

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
DANIELA DENLESCHI FERNANDES LUIS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO  
VEGETAL**

São Bernardo do Campo

2021

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
DANIELA DENLESCHI FERNANDES LUIS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE  
ÓLEO VEGETAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientada pela Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2021

LUIS, Daniela Denleschi Fernandes

Modelagem e simulação do processo de epoxidação de óleo vegetal / Daniela Denleschi Fernandes Luis. São Paulo, 2021.

95 fls : il

Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário FEI

Orientação: Dr. Luis Fernando Novazzi

1.Epoxidação 2.Óleo de soja 3. Modelagem. Novazzi, Luis Fernando. Modelagem e simulação do processo de epoxidação de óleo vegetal

# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Mestrado

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

**Aluno:** Daniela Denleschi Fernandes Luis

**Matrícula:** 418302-6

**Título do Trabalho:** Modelagem e simulação do processo de epoxidação de óleo vegetal.

**Área de Concentração:** Engenharia Química

**Orientador:** Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

**Data da realização da defesa:** 26/03/2021

**ORIGINAL ASSINADA**

## Avaliação da Banca Examinadora:

A banca considerou o trabalho adequado e o aprovou, por unanimidade.

São Bernardo do Campo,     /     /     .

### MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Rodrigo Cella

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes

Ass.: \_\_\_\_\_

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

### **VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE  
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Ao Leonardo que sempre  
me incentivou e me apoiou a  
nunca desistir dos meus sonhos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço profundamente ao Centro Universitário FEI e a CAPES pela oportunidade de participar do programa de mestrado em Engenharia Química.

Agradeço à Dra. Maristhela Passoni Araújo Marin e ao Dr. Newton Libânio Ferreira pelos ensinamentos, sempre com paciência, atenção e disposição para me apoiar nesse trabalho.

Aos meus familiares por me acompanharem em cada escolha e etapa da minha vida, agradeço imensamente o carinho e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi, que esteve ao meu lado durante o desenvolvimento do projeto e não mediu esforços para que pudéssemos concluir essa etapa juntos.

Aos meus colegas de ofício, Alan Jones Benigno da Silva e Gustavo Vieira Olivieri, por todo apoio, suporte e troca de conhecimentos. Os meus sinceros agradecimentos.

“A vida é cheia de términos e novos começos. A cada curva há algo que nos desafia, seja o novo, formidável, ou simplesmente o familiar. O que para uns é uma montanha intransponível, para outros um desafio a vencer.”

Brahma Kumaris

## RESUMO

Atualmente, a epoxidação do óleos vegetais é um tema discutido e estudado, por ser uma alternativa verde em substituição aos epóxidos à base de petróleo, como o ftalato de dioctil (DOP), plastificante de maior consumo na produção de PVC. A reação de epoxidação é realizada na presença de ácido peracético, previamente formado através da reação de ácido acético, peróxido de hidrogênio e um catalisador sólido, como a resina de troca iônica. Industrialmente, o processo é realizado em batelada com controle de temperatura do sistema, pois a reação exotérmica pode oferecer riscos a operação. Estudos anteriores não abordaram o equilíbrio de fases do sistema. Sendo assim, este trabalho avalia e propõe uma modelagem para estudo do equilíbrio de fases na reação de epoxidação do óleo de soja. As leis cinéticas foram tomadas da literatura e escritos balanços materiais para cada um dos componentes, num sistema batelada, resolvendo-se em seguida o sistema de equações diferenciais resultante. As simulações mostraram que o uso de uma razão molar maior de ácido acético na reação de epoxidação reduziu o rendimento de grupos epóxi. Contudo, um aumento na quantidade de peróxido levou a uma melhora tanto no índice oxirânico como no índice de iodo. Portanto, a proporção de reagentes sugerida nesse trabalho foi de 1,0 : 0,5 : 2,0 em relação ao óleo de soja, ácido acético e peróxido de hidrogênio. O equilíbrio de fases foi analisado por meio do modelo termodinâmico UNIFAC e validado por meio de dados experimentais provenientes de literatura. Nesse equilíbrio, verificou-se que o ácido acético tem mais afinidade pela fase aquosa do que a orgânica e que o efeito da temperatura foi muito pequeno sobre o coeficiente de partição, praticamente constante e igual a 0,1. Ao se estudar a reação de epoxidação simultaneamente com o equilíbrio de fases, viu-se que realmente há a formação de duas fases, o que tem potencial influência sobre a conversão da reação.

Palavras-chave: Epoxidação. Óleo de soja. Equilíbrio de fases. Cinética química.

## ABSTRACT

Nowadays, the epoxidation of vegetable oils is a topic discussed and studied, as it is an environmentally friendly alternative to replace petroleum-based epoxides, such as dioctyl phthalate (DOP), a plasticizer with greater consumption in the production of PVC. The epoxidation reaction is performed with peracetic acid, previously formed through the reaction of acetic acid, hydrogen peroxide and a solid catalyst, such as ion exchange resin. Industrially, a temperature controlled batch reactor is used, since the exothermic reaction can pose risks to the operation. Previous studies have not addressed the system's phase equilibrium. Therefore, this work evaluates and proposes a model for studying the phase equilibrium in the epoxidation reaction of soybean oil. The kinetic laws were taken from the literature and material balances were written for each component, in a batch system, then solving the resulting system of differential equations. The simulations showed that the use of a higher molar ratio of acetic acid in the epoxidation reaction reduced the yield of epoxy groups. However, an increase in the amount of peroxide led to an improvement in both the oxiranic index and the iodine index. Therefore, the proportion of reagents suggested in this work was 1,0: 0,5: 2,0 in relation to soybean oil, acetic acid, and hydrogen peroxide. Phase equilibrium was analyzed using the UNIFAC thermodynamic model and validated using experimental data from the literature. Simulation results indicated that acetic acid has more affinity for the aqueous phase than the organic phase and that the effect of temperature was small on the partition coefficient, practically constant and equal to 0.1. When studying the epoxidation reaction simultaneously with the phase equilibrium, it was seen that there is really the formation of two phases, which has a potential influence on the reaction conversion.

Keywords: Epoxidation. Soybean oil. Phase equilibrium. Reaction kinetics

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma cadeia polimérica. ....	18
Figura 2 - Duas possibilidades de deslizamento na teoria de lubrificação.....	20
Figura 3 - Processo de plastificação segundo a teoria do gel. ....	21
Figura 4 - Processo de plastificação segundo a teoria do volume livre.....	22
Figura 5 - Representação da estrutura química do DOP. ....	27
Figura 6 - Consumo percentual de plastificantes ftálicos na Europa. ....	29
Figura 7 - Estrutura representativa do ácido oleico (a), ácido palmítico (b) e ácido linolênico (c). ....	30
Figura 8 - Estrutura de um óleo de cadeia insaturada (a) e de um óleo epoxidado (b). ..	31
Figura 9 - Reação de formação do perácido. ....	32
Figura 10 - Reação de epoxidação do óleo vegetal com ácido peracético. ....	33
Figura 11 - Clivagem do anel oxirânico. ....	34
Figura 12 - Representação da difusão de uma partícula com um catalisador.....	36
Figura 13 - Sítio vazio e sítio ocupado. ....	37
Figura 14 - Representação da adsorção e dessorção nos sítios catalíticos. ....	38
Figura 15 - Reação do óleo com Iodo.....	40
Figura 16 - Fluxograma do processo contínuo de epoxidação. ....	42
Figura 17 - Simulação do equilíbrio de fases. ....	52
Figura 18 - Diagrama para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. ....	54
Figura 19 - Representação da interface Aspen Plus® Matlab.....	55
Figura 20 - Comparação da curva de concentração de óleo vegetal em função do tempo. .....	57
Figura 21 - Comparação do índice oxirânico ( <i>IO</i> ) em função do tempo entre os dados experimentais e simulados.....	58
Figura 22 – Índice oxirânico para cada proporção molar de ácido acético no tempo. ....	59
Figura 23 - Índice de iodo para cada proporção molar de ácido acético no tempo. ....	60
Figura 24 - Índice oxirânico para cada proporção molar de peróxido de hidrogênio no tempo. ....	61
Figura 25 - Índice de iodo para cada proporção molar de peróxido de hidrogênio no tempo. ....	62

Figura 26 - Índice oxirânico para cada proporção molar de insaturações ( <i>EN</i> ) no tempo. .....	63
Figura 27 - Índice de iodo para cada proporção molar de insaturações ( <i>EN</i> ) no tempo.	64
Figura 28 - Comparação das condições reacionais.....	65
Figura 29 - Efeito da temperatura sobre a epoxidação. ....	66
Figura 30 - Comparação das curvas de concentração no tempo em temperaturas elevadas.....	67
Figura 31 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 35 °C.....	69
Figura 32 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 50 °C.....	69
Figura 33 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 65 °C.....	70
Figura 34 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 80 °C.....	70
Figura 35 - Coeficiente de partição do ácido acético. ....	72
Figura 36 - O ácido acético no equilíbrio de fases a 35 °C. ....	73
Figura 37 - Água no equilíbrio de fases a 35 °C. ....	73
Figura 38 - O triglicerídeo no equilíbrio de fases a 35 °C.....	74
Figura 39 - Fração mássica de ácido acético em diferentes temperaturas e misturas. ....	75
Figura 40 - Fração mássica da fase orgânica ao longo da reação.....	76
Figura 41 - Fração mássica da fase aquosa ao longo da reação. ....	76
Figura 42 - Fração mássica dos componentes nas fases orgânica ao longo da reação. ....	77
Figura 43 - Fração mássica dos componentes nas fases aquosa ao longo da reação.....	77
Figura 44 - Inicialização de um novo documento no Aspen Plus® - Parte 1.....	88
Figura 45 - Inicialização de um novo documento no Aspen Plus® - Parte 2.....	89
Figura 46 - Janela para alterar a estrutura química do componente. ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Plastificantes e suas aplicações. ....	25
Tabela 2 - Classificação de substâncias tóxicas pela <i>DL50</i> . ....	28
Tabela 3 - Porcentagem de ácidos graxos presentes em quatro tipos de óleos vegetais. ....	30
Tabela 4 - Degradação do anel oxirânico em diferentes condições. ....	35
Tabela 5 - Energia de ativação ( <i>E<sub>a</sub></i> ) e Constante cinética ( <i>k</i> ) da reação de formação do perácido de diferentes trabalhos. ....	44
Tabela 6 - Energia de ativação ( <i>E<sub>a</sub></i> ) e Constante cinética ( <i>k</i> ) da reação de epoxidação de diferentes trabalhos. ....	45
Tabela 7 - Concentração de óleo vegetal no tempo. ....	46
Tabela 8 - Concentração de óleo de soja epoxidado no tempo. ....	47
Tabela 9 - Concentração inicial dos componentes do sistema em batelada. ....	49
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos na temperatura de 75°C. ....	49
Tabela 11 - Variação da proporção molar do ácido acético. ....	50
Tabela 12 - Variação da proporção molar do óleo. ....	51
Tabela 13 - Variação da proporção molar do peróxido de hidrogênio. ....	51
Tabela 14 - Energia de Ativação ( <i>E<sub>a</sub></i> ) das reações do processo de epoxidação. ....	52
Tabela 15 - Componentes utilizados na simulação. ....	53
Tabela 16 - Composição da mistura <i>M1</i> , <i>M2</i> e <i>M3</i> . ....	53
Tabela 17 - Simulação do equilíbrio de fases do triglicerídeo linoleico, água e ácido acético no <i>Aspen Plus</i> ®. ....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS

$[AA]$	Concentração de ácido acético	(mol/100 g de óleo)
$[AAS]$	Concentração de ácido acético no sítio ativo	(mol/100 g de óleo)
$C_{EO}$	Concentração do óleo de soja epoxidado	(mol/L)
$C_{DB}$	Concentração das duplas ligações	(mol/L)
$CL_{50}$	Concentração letal	(ppmv.h)
$Ct$	Concentração de sítio ativo	(mol/g catalisador)
$DL_{50}$	Dose letal	(mg/kg)
$Ea$	Energia de ativação	(J/mol)
$[EN]$	Concentração de óleo de soja	(mol/100 g de óleo)
$[EO]$	Concentração de óleo de soja epoxidado	(mol/100 g de óleo)
$[H_2O_2]$	Concentração de peróxido de hidrogênio	(mol/100 g de óleo)
$f^{aq}$	Fração em massa da fase aquosa	
$f^{org}$	Fração em massa da fase orgânica	
$[H_2O]$	Teor de água	(mol/100 g de óleo)
$II$	Índice de iodo	(%)
$IO$	Índice de oxirânico	(%)
$K_{AA}$	Constantes de equilíbrio de adsorção de ácido acético	
$K_{PA}$	Constantes de equilíbrio de adsorção de ácido peracético	
$ksr$	Constante de equilíbrio da reação de superfície	
$k_3$	Constante da taxa de reação 3	(100g/s.mol)
$k_4$	Constante da taxa de reação 4	(100g/s.mol)
$k_5$	Constante da taxa de reação 5	(100g/s.mol)
$m_{I_2}$	Massa de iodo	(g)
$M_{I_2}$	Massa molar de iodo	(mol/g)

$M_K$	Massa de catalisador	(g/100 g de óleo)
$M_O$	Massa molar de oxigênio	(mol/g)
$[PAS]$	Concentração de ácido peracético no sítio ativo	(mol/100 g de óleo)
$[S]$	Concentração de sítios ativos	(mol/100 g de óleo)
$\rho_{org}$	Densidade da fase orgânica	(g/L)
$x_i^j$	Fração em massa do componente $i$ na fase $j$	

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1	POLÍMEROS.....	18
<b>3.1.1</b>	<b>Aditivos</b> .....	19
<i>3.1.1.1</i>	<i>Plastificantes</i> .....	19
<i>3.1.1.2</i>	<i>DOP (ftalato de dioctila)</i> .....	27
<b>3.3</b>	<b>ÓLEOS VEGETAIS</b> .....	29
<b>3.3.1</b>	<b>Óleo Vegetal Epoxidado</b> .....	31
<i>3.3.1.1</i>	<i>Rotas de Epoxidação</i> .....	31
<i>3.3.1.2</i>	<i>Degradação do anel oxirânico</i> .....	33
<i>3.3.1.3</i>	<i>Catalisadores</i> .....	35
3.4	LEI DE VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA .....	36
3.5	ÍNDICE OXIRÂNICO ( <i>IO</i> ) E ÍNDICE DE IODO ( <i>II</i> ).....	39
3.5	ESTADO DA ARTE NA EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	40
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	46
4.1	DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA LITERATURA.....	46
4.2	CINÉTICA REACIONAL.....	47
4.3	MODELO MATEMÁTICO .....	49
4.4	EFEITO DA RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES .....	50
4.5	EFEITO DA TEMPERATURA .....	51
4.6	ESTUDO DO EQUÍLIBRIO DE FASES NO ASPEN PLUS® .....	52
<b>4.6.1</b>	<b>Simulação do equilíbrio de fases</b> .....	52

<b>4.6.2</b>	<b>Modelos termodinâmicos .....</b>	<b>54</b>
4.7	INTERFACE ASPEN MATLAB.....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
5.1	ESTUDO COMPUTACIONAL DA DINÂMICA DO SISTEMA EM BATELADA.....	56
<b>5.1.1</b>	<b>Efeito da razão molar dos reagentes .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Efeito da temperatura .....</b>	<b>65</b>
5.2	EQUILIBRIO DE FASES .....	67
5.3	EQUILÍBRIO DE FASES DURANTE A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO .....	75
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	
	<b>APÊNDICE A – CÓDIGO MATLAB – CINÉTICA DA REAÇÃO.....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE B – INCLUSÃO DAS SUBSTÂNCIAS NO ASPEN PLUS®..</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE C – INTERFACE MATLAB ASPEN.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Plastificantes normalmente são ésteres incolores e inodoros de baixa massa molar que, ao serem adicionados aos materiais poliméricos como o policloreto de vinila (PVC), proporcionam flexibilidade e maleabilidade a este tipo de material, o que aumenta suas possibilidades de uso e a sua durabilidade (WYPYCH, 2014).

A produção de plastificantes geralmente é feita a partir da reação entre um álcool e um ácido carboxílico e seus derivados, tal como o ácido adípico, o anidrido ftálico, entre outros. O ftalato de dioctila (DOP) é o plastificante de maior consumo na produção de PVC flexível, que tem aplicações nas áreas médica (cateteres e mangueiras para hemodiálise), alimentícia (filme para cobrir alimentos), automobilística, de roupas e de brinquedos. Porém, alguns estudos realizados no ano de 1999 (WAHL et al, 1999) indicaram que o DOP e outros derivados de ftalatos apresentavam elevada toxicidade. Na época, não foi comprovado se os plastificantes eram de fato prejudiciais à saúde. Contudo, estudos mais recentes realizados em animais demonstraram que alguns plastificantes derivados de ftalatos são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente a longo prazo, sendo necessária sua substituição (WYPYCH, 2014).

Atualmente, existem muitos plastificantes alternativos aos ftalatos de baixa massa molar, como os adipatos, benzoatos, citratos, ésteres acetilados com glicerol, ésteres fosfatos, trimelitatos e óleos vegetais epoxidados. Os óleos vegetais epoxidados se destacam entre os diversos plastificantes citados, pois são produzidos a partir de matérias-primas renováveis e apresentam um viés ecológico por sua biodegradabilidade. Além disso, os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como espumas de poliuretanas, detergentes sintéticos, revestimentos, tintas e lubrificantes (THUY et al., 2016).

A reação de epoxidação é uma reação exotérmica que visa transformar as ligações insaturadas presentes nas cadeias carbônicas em grupos oxirânicos (epóxidos) por oxidação. Os óleos vegetais, por serem constituídos de uma mistura de triglicerídeos contendo na sua cadeia ácidos graxos insaturados, podem ser transformados em epóxidos ao reagirem com agentes oxidantes na presença de catalisadores adequados. Os principais agentes oxidantes usados na reação são os ácidos peroxicarboxílicos, como o ácido peracético, o ácido perfórmico e os ácidos perbenzóicos.

O processo de epoxidação geralmente ocorre em fases líquidas distintas, devido à baixa solubilidade entre os precursores da reação. Portanto, a transferência de massa entre

as fases é importante. O produto desejado, o óleo epoxidado, tem as duplas ligações (insaturações) dos triglicerídeos originais do óleo vegetal substituídas por anéis oxirânicos (grupos epóxido) (QUADROS, 2015).

O primeiro trabalho referente à epoxidação de óleos foi realizado por Swern et al. (1940), utilizando como reagente o ácido peracético pré-formado e uma variedade de compostos orgânicos insaturados, incluindo óleo de soja. Na literatura, há uma série de trabalhos que abordaram diferentes reagentes de partida, catalisadores, cinética reacional e abertura dos anéis epóxi, como Santacesaria et al. (2010), Campanella e Baltanás (2005), Rangarajan et al. (1995), Moreno et al. (2017), Wu et al. (2016), Zheng et al. (2016), Di Serio et al. (2017) e Jankovi'c et al. (2001).

Embora existam muitas investigações neste campo, não é comum encontrar trabalhos que abordem a modelagem e simulação, por meio de ferramentas computacionais do processo de epoxidação de óleos vegetais.

## 2 OBJETIVOS

Nesta seção são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho propõe a modelagem e simulação da reação de epoxidação de óleos vegetais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho serão considerados os seguintes objetivos específicos:

- a) realizar o levantamento bibliográfico sobre a cinética de reação de epoxidação de óleos vegetais;
- b) estudar a dinâmica do sistema reacional em batelada por meio de ferramenta computacional;
- c) estudar o equilíbrio de fases do sistema reacional;
- d) analisar a cinética da reação e equilíbrio de fases simultâneos.

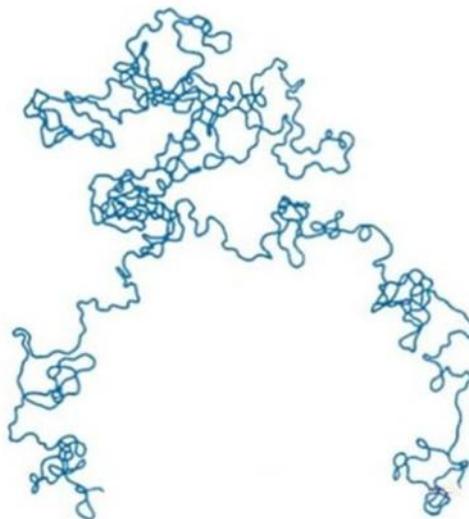
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os conceitos e métodos fundamentais na utilização de plastificantes em polímeros, como o PVC, assim como a definição e estudo das rotas de epoxidação, são apresentados nesta seção.

#### 3.1 POLÍMEROS

A palavra polímero possui origem grega, onde *poli* significa “muitos” e *mero* significa unidade de repetição. Assim, um polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 1 pode ser observada uma representação esquemática de uma estrutura polimérica.

Figura 1 - Representação esquemática de uma cadeia polimérica



Fonte: Autora “adaptado de” Callister, 2012, p. 465

Os polímeros sintéticos mais conhecidos são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policloreto de vinila (PVC), entre outros. Para atenderem às diversas aplicações em que estes polímeros são usados, a estes são adicionados aditivos, substâncias responsáveis por modificarem suas propriedades mecânicas (CALLISTER et al., 2012).

### 3.1.1 Aditivos

Muitas vezes, é necessário modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas de um polímero a um nível muito maior do que é possível pela simples alteração da estrutura molecular, para que se obter funcionalidades específicas para determinadas aplicações. Substâncias chamadas de aditivos são adicionadas intencionalmente para melhorar ou modificar muitas propriedades e, portanto, tornar um polímero mais útil (CALLISTER et al., 2012). Os aditivos mais comumente usados são:

- a) **cargas**: atuam como reforçantes e alteram propriedades como tenacidade, resistência à tração, à compressão, entre outras;
- b) **lubrificantes**: são utilizados para facilitar o processamento. De acordo com a miscibilidade com o polímero, podem ser classificados como lubrificantes internos ou externos;
- c) **pigmentos**: conferem tonalidades de cor e brilho. Podem ser solúveis ou insolúveis no polímero;
- d) **retardantes de chama**: reduzem a combustibilidade dos plásticos. São importantes em aplicações na construção civil e indústria automobilística;
- e) **estabilizantes**: substâncias que inibem os processos de deterioração dos polímeros. Alguns materiais poliméricos, sob condições ambientais normais, estão sujeitos a uma rápida deterioração, geralmente em termos de sua integridade mecânica (RABELLO, 2000);
- f) **plastificantes**: substâncias que conferem flexibilidade e maleabilidade aos polímeros. Os plastificantes representam cerca de um terço do mercado mundial de aditivos para os plásticos, com inúmeras opções disponíveis no mercado e oferecendo uma gama de atributos que podem ser selecionados para diferentes aplicações (MUSTAFIZUR, 2004).

#### 3.1.1.1 Plastificantes

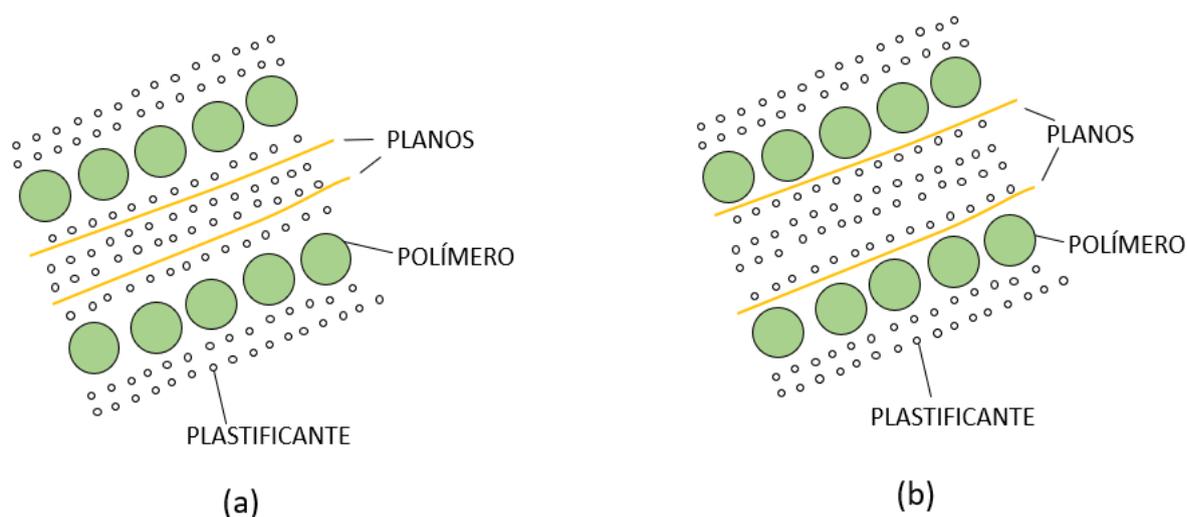
A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define os plastificantes como “substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. A ação de um plastificante modifica importantes propriedades do material base, podendo reduzir a viscosidade, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o módulo

de elasticidade no estado fundido”. Para fins práticos, os plastificantes podem ser definidos como toda substância que, incorporada a um polímero, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade (RODOLFO et al., 2006).

Apesar de os plastificantes serem conhecidos e utilizados há bastante tempo, as teorias que descrevem o processo de plastificação só foram desenvolvidas após 1930. Primeiramente, a teoria da lubrificação e a teoria do gel foram introduzidas e logo em seguida uma descrição mais adequada foi estabelecida pela teoria do volume livre. Mais recentemente, com a inovação de métodos computacionais, novos modelos foram propostos. No geral, a combinação destas teorias permite compreender e explicar de maneira satisfatória o processo da plastificação.

Na teoria da lubrificação, os responsáveis pela lubrificação são os plastificantes, reduzindo a fricção intermolecular entre as cadeias poliméricas. Segundo essa teoria, sob aquecimento ou deformação, as moléculas de plastificantes deslizam entre as cadeias poliméricas enfraquecendo as interações secundárias e impedido a interação polímero-polímero (WYPYCH, 2004). A Figura 2 ilustra duas maneiras de deslizamento entre os planos polímero-plastificante que explicam o aumento da flexibilidade nos polímeros plastificados. Os esquemas mostram que o processo pode ocorrer tanto entre as moléculas de plastificante (Figura 2a) como na superfície das cadeias poliméricas (Figura 2b).

Figura 2 - Duas possibilidades de deslizamento na teoria de lubrificação

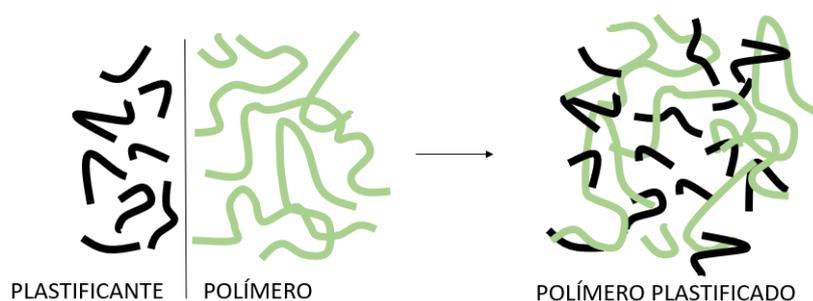


Fonte: Autora “adaptado de” Wypych, 2004, p. 108

A teoria do gel propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de van der Waals, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do

polímero. A atenuação destas interações ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas, dessa forma, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero, isto é, a presença das moléculas do plastificante, em meio às cadeias poliméricas do PVC, promove a quebra das ligações dipolo-dipolo, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante (WICKSON, 1993). A Figura 3 ilustra o processo de plastificação descrito pela teoria do gel.

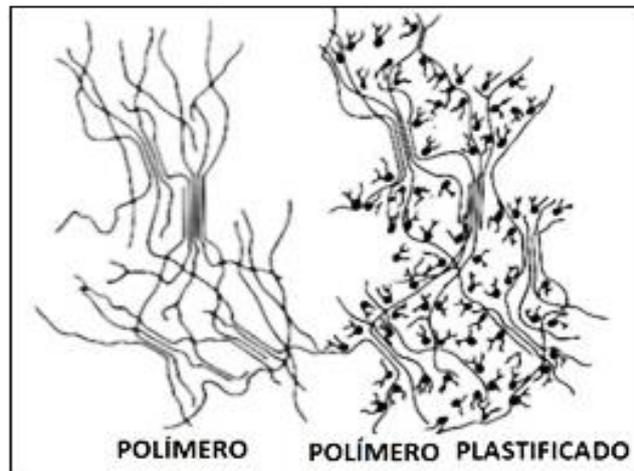
Figura 3 - Processo de plastificação segundo a teoria do gel



Fonte: Autora “adaptado de” Wypych, 2004, p.110

A teoria do volume livre é baseada na alteração da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A  $T_g$  é a temperatura na qual o polímero passa de um estado rígido e vítreo para um estado borrachoso, ou seja, quando as cadeias adquirem mobilidade. A adição de moléculas de plastificantes acrescenta maior volume livre entre as cadeias de forma que adquirem mobilidade em temperaturas inferiores. Estas alterações no material estão fortemente relacionadas com o espaço disponível entre as cadeias da matriz polimérica, ou seja, com o volume livre. Quando o volume disponível aumenta, a movimentação molecular é facilitada, resultando em uma diminuição da  $T_g$  do material. O volume livre é ocasionado por diferentes fatores, mas, principalmente, pela movimentação de cadeias laterais. Uma vez que um maior volume livre permite maior movimentação das moléculas do polímero, o estudo da plastificação busca maneiras de aumentar o volume livre destes materiais. Por serem constituídos de moléculas menores, os plastificantes têm grande contribuição no aumento do volume livre (WYPYCH, 2004). Na Figura 4 pode ser observado o aumento do volume livre dos polímeros pela adição de compostos de baixa massa molar compatíveis com a matriz polimérica.

Figura 4 - Processo de plastificação segundo a teoria do volume livre



Fonte: Autora “adaptado de” Wypych, 2004, p. 115

Após a proposta da teoria do volume livre não foram relatadas outras teorias relevantes na literatura sobre a ação dos plastificantes. Porém, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos e utilizados para medir a eficiência desses compostos e, em especial, fornecer a relação entre a variação da  $T_g$  e a composição do sistema. Os valores de  $T_g$  relacionados à composição das misturas permitem verificar a morfologia das misturas binárias (WYPYCH, 2004).

Os plastificantes precisam garantir alguns requisitos para serem utilizados em determinados polímeros. Alguns critérios são citados abaixo:

- a) ***estáveis nas condições de trabalho***: o plastificante precisa ter baixa pressão de vapor, baixa volatilidade para evitar que haja a liberação de vapores durante o processamento, pois em algumas aplicações a temperatura e o tempo de processo são elevados e o plastificante precisa resistir a estas condições;
- b) ***compatibilidade***: além de miscível com o polímero, o plastificante deve ser compatível, isto é, deve possuir similaridade de forças intermoleculares para que não haja migração do plastificante. Os problemas de migração (perda do plastificante por transferência entre duas superfícies que estão em contato) são muito comuns e podem ocasionar trincas no decorrer do tempo, uma vez que o polímero volta a ser frágil com a retirada do aditivo;
- c) ***de fácil dispersão***;
- d) ***ser atóxico e não provocar cor e odor***: dentro das características desejáveis dos plastificantes, podem ser citadas a baixa toxicidade, a ausência de odor

e cor, a alta resistência térmica e aos raios ultravioletas e o baixo custo de processamento. É essencial que o aditivo seja atóxico e não possua odor, como na produção de embalagens para alimentos, por exemplo (RODOLFO et al., 2006; RABELLO, 2000).

São conhecidos mais de 1000 plastificantes, embora apenas uma centena desses seja utilizada para fins comerciais (MUSTAFIZUR, 2004). Na Tabela 1, a seguir, são apresentados os principais tipos de plastificantes comerciais, algumas de suas características e aplicações. Os óleos epoxidados, foco de estudo nesse trabalho, têm como intuito promover a substituição do ftalato de dioctila (DOP).

Tabela 1 - Plastificantes e suas aplicações

(Continua)

Tipo de plastificante	Principal característica	Exemplos comuns	Utilizações finais
Ftalatos	Excelente compatibilidade, alta capacidade de gelificação, baixa volatilidade, resistência à água, baixo custo. Tereftalatos tem alta resistência à migração.	DOP, DEHP, DIDP, DINP, DBP	Plásticos utilizados na área de saúde (sacos e tubos), pisos de cozinha, fios e cabos, brinquedos, mangueiras, cortinas para banheiro, embalagem de alimentos, peças de automóveis.
Fosfatos	Retardante de chama, resistente ao calor, excelente compatibilidade com os compostos de vinílicos e menor temperatura de fusão do que o DEHP. Acelera a degradação térmica do PVC e não são adequados para baixas temperaturas e aplicações em contato com alimentos.	Fosfato de trifenila, fosfato de tris (2-etilexil), fosfato de tricresila, Kronitex®.	Plastificante retardante de chamas em mercadorias calandradas, extrudadas, produtos derivados de plastisol com nylon, sulfonamidas e outros compostos altamente polares, PVC, poliacrilatos, derivados de celulose, borracha sintéticas.
Adipatos	Baixa viscosidade, maior gelificação e maior temperatura de fusão do que o DEHP. Causam menos fragilidade que os ftalatos e são relativamente voláteis e extraíveis.	Adipato de dibutila, adipato de di- (2-etilhexila), adipato de diisodecila.	Em combinações com ftalatos, melhora o abaixamento da temperatura de flexibilidade de peças de automóveis.
Óleos vegetais epoxidados	Estabilidade à luz e ao calor, boa resistência à extração. Óleos de soja epoxidados têm alta massa molar e estruturas volumosas que resistem à migração.	Óleo de soja, girassol ou linhaça epoxidados	Principalmente como estabilizadores de calor.

Tabela 1 - Plastificantes e suas aplicações

(Conclusão)

Benzoatos	Altamente diluídos, baixa sensibilidade à umidade, excelente resistência à extração, excelente resistência aos raios ultravioleta, boas propriedades de gelificação, seguro a saúde e de alta viscosidade, o que limita sua aplicação.	Benzoplast®, Benzoflex®.	Adesivos de poli(acetato de vinila) (PVA), selantes de poliuretano (PU), revestimentos, formação de plastisol, auxiliares tecnológicos, tintas, adesivos <i>hot melt</i> .
Trimelitados	Baixa volatilidade, boa resistência à água, alta temperatura de estabilidade, semelhantes aos ftalatos em compatibilidade e eficácia na plastificação, menor tendência à migração, extração por óleos, alto preço.	Trimelitato de trioctila (TOTM), trimelitato de octil dibenzil.	Tubos de PVC, sacos de armazenamento de sangue, tubulações de hemodiálise, catéteres.
Citratos	Bom poder de solvatação de PVC e acetato de celulose, alta eficiência e não tóxico. Citratos não- acetilados são relativamente voláteis e sensíveis à água em relação ao DEHP. Uso ideal para área de saúde se não expostos a altos conteúdos de gorduras.	Citrato de acetiltri-n-hexil (Citroflex® A-6), citrato de n-butiriltri-n-hexil (Citroflex® B-6)	Celulose, PVC, PVA, outros filmes poliméricos e tubos flexíveis utilizados na área médica e alimentícia.
Oligômeros (polímeros de baixa massa molar)	Oferece melhor resistência à extração e à migração, baixa volatilidade, resistência ao intemperismo e odor reduzido. Podem exsudar particularmente à altas temperaturas.	Resorcinol bis (difenil fosfato), poli(dimetacrilato butadieno).	Automóveis, aplicações marinhas e aeronáuticas.

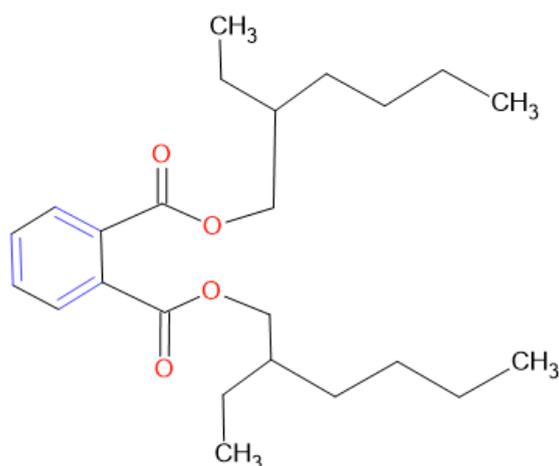
Fonte: Autora "adaptado de" Mustafizur, 2004, p. 1228

Nota: DEHP (ftalato de di-2-etilhexil), DIDP (ftalato de di-isodecil), DINP (ftalato de di-isononil), DBP (ftalato de dibutil), DOP (ftalato de dioctil).

### 3.1.1.2 DOP (*ftalato de dioctila*)

O policloreto de vinila (PVC) é um dos polímeros sintéticos com maior escala mundial de produção, pois é um dos plásticos mais versáteis. Tem suas propriedades físicas alteradas por conta de aditivos, como mencionado na seção 3.1.1 deste trabalho. Os aditivos de maior importância na indústria do PVC são os plastificantes, pois são os responsáveis por proporcionar uma maior flexibilidade e maior ductibilidade. O PVC responde por quase 90% da demanda global de plastificantes, já que o crescimento de aplicações de PVC flexível ultrapassou outros materiais flexíveis. São usados como plastificantes citratos, ácidos adípicos, fosfóricos, graxos, trimetilicos ou azelático ou os de origem natural, que são produzidos pela epoxidação de óleos vegetais (milho, soja e mamona) ou de ésteres insaturados (MCDERMOTT, 2014). A Figura 5 representa a estrutura química do DOP.

Figura 5 - Representação da estrutura química do DOP



Fonte: Autora “adaptado de” Marbone, 2016, p. 1

Estudos recentes indicaram que alguns plastificantes derivados de ftalatos são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, sendo necessária sua substituição (WYPYCH, 2014). A toxicidade de uma substância pode ser informada a partir de valores de letalidade. Geralmente, são usados dois parâmetros: o primeiro se refere à quantidade de uma substância química que provoca a morte de 50% de certo grupo de animais de uma mesma espécie, quando administrado pela via oral, chamado de dose letal ( $DL_{50}$ ). O segundo parâmetro refere-se à concentração de uma substância química na atmosfera, sendo letal a 50% dos animais expostos, com um tempo de exposição definido, sendo este

chamado de concentração letal ( $CL_{50}$ ) (INSLAB, 2012).

A partir da dose letal, classifica-se o nível de toxicidade das substâncias que possuem pressão de vapor maior ou igual a 10 mmHg a 25 °C, por via respiratória, para rato ou camundongo (CETESB, 2011). Existem quatro níveis de toxicidade de acordo com a  $DL_{50}$ , que são indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de substâncias tóxicas pela  $DL_{50}$

Nível de toxicidade	$DL_{50}$ (mg.kg <sup>-1</sup> )
4 – Muito tóxica	$DL_{50} \leq 50$
3 – Tóxica	$50 < DL_{50} \leq 500$
2 – Pouco tóxica	$500 < DL_{50} \leq 5000$
1 – Praticamente não tóxica	$5000 < DL_{50} \leq 15000$

Fonte: CETESB, 2011

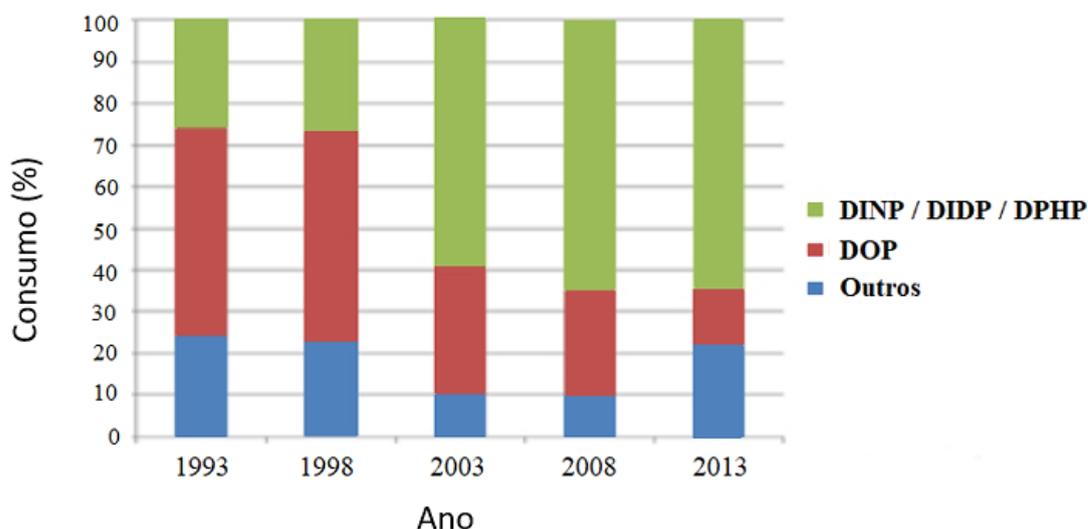
De acordo com a ficha técnica do DOP, o valor do  $DL_{50}$  é 30.000 mg/kg, ou seja, é uma substância considerada praticamente não tóxica. Contudo, a grande discussão sobre a ação dos plastificantes no organismo é quanto à exposição crônica. Um estudo foi realizado com ratos albinos que foram submetidos a elevadas doses de alimentação com DOP. Para avaliar o motivo do óbito, foram realizados exames histológicos nos ratos. A pesquisa concluiu que o composto provocou diversas alterações nos animais, tais como: redução da fertilidade, aborto, defeitos congênitos, câncer de fígado e rins (BARROS, 1985).

Com base nestes estudos, a organização americana *Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction* (CERHR – U.S.) classifica os produtos que contêm plastificantes derivados de ftalatos como preocupantes à saúde. Já no Brasil, por determinação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), as concentrações dos ftalatos são limitadas a no máximo 3% da matéria plástica para que seja possível seu contato com qualquer tipo de alimento (ANVISA, 1999).

Neste contexto, a produção de outros plastificantes que não sejam nocivos à saúde tem recebido atenção da comunidade científica, principalmente os produzidos a partir de óleos vegetais. A Figura 6 apresenta as mudanças percentuais de consumo de plastificantes ftálicos ao longo de 20 anos na Europa. Observa-se a diminuição da utilização do DOP e o aumento proporcional dos ftalatos de cadeias maiores como o

DINP (ftalato de di-isononil), DIDP (ftalato de di-isodecil) e DPHP (ftalato de di-2-propil heptil).

Figura 6 - Consumo percentual de plastificantes ftálicos na Europa



Fonte: ECPI, 2014

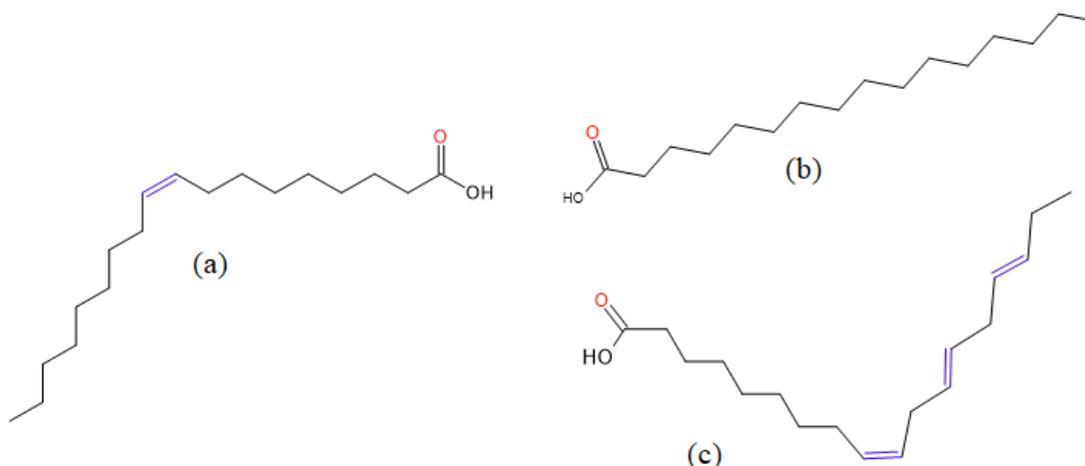
Os plastificantes ftalatos podem ser categorizados em dois grupos distintos: “baixos ftalatos” e “altos ftalatos”. O ftalato de baixa massa molar contém 3 a 6 átomos de carbono em sua estrutura química. Nessa classificação encontram-se os plastificantes: DOP e DBP. Os “altos ftalatos” são os ftalatos com alta massa molar contém de 7 a 13 átomos de carbono na sua estrutura química, e isso faz aumentar a sua permanência na resina. Nessa classificação, encontram-se os seguintes plastificantes: DINP, DIDP e DPHP (MCDERMOTT, 2014).

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais têm um papel fundamental na alimentação humana. São fontes de ácidos graxos essenciais como o linolênico, o linoleico e o araquidônico, que contribuem para a palatabilidade dos alimentos.

Os óleos vegetais contêm ácidos graxos lineares (que apresentam o grupo carboxila – COOH) que diferem entre si pelo número de carbonos e pela presença de insaturações em sua cadeia hidrofóbica (CASTRO et al., 2004). Na Figura 7 são apresentados alguns exemplos de ácidos graxos.

Figura 7 - Estrutura representativa do ácido oleico (a), ácido palmítico (b) e ácido linolênico (c)



Fonte: Autora “adaptado de” Sonntag, 1979, p.47

Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de monoinsaturados ou poli-insaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente) (CLAUSS, 1996).

A porcentagem dos principais ácidos graxos de quatro diferentes tipos de óleos vegetais está exemplificada na Tabela 3. Os números indicados na coluna referentes à estrutura correspondem ao número total de carbonos presente na molécula e ao número total de insaturações no ácido graxo, respectivamente.

Tabela 3 - Porcentagem de ácidos graxos presentes em quatro tipos de óleos vegetais

Nome	Ácido Graxo		Óleo Vegetal			
	Estrutura	Fórmula	Soja	Girassol	Canola	Milho
Mirístico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,10	0,00	0,00	0,00
Palmítico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	10,5	7,00	5,10	11,5
Estearico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	3,20	3,30	2,20	2,20
Oleico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	22,3	14,3	57,7	26,6
Linoleico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	54,5	75,4	22,5	58,7
Linolênico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	8,30	0,00	6,90	0,80
Araquídico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,20	0,00	0,00	0,20

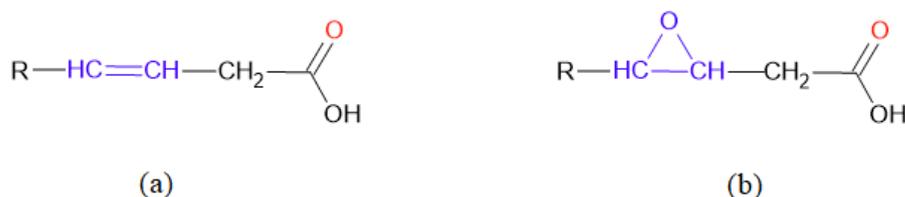
Fonte: Sonntag, 1979

### 3.3.1 Óleo Vegetal Epoxidado

Uma das mais importantes reações de funcionalização das ligações duplas das cadeias carbônicas é a reação de epoxidação. Trata-se de uma reação fundamental tanto em processos para a produção industrial de diferentes *commodities*, como na síntese de inúmeros intermediários, produtos químicos finos e farmacêuticos (HERNÁNDEZ, 2015). Vale lembrar que o termo epóxido pode ser definido como anel de 3 membros contendo um átomo de oxigênio e 2 átomos de carbono (RODOLFO et al., 2006).

A epoxidação consiste em um método de funcionalização de óleos e derivados vegetais no qual se oxida parcialmente os ácidos graxos, introduzindo um átomo de oxigênio em uma insaturação na cadeia da molécula. É útil lembrar que os óleos vegetais naturalmente possuem uma certa quantidade de insaturações ao longo da cadeia (CHENG et al., 2015). As substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio numa ligação dupla carbono-carbono para formar um epóxido são chamadas de reagentes epoxidantes (ALLAIN et al., 1993). O reagente epoxidante mais utilizado tem sido o peróxido de hidrogênio que, em presença de um ácido carboxílico, se torna um perácido orgânico (GRIECO et al., 1977). Na Figura 8 é indicada a estrutura de um óleo de cadeia insaturada (a) e a de um óleo epoxidado (b). Nas próximas subseções são descritas algumas das rotas para essa epoxidação.

Figura 8 – Representação da estrutura de cadeia insaturada (a) e de um anel epoxidado (b)



Fonte: Autora “adaptado de” Cheng et al., 2015, p. 1188

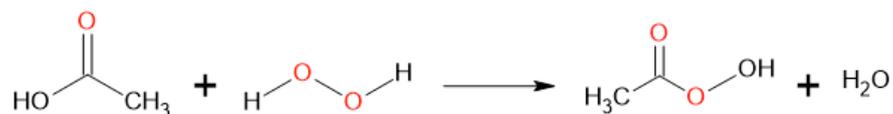
#### 3.3.1.1 Rotas de Epoxidação

O processo de epoxidação é geralmente realizado com perácidos produzidos a partir de um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio. Dentre as opções de ácido carboxílico a ser usado, é possível utilizar o ácido fórmico, formando o ácido perfórmico,

ou ácido acético, gerando o ácido peracético. Observou-se que a seletividade associada à formação de epóxido é mais alta quando são usados agentes epoxidantes a base de ácido acético, com uma conversão 10% maior de insaturação etilênica em epóxidos e uma quantidade menor de subprodutos indesejáveis formados. Uma explicação para isso é que, devido à atividade muito alta do ácido fórmico, o peróxido de hidrogênio é decomposto rapidamente, esgotando o oxigênio para reação (PETROVIC et al., 2002). Outra vantagem do uso de ácido acético (AA) para a obtenção de perácidos é a sua disponibilidade, o preço relativamente baixo, sua alta eficiência de epoxidação e sua razoável estabilidade a temperaturas moderadas (GOUD et al., 2007). Além disso, a epoxidação com ácido peracético pode ser realizada em meio aquoso, não aquoso, homogêneo e heterogêneo.

O processo de epoxidação do óleo vegetal pelo método convencional ocorre em duas etapas. A primeira é a reação de formação do perácido, que ocorre em fase aquosa, como mostrado na Figura 9.

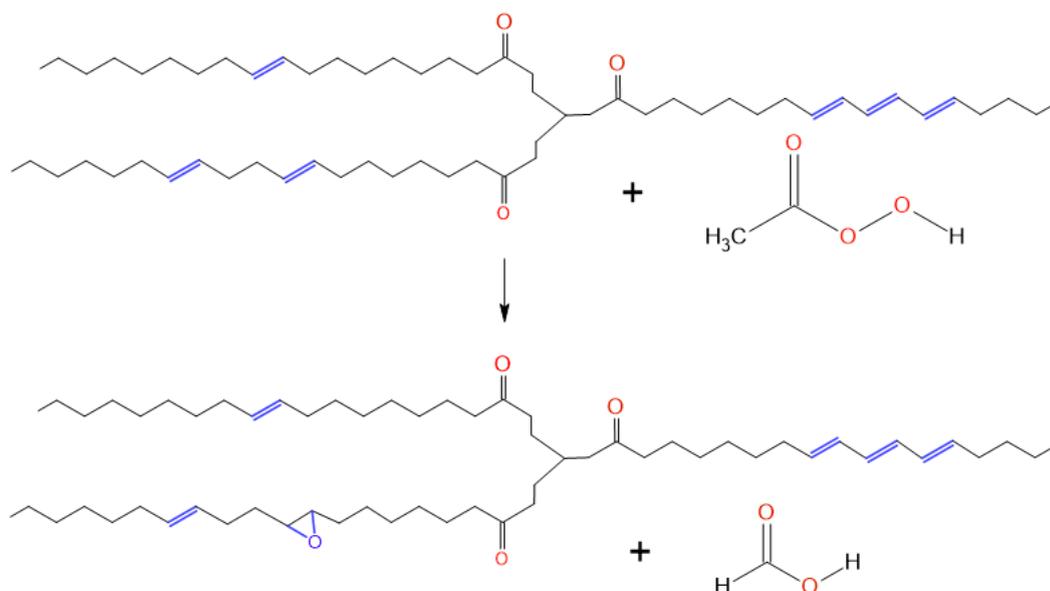
Figura 9 - Reação de formação do perácido



Fonte: Autora “adaptado de” Quadro, 2015, p. 23

A segunda etapa é a reação de epoxidação propriamente dita, que ocorre na fase oleosa. O ácido reage com as duplas ligações do óleo vegetal, formando o anel oxirânico e regenerando o ácido carboxílico inicial (LA SCALA; WOOL, 2002), como exemplificado na Figura 10.

Figura 10 - Reação de epoxidação do óleo vegetal com ácido peracético



Fonte: Autora “adaptado de” Moreno et al., 2017, p. 3

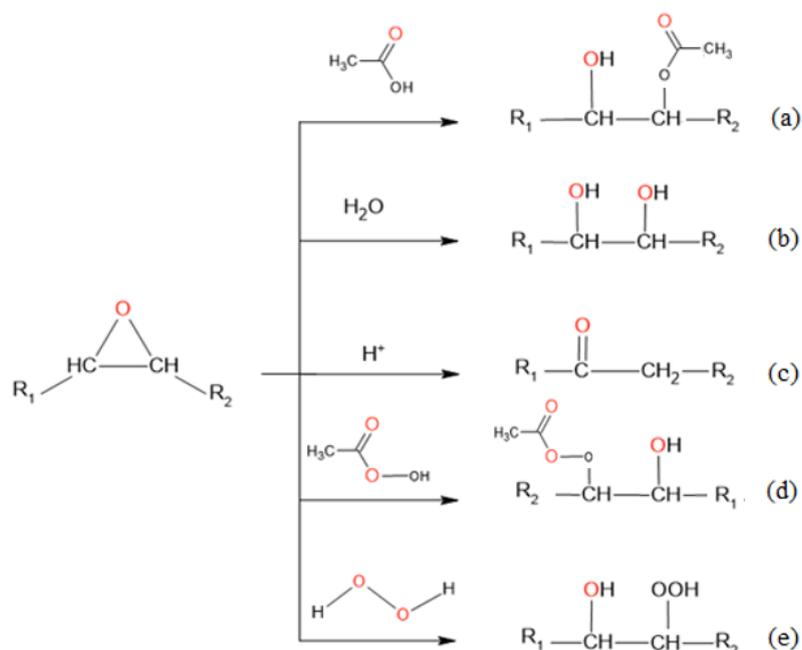
Santacesaria et al. (2010) estudaram a cinética das reações de epoxidação com óleo de soja com a formação de perácido “in situ”. Os autores propuseram uma simplificação do modelo reacional, considerando-o como apenas uma fase. Nesse caso, a reação foi considerada de primeira ordem tanto para a etapa de formação do perácido como para a etapa de epoxidação das duplas ligações do óleo de soja (insaturações).

### 3.3.1.2 Degradação do anel oxirânico

Estudos da degradação de anel oxirânico e sua cinética também são fundamentais, uma vez que esse processo ocorre simultaneamente com a reação de epoxidação. São reações indesejáveis, principalmente para o mercado de PVC, uma vez que a quebra do anel oxirânico resulta na formação de hidroxilas, o que reduz a compatibilidade do óleo epoxidado com o polímero (QUADROS, 2015).

As seguintes reações da clivagem do anel epóxi que podem ocorrer são demonstradas na Figura 11 de (a) até (e) na presença de alguns reagentes como ácido fórmico, ácido acético, água, peróxido de hidrogênio e  $\text{H}^+$  que atuam como nucleófilos e atacam o carbono com menor impedimento estérico do anel. Dessa forma, em todas as reações ocorre a quebra do anel e a formação de um álcool, exceto na reação com  $\text{H}^+$ , pois ele sofre um rearranjo a uma cetona, que é mais estável.

Figura 11 - Clivagem do anel oxirânico



Fonte: Autora “adaptado de” Jankovi’c et al., 2017, p. 727

O anel epóxi reage facilmente com ácidos, bases, nucleófilos e eletrófilos. Estas reações ocorrem simultaneamente à formação do epóxido e, assim, o tempo de reação torna-se um parâmetro importante a ser monitorado, pois o produto epoxidado fica suscetível às reações de abertura do anel oxirânico (RITTNER, 2001).

Campanella et al. (2005) estudaram a degradação dos anéis oxirânicos de óleos epoxidados na presença de ácido fórmico e outros compostos em condições de trabalho semelhantes (40 °C; 350 rpm; 180 minutos). Na Tabela 4 são apresentados os valores percentuais de degradação dos anéis do óleo de soja de 9 condições estudadas, que diferem entre si nas proporções molares de reagentes presentes.

Nota-se que nas condições 1 e 2, nas quais não há presença de peróxido de hidrogênio, a conversão de anel oxirânico é menor do que nas condições 3 e 4 respectivamente, pois a degradação aumenta levemente com o aumento da quantidade de ácido fórmico. Percebe-se que o aumento da proporção molar de água no meio indicada nos modelos 3 e 4 leva a uma menor conversão de anel oxirânico e a um aumento na degradação do anel oxirânico. Além disso, os autores concluíram que, quanto maior for a molaridade do ácido fórmico, maior será a degradação do anel, conforme as condições 5, 6 e 7. Concluíram ainda que a degradação dos anéis é maior quando há a presença de peróxido de hidrogênio no meio.

Tabela 4 - Degradação do anel oxirânico em diferentes condições

<b>Condição</b>	<b>Composição</b>	<b>Conversão de Anel Oxirânico (%)</b>
1	Óleo Epoxidado/H-COOH = 1/0,3	5,34
2	Óleo Epoxidado/H-COOH = 1/0,5	5,23
3	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O = 1/1,1/0,3	5,27
4	Óleo Epoxidado/H-COOH/ H <sub>2</sub> O = 1/1,1/0,5	5,17
5	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/1,1/0,3	4,96
6	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/2,0/0,3	4,78
7	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/5,0/0,3	4,60
8	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/2,0/0,5	4,30
9	Óleo Epoxidado/H-COOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1/2,0/1	3,19

Fonte: Campanella et al., 2008

### 3.3.1.3 Catalisadores

É comum incluir catalisadores nas rotas de epoxidação devido ao fato da etapa de formação do perácido ser bastante lenta. Catalisadores líquidos inorgânicos, como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), foram testados como catalisadores ácidos sendo o sulfúrico o mais eficaz (DINDA et al., 2008). No entanto, devido à abertura do anel epóxido causada por reações consecutivas deletérias, raramente se obtém elevados rendimentos (CAMPANELLA et al., 2008). A reutilização de catalisadores homogêneos (catalisadores líquidos) é um problema, pois a separação após a reação pode ser difícil. Eles também podem ser extremamente perigosos para a saúde, corrosivos para o equipamento e poluentes ambientais (KISS et al., 2010).

Uma alternativa "verde" é usar uma resina de troca iônica como catalisador heterogêneo (catalisador sólido), pois ele pode ser facilmente recuperado e frequentemente reutilizado, minimizando o potencial de desperdício. Esses catalisadores também são menos perigosos para as pessoas, ao meio ambiente e aos equipamentos.

Uma resina de troca iônica comumente usada é a Amberlyst IR-120, que é uma resina de troca catiônica com uma matriz de estireno-divinilbenzeno contendo sítios funcionais de ácido sulfônico (SO<sub>3</sub>). Os sítios ativos têm uma carga elétrica negativa em excesso. Para que o catalisador cumpra o princípio da eletroneutralidade, ele suporta íons H<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> permutáveis com carga positiva chamados contra-íons. Esses contra-íons são

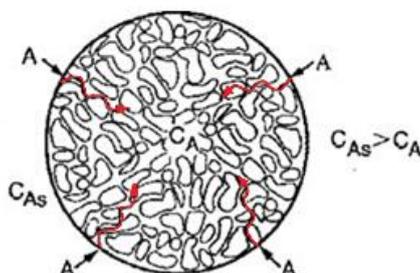
livres para se movimentar dentro da estrutura, bem como deixar a estrutura, desde que seu movimento seja compensado pelos contra-movimentos correspondentes de outros íons com carga semelhante (ZAGORODNI, 2007).

### 3.4 LEI DE VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

Quando uma reação química ocorre com a presença de um catalisador, a cinética da reação pode ser alterada se o catalisador for heterogêneo, isto é, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes.

Uma reação catalítica heterogênea ocorre da seguinte maneira: o reagente  $A$  se difunde da superfície externa do catalisador, a uma concentração  $C_{As}$ , para o interior da partícula, onde a concentração é  $C_A$ , conforme Figura 12. À medida que  $A$  se difunde para o interior da partícula, ele reage sobre os sítios catalíticos das paredes dos poros (FOGLER, 2009).

Figura 12 - Representação da difusão de uma partícula com um catalisador



Fonte: Fogler, 2009

Devido à resistência à transferência de massa nos poros da partícula, pode-se observar duas condições bem claras: (1) se as partículas de catalisador são grandes, a difusão do reagente  $A$  ao interior da partícula não é efetivo e a reação ocorre principalmente nas primeiras camadas do catalisador próximas à superfície. Assim, o centro da partícula não é utilizado e o fator de efetividade (*eta* ou  $\eta$ ) é baixo; (2) se as partículas são pequenas, o reagente  $A$ , apesar da resistência à difusão, consegue se difundir até o centro partícula, utilizando-a completamente para a reação, pois o caminho livre médio é pequeno, permitindo o acesso a todos os sítios ativos (fator de efetividade  $\eta$  próximo de 1). Como resultado, a difusão interna não mais limita a velocidade de reação, que pode então ser expressa através da Equação 1.

$$r = k_r C_{AS} \quad (1)$$

Nessa expressão,  $C_{AS}$  é a concentração na superfície externa e  $k_r$  é a constante global de velocidade, que é uma função do tamanho da partícula. Essa constante global de velocidade aumenta à medida que o diâmetro da partícula diminui.

Uma vez que a quimissorção é geralmente uma parte necessária de um processo catalítico, é necessário discuti-la antes do tratamento das velocidades catalíticas de reação. A letra  $S$  representará um sítio ativo. Sozinha, ela denotará um sítio vazio, sem átomo, molécula ou complexo adsorvido nele. A combinação de  $S$  com outra letra ( $A, S$ ) significará que uma unidade da espécie  $A$  será adsorvida no sítio  $S$ . A espécie  $A$  pode ser um átomo, uma molécula ou alguma outra combinação atômica, dependendo das circunstâncias. Logo, a adsorção de  $A$  no sítio é representada pela Equação 2.



A concentração molar total dos sítios ativos por unidade de massa de catalisador é igual ao número de sítios ativos por unidade de massa dividida pelo número de Avogadro, sendo denominado  $C_t$  (mol/g de catalisador). A concentração molar dos sítios vazios,  $C_v$ , é o número de sítios vazios por unidade de massa de catalisador dividido pelo número de Avogadro e  $C_{i,S}$  é a concentração na superfície de sítios ocupados pela espécie  $i$  (mol/g de catalisador.). Na ausência de desativação do catalisador, considera-se que a concentração total de sítios ativos permanece constante (FOGLER, 2009). Na Figura 13 são apresentadas as espécies  $A$  e  $B$  sobre um sítio. Para o sistema mostrado, foi elaborado o balanço de sítios e foi definido que a concentração total dos sítios é representada pela Equação 3.

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S} \quad (3)$$

Figura 13 – Sítios vazios e ocupados com as espécies A e B

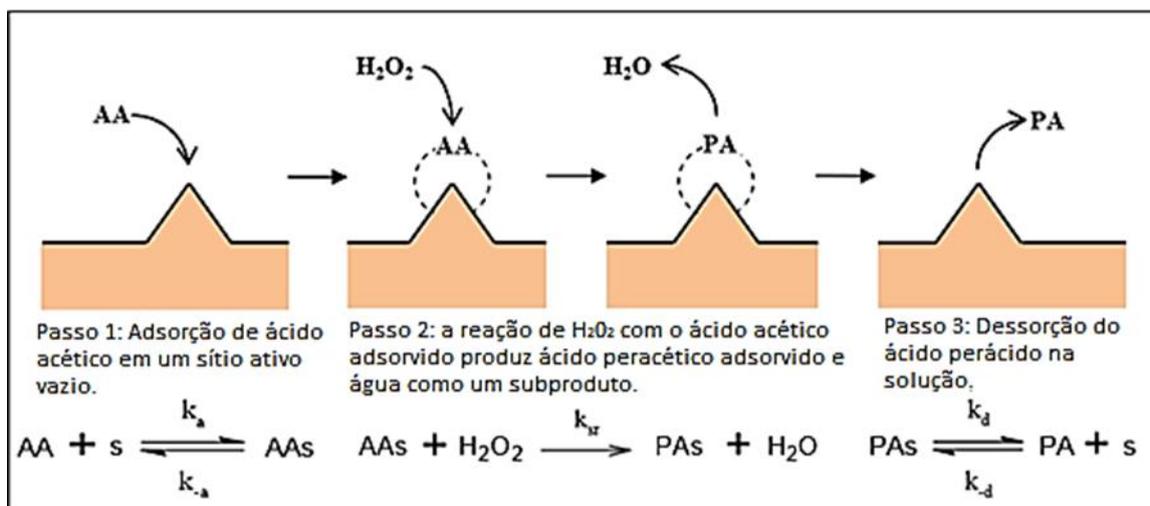


Fonte: Fogler, 2009

Quando o assunto é epoxidação de óleos vegetais, a formação de perácido inclui

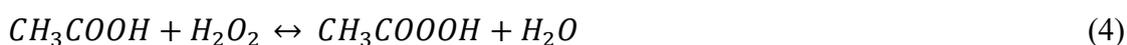
diferentes etapas, como difusão de reagentes nos poros do catalisador, adsorção de reagentes na superfície do catalisador, reação na superfície do catalisador e difusão dos produtos do catalisador para a mistura reacional. A Figura 14 apresenta as etapas de adsorção, reação na superfície e dessorção para a reação de interesse.

Figura 14 - Representação da adsorção e dessorção nos sítios catalíticos



Fonte: Cooney et al., 2011

A epoxidação com ácido peracético formado *in situ* na presença de um catalisador é um processo catalítico heterogêneo no qual a formação de ácido peracético é uma reação catalisada por um sólido ácido, e é representada pela Equação 4.

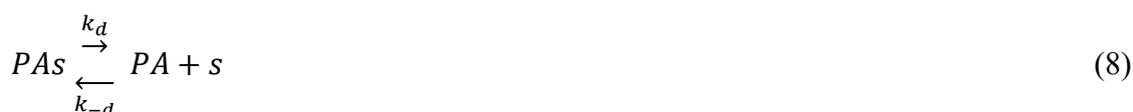
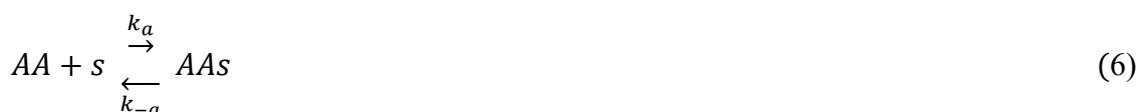


A reação de epoxidação que envolve a formação do anel epóxi é uma reação não catalisada e pode ser observada na Equação 5.



O conjunto de reações que representa a epoxidação utilizando como agente oxidante o ácido peracético é apresentado nas Equações 6 a 11, nas quais as variáveis  $k$  estão associadas às diversas constantes cinéticas. Inicialmente, ocorre a adsorção do ácido acético ( $AA$ ) no sítio ativo ( $s$ ) (Equação 6), para formar ácido acético adsorvido ( $AAs$ ).

Na sequência, o ácido acético no sítio ativo (*AAs*), em contato com o hidrogênio do peróxido ( $H_2O_2$ ), reage para formar ácido peracético adsorvido no sítio (*PAs*) e água ( $H_2O$ ) como subproduto (Equação 7). Ocorre em seguida a dessorção do ácido peracético (Equação 8), que irá reagir com as insaturações do óleo de soja (*EN*) para formar óleo de soja epoxidado (*EO*) e o ácido acético (Equação 9). As equações 10 e 11 representam as reações indesejadas do sistema: degradação do anel oxirânico com ataque dos nucleófilos (*AA*) e degradação do ácido peracético (*PA*), nas quais (*U*) é um produto indesejado (JANKOVIČ et al., 2001).

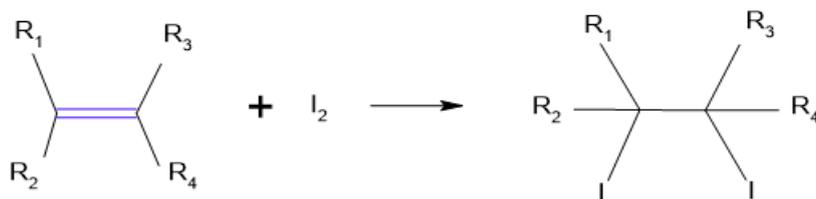


### 3.5 ÍNDICE OXIRÂNICO (*IO*) E ÍNDICE DE IODO (*II*)

O índice de iodo (*II*) é uma medida da insaturação de gorduras / óleos e expressa a quantidade de iodo, em g, capaz de reagir com as insaturações presentes em 100 g de amostra de óleo epoxidado. Na indústria de óleo, o *II* é geralmente determinado por titulação com solventes apropriados. Diferentes métodos estão disponíveis para determinar o *II* de gorduras e óleos, tais como os Wijs, Hanus e Hubl (PAQUOT, 1979), Hofmann e Green (COCKS, 1966), e métodos de Rosenmund-Kuhnenn (ROSSELL,

1987). Embora muitos métodos foram desenvolvidos, o método Wijs é considerado o padrão, e é o mais amplamente utilizado (HARYATI et al., 1998). Na Figura 15 observa-se como ocorre a ligação do iodo ao quebrar a dupla ligação da cadeia carbônica. O cálculo do *II* pode ser feito utilizando-se a Equação 12, na qual  $M_{I_2}$  indica a massa molar do iodo molecular,  $\rho_{org}$  representa a densidade da fase orgânica e  $C_{DB}$  representa a concentração das duplas ligações.

Figura 15 - Reação do óleo com Iodo



Fonte: Autora.

$$II = 100 \frac{m_{I_2}}{m_{amostra}} = 100 \frac{n_{I_2} M_{I_2}}{\rho_{amostra} V_{amostra}} = 100 \frac{n_{DB} M_{I_2}}{\rho_{org} V_{amostra}} = 100 \frac{M_{I_2}}{\rho_{org}} C_{DB} \quad (12)$$

Já o número oxirânico, também conhecido como índice oxirânico (*IO*), descreve a quantidade de grupos epóxi presentes na fase oleosa, isto é, quantos grupos oxirânicos foram formados no produto epoxidado. O *IO* é calculado usando a Equação 13, na qual  $M_O$  é a massa molar do átomo de oxigênio,  $C_{EO}$  a concentração do óleo de soja epoxidado e  $\rho_{org}$  representa a densidade da fase orgânica.

$$IO = 100 \frac{M_O}{\rho_{org}} C_{EO} \quad (13)$$

### 3.5 ESTADO DA ARTE NA EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

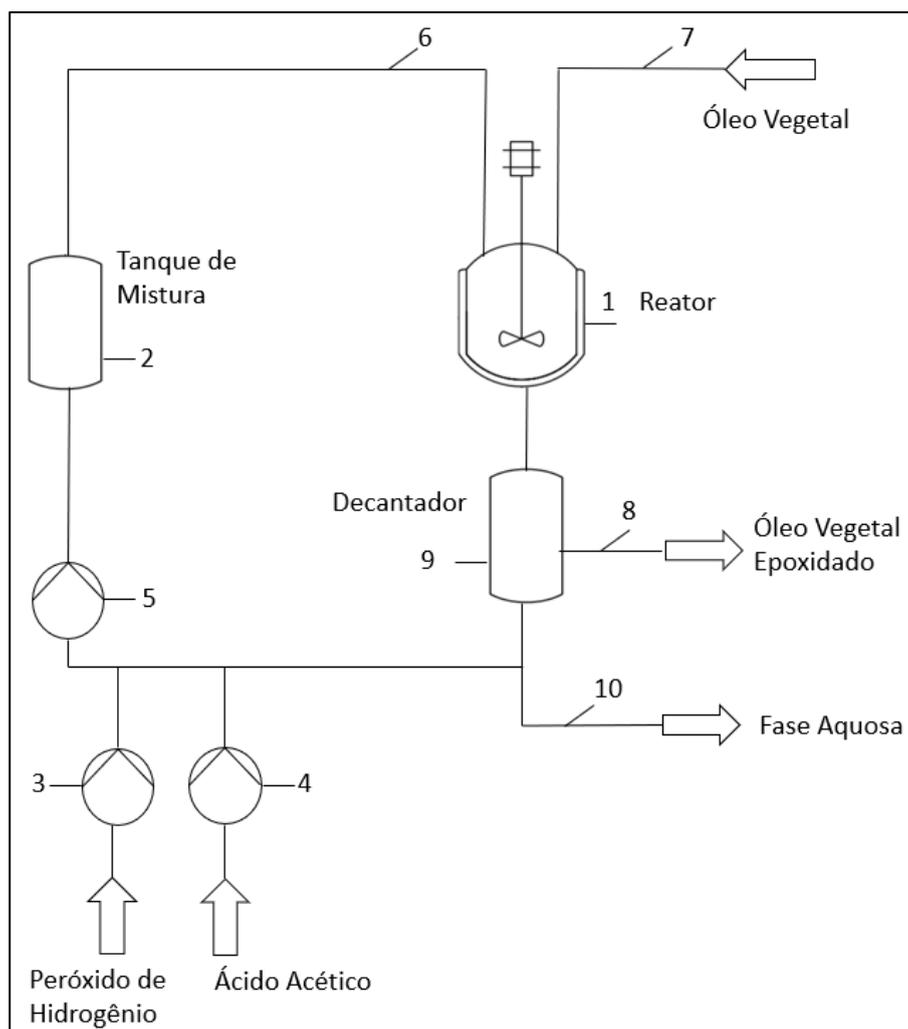
A patente americana de Dieckelmann et al. (1986) descreve um processo contínuo de produção de óleo epoxidado de soja, em que se promove a reação utilizando vários reatores em sequência contendo sistema de separação entre eles. As separações intermediárias aos sistemas reacionais reduzem a possível degradação dos anéis

oxirânicos, porém não resolvem o problema da velocidade da reação, uma vez que a proposta do uso de vários reatores (multi-estágio) agitados mecanicamente não leva em conta a remoção eficiente de calor. Assim, esse processo contínuo não chegou a ser adotado industrialmente.

A patente proposta por Eckwert et al. (1984) também descreve o processo contínuo para produção de óleo epoxidado de soja e descreve o fluxograma simplificado do processo. O fluxograma simplificado e adaptado é apresentado na Figura 16. Como pode ser observado, ao reator (1) é adicionado um óleo vegetal (corrente 7) juntamente com um ácido peracético (corrente 6) previamente preparado a partir de ácido acético e peróxido de hidrogênio (2). Depois que o óleo é completamente epoxidado, o produto desejado (óleo vegetal epoxidado) é removido do reator (1).

A corrente de ácido que flui através do reator (1) é recuperada separadamente da fase oleosa (corrente 9). Peróxido de hidrogênio e ácido acético são adicionados ao ácido de recirculação (corrente 9). Dessa forma, a fase aquosa recuperada retorna ao reator (1).

Figura 16 - Fluxograma do processo contínuo de epoxidação



Fonte: Autora “adaptado de” Eckwert et al., 1984, p. 2

Rangarajan et al. (1995) apresentaram uma análise detalhada e demonstraram que a velocidade de reação pode ser significativamente aumentada se as questões de transferência de massa (agitação extrema) e remoção de calor (resfriamento máximo) forem resolvidas.

Outro estudo, realizado por Hang e Yang (1999), apresenta a modelagem matemática para um processo de epoxidação contínuo em cascata, usando vários reatores agitados mecanicamente, porém sem realizar separação em cada estágio. Apesar de se tratar de uma modelagem usando óleo da pupa de bicho-da-seda, os conceitos são aplicáveis para a epoxidação de óleo de soja. O modelo matemático sugere que o processo contínuo é possível e viável em escala industrial, mas não aprofunda a questão para calcular as velocidades de reação em condições de máxima remoção de calor. Os autores também não avaliaram o efeito potencial na reação do aumento do número de reatores de

3 ou 4 para um número maior, o que simularia uma aproximação de reação contínua em reator tubular.

Rethwisch et al. (2005) avaliaram a reação de epoxidação com o uso de surfactantes que promovem um ambiente de microemulsão, otimizando a transferência de massa. Microemulsão é uma forma estável de emulsão, onde as partículas são tão reduzidas que não são visíveis a olho nu e a suspensão se apresenta como uma única fase. Esses pesquisadores analisaram esse efeito na presença de uma variedade de surfactantes, observando a conversão final da reação de epoxidação. A dificuldade de separação eficiente dos emulsificantes após a reação, no entanto, compromete a viabilidade comercial desse processo.

Em outro estudo (HAN et al., 2010) mostram o efeito de melhoria da velocidade aparente da reação através de intensificação de mistura por ultrassom. A conversão, determinada pela análise de anel oxirânico formado, foi 17% mais alta que a da reação sem ultrassom. Verificou-se também neste estudo que o aumento da área de transferência de massa entre as fases reduziu o tempo de reação praticamente à metade. Em estudo semelhante (HAN et al., 2010b), usando o ácido acético no lugar do ácido fórmico e ácido sulfúrico como catalisador, observou uma melhora maior do que 29% na conversão reacional e uma redução do tempo da reação em mais que 50%, quando comparados aos processos de agitação mecânica. O estudo, porém, se valeu da adição gradativa de peróxido devido à limitação da troca de calor, o que faz com que os tempos totais de reação sejam longos.

No experimento descrito por Santacesaria et al. (2010), os autores apresentaram a possibilidade teórica de intensificar a reação, aumentando sua velocidade através do uso de microreatores. A proposta era proporcionar uma troca térmica mais eficiente, a fim de evitar que a temperatura subisse excessivamente e provocasse a degradação do peróxido.

No estudo de Kralisch et al. (2012) propôs-se uma metodologia para avaliar a viabilidade de intensificação da reação de epoxidação do óleo de soja, sugerindo-se que um dos principais fatores limitantes é a remoção de calor. Além disso, Santacesaria et al. (2011) usaram um modelo matemático para mostrar que é possível realizar a reação em reator contínuo, onde os reagentes seriam adicionados integralmente e a remoção de calor seria maximizada.

O estudo de He et al. (2013) tratou da reação em microrreatores, catalisada por ácido sulfúrico e sal dissódico de ácido etileno diamina tetraacético (EDTA 2Na ou em Inglês Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt,  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ ). Nessa condição

de microfluxo, a reação apresentou excelente conversão (índice oxirânico de 7,3 %). A proporção molar de ácido fórmico utilizada foi de 1:1 em relação ao peróxido de hidrogênio e a proporção molar de peróxido foi 8:1 em relação às duplas ligações do óleo de soja. As condições do experimento, entretanto, não eram reaplicáveis em maior escala e ainda haveria questão do custo devido a grande proporção de ácido fórmico adicionado ao sistema.

Quadro (2015) propôs potenciais alternativas aos processos adotados anteriormente, buscando entender as condições necessárias e viáveis em escala industrial para redução do ciclo da reação e remoção de calor do sistema.

Diferentes estudos sobre a cinética das reações descritas anteriormente são encontrados na literatura. Visando avaliar tais fatores cinéticos, na Tabela 5 são indicados os parâmetros para a reação de formação do perácido acético, levantados por diferentes autores. Além disso, na Tabela 6 são indicados os parâmetros cinéticos para a reação de epoxidação, para diferentes ácidos carboxílicos e modos de operação. Todos os parâmetros cinéticos se referem à temperatura de 70 °C.

Tabela 5 - Energia de ativação ( $E_a$ ) e Constante cinética ( $k$ ) da reação de formação do perácido de diferentes trabalhos de epoxidação do óleo de soja

Referência	Reator	Reagente	$E_a$ / (J/mol)	$k$
a	Semi-Batelada	Ácido Acético	11390	$1,78 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
b	Contínuo	Ácido Acético	78018	$5,53 \cdot 10^{-5} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
c	Batelada	Ácido Fórmico	47724	$1,09 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
d	Contínuo	Ácido Fórmico	47724	$1,09 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
e	Contínuo	Ácido Fórmico	46000	$1,69 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
f	Contínuo	Ácido Fórmico	43524	$3,08 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$
g	Contínuo	Ácido Fórmico	150000	$0,24 \text{ L}/\text{mol} \cdot \text{s}$
h	Contínuo	Ácido Fórmico	44270	$3,76 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$

Fonte: Autora

Nota: (a) Moreno et al. (2017); (b) Rangarajan et al. (1995); (c) Santacesaria et al. (2010); (d) Santacesaria et al. (2011); (e) Wu et al. (2016); (f) Wu et al. (2018); (g) Zheng et al. (2016); e (h) Di Serio et al. (2017).

Tabela 6 - Energia de ativação ( $E_a$ ) e Constante cinética ( $k$ ) da reação de epoxidação de diferentes trabalhos de epoxidação do óleo de soja

Referência	Reator	Reagente	Catalisador	$E_a$ (J/mol)	$k$ (L/mol·s)
a	Semi-Batelada	Ácido Acético	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,6%w)	24.890	$2,80 \cdot 10^{-5}$
b	Contínuo	Ácido Acético	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,5%w)	76.677	0,337
c	Batelada	Ácido Fórmico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,8%w)	104.289	$3,33 \cdot 10^{-2}$
d	Contínuo	Ácido Fórmico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,8%w)	104.289	$3,33 \cdot 10^{-2}$
e	Contínuo	Ácido Fórmico	Metanol (0,3%w)	41.000	$9,87 \cdot 10^{-3}$
f	Contínuo	Ácido Fórmico	-	78.445	$4,04 \cdot 10^{-2}$
g	Contínuo	Ácido Fórmico	-	61.600	$6,97 \cdot 10^{-3}$
h	Contínuo	Ácido Fórmico	Amberlyst-16	40.285	$1,02 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Autora

Nota: (a) Moreno et al. (2017); (b) Rangarajan et al. (1995); (c) Santacesaria et al. (2010); (d) Santacesaria et al. (2011); (e) Wu et al. (2016); (f) Wu et al. (2018); (g) Zheng et al. (2016); e (h) Di Serio et al. (2017).

Em relação a primeira reação (formação do ácido peracético), todas referências consideraram reação de ordem 3, exceto Zheng et al. (2016), pois não se levou em conta a concentração do catalisador [H<sup>+</sup>]. Na segunda reação (epoxidação), todos os autores consideraram reação de ordem 2.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos materiais, *softwares* e métodos para o desenvolvimento deste trabalho.

### 4.1 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA LITERATURA

Nas tabelas a seguir são apresentados os dados experimentais obtidos no trabalho de Jankovi'c et al. (2001), sendo que na Tabela 7 encontram-se os dados referentes à concentração de óleo de soja (*EN*) em função do tempo (*t*). Uma das premissas adotadas por esses autores é que o ataque nucleofílico ocorra em apenas uma única dupla ligação das cadeias do triglicerídeo. Em razão disso, assumiu-se nesse trabalho que a concentração de óleo de soja seja equivalente a uma única insaturação na cadeia. Na Tabela 8 são apresentados os dados associados à concentração do óleo de soja epoxidado (*EO*) no tempo. Esses dados foram utilizados para comparação com os resultados obtidos da simulação.

Tabela 7 - Concentração de óleo vegetal no tempo

<b><i>t</i> (hora)</b>	<b><i>EN</i> (mol / 100g de óleo)</b>
0,000	0,513
1,977	0,386
3,964	0,298
5,951	0,209
7,944	0,148
8,936	0,141
23,917	0,060

Fonte: Jankovi'c et al, 2001

Nota : a referência apresentada não indicou os erros experimentais.

Tabela 8 - Concentração de óleo de soja epoxidado no tempo

<i>t</i> (hora)	<i>EO</i> (mol / 100g de óleo)
0,000	0,000
1,958	0,113
2,952	0,192
5,947	0,269
9,000	0,303
12,003	0,311
23,968	0,293

Fonte: Janković et al, 2001

Nota : a referência apresentada não indicou os erros experimentais.

## 4.2 CINÉTICA REACIONAL

O sistema reacional proposto por Janković et al (2001) é descrito pelas reações apresentadas nas Equações de (6) até (11), apresentadas anteriormente. Por uma questão de facilidade da leitura, essas reações são novamente escritas e suas leis de velocidades são expressas a seguir.



As respectivas leis cinéticas para essas reações são indicadas nas Equações 14 a 20. Nelas, as variáveis apresentadas em colchetes representam uma concentração expressa em mols da substância por 100 g de óleo,  $C_t$  é a quantidade dos sítios ativos por unidade de massa de catalisador (mol / g cat),  $k_{sr}$  a constante cinética da reação de superfície,  $K_{AA}$  e  $K_{PA}$  são as constantes de equilíbrio e  $k_i$  é uma constante cinética, com  $i = 3, 4, 5$  e  $M_k$  é a massa de catalisador no meio.

$$r_{H_2O_2} = \frac{-M_k C_t k_{sr} K_{AA} [AA] [H_2O_2]}{1 + K_{AA} [AA] + K_{PA} [PA]} \quad (14)$$

$$r_{AA} = \frac{-M_k C_t k_{sr} K_{AA} [AA] [H_2O_2]}{1 + K_{AA} [AA] + K_{PA} [PA]} + k_3 [PA] [EN] - k_4 [EO] [AA] \quad (15)$$

$$r_{PA} = \frac{M_k C_t k_{sr} K_{AA} [AA] [H_2O_2]}{1 + K_{AA} [AA] + K_{PA} [PA]} - k_3 [PA] [EN] - k_5 [EO] [PA] \quad (16)$$

$$r_{EN} = -k_3 [PA] [EN] \quad (17)$$

$$r_{EO} = k_3 [PA] [EN] - k_4 [EO] [AA] - k_5 [EO] [PA] \quad (18)$$

$$r_{H_2O} = \frac{M_k C_t k_{sr} K_{AA} [AA] [H_2O_2]}{1 + K_{AA} [AA] + K_{PA} [PA]} \quad (19)$$

$$r_U = -k_4 [EO] [AA] - k_5 [EO] [PA] \quad (20)$$

Visando simplificar o mecanismo reacional, assumiu-se que na formação do ácido peracético somente o ácido acético ( $AA$ ) é adsorvido quimicamente e não ocorre dissociação. Considerou-se também que não ocorre transferência de massa entre fases, pois o catalisador é sólido e a reação é conduzida sob agitação intensa. Além disso, assumiu-se que o ataque nucleofílico ocorra em apenas uma única dupla ligação e que as cinéticas sejam baseadas em mols de uma insaturação presente no óleo de soja, conforme se comentou anteriormente em relação aos dados experimentais da literatura.

Na Tabela 9 são apresentados os valores das concentrações iniciais dos reagentes

presentes no sistema reacional, enquanto na Tabela 10 constam os parâmetros cinéticos referentes a temperatura a 75 °C, também tomados do trabalho de Jankovi'c et al. (2001).

Tabela 9 - Concentração inicial dos componentes do sistema em batelada

<b>Componentes</b>	<b>C (mol / 100 g de óleo)</b>
Ácido Acético	0,250
Peróxido de Hidrogênio	0,560
Óleo de soja	0,512

Fonte: Jankovi'c et al., 2001

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos na temperatura de 75°C

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
$C_t k_{sr}$	2,267
$K_{PA}$	49,70
$K_{AA}$	0,973
$k_3$	2,765 (100 g de óleo / h·mol)
$k_4$	0,247 (100 g de óleo / h·mol)
$k_5$	$3,073 \cdot 10^{-4}$ (100 g de óleo / h·mol)
$M_k$	1,289 (2% em peso)

Fonte: Jankovi'c et al., 2001

### 4.3 MODELO MATEMÁTICO

Foram escritos balanços materiais para cada um dos  $j$  componentes do meio reacional, para um sistema batelada e a volume constante, conforme a Equação 21. Nessa expressão,  $r_j$  é a velocidade de reação do componente  $j$ ,  $c_j$  a concentração desse componente e  $t$  o tempo. O reator foi modelado considerando-se mistura perfeita, isto é, não há variação da velocidade de reação no espaço.

$$\frac{dc_j}{dt} = r_j \quad (21)$$

Visando o estudo da dinâmica do sistema reacional em batelada, a volume constante, foram utilizados os dados experimentais apresentados por Jankovi'c et al.

(2001). As leis cinéticas foram propostas pelo autor e o sistema de equações diferenciais ordinárias, resultante dos balanços materiais, foi resolvido no *software MatLab*® utilizando a ferramenta ODE15s, utilizada para equações diferenciais rígidas em problemas de valor inicial, com as condições em tempo igual a zero especificadas na Tabela 9. Foram estudadas a influência da variação molar entre os reagentes e da temperatura, para um tempo reacional de 25 horas. O código é apresentado no Apêndice A.

#### 4.4 EFEITO DA RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração de óleo, de ácido acético e de peróxido de hidrogênio na reação de epoxidação, dada em função do índice oxirânico (*IO*), foram realizadas simulações alterando a razão molar de cada componente.

Foram simuladas três condições diferentes, sendo que em cada condição as concentrações de dois componentes eram mantidas fixas, levando-se em conta valores originalmente estudados por Jankovi'c et al. (2001), e se alterava a concentração do terceiro componente. Essas proporções de referência, proveniente do trabalho desses autores, é dada por uma relação óleo de soja / ácido acético / peróxido de hidrogênio igual a 1,0 : 0,5 : 1,1. Os resultados foram simulados em uma temperatura de 75 °C e presença de 5% de catalisador no meio reacional.

Na primeira simulação, a quantidade de peróxido de hidrogênio foi mantida em 1,1 mols por mol de insaturação etilênica do óleo, variando-se a proporção de ácido acético, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 - Variação da proporção molar do ácido acético

<b>Composição</b>	<b>Razão Molar</b>
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,2 : 1,1
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,5 : 1,1
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 1,0 : 1,1

Fonte: Autora

Na segunda simulação, a quantidade de peróxido de hidrogênio foi mantida em 1,1 mols por 0,5 mol de ácido acético, variando-se a proporção do óleo, segundo os

valores mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Variação da proporção molar do óleo

<b>Composição</b>	<b>Razão Molar</b>
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5 : 0,5 : 1,1
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,5 : 1,1
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0 : 0,5 : 1,1

Fonte: Autora

Na terceira simulação, a quantidade de ácido acético foi mantida em 0,5 moles por mol do óleo, variando-se a razão de peróxido de hidrogênio, como indicado na Tabela 13.

Tabela 13 - Variação da proporção molar do peróxido de hidrogênio

<b>Composição</b>	<b>Razão Molar</b>
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,5 : 0,5
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,5 : 1,1
Óleo / CH <sub>3</sub> COOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 : 0,5 : 2,0

Fonte: Autora

#### 4.5 EFEITO DA TEMPERATURA

A influência da temperatura na conversão da reação de epoxidação, dada em função do índice oxirânico (*IO*), foi estudada em quatro diferentes valores: 30 °C, 40 °C, 60 °C e 75 °C. Para isso, as constantes cinéticas foram corrigidas através da lei de Arrhenius, indicada na Equação 22, na qual *k* é a constante de velocidade específica numa temperatura *T*, *k<sub>o</sub>* é a constante cinética numa temperatura de referência *T<sub>o</sub>*, *E<sub>a</sub>* é a energia de ativação e *R* a constante dos gases.

$$k = k_o \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (22)$$

Na Tabela 14 são indicadas as energias de ativação para a reação de formação do perácido e para a reação de epoxidação.

Tabela 14 - Energia de Ativação ( $E_a$ ) das reações do processo de epoxidação

Reação	$E_a$ (J/mol)
Formação do Perácido	1.425
Reação de Epoxidação	83.959

Fonte: Jankovi'c et al., 2017

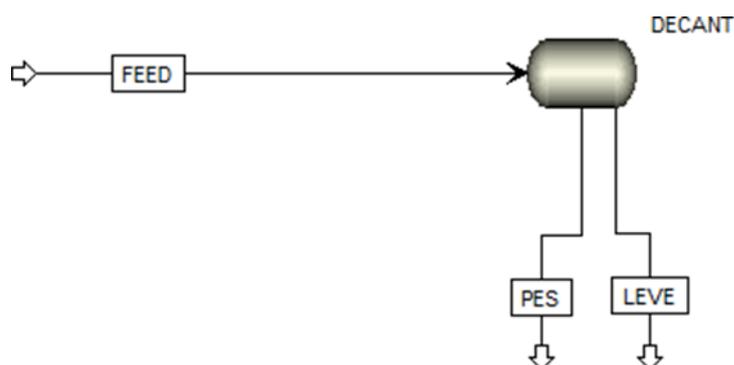
#### 4.6 ESTUDO DO EQUÍLIBRIO DE FASES NO ASPEN PLUS®

Nesta seção, é descrita a metodologia usada para o estudo do equilíbrio de fases no *software Aspen Plus®*, da reação de epoxidação do óleo de soja a partir do ácido acético e peracético.

##### 4.6.1 Simulação do equilíbrio de fases

Sabe-se que o sistema estudado nesse trabalho apresenta duas fases imiscíveis entre si, conforme se descreveu na revisão da literatura. O equilíbrio de fases foi simulado em Aspen Plus, utilizando-se a operação unitária *decantação*, como indicado na Figura 17.

Figura 17 - Simulação do equilíbrio de fases



Fonte: Autora

Na corrente de alimentação, chamada de “FEED”, foram definidas a temperatura, pressão, vazão e composição. Na Tabela 15 são indicados os componentes utilizados na simulação, juntamente com sua fórmula e o símbolo de identificação no *software*.

Como não é possível incluir o componente óleo de soja vegetal diretamente, foi incluído o triglicérido com maior percentual na composição do óleo, de acordo com a

Tabela 3. Nesse caso, foi incluído o triglicerídeo linoleico.

Além disso, o *software* não possui em sua base componentes graxos epoxidados. Por isso, foi necessário incluí-lo através da estrutura molecular, opção disponível no *software*. No Apêndice B está detalhado o passo a passo.

Tabela 15 - Componentes utilizados na simulação

<b>Componente</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Fórmula</b>
Ácido Acético	ACETIC-ACID	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Peróxido de Hidrogênio	HYDROGEN-PEROXIDE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ácido Peracético	11-OCTADECY-ACID	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Triglicerídeo Linoleico	TRILINOLEIN	C <sub>57</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>

Fonte: Autora

A análise do estudo do equilíbrio de fases da epoxidação do óleo de soja a partir do ácido acético e ácido peracético foi baseada na variação da temperatura do reator de 35°C, 50°C, 65°C e 75°C e da composição da mistura *M1*, *M2* e *M3*, conforme Tabela 16. Os valores de temperatura e mistura são provenientes do estudo de Janković et al. (2009).

Tabela 16 - Composição da mistura *M1*, *M2* e *M3*

<b>Mistura</b>	<b>Fração Mássica de Água</b>	<b>Fração Mássica de Óleo de Soja</b>	<b>Fração Mássica de Ácido Acético</b>
M1	0,32	0,60	0,09
M2	0,30	0,57	0,13
M3	0,29	0,55	0,16

Fonte: Autora

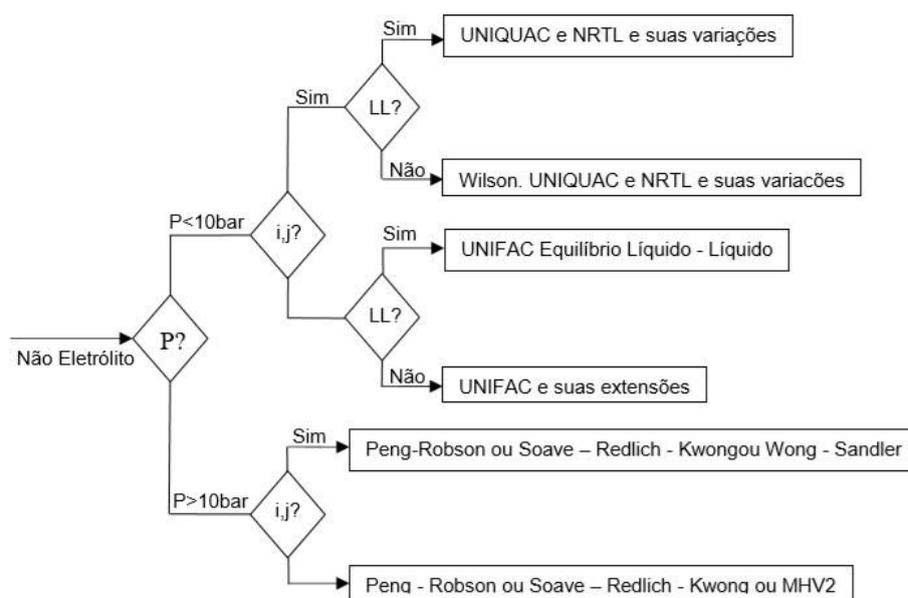
Outro parâmetro importante a ser calculado é o coeficiente de partição do ácido acético ( $K_D$ ) entre o fase orgânica (*org*) e aquosa (*aq*), calculado a partir da condição de equilíbrio da fase líquido-líquido. O coeficiente é definido através da Equação 23. Nessa equação,  $x_{AA}^{org}$  é a fração mássica do ácido acético na fase orgânica e  $x_{AA}^{aq}$  é a fração mássica do ácido acético na fase aquosa.

$$K_D = \frac{x_{AA}^{org}}{x_{AA}^{aq}} \quad (23)$$

#### 4.6.2 Modelos termodinâmicos

Após definição das correntes de entrada, é necessário definir o modelo termodinâmico. Existem vários pacotes termodinâmicos à disposição. Entretanto, a escolha incorreta pode levar a uma diferença significativa nos resultados da simulação. Em contrapartida, qualquer pacote, dentre os corretos, não gera resultados com diferenças significativas entre si. A Figura 18 apresenta uma metodologia para escolha do pacote termodinâmico, sugerida por CARLSON (1996) e utilizada no presente trabalho.

Figura 18 - Diagrama para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo



Fonte: Carlson, 1996

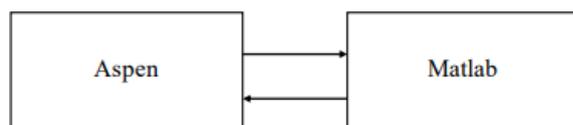
(\*) P? representa a verificação da pressão do sistema;  $i,j$ ? há a necessidade de avaliar os parâmetros de interação e LL? Se há equilíbrio líquido-líquido

Sabe-se que o sistema em estudo opera a baixas pressões, com parâmetros de interação  $i,j$  não conhecidos e se deseja determinar o equilíbrio de fases. Com base nessa observação e no método proposto na figura anterior, utilizou-se o UNIFAC ELL nas simulações.

#### 4.7 INTERFACE ASPEN MATLAB

A simulação dinâmica do processo de epoxidação foi realizada com o auxílio dos *softwares* *Matlab*® e *Aspen Plus*®, a fim de se contemplar a cinética e o equilíbrio entre fases. A interação dos *softwares* foi feita através da criação de uma interface *Aspen - Matlab* mediante programação em *Matlab*®, o qual era responsável por inserir os dados de entrada no *Aspen Plus*® e exportar os dados de saída do *Aspen Plus*® para o *Matlab*®. Essa estrutura é representada esquematicamente na Figura 19, na qual o *Matlab*® atua como “mestre” e o *Aspen Plus*® como “auxiliar”, sendo que as setas indicam dados trocados entre ambos. O código criado é apresentado no Apêndice C.

Figura 19 - Representação da interface Aspen Plus® Matlab



Fonte: Tanque, 2020

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos seguindo a metodologia proposta no capítulo 4.

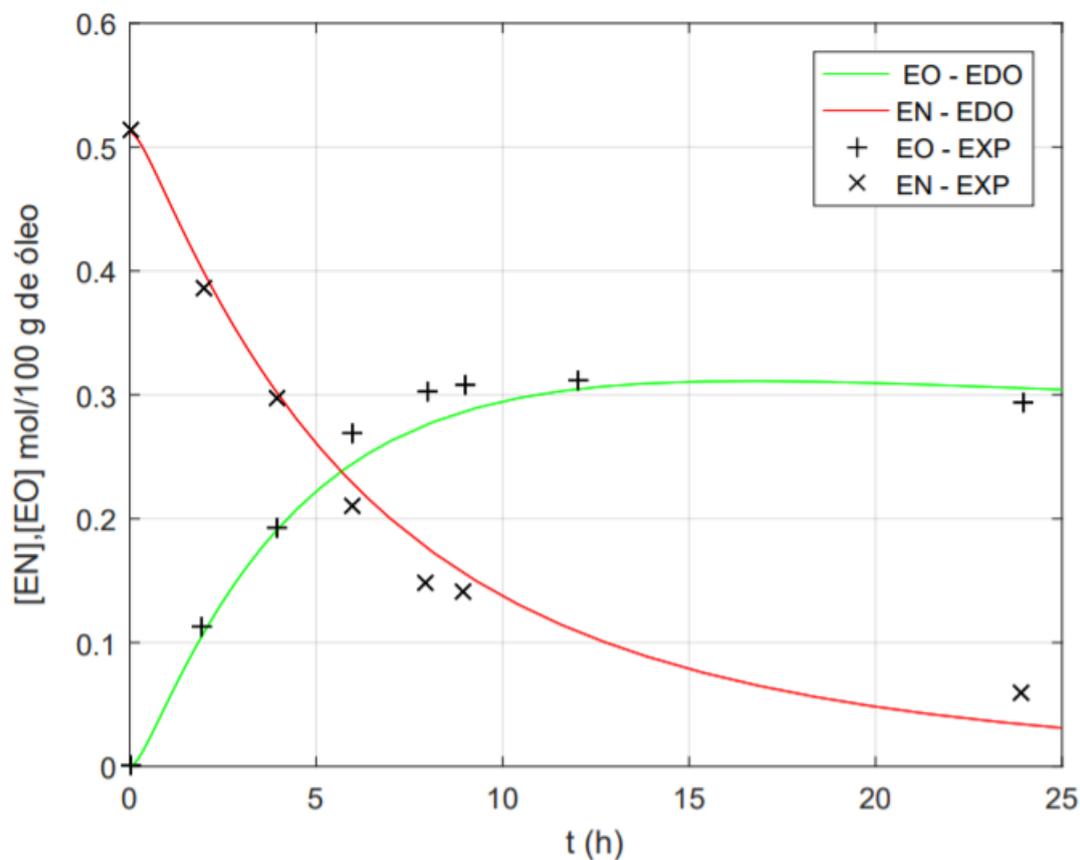
### 5.1 ESTUDO COMPUTACIONAL DA DINÂMICA DO SISTEMA EM BATELADA

Ao submeter o programa cujo código foi elaborado no *Matlab*® para o estudo da dinâmica do sistema reacional em batelada a 75°C, gerou-se o gráfico de concentração do óleo de soja e do óleo de soja epoxidado em função do tempo e comparou-se com os resultados experimentais do estudo de Jankovi'c et al. (2001). Na Figura 20 é apresentado o resultado da simulação, em curvas contínuas, em comparação com os valores experimentais, representados por pontos.

Observa-se que a concentração de óleo de soja [*EN*] diminui ao longo do tempo, já que representa a concentração das insaturações, que são consumidas na reação de epoxidação, gerando os anéis oxirânicos. Já a concentração de óleo de soja vegetal epoxidado [*EO*] tem uma tendência crescente porque se refere aos grupos oxirânicos formados, produtos da reação de epoxidação. A curva da [*EN*] chega em um ponto máximo e tem um leve decaimento nas últimas horas de reação, pois, a partir desse ponto, as reações de degradação do anel oxirânico se tornam mais relevantes, levando a essa queda.

Nota-se ainda que as curvas obtidas a partir da simulação com o modelo cinético proposto apresentam resultados coerentes com os dados experimentais, ou seja, os valores estão próximos aos da literatura.

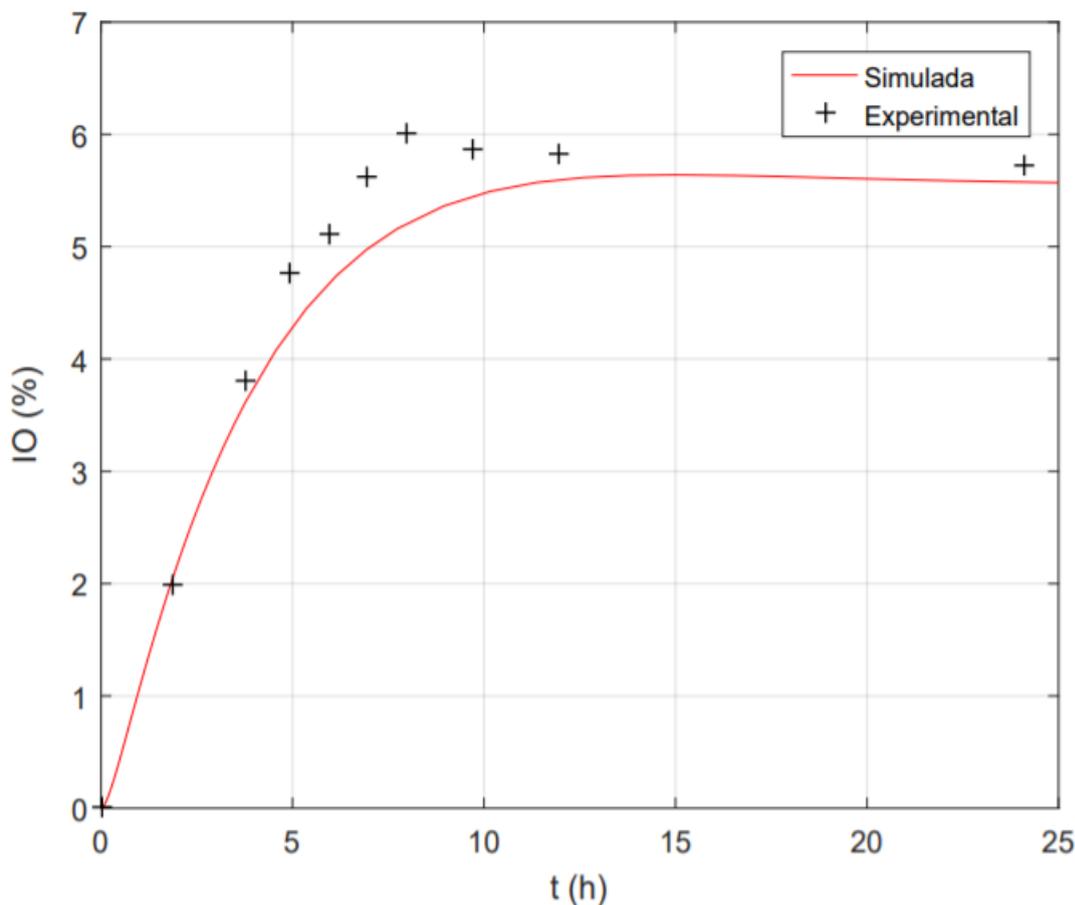
Figura 20 - Comparação da curva de concentração de óleo vegetal em função do tempo



Fonte: Autora

Na Figura 21 é colocado em gráfico o índice oxirânico (*IO*), isto é, o percentual de anéis oxirânicos formados a partir das insaturações do óleo, em função do tempo para os dados experimentais (JANKOVIĆ et al., 2001) e obtido a partir das concentrações de óleo epoxidado calculado e simulado pelo modelo. Essa figura também representa as condições para a reação sendo conduzida a 75 °C, 5% de catalisador e com proporção de óleo / ácido acético / peróxido de 1,0 : 0,5 : 1,1.

Figura 21 - Comparação do índice oxirânico ( $IO$ ) em função do tempo entre os dados experimentais e simulados



Fonte: Autora

Nessa figura, a linha vermelha contínua representa os valores de  $IO$  obtidos pelo modelo e os pontos em preto os dados experimentais. Observa-se a mesma tendência, ou seja, o modelo proposto representa razoavelmente bem os dados experimentais. Nota-se que a partir dos dados experimentais o  $IO$  máximo é de 6%, enquanto que com o modelo proposto este índice é de 5,7%. Esses resultados mostram que, em 13 horas, 5,7% das insaturações do óleo foram convertidas em anéis oxirânicos.

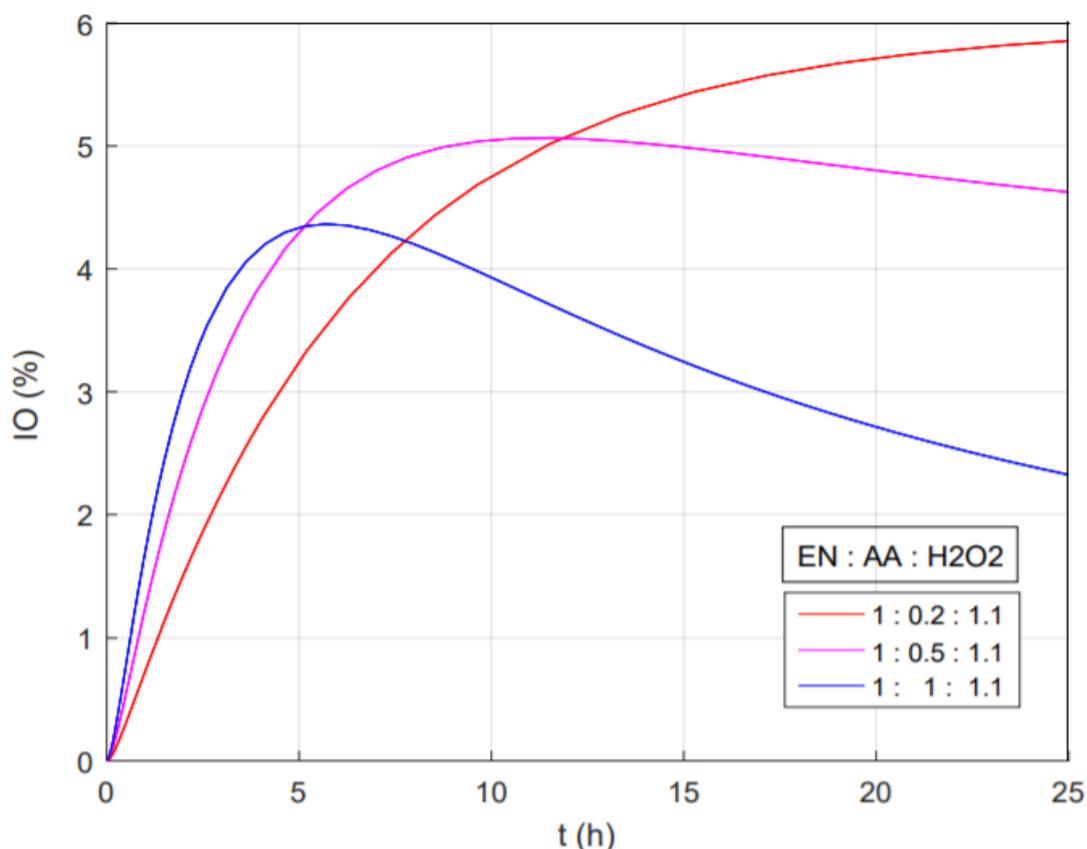
### 5.1.1 Efeito da razão molar dos reagentes

O estudo do efeito da variação das razões molares dos reagentes na reação de epoxidação, dado em função o índice oxirânico ( $IO$ ) e do índice de iodo ( $II$ ), foi realizado seguindo a metodologia descrita na seção 4.4 deste trabalho.

Na Figura 22 é mostrado o resultado da variação da proporção de ácido acético,

mantendo-se a proporção de óleo de soja e peróxido de hidrogênio. Os valores das razões molares deste estudo foram indicados na Tabela 11 e também aparecem especificados na legenda dessa figura, com o intuito de facilitar a interpretação. Vale lembrar que a curva rosa está associada com a condição de referência estudada por Jankovi'c et al. (2001), com temperatura de 75 °C e proporção de óleo de soja / ácido acético / peróxido de hidrogênio de 1,0 : 0,5 : 1,1.

Figura 22 – Índice oxirânico variando-se a proporção molar de ácido acético no tempo



Fonte: Autora

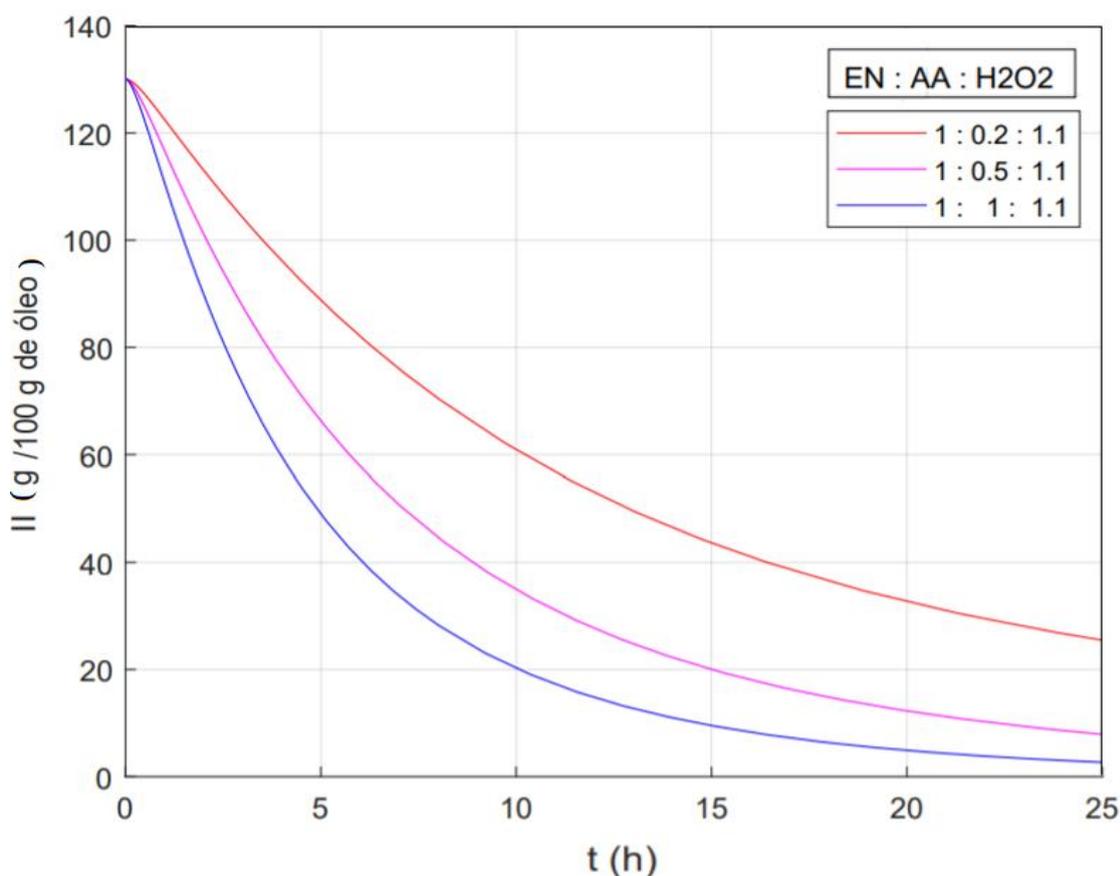
Observa-se na figura que o aumento da proporção de ácido acético ao sistema reacional causa um decréscimo na conversão em grupos epóxi indicada pelo *IO*. Ao utilizar a proporção molar de 0,2 mols de ácido acético (curva vermelha), obtém-se o maior valor de *IO*, mas o tempo de reação é muito maior: 5,8% de conversão em 25 horas de reação. Já na proporção maior, de 1 mol de ácido acético (curva azul), o máximo *IO* foi atingido no menor tempo, porém com uma conversão muito baixa, de apenas 4,3% em 5,2 horas de reação.

Como o ácido acético atua como o transportador de oxigênio e é regenerado após a reação de epoxidação, ele age como um catalisador na reação de epoxidação. No

entanto, o ácido acético também pode atuar como nucleófilo, reagindo com o anel oxirânico. Dessa forma, a razão molar de 0,5 mol de ácido acético por mol de insaturação etilênica (curva rosa) é a melhor opção, uma vez que gera uma taxa relativamente alta de epoxidação e uma taxa pequena de abertura do anel.

Além de observar o índice oxirânico ( $IO$ ), é importante analisar o índice de iodo ( $II$ ), isto é, a medida de insaturações presentes. Se o valor de  $IO$  é alto, ele indica alta conversão das insaturações em anéis oxirânicos, mas se o valor de  $II$  também é alto, significa que ainda há insaturações para reagir e a reação deve continuar. Se o valor de  $IO$  é alto e o valor de  $II$  baixo, significa alta conversão das insaturações em anéis oxirânicos e que poucas insaturações a serem epoxidadas ainda, isto é, a reação poderia ser interrompida nesse instante. Na Figura 23 é apresentado o índice de iodo para as proporções estudadas anteriormente.

Figura 23 - Índice de iodo variando-se a proporção molar de ácido acético no tempo



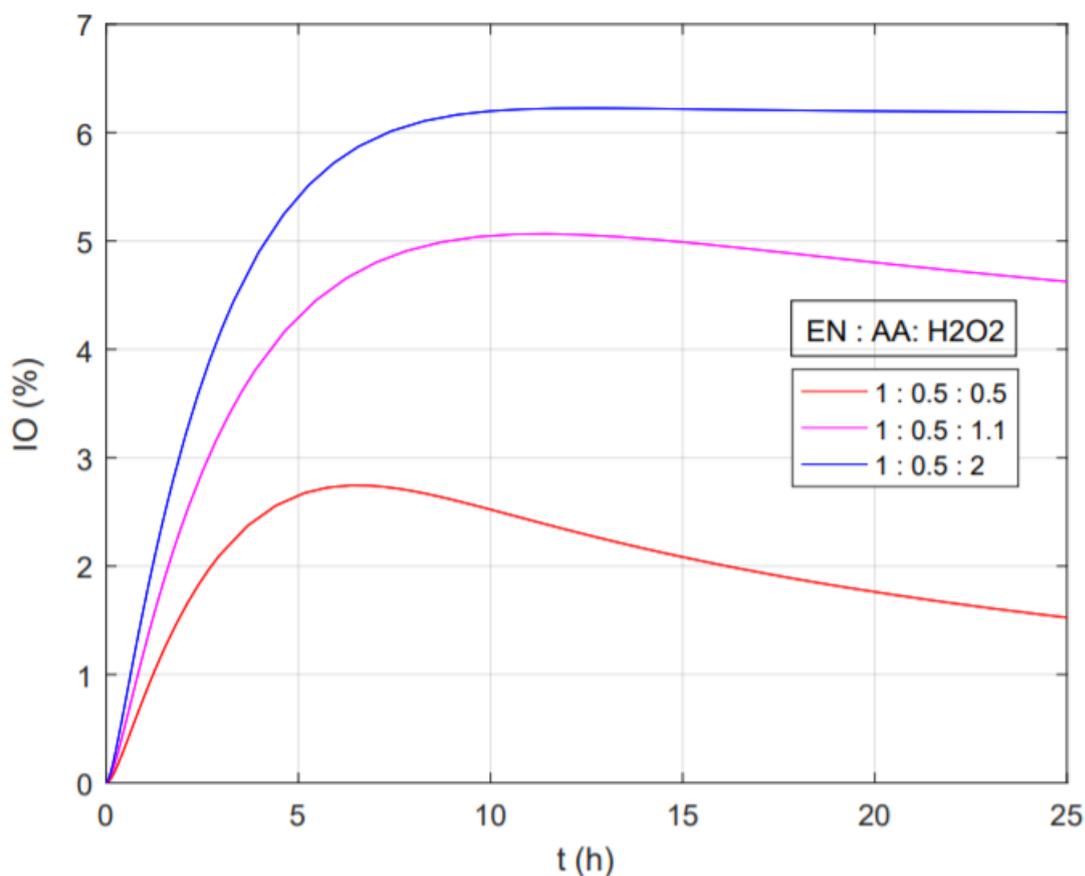
Fonte: Autora

Observou-se anteriormente, na Figura 22, que a menor proporção de ácido acético (curva vermelha) proporcionou um tempo de reação maior. Isso também é observado no

índice de iodo (Figura 23), já que no instante de 25 horas, o *II* é igual a 25 enquanto que nas demais proporções, o *II* atinge valores bem mais baixos, entre 5 e 10. Esses valores mais baixos indicam que as insaturações sofreram reação química.

O efeito da variação da proporção molar do peróxido de hidrogênio no meio reacional em relação aos demais reagentes é mostrado no gráfico da Figura 24. Os valores considerados para este estudo foram indicados na Tabela 12 e também aparecem em destaque na figura apresentada. Mais uma vez, a curva rosa está atrelada às condições estudadas no trabalho de Jankovi'c et al. (2001).

Figura 24 - Índice oxirânico variando-se a proporção molar de peróxido de hidrogênio no tempo



Fonte: Autora

Observa-se que o aumento da proporção molar de peróxido de hidrogênio propicia um aumento na conversão de grupo epóxi indicado pelo aumento do *IO* em função do tempo, podendo atingir um valor máximo de 6,2% em 10 horas de reação para a proporção de 1,0 : 0,5 : 2,0 (curva azul), a maior proporção de peróxido de hidrogênio proposta. Nesse caso, sugere-se que a razão molar ideal de peróxido de hidrogênio para insaturação

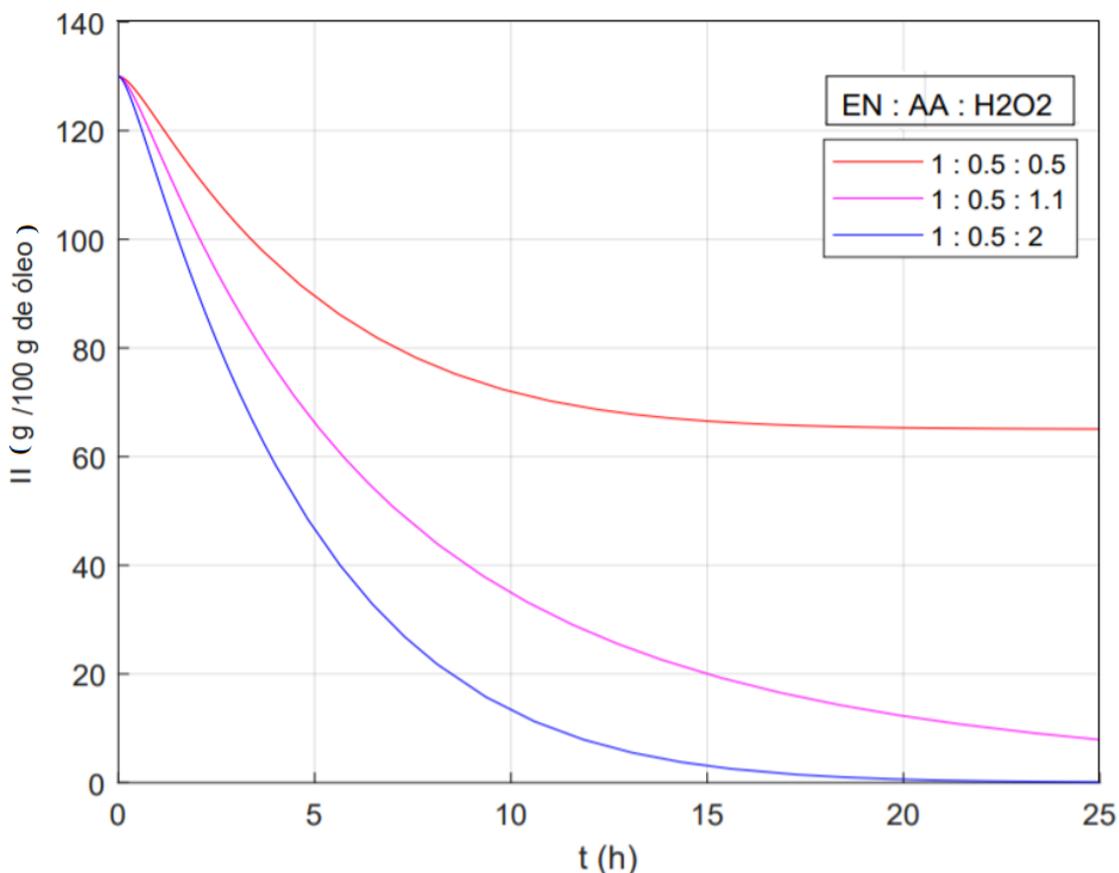
etilênica é 2:1.

No caso da menor proporção de peróxido (curva vermelha), aventa-se que como há uma concentração insuficiente dessa substância, não se consegue oxidar as insaturações do óleo de soja, obtendo-se assim baixos valores de *IO*. Além disso, a partir de aproximadamente 7 horas de reação, deve haver formação considerável de grupos oxirânicos, pois a concentração de peróxido diminui, o que faz com que a degradação destes grupos passe a ser mais importante, levando ao decaimento do *IO*.

Após a análise das curvas, observa-se que é necessário que a proporção de peróxido de hidrogênio seja pelo menos igual às das insaturações. Se for menor, irá faltar peróxido de hidrogênio na reação e, conseqüentemente, muitas insaturações não irão reagir. Se for maior, peróxido de hidrogênio vai estar em excesso e não afetará os resultados.

Da mesma forma, é apresentado o índice de iodo para variação da proporção de peróxido de hidrogênio no tempo, de acordo com a Figura 25.

Figura 25 - Índice de iodo variando-se a proporção molar de peróxido de hidrogênio no tempo

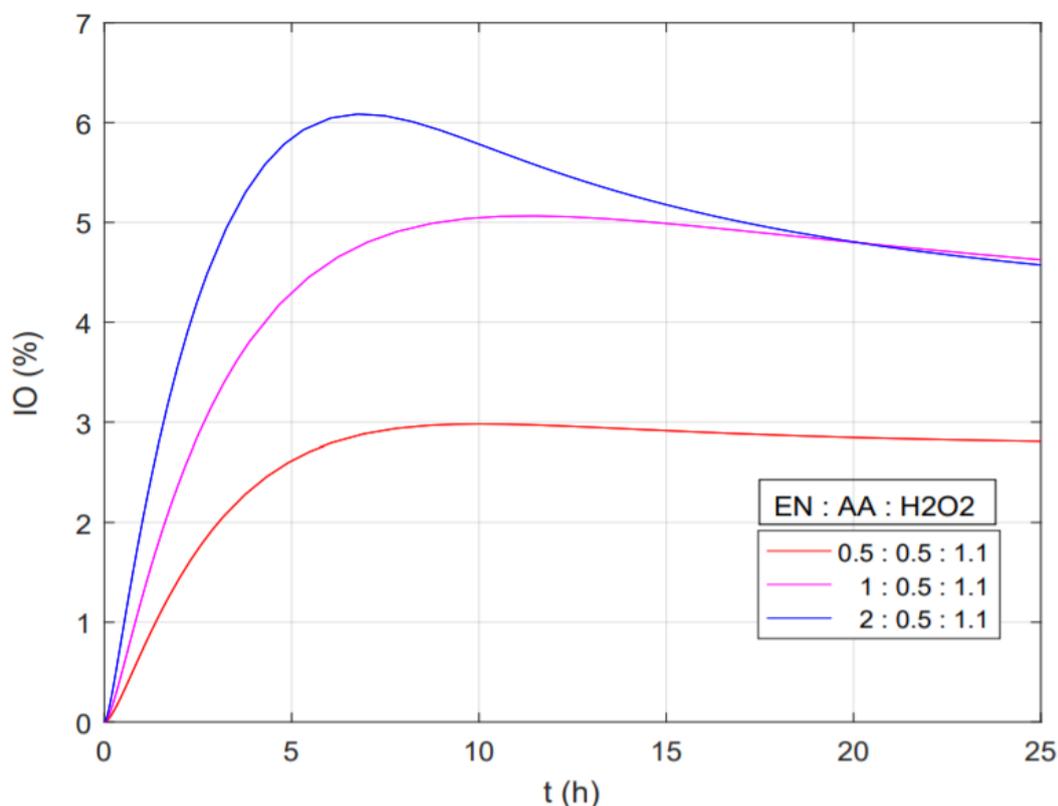


Fonte: Autora

Como citado anteriormente, na menor proporção de peróxido (curva vermelha), há uma concentração insuficiente da substância, impossibilitando a oxidação das insaturações do óleo de soja. Sendo assim, observa-se, na Figura 25, altos valores de  $II$  para essa condição.

Na Figura 26 indica-se o resultado do estudo da influência da variação da proporção molar das insaturações etilênicas (equivalentes à variação da proporção de óleo) em relação aos outros reagentes. As razões molares usadas para este estudo foram apresentadas na Tabela 13 e a curva rosa está associada às condições padrões de Janković et al. (2001).

Figura 26 - Índice oxirânico variando-se a proporção molar de insaturações ( $EN$ ) no tempo



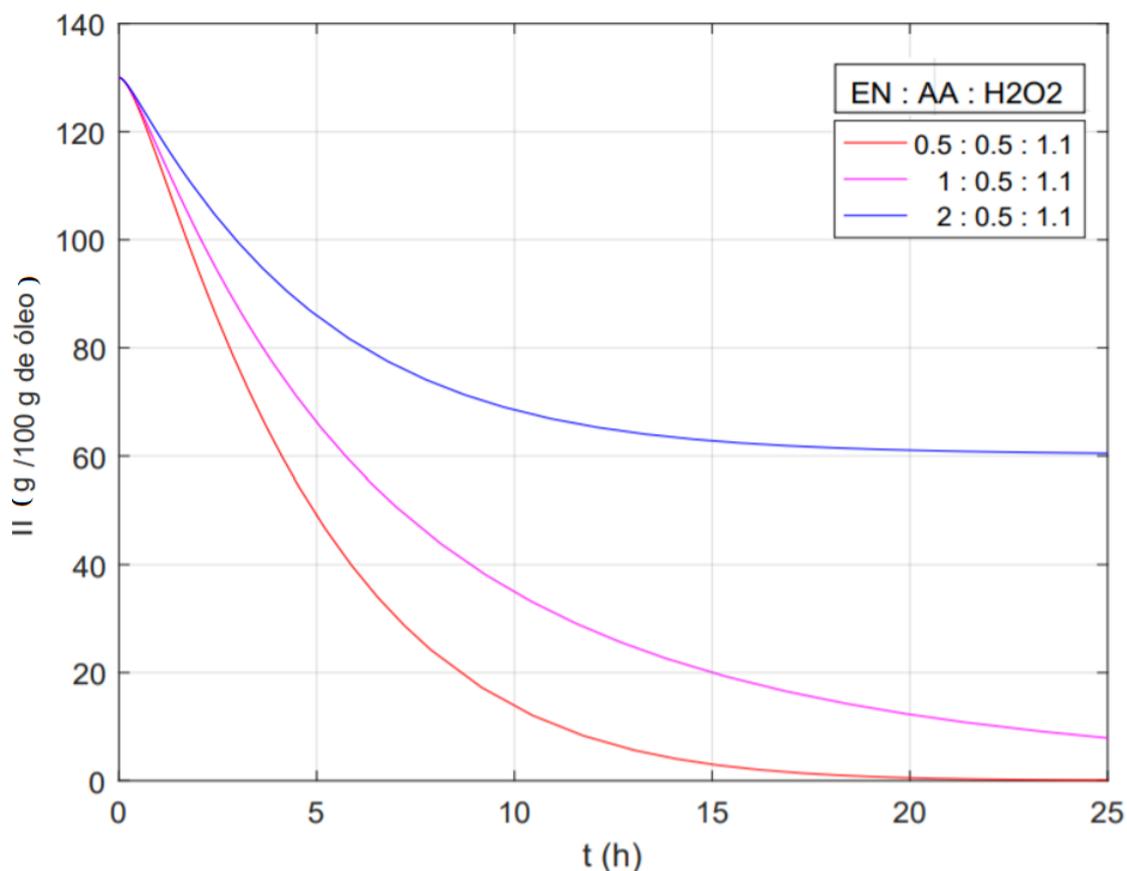
Fonte: Autora

Observa-se que para a menor proporção molar de óleo, houve baixa conversão em anéis oxirânicos, pois a conversão das insaturações depende fortemente desse reagente. Quando a proporção de óleo é aumentada para 2,0 : 0,5 : 1,1 (curva azul), observa-se o maior índice oxirânico, igual a 6,1% em um menor tempo (7 horas), mas tendo em seguida a degradação dos anéis oxirânicos, pois a partir desse tempo, a degradação do anel é maior

que a formação de grupos épxi.

Da mesma forma, é apresentado o índice de iodo para variação da proporção de insaturações do óleo no tempo, de acordo com a Figura 27.

Figura 27 - Índice de iodo variando-se a proporção molar de insaturações (*EN*) no tempo

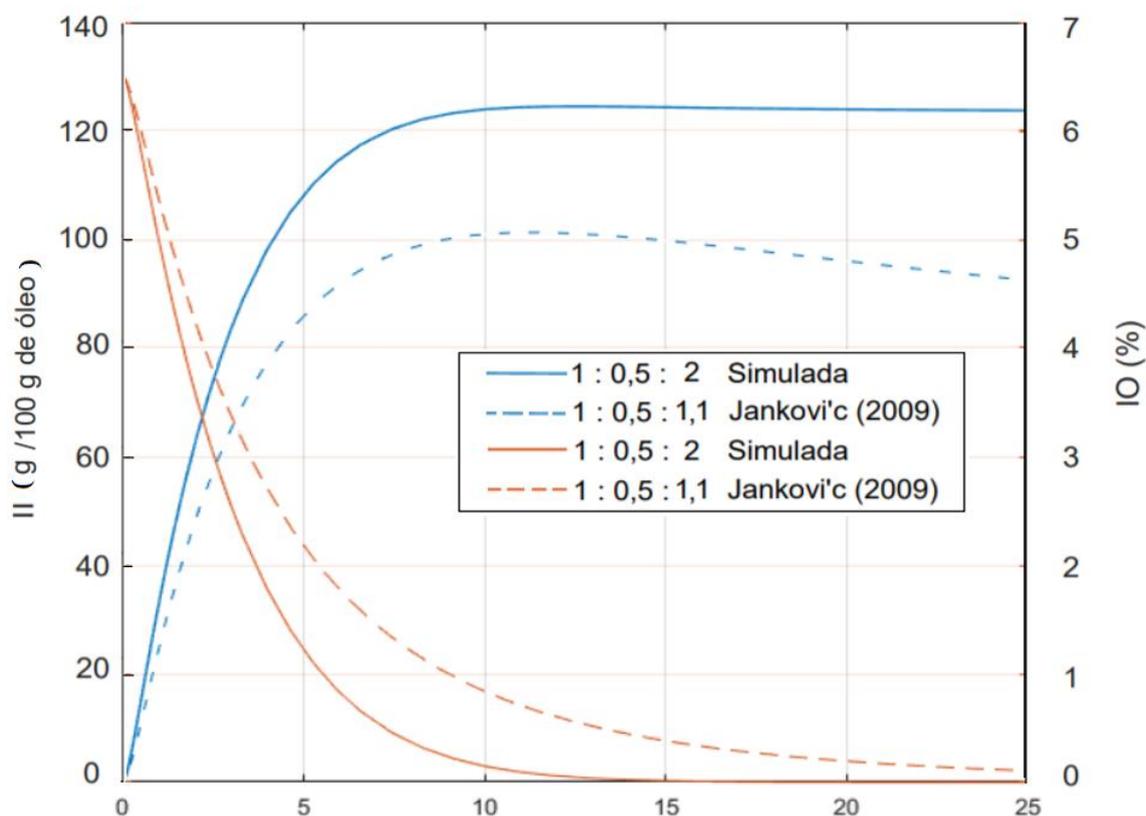


Fonte: Autora

Após a análise de todas as proporções, pode-se concluir que é importante fazer a combinação tanto do índice oxirânico quanto do índice de iodo. Além disso, como Janković et al. (2009) estudaram apenas a variação de ácido acético, esses autores concluíram que a melhor proporção molar da reação de epoxidação é 1,0 : 0,5 : 1,1 de óleo/ácido acético/peróxido de hidrogênio. No entanto, ao realizar a variação de todos os componentes, é possível concluir que a melhor proporção é 1,0 : 0,5 : 2,0 de óleo/ácido acético/peróxido de hidrogênio, isto é, com excesso de peróxido de hidrogênio. Isso pode ser justificado com o maior índice oxirânico, e o menor índice de iodo. A comparação entre o resultado de Janković et al. (2009) e a melhor condição encontrada no presente trabalho é apresentada na Figura 28. As curvas azuis estão associados ao *IO* e as

vermelhas ao *II*. Para um tempo de 10 horas, o índice oxirânico obtido nas condições propostas é superior a 6%, enquanto que no trabalho de Jankovi'c et al. (2009) fica na casa de 5%. Nesse tempo de reação de 10 horas, as condições aqui propostas também levaram a uma melhora no índice de iodo, conforme se nota na Figura 28.

Figura 28 - Comparação das condições reacionais



Fonte: Autora

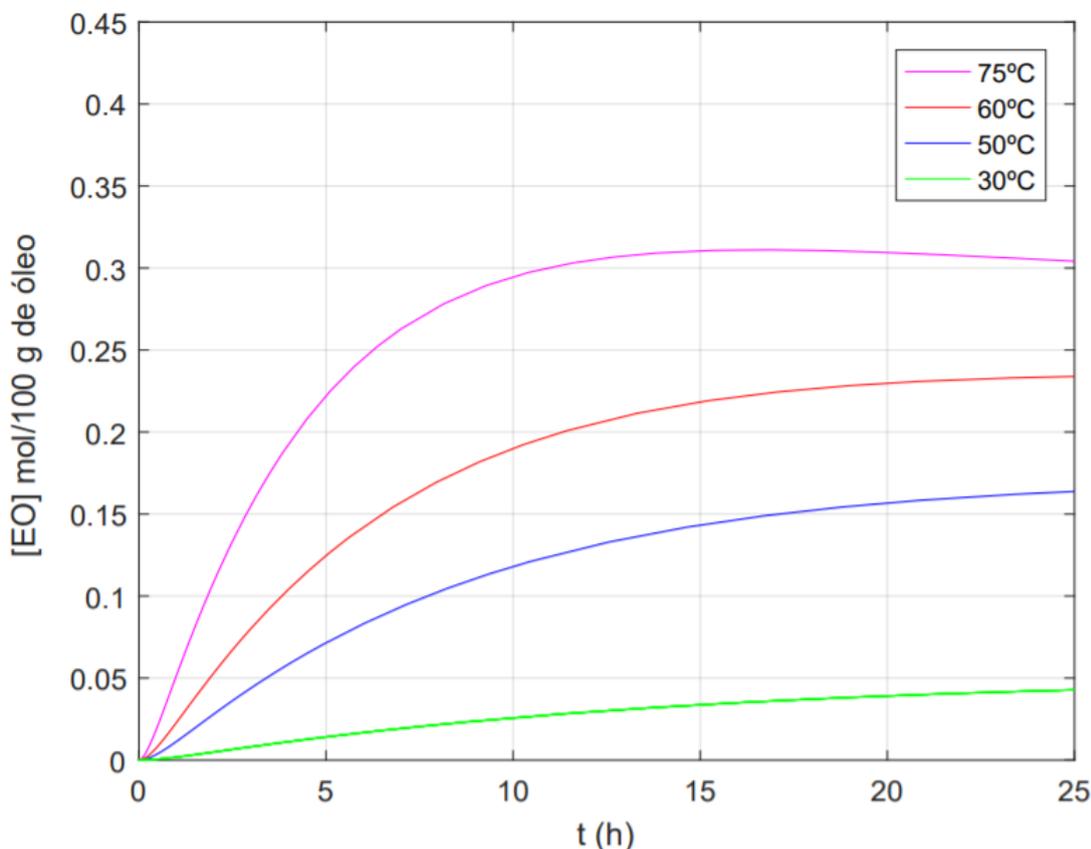
### 5.1.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura nas curvas de concentração em quatro diferentes níveis (30°C, 40°C, 60°C e 75°C) foi avaliado, mantendo-se sempre a proporção molar de 1,0 : 0,5 : 1,1 (óleo, ácido acético e peróxido de hidrogênio). O aumento da temperatura do meio reacional tende a elevar a concentração final do óleo epoxidado e diminuir a concentração final do óleo de soja, visto que conforme equação de Arrhenius, o aumento da temperatura torna as reações mais rápidas. As curvas são apresentadas na Figura 29.

Observa-se que na temperatura de 30 °C o aumento de *EO* no tempo é muito pequeno, isto é, houve pouca formação do óleo epoxidado. A partir de 50 °C, a epoxidação se torna mais relevante. Contudo, percebe-se que possivelmente o aumento de

temperatura favorece as reações de quebra do anel oxirânico. Isso é bastante característico na curva rosa, correspondente à temperatura de 75 °C, na qual há queda na concentração de *EO*.

Figura 29 - Efeito da temperatura sobre a epoxidação



Fonte: Autora

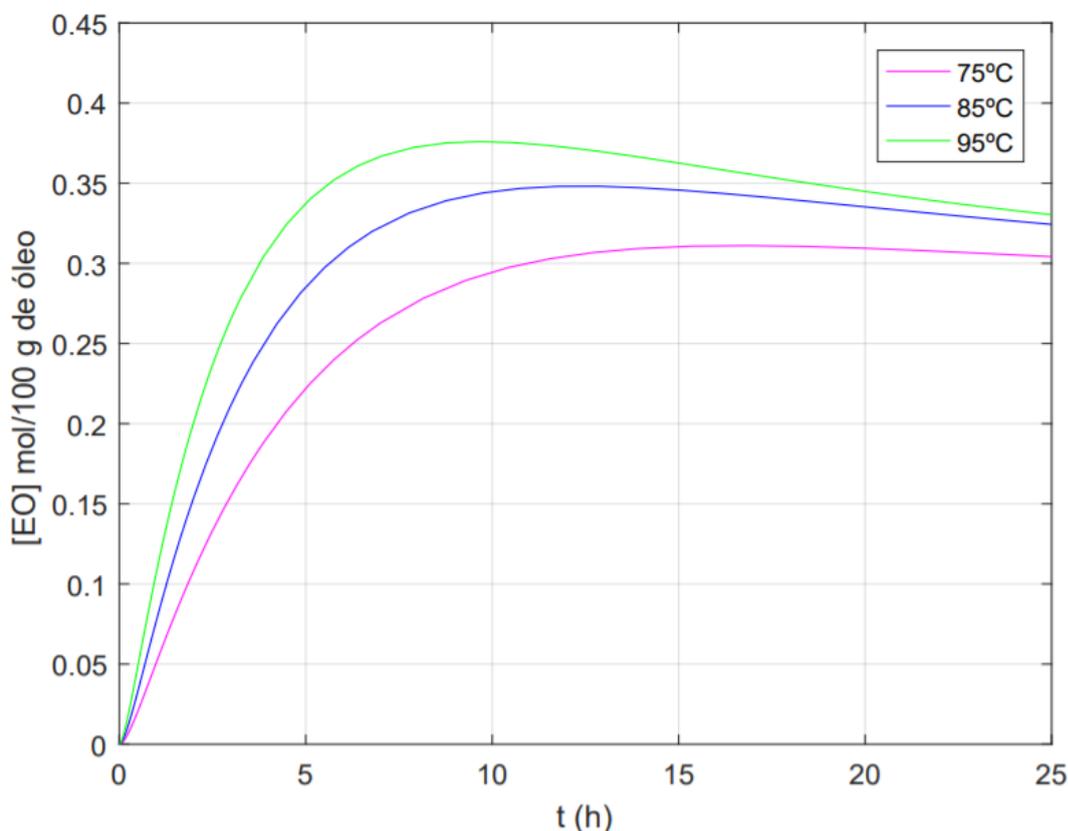
O sistema também foi estudado em patamares mais elevados de temperatura. Na Figura 30 é apresentada a comparação da curva para as temperaturas 75 °C, 85 °C e 95 °C na proporção molar de 1,0 : 0,5 : 1,1 (óleo, ácido acético e peróxido de hidrogênio). Percebe-se que, em temperaturas maiores, maior a quantidade de óleo vegetal epoxidado.

Nota-se que houve um aumento de 22% entre as concentrações máximas das curvas produzidas em 75 °C e 95 °C. Conforme mencionado anteriormente, o aumento da temperatura favorece as quebras dos anéis, e essa conclusão pode ser observada de forma mais clara nas temperaturas maiores da Figura 30, através do descréscimo das curvas.

Além disso, temperaturas operacionais muito altas não são desejadas para essa reação, pois é exotérmica, podendo ultrapassar a capacidade de troca de calor do reator. Essa afirmação foi reportada por Santacesaria et al. (2010) e Rangajaran et al. (1995), que apresentaram valores de entalpia de reação -230 kJ/mol e -250 kJ/mol, respectivamente.

Dessa forma, sabe-se que temperaturas mais altas podem resultar em liberação de gases e levar a uma possível explosão, se não houver troca térmica adequada.

Figura 30 - Comparação das curvas de concentração de óleo de soja no tempo em temperaturas elevadas



Fonte: Autora

Apesar de a temperatura de 95 °C apresentar maior concentração de óleo vegetal epoxidado, a temperatura ideal para operação da reação de epoxidação é de 75°C, pois como citado anteriormente, apresenta possíveis riscos de operação. Outro fato que embasa essa sugestão é a potencial abertura dos anéis oxirânicos em temperaturas mais altas, fenômeno esse que ocorre em grau muito pequeno na temperatura de 75 °C.

## 5.2 EQUILIBRIO DE FASES

Foi estudado o equilíbrio de fases entre o triglicerídeo linoleico (triglicerídeo em maior composição do óleo de soja), ácido acético e água, partindo-se das composições iniciais  $M1$ ,  $M2$  e  $M3$ , previamente apresentadas na Tabela 16. Vale lembrar que a mistura

*M1* é a mais pobre em ácido acético e a *M3* a mais rica, sendo *M2* intermediária.

A análise desse equilíbrio é justificada pelo fato de haver imiscibilidade entre os reagentes que participam da epoxidação de óleo de soja. Nesse sistema, a água é o principal componente da fase pesada (aquosa) e o óleo, a matéria-prima graxa, constitui a maior parte da fase leve (orgânica). Na Tabela 17 encontram-se os dados simulados no *Aspen Plus*®.

Tabela 17 - Simulação do equilíbrio de fases do triglicerídeo linoleico, água e ácido acético no *Aspen Plus*®

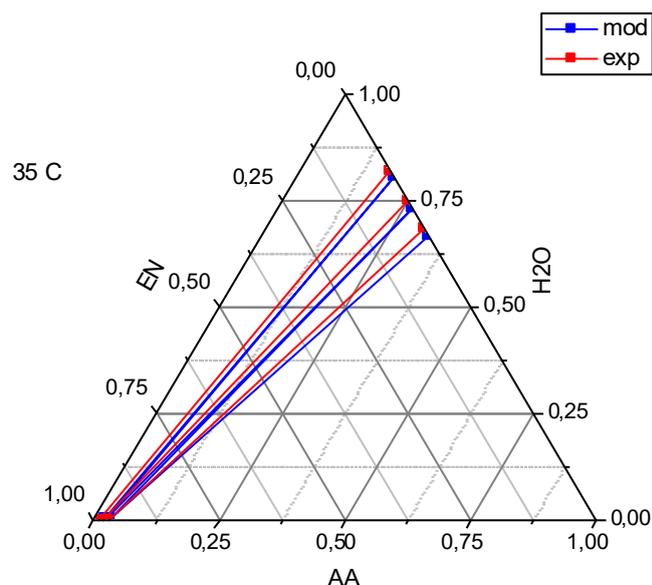
T (°C)	Mistura	Fração Mássica					
		Ácido Acético		Água		Triglicerídeo Linoleico	
		Orgânica	Aquosa	Orgânica	Aquosa	Orgânica	Aquosa
35	M1	0,018	0,194	0,0048	0,806	0,977	0,000
	M2	0,025	0,268	0,0050	0,732	0,970	0,000
	M3	0,031	0,330	0,0052	0,670	0,964	0,000
50	M1	0,020	0,193	0,0052	0,807	0,975	0,000
	M2	0,027	0,266	0,0055	0,734	0,968	0,000
	M3	0,033	0,329	0,0056	0,671	0,962	0,000
65	M1	0,021	0,192	0,0057	0,808	0,974	0,000
	M2	0,028	0,265	0,0060	0,735	0,966	0,000
	M3	0,034	0,327	0,0062	0,673	0,959	0,000
80	M1	0,022	0,191	0,0062	0,809	0,972	0,000
	M2	0,030	0,263	0,0065	0,737	0,964	0,000
	M3	0,036	0,326	0,0067	0,674	0,957	0,000

Fonte: Autora

Com o intuito de validar o equilíbrio de fases previsto por simulação, nos diagramas ternários a seguir são comparados dados experimentais provenientes do estudo Janković et al. (2009) com aqueles obtidos computacionalmente para cada temperatura simulada, de acordo com as Figuras 31, 32, 33 e 34. As linhas de amarração ou *tie lines* nesses diagramas são exibidas em vermelho para os dados experimentais e em azul para os dados simulados. As frações dos componentes aparecem em base mássica, sendo a água indicada por H<sub>2</sub>O, o ácido acético por AA e o triglicerídeo linoleico por EN.

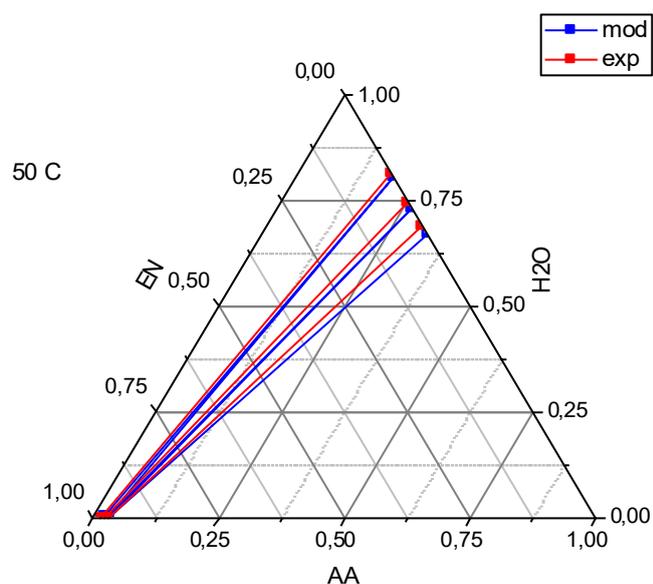
Por meio dessas figuras, destaca-se que a previsão computacional do equilíbrio de fases é bastante razoável quando comparada com os dados experimentais, principalmente para os níveis mais baixos de temperatura. Os diagramas mostram que a fase aquosa é mais rica em ácido acético do que a fase orgânica para todas as misturas.

Figura 31 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 35 °C



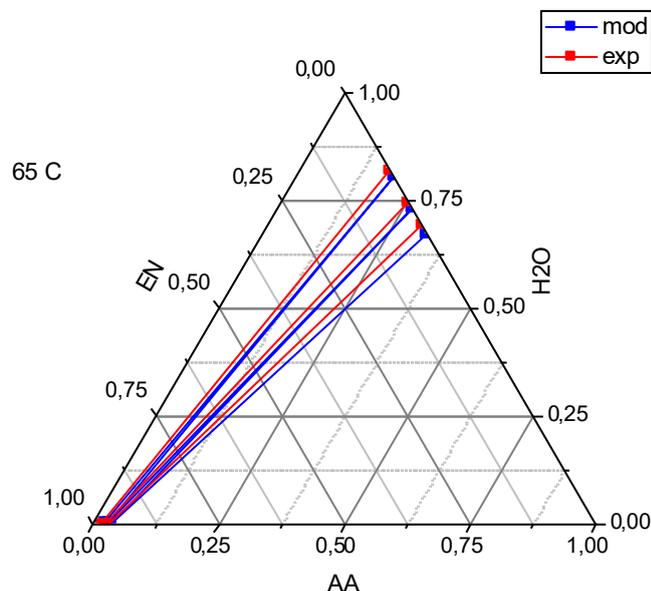
Fonte: Autora

Figura 32 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 50 °C



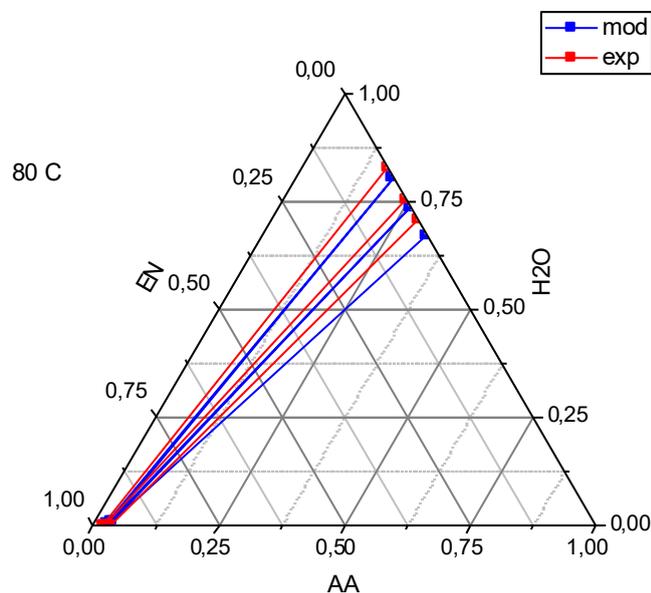
Fonte: Autora

Figura 33 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 65 °C



Fonte: Autora

Figura 34 - Diagrama ternário de equilíbrio água, ácido acético e triglicerídeo linoleico a 80 °C



Fonte: Autora

Com relação à validação no equilíbrio de fases, outro ponto interessante a ser discutido é que a estimativa computacional é tanto melhor para os meios mais diluídos em ácido acético. Esse efeito é mais pronunciado para o diagrama ternário relativo à

temperatura de 80 °C e para o meio mais concentrado em ácido acético, notando-se um maior desvio entre a linha de amarração experimental, em vermelho, e a prevista pelo modelo, em azul.

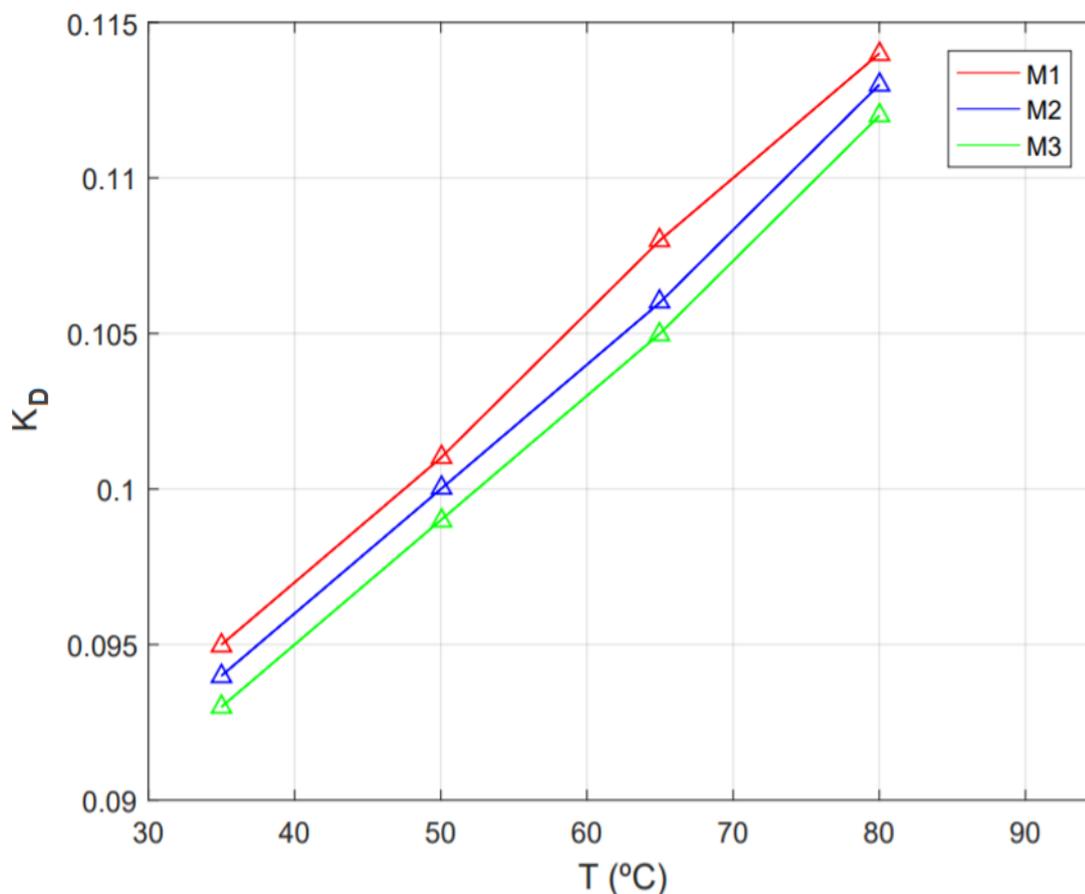
Na faixa de 35 °C a 80 °C, a água é muito pouco solúvel na fase orgânica e o óleo é praticamente insolúvel na fase aquosa. Contudo, no equilíbrio, a quantidade de ácido acético em cada uma das fases varia ligeiramente em função da temperatura. Por esse motivo, é interessante se fazer a análise do coeficiente de partição para o ácido acético,  $K_D$ , que indica a fração em massa desse componente na fase orgânica em relação à sua fração mássica na fase aquosa.

A influência da temperatura sobre esse coeficiente de partição é apresentada na Figura 35 para as misturas de composição inicial  $M1$ ,  $M2$  e  $M3$ , sendo a primeira aquela com menor quantidade de ácido acético, e a última, aquela com a maior quantidade.

Como o ácido acético tem maior afinidade pela fase aquosa devido a sua polaridade, como citado anteriormente, maior será sua fração mássica nessa fase. Em virtude disso, em toda a faixa de equilíbrio estudada, o coeficiente de partição é menor do que 1, conforme se observa na figura.

Nota-se também que o coeficiente de partição é pouco influenciado pela concentração inicial de ácido acético presente nas misturas  $M1$ ,  $M2$  e  $M3$ , já que as curvas são próximas entre si. Em realidade, ao se olhar a escala do eixo vertical, percebe-se também que  $K_D$  não sofre uma influência grande da temperatura. Assim, como hipótese, é razoável admitir que o coeficiente de partição seja quase constante (cerca de 0,1) nos intervalos simulados nesse trabalho.

Figura 35 - Coeficiente de partição do ácido acético

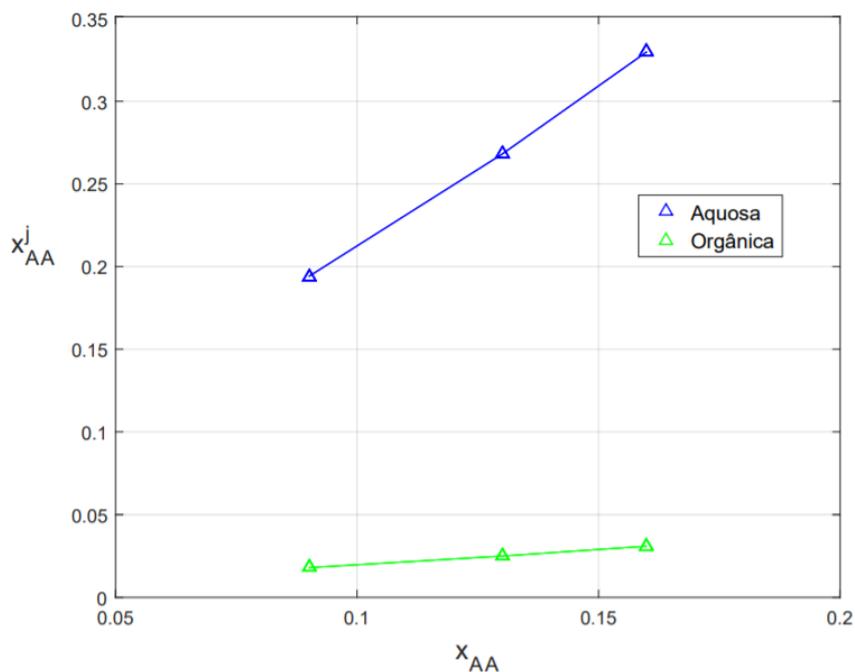


Fonte: Autora

A análise subsequente é feita avaliando-se o efeito da concentração de ácido acético ( $x_{AA}$ ) inicial presente nas misturas *M1* a *M3* sobre o equilíbrio de fases resultante, apresentando-se gráficos de fração mássica de ácido acético, água e triglicerídeo em cada fase (Figuras 36 a 38). No eixo vertical dessas figuras representa-se a fração em massa  $x_i^j$  do componente  $i$  (H<sub>2</sub>O, AA ou EN) na fase  $j$  (orgânica ou aquosa). Os resultados foram simulados para a temperatura de 35 °C.

Avaliando-se os dados da Figura 36, nota-se que o ácido acético tem certa solubilidade na fase orgânica, mas sua maior afinidade é pela fase aquosa.

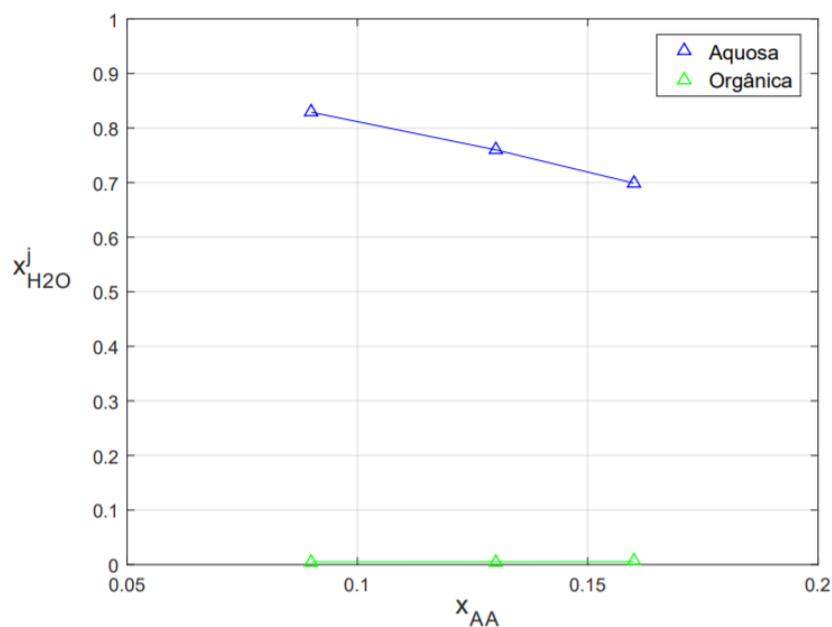
Figura 36 - O ácido acético no equilíbrio de fases a 35 °C



Fonte: Autora

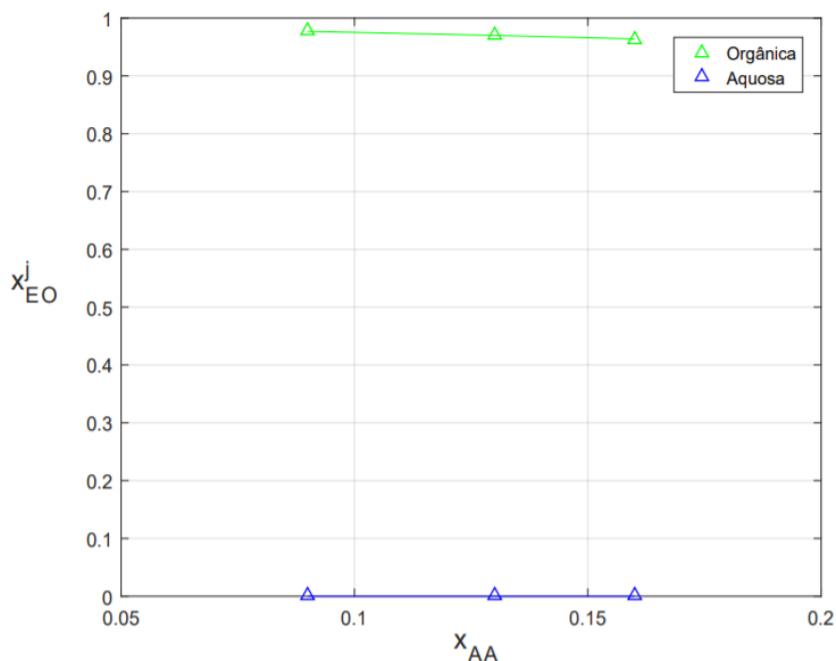
Os dados da Figura 37 mostram a baixa solubilidade da água na fase leve (orgânica), assim como a Figura 38 indica a quase insolubilidade da matéria-prima graxa na fase pesada. Como se discutiu previamente, isso é explicado pela diferença de polaridade da água e do triglicerídeo.

Figura 37 - Água no equilíbrio de fases a 35 °C



Fonte: Autora

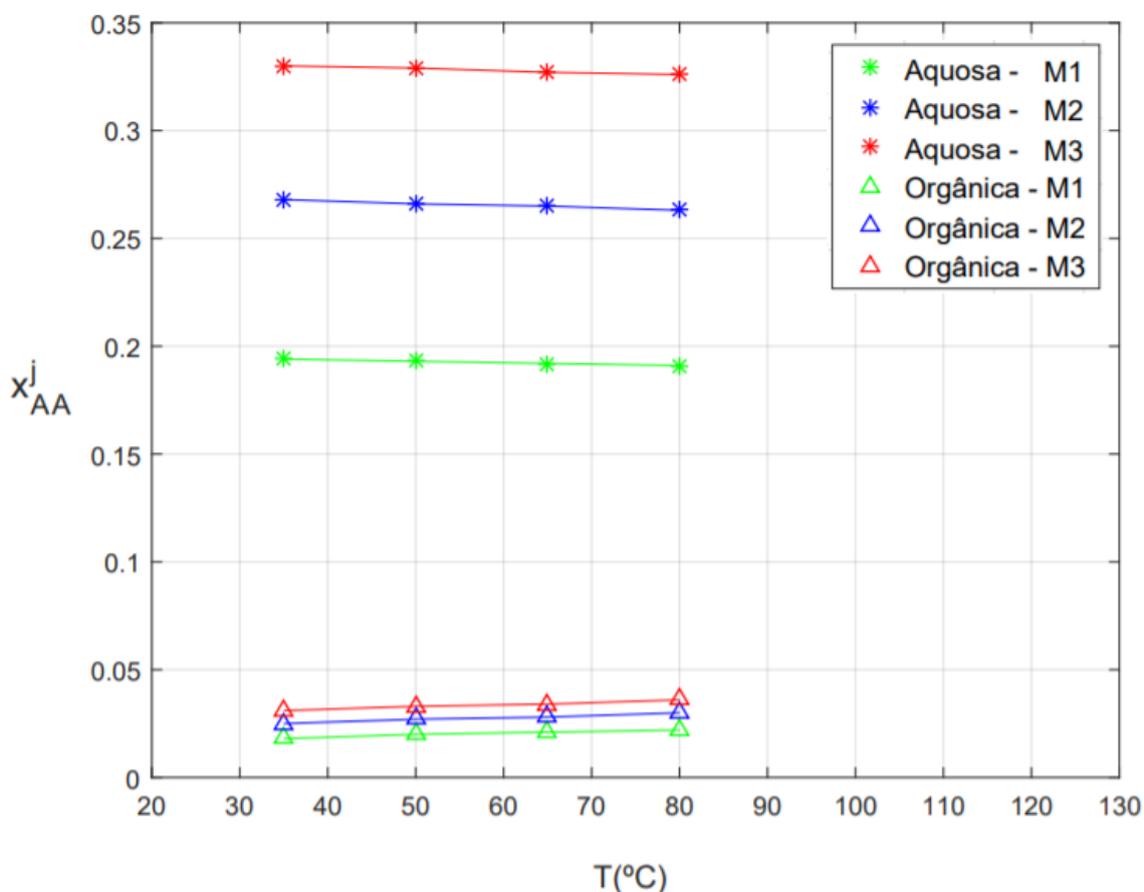
Figura 38 - O triglicerídeo no equilíbrio de fases a 35 °C



Fonte: Autora

Na Figura 39 é apresentada a comparação da fração mássica em relação à temperatura (35, 50, 65 e 80°C) e a composição da mistura *M1*, *M2* e *M3* para o ácido acético. Observa-se que o ácido acético está presente em maior quantidade na fase aquosa, independente da temperatura e da composição da mistura, pois o ácido acético possui uma parte polar (grupo carboxila) e outra parte apolar (cadeia carbônica), e quanto maior a parte apolar, maior é a insolubilidade. Nesse caso, como a cadeia carbônica do ácido acético é pequena, esse componente tem mais atração pela água do que pela matéria graxa. A mistura inicial *M3* é a mais rica em ácido acético e esse efeito é visto nas curvas vermelhas, nas quais as frações em massa desse componente é a maior tanto na fase aquosa como na orgânica. Raciocínio análogo vale para a mistura inicial mais diluída *M1* e a intermediária *M2*. Mais uma vez, observa-se a fraca influência da temperatura sobre o sistema, praticamente não alterando o equilíbrio de fases.

Figura 39 - Fração mássica de ácido acético em diferentes temperaturas e misturas



Fonte: Autora

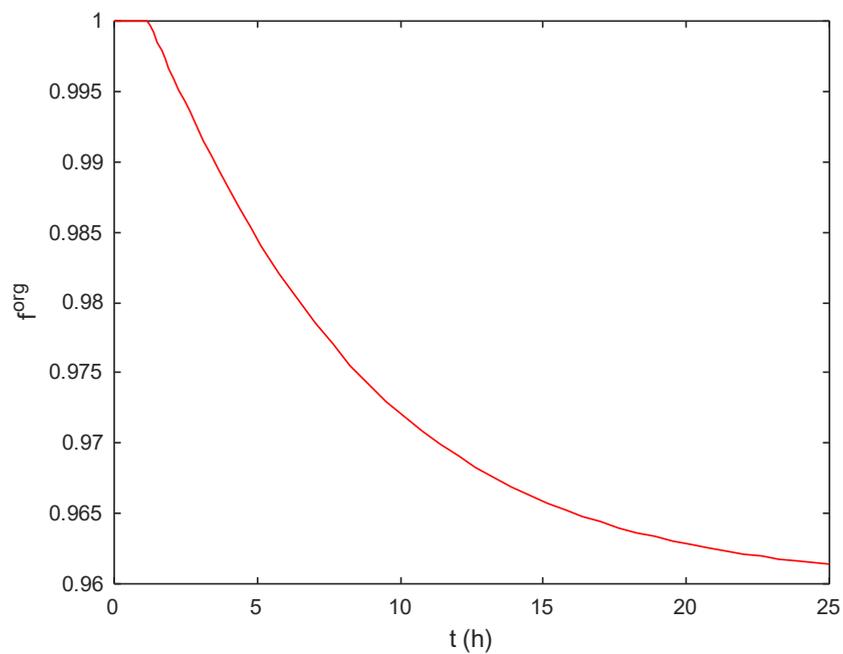
### 5.3 EQUILÍBRIO DE FASES DURANTE A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Na epoxidação do óleo de soja, a questão do equilíbrio de fases é relevante, justamente por conta da presença de óleo e água no meio, com consequente distribuição do ácido acético entre essas fases. Conforme as reações químicas avançam, a composição global da mistura, prevista pelo modelo cinético, é conhecida. Com essas composições variando no tempo, avaliou-se o equilíbrio de fases através de interface Aspen / Matlab. As frações mássicas de fase orgânica  $f^{org}$  e aquosa  $f^{aq}$  são indicadas na Figura 40 e 41, ao longo do tempo de reação. Essa análise foi feita para as condições experimentais padrões do trabalho de Jankovi'c et al. (2001), numa temperatura de 75°C.

Nota-se que no início da reação há uma única fase em jogo, constituída por triglicerídeo, ácido acético e peróxido de hidrogênio. A partir de 1,2 h, na simulação se prevê que começa a haver a separação de fases no sistema, coexistindo uma fase leve e pesada. Isso acontece em virtude da formação de água no sistema. Conforme a reação

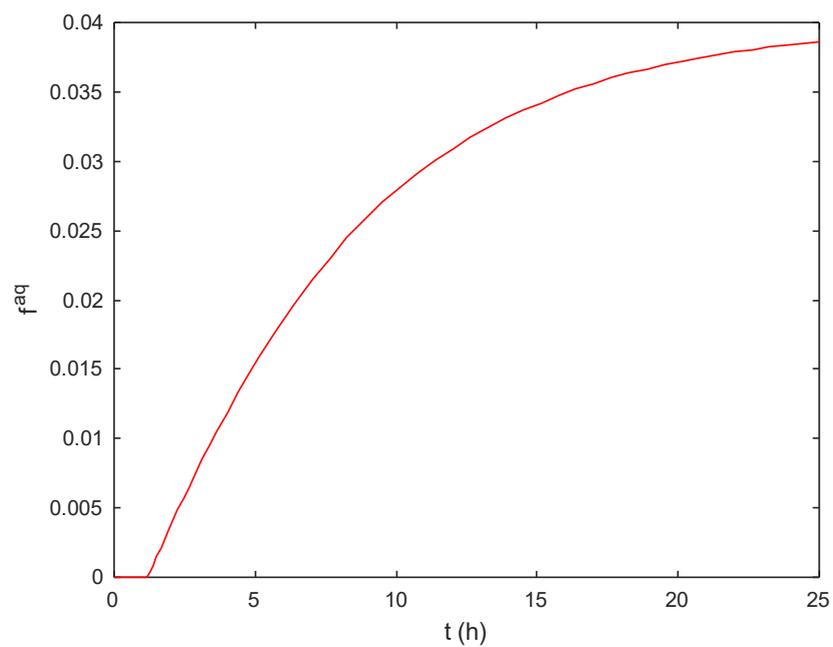
avança, mais água se forma, mas mesmo assim, depois de 25 horas, a proporção de fase pesada não é elevada, respondendo por cerca de 4% do total da mistura.

Figura 40 - Fração mássica da fase orgânica ao longo da reação



Fonte: Autora

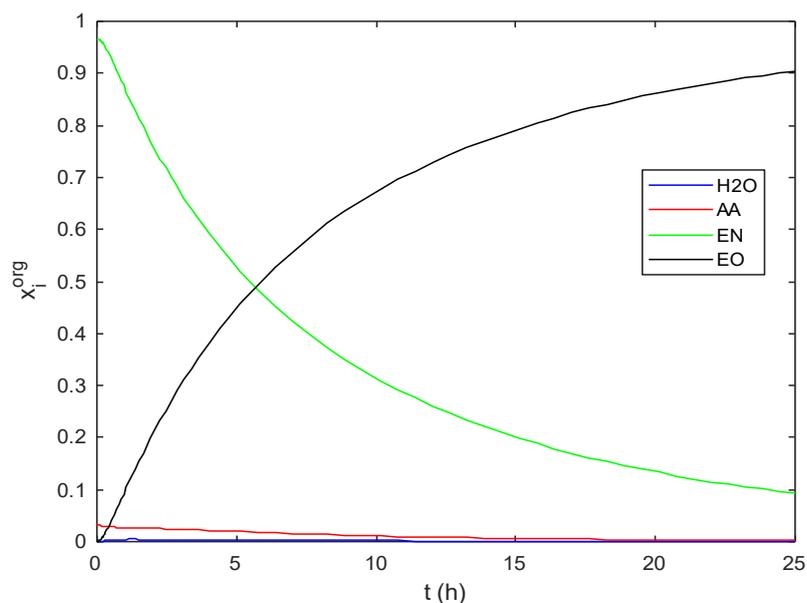
Figura 41 - Fração mássica da fase aquosa ao longo da reação



Fonte: Autora

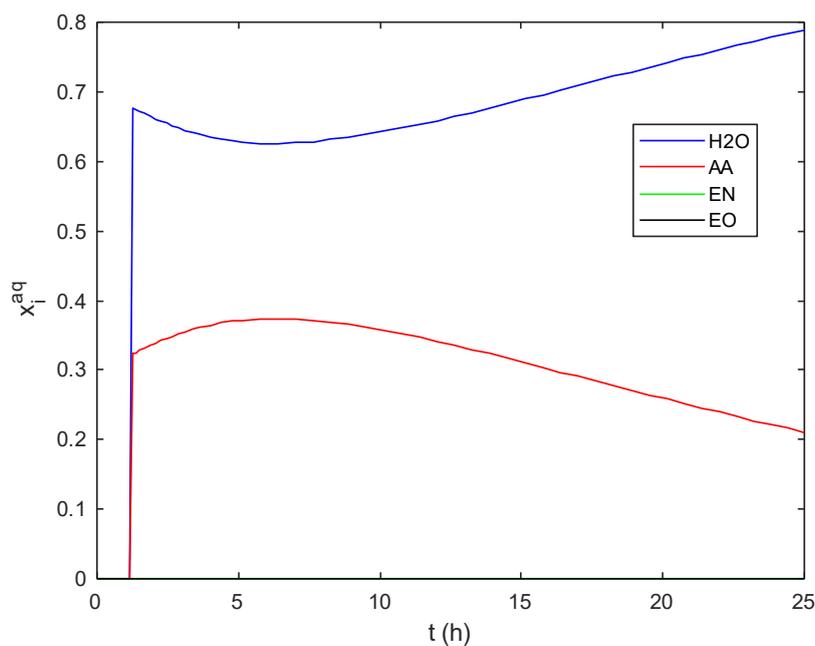
Além de se avaliar a quantidade de cada uma das fases, é interessante se analisar as composições de cada componente nessas fases. Na Figura 42 e 43 são apresentados os gráficos de fração mássica de cada componente para as fases orgânica e aquosa, ao longo do tempo de reação. Nessas curvas, a água (H<sub>2</sub>O) aparece em azul, o ácido acético (AA) em vermelho, a insaturação etilênica (EN) em verde e o óleo epoxidado (EO) em preto.

Figura 42 - Fração mássica dos componentes nas fases orgânica ao longo da reação



Fonte: Autora

Figura 43 - Fração mássica dos componentes nas fases quosa ao longo da reação



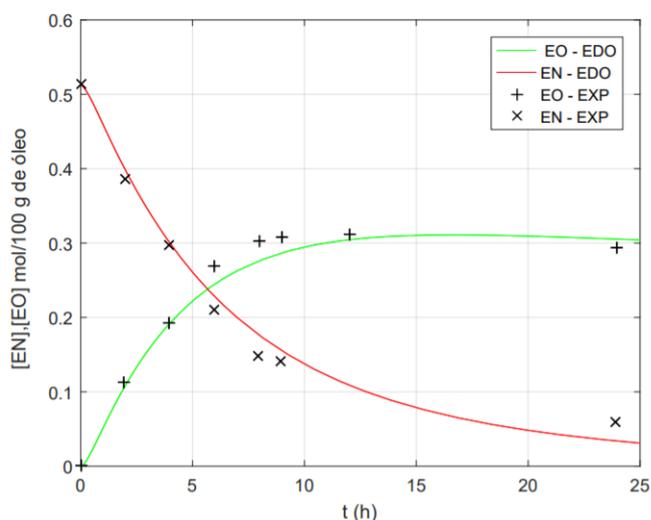
Fonte: Autora

Os gráficos das Figuras 42 e 43 reforçam a ideia de que no tempo inicial há somente uma fase presente, estando o ácido acético dissolvido nela. Em seguida, a separação de fases é evidenciada pelas frações mássicas da fase aquosa, no tempo de 1,2 horas, por meio da variação repentina das curvas. Até esse momento, a água formada na reação ainda estava dentro dos limites de solubidade da fase orgânica, dissolvendo-se nela.

Conforme se abordou na seção anterior, o ácido acético, por conta de sua parte polar, tem maior afinidade pela fase aquosa. Esse comportamento é observado durante a reação de epoxidação, com uma fração mássica de ácido acético na fase aquosa bem maior do que sua fração em massa na fase orgânica. Tal fenômeno sugere que o uso de um cossolvente ou de um emulsificante poderia ser de interesse.

À medida em que a reação avança, as insaturações etilênicas são consumidas e o óleo vai sendo epoxidado. Tal efeito foi evidenciado na Figura 20, a qual, por questão de comodidade da leitura, é novamente exposta a seguir.

Figura 20 - Comparação da curva de concentração de triglicerídeo linoleico em função do tempo



Fonte: Autora

Para tempos maiores de reação, uma parte dos anéis oxirânicos é atacada pelo ácido acético, e a concentração do óleo epoxidado cai. Esse consumo do ácido acético aparece na Figura 41, na fase aquosa. Depois de passar por uma fração em massa máxima de 0,35, o valor de  $x_{AA}^{aq}$  começa a cair. A Figura 41 também indica que, depois da separação de fases, o óleo de soja e o óleo epoxidado são praticamente insolúveis na fase

aquosa. A água, por sua vez, apresenta solubilidade muito pequena na fase orgânica.

## 6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho avaliou-se, por meio de simulação computacional, a cinética da epoxidação de óleo de soja utilizando-se ácido acético e peróxido de hidrogênio. Para isso, foram considerados dados da literatura. As simulações demonstraram que o uso de uma razão molar maior de ácido acético na reação de epoxidação reduziu o rendimento de grupos epóxi. Quanto maior a quantidade de ácido acético, mais intensas são as reações de quebra de anel oxirânico, pois o mesmo pode ser degradado pelo ataque nucleofílico do ácido acético, do ácido peracético, da água e do peróxido de hidrogênio. Portanto, um excesso de ácido acético pode prejudicar, ao invés de contribuir no processo de epoxidação.

O efeito da proporção de peróxido de hidrogênio também foi avaliado nas simulações, verificando-se que, em relação às condições de reação propostas em literatura, essa proporção deveria ser aumentada. Nesse aspecto, os resultados computacionais são promissores, pois levaram a uma melhora no índice oxirânico e também no índice de iodo. Em outras palavras, conseguiu-se uma melhora na epoxidação do óleo e, ao mesmo tempo, evitando-se o ataque aos anéis oxirânicos produzidos.

O equilíbrio de fases nesse sistema reacional foi avaliado computacionalmente pelo modelo termodinâmico UNIFAC, sendo o comportamento do óleo de soja bem representado pelo triglicerídeo linoleico. Esse equilíbrio foi validado com dados experimentais de literatura. Concluiu-se que o ácido acético está presente em maior quantidade na fase aquosa, independente da temperatura e da composição da mistura. Em função disso, mostrou-se que o coeficiente de partição para o ácido acético fica quase constante e igual a 0,1. O estudo também indicou a imiscibilidade do óleo na fase aquosa e a baixa miscibilidade da água na fase orgânica.

Quando a reação química foi estudada de modo simultâneo com o equilíbrio de fases, viu-se que inicialmente há a presença de somente uma fase. Contudo, conforme a reação avança, duas se formam. Essa observação é importante, pois pode afetar diretamente o contato entre os reagentes, com impacto sobre a conversão.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Como indicação para trabalhos futuros, tem-se:

- a) propor um modelo cinético considerando a questão do equilíbrio de fases;
- b) estudar a epoxidação de óleo de soja com adição de um emulsificante ou cossolvente;
- c) levantamento experimental das condições de reação para epoxidação do óleo de soja propostas nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

ALLAIN, E. J. et al. Highly Enantioselective Epoxidation of Disubstituted Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chloroperoxidase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p. 4415–4416, 1993.

BARROS, H. Durval. **Estudo da exposição do consumido aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-Etil-Hexila)**. 2010. 80f. Dissertação (Pós Graduação em Vigilância Sanitária) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução n. 105, de 1999. **Coleção de Leis da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, v. 105, p. 1415-1537, jun. 1999. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/anexo/anexo\\_0105\\_19\\_05\\_1999.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/anexo/anexo_0105_19_05_1999.pdf). Acesso em: 28 jan. 2018.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: Hydrolysis and attack by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Bahía Blanca: Lat. Am. appl. res.** v. 35, n. 3, p. 205–210, 2005.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS, M. A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic. **Chemical Engineering Journal**. v.144, p. 466–475, 2008.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.  
Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: Hydrolysis and attack by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Risco de acidente de origem tecnológica: método para decisão e termos de referência**. São Paulo, 2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/P4261-revisada.pdf>. Acesso em: 12 set. 2018.

CHENG, W.; LIU, G.; WANG, X.; LIU, X.; JING, L. Kinetics of the epoxidation of soybean oil with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by phosphotungstic heteropoly acid in the presence of polyethylene glycol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.117, p. 1195-1195, 2015.

CLAUSS, J. - Interesterificação de óleo de palma. **Óleos Grãos**, São Paulo, v. 5, n. 28, p. 31-37, 1996.

COCKS, L.V.; VAN REDE, C. **Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis**. 1.

ed. London: Academic Press, 1966.

COONEY, T. I. AND CARDONA, F. AND TRAN-CONG, T. Kinetics of in situ epoxidation of hemp oil under heterogeneous reaction conditions: an overview with preliminary results. **Energy, Environment and Sustainability**, v. 111, p. 106-111, 2011.

DI SERIO, M.; RUSSO, V.; SANTACESARIA, E.; TESSER, R.; TURCO, R.; VITIELLO, R. Liquid-Liquid-Solid Model for the Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Amberlyst-16. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 56, p. 12963–12971, 2017.

DIECKELMANN, G.; ECKWERT, K.; JEROMIN, L.; PEUKERT, E.; STEINBERNER, U. **Continuous process for the catalytic epoxidation of olefinic double bonds with hydrogen peroxide and formic acid.** Patente USA 4,584,390. Alemanha, 1986.

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, p. 3737-3744, 2008.

ECKWERT, K.; JEROMIN, L.; MELFERT, A.; PEUKERT, E.; GUTSCHE, Bernhard. **Process for the epoxidation of olefinically unsaturated hydrocarbon compounds with peracetic.** US4647678A. Data de depósito: 1984.

ECPI (THE EUROPEAN COUNCIL FOR PLASTICISERS AND INTERMEDIATES). **Plasticisers and Flexible PVC Information Centre.** Bruxelas: ECPI, 2014. Disponível em: <http://www.plasticisers.org/>. Acesso em: Maio de 2019.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GOUD, V.V.; PRADHAN, N.C.; & PATWARDHAN, A.V. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 109, p. 575-584, 2007.

GRIECO, P. A. et al. Organoselenium Chemistry. Epoxidation of Olefins with Benzeneseleninic Acid and Hydrogen Peroxide (“Benzeneperoxyseleninic Acid”). **Journal of Organic Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 2034–2036, 1977.

HAN, L.J. et al. Ultrasound-assisted epoxidation of soybean oil catalyzed by stearic acid. **China Oils and Fats**, 2010.

HAN, L.J. et al. Preparation of epoxidized soybean oil catalyzed by sulfuric acid under ultrasonic conditions. **Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)**, 2010.

HANG, X.; YANG, H. Model for a cascade continuous epoxidation process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 1, p. 89-92, 1999.

HANGOS, Katalin; IAN, Cameron. **Process Modelling and Model Analysis.** 4. ed.

USA: Academic Press, 2001.

HARYATIA, Y. B. et al. Determination of Iodine Value of Palm Oil Based on Triglyceride. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 789 – 792, 1998.

HE, W.; FANG, Z.; JI, D.; CHEN, K.; WAN, Z.; LI, X.; GUO, K. Epoxidation of Soybean Oil by Continuous Micro-Flow System with Continuous Separation. **Organic Process Research & Development**, v. 17, n. 9, p. 1137-1141, 2013.

HERNÁNDEZ, N. L. P. **Síntese de biopolímeros a partir de óleo de mamona para aplicações médicas**. 2015. 129f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

INSLAB COMÉRCIO E INSTALAÇÃO LABORATÓRIO. **Toxicidade e concentração letal**. 2012. Disponível em: <[http://www.designslaboratorio.com.br/imagens/capelas/Toxicidade\\_Letal.PDF](http://www.designslaboratorio.com.br/imagens/capelas/Toxicidade_Letal.PDF)>. Acesso em: 27 de maio de 2019.

JANKOVIĆ, M. R.; SINADINOVIC-FISER, S. V. Kinetic models of reaction system for the in-situ epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides. **Chem. Ind.**, v. 79, p. 58 - 569, 2004.

JANKOVIĆ, M. R.; SINADINOVIC-FISER, S. V. Liquid–Liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil–Acetic Acid–Water System. **Chem. Ind.**, v. 87, p. 596 - 600, 2009.

KRALISCH, D.; STRECKMANN, I.; OTT, D.; KRITSCHIL, U.; SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; HESSEL, V. Transfer of the epoxidation of soybean oil from batch to flow chemistry guided by cost and environmental issues. **ChemSusChem**, v. 5, p. 300-311, 2002.

KISS, A.A.; BILDEA, C.S.; & GRIEVINK, J. Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 241-249, 2010.

MARBONE. **Plastificante DOP (Diocetil Ftalato)**. 2016. Disponível em: <<http://www.marbonequimica.com.br/produtos/plastificante-dop.php>>. Acesso em: 29 mai. 2019.

MICHAEL MCDERMOTT, NexantThinking – Process Evaluation/Research Planning, Non-Phthalate Plasticizers, PERP, 2014.

MORENO, Casson; RUSSO, V.; TESSER, R.; DI SERIO, M; SALZANO, Ernesto. Thermal risk in semi-batch reactors: The epoxidation of soybean oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 529–537, 2017.

MUSTAFIZUR RAHMAN, Christopher S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Elsevier**, v. 29, p. 1223–1248, 2004.

PETROVIC, Z.S.; ZLATANIC, A.; LAVA, C.C.; & SINADINOVIC-FISER, S. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - kinetics and side reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 293-299, 2002.

QUADRO, Jacyr Viana de. **Estudo da reação de epoxidação do óleo de soja em condição de remoção de calor máxima**, Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paul, 2015.

RANGARAJAN, B. et al. Kinetic parameters of a twophase model for in-situ epoxidation of soybean oil. **Journal American Oil Chemists' Society**, v.72 p. 1161-1169, 1995.

RABELLO, Marcelo. **Aditivção de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artiber, 2000.  
RITTNER, H.; **Tecnologia das Matérias Graxas**. 3. ed. São Paulo: Livraria Triângulo Ed. Ltda, 2001.

RETHWISCH, D.; JAIN, K.; RASMUSSEN, P.; RETHWISCH, K.; PEEPLES, T.; SCRANTON, A.B. **Epoxidation of Soybean Oil in a Microemulsion-Assisted Environment**. The 2005 Annual Meeting. Cincinnati, OH, USA, 2005.

RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 18. ed. São Paulo: Braskem, 2006.

SANTACESARIA, E. et al. Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Continuous Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 8760–8767, 2011.

SANTACESARIA, E. et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 198–209, 2010.

SAURABH, T. et al. Epoxidation of Vegetable Oils: a Review. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. 2, n. 4, p. 491–501, 2011.

SWERN, D.; FINDLEY, T. W. **Epoxidized Oils**. Patente USA 2 569 502, 1945.

SONNTAG, N. O. V. **Structure and composition of fats and oils. Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. New York, 1979.

THUY T. BUI; GEORGIOS GIOVANOUULIS, ANNA PALMCOUSINS; JÖRGEN MAGNÉR, IAN T. COUSINS; CYNTHIA A. DEWIT. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 451–467, 2016.

WAHL, H. G.; HONG, Q.; HOFFMANN, A.; HARING, H.; LIEBICH, H. M. Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of**

**Chromatography A**, v. 847, p. 1-7, 1999.

WICKSON, E. J. **Handbook of polyvinyl Chloride Formulating**. 2 ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1993.

WU, Z.; NIE, Y.; CHEN, W.; WU, L.; CHEN, P.; LU, M.; YU, F.; JI, J. Mass Transfer and Reaction Kinetics of Soybean Oil Epoxidation in a Formic Acid-Autocatalyzed Reaction System. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 95, p.1576–1582, 2016.

WYPYCH, G. **Handbook of Plasticizers**. 2. ed. Nova Iorque: ChemTec Publishing, 2004.

ZAGORODNI, A.A. **Ion exchange materials: Properties and applications**. 1. ed. New York: Elsevier Science, 2007.

ZHENG, J. L.; WARNA, J.; SALMI, T.; BUREL, F. AO K, B. LEVENEUR, S. Kinetic Modeling Strategy for an Exothermic Multiphase Reactor System: Application to Vegetable Oils Epoxidation Using Prileschajew Method. **AIChE**, v. 62, p. 726–741, 2016.

## APÊNDICE A – CÓDIGO MATLAB – CINÉTICA DA REAÇÃO

```

function [dXdt]= HET(t,X)

% Constantes Literatura
KAA = 0.973; % adsorption equilibrium constants
KPA = 49.706; % adsorption equilibrium constants
K4 = 0.247; % (100 g oil)/s·mol).
K5 = 3.073E-4; % (100 g oil)/s·mol).
MK = 11.889;
R = 8.314; % Constante universal dos gases (J/mol.K)

T = 348;
K3 = 2.7657*exp((1425.418/R)*(1/348 - 1/T)); % (100 g oil)/s·mol).
CtKsr = 2.267*exp((83959.13/R)*(1/348 - 1/T)); % concentration of
active site per unit mass of catalyst (mol/g catalyst) ×
%coefficient of surface reaction

% EDOs

rH2O2= -(MK*CtKsr*KAA*X(4)*X(3))/(1+(KAA*X(4))+(KPA*X(5)));
rAA= rH2O2 + K3*X(5)*X(6) -K4*X(7)*X(4);
rPA= -rH2O2 - (K3*X(5)*X(6));
rEN= -K3*X(5)*X(6);
rEO= (K3*X(5)*X(6))-(K4*X(7)*X(4))-(K5*X(7)*X(1));
rH2O= -rH2O2 - (K5*X(7)*X(1));
rU=K4*X(7)*X(4)+(K5*X(7)*X(1));

dXdt(1,:)= rH2O; % H2O
dXdt(2,:)= rU; % U
dXdt(3,:)= rH2O2; % H2O2
dXdt(4,:)= rAA; % AA
dXdt(5,:)= rPA; % PA
dXdt(6,:)= rEN; % EN
dXdt(7,:)= rEO; % E0

end

clear
clc

% Condições iniciais
PI=[0;0;0.55;0.256;0;0.5122;0];

tspan=[0 25];

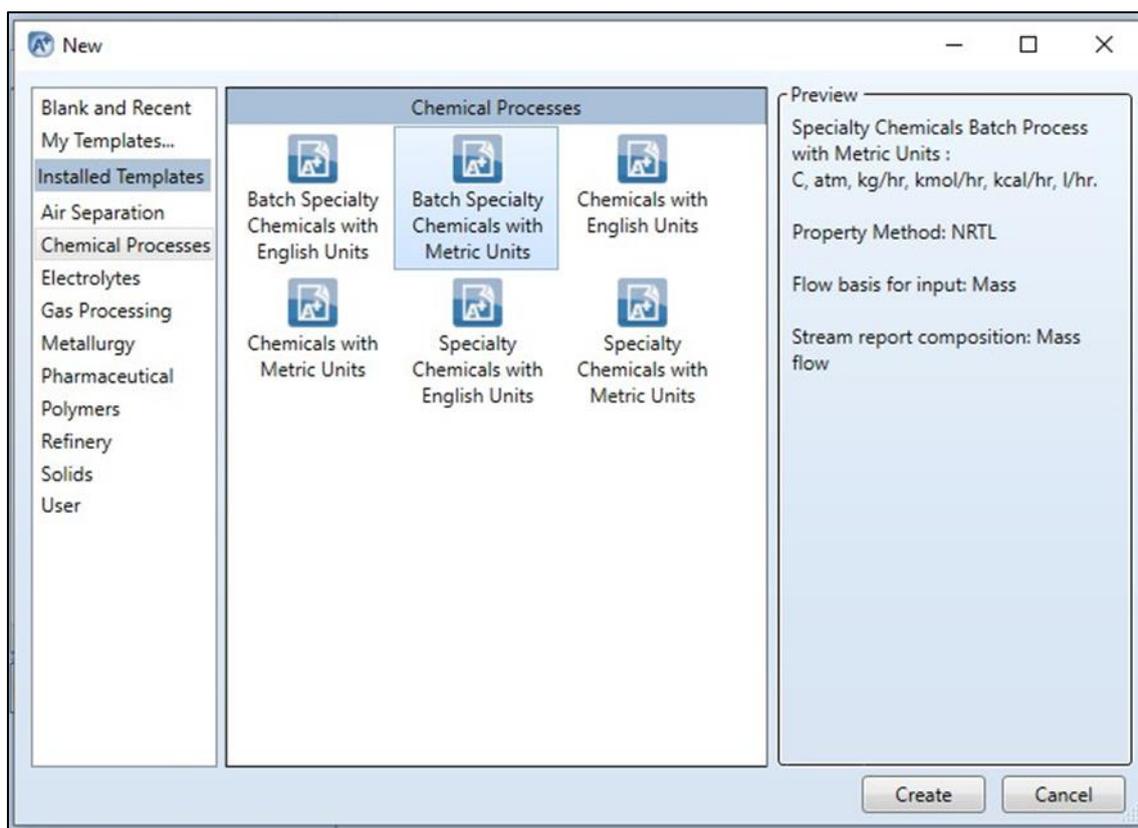
[t,X]= ode15s('HET',tspan,PI);

```

## APÊNDICE B – INCLUSÃO DAS SUBSTÂNCIAS NO ASPEN PLUS®.

Ao abrir o *software Aspen Plus®* selecionou-se um novo documento em “Open”, em seguida, selecionou-se “*Chemical Processes*” e na sequência “*Batch Specialty Chemicals with Metric Units*” conforme Figura 44.

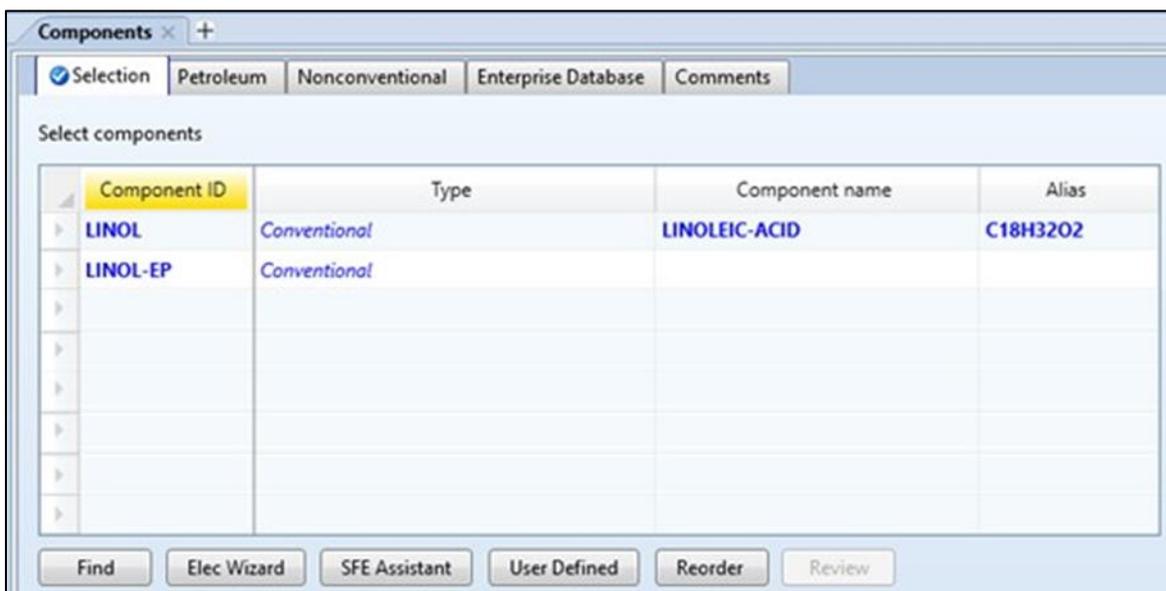
Figura 44 - Inicialização de um novo documento no Aspen Plus® - Parte 1



Fonte: Autora, 2020.

O programa requisita todos os compostos envolvidos no processo, seja como reagente ou produto. Os mesmos são inseridos na guia de “*Properties*” e na sequência “*Components*”. Dessa maneira seleciona-se a opção “*Find*”, e o usuário digita a fórmula molecular ou nome de cada composto desejado, conforme apresenta a Figura 45.

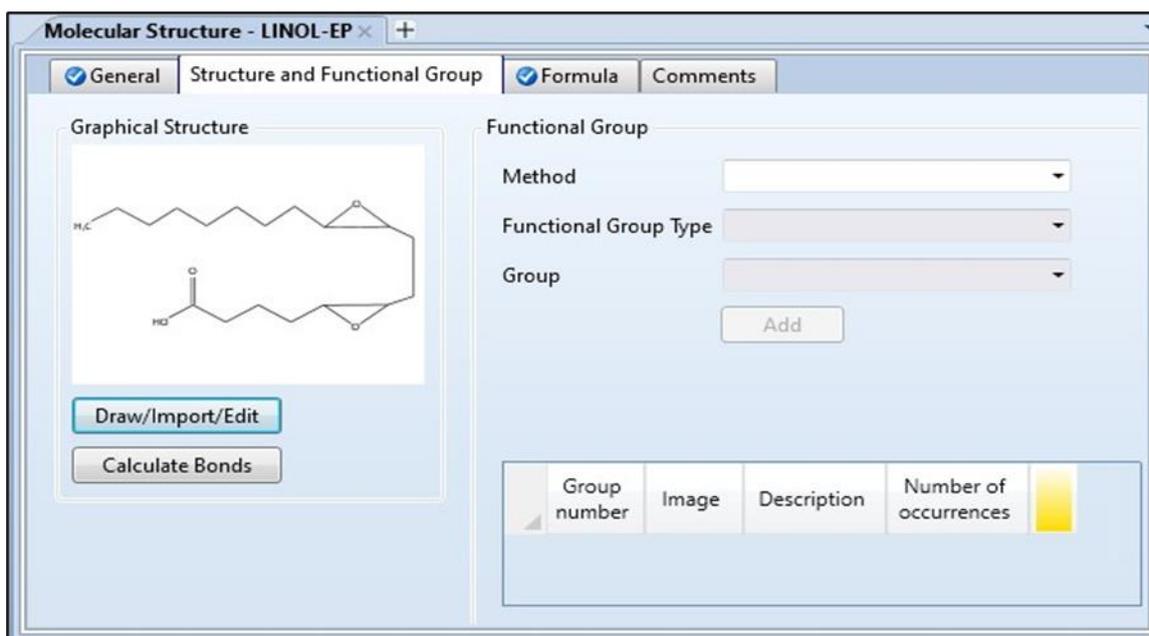
Figura 45 - Inicialização de um novo documento no Aspen Plus® - Parte 2



Fonte: Autora, 2020.

Com exceção dos componentes epoxidados, ácido oleico epoxidado e ácido linoleico epoxidado, foi necessário alterar a estrutura dos componentes, pois através do nome ou fórmula molecular, o *software* não encontra essas substâncias. Nesse caso, é necessário clicar em “*Molecular Structure*”, clicar no componente que será alterado, e clicar na guia “*Structure and Functional Group*”, conforme apresenta a Figura 46.

Figura 46 - Janela para alterar a estrutura química do componente



Fonte: Autora, 2020

Na sequência é necessário clicar em “*Draw/Import/Edit*” e alterar a estrutura. Quando finalizado é necessário fechar a janela e clicar em “*Calculate Bonds*”.

## APÉNDICE C – INTERFACE MATLAB ASPEN

```

function f = equil(x)
Aspen = actxserver('Apwn.Document.37.0'); %34.0 ---> V8.8; 35.0 --->
V9.0; and 36.0 ---> V10.0
    [stat,mess]=fileattrib; % get attributes of folder (Necessary to
establish the location of the simulation)
    Simulation_Name = 'AspenMatTESTE4';% Aspen Plus Simulation Name
    Aspen.invoke('InitFromArchive2',[mess.Name '\' Simulation_Name
'.bkp']);
    Aspen.Visible = 1; % 1 ---> Aspen is Visible; 0 ---> Aspen is open
but not visible
    Aspen.SuppressDialogs = 1; % Suppress windows dialogs.
    Aspen.Engine.Run2(1); % Run the simulation
    while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % 1 --> If Aspen is running; 0 -
--> If Aspen stop.
        pause(0.5);
    end

% x = [0;0;0.55;0.256;0;0.5122;0];
MoleFlowWATER(1) = x(1);
MoleFlowPEROX(1) = x(3);
MoleFlowACET(1) = x(4);
MoleFlowPERAC(1) = x(5);
MoleFlowTRILINO(1) = x(6);
MoleFlowLINO_EP(1) = x(7);

MoleFlowPEROX(1) = 0;
MoleFlowLINO_01(1) = 0;
MoleFlowPERAC(1) = 0;
MoleFlowOLEIC_01(1) = 0;
MoleFlowLINO_EP(1) = 0;
MoleFlowOLEIC_EP(1) = 0;

Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\ACET").Value
= MoleFlowACET(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\WATER").Value
= MoleFlowWATER(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\PEROX").Value
= MoleFlowPEROX(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\LINO-
01").Value = MoleFlowLINO_01(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\PERAC").Value
= MoleFlowPERAC(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\OLEIC-
01").Value = MoleFlowOLEIC_01(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\LINO-
EP").Value = MoleFlowLINO_EP(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\OLEIC-
EP").Value = MoleFlowOLEIC_EP(1);
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\FEED\Input\FLOW\MIXED\TRILINO").Val
ue = MoleFlowTRILINO(1);

Aspen.Reinit; % Reinit simulation
Aspen.Engine.Run2(1); %Run the simulation. (1) ---> Matlab isnt busy;
(0) Matlab is Busy;
time = 1;
while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % 1 --> If Aspen is running; 0 --->

```

```

If Aspen stop.
    pause(0.5);
    time = time+1;
    if time==15 % Control of simulation time.
        Aspen.Engine.Stop;
    end
end

Simulation_Convergency = Aspen.Tree.FindNode("\Data\Results
Summary\Run-Status\Output\PCESSTAT").Value; % 1 Doesn't Convergence; 0
Converge

if time < 10

    % Fase leve
    MoleFlowLACET(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\ACET").V
alue;
    MoleFlowLWATER(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\WATER").
Value;
    MoleFlowLPEROX(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\PEROX").
Value;
    MoleFlowLLINO_01(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\LINO-
01").Value;
    MoleFlowLPERAC(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\PERAC").
Value;
    MoleFlowLOLEIC_01(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\OLEIC-
01").Value;
    MoleFlowLLINO_EP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\LINO-
EP").Value;
    MoleFlowLOLEIC_EP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\OLEIC-
EP").Value;
    MoleFlowLTRILINO(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MOLEFLOW\MIXED\TRILINO"
).Value;

    % Fase pesada
    MoleFlowPACET(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\ACET").Va
alue;
    MoleFlowPWATER(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\WATER").V
alue;
    MoleFlowPPEROX(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\PEROX").V
alue;
    MoleFlowPLINO_01(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\LINO-
01").Value;
    MoleFlowPPERAC(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\PERAC").V
alue;
    MoleFlowPOLEIC_01(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\OLEIC-

```

```

01").Value;
    MoleFlowPLINO_EP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\LINO-
EP").Value;
    MoleFlowPOLEIC_EP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\OLEIC-
EP").Value;
    MoleFlowPTRILINO(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MOLEFLOW\MIXED\TRILINO")
.Value;

    % Vazões volumétricas
    VolumeFlowL(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\VOLFLMX\MIXED").Value;
    VolumeFlowP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\VOLFLMX\MIXED").Value;

    % Vazões mássicas
    MassFlowL(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\LEVE\Output\MASSFLMX\MIXED").Value;
    MassFlowP(1) =
Aspen.Tree.FindNode("\Data\Streams\PES\Output\MASSFLMX\MIXED").Value;

else
    MoleFlowLACET(1) = inf; % Its Penalized if simulation doesn't
converge;
    MoleFlowLWATER(1) = inf;
    MoleFlowLPEROX(1) = inf;
    MoleFlowLLINO_01(1) = inf;
    MoleFlowLPERAC(1) = inf;
    MoleFlowLOLEIC_01(1) = inf;
    MoleFlowLLINO_EP(1) = inf;
    MoleFlowLOLEIC_EP(1) = inf;
    MoleFlowLTRILINO(1) = inf;

    MoleFlowPACET(1) = inf;
    MoleFlowPWATER(1) = inf;
    MoleFlowPPEROX(1) = inf;
    MoleFlowPLINO_01(1) = inf;
    MoleFlowPPERAC(1) = inf;
    MoleFlowPOLEIC_01(1) = inf;
    MoleFlowPLINO_EP(1) = inf;
    MoleFlowPOLEIC_EP(1) = inf;
    MoleFlowPTRILINO(1) = inf;

    VolumeFlowL(1) = inf;
    VolumeFlowP(1) = inf;

    MassFlowL(1) = inf;
    MassFlowP(1) = inf;
end

f = zeros(16,1);

%Fase leve
%f(1): H2O leve
%f(2): H2O2 leve
%f(3): AA leve
%f(4): PA leve
%f(5): EN leve

```

```

%f(6): EO leve
f(1) = MoleFlowLWATER(1);
f(2) = MoleFlowLPEROX(1);
f(3) = MoleFlowLACET(1);
f(4) = MoleFlowLPERAC(1);
f(5) = MoleFlowLTRILINO(1);
f(6) = MoleFlowLLINO_EP(1);

%Fase pesada
%f(7): H2O pesado
%f(8): H2O2 pesado
%f(9): AA pesado
%f(10): PA pesado
%f(11): EN pesado
%f(12): EO pesado
f(7) = MoleFlowPWATER(1);
f(8) = MoleFlowPPEROX(1);
f(9) = MoleFlowPACET(1);
f(10) = MoleFlowPPERAC(1);
f(11) = MoleFlowPTRILINO(1);
f(12) = MoleFlowPLINO_EP(1);

% Vazões volumétricas
f(13) = VolumeFlowL(1); % leve
f(14) = VolumeFlowP(1); % pesado

% Vazões mássicas
f(15) = MassFlowL(1); % leve
f(16) = MassFlowP(1); % pesado

Aspen.Close;
Aspen.Quit;
end

clear all
xo = [0;0;0.55;0.256;0;0.5122;0];
tspan = [0; 25];
[t,x] = ode45('het',tspan,xo);
n = length(t);
dados = zeros(n,16);
for j = 1:n
    dados(j,:) = (equil(x(j,:)))';
end

```