



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO



Gustavo Brandão Espindola

Avaliação da glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia na presença do complexo organoestânico DBTDL

Maceió – AL

2023

Gustavo Brandão Espindola

Avaliação da glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia na presença do complexo organoestânico DBTDL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Professora Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Maceió – AL

2023

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- E77a Espíndola, Gustavo Brandão.
Avaliação da glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia na presença do complexo organoestânico DBTDL / Gustavo Brandão Espíndola. - 2023.
56 f. : il. color.
- Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.
- Bibliografia: f. 51-56.
1. Ácidos graxos. 2. Óleos vegetais. 3. Glicerólise. 4. Catalisadores – Dibutildilaurato de estanho (DBTL). I. Título

CDU: 544.4

Folha de Aprovação

Gustavo Brandão Espindola

Avaliação da glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia na presença do complexo organoestânico DBTDL

Trabalho de conclusão de curso submetido à banca examinadora do curso de Química da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 24 de julho de 2023.

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 25/07/2023 12:07:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Universidade Federal de Alagoas)

Documento assinado digitalmente
 EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA
Data: 25/07/2023 11:35:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ma. Evellyn Patrícia Santos da Silva
(Universidade Federal de Alagoas)

Documento assinado digitalmente
 JANAINA HEBERLE BORTOLUZZI
Data: 25/07/2023 15:46:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dra. Janaína Herbele Bortoluzzi
(Universidade Federal de Alagoas)

“Nunca perca de vista o seu ponto de partida.”

Santa Clara de Assis

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, louvo e agradeço a Deus pelo dom da vida, pela oportunidade que Ele me concedeu de ingressar em uma faculdade e por ter me dado sabedoria, paciência e discernimento para trilhar todo o caminho da graduação até este momento. Agradeço aos meus pais, Gutemberg Gonçalves e Fabíola Nunes, pela educação que me deram, pelo apoio e dedicação incondicionais e por sempre buscarem o melhor para mim, todo o esforço de vocês não foi e nunca será em vão. Ao meu irmão, Guilherme Brandão, pela parceria, pelas conversas, desabafos e por me apoiar sempre. Aos meus avôs e avós maternos, Nilson Soares e Mirtes Nunes, e paternos, Cícero Antônio e Rosilda David (*in memoriam*), por fazerem o possível e o impossível por mim e pelo meu crescimento como ser humano. Aos meus tios, Marcos Sandes e Edineide Nunes, e padrinhos, Marcus Vinícius e Mayara Carolina, por me acolherem em Maceió, por fazerem da casa deles minha segunda casa e por todo auxílio durante esses anos. Sou imensamente grato a todos vocês e tê-los comigo foi fundamental para que eu concluísse essa etapa da minha vida, muito obrigado!

Agradeço aos meus familiares, tios, primos e também aos meus amigos de Paulo Afonso que, mesmo distantes fisicamente, de alguma forma buscaram me apoiar e me incentivar. Agradeço aos amigos que fiz durante os anos da graduação, Rosylene Portela, Marcela Cordeiro, Jeferson Costa, Douglas Philipe e Walber Cerqueira, que compartilharam o dia a dia comigo e formaram o melhor grupo de estudos. Aos amigos que fui conhecendo ao longo dos anos, que me ajudaram e que também contribuíram para que os dias na universidade fossem mais leves, Monyque Alves, Pedro Vitor, Delma Gama, Davy Pessoa, Débora Lopes, Izadora Nicodemos, Edla Íris e Aline Félix. Vocês foram importantes, fizeram parte desta etapa da minha formação e sou muito grato por isso, muito obrigado!

Meus sinceros agradecimentos à minha orientadora, professora Simoni Meneghetti, por ter me permitido ingressar no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), por ter agregado tanto na minha formação com o ensinamento e o conhecimento compartilhados e por me guiar na construção desse trabalho. À professora Janaína Bortoluzzi, que me orientou no meu primeiro ano como voluntário dentro do GCaR e que também contribuiu para que eu adquirisse mais experiência dentro do laboratório. Aos meus companheiros de laboratório, Igor Matheus, Jailton Alves, Lucas de Melo, Evellyn Santos, Dhara Pryston, Shaydy Silva, Juliana Guedes, Tarsila Santos, Laura Freitas, Bianca Araújo, Jamerson Wesley e Glória Estefanine,

pelos conselhos, conversas, risadas, por todo apoio, seja na operação de algum equipamento ou na companhia durante os dias de reação e análise, muito obrigado!

Agradeço a banca examinadora, professora Janaína Bortoluzzi e Evellyn Patrícia, pela disposição e por terem aceitado compor esta banca. Agradeço a Universidade Federal de Alagoas, ao Instituto de Química e Biotecnologia, ao GCaR e a todos os professores que tive durante esses anos e que contribuíram diretamente para a minha formação profissional, muito obrigado!

RESUMO

A partir da realização deste trabalho, buscou-se estudar os aspectos relacionados aos ácidos graxos presentes nos óleos de coco, macaúba, dendê e chia ao utilizá-los em reações de glicerólise na ausência e presença do catalisador dibutildilaurato de estanho (DBTDL). Tais reações foram realizadas em um reator do tipo Parr, utilizando-se também de agitação mecânica, um termopar para verificar a temperatura da reação e uma válvula por onde foram retiradas as alíquotas depois de, respectivamente, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 horas de reação. A temperatura de reação definida foi de 220 °C e as proporções de óleo, glicerol e catalisador, quando utilizado, foram de 1/6/0,01. A partir das alíquotas coletadas, prepararam-se amostras e os produtos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Através da análise dos cromatogramas e consequente quantificação dos produtos, observou-se que as reações de glicerólise onde foi empregado o DBTDL foram as que resultaram numa maior conversão de TAG em MAG e DAG, com um aumento na porcentagem dos respectivos produtos a cada tempo reacional, comprovando a eficiência do catalisador. Notou-se que, para os óleos de macaúba, dendê e chia, os quais apresentaram maiores índices de acidez, ocorreram paralelamente, no meio reacional, glicerólise e esterificação. Verificou-se que os óleos de macaúba e chia, que possuem um maior percentual de cadeias carbônicas C18 e de insaturações, apresentaram uma reatividade maior frente ao uso do DBTDL e conseguiu-se determinar o modelo cinético de segunda ordem como o mais adequado para os estudos voltados para as reações de glicerólise.

Palavras-chave: oleoquímica; glicerol; catalisador.

ABSTRACT

Based on this work, we sought to study aspects related to the fatty acids present in coconut, macaúba, palm and chia oils when using them in glycerolysis reactions in the absence and presence of the catalyst dibutyltin dilaurate (DBTDL). Such reactions were carried out in a Parr-type reactor, also using mechanical stirring, a thermocouple to check the reaction temperature and a valve through which aliquots were withdrawn after, respectively, 0.5, 1, 2, 3, 4 and 5 hours of reaction. The defined reaction temperature was 220 °C and the proportions of oil, glycerol and catalyst, when used, were 1/6/0.01. From the collected aliquots, samples were prepared and the reaction products were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Through the analysis of the chromatograms and consequent quantification of the products, it was observed that the glycerolysis reactions where DBTDL was used were the ones that resulted in a greater conversion of TAG into MAG and DAG, with an increase in the percentage of the respective products at each reaction time, proving the efficiency of the catalyst. It was noted that, for macaúba, palm and chia oils, which had higher acidity levels, glycerolysis and esterification occurred in parallel in the reaction medium. It was noticed that macaúba and chia oils, which have a higher percentage of C18 carbon chains and unsaturation, showed greater reactivity when using DBTDL and it was possible to determine the second-order kinetic model as the most appropriate for the studies focused on glycerolysis reactions.

Keywords: oilchemistry; glycerol; catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa do valor da produção (por estado) do coco-da-baía	18
Figura 2 - Ocorrência da macaúba no território brasileiro	19
Figura 3 - Mapa do valor da produção (por estado) do dendê.....	21
Figura 4 - Reação geral de transesterificação	24
Figura 5 - Reação geral de esterificação.....	24
Figura 6 - Exemplos de produtos obtidos a partir do glicerol	26
Figura 7 - Consumo do glicerol por parte das indústrias	27
Figura 8 - Reação global da glicerólise de TAG para produção de MAG (a) e DAG (b).....	29
Figura 9 - Reação detalhada da glicerólise de TAG.....	31
Figura 10 - Reação de esterificação de ácidos graxos livres com glicerol.....	32
Figura 11 - Reator de aço inox do tipo Parr (A) e válvula para retirada de alíquotas (B).....	36
Figura 12 - Ácido láurico, ácido graxo majoritário do óleo de coco.....	40
Figura 13 - Ácido oleico, ácido graxo majoritário do óleo de macaúba	40
Figura 14 - Ácido palmítico, ácido graxo majoritário do óleo de dendê.....	40
Figura 15 - Ácido linolênico, ácido graxo majoritário do óleo de chia.....	40
Figura 16 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de coco, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente.....	42
Figura 17 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de macaúba, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente.....	42
Figura 18 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de dendê, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente.....	43
Figura 19 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de chia, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente.....	43
Figura 20 - Glicerólise do óleo vegetal de coco na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)	46
Figura 21 - Glicerólise do óleo vegetal de macaúba na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)	46
Figura 22 - Glicerólise do óleo vegetal de dendê na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)	47
Figura 23 - Glicerólise do óleo vegetal de chia na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco.....	18
Tabela 2 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de macaúba.....	20
Tabela 3 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de dendê.....	21
Tabela 4 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de chia	23
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do glicerol	25
Tabela 6 - Tipos de MAG e suas respectivas aplicações.....	28
Tabela 7 - Compostos organoestânicos e suas respectivas aplicações	33
Tabela 8 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e graus de pureza	35
Tabela 9 - Ácidos graxos e seus respectivos percentuais	39
Tabela 10 - Índice de acidez dos óleos estudados	41
Tabela 11 - Porcentagens de MAG, DAG e TAG em cada amostra nos diferentes tempos reacionais e sem a presença do catalisador.....	44
Tabela 12 - Porcentagens de MAG, DAG e TAG em cada amostra nos diferentes tempos reacionais e com a presença do catalisador	45
Tabela 13 - Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de coco, macaúba, dendê e chia na ausência de catalisador e na presença de catalisador	48
Tabela 14 - Percentual total (%) de ácidos graxos saturados e insaturados e de cadeias C6 a C16 e C18 presentes nos óleos estudados	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DAG – Diacilglicerídeos

DBTDL – Dibutil dilaurato de estanho

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos

GCaR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MAG – Monoacilglicerídeos

MeOH – Metanol

mm – Milímetro

mL – Mililitro

nm – Nanômetro

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

Pr-Hex – Solução de isopropanol/hexano

TAG – Triacilglicerídeos

μL – Microlitro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos Gerais	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	Óleos vegetais	16
3.1.1	Óleo de coco	16
3.1.2	Óleo de macaúba	18
3.1.3	Óleo de dendê	20
3.1.4	Óleo de chia	22
3.2	Biodiesel	23
3.3	Glicerol	25
3.4	Monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG)	27
3.4.1	Rotas de obtenção de MAG e DAG	29
3.4.1.1	Glicerólise de triacilglicerídeos	29
3.4.1.2	Esterificação de ácidos graxos	31
3.5	Catalisadores	32
3.5.1	Catalisadores de Sn(IV)	33
4	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	Materiais e reagentes	35
4.2	Determinação da massa molar em óleos vegetais	35
4.3	Testes catalíticos	36
4.4	Índice de acidez	36

4.5	Determinação da conversão dos triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1	Caracterização dos óleos vegetais	39
5.2	Análise do índice de acidez	40
5.3	Determinação da conversão dos triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	41
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

É fato conhecido que o uso excessivo de fontes de energia não renováveis, como combustíveis fósseis, dentre esses, principalmente, o petróleo, causa danos severos ao meio ambiente. Por esta razão, nos tempos atuais, as pesquisas que envolvem a produção de fontes de energia alternativas e renováveis que sejam menos poluentes e que contribuam menos para o aquecimento global, estão voltadas para os biocombustíveis. Dentre eles, ressalta-se o biodiesel. Esse biocombustível vem ganhando espaço em muitos países, que passaram a produzi-lo e utilizá-lo, misturando-o, em determinadas proporções, ao diesel. Sendo biodegradável, atua como fonte de energia sustentável e contribui para a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa, trazendo benefícios ao meio ambiente e à população local (DIGAMBAR *et al*, 2020; DEMIRBAS, 2008).

Sabendo que a produção do biodiesel tende somente a crescer, num âmbito global, é importante estudar possíveis destinos para o glicerol, principal componente que é formado após a produção deste biocombustível, para que a sustentabilidade do processo seja garantida e cada vez mais os recursos renováveis assumam o lugar dos combustíveis fósseis. Ou seja, torna-se grande o interesse por parte da indústria, em buscar maneiras de se utilizar o glicerol e torná-lo matéria-prima de variados processos de produção. Alguns desses processos já existem e são realizados por parte das indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos, que utilizam o glicerol após sua purificação e o destinam para a produção de medicamentos, itens de higiene pessoal, alimentos, entre outros produtos. Além disso, ele também vem sendo aplicado nos últimos anos na produção de suplementos para ração animal e também na fermentação para o biogás, por exemplo. Com isso, o número e a variedade de aplicações para esse composto vêm aumentando cada vez mais (MONTEIRO *et al*, 2018; MOTA, 2017).

O glicerol possui várias características, como alto ponto de ebulição, biodegradabilidade, alta polaridade, origem renovável, baixas toxicidade e volatilidade, que o permitiram ser considerado como solvente verde ou também co-solvente para uma série de aplicações químicas (CAMPOS, 2017). Visando encontrar outras aplicações para o glicerol, procurou-se, no presente trabalho, investigar a glicerólise de alguns óleos vegetais para produção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG). Esses tipos de acilgliceróis são comumente utilizados como emulsificantes por alguns setores industriais e, por serem atóxicos, receberam o status de GRAS (*Generally Recognized as Safe* – Geralmente Reconhecido como Seguro), concedido pela FDA (*U. S. Food and Drug Administration*) (HARES JUNIOR, 2017).

Adentrando nesta linha de pesquisa que busca converter o glicerol em produtos de alto valor agregado, a gliceroquímica, desenvolveu-se este estudo onde avaliou-se a glicerólise de óleos vegetais para sua conversão em MAG e DAG, utilizando o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) como catalisador, visto que os catalisadores à base de estanho (IV) vem sendo empregados dentro das indústrias oleoquímicas e também na transesterificação de óleos vegetais para obtenção de biodiesel (MENDONÇA *et al*, 2009; DA SILVA, 2017, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Avaliar a influência das diferentes cadeias carbônicas dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia em reações de glicerólise na presença do complexo organoestânico DBTDL.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os produtos reacionais empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Investigar o perfil cinético nas reações de glicerólise dos óleos vegetais coco, macaúba, dendê e chia, catalisadas com DBTDL.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Óleos vegetais

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2021), os óleos vegetais são produtos formados principalmente por glicerídeos de ácidos graxos e que podem conter em sua composição pequenas quantidades de outros lipídios e ácidos graxos livres presentes no óleo ou gordura. No intuito de reduzir o uso do petróleo e de demais combustíveis fósseis como fontes de energia, a utilização e processamento dos óleos e gorduras vegetais ou animais, para a produção de biocombustíveis, ganharam destaque dentro da matriz energética do Brasil, por serem alternativas consideradas como ambientalmente corretas, que empregam matérias-primas renováveis e favorecem a sustentabilidade (MELO, 2014; RAMOS *et al*, 2017).

Uma das propriedades dos óleos vegetais que pode ser utilizada para descrevê-los e/ou caracterizá-los é a composição em ácidos graxos, a qual pode ser convertida em índices de estrutura, como o número de átomos de carbono e também de duplas ligações por ácido graxo (PLANK *et al*, 2017). Estes ácidos graxos, unidos aos seus derivados triacilglicerídeos e fosfatídicos, compõem a parte mais importante da mistura constituinte dos óleos. A matéria-prima e as condições nas quais ela foi processada são fatores determinantes para a formação dos tipos de ácidos graxos que estarão presentes na composição do óleo vegetal (RAMOS *et al*, 2017).

Abrindo para um panorama mundial da produção de biocombustíveis, mas especificamente tratando do biodiesel, o Brasil se encontra numa posição de destaque pelo fato de possuir, além de uma extensa criação de animais bovinos, fornecedores de gordura animal, uma diversidade considerável de espécies vegetais que podem ser empregadas como matéria-prima para a produção deste biocombustível (PEITER *et al*, 2016).

3.1.1 Óleo de coco

Aproximadamente 90 países cultivam o coqueiro (*Cocos nucifera*) e produzem, a partir do fruto, a copra e o óleo de coco para serem consumidos ou comercializados internacionalmente. O Brasil se encontra na quinta posição no ranking dos maiores produtores,

atingindo 3,8% da produção mundial e possuindo a mais elevada produtividade comparada aos principais produtores (Indonésia, Filipinas e Índia) (BRAINER, 2018).

Trazido de Cabo Verde, arquipélago africano que por muito tempo foi colônia portuguesa, o coqueiro foi introduzido em território brasileiro no ano de 1553, pelo estado da Bahia, e expandiu-se, inicialmente, pelo litoral do Nordeste, até alcançar quase todos os estados brasileiros. O crescimento na produção brasileira desse fruto se deu muito mais pelo fator da elevação da produtividade do que pela expansão das áreas, a partir da aplicação de tecnologias e utilização intensiva de insumos em novos plantios introduzidos nas regiões Norte, Sudeste e Centro-Oeste (BRAINER, 2018; DE PINHO e SOUZA, 2018).

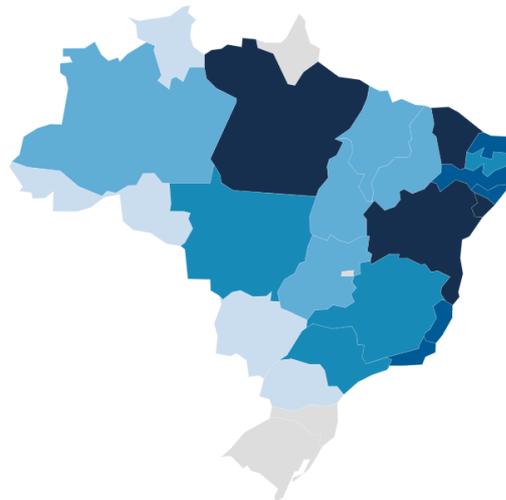
Contudo, a Região Nordeste segue sendo a maior produtora do coco-da-baía, denominação atribuída ao fruto quando chegou ao Brasil. Em 2021, nos 186.392 hectares de área colhida, foram produzidos 1,6 bilhões de frutos, resultando em uma colheita de 8.791 frutos por hectare (IBGE, 2021). Na Figura 1, observa-se o valor de produção do coco-da-baía em cada estado, onde os estados com a coloração azul mais escuro representam os estados com maiores valores de produção e os estados com a coloração azul mais claro representam os estados com menores valores de produção.

As indústrias se utilizam do coco produzido de diferentes maneiras, aproveitando diferentes partes do fruto. Por exemplo, pode ser feito o processamento do endosperma sólido que é submetido à secagem (copra) ou fresco, sendo o coco fresco o mais utilizado pela indústria alimentícia brasileira na fabricação de leite de coco, coco ralado, entre outros. Além disso, a fibra de coco, proveniente do mesocarpo do fruto, pode ser aplicada na produção de pó para substrato agrícola e também na confecção de tapetes e enchimentos de bancos de automóveis. O óleo de coco, por sua vez, é proveniente da copra e possui em sua composição uma certa variedade de ácidos graxos de cadeia curta e também de cadeia longa (DE PINHO e SOUZA, 2018). A Tabela 1 demonstra um exemplo geral de quais ácidos graxos podem estar presentes no óleo de coco, bem como as respectivas porcentagens de cada um.

Tabela 1 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco

Representação	Ácido graxo	Porcentagem (%)
C6:0	Capróico	0,4
C8:0	Caprílico	7,3
C10:0	Cáprico	6,5
C12:0	Láurico	49,2
C14:0	Mirístico	18,9
C16:0	Palmítico	8,9
C18:0	Esteárico	3,0
C18:1	Oleico	7,5
C18:2	Linoleico	1,8
C18:3	Linolênico	0,1

Fonte: Adaptado, DAYRIT, 2014.

Figura 1 - Mapa do valor da produção (por estado) do coco-da-baía

Fonte: PAM (Produção Agrícola Municipal) / IBGE (2021).

3.1.2 Óleo de macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira que possui uma distribuição geográfica que se estende ao longo da América tropical e subtropical, alcançando desde o México à Argentina e sendo mais abundante nas Antilhas, Costa Rica, Paraguai e Brasil (COSTA, 2016). Dentro do território brasileiro, como pode ser visualizado na Figura 2, existe a ocorrência confirmada da macaúba em alguns estados das Regiões Norte e Nordeste, na

maioria dos estados da Região Sudeste e em todos os estados da Região Centro-Oeste, além de possíveis ocorrências nos estados do Tocantins, Rondônia e Espírito Santo (VIANNA, 2020).

Figura 2 - Ocorrência da macaúba no território brasileiro



Fonte: Adaptado, VIANNA (2020).

No Brasil, há uma concentração populacional da macaúba em dois principais biomas: o Cerrado, que possui uma área de savana com solos pobres em nutrientes e que passa por um longo período de clima seco; e o Pantanal, que abrange áreas de várzea que passam por longos períodos de inundação. O fato dessa planta ocorrer nesses dois biomas com características divergentes demonstra a sua alta capacidade de adaptação (CICONINI, 2013). Além disso, existe uma grande diversidade de genótipos da macaúba, considerados como ecótipos ou espécies. Podem ser encontrados no Brasil os ecótipos intumescens, totai e sclerocarpa, que apresentam diferenças nas suas morfologias, fisiologias e na produtividade de frutos (MACHADO, 2015).

As partes da palmeira macaúba podem ser utilizadas para diferentes finalidades. Dentro destas, pode-se destacar a utilização dos frutos para a alimentação humana, do endocarpo e do epicarpo como fonte de biomassa para, por exemplo, produzir um carvão ativado de alta qualidade e de tortas da polpa e da amêndoa para a produção de farelos de alto valor nutritivo para uso em farinhas e ração animal. Vale ressaltar também, o uso do óleo da polpa que, sendo rico em triglicerídeos contendo, principalmente, ácidos graxos com 18 carbonos (C18) e sendo menos insaturado que o óleo de soja, pode ser aplicado na produção de biocombustíveis, especialmente do bioquerosene (CICONINI, 2013; ANP, 2018). Pode-se observar, a partir da Tabela 2, um exemplo geral da composição em ácidos graxos do óleo de macaúba.

Tabela 2 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de macaúba

Representação	Ácido graxo	Porcentagem (%)
C8:0	Caprílico	0,2
C10:0	Cáprico	0,2
C12:0	Láurico	1,7
C14:0	Mirístico	0,6
C16:0	Palmítico	15,6
C16:1	Palmitoleico	3,5
C18:0	Esteárico	1,6
C18:1	Oleico	58,0
C18:2	Linoleico	16,5
C18:3	Linolênico	1,2
C20:0	Araquídico	0,1

Fonte: Adaptado, NAVARRO-DIAZ, 2014.

3.1.3 Óleo de dendê

A palmeira do dendezeiro (*Elaeis guineenses*) é originada na África, mais especificamente na Costa Ocidental africana, se estendendo até a Costa Austral. Ela possui uma grande importância para a culinária e para a economia africana, visto que todas as partes do dendezeiro apresentam uma utilidade: folhas, frutos e também o tronco. Além disso, o seu palmito pode ser utilizado para alimentação, a sua seiva pode ser direcionada para a confecção de uma bebida fermentada denominada vinho de dendê, e o seu produto que possui mais destaque, extraído do fruto, é o azeite ou óleo de dendê (LODY, 2018).

A chegada da “palma africana”, como também é conhecido o dendezeiro, no Brasil se deu no período colonial. Trazida por escravos africanos, foi plantada inicialmente no litoral e no recôncavo baiano, devido às condições climáticas e de solo que lá encontraram (COSTA, 2016). A área cultivada pela dendeicultura sofreu uma expansão, atingindo a Região Norte do Brasil, onde as condições climáticas se mostraram também favoráveis para o cultivo da planta. O Estado do Pará tornou-se então o maior produtor brasileiro e o Governo Federal passou a implementar projetos de expansão da dendeicultura na Amazônia (HENKES, 2015).

No ano de 2021, produziu-se o equivalente à 2,8 bilhões de quilos de dendê, numa área colhida de 197.165 hectares, resultando em um rendimento médio de 14.646 quilos por hectare

(IBGE, 2021). Na Figura 3, podem ser observados os três estados com maior valor de produção de dendê, sendo o Pará o maior produtor, seguido, respectivamente, da Bahia e do Amapá.

O óleo de palma, como também é conhecido, além das suas utilidades dentro da indústria alimentícia, pode ser empregado também na indústria de higiene e limpeza, a partir da confecção de sabões, sabonetes, detergentes e cosméticos. Por outro lado, na indústria química, o dendê possui uma aplicabilidade na obtenção de novos compostos, pode fazer parte da composição de lubrificantes e, por fim, apresenta um grande potencial dentro da área de biocombustíveis, visto que seu óleo está entre os mais rentáveis para a produção de biodiesel (EMBRAPA, 2011). Um exemplo com os ácidos graxos que fazem parte da composição do óleo de dendê e suas devidas porcentagens está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de dendê

Representação	Ácido graxo	Porcentagem (%)
C12:0	Láurico	0,2
C14:0	Mirístico	1,1
C16:0	Palmítico	44,0
C18:0	Esteárico	4,5
C18:1	Oleico	39,2
C18:2	Linoleico	10,1
C18:3	Linolênico	0,4
C20:0	Araquídico	0,4

Fonte: Adaptado, PANDE, 2012.

Figura 3 - Mapa do valor da produção (por estado) do dendê



Fonte: PAM (Produção Agrícola Municipal) / IBGE (2021).

3.1.4 Óleo de chia

A chia (*Salvia hispanica*) é uma planta nativa do México, Colômbia e Guatemala e seu consumo vem sendo feito há centenas de anos, desde quando os indígenas que habitavam no sudoeste da América detectaram sua composição e propriedades benéficas para a condição física. Além disso, ainda num contexto histórico, as civilizações maia e asteca se utilizavam da chia para fins artísticos e terapêuticos (UYEDA, 2015; MELO, 2019).

Sendo cultivada no inverno, a chia apresenta ter uma boa adaptação para o cultivo em regiões tropicais e subtropicais. O ciclo dessa cultura dura de 90 a 150 dias e os fatores limitantes que interferem diretamente no seu desenvolvimento são a latitude, relacionada à sensibilidade da planta ao fotoperíodo, e a altitude, relacionada a saturação dos ácidos graxos presentes nas sementes. No Brasil, o seu plantio pode ser feito tanto nos meses de outubro e novembro, como em março e abril e as regiões que mais investiram no cultivo desta planta foram as regiões do oeste do Paraná e do noroeste do Rio Grande do Sul, que encontraram bons resultados com a produção (RIBEIRO, 2020).

As sementes da chia vem se tornando cada vez mais presentes nas dietas humanas e sendo cada vez mais consumidas em todo o mundo devido ao seu alto valor nutricional (MELO, 2019). Esse alto valor nutricional está relacionado ao fato de que essas sementes possuem macro e micronutrientes que são essenciais à saúde humana, como proteínas, fibras, cálcio, magnésio, ferro, complexo vitamínico B e bioativos fenólicos que possuem propriedades antioxidantes. Ademais, são encontrados nas sementes altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados, bem como altas concentrações do ácido eicosapentaenoico (EPA) e do ácido docosahexaenoico (DHA). Estes últimos, se presentes na proporção adequada, reduzem os riscos de desenvolvimento de doenças crônicas (BARRETO, 2016).

O óleo proveniente das sementes de chia foi caracterizado como fonte de ácido α -linolênico e fitoesteróis, se tornando assim, uma fonte alternativa de ômega-3 para vegetarianos e pessoas que são alérgicas a peixes e derivados. Constatou-se também que a adição de baixas proporções (10% - 20% de porcentagem em peso) do óleo de chia ao óleo de girassol gera um equilíbrio de ácidos graxos essenciais (ZETTEL e HITZMANN, 2018). O ácido linolênico, ácido graxo predominante na composição do óleo de chia, e os demais ácidos que podem estar presentes estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição percentual de ácidos graxos do óleo de chia

Representação	Ácido graxo	Porcentagem (%)
C16:0	Palmítico	6,9
C18:0	Esteárico	3,7
C18:1	Oleico	8,2
C18:2	Linoleico	20,3
C18:3	Linolênico	60,7

Fonte: Adaptado, CLARA, 2019.

3.2 Biodiesel

O biodiesel, conforme descrito pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, é um combustível substituto do diesel para uso em motores a diesel e que é fabricado a partir de óleos vegetais, óleos de cozinha reciclados, gorduras animais ou até mesmo combinações dessas matérias-primas. Quimicamente, pelo processo químico da transesterificação, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou na gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol), gerando como produtos alquil ésteres (biodiesel) e glicerol (ANP, 2020). No âmbito dos biocombustíveis, o biodiesel vem sendo apontado como um dos mais promissores, visto que apresenta benefícios como a biodegradabilidade, a sustentabilidade e a diminuição da emissão de poluentes e GEE (gases do efeito estufa) (DUARTE, 2022).

Os estudos acerca da utilização de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo, no Brasil, se iniciaram após a Primeira Guerra Mundial e resultaram na criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo). Durante o Pró-Óleo, foram feitos testes com uma grande variedade de óleos virgens em caminhões e máquinas agrícolas. Porém, devido à normalização dos preços do petróleo, este programa foi abandonado. Em 2002, foi lançado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL, Portaria MCT N° 702) e, após ser levada em consideração a questão da inclusão social na produção desse biocombustível, houve a mudança do nome para Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O biodiesel foi então inserido na matriz energética brasileira, sendo regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (PINHO e SUAREZ, 2017; RAMOS *et al*, 2017).

Dentre as vias de obtenção do biodiesel, a principal e mais utilizada é a transesterificação, mais especificamente a transesterificação em meio alcalino homogêneo

(RAMOS *et al.*, 2017). Este tipo específico de processo, onde é empregado um catalisador básico, é tido como o mais economicamente viável e também é o utilizado em escala industrial para produção de biodiesel, partindo de um óleo de alta qualidade (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018). Por meio de uma transesterificação estequiométrica, como demonstrado na Figura 4, partindo de uma molécula de TAG e 3 mols de álcool, na presença de um catalisador, são formados 3 mols de ésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

Figura 4 - Reação geral de transesterificação



Em “R” são representados os grupamentos alquílicos e em “R₁” é representado o grupamento alquílica do álcool utilizado como agente de transesterificação.

Fonte: Adaptado, AVHAD e MARCHETTI, (2015).

Existe, ainda, a transesterificação de óleos vegetais onde é empregado um catalisador ácido. Porém, nesse caso, se trata de uma reação mais lenta, onde se faz necessário uma maior proporção de álcool e que pode, devido à corrosividade do ácido, acarretar danos ao equipamento (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018).

Além da transesterificação, o segundo método tradicional aplicado para a produção de biodiesel é a reação de esterificação. Neste tipo de reação, é adicionado metanol juntamente com um catalisador ácido homogêneo para converter ácidos graxos livres em ésteres (MATHEW, 2021). Na Figura 5, pode-se observar um modelo de reação de esterificação, onde os ácidos graxos livres reagem com um álcool, produzindo o biodiesel e água.

Figura 5 - Reação geral de esterificação



Em “R” é representado o grupamento alquílica do álcool utilizado como agente de esterificação

Fonte: Adaptado, AVHAD e MARCHETTI, (2015).

No mais, o biodiesel produzido, seja por transesterificação ou esterificação, possuirá propriedades físico-químicas, como densidade e viscosidade, diferentes em função das cadeias de ácidos graxos presentes nos óleos ou gorduras utilizados como matéria-prima (PINHO e SUAREZ, 2017).

3.3 Glicerol

O glicerol, nome atribuído ao 1,2,3-propanotriol pelo químico sueco Carl Wilhem Scheele após um experimento envolvendo o aquecimento de azeite na presença de óxido de chumbo, é o principal subproduto da produção de biodiesel. Comercialmente, é encontrado como glicerina, que tem seu uso condicionado ao seu grau de pureza, tendo que possuir, no mínimo, 95% em massa de glicerol. É um líquido transparente à temperatura ambiente, viscoso, polar, solúvel em água e outros meios polares, e insolúvel em hidrocarbonetos e outros meios não polares (PEITER, 2016; MOTA *et al*, 2017). Estas e outras propriedades podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Descrição	
Fórmula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	92
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	17,8
Ponto de ebulição ($^{\circ}C$)	290
Densidade à 20 $^{\circ}C$ ($g\ mL^{-1}$)	1,261
Viscosidade ($Pa\ s^{-1}$)	1,5
Tensão superficial ($N\ m^{-1}$)	64000
Calor específico ($cal\ g^{-1}\ ^{\circ}C^{-1}$)	0,579
Calor de combustão ($kcal\ mol^{-1}$)	397

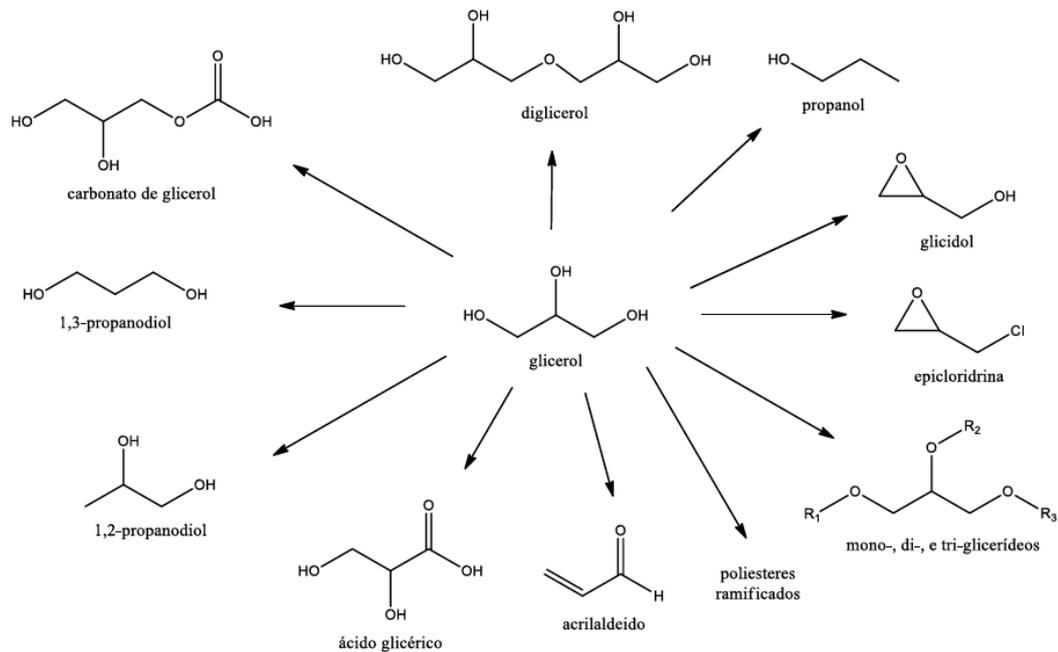
Fonte: Adaptado, MOTA *et al*, 2017.

Para ser comercializado, o glicerol, também chamado de glicerina bruta, precisa passar por um processo de purificação, visto que pode apresentar taxas de impureza que variam entre 20% a 60%, taxas estas que são influenciadas por fatores como a matéria-prima que foi utilizada para a produção do biodiesel e a eficiência catalítica do processo. Após a purificação, obtém-se a glicerina refinada, que possui melhores preços no mercado internacional do que a glicerina

bruta. Por esse motivo, o número de usinas que passaram a instalar equipamentos para realizar esse processo de purificação vem crescendo constantemente. Desde 2013, a quantidade de glicerol exportado aumenta gradativamente e alcançou a marca de 140,8 mil toneladas no ano de 2021. Contudo, mesmo destinando grande parte do glicerol à exportação, não é suficiente para suprir toda a quantidade de glicerina bruta gerada e se faz necessário buscar maneiras de transformar este coproduto em produtos de alto valor econômico agregado, com o intuito de evitar problemas ambientais futuros (EPE, 2022; DUARTE, 2022).

O glicerol possui um grande potencial para ser um importante bloco de construção dentro do setor da biorrefinaria e suas propriedades, unidas à sua estrutura multifuncional, abrem um leque de possibilidades para conversões químicas e bioquímicas. Se considerado como material de partida, várias outras substâncias podem ser obtidas a partir do glicerol e a Figura 6 apresenta alguns exemplos destes compostos (CINTAS *et al*, 2014; IVANOVA, 2015). Procedimentos como oxidação, hidrogenólise, pirólise, desidratação, oligomerização, polimerização, entre outros, podem ser utilizados para converter, cataliticamente, o glicerol (WANG *et al*, 2016).

Figura 6 - Exemplos de produtos obtidos a partir do glicerol

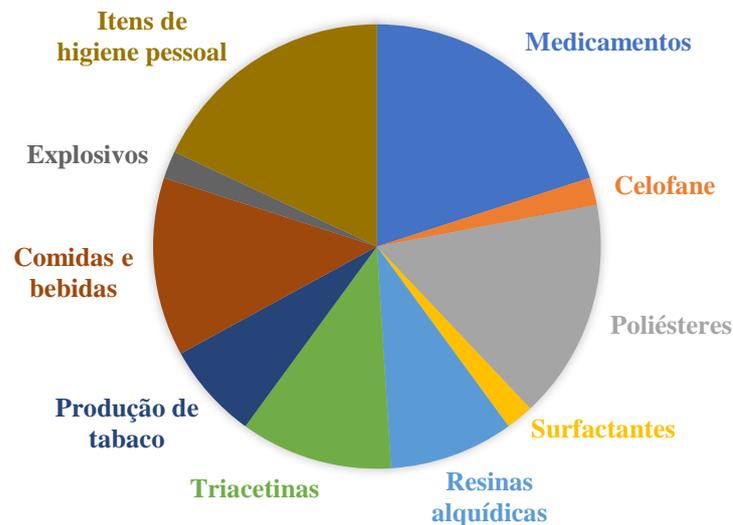


Fonte: CINTAS *et al*, (2014).

Dentro dos setores industriais, o glicerol pode ser aplicado no processo de produção de diversos itens. Conforme mostrado na Figura 7, o setor farmacêutico e o setor de produção de

itens de higiene pessoal são os que mais utilizam o glicerol. Ele é utilizado para dissolver componentes ativos, manter o teor de umidade e no ajuste da viscosidade, dentro da produção de medicamentos, e também faz parte da composição de cremes dentais e lubrificantes. Já no setor alimentício, ele pode ser usado como adoçante, conservante e/ou solvente. Além disso, o glicerol é utilizado como umectante na produção de tabaco e na produção de um tipo de explosivo usado para fins civis, o gliceril trinitrato (LYADOV e KHADZHIEV, 2017). Suas propriedades físico-químicas e o fato de ser uma fonte de carbono adequada fazem com que o glicerol possa ser aplicado em processos anaeróbios microbiológicos em biodigestores (DOS SANTOS e MAZZONETTO, 2022).

Figura 7 - Consumo do glicerol por parte das indústrias



Fonte: Adaptado, LYADOV e KHADZHIEV, (2017).

3.4 Monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG)

Os monoacilgliceróis (MAG) e os diacilgliceróis (DAG) são emulsificantes versáteis aplicados na fabricação de produtos que são à base de emulsões e que podem ser utilizados para melhorar as propriedades físicas e funcionais de lipídios (propriedades de fusão e cristalização, teor de gordura sólida, polimorfismo, etc). São muito utilizados pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, sendo os MAG, representantes de 70% de todo o consumo mundial de emulsificantes de produtos lácteos e de panificação, molhos e margarinas. Os DAG, além de possuir a função de emulsificantes, também são utilizados como estabilizantes nos setores industriais citados anteriormente (ZARAI *et al*, 2018; SUBROTO, 2020).

Ambos são reconhecidos pela *U. S. Food and Drug Administration* (FDA) e possuem o status de *Generally Recognized as Safe* (GRAS, em português, Geralmente Reconhecido como Seguro), ou seja, ao serem ingeridos ou ao entrarem em contato com a pele, não causam efeitos colaterais. Os MAG, além de monoésteres formados de ácidos graxos e glicerol, são surfactantes não iônicos e moléculas anfipáticas com certa importância no âmbito biológico e industrial. As possíveis aplicações de alguns tipos de MAG são apresentadas na Tabela 6. Os DAG, por sua vez, possuem em comum com os triacilgliceróis (TAG) a biodisponibilidade e o valor calórico e, por outro lado, possuem uma maior hidrofiliabilidade do que os TAG, por conta do grupo hidroxila livre presente em sua estrutura (HARES JUNIOR, 2017).

Tabela 6 - Tipos de monoacilgliceróis e suas respectivas aplicações

Tipo	Aplicações
MAG dos ácidos EPA e DHA	Prevenção de 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	Melhoria na qualidade das gorduras, como, por exemplo, a margarina
Lactato de monoglicerila	Usado para 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 eicosapentaenoico; DHA: ácido docosahexaenoico.

Fonte: DA SILVA, 2018.

Esses dois tipos de acilgliceróis, separados ou em misturas de um com o outro, possuem aplicações importantes dentro da indústria em geral, sendo considerados assim como produtos muito valiosos. Por esse motivo, as rotas pelas quais eles podem ser produzidos são tema de estudos de muitos pesquisadores da área (ZHONG, 2013; HARES JUNIOR, 2017; ZARAI *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2020).

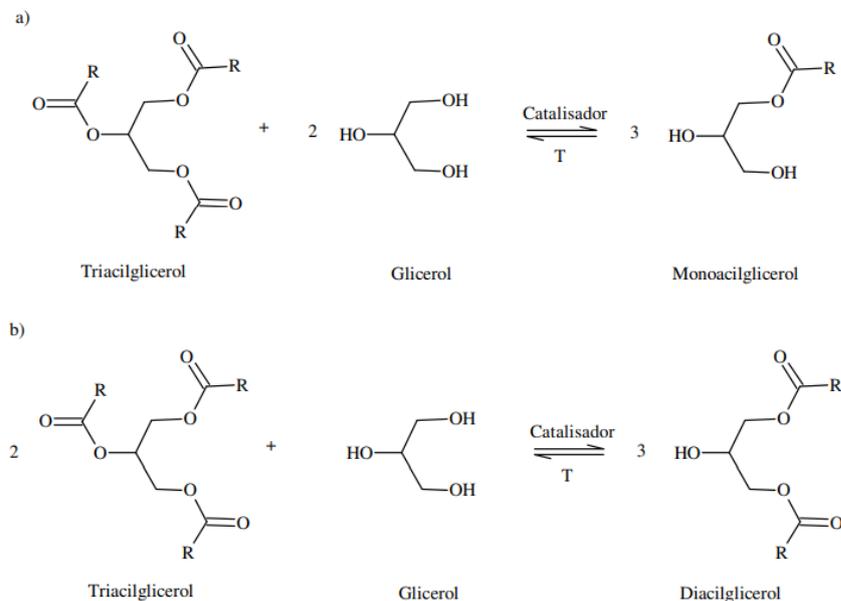
3.4.1 Rotas de obtenção de MAG e DAG

Quimicamente e enzimaticamente, a produção ou síntese dos MAG e DAG pode ser feita de algumas maneiras. Dentre elas, existem a hidrólise parcial de um óleo ou gordura, a esterificação de ácidos graxos com glicerol e a glicerólise de TAG, onde também se utiliza o glicerol (SUBROTO, 2021). Catalisadores inorgânicos ou enzimáticos podem ser empregados nas diferentes rotas de obtenção de MAG e DAG, buscando sempre alcançar bons rendimentos reacionais.

3.4.1.1 Glicerólise de triacilglicerídeos

A glicerólise de TAG, por possuir uma alta eficiência, é a rota de produção de MAG e DAG mais amplamente utilizada. Ela pode ser influenciada por diversos fatores como temperatura, tempo de reação, tipo e concentração do catalisador e razão molar dos reagentes e, normalmente, é livre de solventes (DA SILVA, 2018; SUBROTO, 2021). O rendimento teórico oferecido por essa reação é maior quando comparado aos outros meios de obtenção dos acilgliceróis, pois para cada mol de TAG utilizado como substrato, três mols de MAG podem ser produzidos, caso seja utilizado glicerol em excesso. Para o caso onde não se utiliza o glicerol em excesso, a reação é direcionada para a produção de DAG. Ambas as reações são demonstradas na Figura 8 (FELTES, 2011).

Figura 8 - Reação global da glicerólise de TAG para produção de MAG (a) e DAG (b)



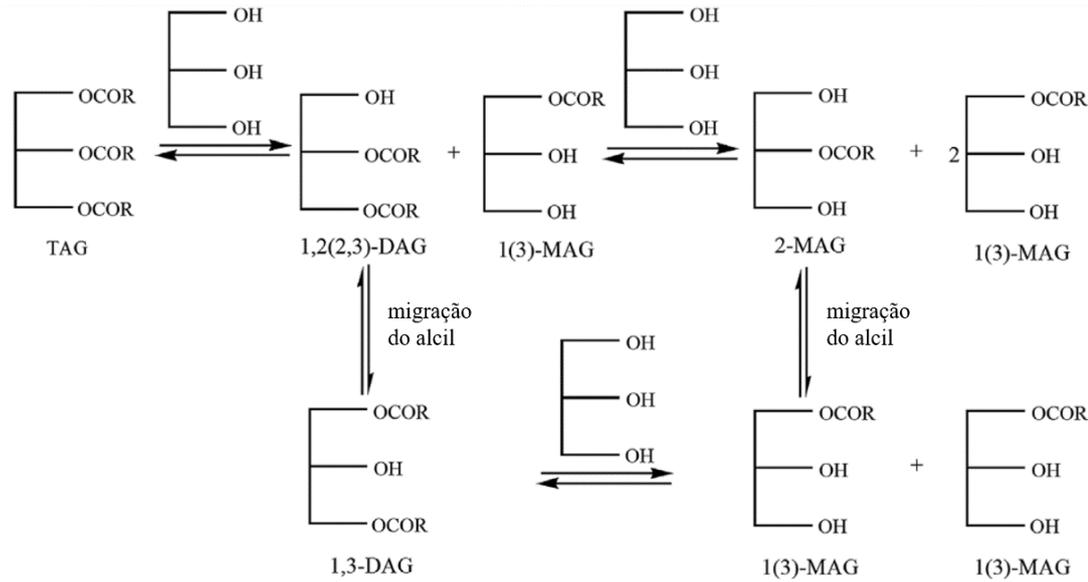
Fonte: FELTES, (2011).

De maneira geral, a reação de glicerólise pode ser compreendida a partir de sete etapas. Em (1), é descrita a reação global da glicerólise de TAG quando se utilizam dois mols de glicerol (em excesso), produzindo assim três mols de MAG. Porém, acredita-se que a reação vista em (1) seja o resultado de outras duas reações: (2) e (3). Primeiramente, em (2), uma reação com proporções molares equivalentes ocorre, onde os TAG reagem com o glicerol, formando DAG e MAG. Então, em (3), o DAG que foi formado pode reagir com outro mol de glicerol, produzindo dois mols de MAG. Além disso, como pode ser visto em (4), ao reagir com MAG, a molécula de TAG pode ser quebrada, originando dois mols de DAG. Caso exista a presença de água no meio da reação de glicerólise, mesmo que em pequenas quantidades, as reações vistas nas etapas (5), (6) e (7) devem também ser levadas em consideração (SOLAESA *et al*, 2016).



Gli = glicerol; AGL = ácidos graxos livres.
Fonte: Adaptado, SOLAESA *et al*, (2016).

Dentre os produtos que podem ser obtidos a partir da glicerólise dos triacilgliceróis, os quais podem ser visualizados na Figura 9, estão presentes os isômeros 1(3)-MAG e 2-MAG, 1,3-DAG e 1,2(2,3)-DAG, e também uma parcela de TAG não reagido. Todos estes estão presentes em um equilíbrio termodinâmico (ZHONG, 2014).

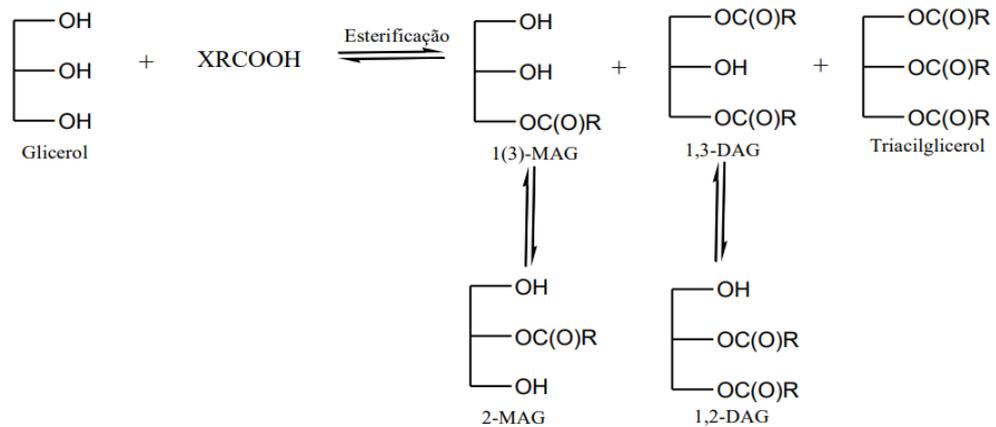
Figura 9 - Reação detalhada da glicerólise de TAG

Fonte: Adaptado, ZHONG, (2014).

O processo de glicerólise pode então ser considerado um processo prático, de fácil execução e, de certo modo, atrativo, visto que as matérias-primas utilizadas são de baixo custo e que se pode aproveitar do glicerol, na forma de glicerina, que é proveniente do processo de produção de biodiesel. Estes fatores facilitam e possibilitam a realização da glicerólise em ampla escala, nas indústrias, ou em pequena escala, nos laboratórios (SUBROTO, 2021).

3.4.1.2 Esterificação de ácidos graxos

Uma outra rota de produção de MAG e DAG é a esterificação de ácidos graxos livres com o glicerol. Tomando a reação de hidrólise de TAG como reação direta, a reação de esterificação de ácidos graxos livres é a reação inversa, visto que a hidrólise de triacilgliceróis é uma reação reversível. A esterificação normalmente é realizada sob temperaturas mais baixas do que as temperaturas utilizadas na glicerólise e na presença de um catalisador ácido. Se feita sem a presença de um catalisador, solventes polares de grau alimentício podem ser aplicados sob altas temperaturas (FELTES, 2011). O glicerol, ao ser esterificado, pode resultar na formação dos produtos 1(3) e 2 MAG, 1,2 e 1,3 DAG e também TAG, como apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Reação de esterificação de ácidos graxos livres com glicerol

Fonte: DA SILVA, (2018).

3.5 Catalisadores

A catálise possui uma grande relevância dentro das indústrias químicas e petroquímicas, principalmente nos processos relacionados à geração de energia, preservação do meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais. Mesmo com a existência de processos catalíticos e catalisadores que se mostram eficientes, ainda existe um grande espaço e boas perspectivas para o desenvolvimento de novos processos, novos catalisadores e também catalisadores alternativos. Para a projeção de um catalisador, é de suma importância entender os conceitos e teorias químicas que envolvem as reações químicas catalisadas que se deseja estudar (SCHMAL, 2018). Os catalisadores, além de desempenharem um papel fundamental na produção de produtos químicos em geral, contribuem para a geração de processos químicos mais verdes, promovendo, por consequência, uma maior sustentabilidade dentro da indústria química (SUDARSANAM, 2018).

Quimicamente, um catalisador é caracterizado como uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, aumentando-a ou diminuindo-a, sem ser consumido durante o curso da reação. Em outras palavras, esta substância fornecerá um caminho diferente para que a reação química aconteça, caminho esse que possuirá uma energia de ativação mais baixa (BALL, 2015). Por existirem em grande variedade, os catalisadores conseguem abarcar diversas diferenças dentro das condições operacionais, matérias-primas e produtos existentes. Do mesmo modo, os metais que são cataliticamente ativos possuem a vantagem de conseguirem ser depositados em uma ampla variedade de suportes. No mais, fatores como altas atividades e seletividades em relação aos produtos desejados e uma boa estabilidade do catalisador são

muito importantes para que seja alcançado um bom rendimento catalítico do processo (MUNNIK, 2015).

3.5.1 Catalisadores de Sn(IV)

Os catalisadores à base de Sn(IV), ou organoestânicos, são complexos que possuem um caráter ácido de Lewis, tendo o estanho como centro metálico do complexo e ligantes que podem variar na sua estrutura. Esse tipo específico de catalisador vem sendo aplicado na síntese de biodiesel, tanto pela rota da transesterificação de óleos vegetais, como pela rota da esterificação de ácidos graxos, na presença de metanol ou etanol (MENDONÇA *et al*, 2009; DA SILVA, 2013; DA SILVA *et al*, 2015).

Em 1849, o químico inglês Edward Frankland preparou o primeiro composto organoestânico, o dicloreto de dietilestanho (Et_2SnCl_2), acontecimento que é tido como o início da química organometálica. Porém, foi somente após quase cem anos que os compostos organoestânicos passaram a ser aplicados comercialmente, a partir do uso na estabilização do PVC (policloreto de vinila) contra o calor gerado durante o seu processamento. Depois disso, várias aplicações passaram a ser desenvolvidas, tanto industrialmente, como biologicamente (MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015). Algumas dessas aplicações podem ser vistas na Tabela 7.

Tabela 7 - Compostos organoestânicos e suas respectivas aplicações

Composto	Função	Aplicação Industrial
Me_2SnX_2 , Bu_2SnX_2 , Oct_2SnX_2 ou MeSnX_3	Estabilizador contra decomposição por calor ou luz	Estabilizadores de PVC
Bu_3SnX e Ph_3SnX	Biocida	Tintas
Bu_3SnX , Ph_3SnX e Cy_3SnX	Fungicida, miticida, inseticida	Agroquímicos
Bu_3SnX	Inseticida, fungicida	Preservação de madeira
Me_2SnX_2 , Me_3SnX e Bu_3SnX	Precursor de filmes de óxidos de Sn IV em vidros	Tratamento do vidro
Ph_3SnX	Inseticida	Impregnação de tecidos
Bu_2SnX_2	Vermífugo	Criação de aves

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

Fonte: DA SILVA, 2018.

Na literatura, de modo geral, pode-se encontrar diversos estudos relacionados às possíveis aplicações industriais dos compostos organoestânicos. No âmbito industrial, bem como, especificamente, no setor da oleoquímica, podem ser citados como exemplos os estudos da transesterificação de óleos vegetais (SIRAJUDDIN, 2015; MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015; DE JESUS, 2019; ZUBAIR *et al*, 2020), da esterificação de ácidos graxos (DA SILVA, 2013; DA SILVA *et al*, 2019), da hidrólise de triacilglicerídeos (DA SILVA *et al*, 2016) e da influência de diferentes compostos organoestânicos na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (DA SILVA *et al*, 2015). Em cada um dos estudos, verifica-se uma eficiência satisfatória da aplicação desses compostos como catalisadores dos processos.

Os complexos organoestânicos(IV) são de grande interesse para várias outras reações de catálise heterogênea e também de catálise homogênea, visto que possibilitam a produção de incontáveis substâncias poliméricas e intermediárias (ZUBAIR *et al*, 2020). As características de ácido de Lewis estão dentre as propriedades catalíticas mais interessantes desses tipos de complexos, porque, em solução, os átomos de Sn, além de possibilitarem a coordenação de moléculas adicionais, também podem sofrer uma troca associativa de alguns ligantes lábeis com outros compostos presentes. Isso ocorre em razão dos orbitais 5d vazios do estanho, que viabilizam a expansão da sua esfera de coordenação através da interação com pares de elétrons não ligantes em átomos como o oxigênio e o nitrogênio (MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Na Tabela 8, estão descritos os reagentes que foram utilizados para a realização deste trabalho, bem como as informações referentes ao grau de pureza e aos fornecedores. Todos os reagentes apresentados foram obtidos comercialmente.

Tabela 8 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e graus de pureza

Reagente	Pureza	Fornecedor	Sigla
Óleo de coco	Grau alimentar	Copra	-
Óleo de macaúba	Grau alimentar	Cooper-Riachão	-
Óleo de dendê	Grau alimentar	Yaô	-
Óleo de chia	Grau alimentar	Giroil	-
Glicerol	98,5%	Dinâmica	Gli
Dibutil dilaurato de estanho	> 95,0%	Sigma-Aldrich	DBTDL
Hexano	99,9%	Sigma-Aldrich	Hex
Isopropanol	99,9%	Tedia	<i>iso</i> PrOH
Metanol	99,9%	Tedia	MeOH
Hidróxido de potássio	P.A.	Neon	KOH
Álcool etílico	P.A.	Vetec	EtOH

Fonte: Autor, 2023.

4.2 Determinação da massa molecular em óleos vegetais

Para determinar a massa molar dos óleos vegetais, buscou-se aplicar a Equação 1, utilizada na metodologia reproduzida por Pighinelli (2007), a qual leva em consideração a composição percentual dos ácidos graxos presentes no referente óleo. Na equação, logo abaixo, tem-se que MM_{OV} = massa molar do óleo vegetal, AG = ácido graxo, MM_{AG} = massa molar do ácido graxo, MM_G = massa molar do glicerol, MM_{H_2O} = massa molar da água.

$$MM_{OV} = 3 \times (\sum \%_{AG} \times MM_{AG}) + MM_G - 3 \times MM_{H_2O} \quad (1)$$

4.3 Testes catalíticos

Para realizar as reações de glicerólise, utilizou-se um reator de aço inox do tipo Parr com capacidade para 100 mililitros (mL) e com agitação mecânica (Figura 11A). Através de um termopar, foram feitas as medições de temperatura e, por meio de uma válvula presente no reator (Figura 11B), foram retiradas as alíquotas ao longo de cada reação. As alíquotas foram armazenadas em *ependorfs*.

Figura 11 - Reator de aço inox do tipo Parr (A) e válvula para retirada de alíquotas (B)



(A)



(B)

Fonte: Autor, 2023.

Visando alcançar o objetivo de obter monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG) através da glicerólise, buscou-se utilizar, respectivamente, a proporção molar de 1/6/0,01 em óleo vegetal/glicerol/catalisador, na temperatura de 220 °C. Tais condições reacionais estão otimizadas e embasadas em estudos de Da Silva e colaboradores (2017).

4.4 Índice de acidez

Os testes de índice de acidez foram feitos a partir da pesagem de cerca de 2 gramas do óleo vegetal em *erlenmeyers* com capacidade para 125 mL. Adicionou-se 25 mL de uma solução 2:1 (v/v) de hexano/álcool etílico aos *erlenmeyers* contendo as amostras de óleo e em outro *erlenmeyer* vazio para prova em branco. Adicionou-se em cada *erlenmeyer* 3 gotas de

uma solução 1% do indicador fenolftaleína e titulou-se cada amostra com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,01 mol L⁻¹ até a mudança de cor da solução.

O cálculo do índice de acidez foi feito de dois modos, utilizando as Equações 2 e 3, logo a seguir:

$$I. A. = \frac{(V - PB) \times N \times MM}{P}, \quad (2)$$

onde V = volume gasto de titulante, em L; PB = volume gasto do titulante na prova em branco, em L; N = concentração real do KOH, em mol L⁻¹; MM = massa molecular do KOH, em mg mol⁻¹; P = massa da amostra de óleo, em gramas (Adaptado, MORETTO, 1989).

$$\% \text{ acidez} = \left(\frac{(V - PB) \times M \times 282}{P} \right) \times 100, \quad (3)$$

onde % acidez = acidez expressa como % (g/100g) de ácido oleico (C18:2); V = volume gasto do titulante, em mL; PB = volume gasto do titulante na prova em branco, em mL; M = concentração real do KOH, em mol L⁻¹; P = massa da amostra, em gramas; 282 = massa molecular do ácido oleico, em g mol⁻¹ (Adaptado, INSTITUTO ADOLF LUTZ, 1985).

4.5 Determinação da conversão dos triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Após a obtenção dos produtos resultantes da reação de glicerólise dos triacilglicerídeos (TAG), buscou-se realizar análises por meio da técnica analítica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para isso, utilizou-se um equipamento Shimadzu, modelo SPD- 20A, com detector ultravioleta na região do visível (UV-Vis), que operou na faixa de 205 nanômetros (nm), com bomba modelo LC – 20AT e com sistema de controle CBM – 20 Alite. Além disso, a coluna cromatográfica utilizada foi uma coluna de fase reversa C18 VP-ODS, modelo Shim-Pack (250 mm x 4,6 mm x 5 mm), operando em 40 °C.

Para preparar a amostra a ser injetada, dissolveu-se cerca de 25 microlitros (µL) da amostra em 2 mL de uma solução 5:4 (v/v) de 2-propanol/hexano (Pr/Hex). Após o preparo, injetou-se 10 µL a uma taxa de fluxo de fase móvel de 1 mL/min. Optou-se por utilizar um gradiente de eluição com MeOH e a solução 5:4 (v/v) de (Pr/Hex), onde, no início da análise

(0 min) tinha-se 100% de MeOH; em 10 min, 50% de MeOH e de Pr/He e manteve-se em eluição isocrática de Pr/Hex durante 10 min. Utilizou-se o software LabSolutions (Schimadzu) para geração e processamento dos cromatogramas. Para efetuar o cálculo do rendimento reacional e quantificação de TAG, DAG e MAG, baseou-se na normalização das áreas, adaptando a metodologia descrita por Carvalho e colaboradores (2012) e reproduzida por Da Silva (2018). As análises, bem como as reações, foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos óleos vegetais

A Tabela 9 apresenta os dados referentes à quantidade, em porcentagem, de cada ácido graxo presente na composição dos óleos estudados. Para o cálculo da composição em ácidos graxos do óleo de dendê, especificamente, utilizou-se a metodologia descrita por Firestone (1998).

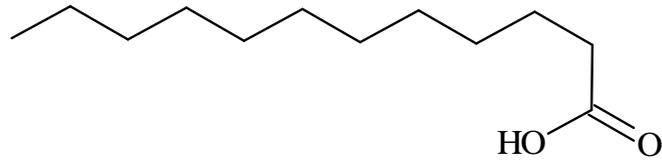
Tabela 9 - Ácidos graxos e seus respectivos percentuais

Óleo Vegetal	Ácido Graxo										
	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Coco ^a	0	2	2	40	20	14	0	4	12	6	0
Macaúba ^b	0	0	0	0,3	0,2	19,4	3,5	0	58	17,3	1,3
Dendê ^c	0	0	0	0	0,9	43,2	0	2,9	39,8	12,8	0,4
Chia ^d	0	0	0	0	0	6,9	0	0,8	4,4	20,1	67,8

Ácidos graxos: C6 – Capróico; C8 – Caprílico; C10 – Cáprico; C12 – Láurico; C14 – Mirístico; C16 – Palmítico; C16:1 – Palmitoleico; C18 – Esteárico; C18:1 – Oleico; C18:2 – Linoleico; C18:3 – Linolênico.
 Fonte: ^aCopra Indústria Alimentícia Ltda. ^{b,d}DA SILVA, 2021. ^cFIRESTONE, 1998.

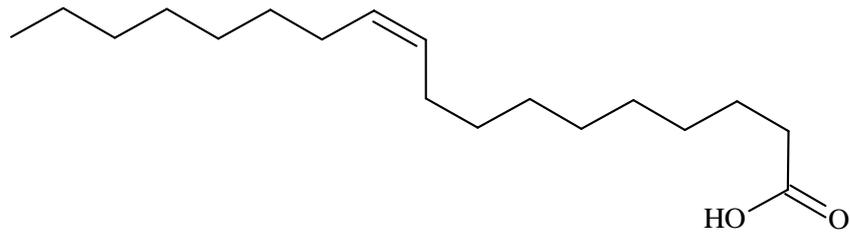
Como pode ser percebido, cada um dos óleos vegetais apresentados possui diferenças evidentes em suas composições, principalmente no que diz respeito ao ácido graxo majoritário de cada um. Essas diferenças foram as que motivaram a escolha destes óleos em específico, pois buscou-se avaliar o quanto elas influenciariam nas reações de glicerólise e na formação dos consequentes produtos. As Figuras 12, 13, 14 e 15 ilustram, respectivamente, a representação dos ácidos graxos majoritários presentes nos óleos de coco, macaúba, dendê e chia. Nota-se que as diferenças existentes nas estruturas dos ácidos graxos majoritários envolvem o tamanho da cadeia carbônica, que varia entre 12, 16 e 18 átomos de carbono, e a presença e localização da saturação das cadeias, havendo cadeias saturadas e insaturadas e, entre as cadeias insaturadas, uma variação ainda na quantidade e posições das insaturações.

Figura 12 - Ácido láurico, ácido graxo majoritário do óleo de coco



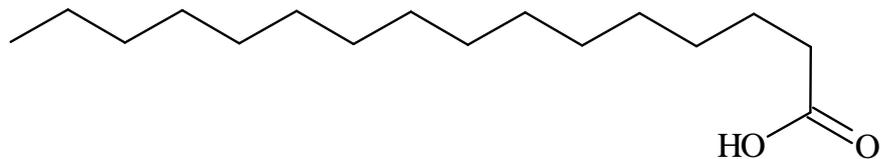
Fonte: Autor, 2023.

Figura 13 - Ácido oleico, ácido graxo majoritário do óleo de macaúba



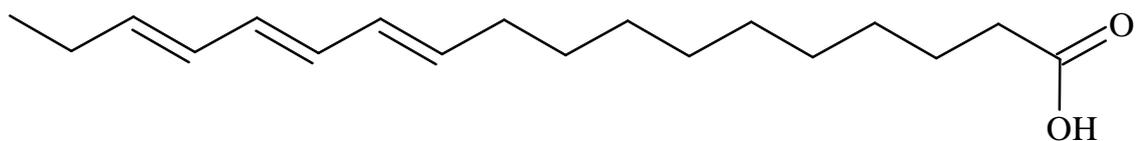
Fonte: Autor, 2023.

Figura 14 - Ácido palmítico, ácido graxo majoritário do óleo de dendê



Fonte: Autor, 2023.

Figura 15 - Ácido linolênico, ácido graxo majoritário do óleo de chia



Fonte: Autor, 2023.

5.2 Análise do índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro que avalia o estado de degradação da matéria-prima, pois determina o quanto de TAG foi hidrolisado e transformado em AGL (ácido graxo livre) e exprime a quantidade de KOH necessária para neutralizar um grama da amostra. Ao calculá-lo, os dados obtidos podem influenciar, inclusive, na determinação das condições reacionais do processo. Por exemplo, para realizar um processo de transesterificação em meio básico, é recomendado que se utilize materiais que possuam acidez inferior a 1% (RAMOS, 2017).

Segundo a Resolução nº 270 da ANVISA, é permitido um máximo de 0,6 mg KOH g⁻¹ de acidez em óleos e gorduras refinados e um máximo de 10,0 mg KOH g⁻¹ de acidez para o óleo de palma virgem, fazendo com que os óleos e gorduras que possuam um índice de acidez maior que os valores previamente citados sejam inviáveis para o consumo humano.

No caso de um óleo vegetal contendo um alto teor de AGL, além da glicerólise de TAG ocorrerá a esterificação dos AGL com o glicerol, levando à formação de MAG, DAG e mesmo de TAG. Os resultados obtidos para o índice de acidez dos óleos estudados estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Índice de acidez dos óleos estudados

Óleo Vegetal	Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)	% Ácido Oleico
Coco	0,269	0,13
Macaúba	9,633	4,83
Dendê	18,391	9,23
Chia	5,793	2,90

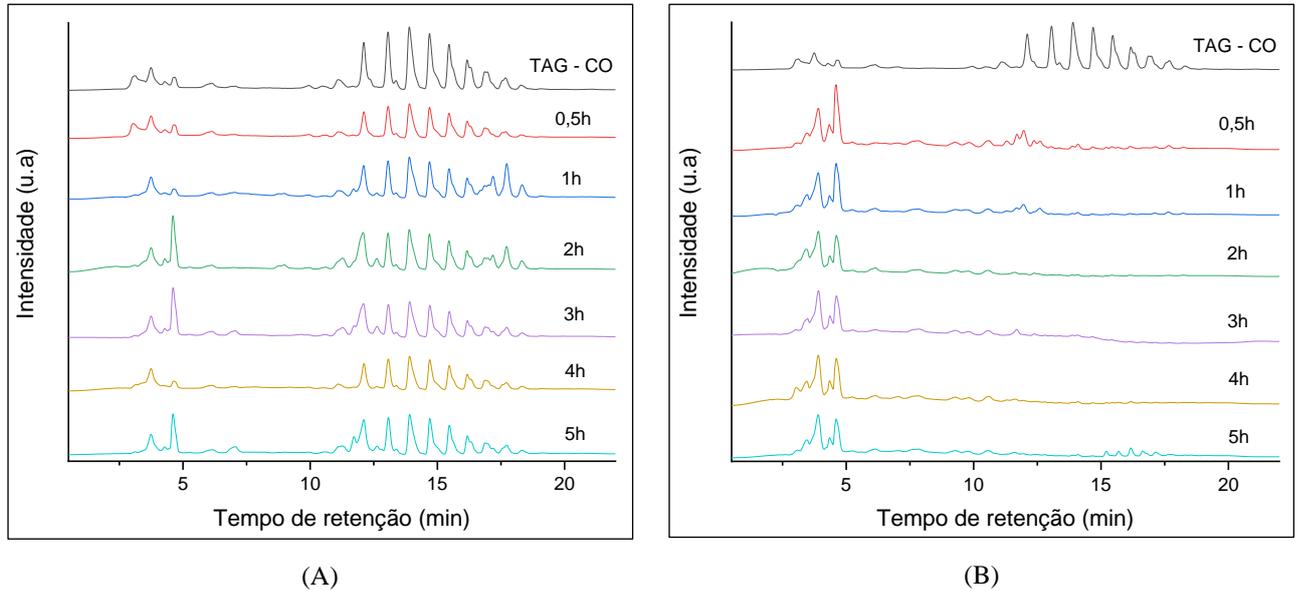
Fonte: Autor, 2023.

Nota-se que, dentre os quatro óleos, o óleo de coco é o único que apresentou um índice de acidez bastante baixo, que se encontra dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANVISA. Para os demais óleos, que apresentam teores elevados de AGL, como já mencionado, a glicerólise e a esterificação ocorrerão paralelamente no sistema reacional.

5.3 Determinação da conversão dos triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

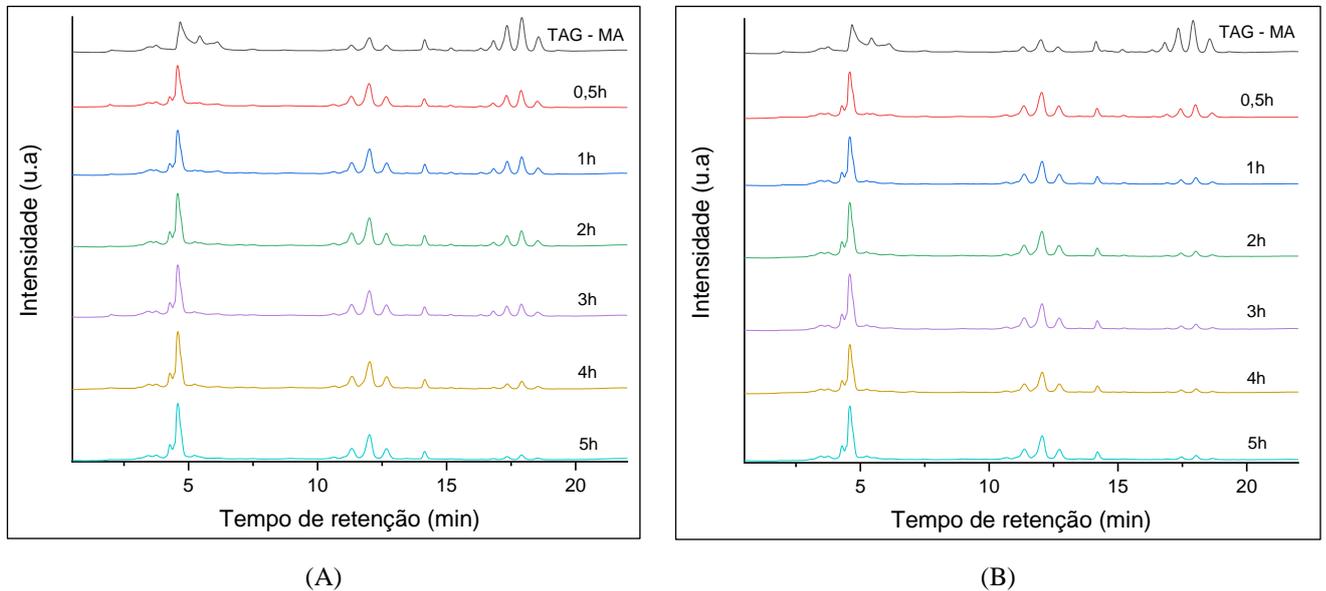
Após a realização das reações de glicerólise com os óleos escolhidos, na presença e na ausência do catalisador DBTDL, analisou-se a conversão dos TAG em MAG e DAG por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os cromatogramas referentes aos óleos de coco, macaúba, dendê e chia estão evidenciados nas Figuras 16, 17, 18 e 19, respectivamente.

Figura 16 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de coco, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente



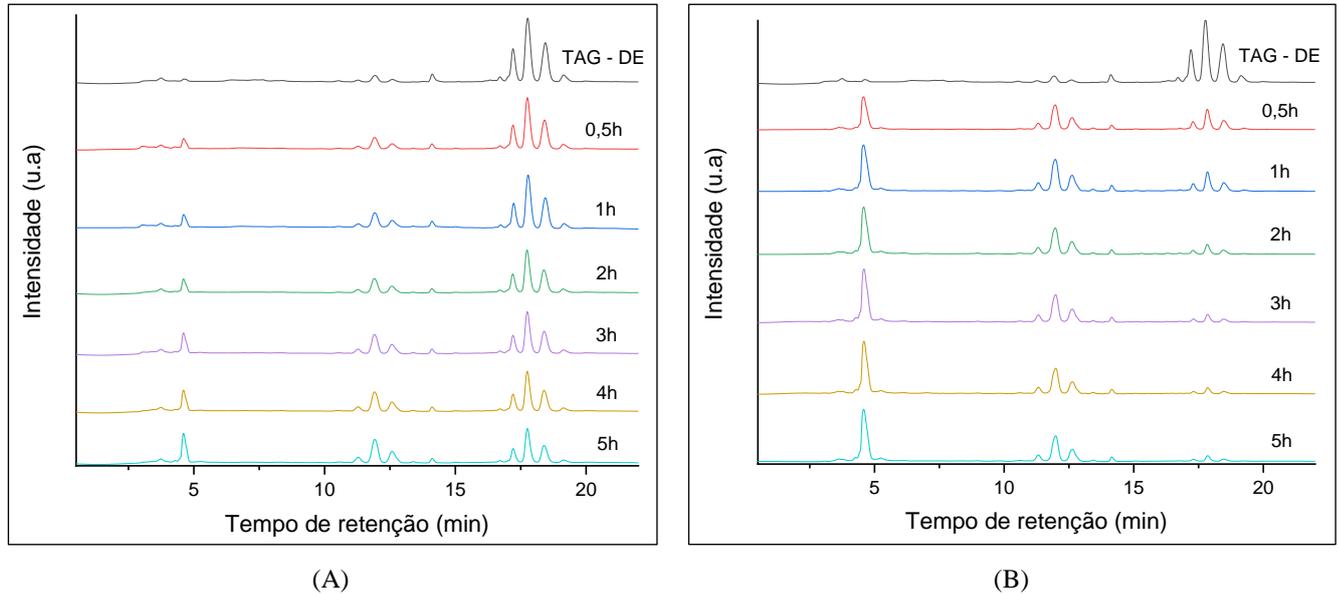
TAG – CO = Óleo de Coco.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 17 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de macaúba, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente



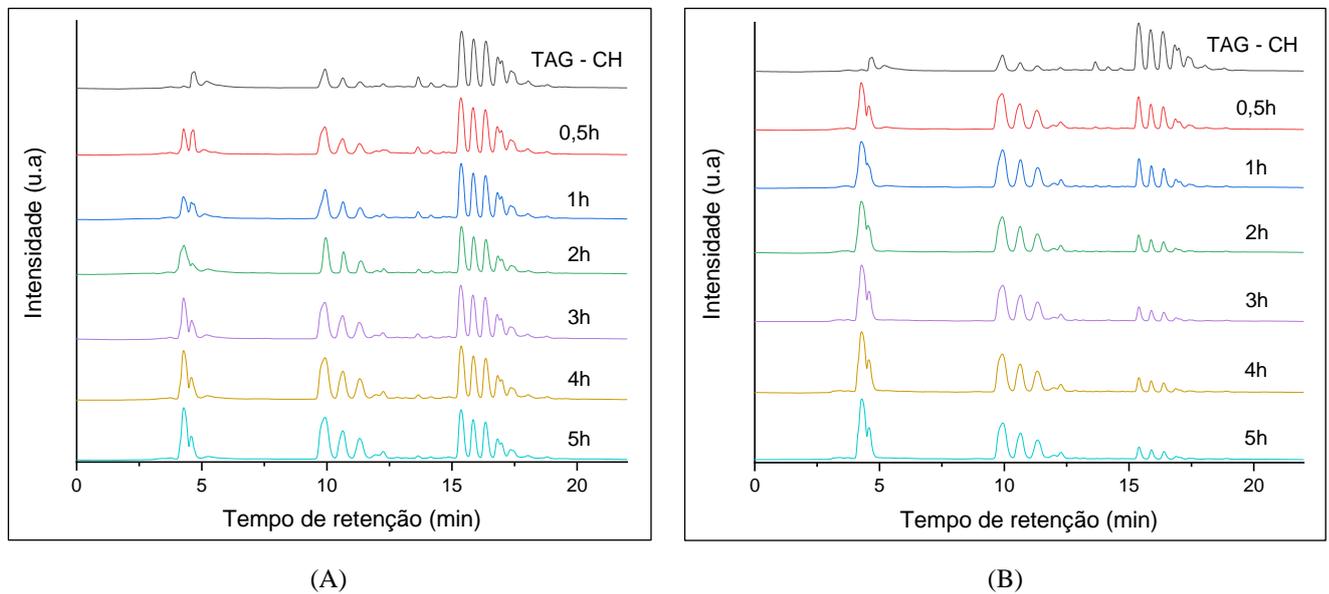
TAG – MA = Óleo de Macaúba.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 18 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de dendê, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente



TAG – DE = Óleo de Dendê.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 19 - Cromatogramas referentes à glicerólise do óleo de chia, sem catalisador (A) e com catalisador (B), respectivamente



TAG – CH = Óleo de Chia.
Fonte: Autor, 2023.

Aplicando a normalização da área dos cromatogramas, conforme a metodologia empregue por Da Silva (2018), em cada um dos cromatogramas obtidos, conseguiu-se obter as respectivas áreas referentes aos produtos formado e, assim, quantificar os MAG, DAG e TAG.

Percebeu-se também que os sinais referentes ao TAG passaram a diminuir, na mesma medida em que os sinais referentes ao MAG e DAG passaram a aumentar no decorrer do tempo reacional, confirmando que houve um consumo do TAG e consequente produção de MAG e DAG. Analisando as Tabelas 11 e 12, consegue-se visualizar e comparar a porcentagem de produtos formados nas reações realizadas sem e com o DBTDL.

Tabela 11 - Porcentagens de MAG, DAG e TAG em cada amostra nos diferentes tempos reacionais e sem a presença do catalisador

Tempo (h)		0,5	1	2	3	4	5
MAG (%)	Coco	21,37	9,09	19,32	21,03	15,24	16,92
	Macaúba	35,92	36,09	40,37	42,63	48,28	52,81
	Dendê	7,66	8,19	10,59	13,80	14,43	19,62
	Chia	13,51	13,95	19,45	17,35	19,53	21,60
DAG (%)	Coco	2,96	2,12	1,28	4,08	2,75	4,49
	Macaúba	33,94	33,30	35,62	34,30	37,35	36,76
	Dendê	15,11	17,25	21,43	26,18	27,55	32,89
	Chia	24,28	24,67	29,30	32,42	36,06	37,74
TAG (%)	Coco	75,67	88,79	79,40	74,89	82,01	78,59
	Macaúba	30,14	30,61	24,01	23,07	14,37	10,43
	Dendê	77,23	74,56	67,98	60,02	58,02	47,49
	Chia	62,21	61,38	51,25	50,23	44,41	40,66

Fonte: Autor, 2023.

Tabela 12 - Porcentagens de MAG, DAG e TAG em cada amostra nos diferentes tempos reacionais e com a presença do catalisador

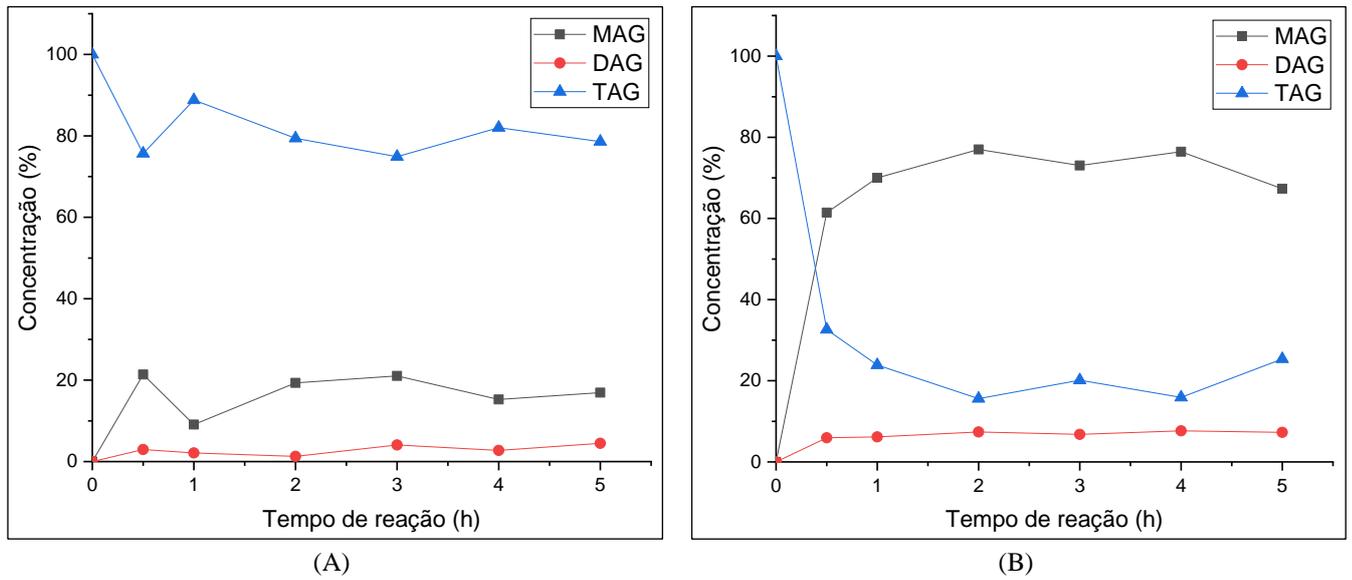
Tempo (h)		0,5	1	2	3	4	5
MAG (%)	Coco	61,45	69,99	77,02	73,05	76,46	67,34
	Macaúba	40,59	48,99	50,94	52,61	53,42	53,16
	Dendê	31,59	36,67	44,19	48,00	49,76	50,64
	Chia	26,92	30,99	38,30	39,29	39,76	40,87
DAG (%)	Coco	5,94	6,15	7,39	6,80	7,65	7,29
	Macaúba	36,47	36,34	37,27	36,90	36,35	36,77
	Dendê	37,77	40,44	41,31	40,72	40,71	40,25
	Chia	44,23	45,39	48,19	49,21	49,43	49,37
TAG (%)	Coco	32,61	23,86	15,58	20,15	15,89	25,37
	Macaúba	22,94	14,67	11,79	10,49	10,23	10,07
	Dendê	30,64	22,89	14,50	11,28	9,53	7,11
	Chia	28,85	23,62	13,51	11,50	10,80	9,76

Fonte: Autor, 2023.

É perceptível a ação efetiva do catalisador, ao passo que, comparando os valores obtidos, nota-se um consumo muito maior de TAG e de produção de MAG, principalmente, além de DAG nas reações onde o mesmo foi empregado.

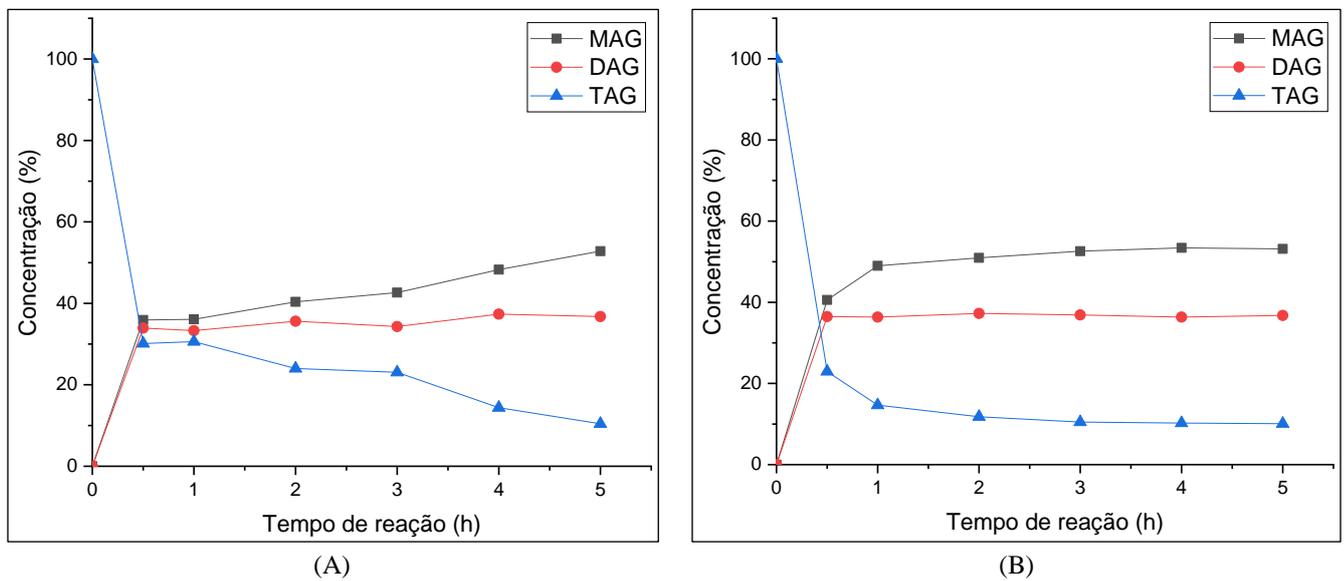
A partir desses resultados (Tabelas 11 e 12) foram obtidos os gráficos que ilustram a conversão de TAG e a formação de MAG e DAG na ausência e presença de catalisador, como pode ser visto nas Figuras 20, 21, 22 e 23. Mediante a visualização dos gráficos, é possível constatar, ao longo do tempo reacional, o quão mais rápido são atingidas maiores concentrações de produtos quando é empregado o catalisador DBTDL.

Figura 20 - Glicerólise do óleo vegetal de coco na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)



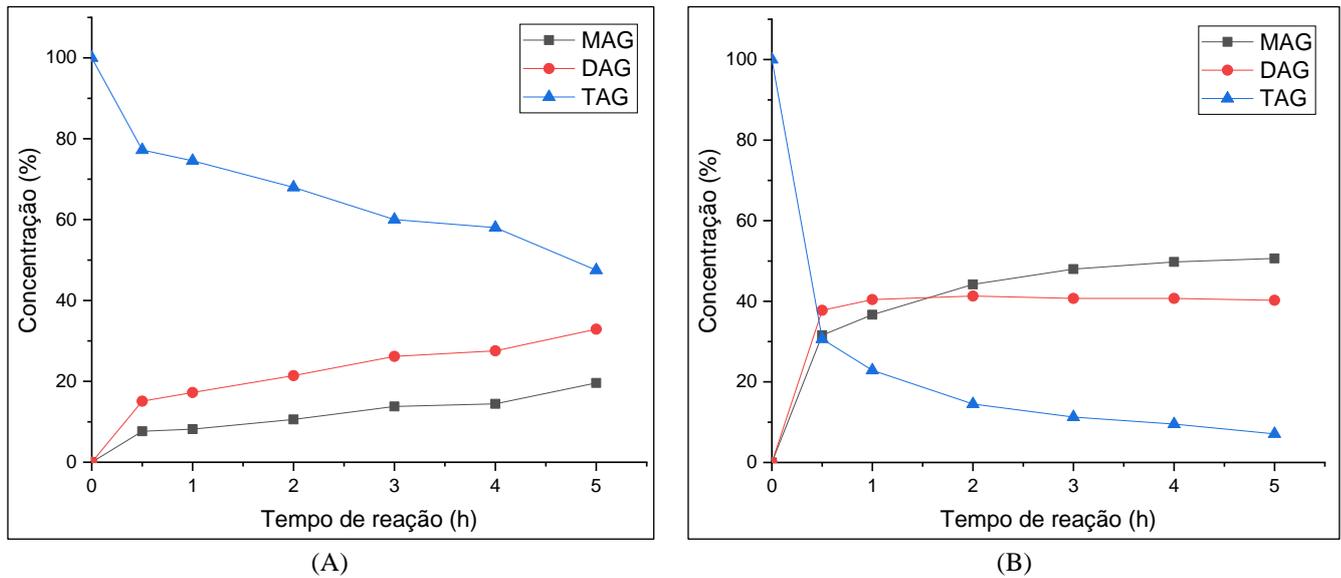
Condições reacionais: Proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL (0,01), 220 °C e 5 horas de reação.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 21 - Glicerólise do óleo vegetal de macaúba na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)



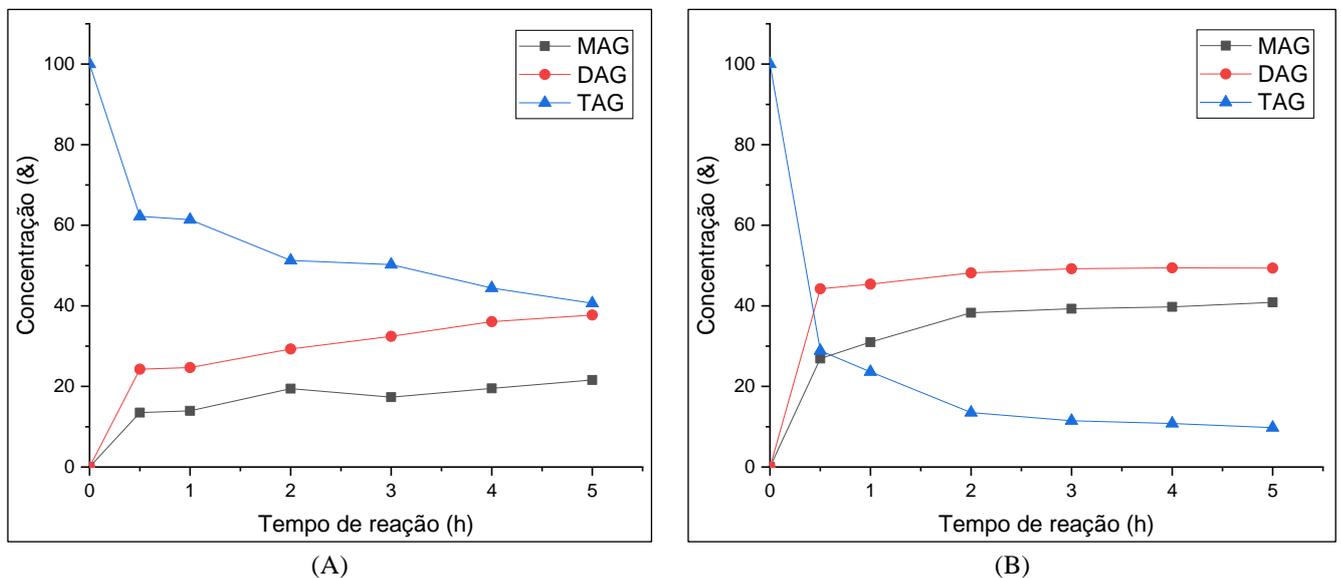
Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL (0,01), 220 °C e 5 horas de reação.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 22 - Glicerólise do óleo vegetal de dendê na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)



Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL (0,01), 220 °C e 5 horas de reação.
Fonte: Autor, 2023.

Figura 23 - Glicerólise do óleo vegetal de chia na ausência de catalisador (A) e na presença do DBTDL (B)



Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL (0,01), 220 °C e 5 horas de reação.
Fonte: Autor, 2023.

A fim de investigar o perfil cinético das reações, os resultados de consumo de TAG foram tratados matematicamente com base em um modelo cinético de segunda ordem, pois segundo estudos de Da Silva e colaboradores (2017) e Dos Santos (2021), as reações de glicerólise estudadas se adequaram melhor a tal modelo cinético, tanto na ausência, quanto na

presença do catalisador DBTDL. Os valores das constantes aparentes de velocidades (K_{ap}) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de coco, macaúba, dendê e chia na ausência de catalisador e na presença de catalisador

Óleo Vegetal	Sem catalisador		Com DBTDL	
	K_{ap} ($\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2	K_{ap} ($\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2
Coco	0,0012	0,9734	0,0261	0,9763
Dendê	0,0021	0,8212	0,0284	0,9774
Macaúba	0,0014	0,7667	0,0360	0,8957
Chia	0,0042	0,8197	0,0305	0,9760

Fonte: Autor, 2023.

Os resultados obtidos para as constantes de velocidade na ausência ou na presença do complexo organoestânico para as glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia corroboram com os valores obtidos de conversão, pois na ausência de catalisador baixas conversões foram observadas, em comparação àquelas obtidas com o emprego do catalisador.

A comparação dos resultados na presença do DBTDL (Figuras 20 a 23 e Tabelas 11 a 13) permite verificar que o óleo de coco apresentou a menor reatividade frente à reação de glicerólise, com um valor de K_{ap} de $0,0261 \text{ mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. Esse fato sugere que a composição em ácidos graxos pode influenciar o processo reacional, pois no caso de um óleo bastante saturado e com predominância de cadeias mais curtas, as interações intermoleculares mais intensas, devido à natureza das cadeias, podem impedir a mobilidade das moléculas, dificultando o acesso ao sítio ativo do catalisador. Essa tendência pode ser admitida analisando os dados da Tabela 14, que apresenta o percentual total de ácidos graxos saturados e insaturados e de cadeias C6 a C16 e C18 presentes nos óleos estudados.

Tabela 14 - Percentual total (%) de ácidos graxos saturados e insaturados e de cadeias C6 a C16 e C18 presentes nos óleos estudados

Óleo Vegetal	Saturados	Insaturados	C6 a C16	C18
Coco	78,0	22,0	78,0	22,0
Dendê	44,1	55,9	44,1	55,9
Macaúba	19,9	80,1	23,4	76,6
Chia	6,9	93,1	6,9	93,1

Fonte: Autor, 2023.

O óleo de dendê, que apresenta uma composição intermediária entre o coco e os demais, exibe um valor de K_{ap} de $0,0284 \text{ mol}^{-1}\text{h}^{-1}$. Já os maiores valores de K_{ap} são observados no caso da macaúba e chia, que são aqueles que tem maior grau de insaturação e de cadeias C18.

Já a presença de menor ou maior acidez determina a ocorrência predominante de transesterificação ou esterificação, porém esse fator parece não estar influenciando significativamente do ponto de vista cinético.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, conseguiu-se atingir os objetivos idealizados para este trabalho ao aplicar o catalisador DBTDL nas reações de glicerólise dos óleos de coco, macaúba, dendê e chia, obtendo como produtos monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, sendo o primeiro em maior proporção. Os resultados mostraram a eficiência do catalisador, na medida em que o mesmo acentuou a formação de produtos quando utilizado, e indicaram o modelo cinético de segunda ordem como o mais adequado para as reações de glicerólise estudadas. Também sugerem que a composição em ácidos graxos pode influenciar o processo reacional mais significativamente que a ocorrência paralela de transesterificação e esterificação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel> > Acesso em: Março de 2023.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis / SEDECTES – Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Ensino Superior. **Consulta Pública No. 10/2018** – Justificativa para Inclusão da Macaúba. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br> > Acesso em: Março de 2023

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC Nº270**, de 22/09/2005. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Março de 2023.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC Nº481**, de 15/03/2021. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Março de 2023.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

BALL, W. D. **Physical Chemistry**. 2th ed. Stamford: Cengage Learning, 2015.

BARRETO, A. D., *et al.* Characterization and Bioaccessibility of Minerals in Seeds of *Salvia Hispanica* L. **American Journal of Plant Sciences**, v. 7, p. 2323-2337, 2016.

BRAINER, M. S. de C. P. **Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional**. 2018.

CAMPOS, D. C.; SANTOS, J. C. A.; BORGES, L. E. P. Tópicos de gliceroquímica: utilização de glicerol como solvente verde em reações assistidas por micro-ondas. **Rev Virtual Química**, v. 9, n. 6, p. 2593-2624, 2017.

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

CICONINI, G., *et al.* Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 208-214, 2013.

CINTAS, P., *et al.* Glycerol: a solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. **Green Chem.**, v. 16, p. 1056-1065, 2014.

CLARA, M. P. F. **Propriedades físico-químicas, funcionais e sensoriais de cremes vegetais obtidos de óleos de chia (*Salvia hispanica*), gergelim (*Sesamum indicum*) e quinoa (*Chenopodium quinoa*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2019.

COSTA, D. A. do N. **Estudo do processo de extração do óleo da Macaúba (*Acrocomia Intumescens*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

COSTA, L. V.; OLIVEIRA, E. C. A. M.; PIRES, N. R. O. BIODIESEL: mamona e dendê como culturas energéticas. **Revista Eletrônica de Energia**, v. 5, n. 2, 2016.

DA SILVA, E. C., *et al.* Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 7-10, 2016.

DA SILVA, F. L. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica baseada em cromatografia gasosa rápida (*Fast GC*) para determinação do teor de FAME em biodiesel**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2021.

DA SILVA, J. P. V., *et al.* Influence of different alkyl and carboxylate substituents on Sn (IV) organometallic catalysts during fatty acid methyl ester production. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 204-208, 2015.

DA SILVA, M. A. **Emprego de complexos de estanho(IV) na glicerólise de triacilglicerídeos e esterificação de ácido graxo e glicerol**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2018.

DA SILVA, M. A., *et al.* Evaluation of esterification of oleic acid and glycerol in the presence of organotin(IV) compounds. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 121, ed. 6. p. 1900103 (1-9). 2019.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S; DOS SANTOS, T. V.; 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, ed. 23, p. 5750-5757. 2017.

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 (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2013.

DAYRIT, F. M. Lauric acid is a medium-chain fatty acid, coconut oil is a medium-chain triglyceride. **Philippine Journal of Science**, v. 143, n. 2, p. 157-166, 2014.

DE JESUS, R. A. **Síntese e caracterização de sistemas catalíticos com base em compostos organoestânicos(IV) ancorados em sílica e avaliação de suas atividades catalíticas frente a reações de transesterificação**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2019.

DE PINHO, A. P. S.; SOUZA, A. F. Extração e caracterização do óleo de coco (*Cocos nucifera* L.). **Biológicas & Saúde**, v. 8, n. 26, 2018.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer, 2008.

DIGAMBAR, S.; DILIP S.; S.L. SONI.; SUMIT S.; PUSHPENDRA K.S.; AMIT, J. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262. 2020.

DOS SANTOS, A. S. S. **Avaliação da glicerólise dos óleos de canola, coco, soja e mamona na presença do complexo organoestânico DBTDL**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2021.

DOS SANTOS, J. J.; MAZZONETTO, A. W. Aplicações da glicerina no mercado e potencial energético. **Bioenergia em Revista: Diálogos (ISSN: 2236-9171)**, v. 12, n. 2, p. 42-64, 2022.

DUARTE, V. H., *et al.* Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 4, n. 2, 2022.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Agroenergia em Revista: Palmas para o dendê**, ano II, n. 2, p. 6-7, 2011. Disponível em: <
<https://www.embrapa.br/agroenergia> > Acesso em: Março de 2023.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética / MME – Ministério de Minas e Energia. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2021**, 2022. Disponível em: <
<https://www.epe.gov.br/pt> > Acesso em: Março de 2023.

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 (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2011.

FIRESTONE, D. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Champaign: 1998.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

HARES JUNIOR, S. J. **Conversão enzimática de triacilgliceróis em mono e diacilgliceróis de interesse industrial**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Fermentações) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

HENKES, J. A.; LEBID, T. **ÓLEO DE DENDÊ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UM ESTUDO DE CASO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS ECONÔMICA, ECOLÓGICA E SOCIAL DA CULTURA DESTA OLEAGINOSA PARA A PRODUÇÃO**

DE BIODIESEL. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, n. 1, p. 416-447, 2015.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Coco-da-baía**. 2021. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/br> > Acesso em: Março de 2023.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Dendê**. 2021. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/dende/br> > Acesso em: Março de 2023.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.**: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.

IVANOVA, A. S., *et al.* Gas-phase dehydration of glycerol over calcined tungsten-modified Zn–Al–O hydrotalcite-type catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 98-106, 2015.

LEE, W. J., *et al.* Diacylglycerol in food industry: Synthesis methods, functionalities, health benefits, potential risks and drawbacks. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 114-125, 2020.

LODY, R. Dendê. **Revista Brasileira de Gastronomia**, v. 1, n. 1, p. 18-33, 2018.

LYADOV, A. S.; KHADZHIEV, S. N. Bioglycerol as an Alternative Raw Material for Basic Organic Synthesis. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 90, p. 1727-1737, 2017.

MACHADO, W., *et al.* Evaluation of two fruit ecotypes (total and sclerocarpa) of macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Industrial Crops and Products**, v. 63, p. 287-293, 2015.

MATHEW, G. M., *et al.* Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021.

MELO, D.; MACHADO, T. B.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Chia seeds: An ancient grain trending in modern human diets. **Food & function**, v. 10, n. 6, p. 3068-3089, 2019.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MENDONÇA, D. R., *et al.* 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**, v. 365, p. 105-109, 2009.

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

MONTEIRO, M. R., *et al.* Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e Gorduras Vegetais: Processos e Análises**. 2.ed. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. Rio de Janeiro: Springer, 2017.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.

NAVARRO-DIAZ, H. J., *et al.* Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130-137, 2014.

PANDE, G.; AKOH, C. C.; LAI, O-M. Food uses of palm oil and its components. In: **Palm oil**. AOCS Press, 2012. p. 561-586.

PEITER, G. C., *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista brasileira de energias renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

PIGHINELLI, A. L. M. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de Girassol para produção de biodiesel via Catálise básica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2007.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do óleo de amendoim ao biodiesel-Histórico e política brasileira para o uso energético de óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

PLANK, M.; WACHTMEISTER, G.; REMMELE, E.; THUNEKE, K.; EMBERGER, P. Ignition characteristics of straight vegetable oils in relation to combustion and injection parameters, as well as their fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**, v. 167, n. 1, p 271-280, dez. 2017.

RAMOS, L. P., *et al.* Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RIBEIRO, I. Y. L.; DE OLIVEIRA, C. M. Viabilidade da produção de chia no brasil. **Encontro Internacional de Gestão, Desenvolvimento e Inovação (EIGEDIN)**, v. 4, n. 1, 2020.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Synergia, 2018.

SIRAJUDDIN, M.; TARIQ, M.; ALI, S. Organotin (IV) carboxylates as an effective catalyst for the conversion of corn oil into biodiesel. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 779, p. 30-38, 2015.

SOLAESA, Á. G., *et al.* Kinetic study and kinetic parameters of lipase-catalyzed glycerolysis of sardine oil in a homogeneous medium. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 596-606, 2016.

SUBROTO, E. Monoacylglycerols and diacylglycerols for fat-based food products: a review. **Food Research**, v. 4, n. 4, p. 932-943, 2020.

SUBROTO, E., *et al.* Oil to Glycerol Ratio in Enzymatic and Chemical Glycerolysis for the Production of Mono-and Diacylglycerol. **Int. J. Eng. Trends Technol**, v. 69, p. 117-125, 2021.

SUDARSANAM, P., *et al.* Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 22, p. 8349-8402, 2018.

U.S. Department of Energy – Energy Efficiency and Renewable Energy. **Biodiesel Handling and Use Guide (Fifth Edition)**. 2016. Disponível em: < https://afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_specifications.html > Acesso em: Março de 2023.

UYEDA, M. Composição química e perfil de ácidos graxos do óleo de chia encapsulados e não encapsulados. **Saúde em foco**, p. 58-64, 2015.

VIANNA, S.A.; Campos-Rocha, A. *Acrocomia in Flora e Funga do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2020. Disponível em: < <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB15663> > Acesso em: Março de 2023.

WANG, M., *et al.* Catalytic transformation of glycerol to 1-propanol by combining zirconium phosphate and supported Ru catalysts. **RSC advances**, v. 6, n. 35, p. 29769-29778, 2016.

ZARAI, Z., *et al.* Monoacylglycerol and diacylglycerol production by hydrolysis of refined vegetable oil by-products using an immobilized lipase from *Serratia* sp. W3. **Journal of separation science**, v. 41, n. 23, p. 4323-4330, 2018.

ZETTEL, V.; HITZMANN, B. Applications of chia (*Salvia hispanica* L.) in food products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 43-50, 2018.

ZHONG, N.; CHEONG, L-Z; XU, X. Strategies to obtain high content of monoacylglycerols. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 2, p. 97-107, 2014.

ZHONG, N.; LI, L.; XU, X.; CHEONG, L-Z.; XU, Z.; LI, B. High yield of monoacylglycerols production through low-temperature chemical and enzymatic glycerolysis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, 684-690, 2013.

ZUBAIR, M., *et al.* Organotin (IV) complexes as catalyst for biodiesel formation: synthesis, structural elucidation and computational studies. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 1, p. e5305, 2020.