanto o índice de hidroxila presente no epóxido etílico de óleo comercial atingiu (19,8 mg KOH/g óleo), ambos apresentaram índices menores e próximos ao obtido por Macedo *et al.* (2021). Esses valores de índice de hidroxila evidenciam a presença de hidroxilas no epóxido, e isso pode estar associado a elevada concentração de ácido peracético utilizada para a reação de epoxidação.

Neste trabalho obteve-se 6,7% de oxigênio oxirano para o biolubrificante do óleo residual e 11,6% para o biolubrificante do óleo comercial, indicando que reação de epoxidação foi realizada com sucesso, embora tenham ocorrido algumas reações de hidrólise. Segundo Baltacioglu e Balkose (1999) o índice de oxigênio oxirano deve ser baixo, porém deve ser superior a 6,3%. A reação de conversão das ligações duplas em anéis oxiranos pode ser confirmada pelo aumento da viscosidade cinemática dos epóxidos etílicos obtidos em relação aos ésteres etílicos.

A viscosidade cinemática a 40 °C obtida para o biolubrificante do óleo de soja residual foi de (9,8 mm<sup>2</sup>/s), mesmo valor obtido por Macedo *et al.* (2021), enquanto a viscosidade cinemática a 40 °C obtida para biolubrificante do óleo de soja comercial foi (9,5 mm<sup>2</sup>/s), valor maior quando comparado ao éster etílico do óleo refinado. Teoricamente os valores das viscosidades podem estar maiores, quando comparados aos ésteres etílicos, em razão da presença de algumas hidroxilas formadas pela hidrólise dos anéis oxiranos (SANTOS, 2011). As ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas de diferentes moléculas desse composto dificultam o escoamento do epóxido, aumentando a viscosidade (ADHVARYU *et al.*, 2005).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O descarte inapropriado do óleo residual de fritura pode causar grande impacto sobre o meio ambiente. A formação de depósitos de gorduras no solo e na água, proveniente principalmente do descarte deliberado do óleo residual nas redes de esgotos de casas, restaurantes e outros ambientes, podem dificultar a respiração das plantas e da vida marinha. Outro problema atrelado é a liberação de compostos tóxicos como o sulfureto de hidrogênio e o ácido sulfúrico que favorecem a proliferação de microrganismos. Desta maneira, faz-se importante conscientizar a população a adotar métodos de coleta e armazenamento correto desse resíduo, visando o tratamento específico.

Este trabalho mostrou que é possível e eficiente utilizar o óleo de soja residual de fritura como matéria-prima para obtenção de biodiesel e biolubrificante, como uma alternativa a substituição dos combustíveis e lubrificantes minerais derivados do petróleo. A utilização de biocombustíveis renováveis e de lubrificantes biodegradáveis contribuem para a manutenção do equilíbrio ambiental e induz o pensamento crítico voltado a importância da sustentabilidade ambiental e a novas formas de emprego do óleo usado em fritura.

Os epóxidos obtidos através do óleo de soja usado em fritura e do óleo de soja comercial apresentaram bom rendimento, sendo de 85,0% para o biolubrificante etílico do óleo de soja residual e 87,3% para o biolubrificante etílico do óleo de soja comercial. Além disso, os biolubrificantes apresentaram propriedades físico-químicas oportunas para utilização desses materiais em máquinas e equipamentos específicos.

A finalidade da obtenção do biolubrificante a partir do óleo de soja residual teve como intuito atenuar os efeitos da degradação ambiental e da poluição atmosférica advinda da dependência da indústria petrolífera, além de retirar de circulação um resíduo altamente poluente que é o óleo de soja residual, com vistas a proteção ambiental e ao aperfeiçoamento da qualidade de vida de uma sociedade globalizada.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHVARYU, A.; LIUB, Z. ERHAN; SEVIM, Z. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. *Industrial Crops and Products*, v. 21, p. 113–119, 2005.

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

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis and Characterization of Ester Trimethylolpropane Based *JatrophaCurcas* Oil as Biolubricant Base Stocks. *Journal of Science and Technology*, v. 2, n. 2, p. 47–58, 2010.

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

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal. In: Anais da Conferência Apinco de Ciência e Tecnologia. Campinas: FACTA, 2004.

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

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

BRASIL. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45 DE 25/08/2014. **Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.** Diário Oficial da União, Seção 1. Brasília, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. **Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados.** Diário Oficial da União, Seção 1. Brasília, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução Normativa nº 87 de 15 de março de 2021. **Estabelece a lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais.** Diário Oficial da União, edição 51, Seção 1, p. 261. Brasília, 2021.

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

CECCHI, H. M. Fundamentos Teóricos e Práticos em análise de alimentos. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

CERQUEIRA, E. B.; SANTOS, M. A. A importância da educação ambiental e a reutilização do óleo de fritura na região de Campinas (Goiânia/GO). Monografia de especialização em Gestão Ambiental. Universidade Estadual de Goiás, 2008.

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

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97: p. 643-646, 2009.

DIB, F. H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual Paulista, 2010.

DOMINGOS, A. K. Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação. Dissertação de Mestrado. Curitiba: UFPR, 2005.

EREDA, T. **Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.

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

FARIAS, M. **Síntese, Caracterização de Catalisadores e Estudo de suas Atividades Catalíticas na Epoxidação de Óleos Vegetais.** Tese Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

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

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, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S; CASTRO, V. 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.

GODOY, P. O. **Consciência limpa: reciclando o óleo de cozinha**. 2010.

GOLDEMBERG, J.; VILLANUEVA, L. D. **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. Edusp. São Paulo, 2003.

GOUD, Vaibhav V.; PRADHAN, Narayan C.; PATWARDHAN, Anand V. Epoxidation of Karanja (Pongamiaglabra) Oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **JAOCs**, v. 83, n. 7, 2006.

HÖRNER, D. Recent trends in environmentally friendly lubricants. *Journal of Synthetic Lubrication*, v. 18, n. 4, p. 327-347, 2002.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. 130f. Tese (Doutor em Química) – Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LATHI, P. S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental Science*, v.69, n.5, p.207-212, 2007.

LIMA, R. A. A Produção de Energias Renováveis e o Desenvolvimento Sustentável: Uma Análise no Cenário da Mudança do Clima. *Revista Direito E-nergia*, v. 5, 2014.

LIMA, W. S. G. **Impactos Ambientais na Produção de Energia na Hidroelétrica**. Revista Campo do Saber. Uniesp. Cabedelo-PB, 2018.

LUTZ, A. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**. p. 589–625, 2008.

MACEDO, A. D. M., FARIAS, H. H., RAMOS, J. D. F., PEREIRA, A. M. S., ROCHA, E. C. da S., DE OLIVEIRA, I. L., & Santos, J. C. O. (2021). Otimização do Processo de Síntese de Biolubrificantes por Epoxidação de Óleo Residual Oriundo de Restaurante Universitário / Optimization of the Biolubricant Synthesis Process by Epoxidation of Waste Oil from a University Restaurant. *Brazilian Journal of Development*, 7(12), 119743–119761. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n12-641>.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, SP, p. 135. 2013.

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

MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Portal Biodiesel Brasil. Disponível em <http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel.pdf>. Acesso em: 4 junho de 2022.

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

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

MORAIS, T. S. **Modificações química no ácido oleico com potencial aplicação em lubrificação.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

NUNES, M. R. D. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico V/TBHP. *Química nova*, v. 31, n. 4, p. 818-821, 2008.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications.** 2004.

OLIVEIRA, A. F. **Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Computação Aplicada). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

OLIVEIRA, I. L. de. **Obtenção de biocombustíveis por transesterificação etílica e metílica do óleo residual oriundo de restaurante universitário.** 2021. 45 fl. (Trabalho de Conclusão de Curso – Monografia), Curso de Licenciatura em Química, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité – Paraíba – Brasil, 2021.

OLIVEIRA, J. A. B.; AQUINO, K. A. S. Óleo residual de frituras: impactos ambientais, educação e sustentabilidade no biodiesel e sabão. *X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco* – Jopex. Recife, 2010.

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

POLITI, J. R. S.; MATOS, P. R. R.; SALES, M. J. A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 1437, 2013.

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

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. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

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

RUDNICK, L. R.; ERHAN, S. Z. Natural oils as lubricants. *Chemical industries*, v. 111, p. 353, 2006.

SABESP. Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp. São Paulo: Sabesp, 2010. Disponível em: [site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp.../programa\\_reciclagem\\_oleo\\_completo.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp.../programa_reciclagem_oleo_completo.pdf).

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. *Industrial Crops and Products*, v. 34, p. 1089-1096, 2011.

SALIMON, J.; SALIH, N.; ABDULLAH, B. M. Improvement of physicochemical characteristics of monoepoxide linoleic acid ring opening for biolubricant base oil. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 20, p.1-8, 2011.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. *Europe Journal of Lipid, Science Technology*, v. 112, p. 519–530. 2010c.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid; Science Technology*, v. 112, p. 519-530, 2010a.

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

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

SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 18, n. 137, p. 1463-1470, 2019.

SANTOS, J.C.O.; ARAÚJO, A. L.; COSTA, A. P.; MARTINS, J. S. Chemistry and sustainable development: the use of Brazilian regional plants in the context of Chemical concepts. *Academia Journal of Scientific Research*, v. 4, n. 3, p.276-278, 2016.

SILVA, A. F.; FLECK, E.; MELLO, M. I. S.; REIS, M. F. P. **Reciclagem - óleos de fritura. Anais: Mostra de trabalhos / projetos dos técnicos de nível superior da prefeitura de Porto Alegre.** Porto Alegre, 2007.

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

SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L. S.; HARITH, M. H. A review on biobased lubricants and their applications. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 997-1016, 2017.

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

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

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

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

WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.

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

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

YUAN, X.; LIU, J.; ZENG, G.; SHI, J.; TONG, J.; HUANG, G. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, v.33, n.7, p.1678-1684, 2008.