



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA E ORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JAILSON SILVA RODRIGUES

PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DOS ÓLEOS DE MAMONA
(*Ricinus communis*) E DE VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)

FORTALEZA

2013

JAILSON SILVA RODRIGUES

PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE ÓLEOS DE MAMONA (*Ricinus communis*) E DE VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química

Orientadora: Prof. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R613p Rodrigues, Jailson Silva.
Produção de biolubrificantes a partir dos óleos de mamona (*Ricinus communis*) e de vísceras da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) / Jailson Silva Rodrigues. – 2013.
89 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.
Orientação: Profª. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Biolubrificantes. 2. Epóxidos. 3. Reação de transesterificação. 4. Óleo de mamona. 5. Óleo das vísceras da tilápia do Nilo. I. Título.

CDD 540

JAILSON SILVA RODRIGUES

PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE ÓLEOS DE MAMONA (*Ricinus communis*) E DE VÍSCERAS DA TILÁPIA DO NILO (*Oreochromis niloticus*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 02 / 08 / 2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcos Carlos de Mattos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Draúlio Sales da Silva
Universidade Estadual do Vale do Acaraú (UVA)

A Deus.

Aos meus pais, Antônio José Rodrigues e Maria Salete Silva Rodrigues, aos meus sobrinhos Fernando Ferreira de Souza Júnior e Erica Vitória Rodrigues Moreira e à minha namorada Priscilla de Araújo Gois Pinheiro Guerra.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por te me dado força e saúde para cumprir mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais, minha fonte de inspiração, que me ensinaram o valor da vida e o amor ao próximo.

À minha namorada, Priscilla Guerra, por toda sua paciência, pelo amor, apoio, incentivo, companheirismo e principalmente pelo carinho de sempre.

À minha orientadora Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, pela sua excelente orientação, parceria, apoio e principalmente pela sua amizade.

Ao coordenador do LARBIO, Jackson de Queiroz Malveira pelo seu apoio, compreensão, ajuda e atenção.

Aos colegas do LARBIO, LABPIM e do mestrado, pelas reflexões e críticas e sugestões recebidas.

À Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) e principalmente ao Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), por permitir e conceder seus laboratórios para realização dos ensaios e análises.

À empresa de Engenharia de Processos Químicos LTDA – EKIPAR e à Universidade de Tübingen (Alemanha) pela parceria e pelo apoio para o desenvolvimento do projeto.

Aos órgãos financiadores do projeto CNPq e a FUNCAP.

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez”.

(Jean Cocteau)

RESUMO

O mercado mundial apresenta grande demanda por alternativas de lubrificantes não poluentes, denominados biolubrificantes. Essa procura vem ocorrendo com as fontes renováveis de energia, as quais são cada vez mais crescentes em todo o planeta. O presente trabalho visa à produção de biolubrificantes a partir de óleo de mamona e óleo de vísceras de peixe, contribuindo sobremaneira para a diminuição da dependência de bases minerais num futuro cenário de diminuição de derivados do petróleo, além de proporcionar um impulso no setor agroenergético nacional e mundial, inserindo culturas ainda não adequadamente exploradas. O processo de produção dos biolubrificantes, a partir dos óleos de mamona e de vísceras de peixe, foi composto de três etapas. Na primeira etapa, os óleos foram transesterificados com metanol na presença de um catalisador básico (KOH/NaOH), produzindo os ésteres metílicos (Biodiesel). Nessa etapa foram utilizadas as seguintes condições reacionais: razão molar entre o óleo e o álcool de 1:6, respectivamente, 0,7% de catalisador em relação à massa do óleo, temperatura reacional de 60 °C e tempo de 45 minutos. Foram obtidas conversões acima de 96,5% para os ésteres metílicos. Na segunda etapa, os ésteres metílicos foram epoxidados, utilizando a respectiva relação estequiométrica 1:1:4 para número de insaturações, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, com adição de 100 mL de tolueno para cada 15 g do biodiesel. A reação ocorreu à temperatura ambiente durante 18 horas. Os produtos foram analisados por RMN de ^1H e ^{13}C , obtendo conversões acima de 90% e seletividade de até 100%. Na terceira etapa, os anéis oxiranos formados nos ésteres metílicos epoxidados foram abertos na presença de um catalisador ácido (PTSA) ocorrendo à inserção de um nucleófilo fraco (álcool isoamílico) produzindo os biolubrificantes. A reação ocorreu inicialmente à temperatura de 80 °C durante 1h, seguida de um aumento para 90°C por mais 3h. A relação estequiométrica utilizada para a formação do biolubrificante entre os ésteres epoxidados e o álcool isoamílico foi de 1:4, respectivamente. A massa do catalisador (PTSA) nessa reação foi de 16% em relação à massa dos ésteres metílicos epoxidados. Os biolubrificantes produzidos tiveram seus parâmetros físico-químicos analisados, em que se pode concluir que tanto os lubrificantes de mamona como o de peixe podem ser utilizados em motores de combustão e na transmissão manual e diferencial de automóveis.

Palavras-chave: Biolubrificantes. Epóxidos. Reação de Transesterificação. Óleo de mamona. Óleo das vísceras da tilápia do Nilo.

ABSTRACT

There is a high demand in the world market for an alternative, non-polluting lubricant, so called biolubricants. This demand is made evident by the increasing use of renewable sources of energy worldwide. The objective of this work is to produce biolubricants from castor oil and from fish entrails oil, which will substantially contribute towards the decrease of the dependency of mineral bases in a future in which the oil derivatives will become increasingly difficult. In addition, this will help towards the improvement of the national and international agro-energetic sector, by the utilization of cultures not yet fully explored. The production process of biolubricants from castor oil and fish entrails oil is made up of three phases. In the first step the oils are transesterificated with methanol in the presence of a basic catalyst (KOH/NaOH), producing the methilic esters (biodiesel). In this phase the following reactional conditions were used: Reactional temperature of 60 °C, 0.7% of catalyst, molar ratio of 1:6 respectively for oil and alcohol and reaction time of 45 minutes. Conversion rate of 96.5% were reached for the methilic esters. In the second step the methilic esters are epoxiated using the respective estequiometric relations 1:1:4 for the number of insaturations, formic acid and hydrogen peroxide, with the addition of 100 mL of toluene for every 15 g of the weighed biodiesel. The reaction occurred at environment temperature for 18 hours. The products were analyzed by ^1H and ^{13}C NMR, reaching conversion rate above 90% and selectivity of up to 100%. In the third step the oxirane rings formed in the epoxidated methilic esters are open in the presence of an acid catalyst (PTSA) on which an insertion of a weak nucleophile (isoamilic alcohol) producing the lubricants. The reaction occurred initially at the temperature of 80 °C for 1h. It was then increased to 90 °C for another 3h. The catalyst mass was 16% in relation to the epoxidated methylic esters masses. The molar relation used was 1:4 respectively for epoxidated esters and isoamilic alcohol. The biolubricants had their physical-chemical parameters analyzed. From this analysis we could conclude that the castor oil lubricants as well as the lubricants from fish entrails oil can be used in combustion engines and in the gearboxes and differential transmissions of vehicles.

Keywords: Biolubricants. Epoxides. Transesterification Reaction. Castor Oil. Oil From the Viscera of Nile Tilapia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mercado Mundial de Lubrificantes	20
Figura 2	Estrutura Química Geral dos Triglicerídeos	21
Figura 3	Estrutura do Ácido Graxo Oleico, Elaídico e Esteárico	23
Figura 4	Mamona (a) e ácido ricinoleico(b)	24
Figura 5	Fluxograma do Processo de Extração e Obtenção do Óleo de Visceras de Tilápia.	33
Figura 6	Esquema geral da reação de transesterificação com triglicerídeos	34
Figura 7	Mecanismo para reação de transesterificação via catálise ácida	34
Figura 8	Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica	35
Figura 9	Mecanismo de formação do perácido	37
Figura 10	Mecanismo de formação de epóxido	37
Figura 11	Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de perácido fórmico na fase aquosa.	38
Figura 12	Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido	39
Figura 13	Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido de um epóxido assimétrico	39
Figura 14	Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio básico de um epóxido assimétrico	40
Figura 15	Biodiesel rancimat da METROHM®	49
Figura 16	Viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV	49
Figura 17	Densímetro digital marca ANTON PAAR® modelo DMA 4500	50
Figura 18	KF Coulometer modelo 831 da METROHM®	50
Figura 19	Separação dos ácidos graxos do óleo das vísceras de peixe	57
Figura 20	Cromatograma do óleo extraído das vísceras de peixe da fase superior (a) – ácidos graxos insaturados e da fase inferior (b) – ácidos graxos saturados	59
Figura 21	Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de mamona (a) e do óleo das vísceras de tilápia do Nilo (b).	61
Figura 22	Espectro de infravermelho para: ésteres metílicos do óleo de mamona	66

	(a); ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidado (b); e do biolubrificante do óleo de mamona (c).	
Figura 23	Espectro de infravermelho para: ésteres metílicos do óleo de vísceras de peixe (a); ésteres metílicos do óleo de vísceras de peixe epoxidado (b); e do biolubrificante do óleo de vísceras de peixe (c).	67
Figura 24	Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos do óleo de mamona (BMRM)	68
Figura 25	Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (BPRM)	69
Figura 26	Espectro de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos de óleo de mamona (BMRM)	69
Figura 27	Espectro de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos das vísceras de peixe (BPRM)	70
Figura 28	Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona (BMRME)	71
Figura 29	Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (BPRME)	72
Figura 30	Espectro de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados	73
Figura 31	Espectro RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos do óleo das vísceras da tilápia epoxidados	73
Figura 32	Alguns dos Principais Produtos Formados da Reação de Abertura do Anel Oxirano do Óleo de Mamona em Meio Ácido com o Álcool Ísoamilico.	76
Figura 33	Alguns dos Principais Produtos Formados da Reação de Abertura do Anel Oxirano do Óleo de Vísceras de Peixe em Meio Ácido com o Álcool Isoamilico.	76
Figura 34	Comparação dos espectros de RMN de ^1H entre os ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados (a) e o biolubrificante (b) produzido a partir da abertura do anel oxirano.	77
Figura 35	Comparação dos espectros de RMN de ^1H entre os ésteres metílicos do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (a) e o biolubrificante (b) produzido a partir da abertura do anel oxirano.	78

Figura 36	Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C entre os ésteres metílicos do óleo de mamona (a) e o biolubrificante (b) produzido a partir da abertura do anel oxirano.	79
Figura 37	Espectros de RMN de ^{13}C do Biolubrificante Derivado das Visceras de Peixe.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação dos Principais Ácidos Graxos Presente nos Óleos Vegetais.	22
Tabela 2	Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura.	25
Tabela 3	Especificações internacionais do óleo de mamona.	25
Tabela 4	Produção de Tilápia por Estado Brasileiro, 2007.	28
Tabela 5	Composição de ácidos graxos de óleo bruto da Tilápia, obtidos por centrifugação da silagem e por prensagem da farinha de resíduos.	30
Tabela 6	Caracterização físico-química do óleo extraído da mamona e das vísceras de peixe	55
Tabela 7	Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona e no óleo das vísceras de peixe	57
Tabela 8	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo de mamona (BMRM) e dos ésteres metílicos do óleo das vísceras de tilápia do Nilo (BPRM).	60
Tabela 9	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados (BMRME) e do óleo de vísceras de peixe epoxidados (BPRME).	62
Tabela 10	Caracterização físico-química dos biolubrificantes dos óleos de mamona (BLMAI) e biolubrificantes dos óleos das vísceras de peixe (BLPAI).	63
Tabela 11	Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de motor	64
Tabela 12	Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de transmissão manual e diferencial	64
Tabela 13	Bandas na região do infravermelho observadas para ésteres metílicos, ésteres metílicos epoxidados e biolubrificantes produzidos.	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Estado da Arte	18
3.2	A Utilização dos Óleos como Fonte Alternativa de Energia	20
3.3	Óleo de Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	23
3.3.1	<i>Importância Econômica</i>	26
3.4	Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis Niloticus</i>)	26
3.4.1	<i>Aproveitamento Industrial do Resíduo do Pescado</i>	28
3.4.2	<i>Óleo das Visceras de Peixe</i>	29
3.4.3	<i>Tecnologia de Extração do Óleo de Peixe</i>	30
3.4.3.1	<i>Aquecimento ou Cocção</i>	30
3.4.3.2	<i>Pré-filtragem (drenagem)</i>	31
3.4.3.3	<i>Prensagem</i>	31
3.4.4	<i>Refino de Óleos e Gorduras</i>	31
3.4.4.1	<i>Degomagem</i>	32
3.4.4.2	<i>Neutralização</i>	32
3.4.4.3	<i>Branqueamento</i>	32
3.4.4.4	<i>Desodorização</i>	32
3.4.4.5	<i>Winterização ou Fracionamento</i>	33
3.5	Reação de Transesterificação	34
3.6	Reação de Epoxidação	36
3.7	Mecanismo das Reações de Abertura do Anel Epóxido	39
3.7.1	<i>Reação de Epóxido Catalisada por Ácido</i>	39
3.7.2	<i>Reação de Epóxido Catalisada por Base</i>	41
3.8	Biolubrificantes	41
3.9	Ensaio Físico-Químico	43
3.9.1	<i>Índice de Acidez</i>	43
3.9.2	<i>Índice de Saponificação</i>	43

3.9.3	<i>Índice de Iodo pelo Método de Wijs</i>	44
3.9.4	<i>Índice de Refração</i>	44
3.9.5	<i>Índice de Peróxido</i>	44
3.9.6	<i>Estabilidade Oxidativa</i>	45
3.9.7	<i>Viscosidade Cinemática</i>	45
3.9.8	<i>Massa Específica</i>	45
3.9.9	<i>Teor de Umidade</i>	46
3.9.10	<i>Determinação de cor (ASTM)</i>	47
4	METODOLOGIA	48
4.1	Reagentes e Soluções Utilizadas	48
4.2	Amostras de Óleo	48
4.2.1	<i>Extração do Óleo das Vísceras de Peixe</i>	48
4.3	Análises Físico-química dos Óleos:	48
4.3.1	<i>Índice de Acidez</i>	48
4.3.2	<i>Índice de Saponificação</i>	48
4.3.3	<i>Índice de Iodo pelo Método de Wijs</i>	48
4.3.4	<i>Índice de Refração</i>	48
4.3.5	<i>Índice de Peróxido</i>	48
4.3.6	<i>Estabilidade Oxidativa</i>	49
4.3.7	<i>Viscosidade Cinemática a 40 °C</i>	49
4.3.7	<i>Densidade e Massa Específica</i>	50
4.3.8	<i>Teor de Umidade por Karl Fischer</i>	50
4.3.9	<i>Determinação dos Ácidos Graxos dos Óleos de Mamona e Vísceras de Peixe</i>	50
4.4	Reação de Transesterificação do Óleo de Mamona e do Óleo de Peixe	51
4.5	Análises Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos	52
4.6	Análises da Conversão dos Ésteres Metílicos	52
4.7	Reação de Epoxidação dos Ésteres Metílicos	52
4.8	Análises Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos Epoxidados	53
4.9	Reação de Abertura dos Ésteres Metílicos Epoxidados	53
4.10	Técnicas de Caracterização Estrutural	53
4.10.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	53

4.10.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR)</i>	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Caracterizações Físico-Químicas dos Óleos	55
5.2	Determinação e Quantificação dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo de Mamona e de Visceras de Peixe	56
5.3	Caracterização Físico-Química dos Ésteres Metílicos da Reação de Transesterificação dos Óleos de Mamona e das Visceras da Tilápia do Nilo	59
5.4	Caracterização Físico-química dos Ésteres Metílicos Epoxidados dos Óleos de Mamona e das Visceras da Tilápia do Nilo	61
5.5	Caracterização Físico-química dos Biolubrificantes dos Óleos de Mamona e das Visceras da Tilápia do Nilo	62
5.6	Espectro de Infravermelho (FTIR)	65
5.7	Espectro de RMN ¹H e de ¹³C	67
5.7.1	<i>Cálculo do número de duplas ligações dos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo das vísceras da tilápia do Nilo</i>	70
5.7.2	<i>Análise estrutural química dos ésteres metílicos epoxidados</i>	71
5.7.3	<i>Cálculo residual do número de duplas ligações dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona e do óleo das vísceras de peixe</i>	74
5.7.4	<i>Cálculo da percentagem da conversão dos ésteres metílicos epoxidados</i>	74
5.7.5	<i>Cálculo da percentagem de epoxidação dos ésteres metílicos</i>	74
5.7.6	<i>Cálculo da seletividade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos</i>	75
5.7.7	<i>Análise estrutural química dos biolubrificantes</i>	75
5.7.8	<i>Cálculo relativo do número de epóxidos formados nos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo das vísceras da tilápia do Nilo</i>	80
5.7.9	<i>Cálculo residual do número de epóxidos das moléculas de biolubrificantes após a abertura do anel oxirano.</i>	80
5.7.10	<i>Cálculo da percentagem da conversão da abertura do anel oxirano</i>	80
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	82

7	TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

No século XXI, o interesse pelo desenvolvimento sustentável vem despertando cada vez mais a atenção da sociedade. Problemáticas como o aquecimento global e o fim das reservas petrolíferas, forçam as autoridades a buscar novos recursos. Neste cenário, o biolubrificante surge como uma alternativa em substituição ao lubrificante derivado do petróleo, já que os mesmos são biodegradáveis e provenientes de matérias-primas renováveis. No entanto, existe um longo caminho a ser percorrido, com alguns obstáculos que devem ser superados, tanto do ponto de vista técnico como econômico (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

O grande desafio atual das pesquisas na área de biolubrificantes não se limita somente à procura de produtos com propriedades específicas, mas também à utilização de fontes renováveis, principalmente ao uso de matérias-primas regionais, de baixo custo, que conduza a obtenção de biolubrificantes (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2012).

A busca de novas aplicações para matérias-primas regionais consolida os enormes esforços de todos os governos, os quais vêm investindo em programas de desenvolvimento da agricultura, como é o caso do “Projeto Mamona” no Estado do Ceará. Este projeto, que visa estimular a ricinocultura do Estado, vem sendo conduzido pelo Instituto Agropolos do Ceará, em parceria com a Petrobrás e desenvolvem ações com 23 mil agricultores de mamona em 114 municípios do Ceará (INTEGRAÇÃO ..., 2012).

A tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é a espécie de peixe mais cultivada no Brasil, com produção anual em torno de 100.000 t/ano, sendo o estado do Ceará o maior produtor, em torno de 20.000 t/ano (PLANALTO..., 2012). O açude Castanhão, maior reservatório hídrico do Estado do Ceará (6,3 bilhões de m³), produz 1.800 toneladas/ano de tilápia do Nilo, cultivada em tanques-rede, com capacidade para produzir aproximadamente 32.000 toneladas/ano (INTEGRAÇÃO ..., 2012). Essa produção corresponde a cerca de 20% do potencial estimado para o Estado. No entanto, surge o problema no tocante ao destino dos resíduos sólidos gerados por essa atividade. Atualmente, esses resíduos não possuem descarte ambientalmente adequado, sendo lançados em mananciais, enterrados ou deixados sobre o solo, provocando danos ao meio ambiente. Esse problema ambiental já é uma realidade no Estado do Ceará, onde, somente na barragem do açude Castanhão, 180 toneladas/ano de vísceras já são descartadas em aterros e no próprio açude (INTEGRAÇÃO ..., 2012). Dessa

quantidade, 50% do peso das vísceras, ou seja, o equivalente a 90 toneladas/ano são de gorduras. Estas, quando lançadas no solo, podem alcançar mananciais de água, por carreamento superficial ou infiltração. Elas não se dissolvem e nem se misturam à água, formando uma camada densa na superfície que impede as trocas gasosas e a oxigenação, causando a mortandade de espécies aquíferas, tornando-se um problema para os rios e açudes, e podendo, ainda, impermeabilizar os solos. Portanto, o aproveitamento das gorduras das vísceras de peixe para produção dos biolubrificantes poderá contribuir significativamente para diminuir o grande problema de eliminação de resíduos, material poluente e de difícil descarte (SANTOS et al., 2010).

De acordo com as justificativas descritas acima, o presente trabalho tem como objetivo utilizar óleo de mamona e óleo das vísceras de peixe para a produção de biolubrificantes, haja vista que essas matérias-primas são fontes renováveis e estratégicas para o desenvolvimento do estado do Ceará.

A produção dos biolubrificantes foi realizada a partir de três processos. No processo inicial os óleos foram transesterificados com metanol em meio básico, obtendo-se dois produtos: ésteres metílicos (biodiesel) e glicerina. A glicerina foi removida e os ésteres metílicos foram epoxidados na presença de peróxido. Os anéis oxirano dos ésteres metílicos epoxidados reagiram com o álcool isoamílico em meio ácido, produzindo os biolubrificantes de óleo de mamona e de óleo das vísceras de peixe. Em todas as etapas, foram realizados ensaios físico-químicos e estruturais, permitindo avaliar as principais mudanças ocorridas nos processos e também identificar as aplicações dos biolubrificantes desenvolvidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de síntese e produção de biolubrificantes a partir de óleos provenientes da mamona (*Ricinus communis*) e das vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*);

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair o óleo das vísceras de peixe, coletadas em peixarias do município de Fortaleza, através do processo de cocção;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos óleos de mamona e das vísceras de peixe;
- Produzir e caracterizar os ésteres metílicos produzidos por reação de transesterificação, em meio básico, com catalisador homogêneo, dos óleos de mamona e das vísceras de peixe;
- Estudar a síntese de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de mamona e das vísceras de peixe;
- Realizar a caracterização físico-química e estrutural dos ésteres metílicos epoxidados;
- Desenvolver a reação de abertura dos anéis oxirano com inserção de um álcool de cadeia longa para a formação dos biolubrificantes de mamona e de vísceras de peixe;
- Realizar a caracterização físico-química dos biolubrificantes de mamona e das vísceras de peixe.

3 R REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estado da Arte

O uso de gorduras e óleos naturais é conhecido pelo homem desde a antiguidade. A composição química de óleos e gorduras e suas propriedades específicas permitiram que eles fossem utilizados como alimentos, combustíveis e lubrificantes. A utilidade das gorduras e dos óleos é determinada pela sua natureza química, e estes compostos apresentam características comuns. As gorduras e os óleos são substâncias naturais que consistem predominantemente de misturas de ácidos graxos ésteres derivados de glicerol (TORRES et al., 2013).

O desenvolvimento sustentável e a conservação ambiental são as principais incógnitas enfrentadas pela sociedade moderna. O interesse no uso dos óleos vegetais para fins não comestíveis vem crescendo cada vez mais, já que essas fontes são bastante vastas e apresentam um enorme potencial de síntese para diversos produtos (MANDOLESI DE ARAÚJO et al., 2013).

Os óleos vegetais são superiores em termos de biodegradabilidade, especialmente quando comparado com os óleos minerais. Atualmente a atenção tem sido focada em tecnologias que incorporam óleos vegetais como biocombustíveis e lubrificantes industriais, devido ao fato de que estes são renováveis e não tóxicos (KUMAR; VARUN; CHAUHAN, 2013).

A aplicação de óleos vegetais e de gorduras animais para fins industriais, especificamente como lubrificantes, vem sendo utilizado há muito tempo. Razões ambientais e econômicas impulsionam a utilização dos óleos vegetais e das gorduras animais após modificações estruturais adequadas. Lubrificantes à base de óleos vegetais apresentam uma excelente lubricidade e biodegradabilidade (SALVI; PANWAR, 2012).

Biodegradação é o processo pelo qual substâncias orgânicas são degradadas pela ação de microorganismos. O termo é frequentemente usado na ecologia, na gestão de resíduos e na remediação ambiental. Material orgânico pode ser degradado aerobicamente, com oxigênio ou anaeróbica, sem oxigênio. Por definição, a biodegradação é a transformação

química de uma substância por um determinado organismo ou suas enzimas (HOEKMAN et al., 2012).

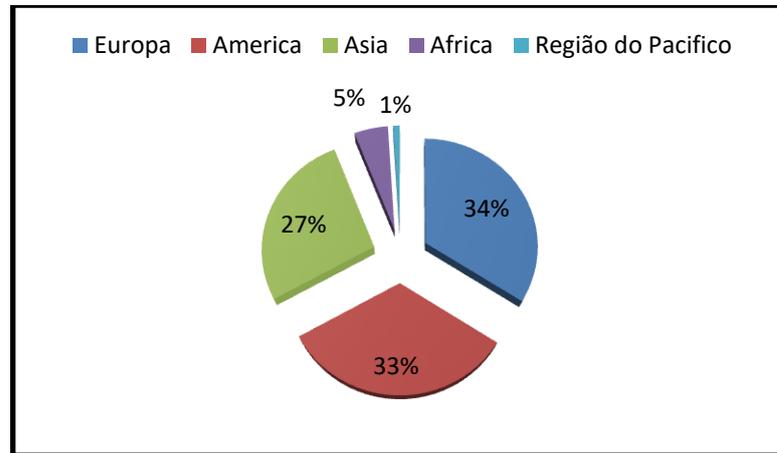
Óleos vegetais têm propriedades únicas em relação aos óleos minerais, devido à sua estrutura química. Óleos vegetais quando comparados com os óleos minerais apresentam maiores capacidade de lubrificação, índices de viscosidade e propriedades anticorrosivas. Também, apresenta ponto de fulgor acima de 300 °C, sendo classificado como líquidos não inflamáveis. No entanto, a aplicabilidade dos óleos vegetais na lubrificação é parcialmente limitada, como estes óleos tendem a mostrar baixa estabilidade oxidativa. Modificação química de óleos vegetais é uma forma atraente de solucionar esses problemas (MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007). Lubrificantes formulados a partir de óleos vegetais devem apresentar as seguintes vantagens:

- ✓ Maior lubricidade, levando a diminuir perdas de fricção, gerando mais potência e melhor economia de combustível;
- ✓ Menor volatilidade, resultando em diminuição das emissões de escape;
- ✓ Mais elevados índices de viscosidade;
- ✓ Maior estabilidade de cisalhamento;
- ✓ Maior detergência, eliminando a necessidade de aditivos detergentes;
- ✓ Rápida biodegradação e, portanto, diminuiu riscos ambientais/toxicológicos.

Fortes preocupações ambientais e crescente regulamentação sobre poluição e contaminação do meio ambiente têm aumentado a necessidade de lubrificantes biodegradáveis e renováveis. Acelerar a investigação e o desenvolvimento nesta área tem também sido impulsionado pela demanda de público, pelo interesse industrial e pelas agências governamentais. Melhores maneiras de proteger o ecossistema ou reduzir o impacto negativo dos derramamentos ou vazamento de lubrificantes devem ser delineadas (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). Muitos termos são utilizados para a classificação de lubrificantes e incluem produtos que são ambientalmente amigáveis, ambientalmente aceitáveis, biodegradáveis, não tóxicos, etc. Aproximadamente 1% do consumo total de óleo mineral é usado para a formulação de lubrificantes.

A Figura 1 revela o volume do mercado de lubrificante em todo o mundo, mostrando que cerca de um terço de todos os lubrificantes são consumidos na Europa, na América e na Ásia.

Figura 1 – Mercado Mundial de Lubrificantes



Fonte: Salimon, et al., (2010).

Pode se dizer que o biolubrificante tem como ponto especial o fato de possuir nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas, porém o uso de óleos vegetais como bioprodutos depende do preço do mercado e, portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de produtos com alto valor agregado, sendo assim uma grande vantagem dos biolubrificantes é que eles podem alcançar um valor maior no mercado, em relação, por exemplo, ao biodiesel (PESQUISADORES..., 2013).

O constante incremento do consumo de produtos favoráveis ecologicamente como os biolubrificantes tem ocorrido como resultado da estrita regulação governamental no mundo inteiro e da maior sensibilização por parte da população para conservar o ambiente livre de contaminações (SYAHRULLAIL; KAMITANI; SHAKIRIN, 2013).

3.2 A Utilização dos Óleos como Fonte Alternativa de Energia

O petróleo e os derivados oriundos dele, como gás natural e carvão mineral, são muito utilizados principalmente como combustível para movimentar veículos e máquinas (AJANOVIC, 2013). Contudo, é conhecido que as reservas petrolíferas são finitas, difíceis e custosas de serem exploradas, possuem natureza não renovável (EMAMI-TABA et al., 2013), e a obtenção dos produtos finais, por exemplo, gasolina, asfalto e diesel, que possuem maior valor comercial, geram diversos impactos ambientais, como efluentes contaminados, consumo

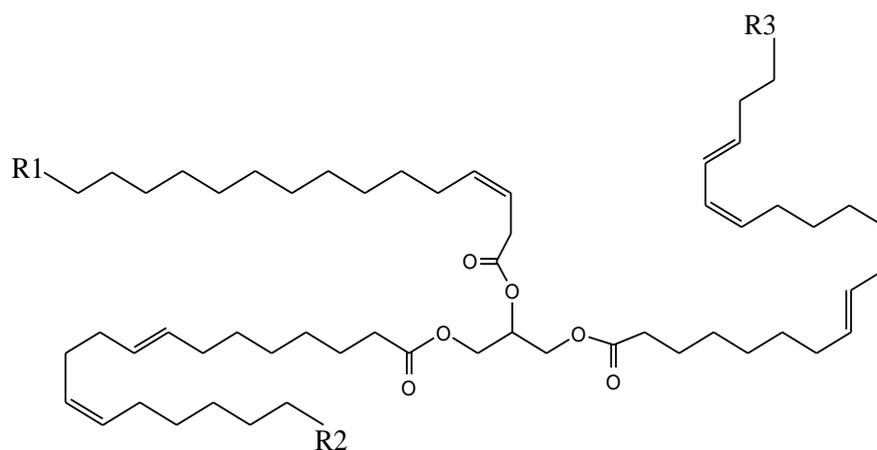
elevado de água e energia, gases nocivos para a saúde humana e resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (CORDELLA et al., 2012).

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

Os triglicerídeos são formados por ácidos carboxílicos de quatro a trinta átomos de carbono. Os triglicerídeos mais comuns apresentam ácidos graxos com 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Além disso, os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados sendo os triglicerídeos com três insaturações mais comuns (YAAKOB et al., 2013).

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos (Figura 2). Os triglicerídeos são compostos de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) ligados ao glicerol. Os ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientações das ligações duplas (SAWANGKEAW; NGAMPRESERTSITH, 2013).

Figura 2 – Estrutura Química Geral dos Triglicerídeos.



(R1, R2 e R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente)

Fonte: Autor

As diferentes distribuições de ácidos graxos conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos óleos vegetais e aos produtos deles provenientes. A Tabela 1 apresenta

o ponto de fusão (P.F.), nomenclatura e grau de insaturação dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

Tabela 1 – Nomenclatura, Ponto de Fusão e Grau de Insaturação dos Principais Ácidos Graxos Presente nos Óleos Vegetais.

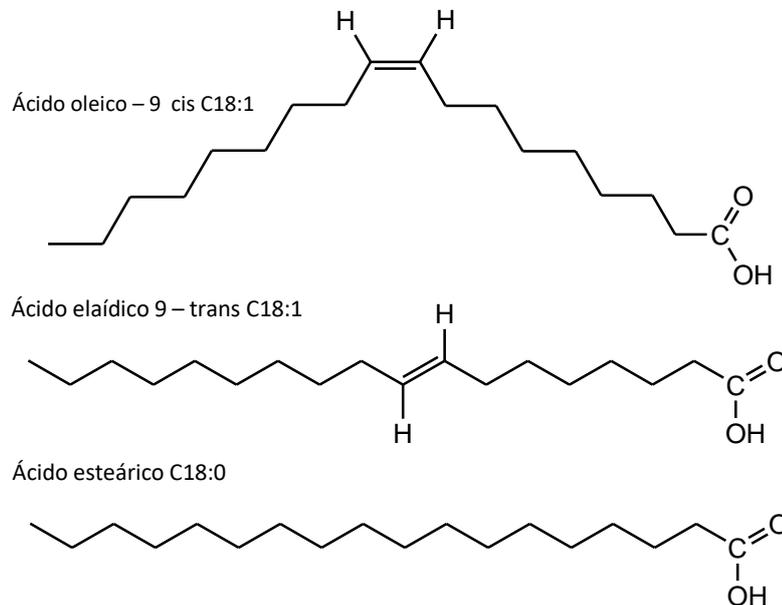
Nome usual dos ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Ponto de Fusão (°C)
ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS		
Butírico (C4:0)	Butanóico	- 4,2
Capróico (C6:0)	Hexanóico	- 3,4
Caprílico (C8:0)	Octanóico	16,7
Cáprico (C10:0)	Decanóico	31,6
Láurico (C12:0)	Dodecanóico	44,2
Mirístico (C14:0)	Tetradodecanóico	54,4
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	62,9
Esteárico (C18:0)	Octadecanóico	69,6
Araquídico (C20:0)	Eicosanóico	75,4
Behenico (C22:0)	Docosanóico	80,0
Lignocérico (C24:0)	Tetradocosanóico	84,2
ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS		
Oléico (C18:1)	cis-9 - Octadecenóico	16,0 – 17,0
Linoléico (C18:2)	cis-9, cis-12 – Octadecadienóico	-5,0
Linolênico (C18:3)	cis-9, cis-12, cis-15 – Octadecatrienóico	-11,0
Erúico (C22:1)	cis-13 - Docosenóico	33,8

Fonte: Adaptado de Yaakob et al., (2013).

As cadeias saturadas e insaturadas nos óleos determinam as diferenças entre as propriedades químicas e físicas destes, tais como: ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012a).

Segundo Semma (2002), nos óleos vegetais ou gorduras animais, o isômero cis é mais comumente encontrado. O isômero trans apresenta maior linearidade de cadeia que o isômero cis, o que explica as diferenças nas propriedades físicas, inclusive no que se refere à sua estabilidade térmica (LARQUE; ZAMORA; GIL, 2001) Figura 3. Ainda de acordo com Semma (2002), os isômeros geométricos trans dos ácidos graxos insaturados são também formados nos processos de fritura e no refino de óleos.

Figura 3 – Estrutura do Ácido Graxo Oleico, Elaídico e Esteárico.



Fonte: Adaptado de Yaakob et al., (2013).

Os óleos vegetais embora apresentar características renováveis e não poluidoras, têm baixa estabilidade termooxidativa, por causa da presença de insaturações. E em baixas temperaturas o seu escoamento não é eficiente, não sendo viável a sua utilização de forma direta nos motores. Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta; reduzir a lubrificação devido à polimerização; provocar obstrução dos filtros de óleo e sistema de injeção; emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI et al., 2007).

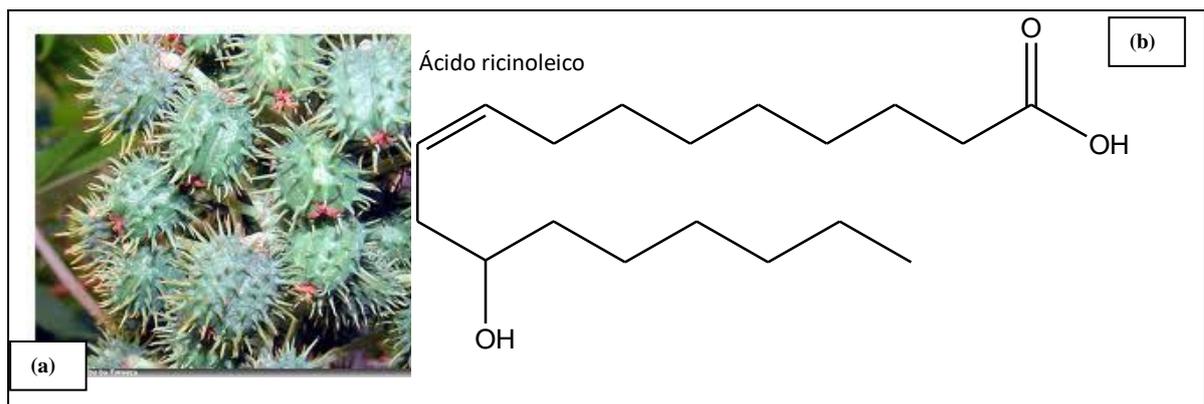
Desse modo, foi necessário o desenvolvimento de novas metodologias de transformação química dos óleos e gorduras para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (HOEKMAN et al., 2012).

3.3 Óleo de Mamona (*Ricinus communis*)

O óleo de mamona (*Ricinus communis*) é um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*, diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade do ácido ricinoléico na estrutura dos seus triglicerídeos. A presença desse

triglicerídeo na sua composição é de 90%, em média, contendo três grupos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas (Figura 4) decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais (ECHEVERRI; PEREZ; RIOS, 2013). Embora impróprio para consumo humano, sua importância se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos (CVENGROŠ; PALIGOVÁ; CVENGROŠOVÁ, 2006). O grupo hidroxila confere, a esse composto, estabilidade e alta viscosidade que é permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares (DIAS et al., 2013). Além de solidificarem em baixas temperaturas, possuem também alta estabilidade oxidativa. O grupo hidroxila também lhe confere propriedade exclusiva de solubilidade em álcool (OGUNNIYI, 2006).

Figura 4 – Mamona (a) e ácido ricinoleico (b).



Fonte: Autor

Trata-se, portanto, de um dos mais densos e mais viscosos de todos os óleos vegetais e animais, tendo viscosidade dez vezes maior que o óleo de girassol e outros óleos vegetais, conforme a Tabela 2.

Os teores de óleo das sementes de mamona variam de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45% (RAMANJANEYULU; REDDY; MADHAVI, 2013). O óleo de mamona é classificado, comercialmente, como: óleo industrial número 1 (Padrão), límpido e brilhante com no máximo 1% de acidez; 0,5% de impurezas e umidade; óleo industrial número 3 (Comercial) cuja acidez e impurezas não devem ser maiores que 3 e 1% respectivamente; já o óleo medicinal deve ser totalmente isento de impurezas (OGUNNIYI, 2006). No processo de extração, o óleo pode ser obtido através dos seguintes métodos: extração por solvente ou,

ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial (DIAS *et al.*, 2013).

Tabela 2 - Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura.

ÓLEO	VISCOSIDADE (CST)			
	37,8°C	50,0°C	60,0°C	70,0°C
Macaúba (polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Pinhão manso	31,5	19,8	14,0	10,5
Piqui – polpa	47,0	28,2	19,8	14,0
Piqui – Amêndoa	40,0	24,8	17,5	13,0
Tinqui	41,0	25,0	17,5	12,8
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0

Fonte: Adaptado de Lavanya et al., (2012).

A composição química do óleo de mamona tem variações de acordo com a variedade e região de cultivo. As características físicas são dependentes da forma de obtenção do óleo. Na Tabela 3, encontram-se as especificações internacionais do óleo de mamona.

Tabela 3 – Especificações internacionais do óleo de mamona.

Especificações	British standard first quaiy ⁽¹⁾	U.S. n°1	A.O.C.S
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.	3 máx.	4 máx.
Índice de saponificação (mg KOH/g)	177 – 187	179 – 185	176 – 187
Índice de iodo (g I/100 g)	82 - 90	82 - 88	81 – 91
Índice de acetila	140 min.	-	144 – 150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	156	-	161 – 169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477 – 1,481	-	1,473 – 1,477
Índice de refração, 40°C	-	-	1,466 – 1,477
Viscosidade a 25°C (Stokes)	-	U ⁺ _1/2	-
Cor	2,2Y – 0,3R máx	3 máx	-

Fonte: Adaptado de Serverino; Auld at al., (2013).

3.3.1 Importância Econômica

A importância do óleo de mamona é evidenciada através da larga aplicação industrial, cujos derivados são sintetizados pela atuação de reações na molécula do grupo hidroxila. O óleo de mamona possui utilização direta na confecção de cosméticos e produtos de toalete (ANJANI, 2012). Ressalta-se seu uso também na biomedicina, na elaboração de próteses, com destaque em cirurgias ósseas de mama e de próstata (OGUNNIYI, 2006). Em termos quantitativos, tem-se o maior uso na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões, destacando-se como lubrificantes, devido ao seu poder de permitir a queima sem deixar resíduos nem perder viscosidade, superando os derivados de petróleo, ideal, portanto, para motores de alta rotação (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

Ele tem 30% a mais de lubricidade que os outros óleos, podendo reduzir a emissão de diversos gases causadores do efeito estufa, a exemplo do gás carbônico e do enxofre, conclui-se, este, tratar-se de um óleo especial e com mercado garantido no mundo moderno (MALEKI; AROUA; SULAIMAN, 2013); como aditivo colocado nos tanques de aviões e foguetes, permite impedir que o querosene se congelasse em voos de 5000 metros sempre que a temperatura desça a 50° abaixo de zero (OGUNNIYI, 2006). Sua superioridade é consequência da alta resistência ao escoamento e de sua forte viscosidade, que se conjugam na formação da película envolvente e isoladora do contato direto da superfície do equipamento em que é usado (LAVANYA et al., 2012).

Reconhecido como o petróleo verde, o óleo de mamona pode ser utilizado como fonte energética renovável, em substituição ao óleo diesel e, com base em pesquisas de desenvolvimento de novas tecnologias, o óleo é considerado, também, matéria-prima do futuro, já que a mamona é uma planta adaptada ao solo brasileiro podendo ser cultivada em qualquer parte do País (RODRÍGUEZ-GUERRERO; RUBENS; ROSA, 2013).

3.4 Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*)

Várias espécies de peixe são cultivadas no mundo todo, porém a tilápia se destaca como sendo um dos maiores grupos cultivados. Oriunda da África, a tilápia era consumida localmente e, somente nos últimos 50 anos, que se começou a pensar na tilápia como peixe com possibilidade de produção comercial e vem conquistando importantes mercados consumidores como EUA e Europa. As tilápias constituem a segunda espécie de peixes produzidos no mundo, com uma produção estimada em 2000 de 1.265.780 toneladas (CHOWDHURY et al., 2013).

A tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*), embora sendo uma espécie introduzida, é sem dúvida uma das principais espécies da fauna aquática brasileira com potencial para alicerçar a expansão da piscicultura industrial. Atualmente, é uma das espécies mais cultivadas em sistema de produção semi-intensivo e intensivo em todo o mundo. Trata-se de um peixe com grande capacidade de adaptação, elevada resistência a doenças, atingindo peso comercial em pequeno intervalo de tempo, além da alta qualidade de sua carne e também por apresentar elevada aceitação no mercado consumidor (AL-SOUTI et al., 2012).

A pesca e aquicultura vêm, de maneira direta ou indireta, desempenhando um papel fundamental em meios de subsistência de milhões de pessoas em todo o mundo. Em 2006, 43,5 milhões de pessoas se dedicavam de modo direto, em tempo parcial ou integral, à produção primária de pescado (COSTA et al., 2013).

A tilapicultura no Brasil é ainda muito recente, sendo que os cultivos comerciais tiveram início na década de 90 e somente se intensificaram em 1995, impulsionados pela crescente aceitação da tilápia nos pesque-pague do Sul e Sudeste. No Nordeste do País, os cultivos de tilápia somente se tornaram expressivos a partir de 2000, com empreendimentos em tanques-rede nos reservatórios do Rio São Francisco e principalmente nos açudes do Ceará (KUBITZA; CAMPOS, 2005).

Em 2002, a tilápia gerou US\$ 50 milhões em rendimento ao setor. A produção da espécie cresceu 150% nos últimos cinco anos. Segundo a Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca, as perspectivas para o futuro em relação à espécie são promissoras, se considerado o potencial hídrico represado, o que pode gerar uma produção de até cinco milhões de toneladas. Isso levando em conta a adequação de toda a cadeia produtiva do peixe, principalmente fábricas de ração, de tanques-rede, laboratórios de produção de alevinos e treinamento de mão de obra (BEVERIDGE; MCANDREW, 2012)

Estudando a cadeia produtiva da tilápia, no Estado do Ceará, com enfoque central no consumidor, registrou-se que a tilápia é conhecida por 94,3% da população de Fortaleza e consumida por 75,9% (INTEGRAÇÃO..., 2012). Entre as espécies de peixes com maior frequência de consumo, a tilápia classificou-se em primeiro lugar, por 43,1% das famílias, seguida do pargo, consumido por 18,1% das famílias fortalezenses entrevistadas. Os principais fatores que definiram essas respostas foram: o sabor, a quantidade de espinhas, preço mais acessível, disponibilidade no mercado, índice protéico, recomendação médica, alto rendimento, dentre outros. Verificou-se que, dentre as espécies de peixes de água doce preferidas pelo consumidor cearense, a tilápia se destaca com 66,1% de preferência.

Tabela 4 – Produção de Tilápia por Estado Brasileiro.

Estado	Produção (t)	% participação
Ceará	18.000	26,1
Paraná	11.922	17,3
São Paulo	9.758	14,1
Bahia	7.137	10,3
Santa Catarina	7.121	10,3
Goiás	3.928	5,70
Rio Grande do Sul	2.094	3,00
Minas Gerais	2.093	3,00
Alagoas	1.944	2,80
Mato Grosso do Sul	1.925	2,80
Outros	3.156	4,60
Total	69.078 100	100

Fonte: Adaptado de Vicente; Elias; Fonseca-Alves, (2014).

3.4.1 Aproveitamento Industrial do Resíduo do Pescado

Um terço da captura mundial de pescado não é empregado para o consumo direto na alimentação humana, seguindo para elaboração de rações ou é desperdiçada como resíduo. O ideal seria utilizar a matéria-prima em toda a sua extensão e recuperar os subprodutos, evitando a própria formação do resíduo. A política é fazer com que todo empresário de pesca dê um destino ao material residual para que este seja uma nova fonte de renda (FELTES et al., 2010).

O termo resíduo refere-se às sobras do processamento dos alimentos que não possuem valor comercial. A utilização do resíduo do processamento de pescado para obtenção de novos produtos deve ser realizada para efetivação da empresa limpa, com aumento da receita e contribuindo para a preservação ambiental renda (FELTES et al., 2010, p.4).

No Brasil, o aproveitamento de resíduos de pescados é pequeno. Aproximadamente 50% da biomassa no Brasil são descartados durante o processo de enlatamento ou em outras linhas de produção, como a filetagem (DE OLIVEIRA et al., 2013). Os aproveitamentos dos resíduos de peixes, além de fornecer matéria-prima relativamente

barata, diminuem o risco de poluição ambiental, já que os resíduos gerados pelas indústrias acabam se tornando fontes poluidoras (SANTOS et al., 2010).

Os resíduos produzidos pelas indústrias pesqueiras acabam muitas vezes se tornando um sério problema ambiental, podendo gerar potenciais fontes poluidoras de recursos hídricos, solo e ar. Estes resíduos podem ser destinados para vários tipos de aproveitamento: fertilizantes, consumo humano e vestuários, no entanto, a maior parte se destina à produção de subprodutos como ingredientes para ração animal (VIDAL et al., 2011). É de grande importância o aproveitamento de resíduos para evitar os desperdícios, reduzir os custos de produção do pescado e a poluição ambiental. A criação de alternativas tecnológicas, com valor agregado que permitam o gerenciamento dos resíduos de pescado, podem trazer como resultado o combate à fome, a geração de empregos e o desenvolvimento sustentável (ABIMORAD et al., 2010).

3.4.2 Óleo das Vísceras de Peixe

O óleo de pescado é obtido industrialmente através de digestão e tratamento térmico das constituintes não aproveitados no beneficiamento do peixe. E atualmente responde por aproximadamente 2% da produção total mundial de óleos e gorduras.

Podem-se dividir os lipídeos de peixe em dois grandes grupos, os provenientes de água doce e de ambiente marinho, diferindo em sua composição de ácidos graxos. Os peixes de água salgada possuem uma composição relativamente complexa, com grande proporção de ácidos graxos com cadeia carbônica de C18, C20 e C22. Enquanto os de água doce contêm menores teores de C20 e C22 insaturados e maiores teores de C16 e C18 insaturados. Essas diferenças são atribuídas à alimentação e às condições ambientais e sazonais. Peixe de água doce, como é o caso da tilápia, geralmente contém baixas proporções de ácidos graxos poliinsaturados, em relação a peixes marinhos (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012b).

A Tabela 5 apresenta a fração lipídica do óleo de tilápia, obtidos por centrifugação da silagem e por prensagem da farinha de resíduos da industrialização da tilápia. Os ácidos graxos insaturados são predominantes, em relação aos ácidos graxos saturados, tendo o ácido hexadecanóico o que apresenta o maior percentual, seguido pelo ácido cis-9 - Octadecenóico. Devido à grande quantidade de ácido graxo insaturado presente no óleo bruto da tilápia apresenta uma baixa estabilidade oxidativa (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012b).

Tabela 5 – Composição de ácidos graxos de óleo bruto da tilápia, obtidos por centrifugação da silagem e por prensagem da farinha de resíduos.

Ácidos Graxos	Óleo Bruto (%)	
	Silagem de Tilápia	Farinha de Tilápia
Decanóico	0,11	-
Tetradodecanóico	4,74	1,96
Pentadecanóico	0,81	-
Hexadecanóico	33,16	22,59
Heptadecanóico	9,94	4,44
Octadecanóico	5,60	8,22
cis-9 - Octadecenóico	28,60	38,81
cis-9, cis-12, cis-15 – Octadecatrienóico	3,10	2,34
Eicosanóico	1,30	0,45
Docosanóico	1,60	0,83
Tetradocosanóico	< 0,01	0,31
Linoléico (C18:2)	< 0,01	0,64

Fonte: Adaptado de Justi et al.,(2005).

3.4.3 Tecnologia de Extração do Óleo de Peixe

Várias técnicas de extração têm sido utilizadas para extrair óleos vegetais e gordura animal. Os métodos mais comumente utilizados para a extração de óleos é o processo de cocção que foi utilizado neste trabalho. O processo é descrito abaixo.

3.4.3.1 Cocção

A matéria prima é aquecida indiretamente com vapor de água à aproximadamente 95°C entre 15 e 20 minutos. Este processo coagula as proteínas e quebra as membranas celulares permitindo a separação da fração sólida e líquida. Os fornos de cozimento indireto a vapor utilizados nessa indústria geralmente podem processar entre 16 e 1600 t/24 horas (SEGURA, 2012).

3.4.3.2 Pré-filtragem

Após o cozimento, a maior parte do óleo e a água são retidas com os sólidos. Uma grande parte desses líquidos pode ser removida por drenagem simples (filtração), utilizando um filtro rotatório ou vibratório (SEGURA, 2012).

3.4.3.3 Prensagem

Utiliza-se uma prensa de parafuso. O propósito da prensagem é separar tanto quanto forem possíveis os líquidos contidos na fase sólida (massa). Uma remoção eficiente incrementa o rendimento do óleo e a qualidade da farinha e diminui a umidade da massa, o que reduz o consumo de energia nos secadores utilizados na produção de farinha (SEGURA, 2012)

3.4.4 Refino de Óleos e Gorduras

Segundo Feltes et al., (2010) o refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor, pela remoção no óleo bruto de seguintes componentes:

- a) Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- b) Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) Corantes, tais como: clorofila, xantofila, carotenóides;
- d) Substâncias voláteis, tais como: hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres de baixa massa molecular;
- e) Substâncias inorgânicas, tais como: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- f) Umidade.

As principais etapas do processo de refino de óleo e gorduras são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização, winterização e hidrogenação.

3.4.4.1 Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, o que reduz a quantidade de álcali durante a subsequente neutralização e diminui as perdas de refino. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais na presença da água são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, facilitando sua remoção.

3.4.4.2 Neutralização

A adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou, às vezes, carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, fosfatídeos, produtos de decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo. A sua principal finalidade é eliminar a acidez do óleo que pode variar de 0,5 a 40% do óleo bruto.

3.4.4.3 Branqueamento

O processo de degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo. A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação e à ação química. Todavia, o consumidor exige atualmente óleos e gorduras quase incolores, o que é atingido pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado na proporção de 10:1 – 20:1.

3.4.4.4 Desodorização

A última etapa do refino de óleos e gorduras é a de desodorização que visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa, as seguintes substâncias são removidas: Compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento do óleo e gorduras, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis fosfatídeos e outros; substâncias naturais presentes nos óleos e gorduras, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;

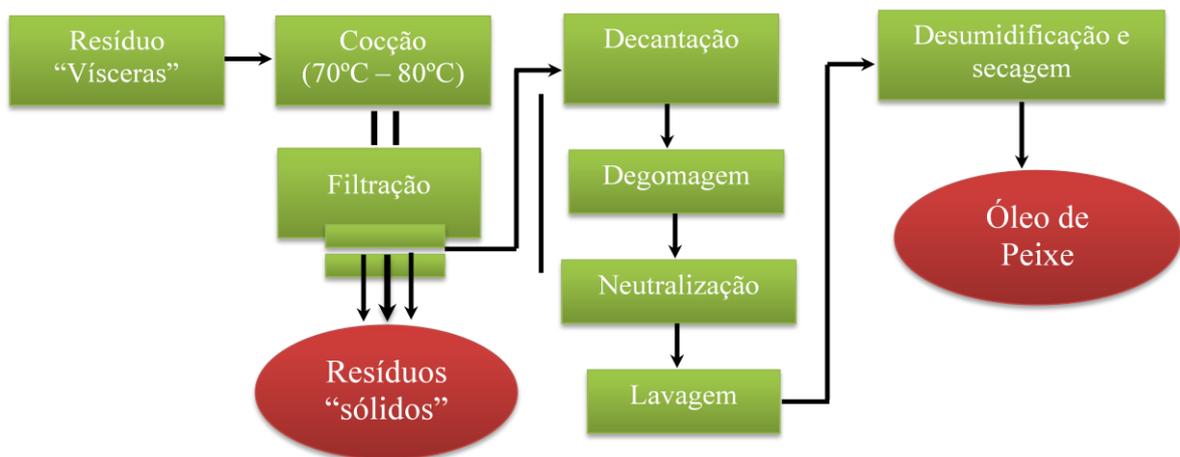
ácidos graxos livres e peróxidos. As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior àquela do ácido oleico ou esteárico. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 – 8 mmHg e temperatura de 20 – 25 °C com insuflação de vapor direto, alcança-se não somente a completa desodorização, mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais.

3.4.4.5 Winterização ou Fracionamento

A winterização consiste em cristalizar a baixa temperatura e separar depois por filtração ou centrifugação os triglicerídeos de ponto de fusão relativamente elevado. Essa técnica é utilizada para óleos ricos em triglicerídeos saturados e é também chamada de fracionamento, porque permitem separar frações lipídicas de propriedades diferentes como as oleínas e as estearinas (FELTES et al., 2010).

O processo de extração e purificação do óleo das vísceras da tilápia está resumido no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do Processo de Extração e Obtenção do Óleo de Vísceras de Tilápia.



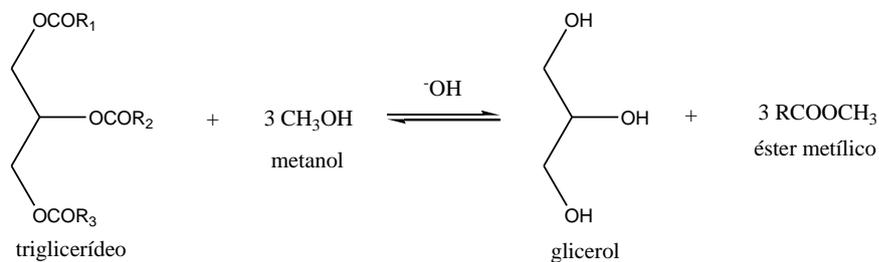
Fonte: autor.

3.5 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é muito utilizada na produção de biocombustíveis, podendo ser utilizadas nesse processo diversas fontes renováveis, tais como, gordura animal, óleos vegetais, provenientes da mamona, soja, girassol, babaçu, amendoim, entre outros. Este processo consiste em reagir os triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol), tendo como produto formação dos ésteres metílicos/etílicos e glicerina. Promovendo a diminuição da massa molecular, reduzindo também a viscosidade e aumentando a volatilidade.

Na Figura 6 é mostrado um esquema geral para produção de ésteres metílicos a partir dos triglicerídeos.

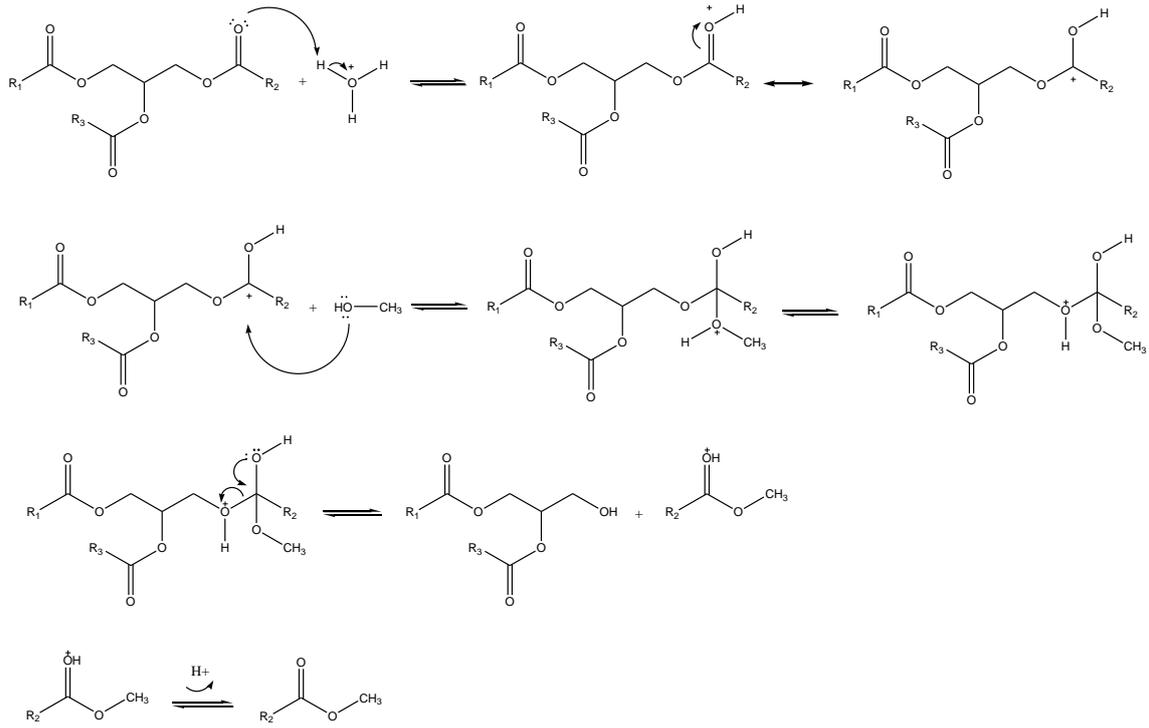
Figura 6 – Esquema geral da reação de transesterificação com triglicerídeos.



Fonte: Autor

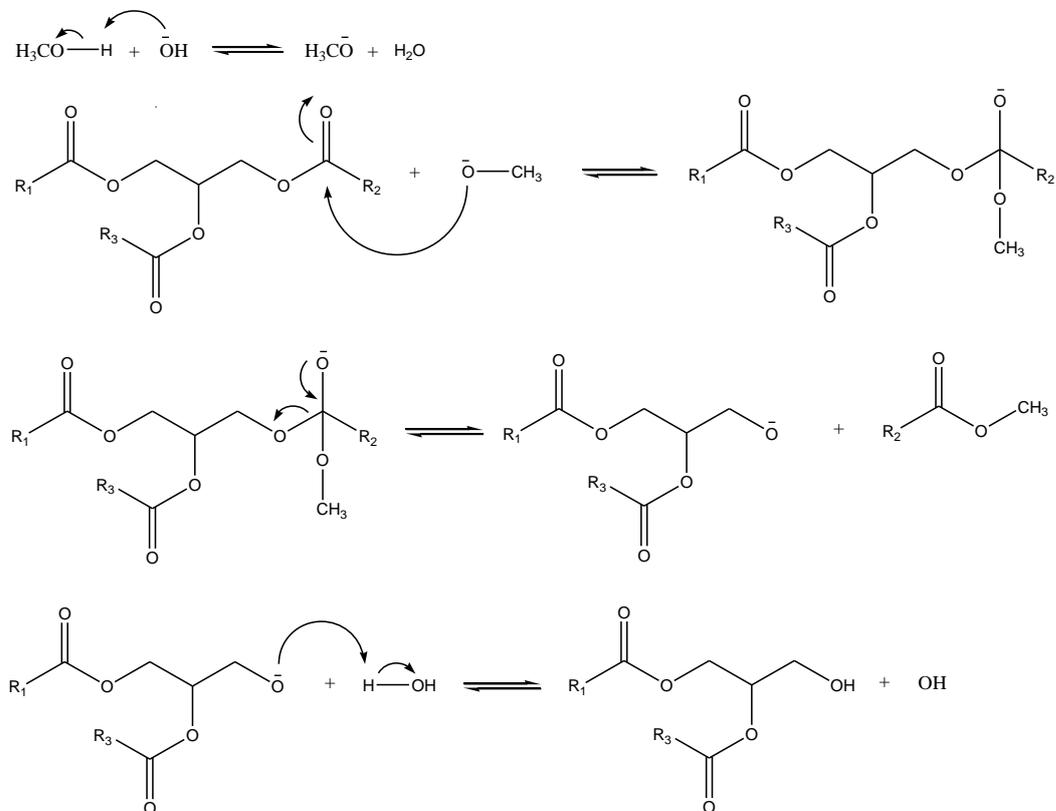
Os processos catalíticos utilizados nos processos de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Sendo o homogêneo mais empregado, este utiliza ácidos ou bases como catalisadores, conforme os mecanismos demonstrados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 – Mecanismo para reação de transesterificação via catalise ácida.



FFonte: Autor

Figura 8 – Mecanismo para a reação de transesterificação de acordo com a catálise básica



Fonte: Autor.

No processo de transesterificação é utilizado alcoóis de cadeia curta, em razão das questões econômicas e de polaridade, já que esta auxilia na separação entre glicerina e ésteres. Com isso, metanol e etanol são comumente mais empregados. O metanol, em comparação ao etanol, apresenta maior polaridade, menor custo, reduzindo teor de água, além de ser mais reativo e requer menor consumo, pois industrialmente as proporções molares álcool: óleo é de 6:1 para metanol e 20:1 para etanol. Devido a este fato, os equipamentos são menores, e ainda existe o fato de que os tempos e temperaturas de reação são reduzidos. Por outro lado, o Brasil não é autossuficiente na produção de metanol, necessitando importá-lo. O metanol é comumente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. Prejudica a saúde, causando, inclusive, cegueira e câncer em altas concentrações e pela longa exposição. Além disso, sua alta volatilidade torna-se um risco de incêndios, agravado pelo fato de a chama ser invisível (RODRÍGUEZ-GUERRERO; RUBENS; ROSA, 2013).

3.6 Reação de Epoxidação

A utilização de óleos e gorduras para a produção de produtos químicos e materiais que podem substituir os derivados de petróleo está se tornando de grande importância. Os óleos vegetais, seus ácidos graxos insaturados e seus respectivos ésteres estão sendo convertidos em epóxidos, que são versáteis intermediários em síntese orgânica por participarem em inúmeras reações devido a sua alta reatividade do seu anel oxirano (SHUANGFEI; LISHENG, 2011).

Em razão à polaridade e tensão do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes (HOLLEBEN; SCHUCH, 1997).

Epóxidos provenientes da oleoquímica são industrialmente aplicados como estabilizantes de PVC, plastificantes, agentes de cura, em tintas e intermediários para a produção de poliuretanos, poliésteres e resinas epoxídicas. Óleos vegetais epoxidados e seus derivados são também utilizados como agentes de ligação cruzada em revestimentos ecologicamente corretos, em que servem como substituinte ao isocianurato triglicidil, uma substância mutagênica putativa.

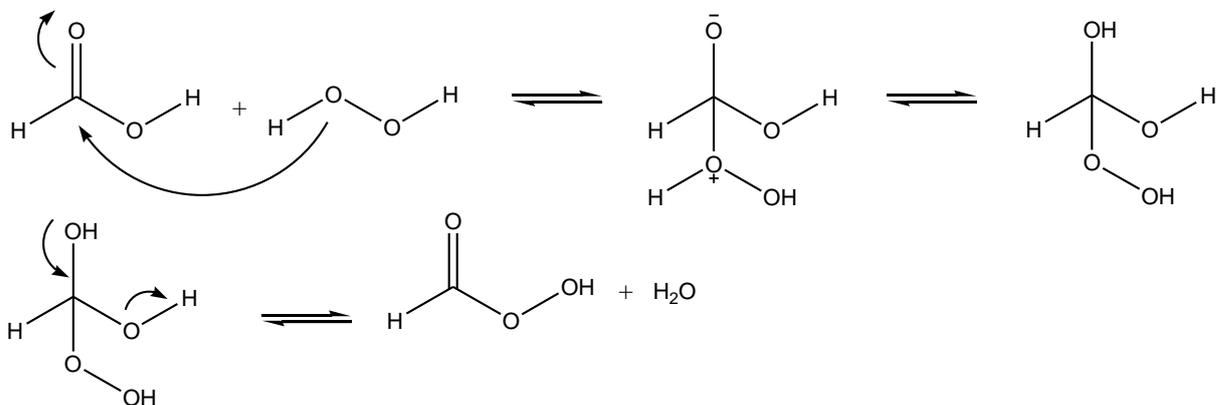
Reagentes epoxidantes são as substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio numa ligação dupla carbono-carbono formando um epóxido. O peróxido de hidrogênio tem sido o reagente epoxidante mais utilizado, porém, devido a sua baixa

eletrofilicidade, necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Essa ativação usualmente é feita pela conjugação do grupo hidroperóxido com ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico (SHUANGFEI; LISHENG, 2011).

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Usualmente, perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico e persuccínico, são preparados em solução, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio. Industrialmente, epóxidos são preparados através da “Reação de Prilaschajew”, na qual se utiliza um meio ácido para a ativação do carbono carboxílico do ácido acético e a subsequente adição de peróxido de hidrogênio para a formação do perácido. Este irá atacar as duplas ligações formando o epóxido (WILDE et al., 2012).

O mecanismo para a formação do perácido pode ser demonstrado através da Figura 9. Utiliza-se o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, os mesmos reagentes utilizados no trabalho. A reação consiste na adição de peróxido de hidrogênio ao carbono da carbonila para a formação de um estado tetraédrico intermediário, com a subsequente perda de uma molécula de água.

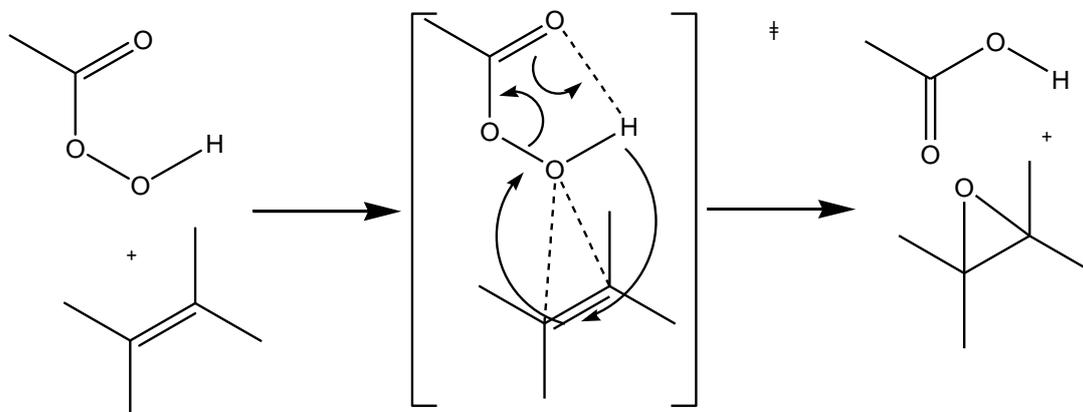
Figura 9 – Mecanismo de formação do perácido



Fonte: Adaptado de Wilde et al. (2012).

De acordo com o mecanismo apresentado para a formação do perácido, o carbono da carbonila do ácido fórmico será o sítio eletrofílico, enquanto os oxigênios do peróxido de oxigênio serão os sítios nucleofílicos. Após a formação da espécie ativa, que irá atacar as duplas ligações, ocorre a formação do epóxido, segundo o mecanismo apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Mecanismo de formação de epóxido



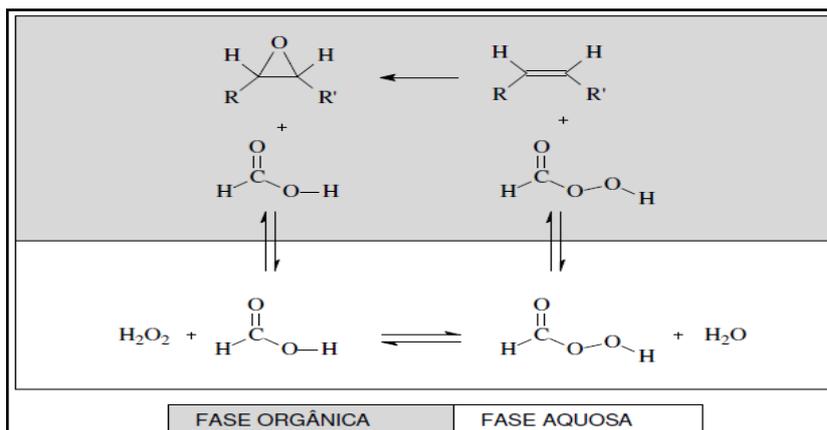
Fonte: Adaptado de Lehnen (2011).

Diversas propostas são feitas para o mecanismo de epoxidação, porém o mecanismo acima apresentado é o mais aceito atualmente.

A epoxidação de olefinas com perácidos é usualmente realizada em solventes apróticos de baixa polaridade, como diclorometano, clorofórmio, tolueno e benzeno. Estes promovem seletividade à reação, protegendo o anel oxirano e evitando que ocorra hidroxilação. Por outro lado, a utilização de solventes retarda a reação que pode levar até 20 horas (DINDA et al., 2008).

Segundo Campenella; Baltanás, (2006), existe uma forma de minimizar ou até mesmo evitar essa abertura do anel oxirânico, através da utilização de um solvente orgânico no meio reacional. Com a introdução deste efeito de solvatação, há uma maior dificuldade no encontro do ácido regenerado com o grupo epóxi, isso porque, com a presença do solvente orgânico, há formação de duas fases, sendo que o ácido tem a tendência de permanecer na fase aquosa enquanto o produto epoxidado fica na fase orgânica (Figura 11).

Figura 11 – Reação de epoxidação das insaturações na fase orgânica, com a geração de perácido fórmico na fase aquosa.



Fonte: Adaptado de Campanella (2006).

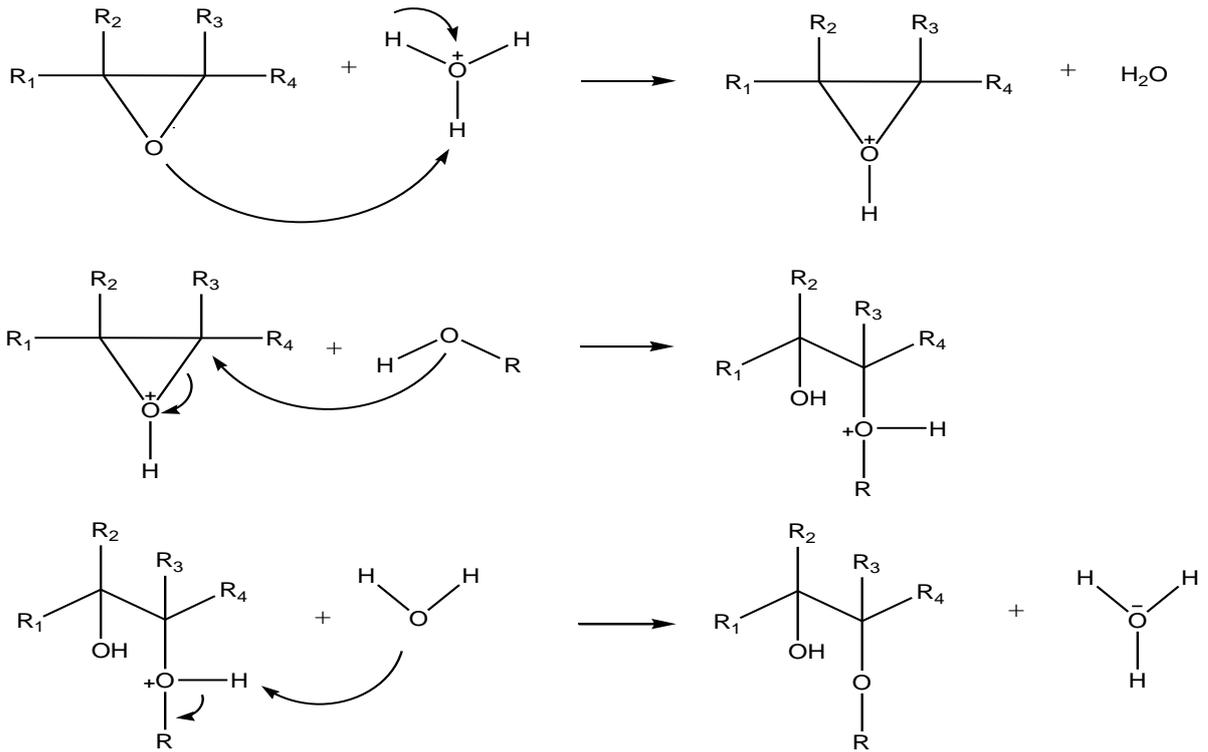
3.7 Mecanismo das Reações de Abertura do Anel Epóxido

3.7.1 Reação de Epóxido Catalisada por Ácido

A reação em meio ácido promove a protonação do epóxido que pode ter o anel de três membros aberto por qualquer nucleófilo fraco tal como álcool e água. Na abertura do anel oxirano catalisada por ácido de um epóxido assimétrico, o nucleófilo ataca preferencialmente o átomo de carbono mais substituído, este mecanismo pode ser visualizado na Figura 12.

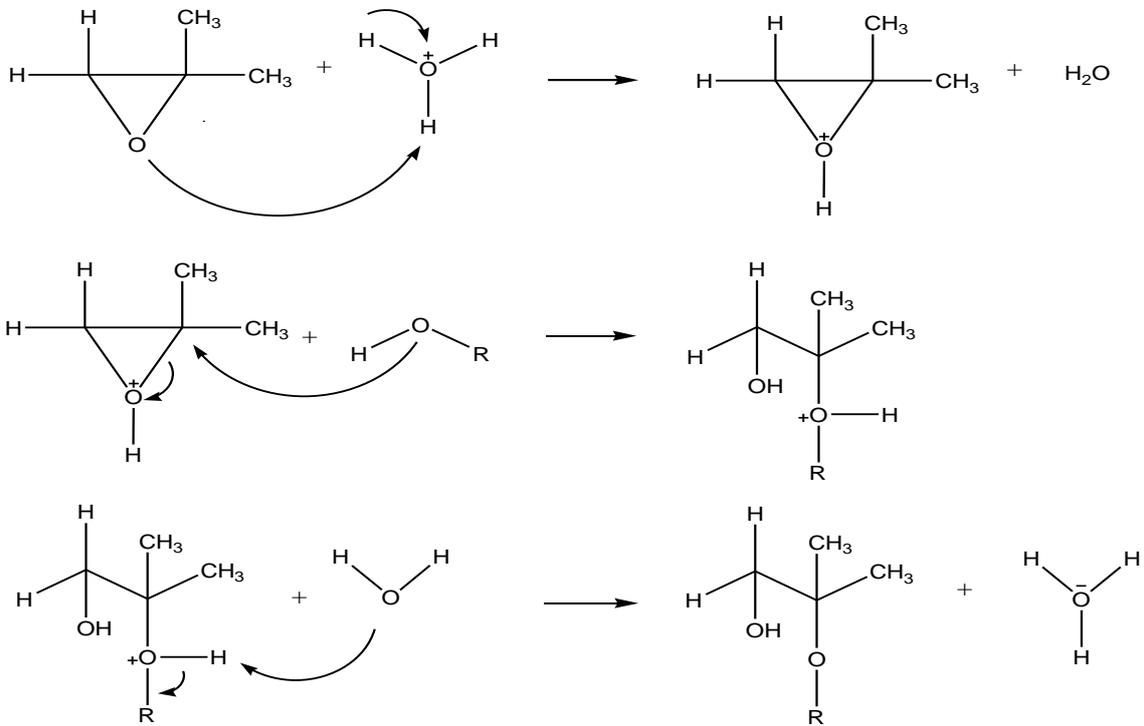
O carbono do epóxido protonado assimétrico mais substituído contém uma densidade parcial de carga positiva maior, no estado de transição, assemelha-se a um carbocátion terciário mais estável. Logo a reação ocorre preferencialmente neste carbono mais substituído (Figura 13).

Figura 12 – Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (2005).

Figura 13 - Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio ácido de um epóxido assimétrico



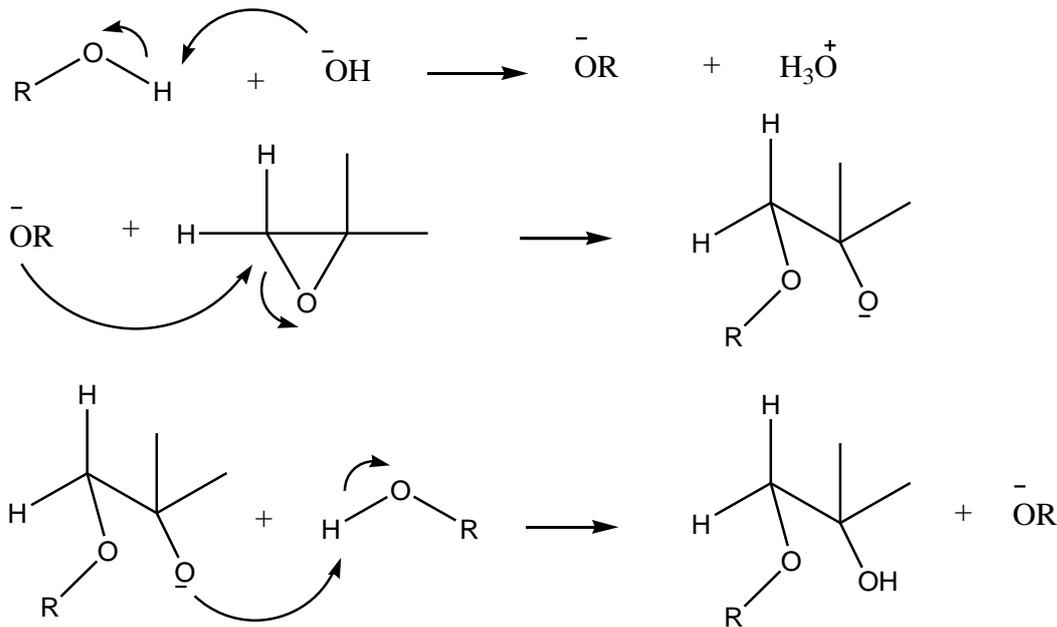
Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (2005).

3.7.2 Reação de Epóxido Catalisada por Base

O mecanismo começa com a base, geralmente um alcoolato, atacando o epóxido e provocando a abertura do anel de três membros. Depois da abertura do anel, o oxigênio fica com carga negativa e recebe um próton do metanol através de um processo ácido-base.

A base ataca o anel no carbono com menor bloqueio que será o carbono mais hidrogenado. Ataque da base no carbono menos impedido levando abertura do anel (Figura 14).

Figura 14 - Mecanismo de abertura do anel oxirano em meio básico de um epóxido assimétrico



Fonte: Adaptado de Lehnen, 2011.

3.8 Biolubrificantes

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

Os biolubrificantes são frequentemente, mas não necessariamente, baseados em óleos vegetais. Eles podem ser também de ésteres sintéticos os quais podem ser parcialmente derivados de recursos renováveis. Na sua formulação, são comumente usados óleos vegetais de alto conteúdo oleico como óleo de girassol e óleo de colza, os quais são importantes na

hora de procurar um produto com alta estabilidade oxidativa; obviamente, durante a formulação do biolubrificante, os fluidos aditivos usados devem ser biodegradáveis e devem ter toxicidade baixa (SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2012).

Os lubrificantes são utilizados entre duas superfícies em movimento relativo para formar uma película entre elas que reduz o atrito e, conseqüentemente, a geração de calor, aumentando a vida útil de seus componentes (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010). No entanto, dependendo de sua aplicação, podem exercer também a função de refrigeração, limpeza de partes móveis, vedação, isolamento, proteção, transmissão de força mecânica e até transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos (SANTOS et al., 2010). São muito utilizados em máquinas e como óleos para corte, porém, devido aos riscos de contaminação ao meio ambiente que podem causar, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis sintéticos como alternativa para os lubrificantes convencionais provenientes do petróleo. Razões ambientais e econômicas levam à utilização de óleos vegetais como lubrificantes após modificações químicas apropriadas (QUINCHIA et al., 2009).

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 (QUINCHIA et al., 2009).

Os biolubrificantes provenientes de óleos vegetais são formados pela junção entre as moléculas de ácidos graxos de cadeia longa e do glicerol (triglicerídeos). Os triglicerídeos naturais são facilmente biodegradados e apresentam elevada eficiência de lubrificação, contudo, apresentam limitada estabilidade térmica e oxidativa (WAGNER; LUTHER; MANG, 2001).

Para que tais características sejam atribuídas aos lubrificantes de origem vegetal, modificações químicas devem ser empregadas como a reação de transesterificação e de epoxidação (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

3.9 Ensaios Físico-Químicos

3.9.1 Índice de Acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação

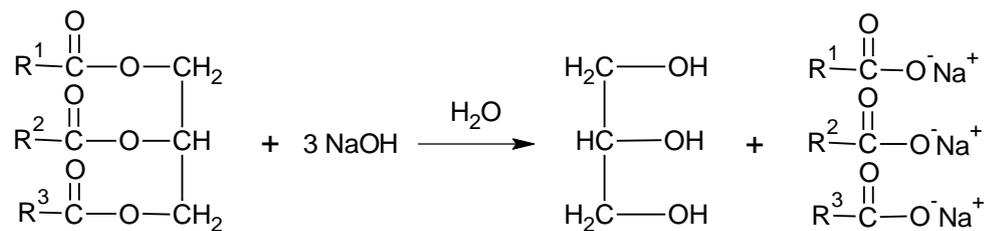
ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (CLEMENTE; ABREU, 2008).

Esse método é empregado para determinação do índice de acidez de óleos e gorduras vegetais. O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra de óleo ou gordura (mg KOH/g), sendo essa acidez reflexo da presença de ácidos graxos livres na amostra. O índice de acidez também pode ser fornecido em termos de % de ácidos oléicos (massa molecular = 282g/mol). A reação ocorrida durante a determinação é uma neutralização simples. Os ácidos graxos livres reagem com a base titulante, hidróxido de sódio ou de potássio, formando sais e água (BORGIO; ARAÚJO, 2005).



3.9.2 Índice de Saponificação

Quando um óleo ou gordura é aquecido na presença de solução aquosa alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, que são os sabões, caracterizando a reação de saponificação.



O índice de saponificação nos indica a quantidade de base a ser utilizada para saponificar completamente o óleo, sendo definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura (BORGIO; ARAÚJO, 2005).

3.9.3 Índice de Iodo pelo Método de Wijs

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. Quando o índice de iodo for determinado em material, contendo sistemas de duplas ligações conjugadas, o resultado não é uma medida do total de insaturação, mas um valor empírico indicativo da sua quantidade na molécula (KOBORI; JORGE, 2005).

3.9.4 Índice de Refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores, tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Quando a luz muda de meio de propagação, sofre geralmente uma mudança na direção dessa propagação, denominando-se esse fenômeno de refração. Os óleos e as gorduras possuem diferentes poderes de refringência de acordo com sua natureza. Podem desviar com maior ou menor intensidade os raios luminosos. Dessa forma, o índice de refração é utilizado para determinar o grau de pureza de substâncias, sendo um método simples e rápido (KOBORI; JORGE, 2005).

3.9.5 Índice de Peróxido

Índice de peróxido é definido como a medida da quantidade de substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxidos por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Essas substâncias são consideradas como peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gordura (KOBORI; JORGE, 2005).

3.9.6 Estabilidade Oxidativa

Os óleos e gorduras, assim com seus derivados, também estão sujeitos à oxidação. Tais fatores, como: longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e insaturações podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biocombustível (CHEN; LUO, 2011)

A estabilidade à oxidação do biodiesel depende notadamente das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na reação transesterificação. Os ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados. A presença de insaturações favorece o processo de degradação oxidativa (PULLEN; SAEED, 2012).

A Norma Europeia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de seis horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação. Essa análise foi utilizada como referência para os ensaios dos óleos, intermediários e biolubrificantes.

3.9.7 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é definida como sendo a resistência de um líquido associada ao deslocamento ou escoamento sobre outra porção deste mesmo material. (KNOTHE, 2007). A viscosidade cinemática é a resistência da vazão de um líquido sob a ação da gravidade. Essa propriedade no biodiesel aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão dos motores. A alta viscosidade ocasiona queima incompleta do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas (QUINCHIA et al., 2009).

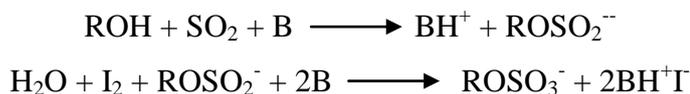
3.9.8 Massa Específica

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada à estrutura molecular das amostras. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade; no entanto, esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre as moléculas (HOEKMAN et al., 2012).

3.9.9 Teor de Umidade

A água promove a hidrólise dos óleos, gorduras e seus derivados, resultando em ácidos graxos livres. Também, está associada à proliferação de micro-organismo, à diminuição do calor de combustão, à corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos e à corrosão das peças metálicas do motor, logo é um parâmetro que deve ser controlado periodicamente (SALVI; PANWAR, 2012).

Dentre as técnicas desenvolvidas para a quantificação do conteúdo de água, destaca-se a metodologia eletroanalítica de titulação coulométrica, método de Karl Fischer pela sua elevada sensibilidade, pela rapidez na obtenção de resultados e pelo volume de amostras analisadas. A determinação de umidade por Karl Fischer é baseada na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adiciona os íons hidrogênios formados.



Com esse reagente, podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Embora o método não seja universalmente aplicável, as limitações de dosagem diretas podem ser contornadas pelo tratamento preliminar adequada da amostra. Na presença de água, o dióxido de enxofre é oxidado pelo iodo, e o ponto final da reação é determinado por biamperometria. Quando não houver mais água na amostra, o iodo livre agirá como um despolarizador, causando o aumento na corrente.

A especificação da ANP estabelece que o teor de água no biodiesel seja de, no máximo, 500 ppm e que seja utilizada a norma da ASTM D 6304 a qual utiliza a metodologia do Karl Fischer Coulométrico, essa metodologia foi ampliada para os intermediários do óleo e os biolubrificantes.

3.9.10 Determinação de cor (ASTM)

Essa análise é para comparar a coloração dos diferentes combustíveis sintetizados, seguindo um padrão ASTM, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que, quanto mais escuro, maior será o valor da amostra. Essa análise serve para saber se o mesmo não oxidou no processo, na purificação ou na armazenagem, pois quando oxida o biodiesel fica mais escuro (HOEKMAN et al., 2012).

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais utilizados na caracterização do óleo de mamona e do óleo de vísceras de peixe e os respectivos biolubrificantes foram realizados de acordo com o manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada), livro Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do autor Adolfo Luz e as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials), EN (European Standards), AOCS (American Oil Chemists Society) e da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

4.1 Reagentes e Soluções Utilizadas

Todos os reagentes empregados foram de pureza analítica, da marca VETEC[®], Synth, Dinâmica e Sigma-Aldrich. E as soluções de trabalho foram preparadas em água destilada, deionizada e Milli-Q.

4.2 Amostras de Óleo

O óleo de mamona foi adquirido da Indústria e Comércios de Óleos Vegetais LTDA – (OLVEQ), e o óleo de vísceras de peixe foi obtido através do processo de cocção das vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), coletadas nas peixarias da cidade de Fortaleza.

4.2.1 Extração do Óleo das Vísceras de Peixe

A extração da gordura foi realizada pelo método a quente indireto. O procedimento consistiu no aquecimento à pressão atmosférica, em chapa aquecedora, sobre condições de temperatura operadas na faixa de 60 °C a 80 °C, em um béquer de capacidade adequada acoplado a um agitador mecânico. Após um tempo de aproximadamente 50 minutos, a torta obtida foi peneirada em um conjunto de peneiras Mesh (8 mm – 25 mm), no intuito de remover partículas sólidas remanescentes.

Após o processo de degomagem, o óleo apresentou elevados teores de ácidos graxos livres que tiveram de ser neutralizados. Utilizou-se uma solução de NaOH 0,1N, contendo 10% de glicerina aquecida, para neutralizar os ácidos graxos. Em seguida,

adicionou-se em torno de 20% de água em relação ao óleo bruto, seguida de decantação por um tempo de 30 minutos, para retirar o excesso de hidróxido não reativo.

Na última etapa, o óleo foi submetido a uma temperatura de 110 °C, sobre agitação magnética no intervalo de tempo de 60 minutos, para remoção do excesso de água, seguido de filtração sobre carvão ativado e sulfato de sódio anidro, garantindo, assim, a mínima presença de água no produto final (Óleo pré-tratado).

4.3 Análises Físico-Química dos Óleos:

4.3.1 Índice de Acidez

As análises de índice de acidez para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Ca 5a – 40).

4.3.2 Índice de Saponificação

As análises de índice de saponificação para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Cd 3 – 25).

4.3.3 Índice de Iodo pelo Método de Wijs

As análises de índice de iodo foram realizadas de acordo com a norma EN 14111.

4.3.4 Índice de Refração

As análises do índice de refração para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Cc 7 – 25).

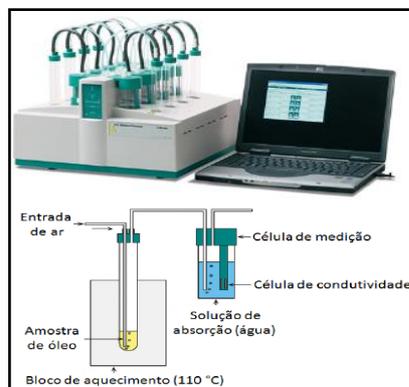
4.3.5 Índice de Peróxido

As análises do índice de peróxidos para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Cd 8 – 53).

4.3.6 Estabilidade Oxidativa

Essa análise foi realizada de acordo com a norma EN 14112. Para a realização desse procedimento, utilizou-se o aparelho Biodiesel Rancimat da METROHM® (Figura 15).

Figura 15 – Biodiesel rancimat da METROHM®



Fonte: Autor

4.3.7 Viscosidade Cinemática a 40 °C

Esta análise foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10441. Para a realização deste procedimento, utilizou-se um tubo viscosimétrico capilar Cannon Fenske que segue o princípio de Ostwald e um viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER-HOLLAND® modelo TV 2000/AKV, (Figura 16).

Figura 16 - Viscosímetro da marca TAMPSON ZOETERMEER- HOLLAND® modelo TV 2000/AKV



4.3.7 Densidade e Massa Específica

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da ABNT NBR 14065. Para a realização deste procedimento, utilizou-se um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500 (Figura 17).

Figura 17 – Densímetro digital marca ANTON PAAR® modelo DMA 4500



Fonte: Autor

4.3.8 Teor de Umidade por Karl Fischer

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da **ASTM D6304-07**. Para a realização deste procedimento, utilizou-se o aparelho KF Coulometer modelo 831 da METROHM® (Figura 18).

Figura 18 – KF Coulometer modelo 831 da METROHM®



Fonte: Autor

4.3.9 Determinação dos Ácidos Graxos dos Óleos de Mamona e Visceras de Peixe

A determinação da composição química dos ácidos graxos dos óleos de mamona e de vísceras de peixe foi realizada por cromatografia gasosa (CG), com detector de ionização de chama (FID). Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção das amostras com o tempo de retenção dos padrões cromatográficos dos ácidos graxos. A quantificação foi feita pela conversão das áreas dos picos em concentrações das curvas de calibrações dos padrões. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo 17^a, com coluna capilar Supelco 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano com 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme da fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. As condições operacionais foram: Temperatura inicial da coluna 150 °C, temperatura do detector de 280 °C, programação de temperatura da coluna: de 15 °C/min. até 240 °C e mantida por 2 minutos e em seguida 20 °C/min. até 260 °C mantida por 21 min. Os outros parâmetros cromatográficos foram operados da seguinte forma: Modo split 1:30, pressão de 206 atm, fluxo do gás de 1,5 mL/min, velocidade linear de 32,6 mL/min e fluxo total de 55 mL/min.

Para a preparação das amostras padrões de ácidos graxos, procedeu-se da seguinte maneira: dissolveu-se a amostra de padrões multi elementar em 5 mL do solvente diclorometano. Essa solução principal apresenta uma concentração de 10000 mg/L e desta solução foram preparadas diluições com as seguintes concentrações: 1000 mg/L, 7000 mg/L, 4000 mg/L, 2000 mg/L, 1000 mg/L e 400 mg/L.

E em seguida construiu a curva de calibração para a quantificação dos ácidos graxos presentes nos óleos. Após a transesterificação dos óleos, retirou-se 75 µL da amostra e dissolveu-se em 10 mL de diclorometano e, dessa solução, retirou-se 1 µL e injetou-se no cromatógrafo nas condições descritas acima.

4.4 Reação de Transesterificação do Óleo de Mamona e do Óleo de Peixe

A produção dos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo de peixe foi produzida a partir da reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcool de cadeia curta (metanol) na presença de um catalisador básico. As amostras dos óleos foram pesadas em um balão de fundo chato de 250 ml. A partir da massa do óleo, calculou-se a massa do álcool e do catalisador (KOH). A relação estequiométrica entre óleo e álcool foi de 1:6, e a massa do catalisador foi de 0,7% em relação à massa do óleo.

O catalisador foi pesado em outro balão volumétrico de fundo chato de 250 mL e adicionou-se o álcool. Essa mistura ficou sob agitação em temperatura ambiente até a completa dissolução do catalisador no álcool. Em seguida essa mistura foi adicionada ao óleo sobre forte agitação. Para o óleo de mamona, a reação foi realizada duas vezes à temperatura ambiente (25 °C) com tempo de 45 min. Enquanto, para o óleo das vísceras de peixe foi realizada uma única reação durante 60 min à temperatura de 60 °C. Ao final da reação, o produto formado foi transferido para um funil de decantação até a total separação das fases. A glicerina foi então retirada e mantida a fase dos ésteres metílicos.

4.5 Análises Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos

As análises físico-químicas dos ésteres metílicos dos óleos de mamona e das vísceras de peixe foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos nos itens: **4.3.1, 4.3.3, 4.3.4, 4.3.6, 4.3.7, 4.3.8.**

4.6 Análises da Conversão dos Ésteres Metílicos

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da EN 14103. Para a realização deste procedimento, utilizou-se o espectrômetro de cromatografia gasosa com o detector de ionização de chama (CG/FID) da VARIAN, modelo CG 450.

4.7 Reação de Epoxidação dos Ésteres Metílicos

Os ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de mamona e óleo das vísceras da tilápia do Nilo foram epoxidados com ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno com a finalidade de minimizar a abertura do anel oxirano. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações foi de 4:1:1. A cada 30 g de éster foram adicionados 100 mL de tolueno. O peróxido de hidrogênio foi adicionado no meio reacional lentamente com auxílio de um funil de adição, sobre agitação magnética e temperatura ambiente durante 18 horas. Após o término da reação, foi realizada separação das fases em um funil de separação. A fase orgânica (fase superior) foi neutralizada com solução de bicarbonato de sódio (10% em massa). Fez-se a lavagem com água destilada, e adição de sulfato de sódio anidro para retirada do excesso de água. O solvente foi removido por rota-evaporação.

4.8 Análises Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos Epoxidados

As análises físico-químicas dos ésteres metílicos epoxidados dos óleos de mamona e das vísceras da tilápia do Nilo foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos nos itens: **4.3.1., 4.3.3., 4.3.4., 4.3.6., 4.3.7., 3.3.8.**

4.9 Reação de Abertura dos Ésteres Metílicos Epoxidados

A reação de abertura do anel oxirano dos ésteres metílicos ocorreu na presença do catalisador ácido o p-toluenossulfônico (PSTA) juntamente com álcool isoamílico (3-metil-butanol). A estequiometria da reação entre o anel oxirano e álcool obedeceu à respectiva relação estequiométrica, 1:3. A massa do catalisador foi de 2% em relação à massa dos ésteres metílicos epoxidados.

A reação de abertura do anel oxirano ocorreu à temperatura inicial de 80 °C, em que os ésteres metílicos epoxidados foram misturados com o catalisador sobre agitação magnética, o álcool foi adicionado lentamente (60 min), com auxílio de um funil de adição. Após o término da adição do álcool, a temperatura foi elevada para 90 °C e permaneceu durante 180 min. Ao término da reação, o produto foi transferido para um funil de separação. O produto formado foi lavado com água destilada e solução de bicarbonato de sódio até a completa neutralização. O solvente foi evaporado, a pressão reduzida, e o biolubrificante, em seguida, foi coletado e armazenado para a realização dos ensaios físico-químicos e caracterizações estruturais.

4.10 Técnicas de Caracterização Estrutural

Os materiais produzidos neste trabalho foram caracterizados através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR).

4.10.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A determinação e quantificação das amostras foram feitas por RMN ^1H e ^{13}C . Para as análises, cerca de 20 mg das amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado.

As amostras foram analisadas através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Proton (RMN ^1H) e de Carbono-13 (RMN ^{13}C), uni e bidimensionais, obtidos em espectrômetros Bruker, Modelos Avance DRX-500 e DPX-300, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC). Foram aplicadas frequências de 500,13 MHz (^1H) e 125,75 MHz (^{13}C), sob um campo magnético de 11,7 T para o Avance DRX-500, e 300 MHz (^1H) e 75 MHz (^{13}C) sob um campo de 7,05 T para o Avance DPX-300. Os experimentos foram efetuados em sonda dual de 5 mm com detecção direta para o Avance DPX-300 e em sonda multinuclear de 5 mm, com detecção inversa para o Avance DRX-500. Os espectros foram processados utilizando o software TopSpin versão 1.3.

4.10.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um equipamento da marca **Shimadzu-FTIR-8300**, usando pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 400-4000 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações Físico-Químicas dos Óleos

As características físico-químicas dos óleos extraídos da mamona e das vísceras da tilápia do Nilo foram analisadas e seus resultados estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do óleo extraído da mamona e das vísceras de peixe

Análises	Unidade	Metodologia	Resultados	
			Mamona	Víscera de Peixe
Índice de Acidez	mg KOH/g	A.O.C.S	1,76 ± 0,03	0,22 ± 0,01
Índice de Saponificação	mg KOH/g	A.O.C.S	177,18 ± 1,00	210,23 ± 1,55
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	EN 14111	81,79 ± 1,35	79,13 ± 0,40
Índice de Peróxido	mg KOH/g	A.O.C.S	2,31 ± 0,25	13,94 ± 0,01
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	1,47 ± 0,01	1,47 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	EN 14112	22,00 ± 0,09	3,15 ± 0,07
Teor de umidade	mg/Kg	ASTM D6304-07	1683,66 ± 10,82	263,33 ± 10,11
Cor	-	ASTM D1524	0,50	1,50
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s ²	ABNT NBR 10441	248,32 ± 0,05	37,14 ± 0,10
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	ABNT NBR 10441	963,49	914,0 ± 0,01

Podemos verificar através dos resultados da Tabela 6 as principais diferenças entre o óleo de mamona e o óleo de vísceras da tilápia do Nilo. A viscosidade do óleo de mamona é aproximadamente sete vezes (7X) maior que o óleo das vísceras de tilápia do Nilo. Essa diferença encontrada é devido principalmente à grande quantidade de ácido ricinoleico presente no óleo de mamona (acima de 80%), que na sua estrutura molecular contém uma hidroxila. Essas hidroxilas formam ligações de hidrogênio que aumentam as interações intermoleculares, tendo como consequência o aumento da viscosidade e da estabilidade oxidativa (MANDOLESI DE ARAÚJO et al., 2013). Este último parâmetro é observado pelo ensaio da estabilidade oxidativa, em que o óleo de mamona apresentou valor de 22 h, enquanto o óleo de vísceras de peixe apresentou valor de 3,15 h. A estabilidade oxidativa é um ensaio acelerado que permite verificar o quanto os óleos podem ficar armazenados em determinadas condições. O óleo de mamona é bem mais resistente ao processo de oxidação que o óleo de vísceras de peixe.

O índice de peróxido está também relacionado à degradação dos óleos, uma vez que o mesmo quantifica o peróxido presente na amostra, sendo que o peróxido é um produto gerado no processo de oxidação dos triglicerídeos. O óleo de vísceras de peixe apresentou um valor superior ao do óleo de mamona, confirmando o resultado da estabilidade oxidativa.

Os dois óleos apresentaram valores de índice de iodo próximos, estes valores estão relacionados à quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos dos triglicerídeos. O valor da massa específica do óleo de mamona é maior que o óleo das vísceras de peixe, o que se deve também às interações intermoleculares.

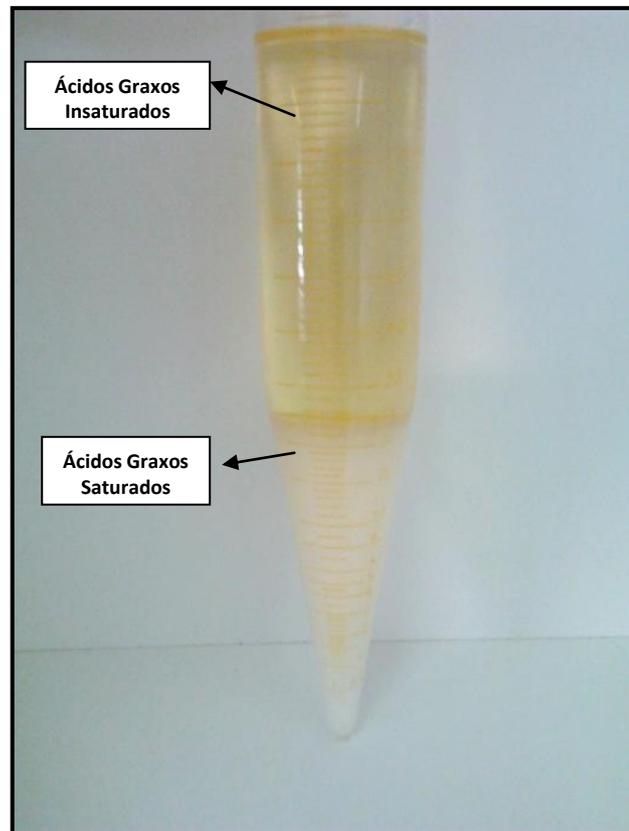
O índice de acidez e o teor de umidade são parâmetros importantes, segundo o livro Knothe (2007) o óleo deve apresentar valores de índice de acidez abaixo de 2 mg de KOH/g da amostra, sendo o ideal menor que 1 mg de KOH/g da amostra, e o valor de teor de umidade abaixo de 500 ppm. Uma vez que estes parâmetros possibilitam a formação de reações paralelas, tal como a saponificação. O índice de acidez do óleo de mamona foi corrigido; para tanto, utilizou-se uma solução de KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo 10% glicerina aquecida, para neutralizar os ácidos graxos. Após este processo, o valor de índice de acidez do óleo de mamona obtido foi de 0,23 mg de KOH/g da amostra. O teor de umidade do óleo de mamona também foi corrigido, aquecendo o óleo em uma chapa aquecedora, sobre agitação magnética, durante 30 minutos a uma temperatura de 110°C . Após o aquecimento, foi adicionado sulfato de sódio anidro seguido de filtração. O valor obtido para o teor de umidade do óleo de mamona foi de 289 ppm.

5.2 Determinação e Quantificação dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo de Mamona e de Vísceras de Peixe

Observou-se, após a extração do óleo das vísceras de tilápia do Nilo, que o mesmo apresentava duas fases bem definidas à temperatura do laboratório, em torno de 22°C (Figura 19). Sendo a fase superior líquida e a fase inferior, sólida. Esses estados físicos são definidos pela composição dos ácidos graxos presentes. Em que a fase superior apresenta um teor de ácidos graxos insaturados maior que a fase inferior. Sendo que a fase inferior é rica em ácidos graxos saturados.

Os resultados da composição química dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona e no óleo extraído das vísceras da tilápia do Nilo são mostrados na Tabela 7.

Figura 19 – Separação dos ácidos graxos do óleo das vísceras de peixe



Fonte: autor

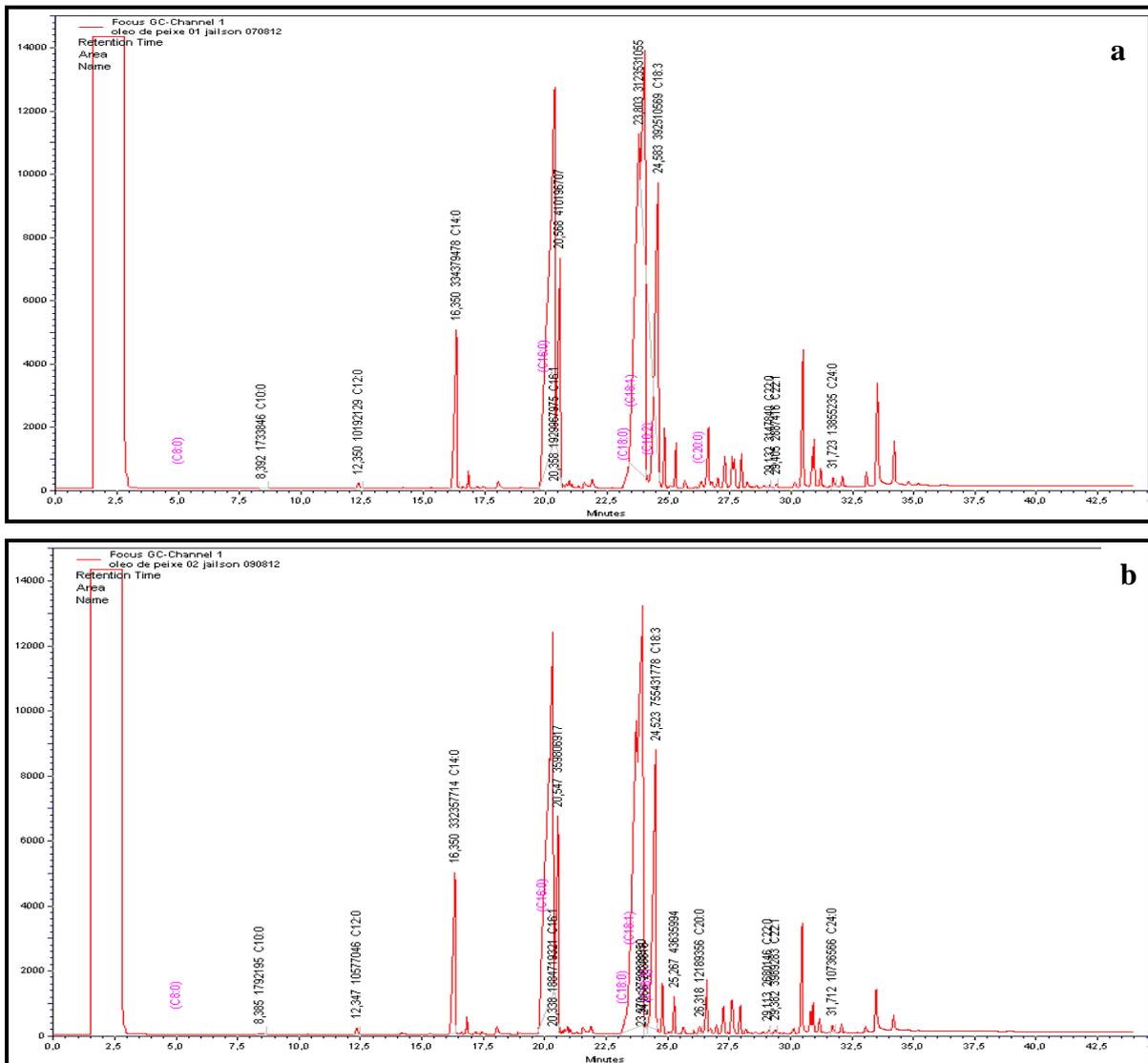
Tabela 7 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona e no óleo das vísceras de peixe

Ácidos Graxos	Resultados dos ácidos graxos (%)		
	Óleo de Mamona	Óleo de Peixe (fase superior)	Óleo de Peixe (fase inferior)
Ácidos Mirísticos C14:0	-	3,6	7,1
Ácidos Palmíticos C16:0	0,9	20,8	40,5
Ácido Palmitoleico C16:1	-	4,7	8,3
Ácido Esteárico C18:0	2,1	1,1	36,2
Ácido Ricinoléico C18:1	89,1	-	-
Ácido Oleico C18:1	5,9	30,6	-
Ácido Linoleico C18:2	5,1	0,1	0,1
Ácido Linolênico C18:3	-	35,3	3,3
Ácido Araquídico C20:0	-	-	0,3
Ácido Erúcico C22:1	-	0,1	0,2
Ácido Lignocérico C24:0	-	0,2	0,2

Verifica-se através da Tabela 7 que no óleo de mamona o ácido ricinoleico é o que está em maior quantidade, em torno de 90%. Esse resultado é condizente com as citações das literaturas pesquisadas (MALEKI; AROUA; SULAIMAN, 2013; DIAS et al., 2013). O ácido ricinoleico apresenta propriedades bem peculiares devido à presença de uma hidroxila no décimo segundo carbono e uma insaturação no nono carbono. Essa insaturação é utilizada para a formação do anel oxirano na reação de epoxidação. A hidroxila fornece ao óleo uma alta viscosidade e ao mesmo tempo resistência à degradação devido às fortes interações intermoleculares.

A composição química dos ácidos graxos presentes no óleo das vísceras da tilápia do Nilo, também são detalhadas na Tabela 7, diferente do óleo de mamona, o óleo de vísceras não apresenta um ácido graxo majoritário, sendo que os ácidos graxos da fase superior analisada tem uma grande quantidade de ácido linolênico e oleico, que correspondem a quase 70% dos ácidos presentes no óleo. O ácido linolênico é um membro do grupo de ácidos graxos essenciais chamados de ômega 3 e são importantes na dieta dos mamíferos, sendo bastante utilizados na área da saúde. Analisando a composição química dos ácidos graxos presentes no óleo de vísceras na fase inferior, verifica-se que existe uma mistura dos ácidos graxos, sendo que cerca de 90% são ácidos graxos saturados, ou seja, são ácidos graxos que não apresentam insaturações em sua estrutura, por isso que, mesmo à temperatura ambiente, encontram-se no estado sólido. Os ácidos graxos majoritários dessa fase são os palmíticos (40,5%) e o esteárico (36,2%). Entretanto, como estes ácidos graxos não possuem insaturações, não foram utilizados na produção dos biolubrificantes. Portanto, somente foram utilizados os ácidos graxos da fase superior por possuírem insaturações em suas cadeias carbônicas. Os cromatogramas para a determinação dos ácidos graxos dos óleos de vísceras de tilápia do Nilo são mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Cromatograma do óleo extraído das vísceras de peixe da fase superior (a) – ácidos graxos insaturados e da fase inferior (b) – ácidos graxos saturados.



5.3 Caracterização Físico-Química dos Ésteres Metílicos da Reação de Transesterificação dos Óleos de Mamona e das Vísceras da Tilápia do Nilo

Após a reação de transesterificação, os ésteres metílicos do óleo de mamona (**BMRM**) e do óleo de vísceras de peixe (**BPRM**) foram separados dos subprodutos formados da reação (glicerina, sabões, excesso de álcool). Então, logo após, a retirada dos subprodutos, os ésteres metílicos foram analisados. Os resultados estão postados na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo de mamona (BMRM) e dos ésteres metílicos do óleo das vísceras de tilápia do Nilo (BPRM).

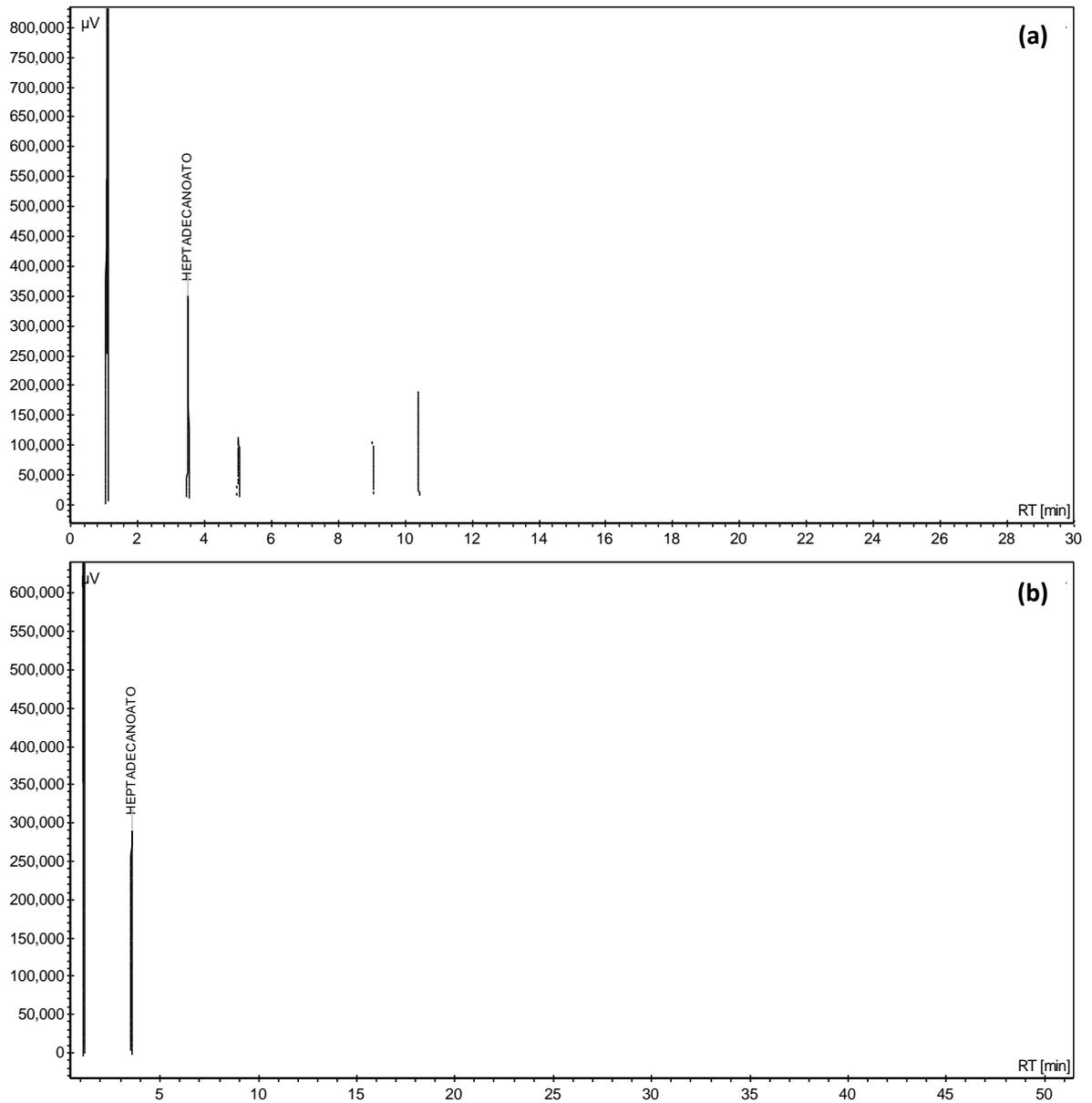
Análises	Unidade	Metodologia	Resultados		Parâmetros
			BMRM	BPRM	ANP*
Índice de Acidez	mg KOH/g	A.O.C.S	0,16 ± 0,08	0,17 ± 0,08	Máx. 0,50
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	EN 14111	82,45 ± 0,52	81,54 ± 0,17	Anotar
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	1,47 ± 0,00	1,45 ± 0,00	-
Estabilidade Oxidativa	Horas	EN 14112	16,16 ± 0,09	5,38 ± 0,07	Min. 6
Cor ASTM	-	Adolfo Lutz	0,50	0,50	-
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s ²	ABNT NBR 10441	14,50 ± 0,05	4,69 ± 0,01	3,0 – 6,0
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	ABNT NBR 10441	924,50 ± 0,01	876,82 ± 0,01	850 – 900

*ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

Os resultados obtidos das análises dos ésteres metílicos dos óleos de mamona e das vísceras da tilápia do Nilo foram comparados com os valores de referência para biodiesel, segundo o órgão fiscalizador e regulamentador, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Todos os valores para **BPRM** estão dentro dos parâmetros, exceto a estabilidade oxidativa, que ficou um pouco abaixo do valor mínimo permitido (6 horas). Este valor pode ser justificado pela presença das insaturações dos ésteres metílicos, que é confirmado pela análise do índice de iodo. Os resultados obtidos para os **BMRM** apresentaram dois valores acima dos parâmetros exigidos pela ANP, viscosidade e a massa específica. Sendo esses resultados explicados pelas ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas presentes nas estruturas dos ésteres metílicos, que aumentam as interações intermoleculares. A estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos apresentou excelentes valores devido às características intrínsecas dos ácidos graxos do óleo de mamona.

As conversões dos ésteres metílicos dos óleos de mamona e das vísceras de peixe estão apresentadas abaixo na Figura 21. Os resultados de conversão em percentuais foram de 89,2 para o óleo de mamona e 94,3 para o óleo de peixe.

Figura 21 – Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo das vísceras de tilápia do Nilo (a) e do óleo de mamona (b).



5.4 Caracterização Físico-química dos Ésteres Metílicos Epoxidados dos Óleos de Mamona e das Vísceras da Tilápia do Nilo.

Analisando a Tabela 9, podemos verificar que houve uma diminuição do resultado do índice de iodo para os óleos de mamona e de vísceras de peixe, evidenciando a formação dos anéis oxirano formado na reação de epoxidação, esse resultado é confirmado pelas análises de RMN ^1H e ^{13}C .

Tabela 9 – Caracterização físico-química dos ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados (BMRME) e do óleo de vísceras de peixe epoxidados (BPRME).

Análises	Unidade	Metodologia	Resultados	
			BMRME	BPRME
Índice de Acidez	mg KOH/g	A.O.C.S	0,56 ± 0,03	0,62 ± 0,01
Índice de Iodo	g I/100g	EN 14111	1,26 ± 0,62	11,76 ± 0,11
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	1,47 ± 0,01	1,46 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	EN 14112	35,00 ± 0,09	19,13 ± 1,25
Cor ASTM	-	Gradner	6	3
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s ²	ABNT NBR 10441	41,52 ± 0,58	9,43 ± 0,10
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	ABNT NBR 10441	967,68 ± 0,01	909,55 ± 0,00

O índice de acidez para os ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados (BMRME) e os ésteres metílicos do óleo de vísceras de peixe epoxidados (BPRME) apresentaram valores baixos, que pode ser explicados pela não degradação dos ésteres metílicos no processo de epoxidação. Ao analisarmos a estabilidade oxidativa dos BMRME e BPRME, verificamos um aumento expressivo nos valores quando comparados aos resultados dos BMRM e BPRM, esse fato está relacionado à diminuição das insaturações presentes nos ácidos graxos e ao aumento das interações intermoleculares devido à presença de hidroxilas formadas nas reações paralelas do processo de formação dos anéis oxirano. Também, podemos confirmar esses indícios através do aumento da viscosidade cinemática e da massa específica.

5.5 Caracterização Físico-química dos Biolubrificantes dos Óleos de Mamona e das Vísceras da Tilápia do Nilo.

Após a epoxidação dos óleos de mamona e das vísceras de tilápia do Nilo, os mesmos tiveram seus anéis oxirano abertos na presença de um catalisador (PTSA) com a inserção do álcool isoamílico na cadeia de suas moléculas. Na Tabela 10, os resultados físico-químicos dos biolubrificantes de mamona (BLMAI) e das vísceras da tilápia do Nilo (BLPAI) estão expressos. As análises de índice de acidez e da estabilidade oxidativa levam a crer que os BLMAI e BLPAI sofreram processo de degradação nas suas moléculas. Pois os valores de índice de acidez foram bastantes elevados e o da estabilidade oxidativa baixos. Tais resultados podem estar relacionados ao processo de purificação, no qual possivelmente o tempo de exposição das amostras às temperaturas próximas de 110 °C possam ter acelerado a degradação dos ácidos graxos. Porém, esses valores podem ser melhorados com a adição de

antioxidantes nos lubrificantes ou procurar outra rota alternativa, que seja rápida e de custo baixo, para a retirada do solvente tolueno da solução.

Podemos também observar um aumento significativo da viscosidade cinemática e da massa específica dos BLMAI e BLPAI, demonstrando que a reação ocorreu. Esses resultados são quantificados pelas análises de RMN ^1H e ^{13}C .

Para que um óleo possa atender aos requisitos de mais de um grau de viscosidade, ele precisa ter uma grande resistência à variação de temperatura. Um óleo monograu perde muito sua viscosidade (afina) com o aumento da temperatura, e também aumenta muito a viscosidade (engrossa) com a diminuição da temperatura. Um óleo multiviscoso varia muito menos sua viscosidade com a temperatura, proporcionando maior estabilidade do filme lubrificante.

O índice de viscosidade apresentado para os BLMAI e BLPAI apresentaram valores maiores que 100, demonstrando que os biolubrificantes têm boas propriedades de lubricidade e permitem ser usados em ampla faixa de temperatura sem mudar suas propriedades físicas e químicas. O BLMAI apresenta o maior índice de viscosidade, quando comparado com o BLPAI. Esse fato está relacionado à composição estrutural do óleo de mamona, conforme descrito nos itens anteriores.

Tabela 10 – Caracterização físico-química dos biolubrificantes dos óleos de mamona (BLMAI) e biolubrificantes dos óleos das vísceras de peixe (BLPAI).

Análises	Unidade	Metodologia	Resultados	
			BLMAI	BLPAI
Índice de Acidez	mg KOH/g	A.O.C.S	$7,92 \pm 0,03$	$9,70 \pm 0,02$
Índice de Iodo	g I/100g	EN 14111	-	-
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	$1,47 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,01$
Estabilidade Oxidativa	Horas	EN 14112	$0,32 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$
Cor ASTM	-	ASTM D1524	3,5	8,0
Viscosidade a 40 °C	cSt	ABNT NBR 10441	$102,34 \pm 0,05$	$30,94 \pm 0,10$
Viscosidade a 100 °C	cSt	ABNT NBR 10441	$14,26 \pm 0,05$	$6,22 \pm 0,03$
Índice de Viscosidade	-	ABNT NBR 14358	127,25	110,50
Massa Específica a 20°C	Kg/m ³	ABNT NBR 10441	$956,80 \pm 0,01$	$926,70 \pm 0,01$

As Tabelas 11 e 12 apresentam o sistema de classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de motor e sistema SAE J300 para óleos de transmissão manual e diferencial.

Estas tabelas são utilizadas para escolher os óleos lubrificantes mais adequados, sendo que o usuário deve levar em consideração a viscosidade correta para cada aplicação.

As tabelas para classificação de viscosidade dos óleos de motores e óleos de transmissão manual e diferencial permitem-nos fazer a comparação dos biolubrificantes produzidos nesse trabalho com os lubrificantes derivados do petróleo. BLMAI e BLPAI podem ser utilizados para desempenhar funções de lubrificação dos motores automobilísticos e caixa de transmissão, sendo classificados pelo seu grau de viscosidade. Em que, o BLMAI é classificado para óleo de motor em SAE 40 e o BLPAI em SAE 20. Já para a classificação dos óleos de transmissão manual e diferencial, o BLMAI é classificado em SAE 90 e o BLPAI em SAE 80.

Tabela 11 - Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de motor

SAE J300					
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura		Viscosidades a Alta Temperatura		
	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cP)	Viscosidade máxima (cSt a 100°C)		Viscosidade (cP a 150°C)
			Mínimo	Máximo	
20			5,6	< 9,3	2,6
30			9,3	< 12,5	2,9
40			12,5	< 16,3	2,9
40			12,5	< 16,3	3,7
50			16,3	< 21,9	3,7
60			21,9	< 26,1	3,7

Fonte: Adaptado de Nagendramma, Kaul, (2012).

Tabela 12 - Classificação de viscosidade SAE J300 para óleos de transmissão manual e diferencial

SAE J300				
Grau de Viscosidade SAE	Viscosidades a Baixa Temperatura			
	Temperatura máxima para viscosidade de 150.000 mPa, sec, °C	Viscosidade Cinemática de 100 °C, cSt (ou mm ² /s)		
		Mínimo	Máximo	
80	-	7,0	< 11,0	
85	-	11,0	< 13,5	
90	-	13,5	< 24,0	
140	-	24,0	< 41,0	
250	-	41,0	-	

Fonte: Adaptado de Nagendramma, Kaul, (2012).

5.6 Espectro de Infravermelho (FTIR)

A Tabela 13 apresenta as atribuições das bandas na região do infravermelho, das Figuras 22 e 23, dos biolubrificantes produzidos a partir do óleo de mamona e das vísceras de peixe, assim como seus intermediários, ésteres metílicos e ésteres metílicos epoxidados.

Tabela 13 – Bandas na região do infravermelho observadas para ésteres metílicos, ésteres metílicos epoxidados e biolubrificantes produzidos.

Atribuições	Nº de onda (cm ⁻¹)
ν assim O-H	~ 3434 <i>F</i>
ν =C-H	3007 <i>f</i>
ν assim CH ₂	2931 <i>F</i>
ν sim CH ₂	2854 <i>F</i>
ν C=O	1740 <i>F</i>
ν C=C	1654 <i>f</i>
δ CH ₂	1458 <i>m</i>
ν =C-OH	1246 <i>m</i>
ν C-O assim (éster)	1169 <i>m</i>
ν C-O sim (éster)	1059 <i>m</i>
ν C-O-C (epoxido)	843 <i>f</i>
ν C-O-C (epoxido)	825 <i>f</i>
δ CH ₂	726 <i>m</i>

F – banda forte
f – banda fraca
m – banda média

Nos espectros de infravermelho das Figuras 22 e 23 foram observadas absorções em 3007 cm⁻¹ e 1654 cm⁻¹, referentes às vibrações de deformação axial de =C-H e de C=C, respectivamente. A banda fraca em 1654 cm⁻¹ é característica de duplas ligações cis – dissustituídas. No espectro dos ésteres metílicos epoxidados dos óleos de mamona e das vísceras de peixe, observou-se o desaparecimento destas duas bandas em 3007 cm⁻¹ e 1654 cm⁻¹ indicando que ocorreram reações nas duplas ligações. Além disso, o aparecimento de duas bandas, em 843 cm⁻¹ e 825 cm⁻¹, características da vibração do anel oxirano, formado no processo de epoxidação (SAMIOS et al., 2009).

A banda de absorção intensa em aproximadamente 1742 cm⁻¹ é característica da deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos. Essa banda não varia muito de posição, é muito intensa e relativamente livre de interferências, por isso é uma das bandas de mais fácil reconhecimento do espectro de infravermelho. A carbonila é associada à função éster devido às absorções de deformação axial de C-O na região entre 1300 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. Essa região

apresenta um padrão com três bandas, sendo a banda de maior frequência a mais intensa, o que é característico dos ésteres de metila derivados de ácidos graxos de cadeia longa. Nos ésteres obtidos neste trabalho, essas bandas estão em 1246 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} (RINALDI et al., 2007). Nos espectros de infravermelho dos biolubrificantes, produzidos a partir do óleo de mamona e das vísceras de peixe, verificou-se que ocorre o desaparecimento das bandas em 843 cm^{-1} e 825 cm^{-1} , características da vibração do anel oxirano, sugerindo que ocorreu reação de abertura dos anéis oxirano. No espectro de infravermelho do biolubrificante proveniente das vísceras de peixe, observa-se o aparecimento de uma banda em 3379 cm^{-1} , característica de vibrações assimétricas de ligações O-H, formada na abertura do anel oxirano (SAMIOS et al., 2009).

Figura 22 – Espectro de infravermelho para: ésteres metílicos do óleo de mamona (a); ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidado (b); e do biolubrificante do óleo de mamona (c).

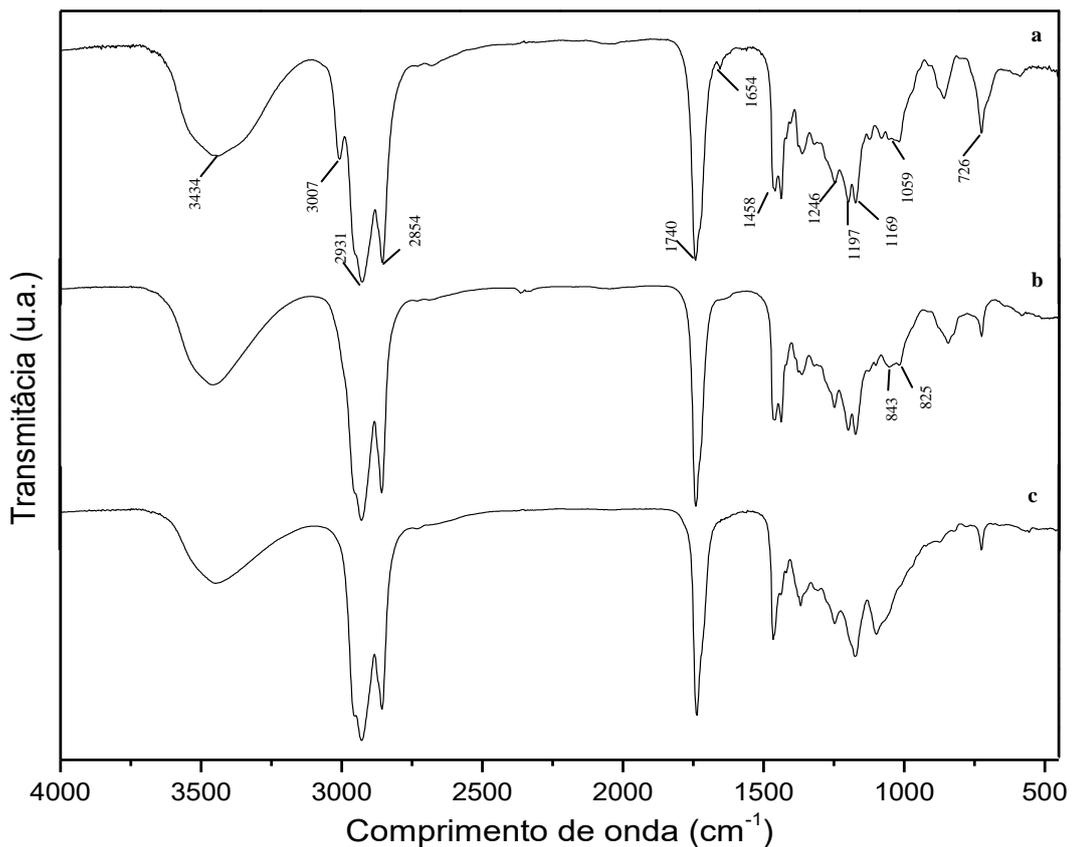
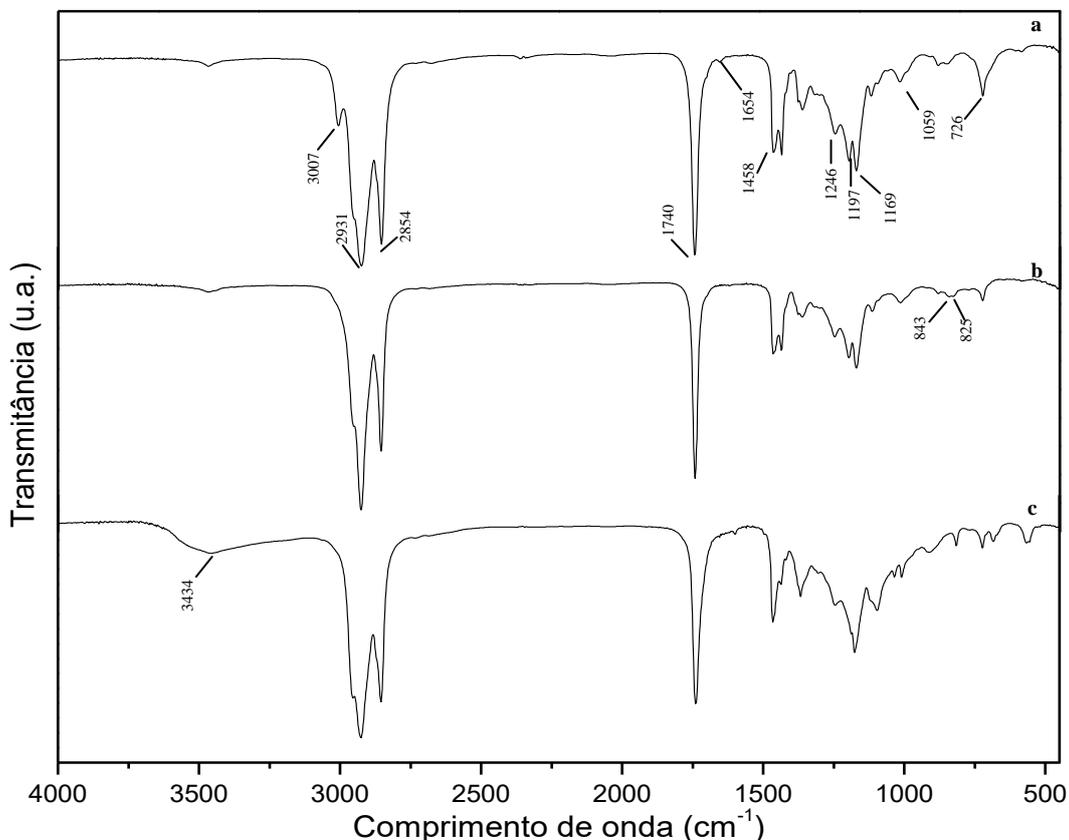


Figura 23 – Espectro de infravermelho para: ésteres metílicos do óleo de víscera de peixe (a); ésteres metílicos epoxidado do óleo de víscera de peixe (b); e do biolubrificante do óleo de víscera de peixe (c).



5.7 Espectro de RMN ¹H e de ¹³C

As Figuras 24 e 25 mostram os espectros de RMN de ¹H dos ésteres metílicos obtidos da reação de transesterificação do óleo de mamona e do óleo das vísceras de peixe após a separação de fases, lavagem com água e retirada do solvente. As estruturas químicas mostradas nessas figuras representam os principais ésteres metílicos obtidos a partir do óleo vegetal da mamona e do óleo das vísceras da tilápia do Nilo.

Podemos verificar a inexistência do pico referente ao deslocamento químico dos glicerídeos que é na faixa entre $\delta = 4,01 - 4,50$ ppm. Essa ausência reforça a confirmação de que os triglicerídeos reagiram totalmente com o álcool (CH₃OH) na presença do catalisador (KOH), formando os ésteres metílicos.

O pico do deslocamento químico em $\delta = 3,65$ ppm (Pico G) referente aos prótons do grupo metila de ésteres, também confirma que ocorreu a reação de transesterificação dos triglicerídeos. Os prótons dos carbonos insaturados aparecem aproximadamente na faixa em $\delta = 5,30$ ppm – 5,40 ppm (Pico D).

A conversão dos óleos de mamona e de vísceras de peixe em ésteres metílicos foi calculada pela Equação 1 que relaciona as integrais dos picos dos ésteres metílicos (*Ime*) em $\delta = 3,65$ ppm (Pico G) em metilenos adjacentes a carbonila (*I α CH₂*) em $\delta = 2,29$ ppm (Pico F) (KNOTHE, 2007). A conversão foi de 89,53% para o óleo de mamona e de 93,61% para o óleo das vísceras da tilápia do Nilo. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por cromatografia gasosa, discutida no item 5.3.

$$C_{me} = \frac{100(Ime * 2)}{I_{\alpha CH_2} * 3}$$

(Equação 1)

Figura 24 – Espectro de RMN de ¹H dos ésteres metílicos do óleo de mamona (BMRM)

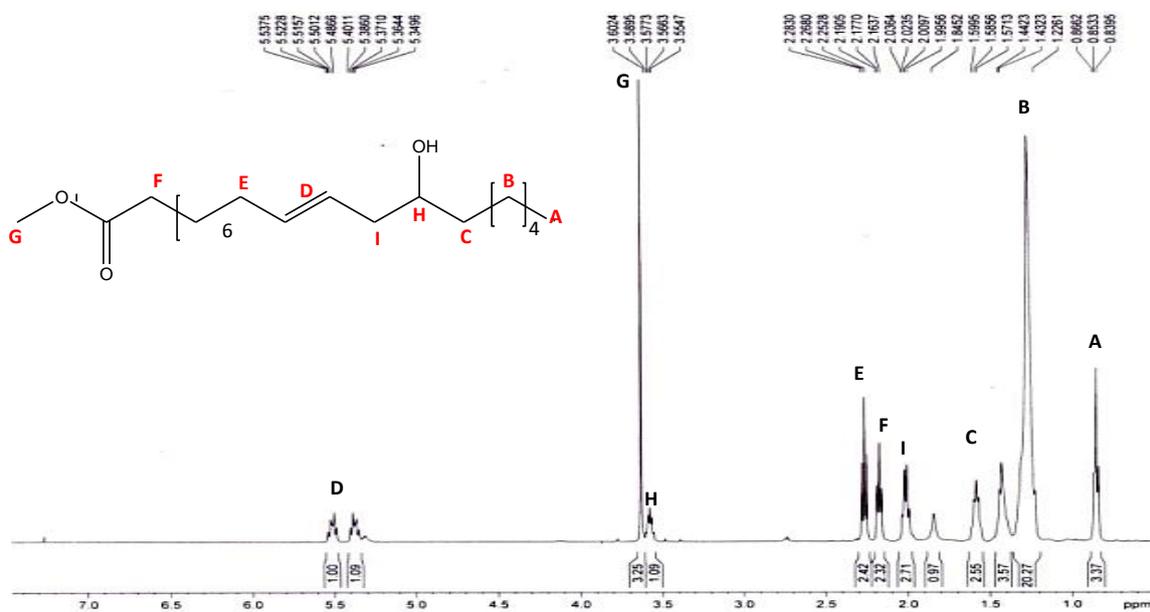
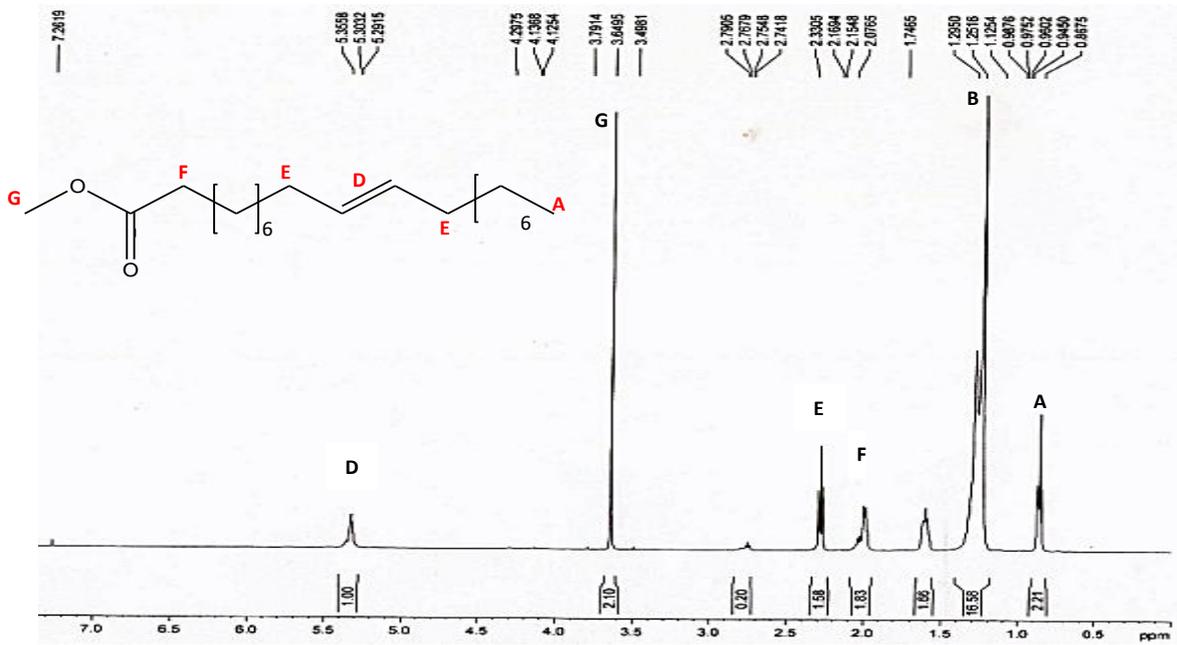


Figura 25 – Espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (BPRM)



Seguem nas Figuras 26 e 27 os espectros de RMN de ^{13}C .

Figura 26 – Espectro de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos de óleo de mamona (BMRM)

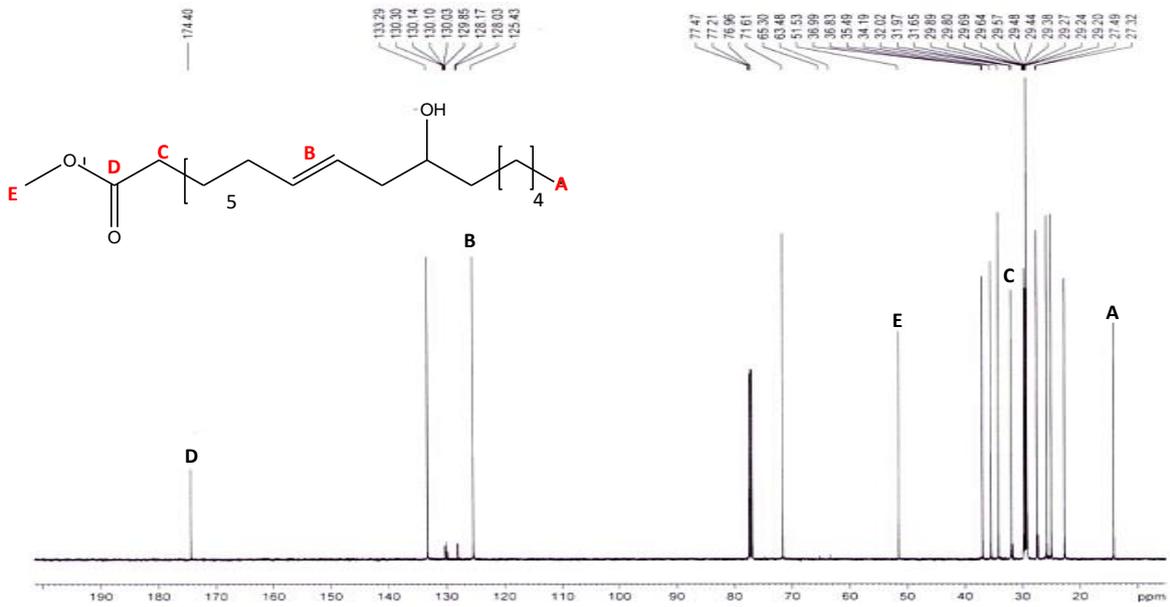
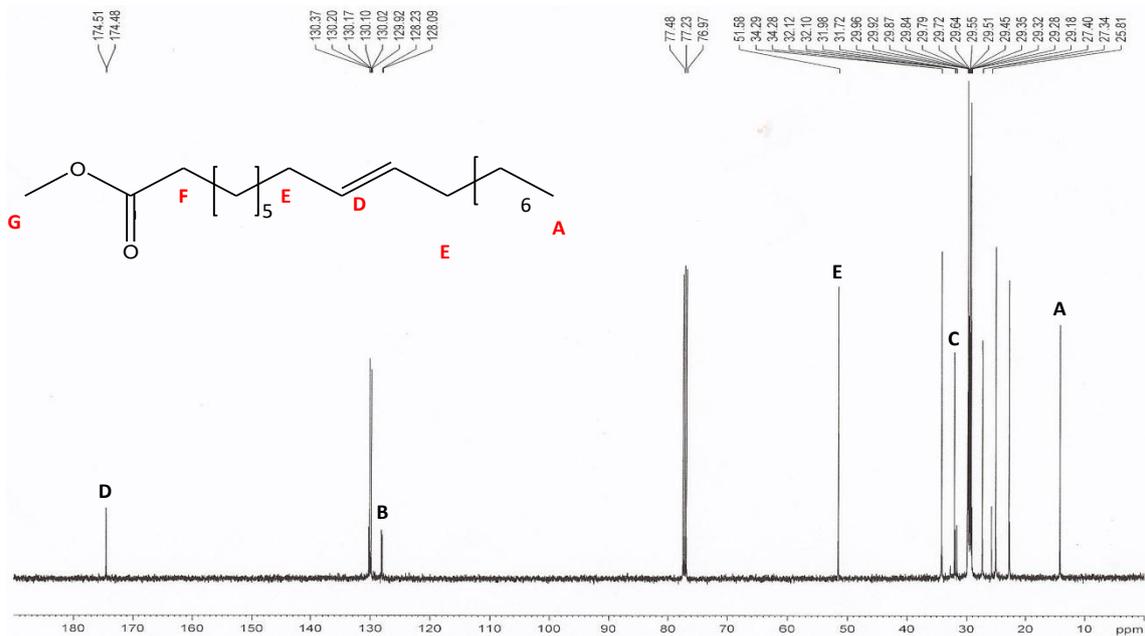


Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos das vísceras de peixe (BPRM)



Os picos das Figuras 26 e 27 são típicos de ésteres derivados de ácidos graxos. O pico em $\delta = 13,88$ ppm (Pico A) é característico de grupos metilas terminais das cadeias de ácidos graxos e os picos em $\delta = 22 - 34$ ppm são de carbonos de grupos CH_2 internos da cadeia. O grupo CH_2 ligado à carbonila dos ésteres é representado pelo pico em $\delta = 33,87$ ppm (Pico C). Os carbonos insaturados são observados em $\delta = 127 - 130$ ppm (Pico B). Os picos em $\delta = 51,14$ ppm (Pico E) são devidos à metila terminal do grupo éster e em $\delta = 173,92$ ppm (Pico D) é o pico referente ao carbono do grupo éster.

5.7.1 Cálculo do número de duplas ligações dos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo das vísceras da tilápia do Nilo.

De acordo com Samios et al., (2008), a partir da área do pico dos ésteres metílicos (A) referentes aos prótons dos grupos metila das cadeias terminais, foi obtido o fator de normalização (FN), o qual é calculado pela seguinte equação:

$$FN = \frac{A}{3}$$

(Equação 2)

O número das ligações duplas é dado pela Equação 3.

$$NDi = \frac{(D/2)}{FN}$$

(Equação 3)

Em que NDi é o número médio de ligações duplas presentes nos ésteres metílicos e D é a área dos sinais dos hidrogênios das ligações duplas (pico D, Figuras 24 e 25). Os valores encontrados foram de 0,93 para o óleo de mamona e 0,67 para os óleos das vísceras da tilápia do Nilo.

5.7.2 Análise estrutural química dos ésteres metílicos epoxidados

Os espectros de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados dos óleos de mamona e das vísceras da tilápia do Nilo são mostrados nas Figuras 28 e 29. De acordo com (REIZNAUTT; GARCIA; SAMIOS, 2009), o processo de epoxidação dos ésteres metílicos podem ser confirmados pela diminuição dos picos de ressonância de prótons referentes aos carbonos insaturados em $\delta = 5,30 \text{ ppm} - 5,40 \text{ ppm}$ (pico D, Figura 24 e 25) e o aparecimento de dois novos sinais entre em $\delta = 3,10 \text{ ppm}$ e $2,80 \text{ ppm}$ (pico H e D, Figuras 28 e 29) característicos de prótons epoxidados. Também, verifica-se o desaparecimento do sinal de ressonância de prótons vicinais às insaturações em $\delta = 2,03 \text{ ppm}$ (Pico I, Figura 24) para o óleo de mamona e o aparecimento de um novo sinal de ressonância referentes aos prótons vicinais aos grupos oxirânicos em $\delta = 1,50 \text{ ppm}$ (Pico J, Figuras 28 e 29).

Figura 28 – Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona (BMRME)

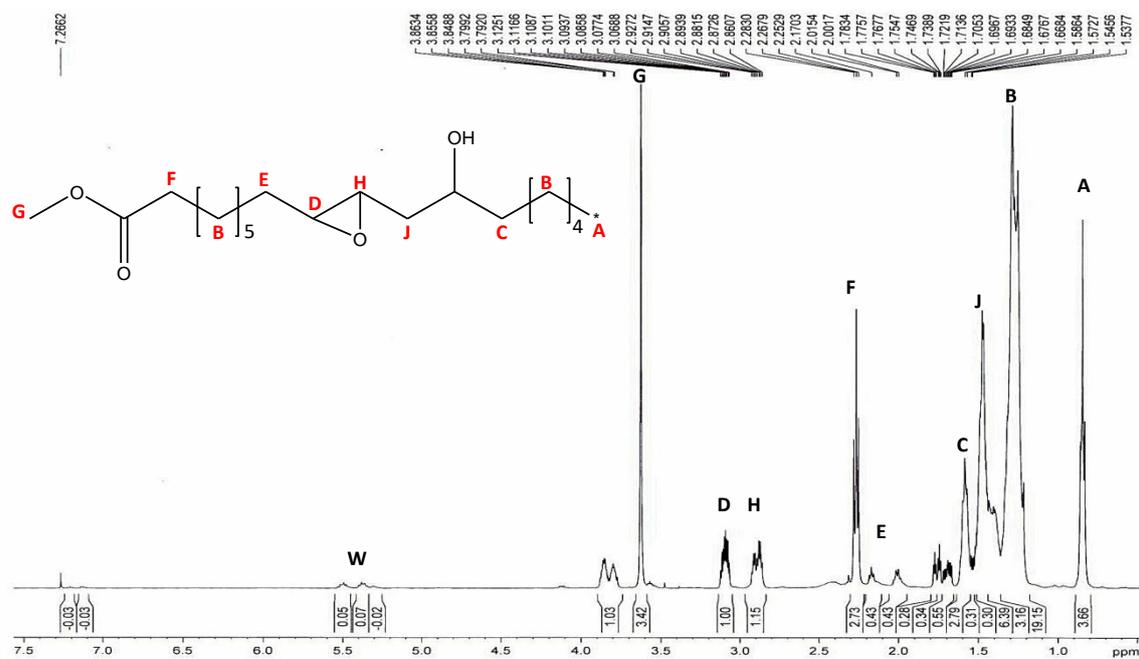
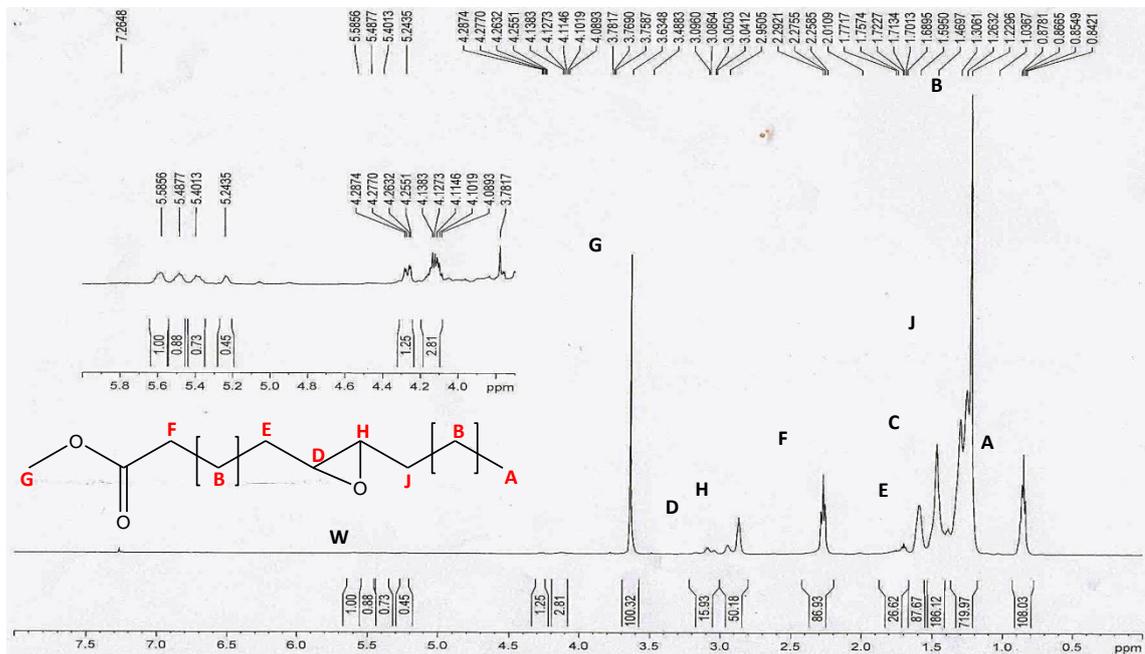


Figura 29 – Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos epoxidados do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (BPRME)



Nos espectros de RMN de ^{13}C dos ésteres metílicos epoxidados (Figuras 30 e 31), observa-se o desaparecimento dos sinais em $\delta = 127 - 130$ ppm referentes aos carbonos insaturados, indicando que as duplas ligações reagiram formando o anel oxirano. Verifica-se também o surgimento de dois novos picos em $\delta = 53 - 57$ ppm (Pico A, Figuras 30 e 31) referentes aos carbonos do anel oxirano formado no processo de epoxidação. Os demais deslocamentos químicos são os mesmos observados no espectro dos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo de vísceras de peixe.

5.7.3 Cálculo residual do número de duplas ligações dos ésteres metílicos epoxidados do óleo de mamona e do óleo das vísceras de peixe

Para calcular o fator de normalização (FN) dos éteres metílicos epoxidados, utilizou-se a Equação 2 e os picos A das Figuras 28 e 29 como referência (REIZNAUTT; GARCIA; SAMIOS, 2009).

Para o cálculo da insaturações residuais dos ésteres metílicos epoxidados (NDe) utilizou-se a Equação 4.

$$NDe = \frac{(W/2)}{FN}$$

(Equação 4)

Nessa equação, W indica o pico de insaturações residual após o processo de epoxidação dos ésteres metílicos. Os valores determinados foram de 0,05 para os ésteres metílicos de mamona epoxidado e 0,30 para os ésteres metílicos do óleo das vísceras de tilápia do Nilo.

5.7.4 Cálculo da percentagem da conversão dos ésteres metílicos epoxidados

A percentagem da conversão dos ésteres metílicos epoxidados foi calculado a partir da Equação 5, obtendo um valor de aproximadamente 95% para a mamona e 55,22% para o óleo de peixe.

$$Conversão(\%) = \frac{NDi - NDe}{NDi} \times 100$$

(Equação 5)

5.7.5 Cálculo da percentagem de epoxidação dos ésteres metílicos

Como nas reações de epoxidação dos ésteres metílicos podem ocorrer reações paralelas, a partir da abertura do anel oxirano, é necessário calcular a percentagem de grupos epóxidos formados, conforme Equação 6.

$$Epóxido(\%) = \frac{[(D + H)/2]}{FN \times DNi} \times 100$$

(Equação 6)

Nessa equação, D e H são as áreas dos sinais de hidrogênio dos grupos epóxidos, indicado nas Figuras 28 e 29 (NICOLAU et al., 2010). Os resultados obtidos foram de 94,7% para a mamona e de 67,62% para o óleo de das vísceras de peixe.

5.7.6 Cálculo da seletividade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos

O cálculo da seletividade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos foi realizado utilizando a Equação 7 (REIZNAUTT; GARCIA; SAMIOS, 2009). O valor obtido foi de aproximadamente 100% para a mamona e de 75% para o óleo proveniente das vísceras da tilápia do Nilo.

$$Seletividade (\%) = \frac{Epoxidação (\%)}{Conversão (\%)} \times 100$$

(Equação 7)

Observou-se através do cálculo de seletividade que a adição do tolueno minimiza o processo de abertura do anel oxirano.

5.7.7 Análise estrutural química dos biolubrificantes

Os espectros de RMN de ^1H das moléculas dos biolubrificantes produzidos a partir da reação de abertura do anel oxirano dos ésteres metílicos epoxidados, óleo de mamona e óleo das vísceras de peixe, são mostrados nas Figuras 34(b) e 35(b).

Ao comparar os espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos epoxidados com as estrutura das moléculas produzidas a partir da abertura do anel oxirano, verifica-se o desaparecimento dos picos de ressonância referentes aos prótons epoxidados em $\delta = 3,10$ ppm e 2,80 ppm (pico H e D, Figuras 28 e 29), o que permite concluir que o anel oxirano sofreu reação. O surgimento de um pico tripleto em $\delta = 3,39$ ppm (pico X, Figura 34(b) e 35(b)), é relacionado aos prótons vicinais ao grupo funcional éter, proveniente da inserção do álcool isoamílico ao anel oxirano.

O aparecimento do pico tripleto centrado em $\delta = 4,05$ ppm (pico L, Figuras 34(b) e 35(b)), característicos de prótons vicinais ao grupamento dos ésteres, sugere que houve reação de substituição do grupo metila, com a inserção do álcool isoamílico. No entanto, não ocorreu a total substituição do grupo metila, pois, o pico singlete em $\delta = 3,61$ ppm (pico G, Figura 34(b) e 35(b)), é referente a este grupo.

De acordo com os resultados apresentados acima, podemos preconizar que ocorreram reações paralelas, nas quais o álcool isoamílico, reagiu tanto com anel oxirano, ramificando a cadeia com grupo éter, como com a carbonila do grupo ésteres, substituindo o grupo metila pela cadeia carbônica do álcool isoamílico. Essas reações são esperadas uma vez que, tanto o oxigênio do anel epoxido, como a carbonila dos ésteres, são grupos bastante reativos. Alguns dos principais produtos formados estão propostos nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 – Alguns dos Principais Produtos Formados da Reação de Abertura do Anel Oxirano do Óleo de Mamona em Meio Ácido com o Álcool Ísoamílico.

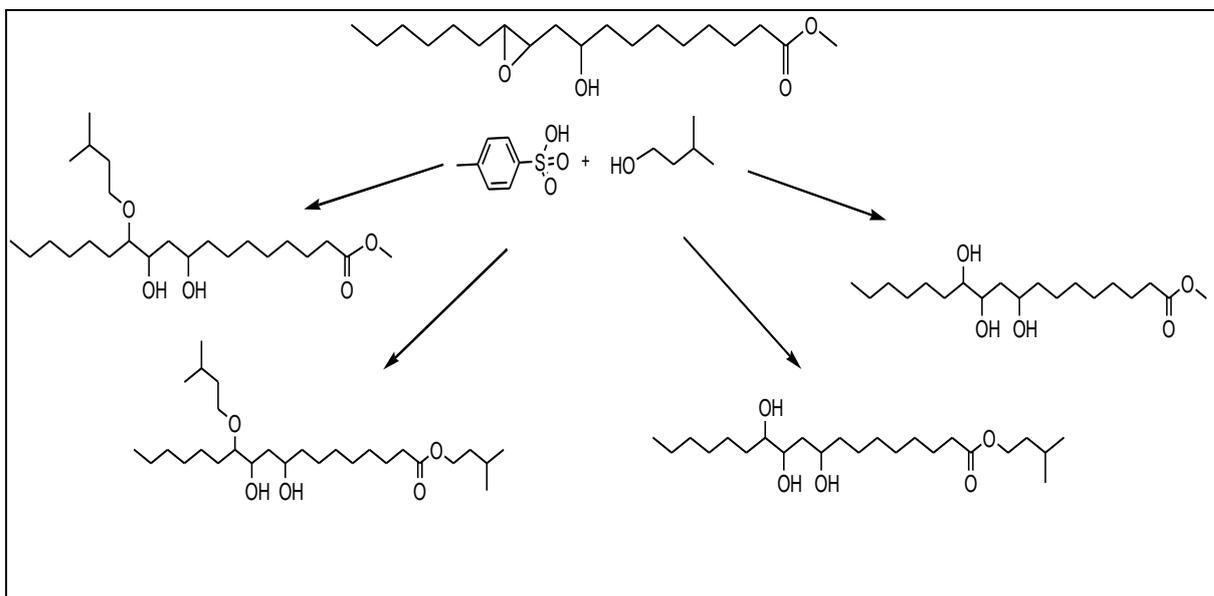


Figura 33 – Alguns dos Principais Produtos Formados da Reação de Abertura do Anel Oxirano do Óleo de Visceras de Peixe em Meio Ácido com o Álcool Isoamílico.

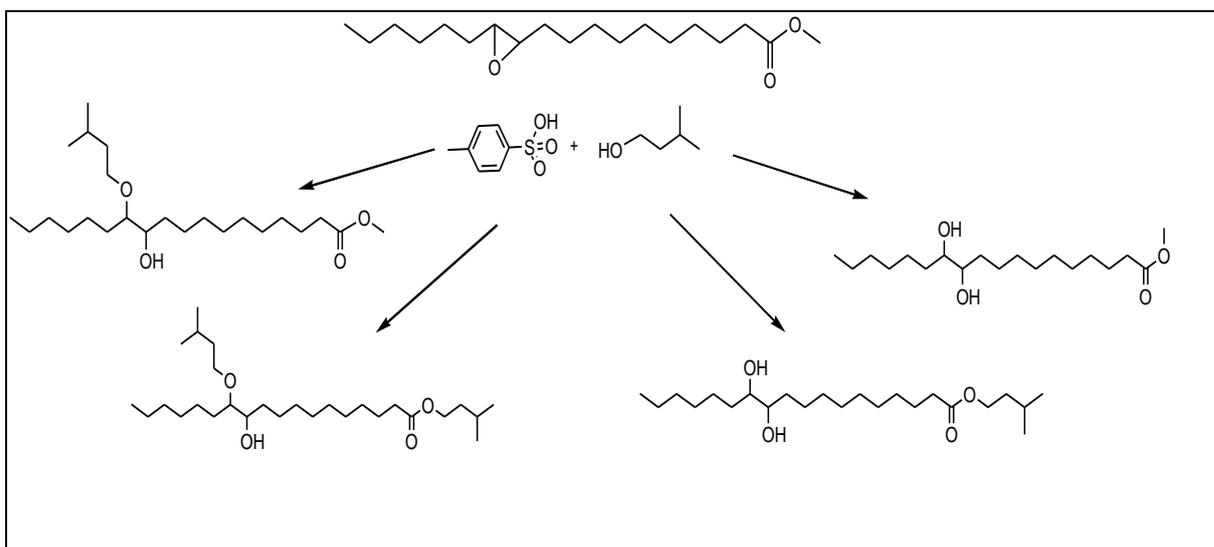


Figura 34 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H entre os ésteres metílicos do óleo de mamona epoxidados (a) e o biolubrificante (b) produzido a partir da abertura do anel oxirano.

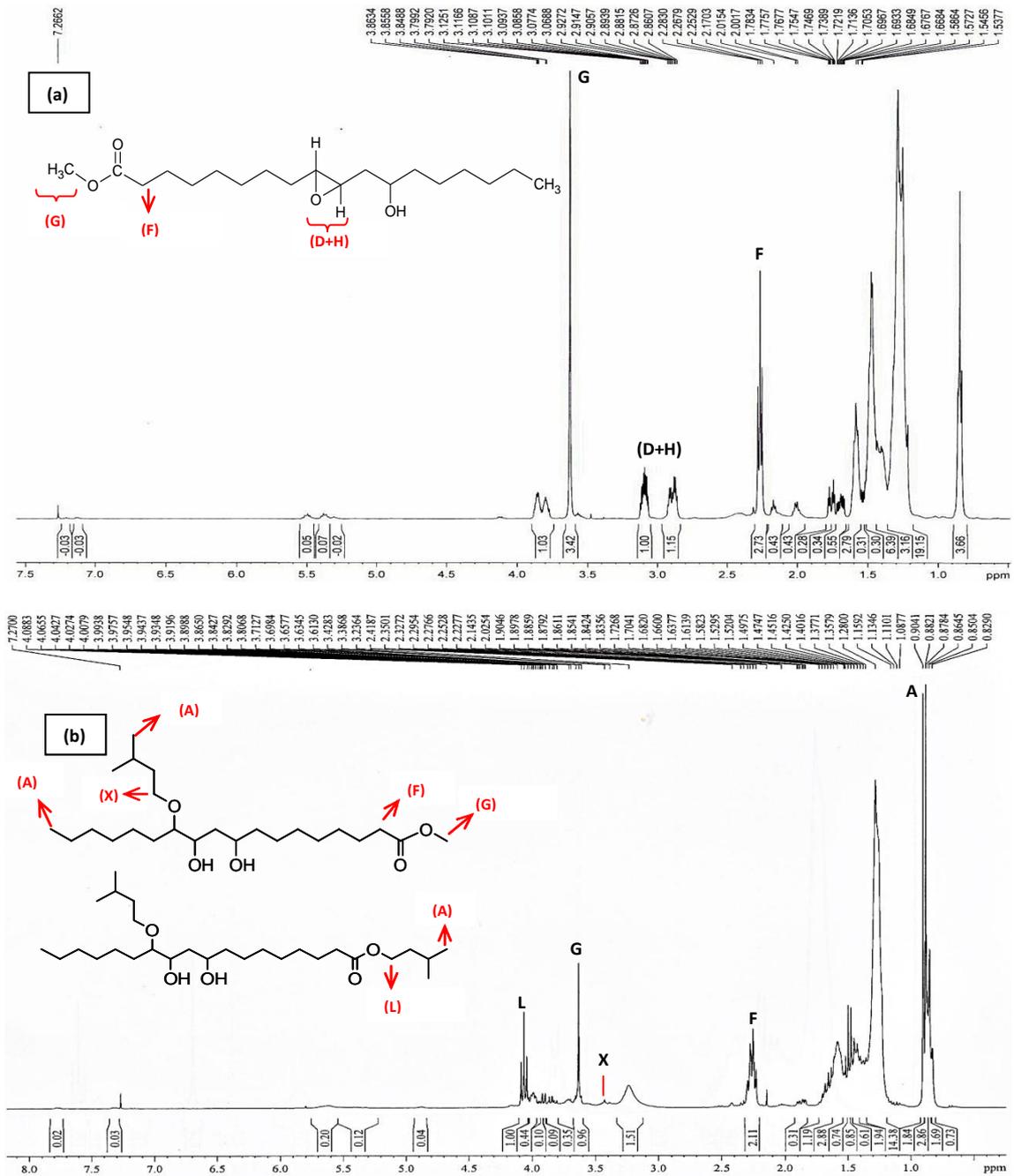
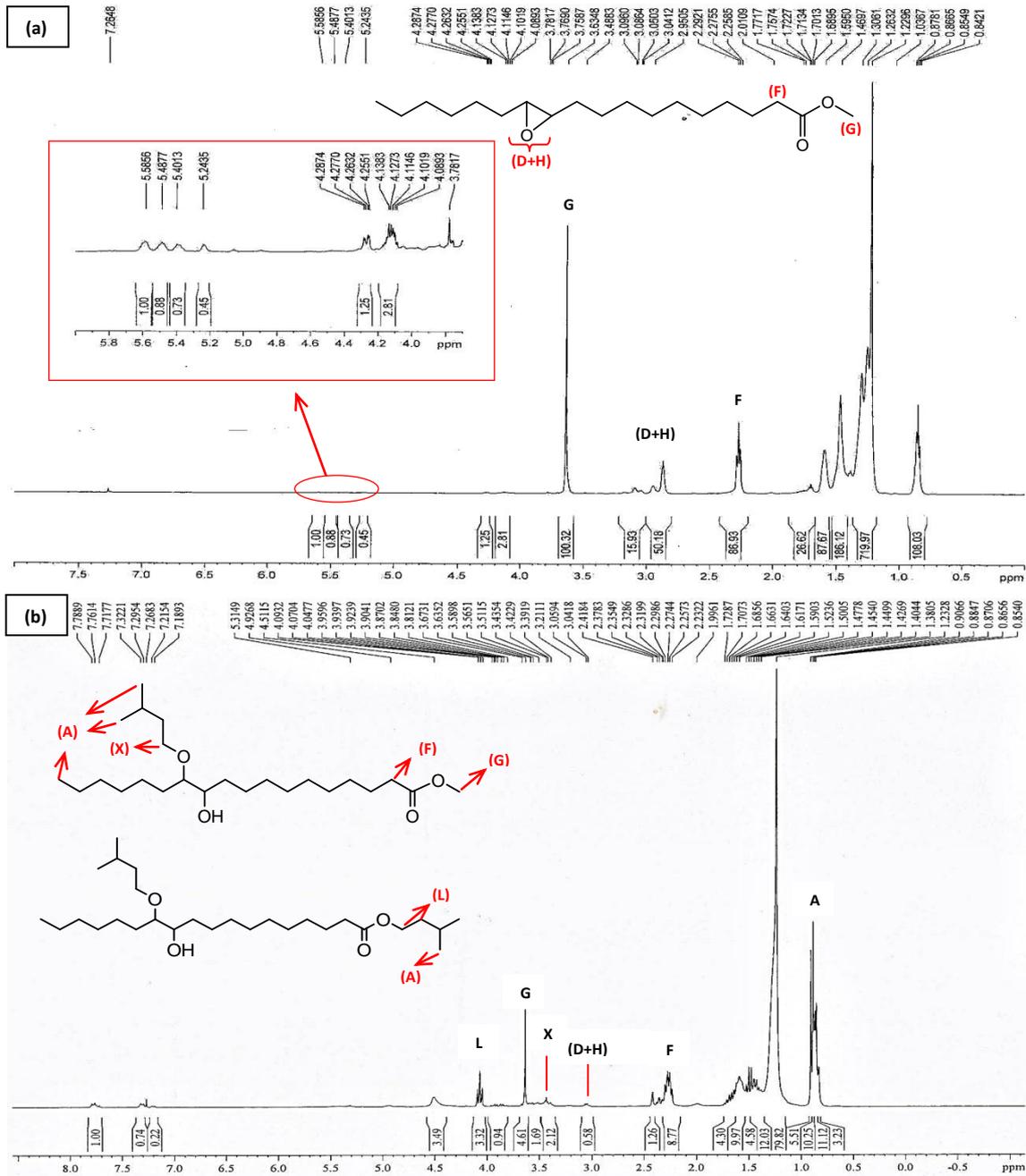


Figura 35 – Comparação dos espectros de RMN de ^1H entre os ésteres metílicos do óleo das vísceras da tilápia do Nilo (a) e o biolubrificante (b) produzido a partir da abertura do anel oxirano.



Nos espectros de RMN de ^{13}C das moléculas dos biolubrificantes (Figuras 34 e 35), observa-se o desaparecimento dos sinais em $\delta = 53 - 57$ ppm (Pico A, Figuras 26 e 27) referentes aos carbonos do anel oxirano formado no processo de epoxidação. E o surgimento de novos sinais, um sinal em $\delta = 63,03$ ppm (Pico L, Figuras 34 e 35), referente ao carbono do álcool isoamílico ligado à carbonila do éster, outro em $\delta = 69,00$ ppm (Pico X, Figuras 34 e 35), é relacionado ao carbono vicinal a função éter, proveniente da inserção do álcool isoamílico ao anel oxirano. Também, ocorre uma diminuição do pico em $\delta = 51,53$ (Pico G,

Figuras 34 e 35), referente ao grupo metila dos ésteres metílicos, essa diminuição do pico G, está relacionada à reação de substituição da metila, pelo álcool isoamílico.

Figura 36 – Espectros de RMN de ^{13}C do biolubrificante derivado do óleo de mamona.

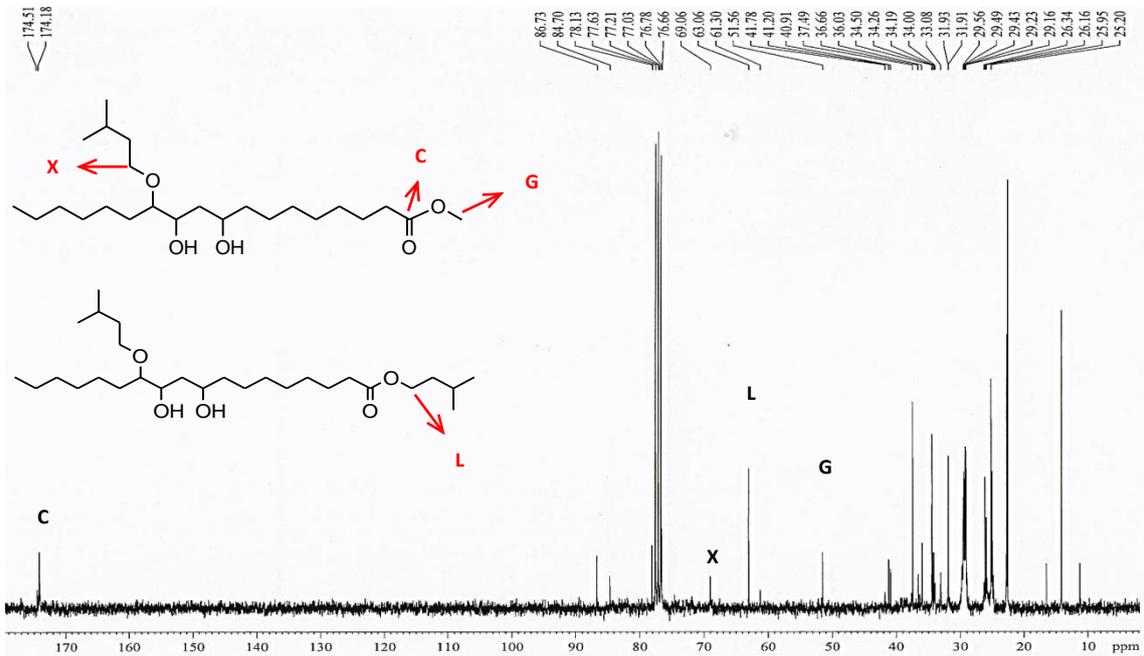
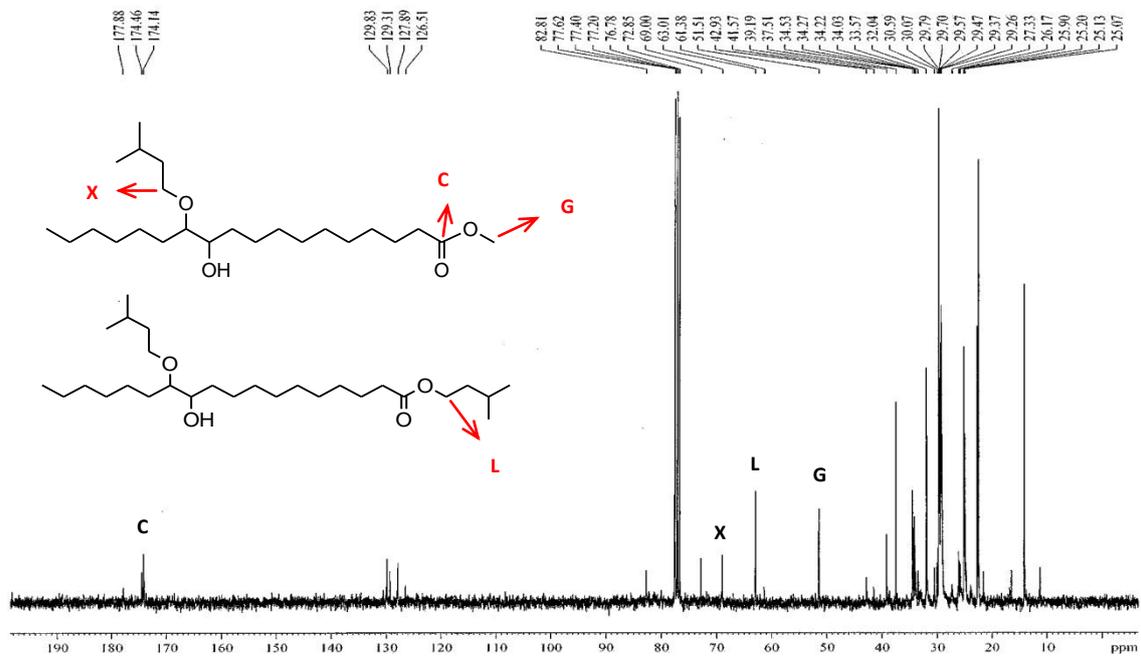


Figura 37 – Espectros de RMN de ^{13}C do biolubrificante derivado das vísceras de peixe.



5.7.8 Cálculo relativo do número de epóxidos formados nos ésteres metílicos do óleo de mamona e do óleo das vísceras da tilápia do Nilo.

Para a realização do número percentual epóxidos iniciais das moléculas de biolubrificantes, após abertura dos anéis oxirano. Foi proposto, a utilização da Equação 8, que relaciona o valor das integrais das áreas dos picos D + H das Figuras 28(a) e 29(a), com a área das integrais dos picos F das Figuras 28(a) e 29(a), essa relação entre os picos, é uma adaptação da equação proposta pelo autor (KNOTHE, 2007).

O número de epóxidos iniciais (NEi) é dado pela Equação 8.

$$NEi = \frac{(D + H)}{F}$$

(Equação 8)

Os valores encontrados foram de 0,79 para o óleo de mamona e 0,76 para o óleo das vísceras da tilápia do Nilo.

5.7.9 Cálculo residual do número de epóxidos das moléculas de biolubrificantes após a abertura do anel oxirano.

Para o cálculo de epóxidos residuais (NEr) das moléculas de biolubrificantes utilizou-se a Equação 9.

$$NEr = \frac{(D + H)}{F}$$

(Equação 9)

A Equação 9 relaciona o valor das integrais das áreas dos picos D + H das Figuras 34(b) e 35(b), com a área das integrais dos picos F das Figuras 34(b) e 35(b). Os valores determinados para os epóxidos remanescentes foram de 0,00 para o biolubrificante de mamona epoxidado e 6,61 para o biolubrificante do óleo das vísceras de tilápia do Nilo.

5.7.10 Cálculo da percentagem da conversão da abertura do anel oxirano

A percentagem, da conversão da abertura do anel oxirano dos biolubrificantes, foi calculada a partir da Equação 10, obtendo-se valores de aproximadamente 100% para a mamona e 91,31 para o óleo de vísceras de peixe.

$$Convers\~{a}o(\%) = \left[1 - \left(\frac{NEr}{NEi} \right) \right] * 100$$

(Equação 10)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tanto o óleo de mamona, como o óleo extraído das vísceras da tilápia do Nilo, demonstraram serem excelentes matérias-primas para a produção de biolubrificantes. O óleo de mamona por apresentar uma matriz de ácidos graxos mais uniforme que o das vísceras de peixe, tendo mais de 89% de ácido ricinoleico, apresentou propriedades físico-químicas melhores que a do óleo das vísceras de tilápia do Nilo. No entanto, o óleo das vísceras de tilápia, é economicamente mais viável, uma vez que são subprodutos do beneficiamento da tilápia. Em que, na grande maioria das vezes, esse subproduto é descartado de forma inadequada, que acaba contaminando o meio ambiente. Logo, sua utilização é válida, pois poderá, em um futuro próximo, gerar renda e emprego para as comunidades de aquicultores e possuir um destino ecologicamente correto.

Os biolubrificantes do óleo de mamona e das vísceras da tilápia do Nilo apresentam altos valores do índice de viscosidade, em que esses biolubrificantes podem ser classificados como multiviscosos, podendo ser utilizados, em lugares que apresentem mudanças de temperatura significativas, como por exemplo, em países que tenham as estações do ano bem definidas.

A síntese desenvolvida neste trabalho para a produção dos biolubrificantes apresentaram altos rendimentos, que puderam ser comprovadas através das análises de CG/FID e RMN de ^1H e ^{13}C . As análises de RMN de ^1H e ^{13}C mostraram que ocorreram reações paralelas, com formação de inúmeros produtos, no entanto, essas reações paralelas, não comprometeram as propriedades físico-químicas dos biolubrificantes produzidos.

Utilizando como referência a classificação para óleos de motores *Society of Automotive Engineers* (SAE J300 e J306), verificamos que os biolubrificantes produzidos neste trabalho podem ser utilizados tanto na lubrificação dos motores automobilísticos como nas caixas de transmissão.

Os biolubrificantes apresentaram baixos valores de estabilidade oxidativa, sendo que esses resultados podem ser corrigidos com a adição de antioxidantes.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos;
- Utilizar o álcool etílico na reação de transesterificação em substituição ao álcool metílico;
- Desenvolver o processo de epoxidação *via* rota enzimática, evitando o uso do perácido;
- Aperfeiçoar todas as etapas de produção dos biolubrificantes, através da quimiometria.

REFERÊNCIAS

- Almeida, C. M. et al. **A produção de mamona no Brasil e o Probiodiesel**. In: I Congresso Brasileiro de Mamona, 2004, Campina Grande, PB. p.23-24, 2004.
- Aluyor, E. O., Obahiagbon, K. O., Ori-Jesu, M., Biodegradation of vegetable oils: A review. **Sci. Res. Essay**. v.4, p. 543–548, 2009.
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaing, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method **Cd 8-53**].
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official methods and recommended practices of the american oil chemists` society. 4th ed. Champaing, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method **Cc 7-25**].
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaing, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method **Cd 3-25**].
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaing, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method **Ca 5a-40**].
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Method D 6304**: Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. 2009.
- ABIMORAD, E. G.; STRADA, W. L.; SCHALCH, S. H. C.; GARCIA, F.; CASTELLANI, D.; DA ROCHA MANZATTO, M. Silagem de peixe em ração artesanal para tilápia-do-nilo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 5, p. 519–525, 2010.
- AJANOVIC, A. Renewable fuels – A comparative assessment from economic, energetic and ecological point-of-view up to 2050 in EU-countries. **Renewable Energy**, v. 60, p. 733–738, dez. 2013.
- AL-SOUTI, A.; AL-SABAHI, J.; SOUSSI, B.; GODDARD, S. The effects of fish oil-enriched diets on growth, feed conversion and fatty acid content of red hybrid tilapia, *Oreochromis sp.* **Food Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 723–727, 1 ago. 2012.
- ANJANI, K. Castor genetic resources: A primary gene pool for exploitation. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 1–14, jan. 2012.
- BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. 10 - Biolubricant product development BT - Biolubricants. In: **Woodhead Publishing Series in Energy**. Woodhead Publishing, 2013. p. 473–526.
- BEVERIDGE, M. C. M.; MCANDREW, B. Tilapias: biology and exploitation. **Springer Science & Business Media**, 2012. v. 25

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. **Hig. aliment**, v. 19, n. 130, p. 50–58, 2005.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 3, p. 141–152, 2006.

CHOWDHURY, M. A. K.; SIDDIQUI, S.; HUA, K.; BUREAU, D. P. Bioenergetics-Based Factorial Model to Determine Feed Requirement and Waste Output of Tilapia Produced under Commercial Conditions. **Aquaculture**, v. 410–411, p. 138–147, 10 out. 2013.

CLEMENTE, M. das G.; ABREU, L. R. de. Caracterização química, físico-química e rancidez oxidativa de manteiga de garrafa. **Ciênc. agrotec.,(Impr.)**, v. 32, n. 2, p. 493–496, 2008.

CORDELLA, M.; TORRI, C.; ADAMIANO, A.; FABBRI, D.; BARONTINI, F.; COZZANI, V. Bio-oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 26–35, 15 set. 2012.

COSTA, J. F.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 17–23, out. 2013.

CVENGROŠ, J.; PALIGOVÁ, J.; CVENGROŠOVÁ, Z. Properties of alkyl esters base on castor oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 8, p. 629–635, 2006.

DE OLIVEIRA, A. L. T.; DE OLIVEIRA SALES, R.; FREITAS, J. B. S.; LOPES, J. E. Alternativa sustentável para descarte de resíduos de pescado em Fortaleza. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 6, n. 2, p. 1–16, 2013.

DIAS, J. M.; ARAÚJO, J. M.; COSTA, J. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Biodiesel production from raw castor oil. **Energy**, v. 53, p. 58–66, 1 maio 2013.

DINDA, S.; PATWARDHAN, A. V.; GOUD, V. V.; PRADHAN, N. C. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3737–3744, 2008.

EUROPEAN STANDARDS. CSN EN 14111 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid methyl Esters (FAME) - **Determination of iodine value**.

EUROPEAN STANDARDS. EN 14103 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - **Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**.

EUROPEAN STANDARDS. EN 14103 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - **Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**.

EUROPEAN STANDARDS. EN 14112 - Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - **Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**.

ECHEVERRI, D. A.; PEREZ, W. A.; RIOS, L. A. Synthesis of maleated-castor oil glycerides from biodiesel-derived crude glycerol. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 299–303, ago. 2013.

EMAMI-TABA, L.; IRFAN, M. F.; WAN DAUD, W. M. A.; CHAKRABARTI, M. H. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 249–263, out. 2013.

FELTES, M. M. C.; CORREIA, J. F. G.; BEIRÃO, L. H.; BLOCK, J. M.; NINOW, J. L.; SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 669–677, 2010.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, jan. 2012.

INTEGRAÇÃO Nacional vai investir R\$ 10 milhões em aproveitamento de pescado no CE, **Secretaria da Pesca e Aquicultura do Governo do Estado Ceará (SPA)**, Fortaleza, 16 nov. 2012.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012. .

JUSTI, K. C.; DAS GRAÇAS PADRE, R.; HAYASHI, C.; SOARES, C. M.; VISENTAINER, J. V.; DE SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M. Efeito da temperatura da água sobre desempenho e perfil de ácidos graxos de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 27, n. 4, p. 529–534, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, jul. 2007.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e agrotecnologia**, p. 1008–1014, 2005.

KUBITZA, F.; CAMPOS, J. L. Desafios para a consolidação da tilapicultura no Brasil. **Panorama da Aquicultura. Rio de Janeiro**, v. 15, n. 91, p. 14–22, 2005.

KUMAR, N.; VARUN; CHAUHAN, S. R. Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 633–658, maio 2013.

LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, n. Supplement 2, p. S31–S41, 2001.

LATHI, P. S.; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 3, p. 207–212, 2007.

LEHNEN, D.R.; **Epoxidação de biodiesel na ausência de solvente**. Trabalho de conclusão de curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MALEKI, E.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. Castor oil — a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 129–132, ago. 2013.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D.; DE ANDRADE, C. C.; DE SOUZA E SILVA, E.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, nov. 2013.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 764–774, jan. 2012.

NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; MARTINI, E. A.; DOS SANTOS MARTINI, D.; SAMIOS, D. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1, 2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 7, p. 951–962, 2010.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1086–1091, 2006.

PLANALTO divulga integra do discurso de Dilma no lançamento do plano safra da pesca e aqüicultura, **O povo**, Fortaleza, 13 nov. 2012. Disponível em: <<http://blog.opovo.com.br/opeixe/planalto-divulga-integra-do-discurso-de-dilma-no-lancamento-do-plano-safra-da-pesca-e-aquicultura/>> Acesso em: Nov. de 2012.

PESQUISADORES do CE querem ampliar uso de óleo de mamona. **Diário do Nordeste**, Fortaleza, 10 dez.2013, disponível em: <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/pesquisadores-do-ce-querem-ampliar-uso-de-oleo-de-mamona-1.213300.>> Acesso em: 10 dez.2013.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, out. 2012.

QUINCHIA, L. A.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Viscosity modification of high-oleic sunflower oil with polymeric additives for the design of new biolubricant formulations. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 6, p. 2060–2065, 2009.

RAMANJANEYULU, A. V; REDDY, A. V.; MADHAVI, A. The impact of sowing date and irrigation regime on castor (*Ricinus communis* L.) seed yield, oil quality characteristics and fatty acid composition during post rainy season in South India. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 25–31, jan. 2013.

REIZNAUTT, Q. B.; GARCIA, I. T. S.; SAMIOS, D. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 7, p. 2302–2311, 2009.

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

RODRÍGUEZ-GUERRERO, J. K.; RUBENS, M. F.; ROSA, P. T. V. Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 83, p. 124–132, nov. 2013.

- SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. Synthetic biolubricant basestocks based on environmentally friendly raw materials. **Journal of King Saud University-Science**, v. 24, n. 3, p. 221–226, 2012.
- SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 5, p. 519–530, 2010.
- SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3680–3689, ago. 2012.
- SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A transesterification double step process—TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 599–605, 2009.
- SANTOS, F. F. P.; MALVEIRA, J. Q.; CRUZ, M. G. A.; FERNANDES, F. A. N. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 275–279, fev. 2010.
- SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. A review of lipid-based biomasses as feedstocks for biofuels production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 97–108, set. 2013.
- SEMMA, M. Trans fatty acids: properties, benefits and risks. **Journal of health science**, v. 48, n. 1, p. 7–13, 2002.
- SEVERINO, L. S.; AULD, D. L. A framework for the study of the growth and development of castor plant. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 25–38, abr. 2013.
- SHUANGFEI, C.; LISHENG, W. Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H-functional Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, p. 57–63, 2011.
- SYAHRULLAIL, S.; KAMITANI, S.; SHAKIRIN, A. Performance of Vegetable Oil as Lubricant in Extreme Pressure Condition. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 172–177, 2013.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYLE, C.B., **Química Orgânica**. 8.ed. Rio de Janeiro: Livro Técnicos Científicos, Editora Ltda, 2005, v. 2.
- TORRES, E. A.; CERQUEIRA, G. S.; M. FERRER, T.; QUINTELLA, C. M.; RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G. Recovery of different waste vegetable oils for biodiesel production: A pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2670–2674, dez. 2013.
- VICENTE, I. S. T.; ELIAS, F.; FONSECA-ALVES, C. E. Perspectivas da produção de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) no Brasil. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 37, n. 4, p. 392–398, 2014.
- VIDAL, J. M. A.; RODRIGUES, M. do C. P.; ZAPATA, J. F. F.; VIEIRA, J. M. M. Concentrado protéico de resíduos da filetagem de tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*): caracterização físico-química e aceitação sensorial. **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, n. 1, p. 92–99, 2011.
- WILDE, N.; WORCH, C.; SUPRUN, W.; GLÄSER, R. Epoxidation of biodiesel with

hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 182–189, 2012.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–193, fev. 2013.