



# UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**EMPREGO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) NA  
GLICERÓLISE DE TRIACILGLICERÍDEOS E ESTERIFICAÇÃO  
DE ÁCIDO GRAXO E GLICEROL**

**MÔNICA ARAÚJO DA SILVA**

**Universidade Federal de Alagoas**

**Campus A. C. Simões  
Tabuleiro do Martins  
57072-970 - Maceió-AL**

**EMPREGO DE COMPLEXOS DE ESTANHO(IV) NA GLICERÓLISE DE  
TRIACILGLICERÍDEOS E ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO E  
GLICEROL**

Defesa da Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química e Biotecnologia  
da Universidade Federal de Alagoas como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do título de doutor na área de Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

**MÔNICA ARAÚJO DA SILVA**

**Maceió – AL**

**2018**

---

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 661

S586e Silva, Mônica Araújo da.  
Emprego de complexos de estanho (IV) na glicerólise de triacilglicerídeos e esterificação de ácido graxo e glicerol / Mônica Araújo da Silva. – 2018.  
103 f. : il. tabs., grafs.

Orientador: Simoni M. Plentz Meneghetti.  
Coorientador: Mario Roberto Meneghetti.  
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 89-98.  
Apêndices: f. 99-103.

1. Glicerólise. 2. Triacilgliceróis. 3. Esterificação. 4. Ácidos graxos.  
5. Catalisador. 6. Estanho(IV). 7. Diacilglicerídeos. 8. Monoacilglicerídeos.  
I. Título.

CDU: 544.47:546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA

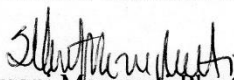


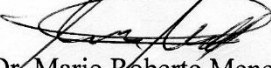
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

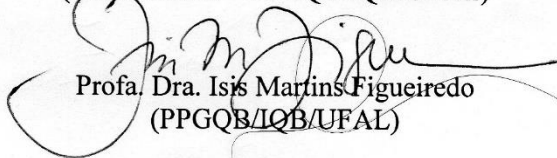
FOLHA DE APROVAÇÃO

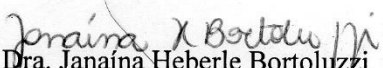
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **MÔNICA ARAÚJO DA SILVA** intitulada: “**Emprego de complexos de estanho (IV) na glicerólise de triacilglicerídeos e esterificação de ácido graxo e glicerol**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 04 de abril de 2018, às 09h, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

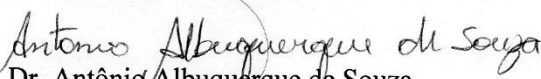
COMISSÃO JULGADORA

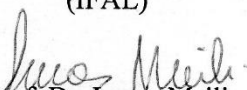
  
Prof. Dra. Simoni Margareli Plentz Meneghetti  
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
(Coordenador – PPGQB/IQB/UFAL)

  
Profa. Dra. Isis Martins Figueiredo  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Profa. Dra. Janaina Heberle Bortoluzzi  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Antônio Albuquerque de Souza  
(IFAL)

  
Prof. Dr. Lucas Meili  
(PPGEQ/UFAL)

---

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a minha família, meu porto seguro, minha inspiração de vida. Começo pela minha mãe Antônia, uma mulher que nunca mediu esforços para cuidar de seus filhos, nos proporcionando sempre o melhor, um verdadeiro exemplo de MÃE.

Aos meus irmãos Jorge, João, Joseane e Geraldo (in memoriam) pelo amor e dedicação.

Aos meus sobrinhos Geraldo Filho, Guilherme, Clarice, Ana Laura, Sthephany, Lorranna, Nayara, Maria Clara e Sophia por sempre estarem ao meu lado enchendo minha vida de alegria.

Ao meu marido Denison, pelo companheirismo, compreensão, amor, dedicação e carinho.

A minha cunhada Claudinete, que sempre esteve ao meu lado.

A essa família só tenho a agradecer pelo amor e carinho.

Aos professores Antônio Albuquerque, Lucas Meili, Janaína Bortoluzzi e Isis Figueiredo pela participação na banca.

A professora Simoni Meneghetti, por todos os momentos vividos. Um exemplo de professora, orientadora, um exemplo de pessoa. Fica aqui minha gratidão, aprendi muita coisa que foi além dos ensinamentos científicos, que vou levar para a vida. Muito, mais muito obrigada por tudo.

Ao professor Mario por sempre está disposto a contribuir com seus conhecimentos, enriquecendo o meu trabalho.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, especialmente o Adilson, pela disponibilidade de sempre.

Aos meus companheiros de pesquisa Anderson e Antônio, sem vocês tudo seria mais difícil. Obrigada por participarem desse momento tão importante da minha vida acadêmica.

Aos meus amigos Cristian, Filipe, Eid, Abner e Thatiane por sempre prestarem solidariedade nos momentos que mais precisei. Como coletar uma alíquota, injetar uma amostra, fazer uma análise, desligar o reator dentre outros momentos. Serei sempre grata a vocês.

Aos demais amigos e companheiros pelos compartilhamentos durante todo esse tempo: Ícaro Oliveira, Marcos Antônio, Débora Olimpio, Lucas Araújo, Francielle Moura, Claudia Calado, Sarah Morais, Douglas, Jailma Barros, Yariadner, Gilvan Epifânio, Davi Ferreira, Nilson Albuquerque, Roberta, Tiago, Geovanea, Bruna, Débora Soares, Daniele Barros, Vitória, Luís Carlos, Athur

Aos meus amigos de graduação Magda Correia, Márcia Gomes, Thayane Dantas, Tharciana Cavalcante, Joatan Silva, Manoel Neto, Everton Henrique e Amaury, turma inesquecível.

Aos meus amigos Thiago Dantas e Kledson, amizade que iniciou em uma disciplina e foi para a vida.

A todos, o meu muito obrigado!

---

## RESUMO

Neste trabalho foi investigada a glicerólise de triacilgliceróis (TAG) presentes no óleo de soja e a esterificação de ácido graxo (AG), particularmente o ácido oleico, visando obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), na presença de complexos organometálicos exibindo caráter ácido de Lewis (dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido dibutil de estanho (DBTO), ácido butilestanóico (BTA), butil tricloro estanho (BTC) e dibutil dicloro estanho (DBDC)), comparativamente ao metóxido de sódio ( $\text{CH}_3^- \text{Na}^+ \text{O}^-$ ) e ao ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dois catalisadores tradicionais nesse tipo de reação. Os experimentos foram realizados em um reator de aço fechado do tipo Parr, com agitação mecânica, termopar para medição de temperatura, munido de saída para retirada de amostras. As reações foram realizadas nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, para glicerólise, e 140, 160 e 180 °C, para esterificação num tempo reacional que variou de 30 min a 10 h empregando as proporções molares de TAG/GLI/catalisador de 1/x/y, em que x= 3, 6 e 8 e y = 0,005, 0,01 e 0,02 e na proporção molar AG/GLI/catalisador de x, y e z, em que x=y=1 e 2, z=0,005, 0,01 e 0,02. Também foram avaliadas as velocidades de agitação de 1000 e 2000 rpm para as reações de glicerólise. Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os resultados expressos em termos de conversão de TAG e rendimento em MAG e DAG. Os melhores resultados na glicerólise foram obtidos empregando o catalisador DBTO a 220 °C, na proporção molar TAG/GLI/DBTO de 1/6/0,01, com agitação de 2000 rpm. Para esse sistema pode-se observar por exemplo, em 1 h de reação, conversão de TAG de 70,0 %, com formação de 27,0 e 43,0 % de MAG e DAG, respectivamente. Nas mesmas condições, o  $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$  apresenta atividade comparável àquela exibida pelos catalisadores de estanho(IV). Na esterificação, o BTC apresentou um melhor desempenho, e em apenas 30 min de reação, foi observado uma conversão de 59,1 % de ácido graxo com formação de 38,0 % de MAG e 18,4 % de DAG. Nessas condições o emprego do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduziu ao menor consumo de AG, comparativamente aos catalisadores de estanho(IV), o que demonstra a efetividade de tais sistemas, em comparação a um sistema clássico, com a vantagem de que os catalisadores a base de metais não apresentam os inconvenientes observados para esse último, tais como características indesejáveis no produto final (cor, cheiro, etc.) e necessidade de purificação.

**Palavras-Chave:** glicerólise, triacilgliceróis, esterificação, ácidos graxos, catalisador, estanho(IV), diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos.

---

## ABSTRACT

In the present work, the glycerolysis of triacylglycerols (TAG) present in soybean oil and the fatty acid (AG) esterification, particularly the oleic acid, were investigated in order to obtain acylglycerols, like MAG and DAG. The study was conducted in the presence of organometallic complexes exhibiting Lewis acid character: di-n-butyltin dichloride (DBDC), n-butyltin trichloride (BTC), di-n-butyltin dilaurate (DBTDL), n-butyl stannic acid (BTA), and di-n-butyl-oxo-stannane (DBTO), in comparison to sodium methoxide ( $\text{CH}_3\text{Na}^+\text{O}^-$ ) and sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), two traditional catalysts in this type of reaction. The experiments were carried out in a closed steel reactor (Parr), with mechanical agitation, thermocouple for temperature measurement, equipped with exit for withdrawal of samples. The reactions were carried out at temperatures of 150, 180 and 220 ° C for glycerolysis and 140, 160 and 180 ° C for esterification, at a reaction time varying from 30 min to 10 h. In the glycerolysis the molar ratios of TAG/GLI/catalyst were 1/x/y, where x = 3, 6 and 8 and y = 0.005, 0.01 and 0.02. In the case of esterification the molar ratio was AG/GLI/catalyst of x, y and z, where x = y = 1 and 2, z = 0.005, 0.01 and 0.02. The agitation rates of 1000 and 2000 rpm were also evaluated for glycerolysis reactions. The reaction products were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and the results expressed in terms of TAG conversion and yield in MAG and DAG. The best results on glycerolysis were obtained using the DBTO catalyst at 220 °C in the TAG/GLI/DBTL molar ratio of 1/6/0.01, with stirring at 2000 rpm. For this system it is possible observe, for example, at 1 h, TAG conversion of 70.0 %, with formation of 27.0 and 43.0 % of MAG and DAG, respectively. Under the same conditions,  $\text{CH}_3\text{Na}^+\text{O}^-$  presents activity comparable to that exhibited by Sn(IV) catalysts. In the esterification, BTC showed a better performance, and in just 30 min, a conversion of 59.1 % of fatty acid with formation of 38.0 % of MAG and 18.4 % of DAG was observed. Under these conditions the use of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  led to the lower consumption of AG. These results demonstrate the effectiveness of the Sn(IV) catalysts employed in this study compared to a classical system, with the advantage that metal based catalysts do not exhibit the disadvantages observed for the latter, such as undesirable characteristics in the final product (color, smell, etc.) and need for purification.

**Keywords:** glycerolysis, triacylglycerols, esterification, fatty acids, catalysts, tin(IV), diacylglycerides, monoacylglycerides.



---

## Lista de Figuras

Figura 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas). .....	22
Figura 2. Ácidos graxos não usuais: (a) $\alpha$ -eleosteárico; (b) ricinoleico. ....	23
Figura 3. Alguns ésteres derivados do glicerol presentes em óleos e gorduras: (a) Triacilglicerol; (b) diacilglicerol; (c) monoacilglicerol. ....	24
Figura 4. Distribuição do mercado de glicerol em diversos setores industriais.	25
Figura 5. Estrutura química do glicerol.....	26
Figura 6: Esquema da reação global de glicerólise para a produção de a) MAG e b) DAG. ....	31
Figura 7: Esquema de reação para a produção de MAG através da glicerólise de TAG.....	33
Figura 8. Esquema de reação geral para a esterificação de ácidos graxos livres com glicerol .....	34
Figura 9. Reator fechado de inox com agitação mecânica (A) e ponto de coleta das alíquotas (B). ....	41
Figura 10: Cromatograma obtido por HPLC com as regiões atribuídas ao AG+MAG (2,4 a 4,8 min), DAG (5,0 a 7,5 min) e TAG (10,5 a 14, 0 min), para a reação a 180 °C, AG/GLI/BTA de 1/1/0,01, 3 h.....	44
Figura 11: Conversão de TAG e rendimentos em MAG e DAG, da reação de glicerólise à temperatura de 180 °C usando o catalisador DBTDL em diferentes razões molares TAG/GLI/DBTL: (A) 1/3/0,01/ (B) 1/6/0,01/ e (C) 1/8/0,01. ....	47
Figura 12. Glicerólise do óleo de soja em diferentes temperaturas: A = 150 °C com DBTDL, B = 150 °C sem catalisador, C = 180 °C com DBTDL, D = 180 °C sem catalisador, E = 220 °C com DBTDL e F = 220 °C sem catalisador. Quando empregado catalisador a proporção TAG/GLI/DBTL é de 1/6/0,01.....	49

Figura 13: Gráficos do ln TAG (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas, na proporção TAG/GLI/DBTL é de 1/6/0,01: A = 150 °C, B = 180 °C e, C = 220 °C.....	51
Figura 14. Gráficos do ln TAG (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas, na proporção TAG/GLI de 1/6 na ausência catalisador: A = 200 °C, B = 220 °C e, C = 240 °C.....	52
Figura 15: Glicerólise do óleo de soja empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC, (F) CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> e (G) SnO <sub>2</sub> , a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).....	54
Figura 16. Gráficos do ln TAG (%) em função do tempo reacional (h) com os diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC, (F) CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> e (G) SnO <sub>2</sub> , a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).....	56
Figura 17. Gráficos 1/TAG % em função do tempo reacional (h) com os diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC e (F) CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> , a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).....	58
Figura 18. Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular e B) ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado no metal.....	60
Figura 19. Ilustração da reação de transesterificação catalítica baseada em organoestânico IV através do mecanismo de troca / inserção. ....	61
Figura 20. Glicerólise do óleo de soja em função do tempo reacional, empregando DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/x (TAG/GLI/CAT), em que x = 0, 0,005, 0,01 ou 0,02: A) conversão (%) de TAG e rendimento (%) em B) DAG e C) MAG.....	62
Figura 21. Glicerólise do óleo de soja em função do tempo reacional, empregando DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT) em diferentes velocidades de agitação (1000 e 2000 rpm): A) conversão (%) de TAG e B) rendimento (%) em MAG e DAG. ....	63
Figura 22: Espectro <sup>1</sup> H RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO) e 2 h (CDCl <sub>3</sub> ). Figura 22A (espectro completo) e Figura 22B (espectro ampliado da reação de 0,4 a 4 ppm).....	65

Figura 23: Espectro DEPT $^{13}\text{C}$ RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO) e 2 h ( $\text{CDCl}_3$ ). Os sinais referentes aos carbonos CH aparecem para baixo no espectro e os de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ para cima. ....	67
Figura 24: Estrutura dos isômeros de MAG e DAG, espectro RMN de $^{13}\text{C}$ (DEPT) ampliado da região entre 60 a 74 ppm, com os deslocamentos químicos e respectivas atribuições.....	67
Figura 25: Ampliação do espectro DEPT $^{13}\text{C}$ RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO), usando o $\text{CDCl}_3$ como solvente nos vários tempos, na região entre 60 a 74 ppm. ....	68
Figura 26: Espectro $^1\text{H}$ RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO), nos vários tempos, na região entre 3,60 e 5,26 ppm. ....	69
Figura 27: Resultados obtidos por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (DEPT) da glicerólise do óleo de soja empregando DBTO a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO).....	71
Figura 28. Esterificação do ácido oleico e glicerol em função do tempo reacional, sem catalisador e empregando 0,01 molar de BTC, a 180 °C, variando a a razão molar AG/GLI em 2:1, 1:1 e 1:2. ....	73
Figura 29. Esterificação do ácido oleico em função do tempo reacional, empregando o BTC, a 180 °C na razão molar de 1/1/x (AG/GLI/CAT), em que x = 0,005, 0,01 e 0,02. ....	76
Figura 30. Esterificação do ácido oleico em diferentes temperaturas: A = 140 °C com BTC, B = 140 °C sem catalisador, C = 160 °C com BTC, D = 160 °C sem catalisador, D = 180 °C com BTC e F = 180°C sem catalisador. Quando empregado catalisador a proporção AG/GLI/BTC é de 1/1/0,01. ....	78
Figura 31. Esterificação entre o ácido oleico e glicerol empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e $\text{H}_2\text{SO}_4$ : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC e (F) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a 180 °C na razão molar de 1/1/0,01 (AG/GLI/CAT).....	81
Figura 32. Espectro de $^1\text{H}$ RMN dos produtos reacionais a 180 °C, na razão molar de 1/1/0,01 em 2h da reação de esterificação ( $\text{CDCl}_3$ ). Figura 32A (espectro completo) e Figura 32B (espectro ampliado, mas no tamanho normal). ....	83

Figura 33. Espectro DEPT  $^{13}\text{C}$  RMN dos produtos reacionais a 180 °C, razão molar de 1/1/0,01 (AG/GLI/BTC) em 2h ( $\text{CDCl}_3$ ). Os sinais que aparecem para baixo são referentes aos carbonos de CH e os que estão para cima são do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CH}_3$ ..... 84

Figura 34. Resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) da esterificação do ácido oleico empregando o BTC a 180 °C na razão molar de 1/1/0,01 (AG/GLI/BTC)..... 86

---

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de soja.....	27
Tabela 2. Exemplos de MAG e suas principais aplicações. ....	29
Tabela 3. Alguns usos dos organoestânicos .....	36
Tabela 4. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	40
Tabela 5. Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações.....	40
Tabela 8: Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de TAG em presença do DBTDL, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e $R^2$ .....	51
Tabela 9: Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de TAG, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e $R^2$ .....	56
Tabela 10: Percentuais de isômeros identificados por RMN de $^1H$ e $^{13}C$ (DEPT) e proporção 1,2-DAG/1,3 DAG e 2-MAG/1(3)-MAG.....	70
Tabela 11: Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão do AO, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h), para reações realizadas sem catalisador ou empregando BTC, 180 °C. ....	74
Tabela 12. Constantes aparentes de velocidade em diferentes proporções de catalisador BTC, a 180 °C. ....	77
Tabela 13. Constantes aparentes de velocidades da esterificação do ácido oleico com glicerol na proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/BTC) em diferentes temperaturas. ....	79
Tabela 14. Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de AO, na temperatura de 180 °C na proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT). ....	80
Tabela 15. Percentuais de compostos identificados por RMN de $^1H$ e $^{13}C$ (DEPT) e proporção de 1,2-DAG/1,3-DAG e 2-MAG/1(3)-MAG. ....	85

Tabela 7. Atribuições observadas nos espectros na região do infravermelho médio. .... 101

---

### Lista de siglas e abreviaturas

TAG – Triacilglicerol

DAG – Diacilglicerol

MAG – Monoacilglicerol

DBTO – Óxido Dibutil de Estanho

DBTDL – Dibutil Dilaurato de Estanho

BTA – Ácido Butilestanóico

BTC – Butil Tricloro Estanho

DBDC – Dibutil Dicloro Estanho

GLI – Glicerol

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

AG – Ácido Graxo

AO – Ácido Oleico

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

UV-Vis – Ultravioleta Visível

GCAR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

EA – Energia de Ativação

LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital*)

HOMO - orbital molecular ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital*)

FAMEs - Ésteres metílicos de ácidos graxos (*Methyl esters of fatty acids*)

---

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	19
2.1. Objetivo Geral .....	19
2.2. Objetivos Específicos .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1. Ácidos Graxos.....	21
3.2. Óleos e Gorduras.....	23
3.3. Glicerol.....	25
3.4. Soja.....	26
3.5. Monoacilgliceróis (MAG) e Diacilgliceróis (DAG) .....	28
3.6. Rotas de obtenção de MAG e DAG .....	30
3.6.1. Glicerólise de TAG.....	31
3.6.2. Esterificação de ácidos graxos com glicerol .....	34
3.6.3. Catalisadores de Sn(IV).....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1. Reagentes e fórmulas moleculares e estruturais dos catalisadores .....	39
4.2. Testes catalíticos. ....	41
4.2.1. Testes catalíticos: glicerólise de triacilgliceróis .....	42
4.2.2. Testes catalíticos: Esterificação do ácido oleico .....	42
4.3. Determinação da conversão de triacilgliceróis via glicerólise .....	43
4.4. Determinação da conversão do ácido oleico via reação de esterificação .....	43
4.5. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.....	45
4.6. Identificação dos produtos reacionais pela Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	45
4.7. Cálculos matemáticos para determinação dos dados cinéticos .....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1. Caracterização dos catalisadores .....	47

5.2. Glicerólise do óleo de soja: testes catalíticos .....	47
5.2.1. Influência da quantidade de GLI e da temperatura reacional .....	47
5.2.2. Influência da natureza dos catalisadores .....	53
5.2.3. Influência da quantidade de catalisador e da agitação .....	61
5.2.4. Identificação dos produtos reacionais por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	6
5.3. Esterificação do ácido oleico: testes catalíticos .....	71
5.3.1. Estudo da proporção molar dos substratos ácido oleico e glicerol, na presença ou na ausência de catalisador.....	72
5.3.2. Influência da quantidade de catalisador.....	75
5.3.3. Influência da temperatura na esterificação do glicerol.....	77
5.3.4. Influência da natureza dos catalisadores.....	80
5.3.5. Caracterização dos produtos reacionais por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ . .....	83
6.0. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....	86
6.1. Considerações finais.....	86
6.2. Perspectivas futuras .....	84
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICE B</b>	



## 1. INTRODUÇÃO

Por décadas, a sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido pelo petróleo, matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e insumos químicos de uso diário, como os plásticos. Essa classe de materiais tem sido largamente utilizada desde meados do século passado, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos da era petroquímica (MOTA, C.J.A., DA SILVA, C.X.A. e GONÇALVES, V.L.C., 2009).

O cenário mundial demonstra um constante aumento na demanda por fontes de energia e de diversos materiais. Porém, devido ao aumento da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento socioeconômico mais intenso, têm-se incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis e demais matérias-primas de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural. Diante dessa situação, pesquisadores e ambientalistas vem protagonizando um rápido avanço em pesquisas que visam ao desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como a busca por combustíveis alternativos renováveis, como o biodiesel (SUAREZ, P.A.Z. et al., 2007).

O biodiesel é um biocombustível obtido pela transesterificação de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal. Porém, durante sua síntese, o glicerol (GLI) é obtido como coproduto em cerca de 10% em massa (BELELLI. P.G. et al., 2015). O aumento da participação dos biocombustíveis na matriz energética de muitos países, tem gerado um excedente de GLI. Assim, muitos esforços têm sido dedicados para desenvolver novas aplicações para converter o mesmo em produtos químicos de valor agregado (YU, W. et al., 2010; CORMA, A.; et al., 2005; Cai. J., et al., 2014), com a finalidade de melhorar a economia da produção de biodiesel (BELELLI. P.G. et al., 2015).

Uma das aplicações do glicerol é a obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), que são os emulsificantes mais utilizados na indústria alimentícia e cosmética (como estabilizantes de emulsões) e farmacêutica (como aglomerantes em comprimidos e como emolientes) (CHEONG et al., 2007, KRÜGER, R. L., 2010). Além disso, MAG e DAG têm ampla aplicação como intermediários ou como blocos de construção quirais em química orgânica sintética e, devido as suas propriedades lubrificantes e plastificantes, são empregados na área têxtil, processamento de fibras e produção de polímeros (PAWONGRAT, R., XU, X., H-KITTIKUN, A., 2007; ZHONG, N., et al., 2009; BELLOT, J. C.; et al., 2001; ELFMAN-BORJESSON, I., HARROD, M., 1999; COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J., 1998).

Uma das rotas industriais mais empregadas na obtenção dos acilgliceróis é a glicerólise química em presença de catalisadores básicos (metóxidos e hidróxidos de sódio e potássio) em temperaturas superiores a 240 °C (CORMA, A., et al, 2005). Porém nestas condições, ocorrem reações de polimerização, bem como a formação de produtos com coloração escura e odor desagradável (KRÜGER, R. L., 2010), devido à presença de reações paralelas tais como oxidação e polimerização.

Nesse contexto, este trabalho apresenta investigações nas linhas de oleoquímica e gliceroquímica (reações de glicerólise e esterificação de ácidos graxos, livres de solventes), com vistas a ampliar o uso de triacilgliceróis (TAG), presentes em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e seus derivados, tais como o glicerol (GLI), em diversos setores industriais. Para tanto, catalisadores a base de estanho(IV), com diferentes ligantes coordenados ao centro metálico, foram empregados, em diferentes condições reacionais, na glicerólise de TAG e na esterificação de ácidos graxos (AG), sem emprego de solventes, para a obtenção principalmente de MAG e DAG.

O objetivo principal foi avaliar a influência dos diferentes parâmetros reacionais assim como da natureza dos catalisadores (presença de diferentes ligantes ligados ao centro metálico) frente à atividade catalítica, no intuito de estimar o potencial dos catalisadores de estanho (IV) nessas rotas.

Nas reações de glicerólise de TAG, o óleo de soja comercial foi utilizado como fonte de TAG, pois segundo Suarez 2009, a soja corresponde hoje a aproximadamente 90 % da produção brasileira de óleos vegetais. Nas

esterificações de ácidos graxos com glicerol, inicialmente, foi empregado o ácido oleico devido ao fato do mesmo constituir um ácido graxo de grande importância na indústria oleoquímica (SARAIVA, R.N., 2015).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar sistemas catalíticos a base de estanho (IV) em reações de glicerólise de TAG e da esterificação de ácidos graxos com glicerol, empregando diferentes parâmetros reacionais, para a obtenção de MAG e DAG.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Estudar o perfil cinético dos diferentes catalisadores (dibutil dilaurato de estanho, óxido de dibutilestanho, ácido butilestanóico, butil tricloroestanho e dibutil dicloroestanho), em reações de glicerólise de triacilgliceróis e na esterificação de ácidos graxos com glicerol, para obtenção de MAG e DAG;
- Determinar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura, agitação, razão molar TAG:GLI:catalisador e razão molar AG:GLI:catalisador) sobre a conversão e rendimentos reacionais;
- Identificar os isômeros dos produtos reacionais empregando a ressonância magnética nuclear (RMN).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O setor industrial oleoquímico vem apresentando interesse permanente no desenvolvimento de técnicas capazes de modificar as propriedades físico-químicas, funcionais e organolépticas das matérias-primas oleaginosas, ampliando, dessa forma, a possibilidade de aplicação dos produtos (YU, W. et al., 2010, CAI. J. et al., 2014). Tais matérias-primas são oriundas da biomassa (toda matéria orgânica, que apresente potencial de ser transformada em energia ou insumos químicos (DOS SANTOS, T.V., 2017), que por muitos anos foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade (SUAREZ, P.A.Z. et al., 2007).

Um exemplo importante são os estudos nas áreas alimentícias e farmacêuticas, que têm crescente interesse, visando o desenvolvimento de métodos, a fim de melhorar as propriedades nutricionais e funcionais de óleos e gorduras (REMONATTO, D., 2013; SANTOS, J.S. et al. 2013) para o consumo humano. Nessa área, o principal método usado para transformação dos acilgliceróis em MAG e DAG é a glicerólise de óleos vegetais, utilizando enzimas como catalisadores (RENDÓN, X.; LÓPEZ-MUNGUÍA, A.; CASTILLO, E., 2001; FREGOLENTE, P.B.L. et al 2009; KRÜGER 2010). Nesses processos, as condições reacionais são brandas, implicando em baixo consumo energético e à seletividade das enzimas lipases que, de forma integrada, resultam em produtos de melhor qualidade (FREITAS, L. et al., 2008).

Adicionalmente, no setor oleoquímico, tal interesse aplica-se também para a indústria de biocombustíveis, em especial ao biodiesel, que tem como

coproduto do processo o glicerol, para o qual também se busca aplicações alternativas, uma vez que o descarte inadequado deste agride o meio ambiente de maneira significativa (MELERO, J.A., et al. 2012). Com isso, o potencial para o desenvolvimento de novas rotas de processos visando à obtenção de produtos conhecidos e/ou novos a custos mais competitivos vem ao encontro da necessidade destes setores em alcançar suas metas de expansão. Uma aplicação clássica do glicerol é na síntese de resinas alquídicas e poliuretanos, que são usados para a obtenção de produtos de alto valor agregado como plásticos, tintas, entre outros (BAGHERI, S., et al. 2015).

### **3.1. Ácidos Graxos**

Os componentes lipídicos, especialmente os ácidos graxos, são considerados um dos constituintes mais importantes em organismos, por desempenhar importantes funções na estrutura das membranas celulares e nos processos metabólicos (MARTIN, C.A., et al., 2006 e HO, C-T., et al., 2016).

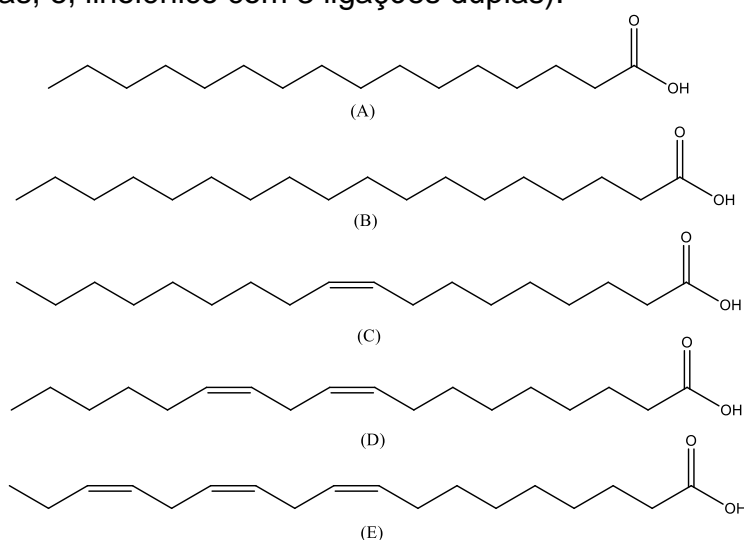
Como definição, ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa. Além disso, a maioria dos ácidos graxos naturais não apresentam ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese. Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações (SUAREZ, P.A.Z e RAMALHO, H.F., 2012). A Figura 1 apresenta os principais ácidos graxos existentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras.

Em humanos, os ácido linoleico (C18:2(9,12)) e linolênico (C18:3(9,12,15)) são necessários para manter sob condições normais, as membranas celulares, as funções cerebrais e a transmissão de impulsos nervosos. Em relação ao número de insaturações, o linoleico e o linolênico são denominados genericamente de ácidos graxos poliinsaturados, assim como outros ácidos que apresentam duas ou mais insaturações (MARTIN, C.A. et al., 2006).

Por apresentarem diferenças estruturais significativas, na natureza, diversos compostos diferem dos ácidos graxos usuais. Em um trabalho recente

Suarez e Ramalho citam como exemplo o óleo de tungue (*Aleurites fordii*), muito procurado pela indústria de tintas e vernizes, o qual possui como principal ácido graxo o ácido  $\alpha$ -eleostearíco, com 3 ligações duplas conjugadas, sendo uma com isomeria *cis* e as outras duas *trans*.

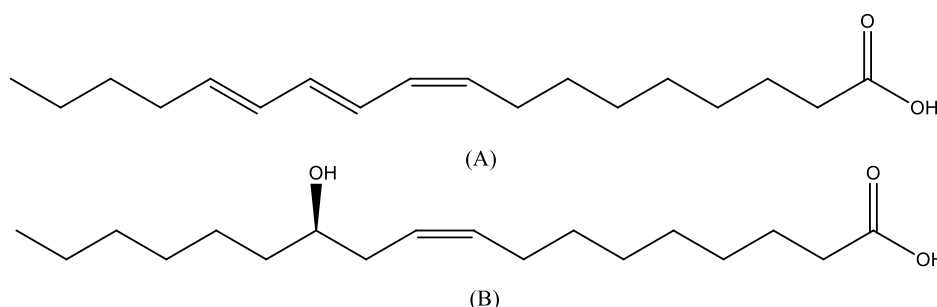
**Figura 1.** Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).



Fonte: Adaptado de SUAREZ, P. A. Z e RAMALHO, H. F., 2012.

Por apresentarem diferenças estruturais significativas, na natureza, diversos compostos diferem dos ácidos graxos usuais. Em um trabalho recente Suarez e Ramalho citam como exemplo o óleo de tungue (*Aleurites fordii*), muito procurado pela indústria de tintas e vernizes, o qual possui como principal ácido graxo o ácido  $\alpha$ -eleostearíco, com 3 ligações duplas conjugadas, sendo uma com isomeria *cis* e as outras duas *trans*. Acrescenta que existe muitos ácidos graxos não usuais que possuem heteroátomos em sua cadeia, como é o caso do ricinoleico, que possui uma hidroxila e é o principal constituinte do óleo de mamona (*Ricinus communis*) (SUAREZ, P.A.Z e RAMALHO, H.F., 2012). Dois desses ácidos graxos menos comuns são ilustrados na Figura 2.

**Figura 2.** Ácidos graxos não usuais: (a)  $\alpha$ -eleosteárico; (b) ricinoleico.



Fonte: adaptado de SUAREZ, P. A. Z e RAMALHO, H. F., 2012.

### 3.2. Óleos e Gorduras

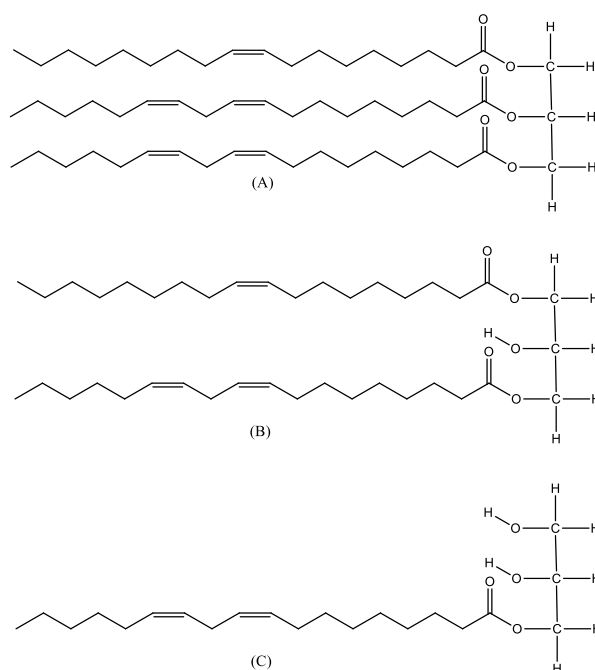
Os óleos e gorduras pertencem à classe dos lipídeos, ou seja, uma classe de substâncias químicas, cuja principal característica é serem hidrofóbicas e insolúveis em água (SUAREZ, P.A.Z e RAMALHO, H.F., 2012), podendo ser de origem animal ou vegetal. Esses óleos e gorduras têm um papel fundamental na alimentação humana, pois além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K<sub>1</sub> (DE CASTRO, H. F., 2004).

Segundo Suarez e Meneghetti 2007, óleos e gorduras são misturas compostas essencialmente por ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos por triacilgliceróis. A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados, aponta que nos últimos anos tem surgido um crescente interesse na tecnologia de conversão desses insumos (MENDONÇA, D.R. et al., 2009; DA SILVA, M.A., 2013; SERRA, T. M. et al., 2011). Esta tendência pode ser atribuída, principalmente, ao fato desses materiais serem obtidos de fontes naturais e empregados como importantes matérias-primas para as indústrias químicas, em muitos segmentos, tais como na obtenção de materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros (SUAREZ, P.A.Z., et al., 2007), farmacêuticas e alimentícias (DA SILVEIRA, N. P. et al., 2008).

Por apresentarem diferentes funcionalidades em sua estrutura química, os triacilgliceróis, que são derivados de ácidos graxos, exibem uma grande versatilidade reacional. Nos óleos e gorduras, os ácidos graxos podem ser encontrados livres, ou preferencialmente, combinados (SUAREZ, P.A.Z e

RAMALHO, H.F., 2012). Na forma combinada, seus derivados são normalmente encontrados como monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis (SUAREZ, P.A.Z., et al., 2007). A Figura 3 mostra alguns exemplos de ésteres derivados do glicerol presentes em óleos e gorduras.

**Figura 3.** Alguns ésteres derivados do glicerol presentes em óleos e gorduras: (a) Triacilglicerol; (b) diacilglicerol; (c) monoacilglicerol.



Fonte: adaptado de SUAREZ, P. A. Z e RAMALHO, H. F., 2012.

Vale ressaltar, que uma fonte oleaginosa costuma ter mais de 10 ácidos graxos diferentes, os quais se encontram diretamente ligados ao glicerol (SUAREZ, P.A.Z e RAMALHO, H.F., 2012). De acordo com Da Silveira 2008, os derivados de ácidos graxos não têm cor ou odor, sendo essas propriedades conferidas pelas impurezas presentes na fonte oleaginosa (DA SILVEIRA, N.P., et al., 2008).

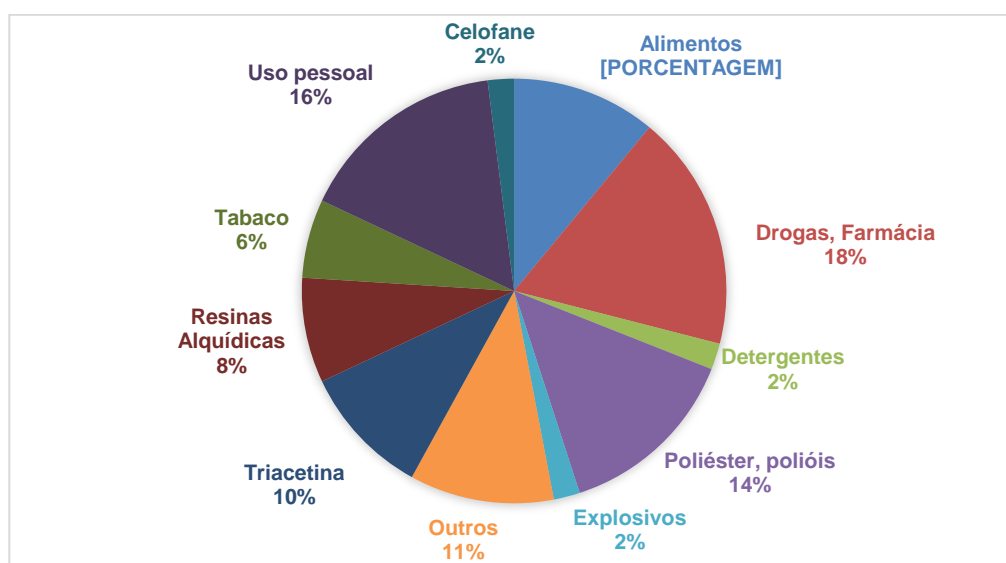


### 3.3. Glicerol

Muitos estudos envolvem a busca de novos insumos de caráter renovável, para substituir matérias-primas oriundas de fontes não renováveis, como o petróleo, usadas hoje na indústria química. Como insumo, podemos destacar o glicerol, um coproduto que vem emergindo como uma opção devido ao crescimento da indústria de biodiesel em todo o mundo (LADEIRA, M.M., et al., 2016). Além da transesterificação do biodiesel, a saponificação (fabricação de sabões); a hidrólise para produção de ácido graxo e a fermentação microbiana (DHABHAI, R. et al., 2016), são rotas de obtenção do glicerol.

No que diz respeito à pesquisa e desenvolvimento de novas aplicações do glicerol, o sucesso da utilização em larga escala de glicerol pode garantir a estabilidade do mercado e do aumento do preço, ampliando uma vasta gama de aplicações, que vão desde detergentes a produtos farmacêuticos, entre outros, (BABA, Y., 2013, MANNAZZU, I., 2010, GHOLAMI, Z., ABDULLAH, A.Z., e LEE, KEAT-TEONG ,2014), conforme mostra o gráfico da Figura 4.

**Figura 4.** Distribuição do mercado de glicerol em diversos setores industriais.



Fonte: Adaptado de GHOLAMI, Z., ABDULLAH, A.Z., e LEE, KEAT-TEONG ,2014.

O mercado farmacêutico, uso pessoal e fabricação de poliéster, polióis representam 18%, 16% e 14% de seu consumo, respectivamente. O restante é usado na fabricação de lacas, vernizes, tintas, adesivos, plásticos sintéticos, celulose regenerada, explosivos e outros usos industriais. Portanto, o glicerol tornou-se um tópico de pesquisa importante, com interesse no

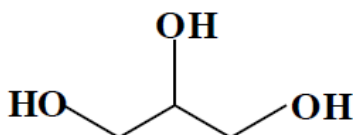
desenvolvimento de aplicações alternativas na área de combustíveis e produtos químicos (GARCIA, R., BESSON, M., e GALLEZOT, P., 1995 e BÜHLER, W., *et. al.*, 2002).

O glicerol, também é conhecido como 1,2,3 propanotriol, substância orgânica com fórmula molecular  $C_3H_8O_3$ , possui a estrutura apresentada na Figura 5 e refere-se somente ao composto puro. O glicerol bruto (glicerina) tem aplicações limitadas devido à presença de sais e as impurezas; já o glicerol puro tem várias aplicações por ser uma importante matéria-prima industrial em alimentos, produtos farmacêuticos e produtos químicos (SANTOS, J.S., 2011 e DHABHAI, R. *et al.*, 2016).

Em relação às propriedades físico-químicas, o glicerol é um líquido incolor, inodoro, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (SANTOS, J.S., 2011). É atóxico, o que o torna bastante utilizado como aditivo alimentar, atuando como estabilizante, antioxidante, emulsificante e umectante (ARRUDA, P.V., RODRIGUES, R.C.L.B., e ALMEIDA, F.M.G., 2007).

A miscibilidade da glicerina em água, só é possível devido ao tipo de interação estabelecido entre as moléculas de água e glicerina. A glicerina, assim como a água é uma molécula polar, além de possuir em sua estrutura grupos hidroxila ( $-OH$ ) como a água. Dessa forma, são estabelecidas interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas de glicerina e água. Essa nova interação é energeticamente favorável e a miscibilidade acontece.

**Figura 5.** Estrutura química do glicerol.



Fonte: SANTOS, J. S.; 2011.

### 3.4. Soja

Historicamente, a soja se desenvolvia como plantas rasteiras na costa leste da Ásia, ao longo do rio Yangtse na China, e era extremamente diferente

da soja cultivada nos dias atuais. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China (EMBRAPA, 2016).

No Brasil, a soja passou a ser introduzida apenas na década de 60. Na época, o trigo era a principal cultura do sul do Brasil e a soja surgia como uma opção de verão, em sucessão ao trigo. Mais tarde, em 1966, a produção comercial de soja já era uma necessidade estratégica, sendo produzidas cerca de 500 mil toneladas no País. Em meados de 70, houve a explosão no preço da soja no mercado mundial, o que despertou ainda mais o interesse dos agricultores e do próprio governo na oleaginosa. Naquele momento, o País se beneficiava de uma vantagem competitiva em relação aos outros países produtores, pois o escoamento da safra brasileira ocorria na entressafra americana, quando os preços atingiam as maiores cotações (EMBRAPA, 2016).

O uso de máquinas e insumos modernos e o crescimento econômico do Brasil, expandiu o agronegócio que tem participação na economia interna e externa. Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA. Na safra 2014/2015, a cultura ocupou uma área de 31,57 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 95,07 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira foi de 3.011 kg por hectare (EMBRAPA, 2016).

No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil (MACIEL, V. G., et al., 2015).

O crescimento exponencial da produção de biodiesel de soja tem sido alvo de discussão na comunidade científica, o foco tem sido principalmente o seu desempenho ambiental. A Tabela 1 apresenta a composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

**Tabela 1:** Composição percentual de ácidos graxos do óleo de soja.

Representação	Ácidos graxos	Óleo de soja
C12:0	Láurico	0,1 % (máximo)
C14:0	Mirístico	0,2% (máximo)
C16:0	Palmítico	9,9-12,2%
C16:1(9)	Palmitoléico	Traços - 0,2%
C18:0	Esteárico	3 - 5,4%
C18:1(9)	Oléico	17,7-26%
C18:2(9, 12)	Linoléico	49,7 – 56,9%
C18:3 (9, 12, 15)	Linolênico	5,5 – 9,5%

Fonte: SARAIVA, R. N., 2015.

Diante do exposto, pode-se dizer que a soja é uma das principais fontes de proteína vegetal e óleo no mundo. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), no Brasil, a soja representa cerca de 82 % da matéria-prima para produção de biodiesel. Atualmente, 10% do biodiesel é adicionado ao diesel (PORTAL DA ANP.GOV, 2018).

### 3.5. Monoacilgliceróis (MAG) e Diacilgliceróis (DAG)

Os MAG, monoésteres formados por ácidos graxos e glicerol, são surfactantes não iônicos, que possuem o *status GRAS (Generally Recognized as Safe)* pela FDA (Food and Drugs Administration-USA) (ZHONG, N., et al., 2013), sendo amplamente utilizados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. O motivo pelo qual os MAG são largamente empregados na indústria da química fina, está ligado ao fato de não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou irritações na pele, ao contrário dos tensoativos iônicos (FREITAS, L. et al., 2008).

Os MAG equivalem a 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas (FREGOLENTE, O.B.L., et al., 2009). Na indústria farmacêutica, os MAG são utilizados como emolientes para emplastos, liberando lentamente a medicação. Já na indústria alimentícia, são mais comumente utilizados como emulsificantes em uma ampla gama de produtos como margarinas, derivados do leite, doces e molhos, enquanto que na indústria de cosméticos, são empregados como agentes texturizantes e

para melhorar a consistência de cremes e loções (BORNSCHEUER, U.T., et. al.,1995). Na Tabela 2 são apresentados diferentes tipos de MAG e algumas de suas principais aplicações.

**Tabela 2.** Exemplos de MAG e suas principais aplicações.

Tipo	Aplicações
MAG dos ácidos EPA e DHA	Previnem efeitos danosos em pessoas que possuem desordens vasculares
Monopentanoglicerol	Tratamento de cabelos.
Monocaprina	Possui propriedades antivirais, bacteriana e microbiana sendo utilizada em emulsões para mucosa bucal, reduzindo os prejuízos causados por bactérias como <i>Candida albicans</i> , que se aloja entre a gengiva e os dentes (principalmente nas dentaduras).
Acetato de monoglicerila	Pode melhorar a qualidade das gorduras, como, por exemplo, a margarina.
Lactato de monoglicerila	Usado para a produção de bolos, sobremesas e cremes industriais.
Succinato de monoglicerila	Usado como agente modificador de massas e emulsificantes para a produção de bolos industriais.

**EPA** (ácido eicosapentaenóico – 20:5). **DHA** (ácido docosa-hexaenóico – 22:6).

Fonte: Freitas, L. et al. 2008.

Os diacilgliceróis (DAG) constituem líquidos viscosos transparentes e muito semelhantes ao glicerol, porém com maior peso molecular e menor volatilidade, podendo ainda ser combinado com sistemas aquosos, ou seja, são solúveis em água (GHOLAMI, Z. et al., 2014). Os DAG são ésteres de glicerol em que dois dos grupos hidroxila são esterificados com ácidos graxos (AG). Assim como os MAG, os DAG são empregados na área farmacêutica, indústria de polímeros, etc.

### 3.6. Rotas de obtenção de MAG e DAG

MAG e DAG podem ser obtidos por esterificação, glicerólise ou hidrólise, em presença de catalisadores enzimáticos ou químicos (ZHONG, N. et al., 2010 e CHEONG, L.Z. et al., 2007).

Os catalisadores enzimáticos, que operam em condições reacionais suaves, alta seletividade e sistema de reação verde, tem atraído a atenção dos pesquisadores, uma vez que é observado um crescente interesse das indústrias alimentícias em fabricar produtos mais saudáveis. Outra questão importante é que neste processo são utilizadas condições amenas de temperatura (40 a 70 °C), não havendo reações paralelas de polimerização e alterações na configuração *trans* nas moléculas produzidas (FREGOLENTE, P.B.L. et al., 2009).

Pela rota química, geralmente são empregados processos conduzidos a temperaturas elevadas (240-260 °C) na presença de catalisadores básicos no caso da glicerólise, como o hidróxido de sódio (NaOH) e e hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) (FREGOLENTE, P.B.L. et al., 2009 e FREITAS, L. et al., 2008) ou ácidos, como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou ácido *p*-toluenossulfônico (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S) no caso da esterificação e hidrólise (DOS SANTOS, N.B.L. e REZENDE, M.J.C., 2012 e WILLIAMSON, S.T. et al. 2014). Porém, a utilização de temperaturas elevadas, além de acarretar um alto consumo de energia, é responsável pela formação de produtos indesejáveis decorrentes da reação de polimerização de ácidos graxos, gerando necessidade de purificação dos produtos (CORMA, A., et al. 2005). Assim, a possibilidade de produção de acilgliceróis pela glicerólise química, a temperaturas mais baixas é de grande interesse (ZHONG, N., et al., 2010).

No que diz respeito à concentração e purificação de MAG e DAG, estudos relatados na literatura descrevem uma diversidade de métodos físicos, tais como adsorção em coluna, resfriamento por solvente, cromatografia líquida de alta eficiência e destilação molecular (CORMA, A., et al. 2005 e FREITAS, L., et al., 2008).

Adicionalmente, muitas pesquisas estão concentradas na substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos, não só por oferecer vantagens na concepção do processo (ou seja, fácil separação dos

produtos do catalisador, evitando neutralização e extração, reduzindo o desperdício, e possibilitando a reciclagem do catalisador), mas também na melhoria do rendimento e seletividade ao produto desejado, através da concepção de um catalisador sólido específico para a reação desejada (CORMA, A., et al., 2005; GHOLAMI, Z. et al. 2014; HU, W. et al. 2015; BELELLI. P.G. et al., 2015).

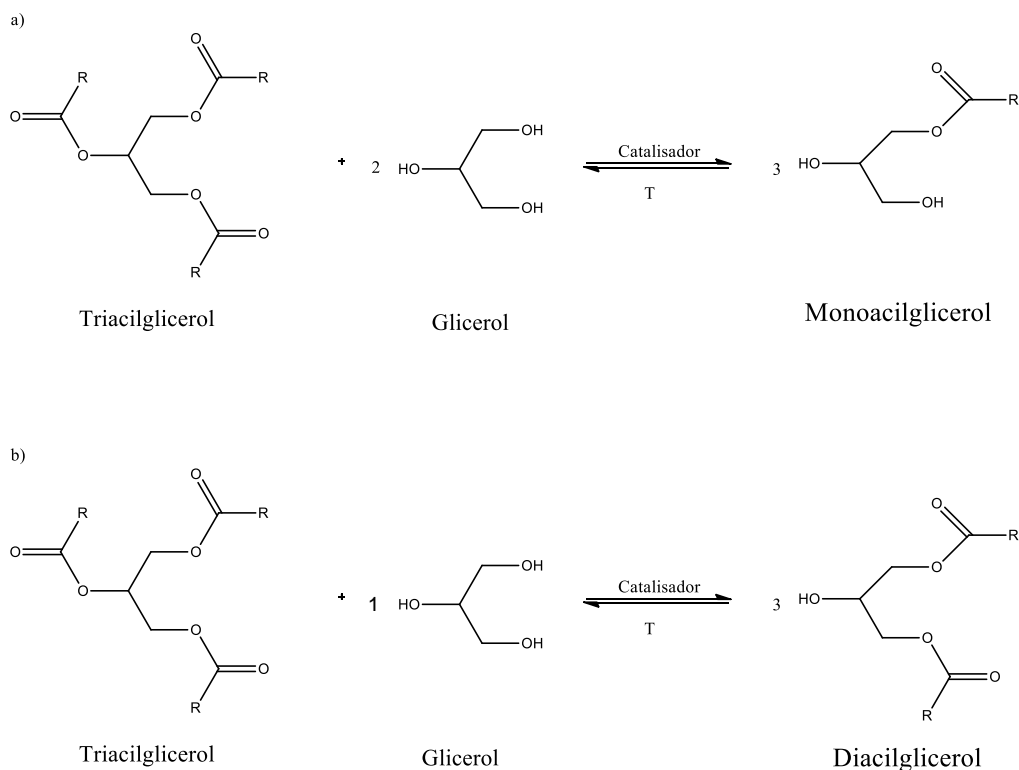
Como já mencionado, duas rotas serão utilizadas nesse estudo para a obtenção de MAG e DAG, empregando catalisadores químicos a base de Sn(IV): a glicerólise de TAG e a esterificação de ácidos graxos com glicerol, conhecidos com os dois processos industriais mais importantes para a formação de acilgliceróis. As mesmas são apresentadas com maior detalhamento a seguir.

### 3.7.1. Glicerólise de TAG

A glicerólise de TAGs é uma rota normalmente livre de solventes, em que moléculas de glicerol reagem com moléculas de TAG, sendo conduzida na presença de catalisadores para a obtenção de MAG e DAG.

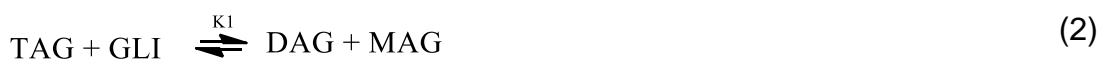
O esquema reacional da Figura 6 mostra que cada mol de TAG usado como substrato pode gerar três mols de MAG, isso na presença de excesso de glicerol. Quando não há excesso de glicerol no meio, a reação é direcionada para a obtenção de diacilgliceróis (FELTES, M.M.C., 2011).

**Figura 6:** Esquema da reação global de glicerólise para a produção de a) MAG e b) DAG.



Fonte: Adaptado de FELTES, M.M.C., 2011.

Para que ocorra a formação desses produtos na reação, são propostas sete etapas mostradas de (1) a (7). A etapa (1) apresenta a reação global de glicerólise, quando ocorre total conversão a MAG. A reação (2) mostra que uma molécula de glicerol reage com uma molécula de TAG para produzir uma molécula de DAG e outra molécula de MAG. Já na reação (3), uma molécula de DAG reage com uma molécula de glicerol para formação de duas moléculas de MAG. Pela reação (4) TAG com MAG reagem para formar duas moléculas de DAG. As equações (5) a (7) indicam as reações de hidrólise, que podem ocorrer paralelamente caso haja água suficiente no meio (SOLAESA, A. G. et al., 2016).





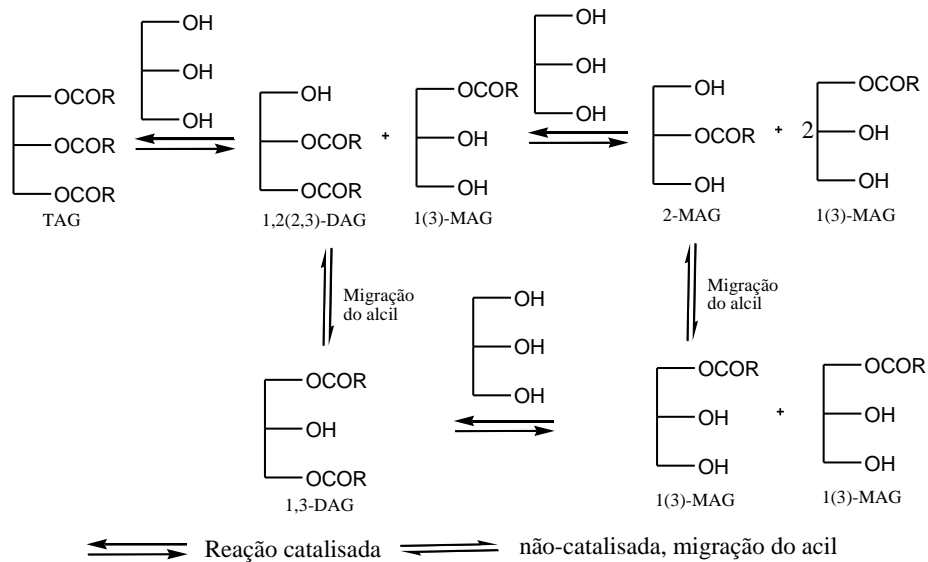


GLI = glicerol e AGL = ácidos graxos livres.

Fonte: Adaptado SOLAESA et al., 2016.

Pela reação de glicerólise temos a formação de uma mistura que pode conter 1(3) e 2 MAG, 1,3 e 1,2 DAG e TAG não reagido, conforme Figura 7.

**Figura 7:** Esquema de reação para a produção de MAG através da glicerólise de TAG.



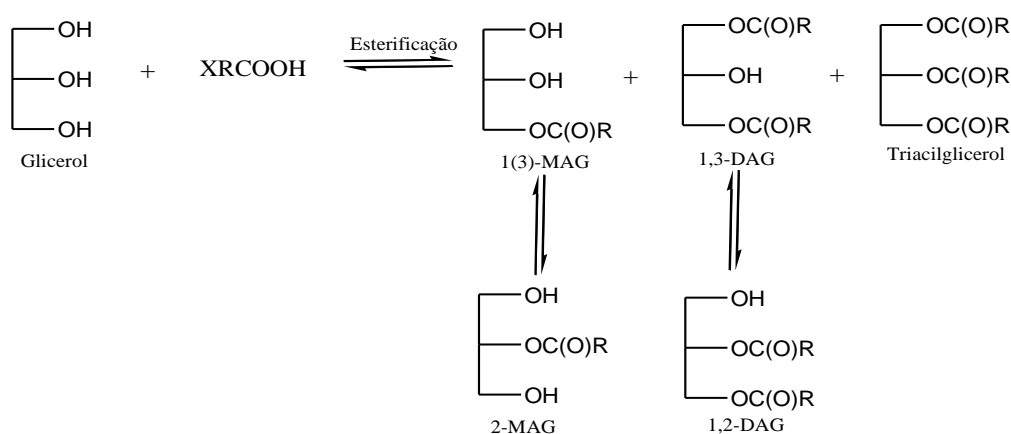
Fonte: Adaptado de ZHONG, N; CHEONG, L-Z; XU, X., 2014.

É importante frisar, que em nível industrial, MAG e DAG são produzidos a partir da glicerólise de triacilgliceróis a 220-250°C, em presença de catalisadores alcalinos como NaOH, KOH e Ca(OH)<sub>2</sub>. O uso de temperatura elevada tem por finalidade aumentar a solubilidade do glicerol no óleo. Porém, é constatado que a presença desses catalisadores, associada a tais temperaturas, pode também levar a baixos rendimentos em produtos, além de que os mesmos podem exibir características indesejáveis, tais como um sabor de queimado e cor acentuada (DOS SANTOS, N.B.L., e REZENDE, M.J.C., 2012).

### 3.7.2. Esterificação de ácidos graxos com glicerol

A esterificação do glicerol com ácidos graxos constitui-se em outra estratégia para a formação de MAG e DAG. Esta reação está representada na Figura 8 e pode-se verificar a possibilidade de esterificação do glicerol em todos os grupamentos OH, com formação de 1(3) e 2 MAG, 1,3 e 1,2 DAG e TAG. Vale ressaltar que a esterificação do glicerol com ácidos graxos é o inverso da hidrólise dos acilgliceróis.

**Figura 8.** Esquema de reação geral para a esterificação de ácidos graxos livres com glicerol



Fonte: Adaptado de FREITAS, L. et al., 2008.

A reação de esterificação é geralmente conduzida em presença de catalisadores ácidos homogêneos (ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenossulfônico), mas a seletividade é baixa. Estes ácidos podem provocar reações secundárias causando a degradação dos ácidos graxos (oxidação e dimerização) ou do glicerol (polimerização, desidratação em acroleína, oxidação) (DOS SANTOS, N.B.L e REZENDE, M.J.C., 2012). Além disso, o uso destes catalisadores pode causar problemas associados à corrosão nas instalações industriais, e a sua recuperação visando uma reutilização posterior é um processo difícil.

Diante desse cenário, pesquisadores investiram nos estudos de novos catalisadores para este tipo de reação. Em 2017 Scott T. Williamson e colaboradores estudaram a reação do ácido oleico com glicerol usando

catalisadores à base de fosfônio (brometo de alil trifenilfosfônio ( $C_{21}H_{20}BrP$ , 99 %) e ácido p-toluenossulfônico monohidrato (PTSAM -  $C_7H_{10}O_4S$ , 98 %)) em diferentes temperaturas (120, 150 e 180 °C) e variando a razão molar do catalisador em 0,01, 0,03 e 0,05 e verificaram a eficiência do mesmo no meio reacional. Os resultados revelaram que a energia de ativação mais baixa foi de 54,64 kJ/mol e foi atingida usando a proporção de 0,05 mol do catalisador na temperatura de 150 °C, apresentando 95 % de conversão do ácido oleico após 30 minutos de reação (WILLIAMSON, S. T., et al 2017). Mehejabeen Kotwal e seus contribuintes investigaram o complexo sólido de cianeto de metal duplo (DMC) de Fe-Zn na esterificação de diferentes ácidos graxos com glicerol nas temperaturas de 140 e 200 °C. Nesse trabalho os autores observaram uma boa atividade catalítica para este tipo de reação, uma vez que conseguiram uma conversão de 95 % do ácido oleico em apenas 1 hora de reação (KOTWAL, M., DESPHANDE, S.S. e SRINIVAS, D., 2011).

Nos últimos anos, vem sendo observado um avanço no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos através da manipulação do tamanho de poro, de suporte de catalisadores ou polaridade da superfície do catalisador (ZHONG, N.; CHEONG, L-Z e XU, X., 2014). Pouilloux et al., 2008 estudaram o desempenho catalítico de óxidos sólidos (MgO e ZnO) na esterificação de glicerol com ácido esteárico. Eles observaram que, embora MgO exibiu maior atividade (67,5 %), ZnO foi notavelmente mais seletivo (80 %) para MAG, a maior seletividade exibida por ZnO foi atribuído à sua interação mais fraca com o ácido esteárico como um resultado de sua basicidade mais fraca. Conseqüentemente, a concentração de ácido esteárico na superfície ZnO foi menor do que no caso de MgO, limitando assim a formação de DAG e TAG (POUILLOUX, Y., et al., 2008).

Nakamura 2008 relataram que  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  apresentaram alta seletividade em relação à monolaurina durante a esterificação de glicerol com ácido laurico, enquanto  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  e  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  favoreceram a formação de dilaurina (NAKAMURA, R.; KOMURA, K.; SUGI, Y. 2008). Jérôme et al., 2004 e Kharchafi et al. 2005, examinaram o desempenho catalítico de derivados de guanidina, enxertados sobre poliestireno (PS-TBD) e suportes sólidos siliciosos (KG-TBD e HMS-TBD). Eles relataram que, devido à natureza lipofílica de suporte sólido de poliestireno (PS-TBD), apresentou baixa

seletividade de MAG na transesterificação de glicerol com ácidos graxos. Uma maior seletividade para MAG foi observada quando empregado a Guanidina suportada sólida siliciosa como catalisador. A melhoria da seletividade foi atribuída pelos autores como aumentado na natureza hidrofílica da superfície do catalisador, o que permitiu uma interação mais forte com glicerol do que com MAG, elevando assim a seletividade MAG (JÉRÔME, F., et al., 2004 e KHARCHAFI, G., et al. 2005).

Nesse contexto, conforme mencionado anteriormente, o presente trabalho teve o interesse de investigar complexos de Sn(IV) na esterificação do ácido oleico com glicerol para obtenção, principalmente, de MAG e DAG. Vale lembrar que outros parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação e as constantes aparentes de velocidade também foram estudadas.

### 3.6.1. Catalisadores de Sn(IV)

Complexos organometálicos, que possuem caráter ácido de Lewis, têm sido usados como catalisadores para a síntese de biodiesel na presença de metanol ou etanol (esterificação ou transesterificação). Nessa classe, situam-se alguns compostos a base de estanho (MENDONÇA, D.R., 2008; DA SILVA, J.P.V., 2012; DA SILVA, M.A., 2013).

O primeiro composto organoestanho (dietil dicloro estanho -  $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$ ) foi preparado por Frankland em 1849. Porém, o mesmo só foi aplicado comercialmente quase cem anos após sua descoberta, na estabilização de PVC frente ao calor, durante o processamento. A partir desse momento, uma variedade de aplicações industriais e biológicas foram posteriormente desenvolvidas (MENEGHETTI, M.R e MENEGHETTI, S.M.P, 2015). A Tabela 3 apresenta algumas das aplicações de compostos organoestânicos.

**Tabela 3.** Alguns usos dos organoestânicos

Aplicação Industrial	Função	Composto
Estabilizadores de PVC	Estabilizador contra decomposição por calor ou luz	$\text{Me}_2\text{SnX}_2$ , $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$ , $\text{Oct}_2\text{SnX}_2$ ou $\text{MeSnX}_3$
Tintas	Biocida	$\text{Bu}_3\text{SnX}$ e $\text{Ph}_3\text{SnX}$
Agroquímicos	Fungicida, miticida, inseticida	$\text{Bu}_3\text{SnX}$ , $\text{Ph}_3\text{SnX}$ e

		Cy <sub>3</sub> SnX
Preservação de madeira	Inseticida, fungicida	Bu <sub>3</sub> SnX
Tratamento do vidro	Precursor de filmes de óxidos de	Me <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> , Me <sub>3</sub> SnX e
	Sn IV em vidros	Bu <sub>3</sub> SnX
Impregnação de tecidos	Inseticida	Ph <sub>3</sub> SnX
Criação de aves	Vermífugo	Bu <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub>

Me=metil, Bu=butil, Ph=fenil, Cy=ciclohexil, Oct=octil, X=halogênio

Fonte: adaptada de PUC-Rio - Certificação Digital nº 0621168/CA.

O estanho é um metal representativo que pode ser obtido a partir de jazidas do minério cassiterita (SnO<sub>2</sub>). Na forma metálica, é pouco reativo, sendo muito útil no revestimento de chapas de aço para a fabricação de embalagens para alimentos e bebidas (folha de flandres, *tinplate*). O estanho também forma ligas com outros metais, por exemplo, com o chumbo e o cobre, para diversos usos, principalmente a fabricação de soldas (SARAIVA, R.N., 2015).

Em termos de aplicações catalíticas, os compostos a base de Sn são largamente empregados em uma série de aplicações industriais, como por exemplo na obtenção de ésteres por (trans)esterificação (MENEGHETTI, M.R e MENEGHETTI, S.M.P, 2015; MENDONÇA, D.R., 2008; DA SILVA, J.P.V., 2012; DA SILVA, M.A., 2013), na hidrólise de triacilglicerídeos (DA SILVA, E.C., et al., 2016) e na síntese de poliuretanas (SUAREZ, P.A.Z., et al., 2007). Cabe salientar que os organoestânicos são os complexos de maior produção/uso em nível mundial, seja em reações esterificação, transesterificação, policondensação, etc.

Na literatura científica estão relatados vários estudos que empregam complexos a base de estanho(IV) como catalisadores. Como exemplo, temos Mendonça e colaboradores (2009) que realizaram um estudo sobre a alcoólise do óleo de soja na presença de compostos de Sn(IV) para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos, sob diversas condições reacionais, como diferentes tempos e temperaturas em dois tipos de reatores (reator sob refluxo e reator fechado). Os resultados apontaram que o uso do reator de aço fechado é vantajoso, pois rendimentos mais elevados são obtidos em menores tempos de reação. Avaliando a influência da temperatura, foi observado que todos os rendimentos em FAMEs, após 1 h de reação foram maiores do que os

rendimentos obtidos após o período de 10 h no reator sob refluxo, com destaque para o ácido butil estanoico com 40% de rendimento em FAMES. Além disso, diferentes álcoois, como metanol, etanol, *n*-butanol, *iso*-propanol e *iso*-butanol foram empregados como agentes de alcoólise no intuito de verificar a influência da sua natureza química sobre os rendimentos de reação. Neste caso, foi utilizado o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), por ser um catalisador muito ativo a temperaturas elevadas. Bons rendimentos foram obtidos também para os alcoóis de cadeias maiores que o metanol e o etanol, que são os dois álcoois comumente utilizados nesse tipo de reação. Nesses sistemas, foram atingidos altos rendimentos reacionais a 120 °C e 150 °C (MENDONÇA, D.R., et al, 2009).

Outro estudo foi apresentado por Serra 2011, em que avaliou a atividade catalítica dos complexos de estanho(IV) na transesterificação dos óleos de soja e mamona, utilizando metanol como agente de alcoólise. Os resultados indicaram que em todas as reações realizadas, independente do catalisador a base de Sn(IV) empregado, os rendimentos obtidos com a metanólise do óleo de mamona são geralmente inferiores do que aqueles realizados com o óleo de soja (SERRA, T.M., et al., 2011). Da Silva (2012) demonstrou que o rendimento na conversão de biodiesel está diretamente relacionado à influência dos efeitos estéreos dos diferentes grupos alquila e ligantes carboxilatos coordenados ao centro metálico estanho(IV) (DA SILVA, J.P.V, 2012).

Da Silva (2013) avaliou os catalisadores dimetil bis (2,4-pentanedionato) de estanho (IV) e dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) na obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos e constatou que o complexo dimetilbis(2,4-pentanedionato) de estanho (IV) apresentou-se mais ativo quando comparado ao complexo dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) na transesterificação. Na esterificação, percebeu-se uma alteração no comportamento dos catalisadores, ou seja, o complexo dicloro bis (2,4 pentanedionato) de estanho (IV) apresentou atividade superior quando comparado ao dimetilbis (2,4-pentanedionato) de estanho (IV). Estudos estão em andamento visando a justificativa para tal comportamento (DA SILVA, M.A., 2013).

As propriedades catalíticas de complexos organoestânicos surgem devido às suas características de ácido de Lewis. Átomos de estanho são

capazes de expandir sua esfera de coordenação em solução, bem como estabelecer permuta associativa de certos ligantes lábeis com outros compostos em solução. Estas características estão associadas ao fato do estanho ser um metal com orbitais *5d* vazios, o que permite a expansão da sua coordenação através de interação com, principalmente, oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (MENEGETTI, M.R e MENEGETTI, S.M.P, 2015).

Diante do exposto, como já citado antes, existe o interesse de estudar o emprego de complexos de Sn(IV) em reações de obtenção de DAG e MAG, por diferentes rotas. Numa delas, a glicerólise, a mistura do substrato consiste de uma combinação de TAG (óleo de soja), GLI e os catalisadores (DBTL), óxido dibutilestanho (DBTO), ácido butil estanóico (BTA), butil tricloroestanho (BTC) e dibutil dicloroestanho (DBDC). Além da glicerólise de TAG, a esterificação de ácidos graxos com glicerol será investigada neste trabalho.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. Reagentes e fórmulas moleculares e estruturais dos catalisadores**

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes apresentados na Tabela 4. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente.

**Tabela 4.** Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor	Sigla
Óleo de soja	Grau Alimentar	Bunge Alimentos	
Glicerol	>98,5 %	Dinâmica	GLI
Ácido oleico	Refinado	Dinâmica	AO
Dibutil Dilaurato de Estanho	>95 %	Sigma-Aldrich	DBTDL
Óxido Dibutilestanho	>95 %	Sigma-Aldrich	DBTO
Ácido Butilestanóico	>95 %	Sigma-Aldrich	BTA
Butil Tricloroestanho	>95 %	Sigma-Aldrich	BTC
Dibutil Dicloroestanho	>95 %	Sigma-Aldrich	DBDC
Metóxido de sódio	> 99 %	BASF	
Óxido de Estanho	> 95 %	Sigma-Aldrich	SnO <sub>2</sub>

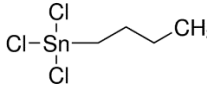
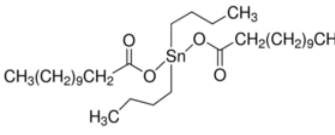
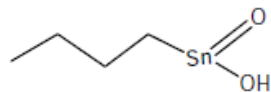
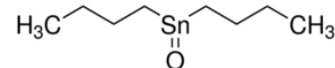
Fonte: autor 2018.

Como o objetivo desse trabalho é investigar a atividade catalítica de cinco catalisadores a base de estanho (IV), nas reações de glicerólise de TAG e esterificação de GLI com ácido oleico, sob várias condições reacionais, é apresentado na Tabela 5, a nomenclatura, a fórmula molecular e estrutural dos catalisadores empregados nesse estudo para facilitar a compreensão do efeito dos diferentes ligantes em torno do átomo central.

**Tabela 5.** Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho (IV) empregados nas reações.

Catalisador	Sigla	Fórmula Molecular	Fórmula estrutural
Dibutil dicloroestanho	DBDC	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	



Butil tricloroestanho	BTC	$C_4H_9Cl_3Sn$	
Dibutil dilaurato de estanho	DBTDL	$(C_4H_9)_2SnO(C_{12}H_{23}O_2)_2$	
Ácido butilestanóico	BTA	$(C_4H_9)SnO(OH)$	
Óxido de dibutilestanho	DBTO	$C_8H_{18}SnO$	

Fonte: autor 2018 e Sigma Aldrich.

## 4.2. Testes catalíticos.

As reações de glicerólise de triacilgliceróis (TAG) e de esterificação do ácido oleico (AO), foram realizados em um reator de aço fechado do tipo Parr (Figura 9), com agitação mecânica, termopar para medição de temperatura, munido de saída para retirada de amostras (Figura 9B).

**Figura 9.** Reator fechado de inox com agitação mecânica (A) e ponto de coleta das alíquotas (B).



(A)



(B)

Fonte: autor 2018.

#### 4.2.1. Testes catalíticos: glicerólise de triacilgliceróis

A glicerólise de triacilgliceróis (TAG), presentes no óleo de soja, visando obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), foi estudada na presença dos complexos dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), óxido dibutil de estanho (DBTO), ácido butilestanóico (BTA), butil tricloro estanho (BTC) e dibutil dicloro estanho (DBDC), comparativamente ao metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ).

As reações foram realizadas nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, e a primeira alíquota foi retirada após 30min de reação, e depois de hora em hora, até 10 h de reação, empregando as proporções molares de TAG/GLI/CAT de 1/x/y, em que  $x = 3, 6$  e  $8$  e  $y = 0,005, 0,01$  e  $0,02$ . Também foram avaliadas as velocidades de agitação de 1000 e 2000 rpm. Alíquotas de 2 mL foram retiradas em 30 min, e de hora em hora, entre 1 e 10 h de reação.

#### 4.2.2. Testes catalíticos: Esterificação do ácido oleico

Os cinco complexos citados acima, também foram testados na esterificação do ácido oleico visando obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG).

Nessa etapa do projeto, as reações foram realizadas nas temperaturas de 140, 160 e 180 °C, num tempo reacional que variou de 30 min a 10 h empregando as proporções molares de AG/GLI/CAT de x/y/z, em que  $x = 1$  e  $2$ ,  $y = 1$  e  $2$  e  $z = 0,005, 0,01$  e  $0,02$ .

### 4.3. Determinação da conversão de triacilgliceróis via glicerólise

Os produtos obtidos a partir da reação da glicerólise de TAG, presentes no óleo de soja) foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em um instrumento Shimadzu, com um detector de ultravioleta-visível (UV-Vis),  $\lambda = 205$  nm, modelo SPD – 20A, bomba modelo LC – 20AT e com sistema de controle CBM – 20 Alite. As análises foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR).

A metodologia analítica foi utilizada em uma coluna de fase reversa C18 VP-ODS modelo Shim-Pack (250 mm x 4,6 mm, 5 mm) a qual foi mantida a 40 °C. Cerca de 25  $\mu$ L da amostra foi dissolvida em 2 mL de 2-propanol-hexano 5:4 (v / v). O volume de amostra injetada foi de 10 $\mu$ L a uma taxa de fluxo de fase móvel 1 mL min<sup>1</sup>. Foi utilizado o seguinte gradiente de eluição com metanol (MeOH) e 2-propanol-hexano 5:4 (v / v) (PrHex): 100% de MeOH em 0 min, 50% de MeOH e 50% de PrHex em 10 min, o qual foi mantido durante 10 minutos.

Os teores de TAG, MAG e DAG foram determinados através da normalização das áreas, com a adaptação da metodologia de CARVALHO, M.S., et al., 2012. Os cromatogramas foram gerados e processados pelo programa LabSolutions (Shimadzu).

### 4.4. Determinação da conversão do ácido oleico via reação de esterificação

O consumo do ácido oleico, durante a esterificação com glicerol, foi medido pela titulação ácido-base usando solução de KOH 0,1 mol/L padronizada com biftalato de potássio e solução de 2/1 (volume) de éter etílico/álcool etílico, 0,5 g do produto reacional e fenolftaleína. A conversão foi calculada usando a equação 8.

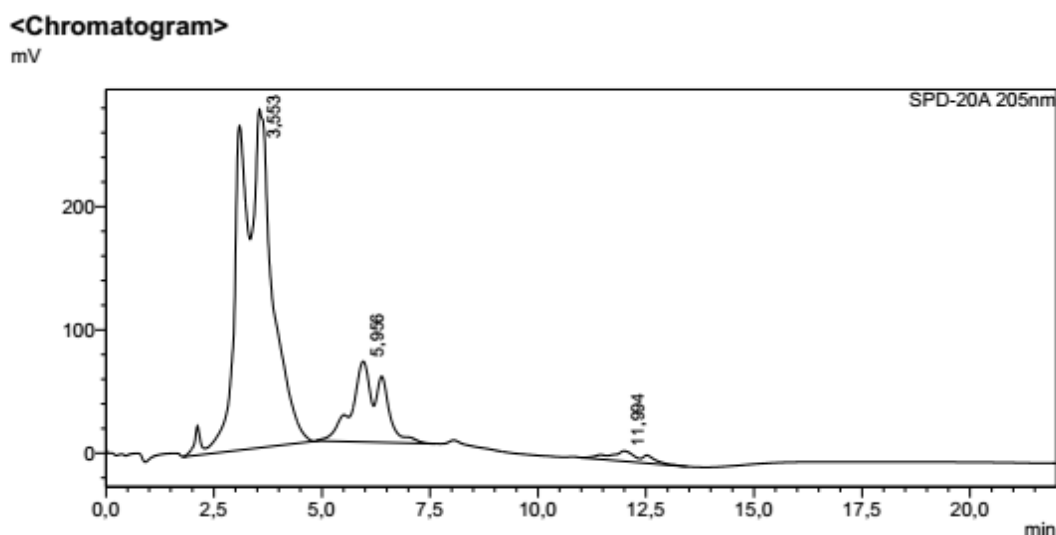
$$\text{Consumo \%} = \frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (8)$$

Em que  $V_i$  é o volume gasto na titulação no tempo zero da reação e  $V_f$  é o volume gasto na titulação em cada tempo reacional.

A partir dos resultados do consumo do ácido oleico, os teores de MAG, DAG e TAG foram quantificados usando os valores determinados pela normalização da área encontrado pela técnica de cromatografia líquida (mesma metodologia da reação de glicerólise). Como não houve uma separação adequada entre o AG não reagido e os MAG formados (Figura 10), a partir da integração total das áreas AG+MAG e aplicando o % consumido de AG, determinou-se a contribuição de cada componente.

No exemplo da Figura 10, o consumo de AG % determinado por titulação foi de 21,3 %, o que representa 78,7 % de AG não reagido.

**Figura 10:** Cromatograma obtido por HPLC com as regiões atribuídas ao AG+MAG (2,4 a 4,8 min), DAG (5,0 a 7,5 min) e TAG (10,5 a 14,0 min), para a reação a 180 °C, AG/GLI/BTC de 1/1/0,01, 3 h.



<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark
1	3.553	14701686	274629	39,097	mg/L	M
2	5.956	3174011	65400	0,000		M
3	11.994	456273	8288	0,148	mg/L	M
Total		18331971	348317			

Fonte: autor 2018.

A área correspondente à integração do sinal do AG+MAG (2,4 a 4,8 min) de 14701686 foi multiplicada pelo % de AG não reagido (78,7 % nesse exemplo), resultando numa área, devido ao AG, de 11570227. A área restante é atribuída aos MAG formados (3131459).

Logo, pela normalização das seguintes áreas: AG = 11570227, MAG = 3131459, DAG = 3174011 e TAG = 456273, temos as quantidades % dos

componentes do produto reacional, nesse caso 63,1 % de AG, 17,1 % de MAG, 17,3 % de DAG e 2,5 % de TAG.

#### **4.5. Caracterização dos Catalisadores**

Apesar dos catalisadores serem obtidos comercialmente, foi visto a necessidade de caracterizar os mesmos, empregando espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), devido a quantidade de pessoas que manipulam e a forma como os mesmos são manipulados, com o intuito de descartar a possibilidade de contaminação dos complexos em questão.

##### **4.5.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio**

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR utilizando o método da transmissão com uma porta amostra da PIKE e janela de KBr e um outro espectrofotômetro da marca NICOLET IR 200, usando método de reflectância com acessório de ATR. Todos os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.6. Identificação dos produtos reacionais pela Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .**

Os espectros convencionais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  1D-RMN (unidimensional) foram obtidos a 25 ° C num equipamento de 400 MHz de unidade Bruker Avance.

No caso dos espectros de  $^1\text{H}$ , os mesmos foram obtidos usando os seguintes parâmetros: número de pulsos (ns) de 16, comprimento de pulso (P1) de 0,8  $\mu\text{s}$ , largura espectral (SW) de 20,685 ppm, deslocamento de frequência do transmissor (O1p) de 6,175 ppm, tempo de aquisição (AQ) de 3,958 s, atraso de relaxamento (D1) de 1s. O decaimento livre de indução (FID) foi processado usando uma ampliação de linha (LB) de 0,3 Hz.

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos empregando os seguintes parâmetros: (ns) = 2,048 pulsos, (P1) = 0,8  $\mu\text{s}$ , (SW) = 238,32 ppm, (O1p) =

6,175, (AQ) = 3,958 s, (D1) = 1s. O decaimento livre de indução (FID) foi processado usando uma ampliação de linha (LB) de 1,0 Hz.

#### 4.7. Cálculos matemáticos para determinação dos dados cinéticos

Os programas utilizados para o tratamento matemático dos dados e para os cálculos estatísticos foram o EXCEL 2003 da Microsoft.

A inclinação das retas foi determinada pelo cálculo de regressão linear que calcula o ajuste dos mínimos quadrados para uma reta representada pela equação 9.

$$y = mx + b \quad (9)$$

em que,  $m$  é a inclinação e  $b$  o ponto de intersecção. No presente trabalho  $m$  representou a constante aparente de velocidade  $k$ .

A energia de ativação ( $E_a$ ) foi estimada pela equação 10, similar à equação de Arrhenius, considerando a taxa de reação dependente da temperatura (NOUREDDINI, H., e ZHU, D., 1997).

$$k(T) = AT^n e^{-E/RT} \quad (10)$$

Em que,  $k$ = constante de velocidade específica,  $A$ = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato),  $E_a$ = Energia de ativação,  $R$  = constante dos gases,  $T$ = temperatura,  $n$ = ordem da reação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização dos catalisadores

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foram realizadas com o intuito de confirmar as estruturas dos catalisadores BTC, DBDC, DBTDL, BTA e DBTO, além de atestar a ausência de contaminações significativas. Os espectros de FTIR e a Tabela com os resultados encontram-se no apêndice I.

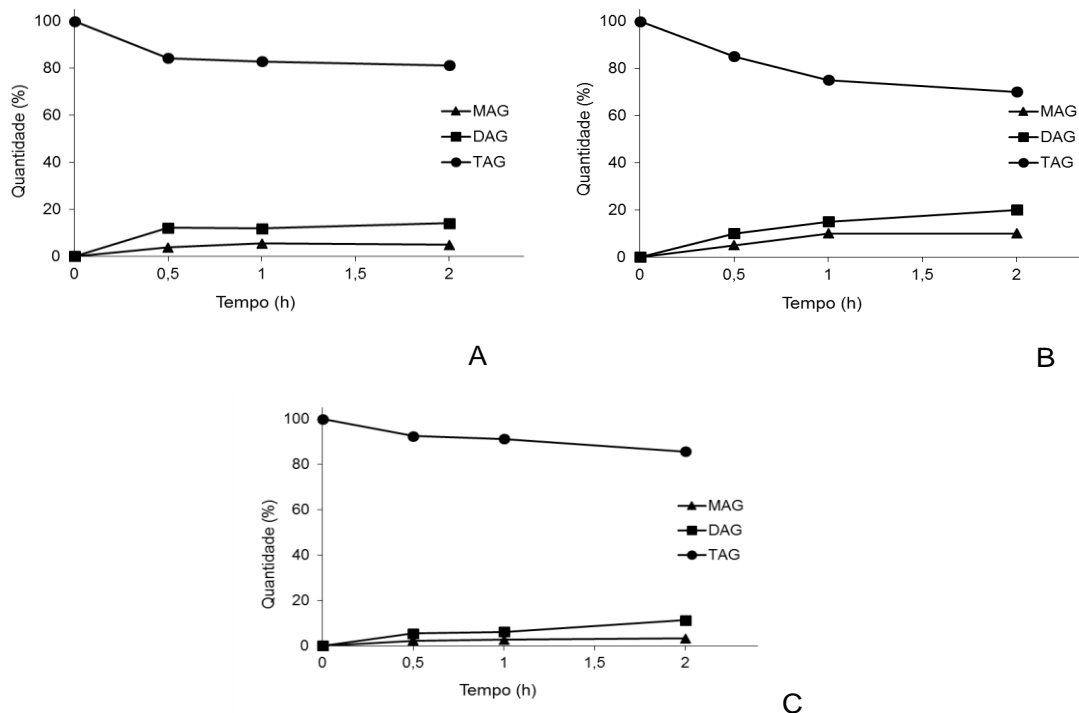
### 5.2. Glicerólise do óleo de soja: testes catalíticos

Inicialmente os testes catalíticos foram realizados usando o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), pois em estudos anteriores o complexo demonstrou resultados promissores na reação de transesterificação para produção de biodiesel (MENDONÇA 2009 e BRITO 2012).

#### 5.2.1. Influência da quantidade de GLI e da temperatura reacional

A fim de avaliar o efeito da variação da quantidade de glicerol em reações de glicerólise, uma mistura de TAG (óleo de soja), GLI e o catalisador foi utilizada, nas proporções molares TAG/GLI/DBTL de 1/3/0,01/ 1/6/0,01/ e 1/8/0,01, na temperatura de 180 °C. Ao término do período reacional, o produto obtido foi armazenado em *vials* e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados de conversão de TAG e formação de MAG e DAG encontram-se na Figura 11.

**Figura 11:** Conversão de TAG e rendimentos em MAG e DAG, da reação de glicerólise à temperatura de 180 °C usando o catalisador DBTDL em diferentes razões molares TAG/GLI/DBTL: (A) 1/3/0,01/ (B) 1/6/0,01/ e (C) 1/8/0,01.



Ao se comparar os resultados obtidos com a as três proporções empregadas (Figura 11A, 11B e 11C), pode ser observado que em todos os casos houve conversão de TAG, com a respectiva formação de MAG e DAG.

Pode-se observar que na proporção 1/6/0,01 (Figura 11B) foram obtidos os melhores resultados. Essa observação sugere que na proporção 1/3/0,01 (Figura 11A) a quantidade de glicerol empregada não seja suficiente para conduzir a reação em bons termos. Já na razão molar de 1/8/0,01 (Figura 11C) também não foi possível alcançar resultados satisfatórios, seja de conversão ou de rendimento. Esse comportamento sugere que o excesso de glicerol não conduziu a qualquer melhoria na cinética da reação e tal comportamento pode estar relacionado ao excesso de glicerol no meio reacional, o qual ocasiona um efeito de diluição do sistema. Cabe ressaltar, que o mesmo foi observado por P. Felizardo e colaboradores em 2011 quando estudou o excesso de 0,04, 0,1 e 0,5 % de glicerol na reação de glicerólise de óleos a uma temperatura de 220°C, empregando o catalisador zinco (Zn) e acetado di-hidratado de zinco (AcZn) (FELIZARDO, P. et al., 2011).

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura no meio reacional, foram estudadas, além da temperatura de 180 °C já avaliada, duas temperaturas (150 e 220 °C), optando-se pela proporção 1/6/0,01, em que as



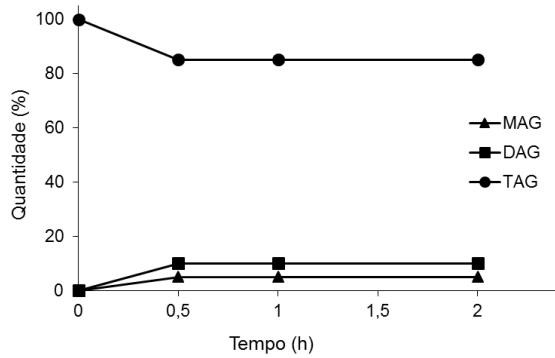
reações apresentaram um perfil cinético promissor. Tais condições também foram testadas na ausência de catalisador, em todas as temperaturas acima, e os resultados são apresentados na Figura 12.

Os gráficos da Figura 12A, 12C e 12E apresentam os rendimentos das reações nas temperaturas de 150, 180 e 220 °C, e é possível observar durante todo o tempo reacional, em comparação às reações nas quais não foi empregado catalisador (Figura 12B, 12D e 12F), um avanço significativo na conversão quando utilizado o catalisador DBTDL, principalmente na temperatura de 220 °C (Figura 12E), em que é possível observar por exemplo, em 2 h de reação, 66,9 % de conversão do TAG em MAG (28,5 %) e DAG (38,2 %).

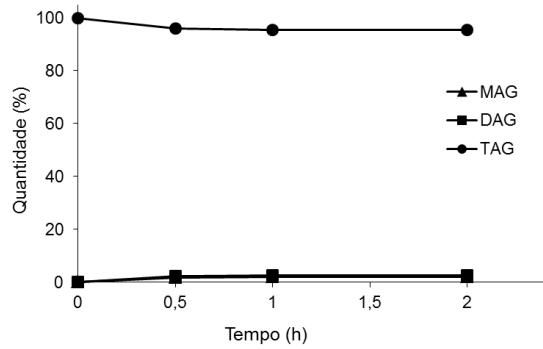
Nesse caso foi possível comprovar que o emprego de catalisador associado ao aumento da temperatura favorece a reação e a sua cinética é consideravelmente mais rápida (BRADY, 2009). Além disso, a temperatura minimiza problemas relacionados à transferência de massa no meio reacional, pois quanto maior a temperatura, maior será a homogeneização entre os componentes. É importante destacar que nas temperaturas empregadas, não foi observada nenhuma característica indesejada na mistura final, tais como um odor de queimado, cor escura ou formação de espuma, conforme relatos da literatura, quando se emprega catalisadores inorgânicos (DOS SANTOS, N.B.L e REZENDE, M.J.C., 2012).

Com os resultados obtidos nos gráficos da Figura 12, foi realizado o tratamento de dados do logaritmo natural da conversão de TAG, em função do tempo reacional, permitindo a obtenção de retas, cujas inclinações fornecem os valores de constantes aparentes de velocidade (k), segundo equação 11 (FORMOSINHO, S.J., 1983).

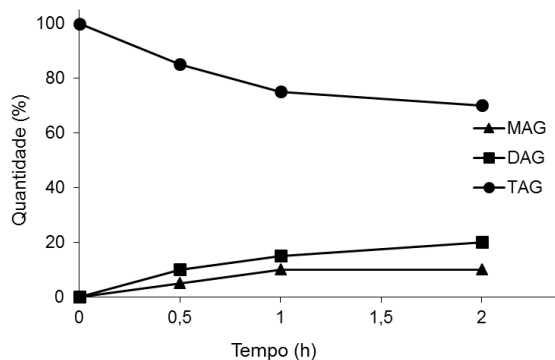
**Figura 12.** Glicerólise do óleo de soja em diferentes temperaturas: A = 150 °C com DBTDL, B = 150 °C sem catalisador, C = 180 °C com DBTDL, D = 180 °C sem catalisador, E = 220 °C com DBTDL e F = 220 °C sem catalisador. Quando empregado catalisador a proporção TAG/GLI/DBTL é de 1/6/0,01.



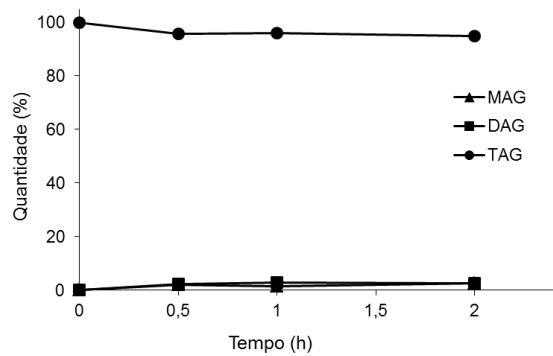
A = 150 °C com DBTDL



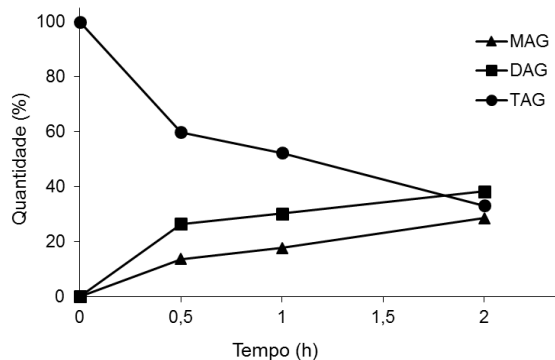
B = 150 °C sem catalisador



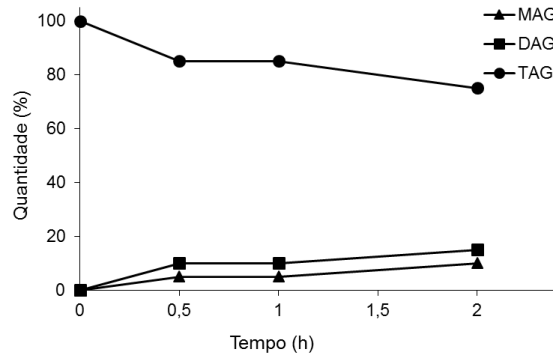
C = 180 °C com DBTDL



D = 180 °C sem catalisador



E = 220 °C com DBTDL



F = 220 °C sem catalisador

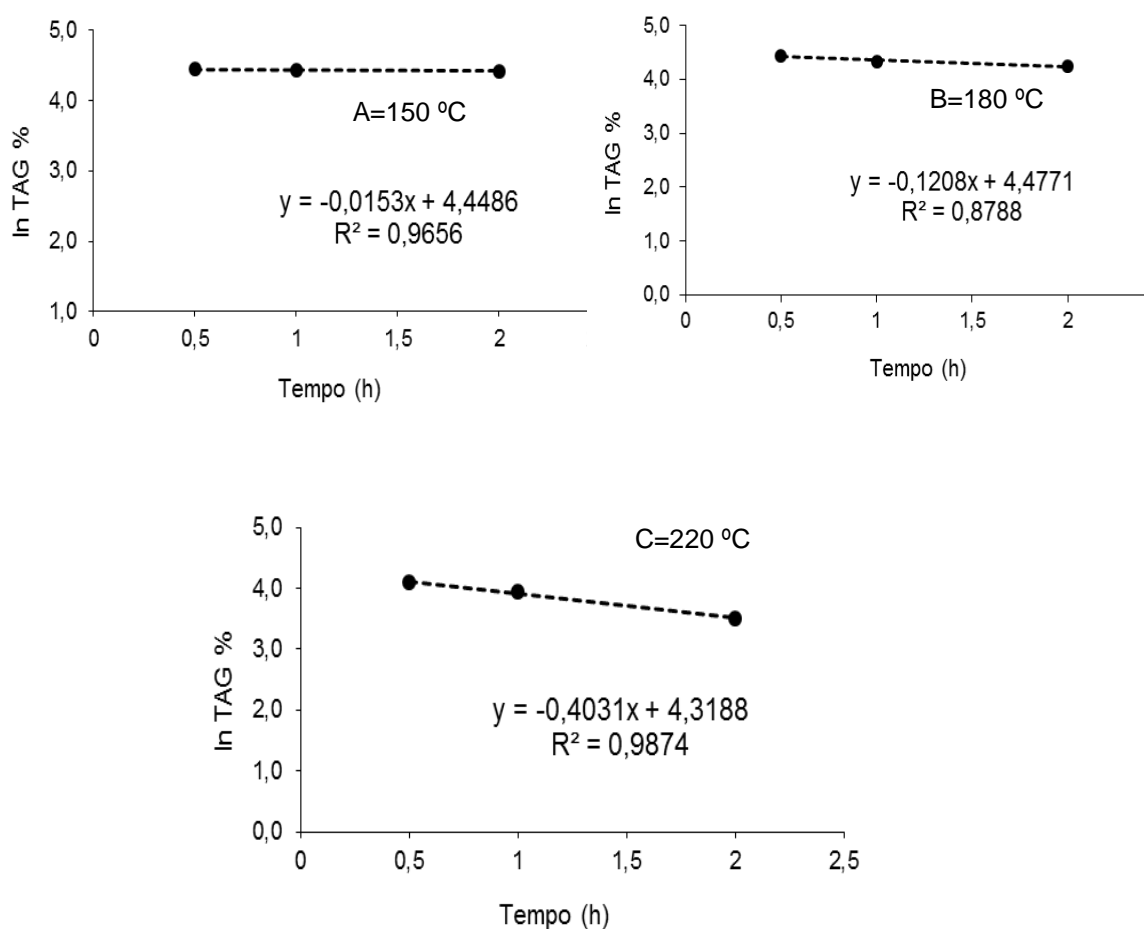
$$\ln \text{TAG \%} = -kt + \ln 100 \quad (11)$$

Os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 13, e as constantes aparentes de velocidade, na presença do catalisador DBTDL, estão apresentadas na Tabela 8, juntamente com o erro padrão e do valor do  $R^2$ .

O erro padrão fornece o valor do erro inserido na avaliação de dados, pelo emprego da inclinação da reta obtida por regressão linear e o valor de  $R^2$

nos fornece o percentual dos nossos pontos que foram contemplados por este cálculo de regressão.

**Figura 13:** Gráficos do  $\ln$  TAG (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas, na proporção TAG/GLI/DBTL é de 1/6/0,01: A = 150 °C, B = 180 °C e, C = 220 °C.



É possível observar que o consumo de TAG (conversão %) até 2 horas de reação e principalmente a 180 e 220 °C, na presença de catalisador, ocorre de modo exponencial, sugerindo uma cinética de primeira ordem, coerente com o excesso de GLI empregado nas reações.

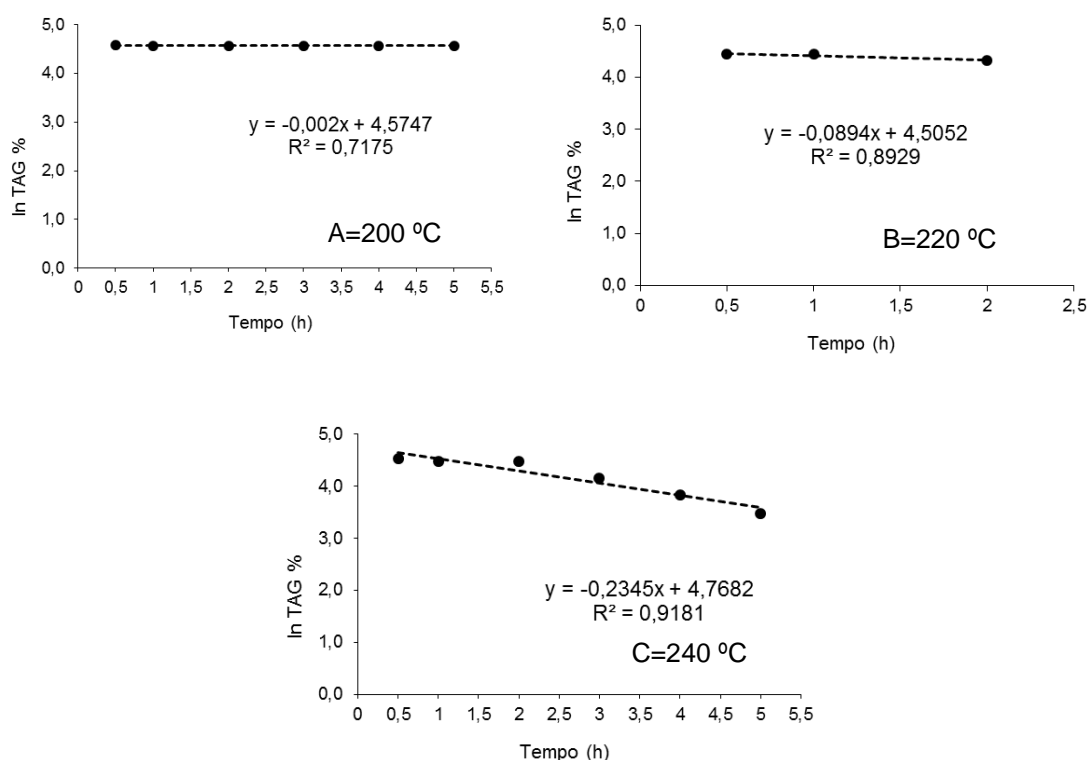
**Tabela 6:** Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de TAG em presença do DBTDL, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e  $R^2$ .

Temperatura (°C)	$k_{ap} \times 10$ ( $h^{-1}$ )	Erro padrão	$R^2$
------------------	---------------------------------	-------------	-------

150	0,015	0,003	0,966
180	0,121	0,044	0,879
220	0,403	0,045	0,987

Os cálculos, na ausência de catalisador, foram realizados nas temperaturas de 200, 220 e 240 °C como mostrado na Figura 14, pois a 150 e 180 °C praticamente não se observam conversões de TAG (ver Figura 12B e 12D).

**Figura 14.** Gráficos do  $\ln$  TAG (%) em função do tempo reacional (h) em diferentes temperaturas, na proporção TAG/GLI de 1/6 na ausência de catalisador: A = 200 °C, B = 220 °C e, C = 240 °C.



A partir das constantes de velocidade aparente, obtidas em diferentes temperaturas, a energia de ativação relativa à conversão de TAG, na ausência e na presença de catalisador, pode ser estimada. Para tanto foi empregada uma equação similar à equação de Arrhenius, equação 10, porém derivada da teoria do estado de transição, considerando a taxa de reação dependente da temperatura (NOUREDDINI, H., e ZHU, D., 1997). O valor estimado de energia de ativação, para a reação de conversão de TAG na presença de catalisador,

foi de  $109,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  enquanto que para a reação realizada sem catalisador, foi de  $163,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que representa uma redução de cerca de 33 % em termos de EA para o processo catalítico.

### 5.2.2. Influência da natureza dos catalisadores

Buscando esclarecer o efeito da natureza química dos substituintes presentes nos catalisadores de estanho, sobre a atividade catalítica dos mesmos, investigou-se o desempenho dos catalisadores BTC, DBDC, DBTDL, BTA e DBTO em reações de glicerólise de TAG. Como apresentado na Tabela 5, essas espécies diferem entre si pelos diferentes substituintes coordenados ao centro metálico.

Nesse contexto, os catalisadores foram testados na glicerólise do óleo de soja na temperatura de  $220^\circ\text{C}$ , utilizando a razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT), em tempos reacionais que variaram de 30 min a 10 h, empregando reator fechado (Figura 9). Complementarmente, a reação foi realizada em presença de metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ), nas mesmas condições reacionais empregadas para os catalisadores de estanho(IV). Cabe lembrar que hidróxidos e metóxidos, de sódio e potássio, são catalisadores convencionalmente empregados em glicerólise (CORMA, A. et al., 2005).

O óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) também foi testado na glicerólise, visto que o mesmo constitui um catalisador heterogêneo de Sn(IV) e que poderia apresentar atividade reacional. Os resultados obtidos nessas condições reacionais estão representados na Figura 15.

O sistema catalítico mais ativo foi o DBTO (Figura 15A), para o qual a maior constante aparente de velocidade, de conversão de TAG, é observada:  $6,761 \text{ h}^{-1}$ . Para esse sistema pode-se observar por exemplo, em 1 h de reação, conversão de TAG de 70 %, com formação de 27,0 e 43,0 % de MAG e DAG, respectivamente.

Os catalisadores DBTDL (Figura 15B) e BTA (Figura 15C) apresentaram, em 1 h de reação, conversões de TAG de 47,8 e 47,1 % respectivamente. O rendimento em MAG e DAG, também em 1 h de reação, foi de 17,6 e 30,1 % para o DBTDL e de 20,4 e 26,5 % para o BTA. Essas

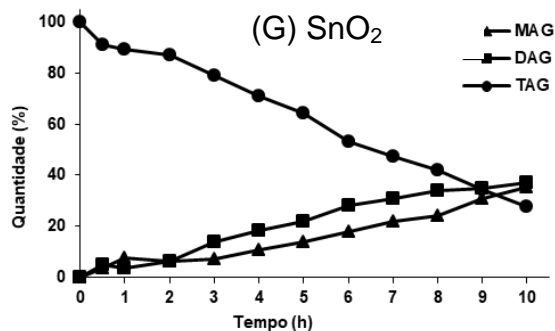
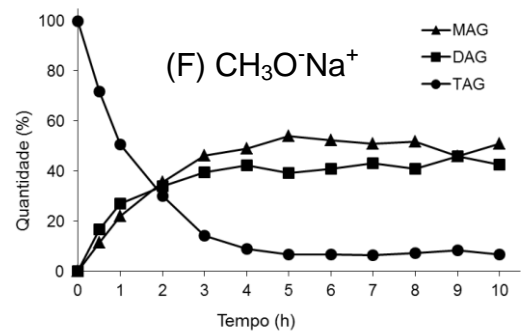
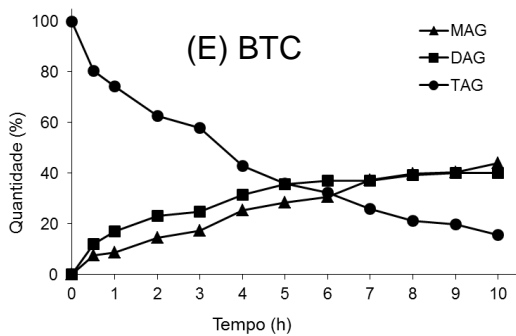
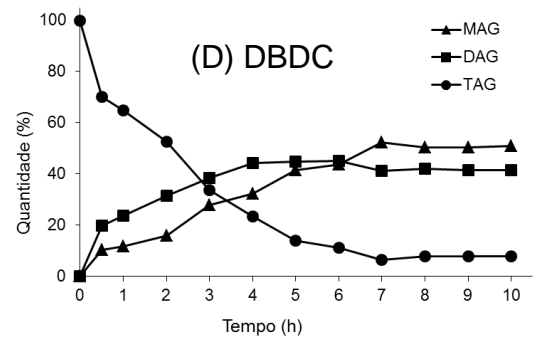
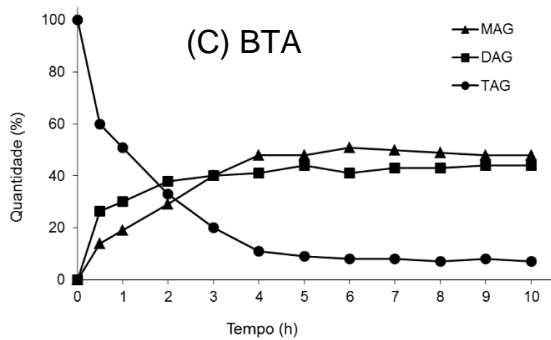
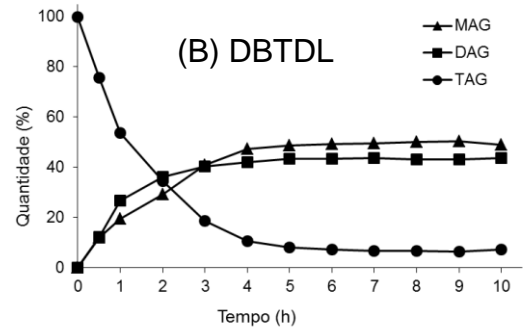
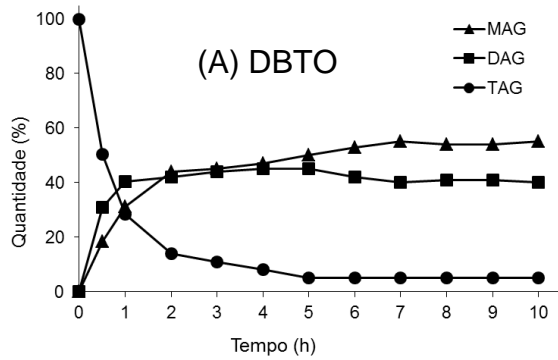
observações são corroboradas pelas constantes aparentes, de conversão de TAG, de  $5,666 \text{ h}^{-1}$  para o BTA e de  $5,096 \text{ h}^{-1}$  no caso do DBTDL (Tabela 9).

A partir de 4 horas de reação, os três sistemas estão, praticamente, em condição de equilíbrio.

Os catalisadores contendo o substituinte cloro em sua estrutura foram os menos ativos (Figura 15 D e 15E). No caso do catalisador DBDC (que contém dois substituintes cloro), é possível observar que em 1 hora, foram obtidos rendimentos de 6,1 % e 23,0 % de MAG e DAG, respectivamente, e com conversão de 29,1 % de TAG. Para o BTC (com três substituintes cloro), no mesmo tempo reacional, rendimentos de 5,0 % de MAG e 16,9 % de DAG foram obtidos, correspondendo a 21,9 % de conversão de TAG. No caso do DBDC, o equilíbrio foi atingido somente a partir de 6 h de reação e, para o BTC o equilíbrio não foi atingido no tempo reacional investigado. As constantes aparentes de velocidade, de conversão de TAG, confirmam esses resultados, com valores de  $3,429 \text{ h}^{-1}$  e  $1,527 \text{ h}^{-1}$ , para o DBDC e BTC, respectivamente.

É possível observar que, nessas condições, o  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$  apresenta atividade comparável àquela exibida pelos catalisadores de estanho(IV), com uma constante aparente de velocidade, de conversão de TAG, de  $6,320 \text{ h}^{-1}$ . Tal resultado demonstra a efetividade dos catalisadores de estanho(IV) empregados nesse estudo, em comparação a um sistema clássico, com a vantagem dos catalisadores a base de metais não apresentarem os inconvenientes já mencionados para esses últimos (CORMA, A. et al., 2005).

**Figura 15:** Glicerólise do óleo de soja empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC, (F)  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$  e (G)  $\text{SnO}_2$ , a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).



O teste realizado com o catalisador SnO<sub>2</sub> revela uma menor conversão de TAG, confirmado pela constante aparente de velocidade, de 0,752 h<sup>-1</sup>. Da Silva, E.C et al 2016, estudou o comportamento desse catalisador em reações

de hidrólise de triglicerídeos, e baixas conversões foram detectadas, independentemente da temperatura empregada, indicando que este composto não é um catalisador adequado para este tipo de reação (DA SILVA, E.C. et al., 2016), bem como também para a glicerólise de triglicerídeos. Tal comportamento sugere a necessidade da presença de substituintes presentes na esfera de coordenação do Sn(IV), para que os sistemas a base de Sn(IV) exibam atividade catalítica.

Ao analisar os gráficos da Figura 15, é possível observar que o consumo de TAG (conversão %) em função do tempo, durante a etapa de controle cinético (de 0 a 4 horas de reação), ocorre de modo exponencial, sendo empregado o mesmo tratamento de dados já utilizados anteriormente. As constantes aparentes estão apresentadas na Tabela 9, juntamente com o erro padrão e do valor do  $R^2$  e os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 16.

**Tabela 7:** Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de TAG, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h) e erro padrão e  $R^2$ .

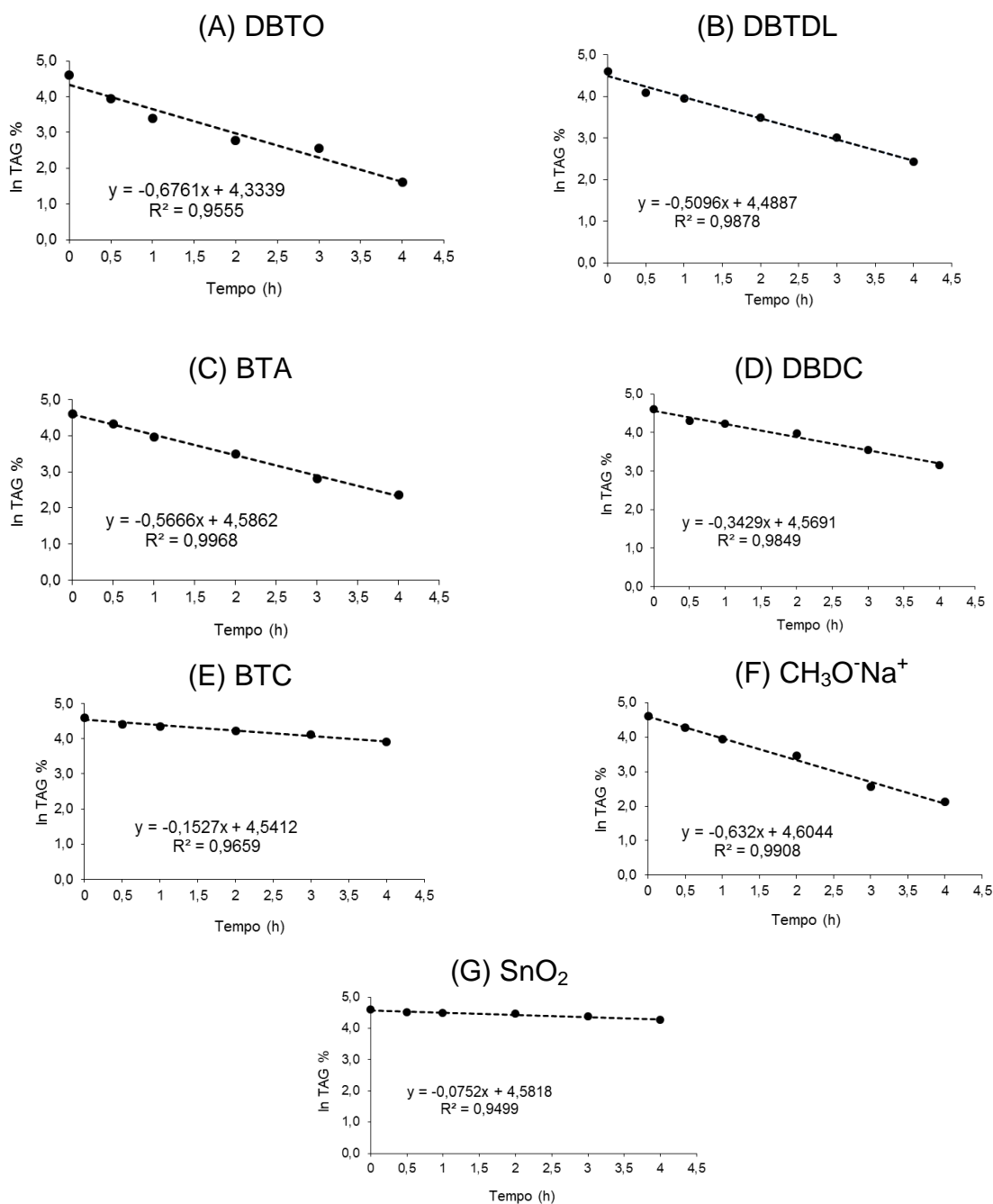
Complexo	$k_{ap} \times 10 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Erro padrão	$R^2$
DBTO	6,761	0,072	0,955
BTA	5,666	0,015	0,997
DBTDL	5,096	0,028	0,988
DBDC	3,429	0,021	0,985
BTC	1,527	0,014	0,966
$\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$	6,320	0,030	0,991
$\text{SnO}_2$	0,752	0,001	0,950

Vale ressaltar, que em função da natureza e concentrações dos reagentes e produtos envolvidos, bem como do conjunto de etapas que ocorrem durante o processo de glicerólise, normalmente os estudos cinéticos são bastante complexos. Os resultados aqui apresentados foram também avaliados considerando um processo de segunda ordem, conforme equação 12 (FORMOSINHO, S.J., 1983).

$$1/\text{TAG \%} = k t + 1/100 \quad (12)$$

**Figura 16.** Gráficos do  $\ln$  TAG (%) em função do tempo reacional (h) com os diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ : (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC, (F)  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$  e (G)  $\text{SnO}_2$ , a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).





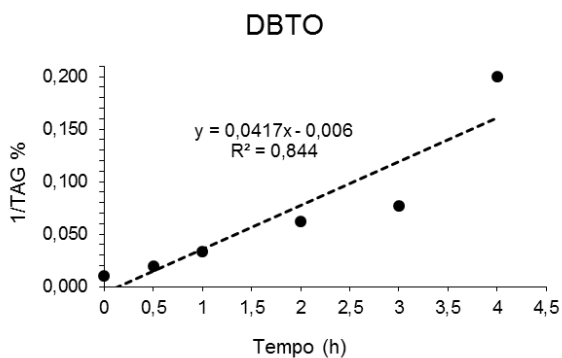
Os resultados estão apresentados na Figura 17, e como pode ser observado, coeficientes de correlação ( $R^2$ ) inferiores àqueles adquiridos no tratamento cinético de primeira ordem foram obtidos (faixa de 0,8440 a 0,9702).

Em relação à atividade exibida pelos catalisadores de estanho(IV), inicialmente, é importante analisar a compatibilidade física dos mesmos com o meio reacional, visto que a reação ocorre em meio mássico de GLI e TAG, sem adição de solvente. Os catalisadores BTA, DBTO e DBDC são sólidos,

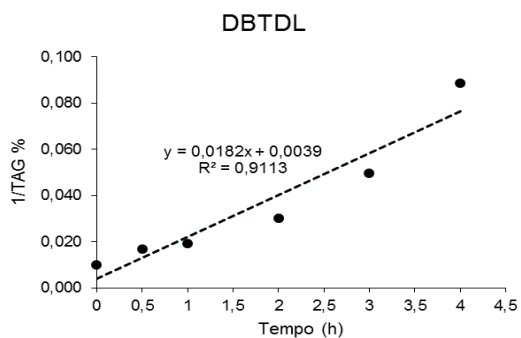
enquanto o DBTDL e o BTC são líquidos e se poderia esperar uma maior compatibilidade desses últimos com o meio reacional. Porém, a ordem de reatividade observada a 220 °C, na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT) é DBTO > DBTDL ~ BTA > DBDC > BTC, e a mesma não está relacionada diretamente ao estado físico dos catalisadores e, em consequência, sua compatibilidade com o meio reacional. Evidentemente, não se pode descartar uma influência desse fator, mas o mesmo não seria preponderante.

É importante salientar que as propriedades catalíticas de complexos organoestânicos surgem, principalmente, devido às suas características de ácido de Lewis. Átomos de estanho são capazes de expandir sua esfera de coordenação em solução, bem como estabelecer permuta associativa de certos ligantes lábeis com outros compostos em solução. Estas características estão relacionadas ao fato do estanho ser um metal com orbitais *5d* vazios, o que permite a expansão da sua coordenação através de interação com, principalmente, oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (MENEGETTI, M.R e MENEGETTI, S.M.P, 2015).

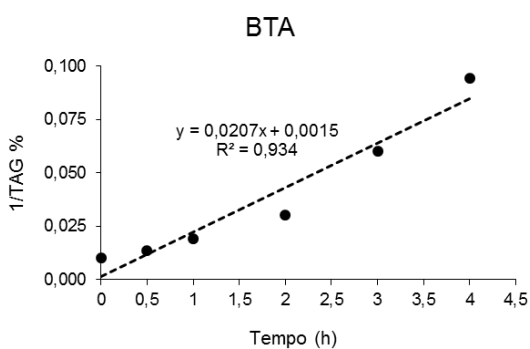
**Figura 17.** Gráficos 1/TAG % em função do tempo reacional (h) com os diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>: (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC e (F) CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT).



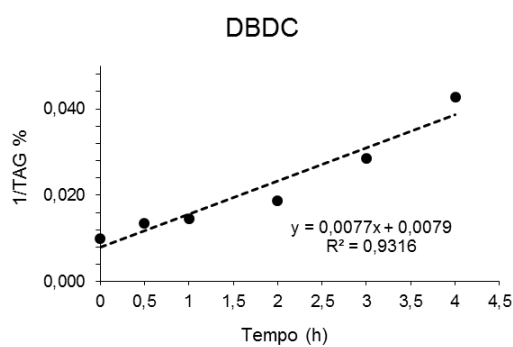
A



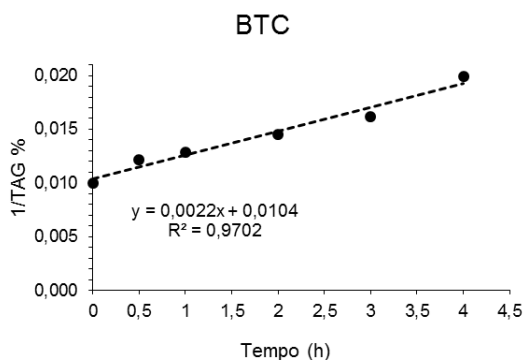
B



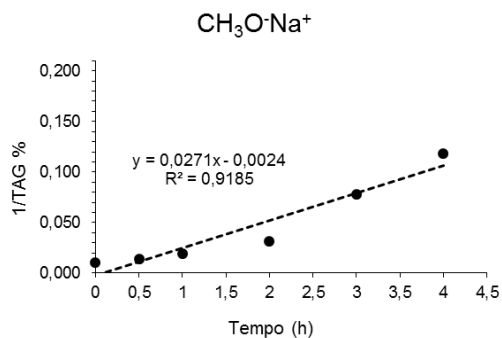
C



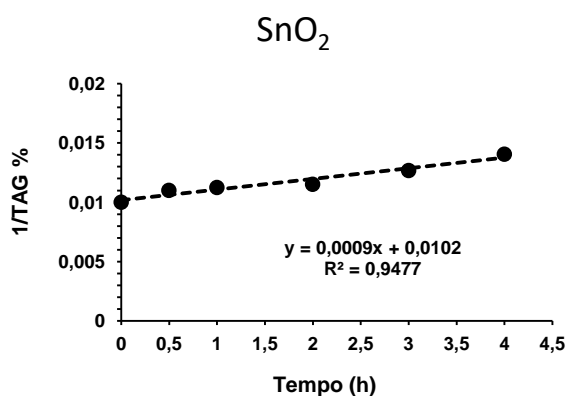
D



E



F

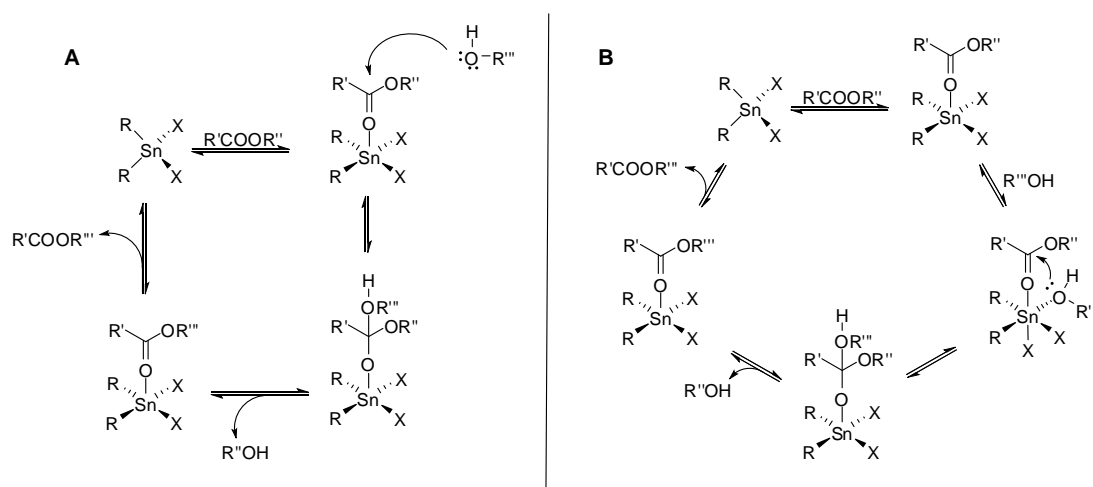


G

Vale salientar que são admitidos dois mecanismos, na (trans)esterificação catalisada por compostos organoestânicos(IV), isto é, os mesmos podem atuar puramente como ácidos de Lewis (Figura 18) ou pelo

mecanismo de troca/inserção (Figura 19). Em ambos, ocorre a formação do complexo ácido-base de Lewis como resultado de uma sobreposição entre o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do ácido de Lewis e o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) da base de Lewis (neste caso particular, o oxigênio dos grupos carbonila). (MENEGETTI, M.R e MENEGETTI, S.M.P, 2015).

**Figura 18.** Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular e B) ataque nucleofílico intramolecular do álcool previamente coordenado no metal.



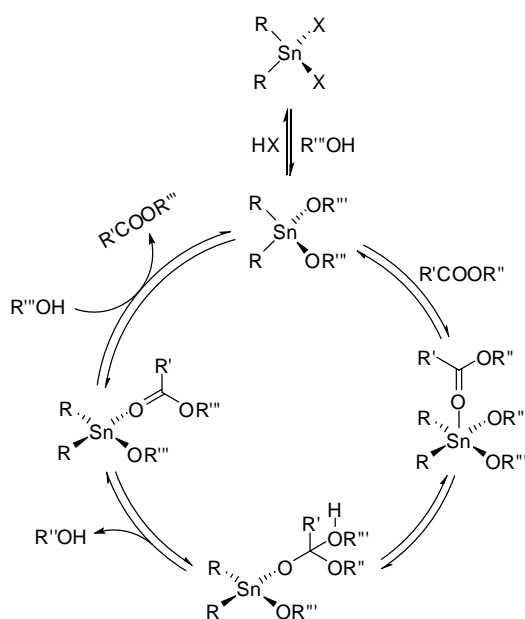
Fonte: MENEGETTI, M.R e MENEGETTI, S.M.P, 2015.

A Figura 19 apresenta o mecanismo de troca/inserção, que é constituído de três etapas básicas. Inicialmente ocorre a troca associativa do álcool no composto de estanho, posteriormente a coordenação e inserção do grupo carboxílico na ligação Sn-O do alcóxido de estanho e por fim acontece a troca associativa do intermediário com a dissociação do éster do centro metálico (MENEGETTI, M.R e MENEGETTI, S.M.P, 2015).

Portanto, a ordem de reatividade pode ser analisada pela acidez de Lewis do catalisador, sem desconsiderar a influência da compatibilidade do catalisador no meio de reação. É aceito que as atividades catalíticas dos complexos oxo e hidroxil organoestânicos são maiores, uma vez que podem ativar ambos reagentes, os TAG (por coordenação) e GLI (por troca de ligante). Porém deve-se considerar que os derivados de dibutilestanho(IV) devem ser

mais solúveis que seus análogos monobutil. Alguns estudos disponíveis na literatura corroboram a ordem de reatividade exibida por essas espécies em reações de transesterificação (JOUSSEAUME, B., et.al. 1994; POLLER, R.C., RETOUT, S.P., 1974; JOUSSEAUME, B., et al., 2003; M-FLLAURO, M-F. e MICHEL, A.C.R., 2006).

**Figura 19.** Ilustração da reação de transesterificação catalítica baseada em organoestânico IV através do mecanismo de troca / inserção.



Fonte: MENEGHETTI, M.R e MENEGHETTI, S.M.P, 2015.

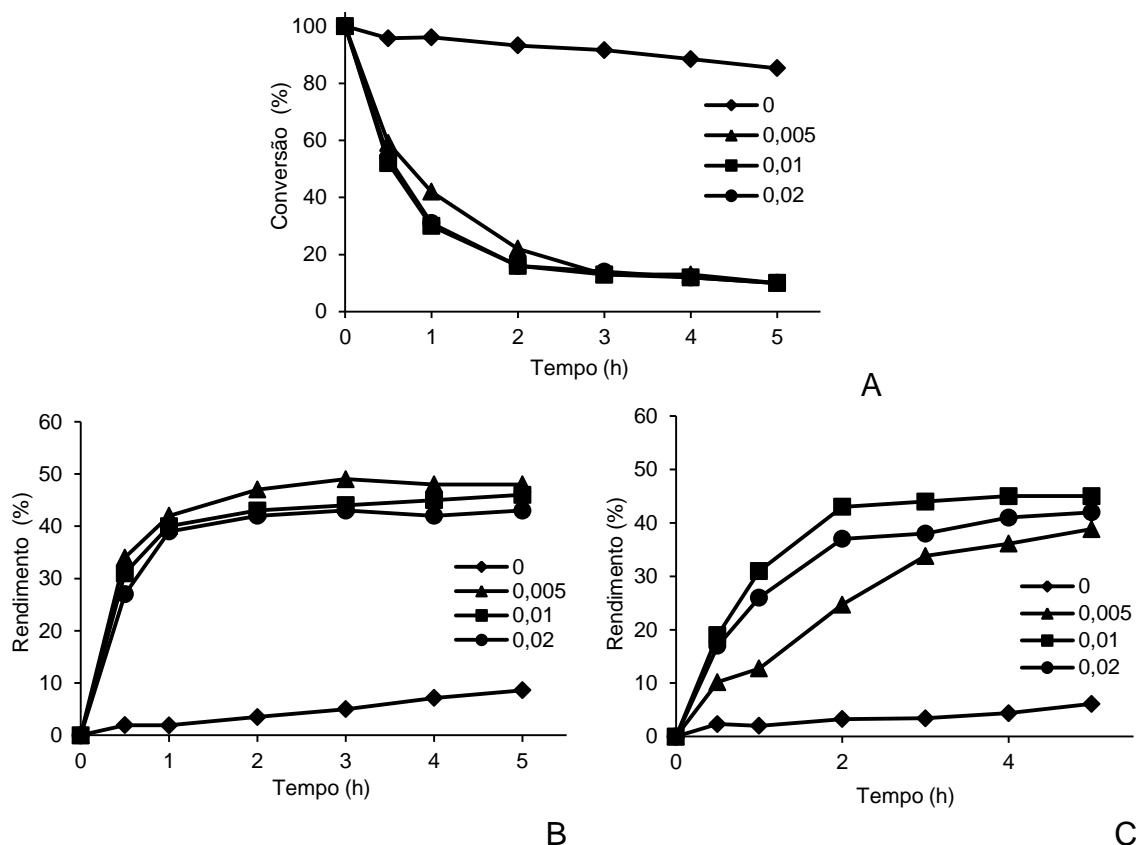
Outro ponto importante está relacionado ao aumento da acidez de Lewis do centro metálico devido à presença de substituintes oxigenados, que são mais eletronegativos do que os substituintes cloro (OTERA, J., 2004). Finalmente, a presença de substituintes alquil é essencial, para que tais catalisadores apresentem atividade (D.L. AN, et al., 2006) e esse comportamento foi confirmado quando o teste com o SnO<sub>2</sub> comprova a baixa atividade do mesmo nesse tipo de reação.

### 5.2.3. Influência da quantidade de catalisador e da agitação

O efeito da quantidade de catalisador foi avaliado para o sistema mais ativo (DBTO), a 220 °C, na razão molar de 1/6/X, em diferentes tempos

reacionais. Os resultados podem ser observados na Figura 20, para a conversão de TAG e formação de MAG e DAG.

**Figura 20.** Glicerólise do óleo de soja em função do tempo reacional, empregando DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/x (TAG/GLI/CAT), em que  $x = 0, 0,005, 0,01$  ou  $0,02$ : A) conversão (%) de TAG e rendimento (%) em B) DAG e C) MAG.

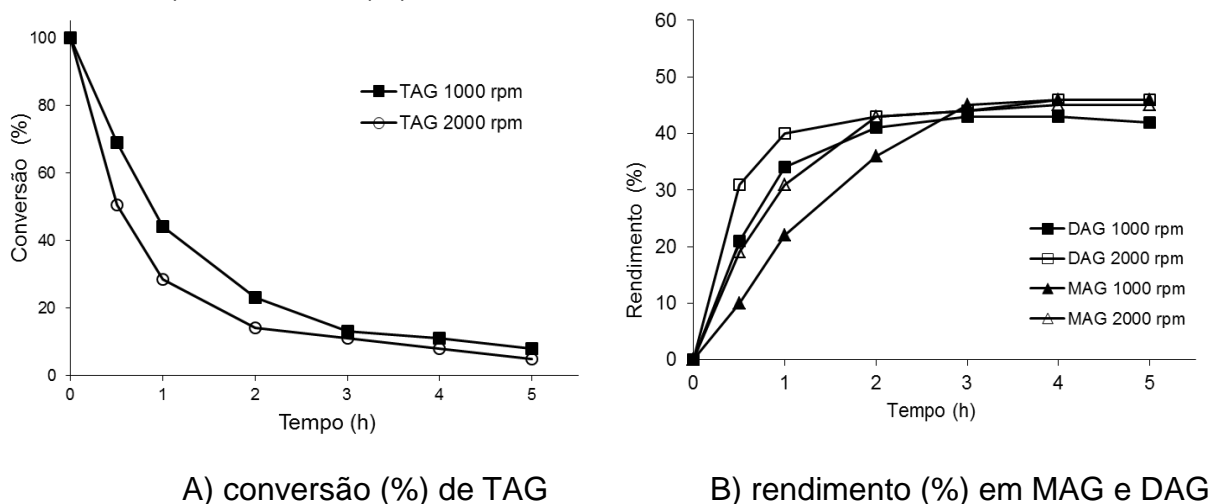


Ao analisar a Figura 20A, observa-se que com nas razões molares de 1/6/0,01 e 1/6/0,02 não se observa uma diferença significativa na conversão do TAG ou nos rendimentos de MAG e TAG. Porém, utilizando o menor teor investigado (1/6/0,005) observa-se uma menor conversão do TAG, durante o controle cinético. Na ausência de catalisador, uma conversão máxima de apenas 6,8 % é observada em 2 h de reação. Considerando os rendimentos em DAG e MAG (Figura 20B e 20C), há uma menor tendência à formação de MAG e pequenas diferenças nos teores de DAG observados. Esses comportamentos podem sugerir que por se tratar de um sistema mássico (sem uso de solventes), o emprego de quantidades de catalisadores superior àquela

observada na razão molar de 1/6/0,01, não conduz a uma maior probabilidade de acesso aos sítios catalíticos, não representando ganhos significativos em termos de conversão ou seletividade.

Também foram realizados testes envolvendo variações na velocidade de agitação, no sentido de avaliar a sua influência na dinâmica reacional. Para essa avaliação foram empregados dois níveis de agitação (1000 e 2000 rpm), na temperatura de 220 °C, com o catalisador DBTO, razão molar de 1/6/0,01, em diferentes tempos reacionais. É importante salientar que a velocidade de agitação empregada nas reações avaliadas até o momento foi de 2000 rpm.

**Figura 21.** Glicerólise do óleo de soja em função do tempo reacional, empregando DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT) em diferentes velocidades de agitação (1000 e 2000 rpm): A) conversão (%) de TAG e B) rendimento (%) em MAG e DAG.



Os resultados apresentados na Figura 21 indicam que, na faixa estudada, a diminuição da velocidade de agitação exerce um efeito negativo sobre a conversão e rendimentos obtidos. É importante salientar que esse efeito da diminuição da velocidade de agitação é esperado para um sistema mássico e viscoso, como o aqui investigado.

#### 5.2.4. Identificação dos produtos reacionais por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Com o intuito de verificar a presença, no produto reacional, dos isômeros 1(3)-MAG, 2-MAG, 1,3-DAG e 1,2-DAG, foi empregada a técnica de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT). As amostras selecionadas foram obtidas em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 0,5 a 5 horas, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO). Como exemplo, os espectros obtidos para a amostra de 2 h de reação estão apresentados nas Figuras 22 e 23.

Segundo a literatura (LASZLO, J.A.; COMPTON, D.L. e VERMILLION, K.E., 2008 e LASZLO, J.A. COMPTON, D.L. e VERMILLION, K.E., 2007; HATZAKIS, E., et al., 2011; GUNSTONE, F.D., 1991; VLAHOV, G., GIULIANI, A.A., e DEL RE, P., 2010), algumas regiões podem ser selecionadas, em função dos diferentes graus de esterificação das cadeias dos acilgliceróis.

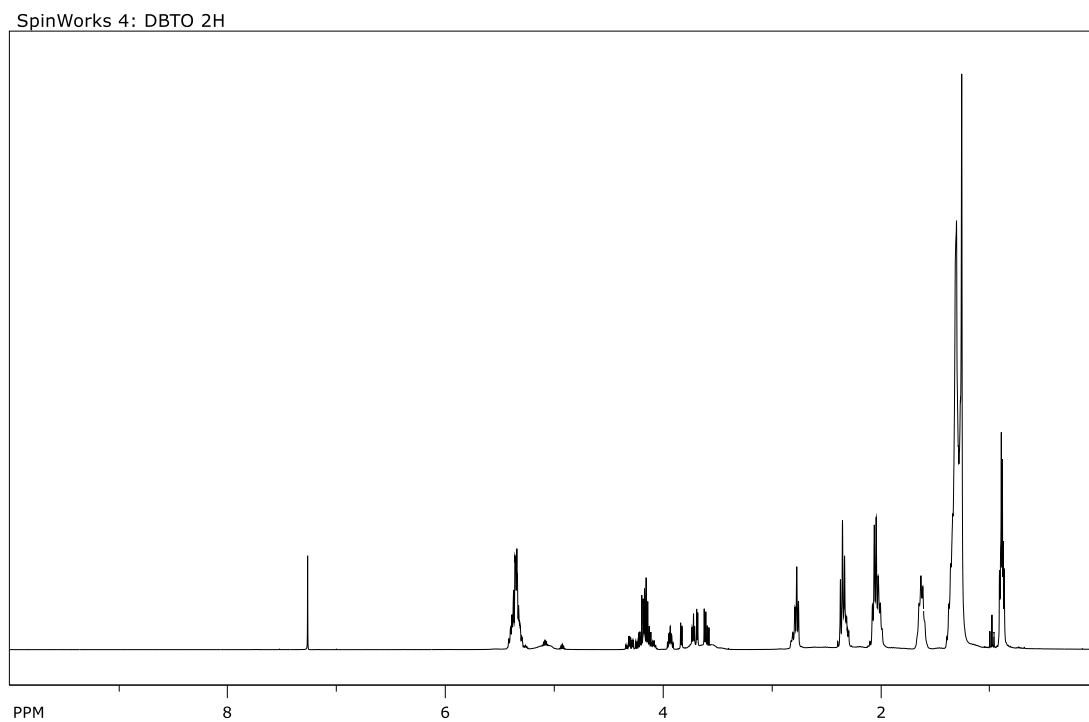
No espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 22B) a região entre 0,80 e 3,00 ppm é atribuída aos vários sinais dos hidrogênios das cadeias acílicas e a região entre 3,60 e 5,26 ppm aos hidrogênios do fragmento glicerol. Entre 5,28 e 5,40 ppm também aparecem sinais relativos às cadeias acílicas.

No espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (Figura 23) três regiões podem ser destacadas, a saber: entre 172 e 180 ppm são observadas os sinais relativos ao C1 (carboxila), entre 60 e 74 ppm observam sinais dos diferentes carbonos (C1, C2 e C3) da cadeia do glicerol e entre 35 a 10 ppm os C16, C3 e C2 (metilênicos) da cadeia acílica.

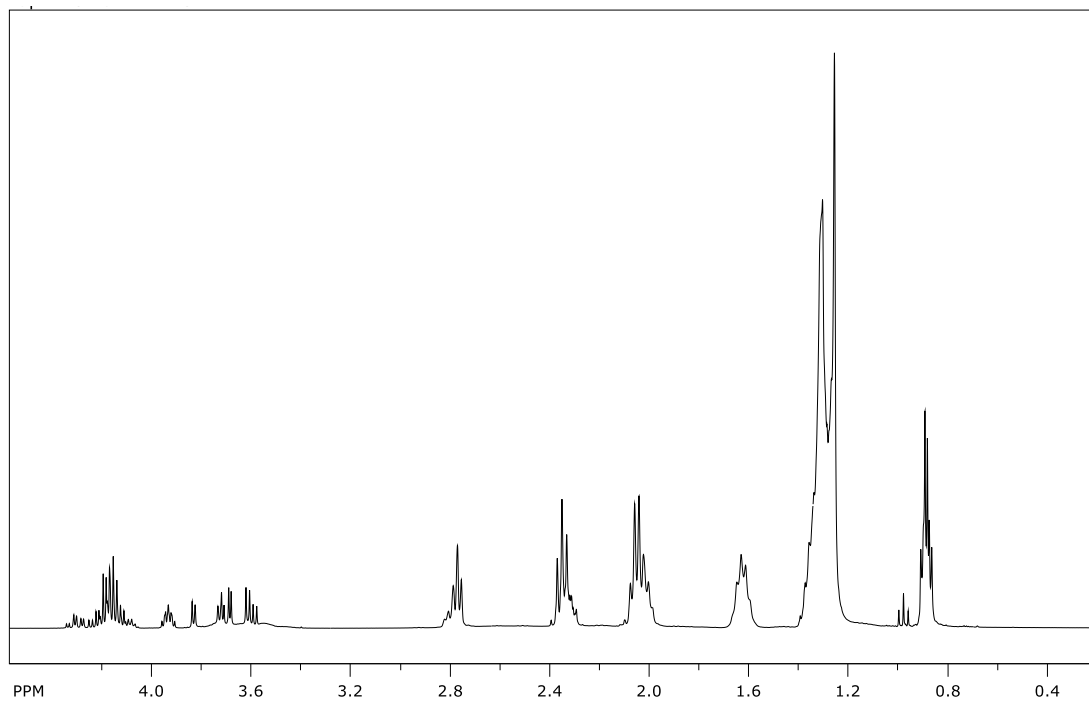


**Figura 22:** Espectro  $^1\text{H}$  RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO) e 2 h ( $\text{CDCl}_3$ ). Figura 22A (0 a 10 ppm) e Figura 22B (espectro ampliado da região de 0,4 a 4 ppm)

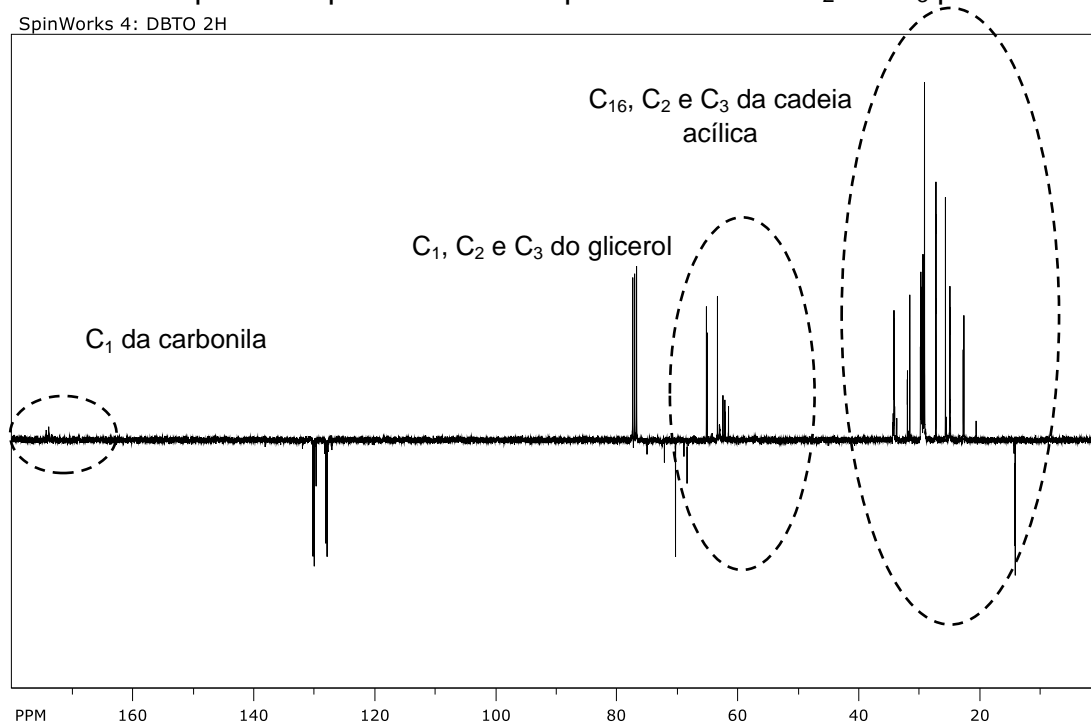
**A.**



**B**



**Figura 23:** Espectro DEPT  $^{13}\text{C}$  RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO) e 2 h ( $\text{CDCl}_3$ ). Os sinais referentes aos carbonos CH aparecem para baixo no espectro e os de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  para cima.

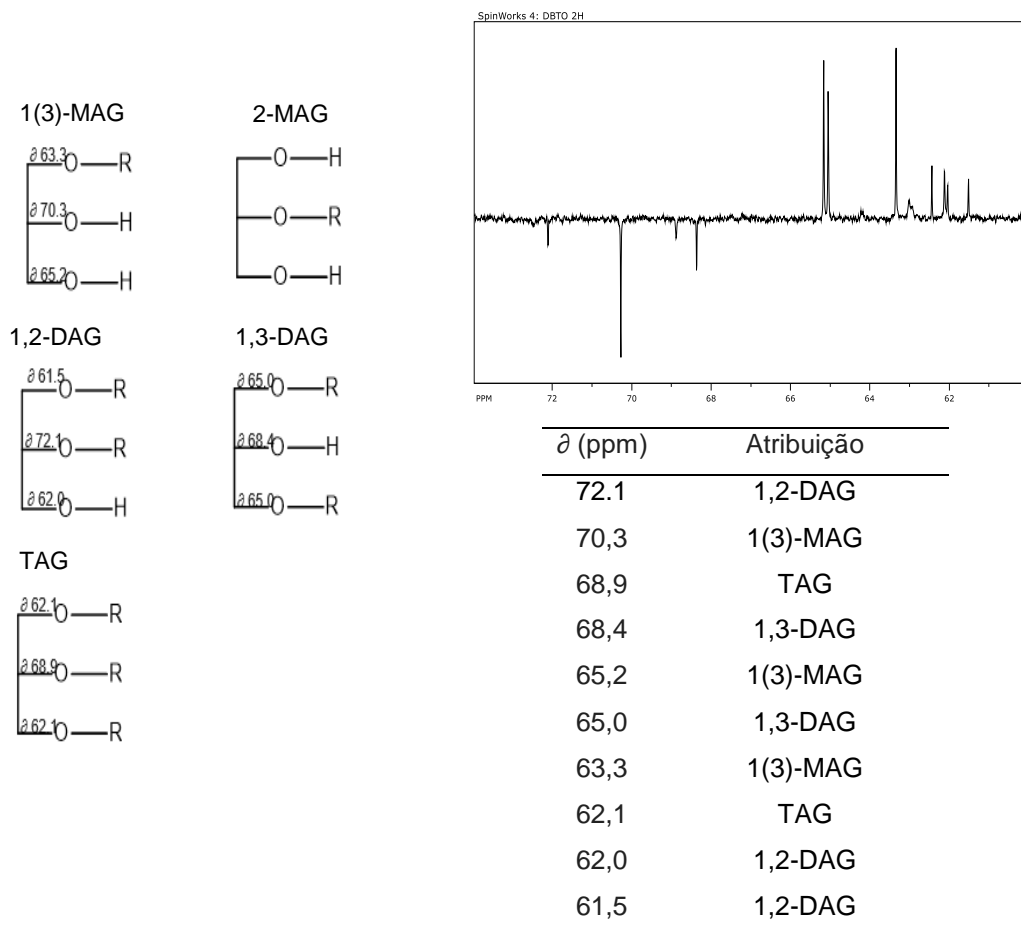


Fonte: autor 2018.

Inicialmente, nesse estudo, a região analisada nos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN, foi àquela compreendida entre 60 a 74 ppm, relativa aos diferentes carbonos da cadeia do glicerol, conforme Figura 24.

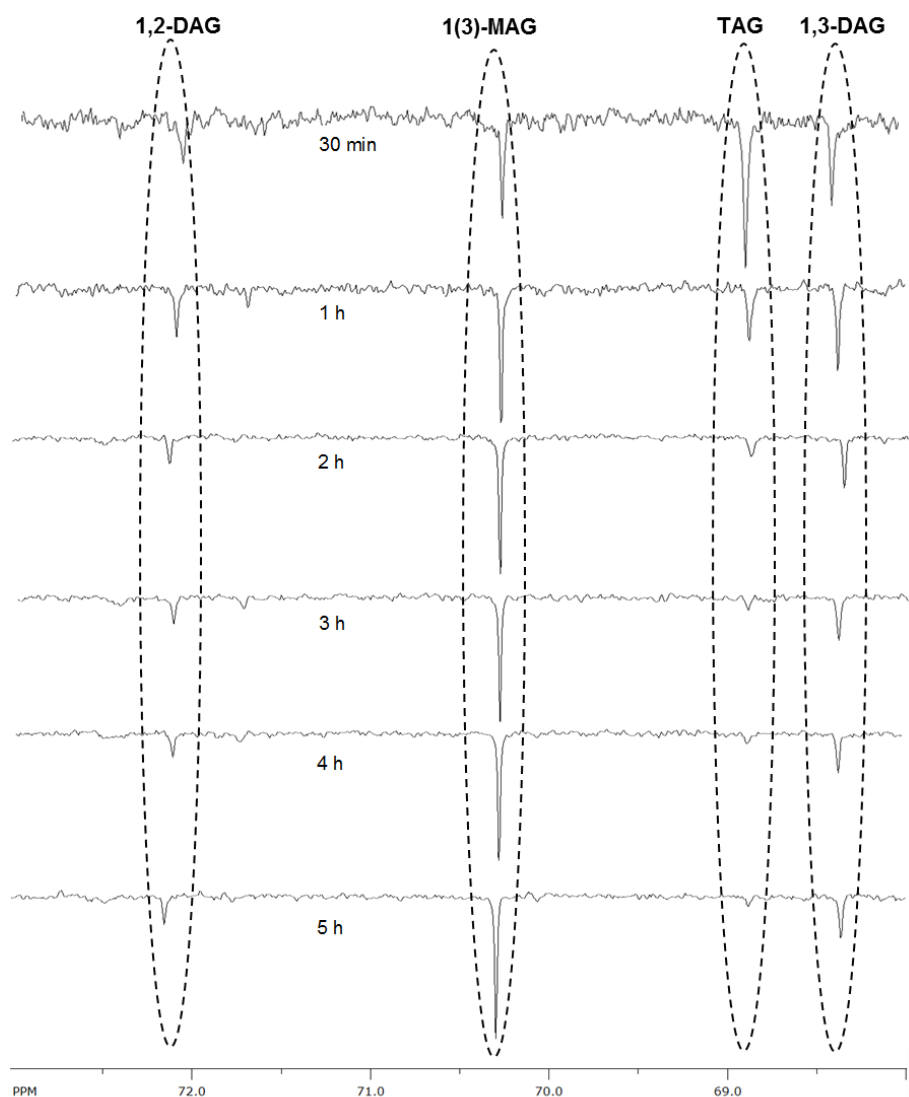
É possível observar os sinais indicando a presença dos diferentes isômeros que são formados na glicerólise e na Figura 25 estão apresentados os espectros entre 68 e 74 ppm, para os diferentes tempos reacionais, região na qual observa-se a ressonância dos CH do fragmento do glicerol. Observa-se, como esperado, a diminuição do sinal relativo ao TAG com aparecimento dos isômeros 1,2 e 1,3-DAG, e 1(3)-MAG e, pela integração desses sinais foi possível quantificar tais isômeros.

**Figura 24:** Estrutura dos isômeros de MAG e DAG, espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  (DEPT) ampliado da região entre 60 a 74 ppm, com os deslocamentos químicos e respectivas atribuições.



Fonte: autor 2018 e VLAHOV, G., GIULIANI, A.A., e DEL RE, P., 2010.

**Figura 25:** Ampliação do espectro DEPT  $^{13}\text{C}$  RMN dos produtos reacionais a 220 °C, razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO), usando o  $\text{CDCl}_3$  como solvente nos vários tempos, na região entre 60 a 74 ppm.

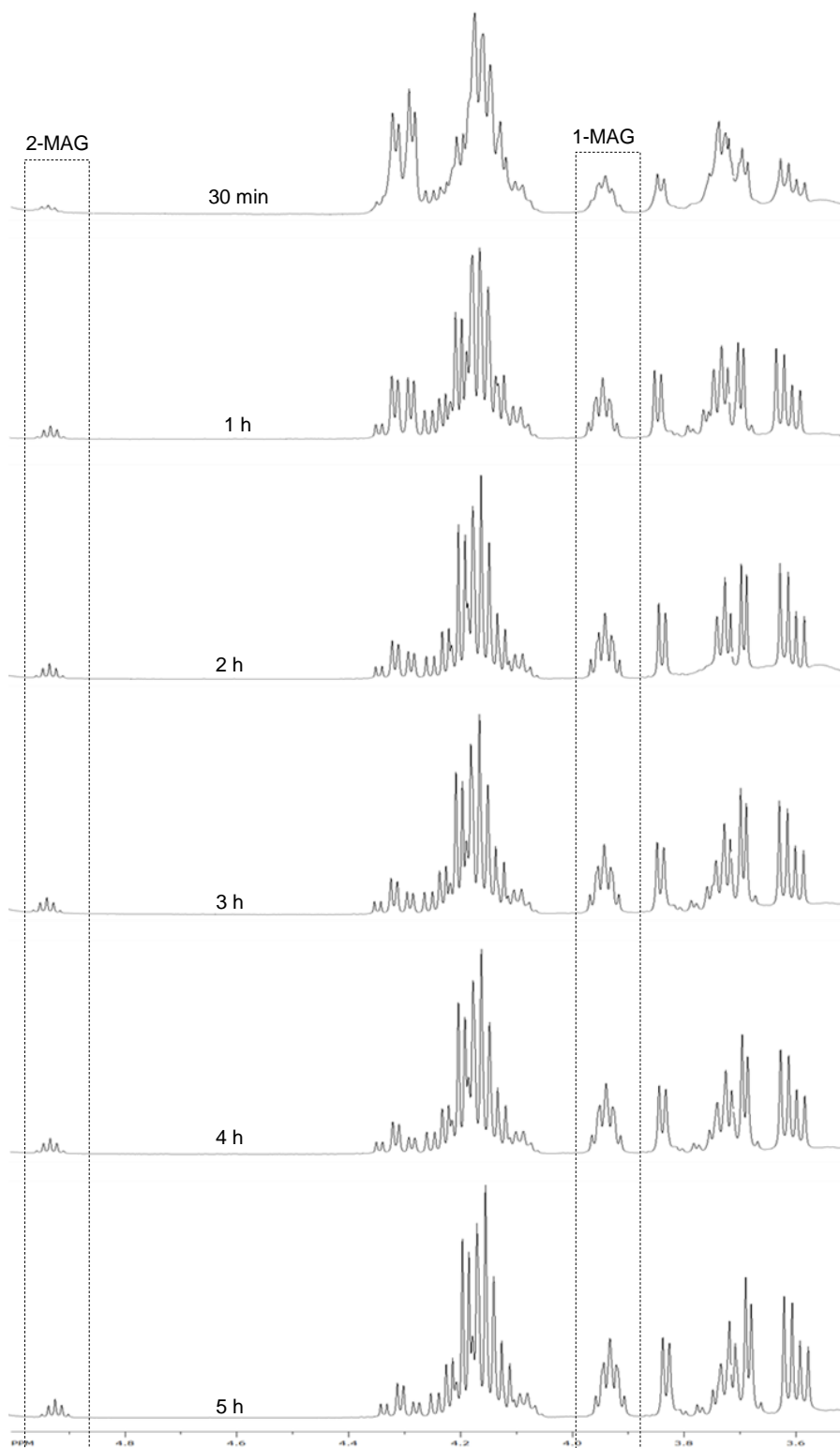


Fonte: autor 2018.

É importante salientar que o isômero 2-MAG não pode ser identificado por RMN de  $^{13}\text{C}$  e que os espectros de  $^1\text{H}$  RMN permitem evidenciar a presença desse isômero (2-MAG), além do 1(3)-MAG, conforme Figura 26. Pela integração das áreas desses sinais e aplicando a equação 13 é possível determinar, para os diferentes tempos reacionais, a proporção formada de 2-MAG, em relação ao 1(3)-MAG.

$$\% \text{ 2-MAG} = (H_{4,92} / (H_{3,93} + H_{4,92})) \times 100 \quad (13)$$

**Figura 26:** Espectro  $^1\text{H}$  RMN dos produtos reacionais a  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO), nos vários tempos, na região entre 3,60 e 5,26 ppm.



Fonte: Autor 2018.

A Tabela 11 apresenta os teores presentes, calculados a partir das integrações dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

**Tabela 8:** Percentuais de isômeros identificados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) e proporção 1,2-DAG/1,3 DAG e 2-MAG/1(3)-MAG.

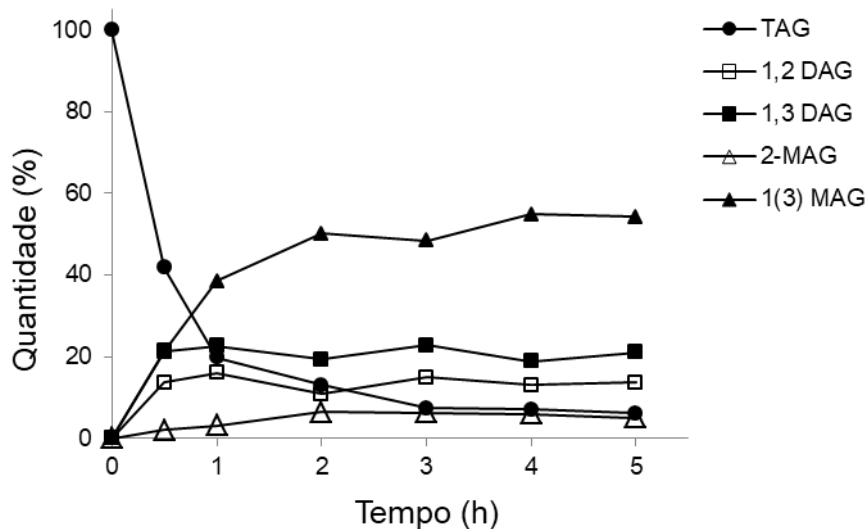
↓Isômeros	Tempo (h) →	0,5	1	2	3	4	5
TAG		41,8	19,8	13,1	7,4	7,1	6,1
1,2 DAG		13,6	16,0	10,9	15,0	13,1	13,6
1,3 DAG		21,3	22,6	19,4	22,8	18,9	21,0
2-MAG		2,1	3,2	6,4	6,3	5,9	5,0
1(3) MAG		21,2	38,5	50,2	48,5	54,9	54,3
1,2-DAG/1,3 DAG		0,64	0,71	0,56	0,66	0,69	0,65
2-MAG/1(3)-MAG		0,10	0,08	0,13	0,13	0,11	0,09

Fonte: Autor 2018.

A proporção entre a quantidade de 1,2 DAG e 1,3 DAG situa-se entre 0,60 e 0,70 e está de acordo com a literatura, que aponta a fácil isomerização sob condições ácidas, básicas e térmicas, com equilíbrio da ordem de 40 % de 1,2 DAG e 60% de 1,3 DAG. Tal isomerização, chamada de migração do grupo acila ou transesterificação intramolecular, é justificada pela maior estabilidade das espécies esterificadas nas posições terminais do fragmento glicerol (SERDAREVICH, B., 1967). Da mesma forma quando se analisa a formação de MAG, a literatura aponta para a isomerização de 2-MAG para 1(3)-MAG, como relatado acima para DAG. A proporção de equilíbrio estimada é de cerca de 90 % e 10% para 1(3)-MAG e 2-MAG, respectivamente (SERDAREVICH, B., 1967) e os valores encontrados estão de acordo com essa proporção.

A Figura 27 apresenta os resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) para a glicerólise do óleo de soja empregando o DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT), considerando o consumo de TAG e a formação dos diferentes isômeros de MAG e DAG.

**Figura 27:** Resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) da glicerólise do óleo de soja empregando DBTO a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/DBTO).



Fonte: autor 2018.

A tendência geral, em termos de cinética reacional (Figura 27), é comparável àquela observada por HPLC (Figura 15A) e as diferenças se justificam pelas diferentes sensibilidades das técnicas. É possível observar que à medida que o TAG vai sendo consumido, ocorre a formação de MAG e DAG, em proporções comparáveis àquelas observadas nos resultados obtidos por HPLC.

### 5.3. Esterificação do ácido oleico: testes catalíticos

No que diz respeito à reação de esterificação entre o ácido oleico e o glicerol, os testes catalíticos foram inicialmente realizados empregando o catalisador butil tricloroestanho (BTC), comparativamente a testes na ausência de catalisador. A escolha do catalisador BTC se justifica, pois o mesmo foi estudado para obtenção de biodiesel metílico pela rota de esterificação usando o ácido oleico como substrato, e exibiu uma atividade bastante satisfatória em apenas 15 min de reação (SARAIVA, R. N., 2015).

### 5.3.1. Estudo da proporção molar dos substratos ácido oleico e glicerol, na presença ou na ausência de catalisador

Para investigar o efeito da razão molar na esterificação, a reação foi realizada variando a razão molar AG/GLI em 2:1, 1:1 e 1:2, mantendo 0,01 do catalisador BTC, quando o mesmo foi empregado (Figura 28).

Do ponto de vista cinético, o estudo das reações de esterificação do glicerol com ácidos graxos é bastante intrincado, e pode-se admitir a proposta de um caráter consecutivo da reação, considerando inicialmente a formação de MAG, seguida da formação de DAG e TAG, segundo a equação 14 (MACIERZANKA, A e SZELAG, H; 2004).



Existem relatos na literatura que sugerem uma cinética de primeira ordem, em relação ao consumo de AG. Como exemplo pode-se citar os estudos de Macierzanka, A. e Szelag, H. 2004 que determinou a cinética da esterificação com glicerol de diferentes ácidos graxos na presença de carboxilatos de zinco (ZnC) como sendo uma reação de primeira ordem (MACIERZANKA, A e SZELAG, H; 2004). Em 2014 Patel, A. e Singh S., realizaram um estudo cinético, na presença dos catalisadores 12-tungstosfosfórico ancorado na MCM-41 e zircônia, da esterificação do glicerol e uma cinética de primeira ordem foi evidenciada (PATEL, A. e SINGH S., 2014). Porém, modelos mais complexos, que consideram reações ocorrendo tanto consecutivamente quanto em paralelo, também foram propostos e demonstraram boa concordância com os resultados experimentais encontrados (SINGH, D., et al., 2013).

No presente estudo a avaliação cinética do processo foi realizada, até 3 horas de reação na faixa de controle cinético, considerando uma reação de primeira ordem, em relação ao consumo de AG. Assim, os resultados aqui apresentados foram tratados seguindo uma cinética de primeira ordem e para o tratamento dos dados a equação 15 foi empregada (FORMOSINHO, S.J.,

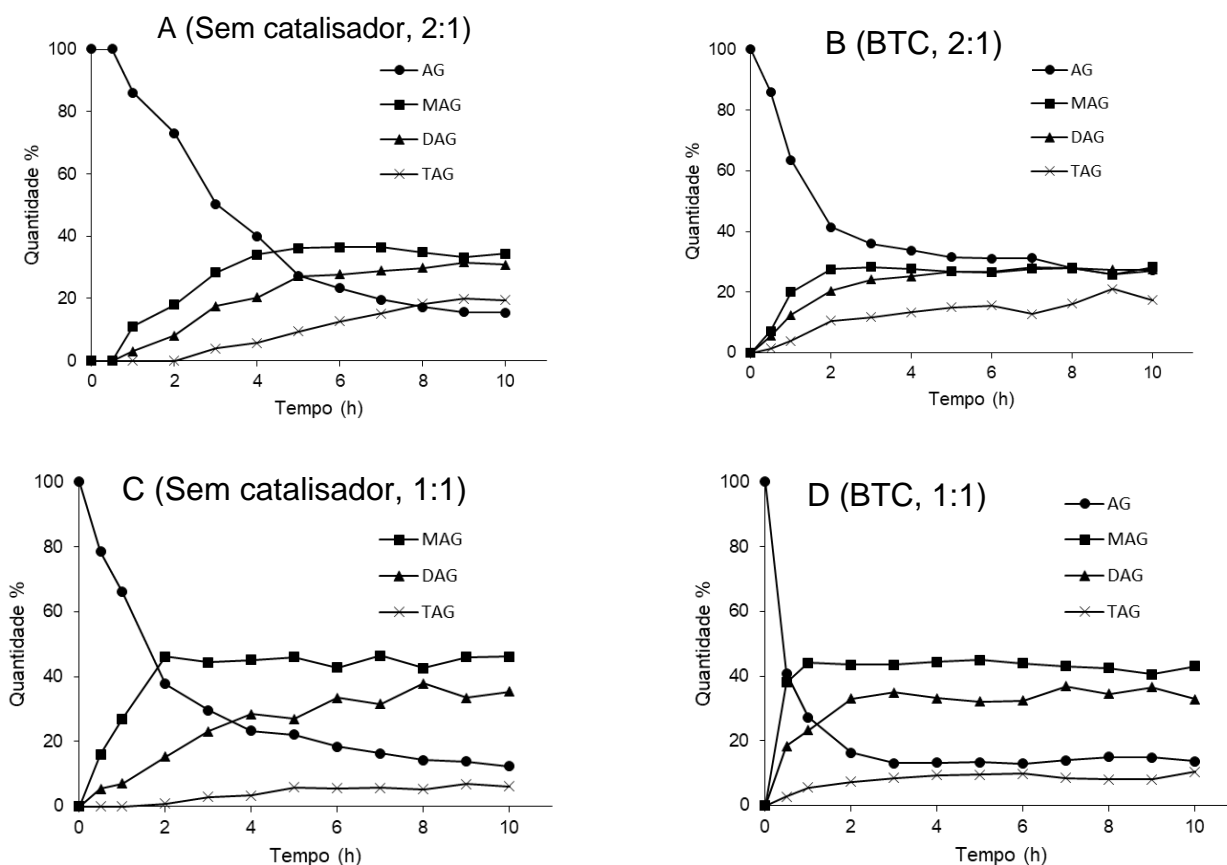


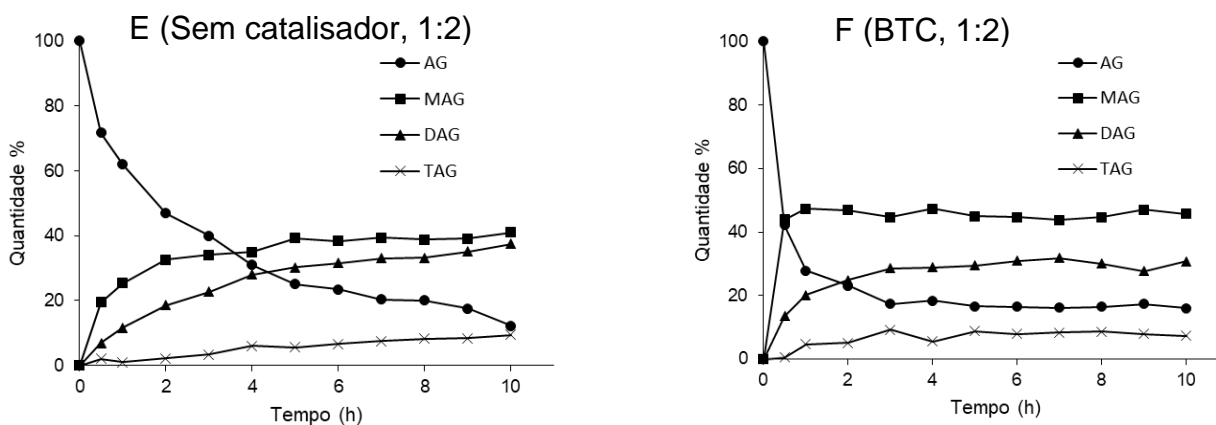
1983), e a inclinação das retas obtidas forneceu os valores de constantes aparentes de velocidade (k).

$$\ln \text{AG \%} = -kt + \ln 100 \quad (15)$$

Apesar da esterificação ser uma reação autocatalisada, foi possível perceber que o emprego de catalisador a base de Sn(IV) causa um efeito positivo na conversão do ácido graxo em MAG, DAG e TAG durante o controle cinético de 0h a 4h de reação (Figura 28).

**Figura 28.** Esterificação do ácido oleico e glicerol em função do tempo reacional, sem catalisador e empregando 0,01 molar de BTC, a 180 °C, variando a razão molar AO/GLI em 2:1, 1:1 e 1:2.





Todas as reações realizadas em presença do BTC apresentaram as constantes aparentes de velocidade ( $k$ ) maiores que às reações realizadas sem uso de catalisadores, considerando-se as mesmas condições reacionais (Tabela 11). O melhor resultado foi obtido usando a proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/BTC), como mostra a Figura 28B. Tal resultado é corroborado com o valor da constante aparente de velocidade, de  $0,6237 \text{ h}^{-1}$ .

Pela análise dos resultados (Figura 28 e Tabela 11), pode ser observado que a composição dos produtos na mistura pode ser alterada variando a razão molar dos reagentes. No sistema apresentado, a proporção de 1/1 foi aquela que conduziu à maiores conversões de AO, com ou sem emprego de catalisador, com  $k$  de 0,4195 e 0,6237, respectivamente. Por exemplo, nessa condição, na ausência de catalisador e em 2 horas de reação houve conversão de 62,2 % de AG com formação de 46,1 % de MAG, 15,2 % DAG e 0,9 % de TAG. Já na presença do BTC, houve consumo de 83,6 % de AG e formação de 43,4 % de MAG, 33,0 % DAG e 7,2 % de TAG.

**Tabela 9:** Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão do AO, relativas aos resultados de logaritmo natural da conversão (%) em função do tempo (h), para reações realizadas sem catalisador ou empregando BTC, 180 °C.

	AO/GLI	$k_{ap} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Erro padrão	$R^2$
Sem catalisador	2:1	0,3146	0,0152	0,993
	1:1	0,4195	0,0323	0,983
	1:2	0,2895	0,0432	0,937
BTC	2:1	0,3624	0,0436	0,958
	1:1	0,6237	0,1425	0,865

Como a taxa de reação é dependente da miscibilidade entre o glicerol e o ácido graxo, que é mais difícil comparativamente à transesterificação (compatibilidade entre TAG e GLI), os parâmetros experimentais exercem uma influência significativa nos resultados. Assim, temperatura, agitação, concentração dos reagentes e tipo de catalisador terão influência expressiva sobre conversões e rendimentos (MACIERZANKA, A e SZELAG, H; 2004). Nesse cenário, o aumento da proporção de um dos reagentes não implica necessariamente em ganhos reacionais, devido à imiscibilidade dos componentes e por que, em presença de água, parte da reação pode ocorrer em sistema de microemulsão (MACIERZANKA, A e SZELAG, H; 2004). Cabe salientar que no presente estudo, a água formada não foi retirada no meio reacional.

De fato, o aumento tanto da proporção de AG ou de GLI não causou um efeito positivo no consumo de AO, na ausência ou na presença de BTC, pois a melhor conversão foi observada na proporção 1/1, e foi de 62,3 % na ausência e 83,3 % na presença de BTA (Figura 28).

Em relação à seletividade de formação dos produtos reacionais, a literatura relata alguns exemplos de estudos em que quanto maior a proporção de AO, maior a formação de DAG e TAG, e quanto maior a de glicerol maior a formação de MAG (KOTWAL, M. et al 2011; PATEL, A. e SINGH, S., 2014). Nesse contexto, foi possível observar essa mesma tendência nos resultados aqui apresentados (Figura 28). Em 2 horas de reação, na presença do BTC, na proporção AG/GLI de 2/1 observa-se a formação de 27,6 % de MAG, 20,5 % de DAG e 10,5 % de TAG. Já na proporção 1/2, tem-se a formação de 46,9 % de MAG, 24,9 % de DAG e 5,1 % de TAG. A mesma observação é válida na ausência de catalisador.

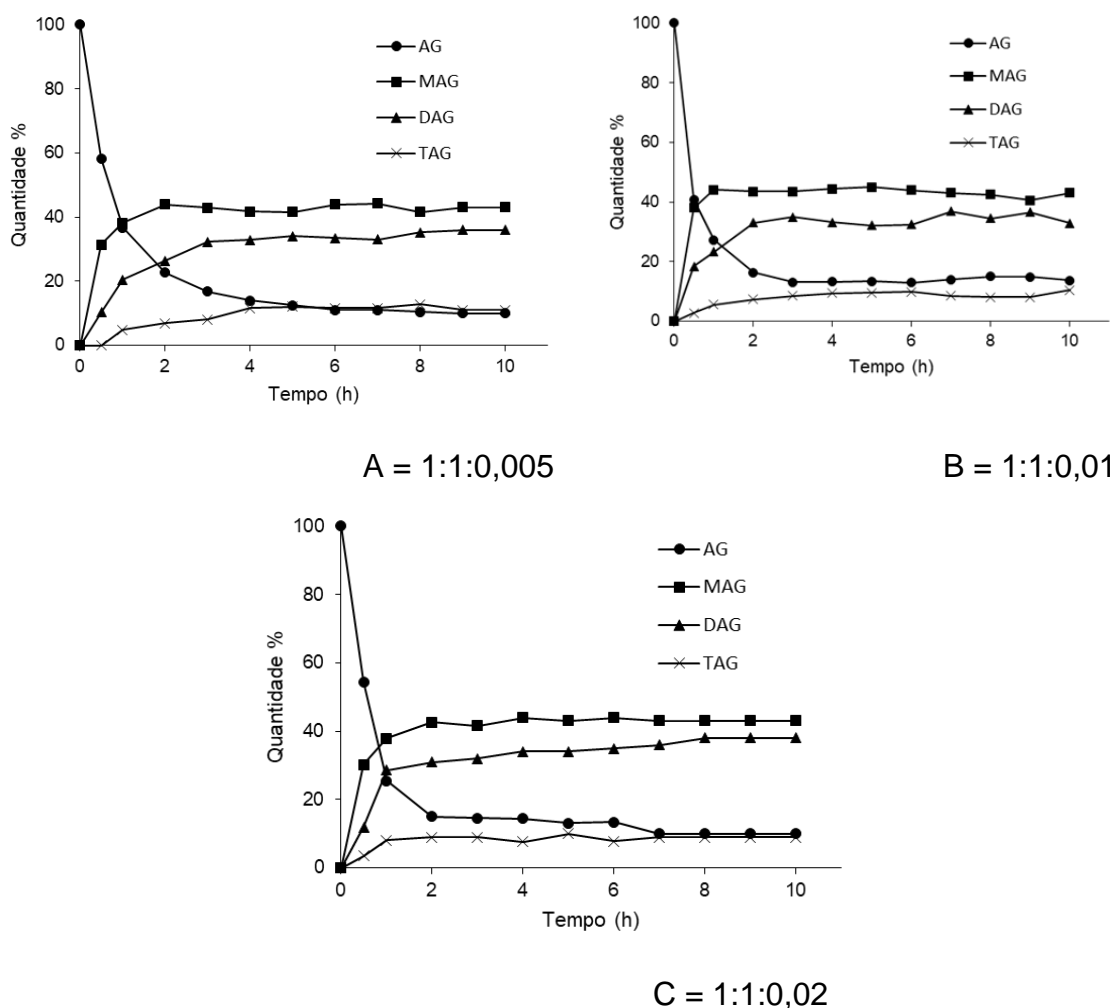
### 5.3.2. Influência da quantidade de catalisador

O efeito da quantidade de catalisador foi avaliada para o sistema na proporção de 1:1 (AO:GLI) em diferentes tempos reacionais à temperatura de

180 °C. Os resultados podem ser observados na Figura 29, para a conversão do ácido graxo e formação de MAG, DAG e TAG.

Ao analisar os dados obtidos a fim de determinar o efeito da variação da quantidade de catalisador, não é observada uma diferença significativa na conversão do AO e na formação de MAG, DAG e TAG nas proporções de 1/1/0,01 e 1/1/0,02 durante o controle cinético, de 0,5 a 4 horas. Mais uma vez a constante aparente de velocidade comprova o resultado ( $0,1425 \text{ h}^{-1}$  e  $0,1624 \text{ h}^{-1}$ ), respectivamente, conforme apresentado na Tabela 12.

**Figura 29.** Esterificação do ácido oleico em função do tempo reacional, empregando o BTC, a 180 °C na razão molar de 1/1/x (AG/GLI/CAT), em que  $x = 0,005, 0,01$  e  $0,02$ .



Ao verificar o menor teor investigado (1/1/0,005) observa-se uma menor conversão do AO, durante o controle cinético. Essa mesma tendência foi observada na transesterificação do glicerol, e tal comportamento pode sugerir,

que por se tratar de um sistema livre de solventes, o emprego de maiores quantidades de catalisador, não conduz a uma maior probabilidade de acesso aos sítios catalíticos, não representando ganhos significativos em termos de conversão ou seletividade. Comportamentos semelhantes já haviam sido demonstrados por diferentes grupos de pesquisa, e estes relataram não haver diferença clara na conversão do ácido graxo em função da quantidade de catalisador na faixa investigada, uma vez que as conversões obtidas foram semelhantes (PATEL, A. e SINGH, S. 2014; ALESSIO, C. et al 2017; PAIVA, E. J. D., et al., 2014).

**Tabela 10.** Constantes aparentes de velocidade em diferentes proporções de catalisador BTC, a 180 °C.

Proporção	$k_{ap} \times 10 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	Erro padrão	$R^2$
1:1:0,005	0,5774	0,0865	0,937
1:1:0,01	0,6237	0,1425	0,865
1:1:0,02	0,6390	0,1624	0,838

Fonte: auotr 2018.

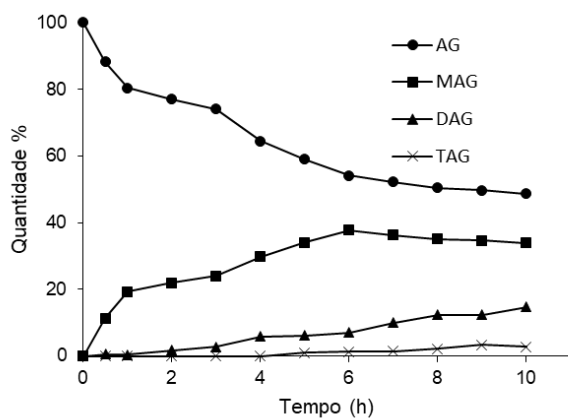
### 5.3.3. Influência da temperatura na esterificação do glicerol

Para analisar o efeito da temperatura na conversão do ácido oleico, as reações foram conduzidas a 140, 160 e 180 °C. Todas as reações foram realizadas com uma proporção molar de 1/1/0,01 (AO/GLI/BTC). Os resultados de conversão do AO e formação do MAG, DAG e TAG, estão apresentados na Figura 30.

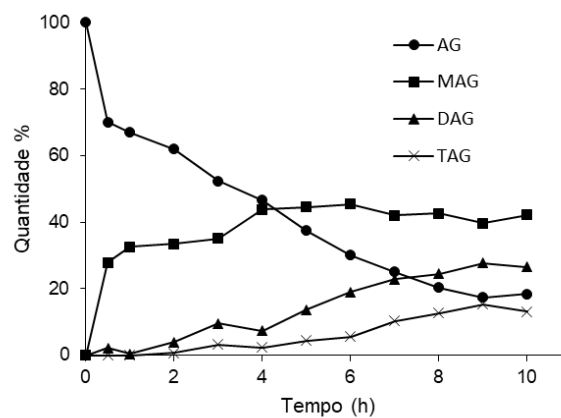
Como esperado, a temperatura exerce uma influência direta na taxa de reação. A conversão de ácido oleico com formação de MAG, DAG e TAG aumenta com o tempo, atingindo a conversão de equilíbrio tão rápido quanto maior for a temperatura.

A conversão do ácido oleico a 140 e 160 °C (Figura 30A e 30C) foi de 30 e 20 % respectivamente em 30 min de reação. Aumentando a temperatura para 180 °C, os resultados mostram uma maior taxa de reação, atingindo uma conversão de 60% em 30 min (Figura 30 E).

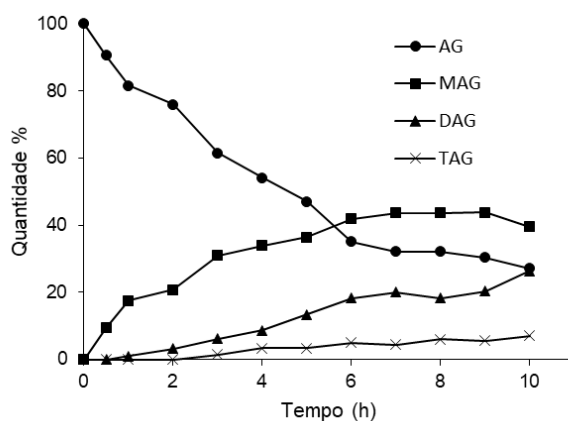
**Figura 30.** Esterificação do ácido oleico em diferentes temperaturas: A = 140 °C com BTC, B = 140 °C sem catalisador, C = 160 °C com BTC, D = 160 °C sem catalisador, D = 180 °C com BTC e F = 180°C sem catalisador. Quando empregado catalisador a proporção AG/GLI/BTC é de 1/1/0,01.



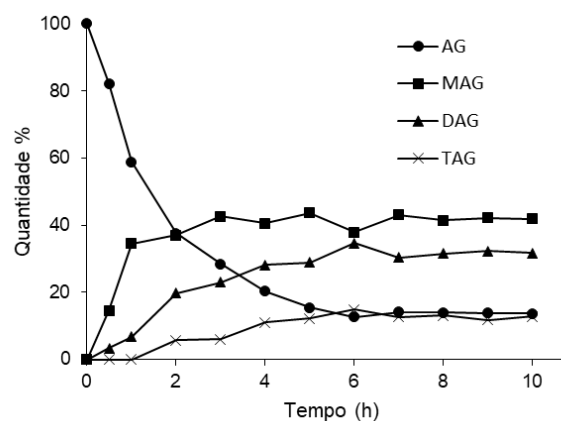
A (Sem catalisador, 140 °C)



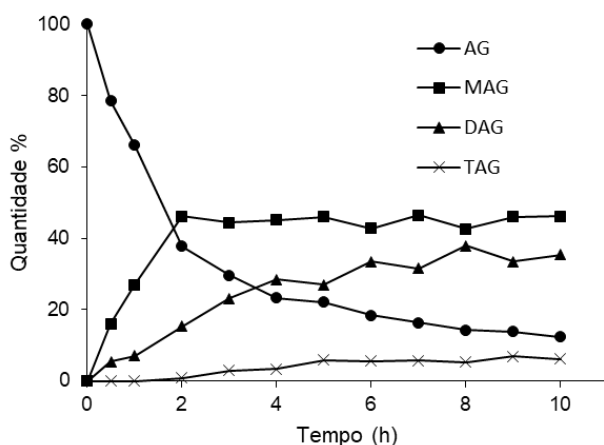
B (BTC, 140 °C)



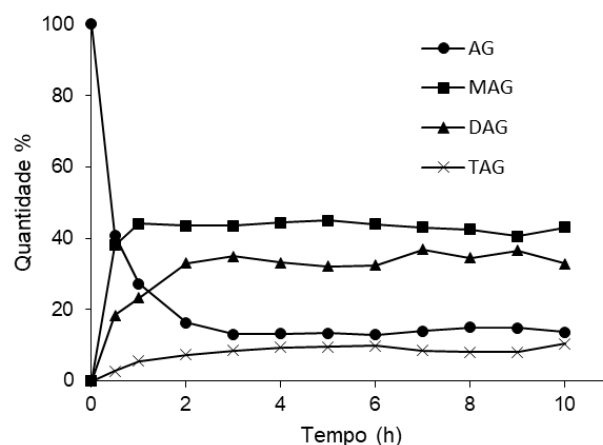
C (Sem catalisador, 160 °C)



D (BTC, 160 °C)



E (Sem catalisador, 180 °C)



F (BTC, 180 °C)

As constantes aparentes de velocidade foram calculadas e confirmaram as observações de melhores resultados, para a proporção de 1/1 e para temperatura de 180 °C, empregando o BTC, ver Tabela 13.

**Tabela 11.** Constantes aparentes de velocidades da esterificação do ácido oleico com glicerol na proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/BTC) em diferentes temperaturas.

	T (°C)	$k_{ap}$ (h <sup>-1</sup> )	Erro padrão	R <sup>2</sup>
Sem catalisador	140	0,0912	0,0238	0,858
	160	0,1512	0,0148	0,964
	180	0,4195	0,0323	0,983
BTC	140	0,1779	0,0499	0,875
	160	0,4322	0,0337	0,994
	180	0,6237	0,1425	0,865

Fonte: autor 2018.

De forma semelhante ao realizado nos estudos de transesterificação, a energia de ativação relativa à conversão de AO pode ser calculada a partir das constantes de velocidade aparente, obtidas em diferentes temperaturas, na ausência e na presença de catalisador. A equação de Arrhenius, derivada da teoria do estado de transição, foi aplicada considerando a taxa de reação dependente da temperatura (NOUREDDINI, H., e ZHU, D., 1997). O valor estimado de energia de ativação, para a reação de conversão de AG na presença de catalisador foi de 60,9 kJ mol<sup>-1</sup> enquanto que para a reação

realizada sem catalisador de Sn(IV), foi de 71,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Essa diferença representa uma redução de cerca de 15 % em termos de EA para o processo catalítico.

Cabe ressaltar que a redução observada na transesterificação foi da ordem de 33 %, enquanto na esterificação foi de 15 %. Essa redução menor no segundo caso se justifica pelo fato de que a esterificação é uma reação autocatalítica, em que o ácido graxo atua como catalisador, e a influência do uso de catalisador a base de Sn(IV) é menos expressiva que na transesterificação. Porém, um ganho de 15 % em termos de energia de ativação tem um impacto significativo em termos de processos industriais.

#### 5.3.4. Influência da natureza dos catalisadores

Nessa fase do trabalho, os catalisadores foram testados na esterificação do ácido oleico com glicerol na temperatura de 180 °C, utilizando a razão molar de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT), em tempos reacionais que variaram de 30 min a 10 h de reação. Os resultados obtidos para os cinco complexos de estanho e empregando o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), um catalisador inorgânico empregado nesse tipo de reação (DOS SANTOS, N.B.L. e REZENDE, M.J.C., 2012), estão apresentados na Tabela 14 e Figura 31.

**Tabela 12.** Constantes aparentes de velocidade ( $k_{ap}$ ) de conversão de AO, na temperatura de 180 °C na proporção de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT).

Catalisador	$k_{ap}$ (h <sup>-1</sup> )	Erro padrão	R <sup>2</sup>
BTC	0,6237	0,1425	0,865
DBTDL	0,5362	0,0234	0,994
DBDC	0,4611	0,0307	0,987
DBTO	0,4294	0,0309	0,985
BTA	0,3418	0,0774	0,867
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2895	0,0432	0,937

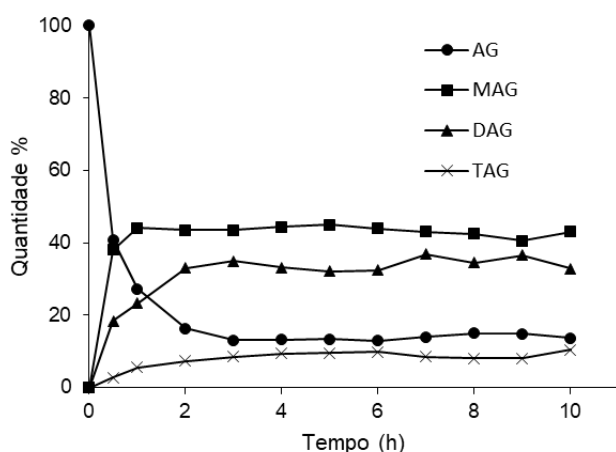
Fonte: autor 2018.

Inicialmente, nessas condições o emprego do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conduziu ao menor consumo de AO, que é comprovado pelo menor valor da constante aparentes de velocidade ( $k_{ap} = 0,2895$  h<sup>-1</sup>), demonstrando o potencial dos sistemas a base de Sn(IV) investigados.

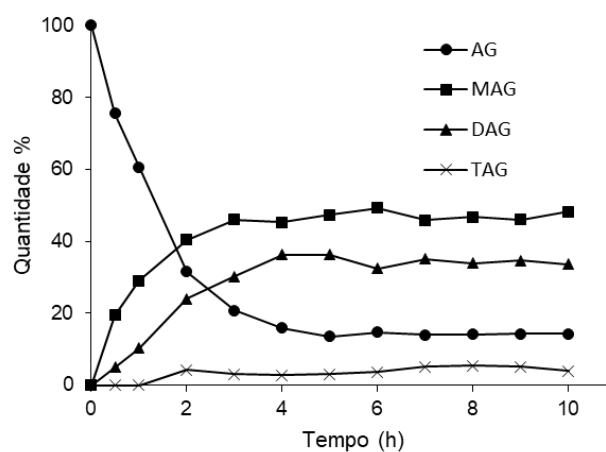


Em relação aos complexos de Sn(IV), observa-se que os complexos contendo cloro em sua estrutura (BTC e DBDC) e o DBTDL exibiram uma atividade catalítica superior aos complexos que possuem os ligantes oxo (DBTO e BTA). Por exemplo, em apenas 30 min de reação, quando usado o BTC (Figura 31B), foi observado uma conversão de 59,1 % de ácido graxo com formação de 38,0 % de MAG e 18,4 % de DAG. Para o sistema DBTO (Figura 31C), em 30 min foi observado uma conversão de apenas 5,8 % de ácido graxo com formação de 4,7 e 1,1 de MAG e DAG, respectivamente. Em nenhuma dessas condições houve formação de TAG.

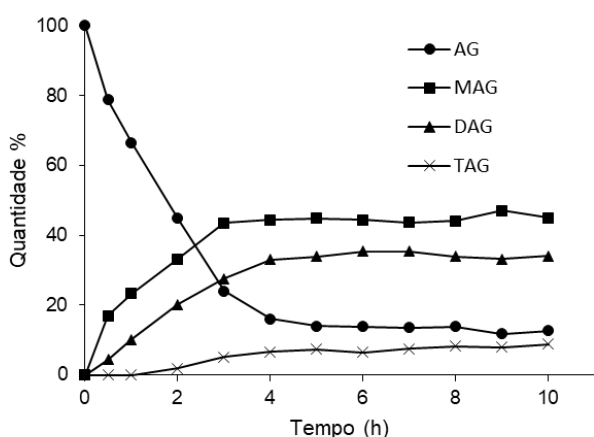
**Figura 31.** Esterificação entre o ácido oleico e glicerol empregando diferentes catalisadores a base de Sn(IV) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (A) DBTO, (B) DBTDL, (C) BTA, (D) DBDC, (E) BTC e (F) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 180 °C na razão molar de 1/1/0,01 (AO/GLI/CAT).



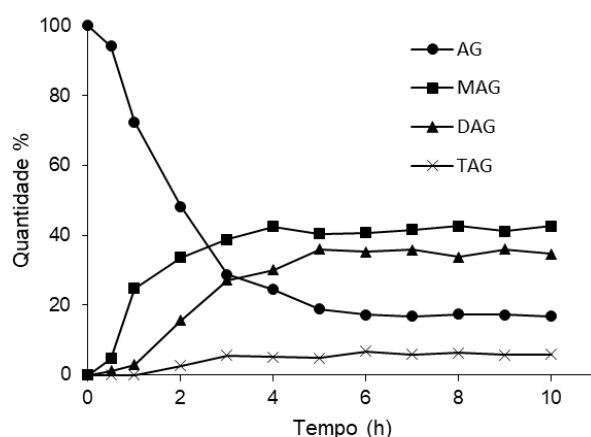
A (BTC)



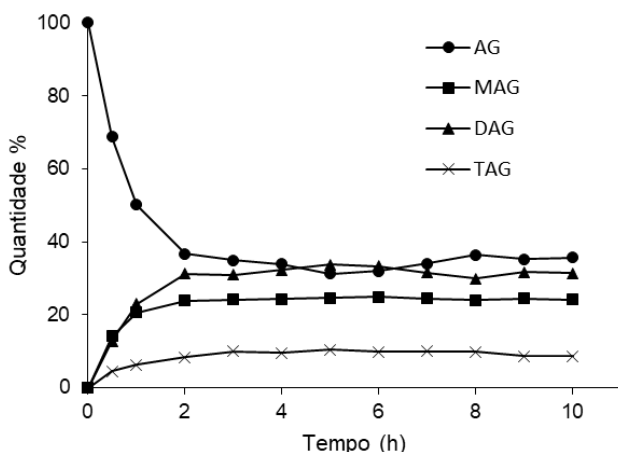
B (DBTDL)



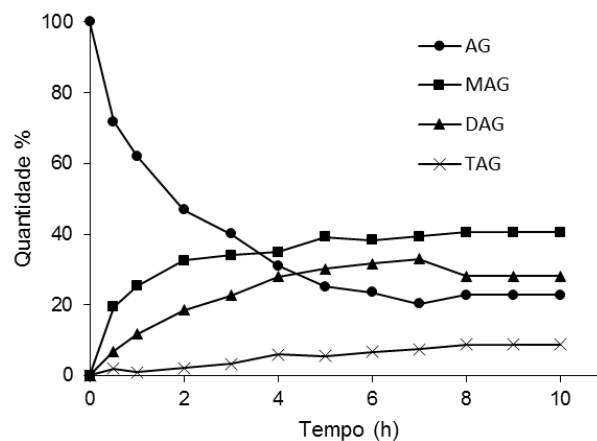
C (DBDC)



D (DBTO)



E (BTA)



F (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

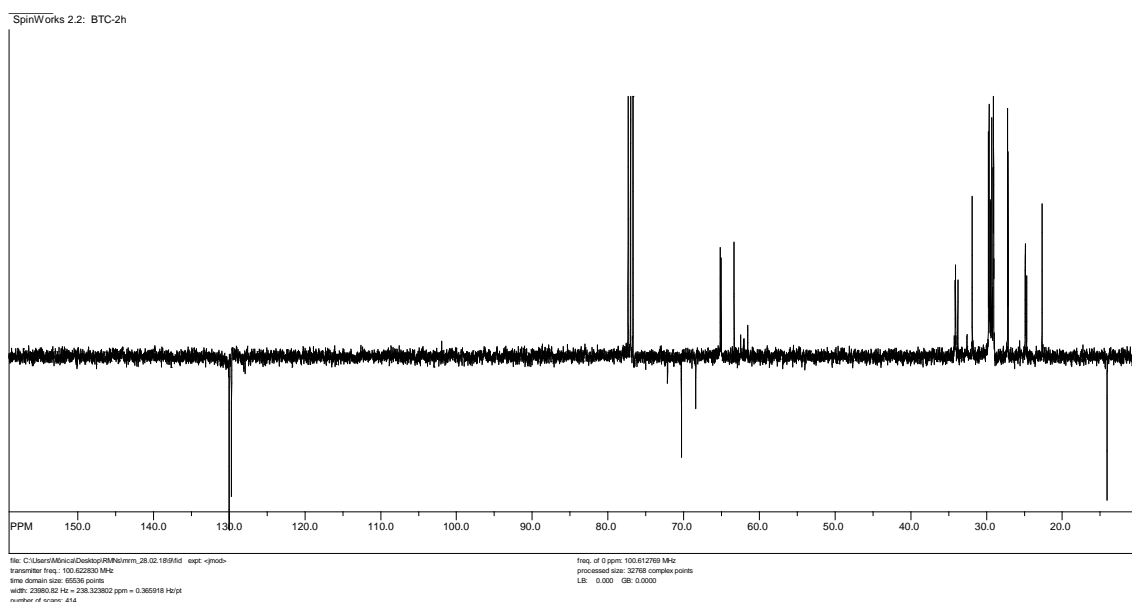
Os catalisadores DBTDL (Figura 31A) e DBDC (Figura 31E) apresentam, em 30 min de reação, conversões de AG de 24,5 e 21,2 % respectivamente. O rendimento em MAG e DAG foi de 19,5 e 5 % para o DBTDL e de 16,9 e 4,3 % para o DBDC. Não houve formação de TAG nessas condições. Essas observações são corroboradas pelas constantes aparentes de conversão de AG, de  $0,5362 \text{ h}^{-1}$  para DBTDL e  $0,4611 \text{ h}^{-1}$  para DBDC. A partir de 4 horas de reação, os cinco sistemas estão, praticamente, em condição de equilíbrio.

Quando comparamos esses resultados com os obtidos pela glicerólise de TAG, é observado uma alteração na ordem de reatividade apresentada pelos complexos, pois por exemplo, na transesterificação, o composto BTC apresentou um perfil cinético de conversão inferior ao DBTO.

No caso da esterificação, os sistemas catalíticos mais ativos (BTC, DBDC e DBTDL) são aqueles que atuam puramente como ácidos de Lewis (mecanismo na Figura 18), quando da formação do complexo ácido-base de Lewis que resulta da sobreposição do LUMO do centro metálico e HOMO das espécies carboniladas ou carboxiladas. Os sistemas menos ativos são o que se espera que sigam o mecanismo de troca de ligantes (mecanismo na Figura 19). Nesse caso, é possível sugerir que tanto o GLI conduza à troca de ligante, como já esperado, assim como o ácido graxo. Dessa forma, o ácido graxo não estaria apenas envolvido na coordenação, via carboxila, ao centro metálico, mas também na troca de ligantes. Nesse caso, espécies catalíticas menos reativas poderiam ser formadas.







Fonte: autor 2018.

Assim, a presença de AG, 1,2-DAG, 1,3-DAG, (3)-MAG e TAG foi avaliada por  $^{13}\text{C}$  RMN e a presença de 2-MAG e 1(3)-MAG por  $^1\text{H}$  RMN. Nesse último caso, a aplicação da equação 13 permitiu determinar, para os diferentes tempos reacionais, a proporção formada de 2-MAG, em relação ao 1(3)-MAG. A Tabela 15 apresenta os teores presentes, calculados a partir das integrações dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Como na transesterificação, aqui é possível verificar que a isomerização sob condições ácidas, básicas e térmicas, também ocorre e a proporção 1,2-DAG/1,3-DAG esperada no equilíbrio de cerca de 0,67 é praticamente alcançada em muitos casos. A isomerização de 2-MAG para 1(3)-MAG, para a qual é esperada uma proporção de cerca de 0,12 no equilíbrio é observada principalmente no caso da reação de 5 horas (SERDAREVICH, B., 1967).

**Tabela 13.** Percentuais de compostos identificados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) e proporção de 1,2-DAG/1,3-DAG e 2-MAG/1(3)-MAG.

↓Isômeros	Tempo (h) →	0,5	1	2	3	4	5
AG		57,2	48,3	33,2	29,3	27,1	23
TAG		0,0	1,0	5,8	4,4	7,2	6,1
1,2 DAG		4,3	11,4	8,9	12,6	12,9	13,1
1,3 DAG		9,3	11,5	18,7	19,5	18,2	23,3
2-MAG		5,2	4,8	4,8	4,7	6,4	3,4

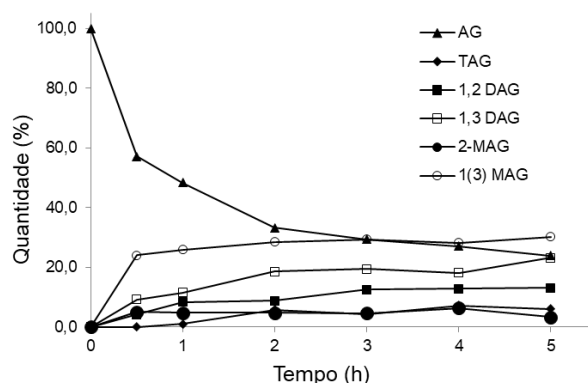
1(3) MAG	24,1	23,0	28,6	29,4	28,2	30,2
1,2-DAG/1,3 DAG	0,46	0,73	0,42	0,65	0,70	0,56
2-MAG/1(3)-MAG	0,21	0,18	0,17	0,16	0,23	0,11

Fonte: autor 2018.

A Figura 27 apresenta os resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) para a glicerólise do óleo de soja empregando o DBTO, a 220 °C na razão molar de 1/6/0,01 (TAG/GLI/CAT), considerando o consumo de TAG e a formação dos diferentes isômeros de MAG e DAG.

Analisando a cinética reacional (Figura 34), é possível verificar que à medida que se observa o consumo do AG, ocorre a formação de MAG, DAG e TAG, seguindo a tendência observada nos resultados obtidos por HPLC.

**Figura 34.** Resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (DEPT) da esterificação do ácido oleico empregando o BTC a 180 °C na razão molar de 1/1/0,01 (AG/GLI/BTC).



É importante salientar que as diferenças se justificam pelas diferentes sensibilidades das técnicas.

## 6.0. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

### 6.1. Considerações finais

No estudo realizado para avaliar o efeito da variação da quantidade de glicerol em reações de glicerólise, pode ser observado que em todos os casos houve conversão de TAG, com a respectiva formação de MAG e DAG. Porém, a proporção que apresentou melhores resultados foi a TAG/GLI/CAT = 1/6/0,01 a 220 °C.

Quando foi estudada a influência da natureza química dos catalisadores de estanho(IV), o sistema catalítico mais ativo foi o DBTO, para o qual a maior constante aparente de velocidade, de conversão de TAG. Os catalisadores contendo o substituinte cloro em sua estrutura foram os menos ativos. É importante lembrar que compatibilidade física dos complexos com o meio reacional, deve ser considerada, visto que a reação ocorre em meio mássico de GLI e TAG, sem adição de solvente.

Na investigação do emprego de quantidades de catalisadores superior àquela observada na razão molar de 1/6/0,01, não observa-se ganhos significativos em termos de conversão ou seletividade. Por fim, na avaliação dos níveis de agitação (1000 e 2000 rpm), pôde ser observado que a diminuição da velocidade de agitação exerce um efeito negativo sobre a conversão e rendimentos obtidos. Esse comportamento já era esperado, uma vez que estamos trabalhando com um sistema denso e viscoso.

Para os estudos em relação às reações de esterificação de ácido graxo, foi observado que a melhor proporção para este tipo de reação foi AG/GLI/CAT de 1/1/0,01 a temperatura de 180 °C. No caso da esterificação os sistemas catalíticos mais ativos (BTC, DBDC e DBTDL) são aqueles que atuam puramente como ácidos de Lewis, quando da formação do complexo ácido-base de Lewis. Os sistemas menos ativos são os que seguem o mecanismo de troca de ligantes. Nesse caso é possível sugerir que tanto o GLI conduza a troca de ligante, como já esperado, assim como o ácido graxo. Dessa forma, o ácido graxo não estaria apenas envolvido na coordenação, via carboxila, ao centro metálico, mas também na troca de ligantes. Nesse caso, espécies catalíticas menos reativas poderiam ser formadas.

Assim como na glicerólise, a investigação do emprego de quantidades de catalisadores superior àquela observada na razão molar de 1/1/0,01, não observa-se ganhos significativos em termos de conversão ou seletividade.

Diante do exposto, os complexos de Sn(IV) se mostraram promissores para a conversão de triacilgliceróis e também de ácido graxo em MAG e DAG. Pode-se vislumbrar, em aplicações industriais, a minimização: (i) de danos de corrosão dos equipamentos, causados quando da utilização de catalisadores clássicos, (ii) da geração de produtos indesejáveis, evitando etapas de purificação.

## 6.2. Perspectivas

Como continuidade o presente trabalho sugere-se as seguintes atividades:

- Em relação às reações de esterificação, a investigação dos complexos de Sn(IV) empregando outros ácidos graxos, a fim de verificar a influência do tamanho da cadeia, na conversão de AG e formação de MAG, DAG e TAG;
- Estudos de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) *in situ* a fim de se verificar possíveis modificações nos catalisadores, durante o processo reacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALESSIO, C.; RIBEIRO, J.S.; CELANTE, D.; BRONDANI, L.; e CASTILHOS, F. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium Phosphate. **Energy Conversion and Management** 151 (2017) 670–680.



ARRUDA, P.V., RODRIGUES, R.C.L.B., e ALMEIDA, F.M.G., Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n.26, dez. 2006/jan. 2007.

BABA, Y.; TADA, C.; WATANABE, R.; FUKUDA, Y.; CHIDA, N.; NAKAI, Y. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: methane production and application of digested sludge as fertilizer. **Bioresour Technol**, 82 (2013), pp. 232–240.

BAGHERI, S.; NURHIDAYATULLAILI, M. J.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 41 (2015) 113–127.

BELELLI, P.G.; FERRETTI, C.A.; APESTEGUIA, C.R.; FERULLO, R. Glycerolysis of methyl oleate on MgO: Experimental and theoretical study of the reaction selectivity. **Journal of Catalysis** 323 (2015) 132–144.

BELLOT, J. C., CHOISNARD, L., CASTILLO, E., MARTY, A., Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase catalyzed esterification. **Enzyme Microb. Technol.** 2001, 28, 362–369.

BORNSCHEUER, U.T. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. **Enzyme Microb. Technol.**, 1995, vol. 17, 578-586.

BRADY, J.E.; Química: a matéria e suas transformações. Vol 2, 5ª ed., cap. 13, 2009.

BRITO, Y.C.S.; Avaliação da atividade catalítica de compostos a base de estanho(IV) em reações de alcoólise de ácidos graxos (AG), triacilgliceróis (TAG), misturas AG:TAG e na hidrólise de TAG. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade

Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor na área de Química, 2012.

BÜHLER, W.; DINJUS, E.; EDERER, H.J.; KRUSE, A.; MAS, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. **J Supercrit Fluids**, 22 (2002), pp. 37–53.

CAI, J.; MA, H.; ZHANG, J.; DU, Z.; HUANG, Y.; GAO, J.; XU, J. Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions. **Chinese Journal of Catalysis** 35 (2014) 1653–1660.

CARVALHO, M.S., *et. al.*, J. Braz. **Chem. Soc.**, Vol. 23, No. 4, 763-769, 2012.

CORMA, A.; BEE, S.; HAMID, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis** 234 (2005) 340–347.

COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J., Reactions of olive oil and glycerol over immobilized lipases. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1998, 75, 657–660.

CHEONG, L.-Z.; TAN, C.-P.; LONG, K.; YUSOFF, M. S. A.; ARIFIN, N.; LO, S.-K.; LAI, O.-M. Production of a diacylglycerol-enriched palm olein using lipase-catalysed partial hydrolysis: Optimization using response surface methodology. **Food Chem.**, 105, p. 1614 – 1622, 2007.

DA SILVA, E.C.; MENDES, P.R.; BRITO, Y.C.; MENEGHETTI, M. R. E MENEGHETTI, S.M.P. Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin(IV) catalysts. **Catalysis Communications** 78 (2016) 7–10.

DA SILVA, M.A. Avaliação da obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho (IV) e estudo da espécie pinhão-manso para geração de energia (obtenção de biodiesel e avaliação de folhas e caule para aplicação em queima

direta). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), 2013.

DA SILVEIRA, N. P., MERTINS, O.; SEBEN, M.; SCHNEIDER, P. H.; POHLMANN, A. R.; Caracterização da pureza de fosfatidilcolina da soja através de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{31}\text{P}$  **Quim. Nova** 2008, 31, 1856.

DE CASTRO, H. F., MENDES, A. A. e DOS SANTOS, J. C. Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 1, 146-156, 2004.

DE PAIVA, E.J.M.; STERCHELE, S.; CORAZZA, M.L.; MURZIN, D.Y.; WYPYCH, F. e SALMI, T. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – Kinetic modeling. **Fuel** 153 (2015) 445–454.

DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology** 168 (2016) 101–106.

DOS SANTOS, N. B. L., e REZENDE, M. J. C., Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. **Rev. Virtual Quim.** |Vol 4| |No. 2| |118-129|.

DOS DANTOS, T.V. Avaliação dos catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  na conversão da frutose. Dissertação de mestrado apresentada no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), 2017.

D. L. AN, Z. PENG, A. ORITA, A. KURITA, S. MAN-E, K. OHKUBO, X. LI, S. FUKUZUMI, J. OTERA, **Chem. Eur. J.**, 2006, 12, 1642 – 1647.

ELFMAN-BORJESSON, I., HARROD, M. Synthesis of monoglycerides by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1999, 76, 701–707.

FELTES, M.M.C.; Produção de Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis ricos em ácidos graxos ômega-3 a partir da Glicerólise Enzimática de Óleo de Peixe. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC, 2011.

FELIZARDO, P.; MACHADO, J.; VERGUEIRO, D.; M. CORREIA, M.J.N.; GOMES, J.P. e BORDADO, J.M. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology** 92 (2011) 1225–1229.

FORMOSINHO, S. J., LIVRO Fundamentos de cinética química, **Fundação Calouste Gulbenkian, 1983** (Lisboa) 255 páginas.

FREGOLENTE, P.B.L.; PINTO, G.M.F.; MARIA REGINA WOLF-MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELLA, C.B. Produção de Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis via Glicerólise Enzimática e Destilação Molecular. **Quim. Nova**, Vol. 32, No 6, 1539-1543, 2009.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V.H.; DE CASTRO, H.F. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 6, 1514-1521, 2008.

GARCIA, R., BESSON, M., e GALLEZOT, P., Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Appl Catal A Gen**, 127 (1995), pp. 165–176

GHOLAMI, Z., ABDULLAH, A.Z., e LEE, KEAT-TEONG, Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 39 (2014) 327–341.

GUNSTONE, F.D., <sup>13</sup>C-NMR studies of mono-, di-and tri-acylglycerols leading to qualitative and semiquantitative information about mixtures of these glycerol esters. **Chemistry and Physics of Lipids**, 58 (1991) 219 – 224.

HATZAKIS, E.; AGIOMYRGIANAKI, A.; KOSTIDIS, S. e DAIS, P. High-Resolution NMR Spectroscopy: An Alternative Fast Tool for Qualitative and Quantitative Analysis of Diacylglycerol (DAG) Oil. **J Am Oil Chem Soc** (2011) 88:1695-1708.

HO, C-T.; HUNG, W-L.; HWANG, L.S.; SHAHIDI, F.; PAN, M-H.; YU, W. Endogenous formation of trans fatty acids: Health implications and potential dietary intervention. **Journal of Functional Foods** 25 (2016) 14-24.

HU, W.; ZHANG, Y.; HUANG, Y.; XU, J. Selective Esterification of Glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. **Journal of Energy Chemistry** 24 (2015) 632-636.

JÉRÔME, F., KHARCHAFI, G., ADAM, I., BARRAULT, J., “One pot” and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts. **Green Chem.** 2004, 6, 72–74.

JOUSSEAUME, B., NOIRET, N., PEREYRE, M., SAUX, A., FRANCÈS, J.M., **Organometallics**, 1994, 13, 1034–1038.

JOUSSEAUME, B., LAPORTE, C., RASCLE, M-C., TOUPANCE, T., **Chem. Commun.**, 2003, 1428-1429.

KHARCHAFI, G., JÉRÔME, F., ADAM, I., POUILLOUX, Y., BARRAULT, J., Design of well balanced hydrophilic-lipophilic catalytic surfaces for the direct and selective monoesterification of various polyols. **New J. Chem.** 2005, 29, 928–934.

KOTWAL, M.; DESPHANDE, S.S. e SRINIVAS, D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. **Catalysis Communications** 12 (2011) 1302–1306.

KRÜGER, R. L., Produção de Mono e Diacilgliceróis a partir da Glicerólise Enzimática de Óleo de Oliva. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis/SC, 2010.

LADEIRA, M.M.; Carvalho, J.R.R.; Chizzotti, M.L.; Teixeira, P.D.; Dias, J.C.O.; Gionbelli, T.R.S.; Rodrigues, A.C.; Oliveira, D.M. Effect of increasing levels of glycerin on growth rate, carcass traits and liver gluconeogenesis in young bulls. **Animal Feed Science and Technology** 219 (2016) 241–248.

LASZLO, J. A.; COMPTON, D.L., e VERMILLION, K.E., Acyl Migration Kinetics of Vegetable Oil 1,2-Diacylglycerols. **J Am Oil Chem Soc** (2008) 85:307–312.

LASZLO, J. A.; COMPTON, D.L. e VERMILLION, K.E. Acyl Migration Kinetics of 2-monoacylglycerols from Soybean Oil via <sup>1</sup>H RMN. **J Am Oil Chem Soc** (2007) 84:343–348.

LLAURO, M-F., MICHEL, A., C. R. **CHIM.**, 2006, **9(11-12)**, 1363-1369.

MACIEL, V. G.; ZORTEA, R. B.; SILVA, W. M. DA; CYBIS, L. F. DE A.; EINLOFT, S.; SEFERIN, M. Life Cycle Inventory for the agricultural stages of soybean production in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Cleaner Production** 93 (2015) 65 e 74.

MACIERZANKA, A. e SZELAG, H. Esterification Kinetics of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Zinc Carboxylates: Preparation of Modified Acylglycerol Emulsifiers. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2004, **43**, 7744-7753.

MANNAZZU, I.; BUDRONI, M.; ZARA, S.; ZARA, G.; CIANI, M.; COMITINI, F. Utilization of raw glycerol from biodiesel industry for the production of yeast biomass and secondary metabolites **J Biotechnol**, 150 (Supplement) (2010), p. S323.

MARTIN, C.A.; DE ALMEIDA, V.V.; RUIZ, M.R.; VISENTAINER, J.E.L.; MATSHUSHITA, M.; DE SOUZA, N.E.; VISENTAINER, J.V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Rev. Nutr.**, Campinas, 19(6):761-770, nov./dez., 2006.

MELERO, J.A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MORALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol **for fuel formulation over sulfonic modified catalysts.** / *Bioresource Technology* 103 (2012) 142–151.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C.R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, vl.365, pp 105-109, 2009.

MENEGHETTI, M.R., e MENEGHETTI, S.M.P., Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Technol.**, 2015, 5, 765-771.

NAKAMURA, R., KOMURA, K., SUGI, Y. The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi-valent metal salts. Selective formaton of mono- and dilaurins. **Catal. Commun.** 2008, 9, 511–515.

NOUREDDINI, H., e ZHU, D., 1997, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **JAACS** Vol. 74, no. 11 1457–1463 (1997).

OTERA, J ., *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 288-296.

PATEL, A., e SINGH. S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. **Fuel** 118 (2014) 358–364

PAWONGRAT, R., XU, X., H-KITTIKUN, A., Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. **Food Chem.** 2007, 104, 251–258.

POLLER, R.C., RETOUT, S.P., *J. ORGANOMET. Chem.*, 1979, **173**, C7-C8.

PORTAL DA EMPRAPA: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/historia>. Acessado em 02/05/2018.

PORTAL DA ANP: disponível em <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>. Acessado em 02/05/2018.

POUILLOUX, Y., MÉTAYER, S., BARRAULT, J., Synthesis of glycerol monoctadecanoate from octadecanoic acid and glycerol. Influence of solvent on the catalytic properties of basic oxides. C.R. **Acad. Sci. Paris Série IIc Chim/Chem** 2000, 3, 589–594.

RENDÓN, X.; LÓPEZ-MUNGUÍA, A.; CASTILLO, E., Solvent Engineering Applied to Lipase-Catalized Glycerolysis of Triolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, n. 10, p. 1061 - 1066, 2001.

REMONATTO, D. Glicerólise Enzimática de Óleos Vegetais assistida por Ultrassom em meio livre de solvente orgânico sob agitação. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2013.

SANTOS, J. S. Produção de Diacilgliceróis a partir da Glicerólise Enzimática de Óleo de Peixe utilizando meio com surfactante de grau alimentício. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis/SC – 2011.

SANTOS, J. S.; Dors, G.; de Oliveira, D.; Blanco, S.F.M.M.; de Oliveira, J.V.



Júnior, A.F. e Jorge Luiz Ninow, J.L. Glicerólise de Óleo de Peixe catalisada por lipase comercial de *Rhizomucor Miehei* em meio com surfactante de grau alimentício. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 1, 46-51, 2013.

SARAIVA, R. N.; Estudo de Complexos de Estanho (IV) contendo ligantes alquil, cloro ou hidróxido em reações de obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió/AL 2015.

SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, vl. 90, pp 2203-2206, 2011.

SERDAVERICH, B., The Journal of the American Oil **Chemistry Society** 1967, 44, 381-393.

SINGH, D., PATIDAR, P., GANESH, A., e MAHAJANI, S. Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of Supported Zinc Oxide as Catalyst, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2013, 52 (42), pp 14776–14786

SOLAESA, A.G.; SANZ, M.T.; BELTRÁN, S.; MELGOSA, R. Kinetic Study and Kinetic Parameters of Lipase-catalyzed Glycerolysis of **Sardine Oil in a Homogeneous Medium**. Chinese Journal of Catalysis 37 (2016) 596–606.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B.

Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, n. 6, vl. 32, pp 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z e RAMALHO, H. F. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Rev. Virtual Quim.** |Vol 5| |No. 1| |2-15|, 2012.

VLAHOV, G., GIULIANI, A. A., e DEL RE, P., <sup>13</sup>C NMR spectroscopy for determining the acylglycerol positional composition of lampante olive oils. Chemical shift assignments and their dependence on sample concentration. **Anal. Methods**, 2010, 2, 916–923.

WILLIAMSON, ST.; SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; ALNASHEF, I.M. E FARID, M.M. Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol. **Renewable Energy** 114 (2017) 480 e 488.

YU, W; ZHAO,J.; MA. H.;, MIAO, H.; SONG,Q.; AQUEOUS, J.X. Hydrogenolysis of Glycerol over Ni–Ce/AC Catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. **Applied Catalysis A: General** 383 (2010) 73–78.

ZHONG, N; CHEONG, L-Z; XU, X., Strategies to Obtain High Content of Monoacylglycerols. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 116, 97-107, 2014.

ZHONG, N.; Li, L.; Xu, X.; Cheong, L-Z.; Xu, Z.; Bing Li, Dr. B.;. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. **Eurean Journal of Lipid Science and Technology**. Volume 115, 684-690, 2013.

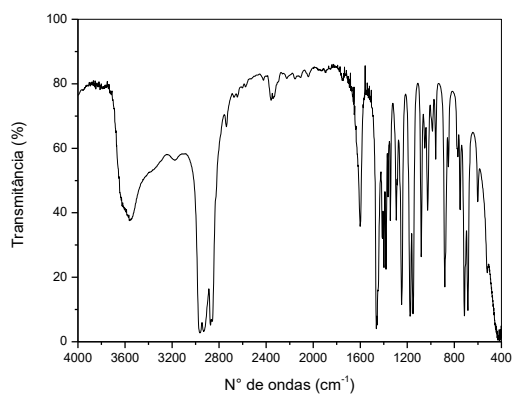
ZHONG, N.; Li, L.; Xu, X.; .; Bing Li, Dr. B. Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. **Food Chemistry**, 122, (2010), 228–232.

ZHONG, N., LI, L., XU, X., CHEONG, L.Z., LI, B.; HU, S.; ZHAO, X. An efficient binary solvent mixture for monoacylglycerol synthesis by enzymatic glycerolysis. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 2009, 86, 783– 789.

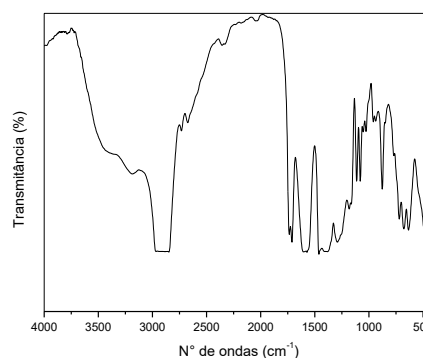
*Caracterização dos catalisadores*

A partir das análises do FTIR, foi possível confirmar a estrutura dos catalisadores (Figura 35), e na Tabela 7 estão apresentadas as principais bandas de absorção, na região do infravermelho médio.

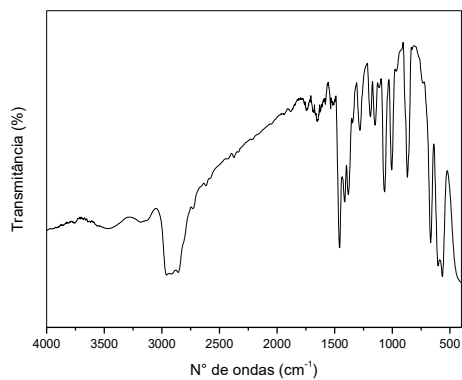
**Figura 35:** Espectros na região do infravermelho médio para os complexos de Sn(IV): A = BTC, B = DBTDL, C = DBTO, D = DBDC e E = BTA.



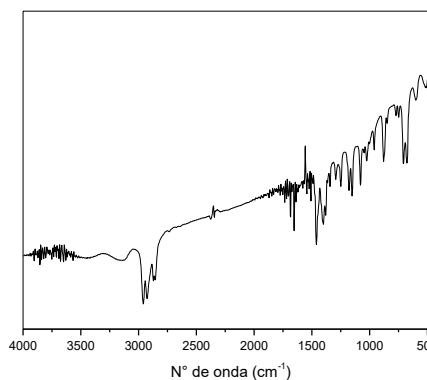
**A = BTC**



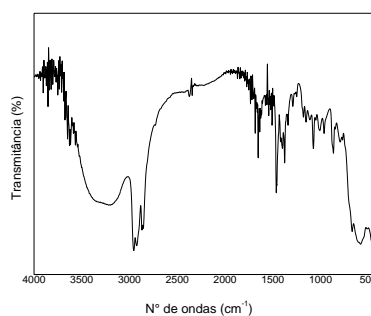
**B = DBTDL**



**C = DBTO**



**D = DBDC**



**E = BTA**

**Tabela 14.** Atribuições observadas nos espectros na região do infravermelho médio.

Atribuições	Bandas (cm <sup>-1</sup> )				
	BTC	DBDC	DBTDL	BTA	DBTO
$\nu$ O-H	-	-	-	3253	-
$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	2960	2960	2960	2960	2960
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>	2930	2930	2930	2930	2930
$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	2870	2870	2870	2870	2870
$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2853	2853	2853	2853	2853
$\nu$ C=O	-	-	1733	-	-
$\delta_s$ CH <sub>2</sub>	1466	1466	1466	1466	1466
$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	1377	1377	1377	1377	1377
$\nu$ C-O			1069	-	1069
$\nu$ C-O			911	-	911
$\rho_{as}$ CH <sub>2</sub>	709	676	719	-	719
$\nu_s$ Sn-C	597	592			
$\nu_s$ O-Sn-O			-	560	553
$\nu_{as}$ Sn-C	640	676			

Fonte: SERRA, T. M., 2010 e SARAIVA, R.N., 2015 e autor 2018.

### **Produção Bibliográfica**

Essa dissertação deu origem, até o momento, aos seguintes trabalhos:

#### **Artigos completos publicados em periódicos:**

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, T. V.; SILVA, A.S.S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Organotin( IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catalysis Science & Technology**. v.7, p.5750 - 5757, 2017.

#### **Resumos publicados em anais de congressos:**

DA SILVA, M. A.; NETO, A.A. da S.; SILVA, A.S.S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Avaliação da Atividade Catalítica de Complexos de Estanho (IV) em Glicerólise*. XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise, Coimbra de 9-14 de setembro de 2018.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, T. V.; SILVA, A.S.S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Use of complexes containing Lewis acid sites in glycerolysis: production of DAG and MAG*. (Modalidade: Pôster). 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly held from July 7th to 14th, 2017 in São Paulo - Brazil.

DA SILVA, M. A.; SILVA, A.S.S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Uso dos complexos DBTDL e DBTO para conversão do glicerol em DAGs e MAGs pela reação de glicerólise*. (Modalidade: Oral). XXII Coreeq (Congresso Regional do Estudantes de Engenharia Química), Universidade Federal de Alagoas, Julho de 2017.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, T. V.; SILVA, A.S.S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Investigation of glycerolysis using Lewis acid complexes based on Sn(IV)*. (Modalidade: Pôster). Attended the 13th European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017 “Catalysis – A bridge to the future” which took place in Florence (Italy) from 27 to 31 August 2017.

DA SILVA, M. A.; SILVA, A.S.S; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Glicerólise: rota para conversão de triacilgliceróis em monoacilgliceróis e diacilgliceróis catalisada por complexos de Sn(IV)*. (Modalidade: Pôster). III Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, 2017.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, T. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Investigação da conversão do glicerol em monoacilgliceróis e diacilgliceróis, pela rota de glicerólise, empregando complexo a base de Sn(IV)*. (Modalidade: Pôster). 6º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel e 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gordura e Biodiesel. Rio Grande do Norte, 2016.

DA SILVA, M. A.; SILVA, A.S.S; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Glicerólise do óleo de soja empregando catalisadores de estanho (IV) para obtenção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis para aplicação industrial*. (Modalidade: Oral – trabalho premiado). II Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, 2016.

DA SILVA, M. A.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; *Emprego de catalisadores a base de Sn(IV) na glicerólise para produção de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos*. (Modalidade: Oral). I Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, 2015.