

Anderson Selton Silva dos Santos

Avaliação da glicerólise dos óleos de canola, coco, soja e mamona na presença do complexo organoestânico DBTDL

Maceió – AL
2021

Anderson Selton Silva dos Santos

Avaliação da glicerólise dos óleos de canola, coco, soja e mamona 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 para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Professora Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Maceió – AL
2021

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237a Santos, Anderson Selton Silva dos.
Avaliação da glicerólise dos óleos de canola, coco, soja e mamona na presença do complexo organoestânico DBTDL / Anderson Selton Silva dos Santos. – 2021. 55 f. : il., tabs. 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, 2021.

Bibliografia: f. 50-55.

1. Glicerólise. 2. Glicerol. 3. Catalisadores organoestânicos. I. Título.

CDU: 66.097.3-039.7



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



Membros da Comissão Julgadora do Trabalho de Conclusão de Curso de Anderson Selton Silva dos Santos, apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 15 de janeiro de 2021.

Comissão julgadora:

A handwritten signature in black ink, reading "Simoni Margareti Plentz Meneghetti".

Prof^a Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (Orientadora)

A handwritten signature in purple ink, reading "Janaína Heberle Bortoluzzi".

Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi

A handwritten signature in blue ink, reading "Eid Cavalcante da Silva".

Dr. Eid Cavalcante da Silva

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes.”
Adaptado, NEWTON, Isaac (1676).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por toda paciência e sabedoria que me tem dado ao longo dessa trajetória que foi árdua e desafiadora, mas graças a Ele pude contornar todas as situações adversas. Agradeço aos meus pais, Antonio Francisco do Santos e Silvania Silva dos Santos por todo amor e esforços que fizeram para que eu chegasse até aqui, mesmo com pouco estudo sempre incentivaram meus irmãos e eu a estudar e realizar um curso superior, meu muito obrigado, sou eternamente grato por tudo que fizeram e fazem por nossa família. Aos meus irmãos José Alex e José Antony por todo apoio e companheirismo, mesmo eu tendo mudado de estado em busca de um sonho, a graduação em química, lhes digo, eu consegui, “quebrada venceu”! Obrigado por tudo, por sempre estarem ao meu lado se fazendo presentes em todos os momentos. Também, agradeço a minha tia, Sandra Silva, que é mais que uma tia, é uma mãe para mim, mesmo eu não podendo estar por perto ela sempre me ligava, demonstrando muito carinho e preocupação, saiba que suas palavras de conforto me ajudaram a persistir na busca desse sonho. Ao meu avô, Sebastião José dos Santos, por todo ensinamento, sendo ele o responsável por responder minhas curiosidades sobre cálculo de área e volume mesmo eu sendo uma criança na época e não entendesse muito bem, agradeço também por nossas conversas e chás, saiba que o senhor contribuiu e muito em minha formação pessoal.

Agradeço também ao professor Felipe Thiago por ter me apresentado a Mônica Araújo, e ela ter me aceitado para lhe acompanhar em seus trabalhos, embora eu estivesse iniciando o curso, meu muito obrigado a vocês. À minha orientadora, professora Simoni Meneghetti, por toda paciência para comigo, por todo ensinamento, conselhos ao longo dessa trajetória e por nunca ter desistido de mim, mesmo que eu estivesse passando por uma fase difícil, sou eternamente grato à senhora, muitíssimo obrigado!

À minha companheira, Renata Cavalcanti, por todo carinho, companheirismo, paciência comigo, me suportando em meus dias difíceis e me acolhendo em seus braços me tranquilizando e dizendo que tudo iria dar certo, acompanhado de seu belo sorriso, sou muito grato por seu amor, obrigado por tudo e por tanto! Fica aqui também, minha gratidão às minhas amigas Claudia Calado, Sarah Morais, Loice Lorena, Victória Costa e Dhara Beatriz pela amizade de sempre e por me ajudarem, seja com uma conversa auxiliada por uma xícara de café na copa do laboratório, por um puxão de orelha, um abraço ou uma mensagem de carinho, meus agradecimentos.

Também, aos meus amigos, Alesson Henrique, Diogo Pimentel, Phelipe Zampieri Douglas Rozendo, Lucas Bezerra, Igor Amorim, Lucas Fernando, Wilson Leite e Ítalo Brito, obrigado por tudo, vocês me ajudaram a continuar no curso e alegraram meus dias. Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) o qual me abraçou e me acolheu desde o início da graduação, quero agradecer em especial à Thatiane Veríssimo, ao Cristian Giertyas, ao Ábner Nunes, ao Lucas de Melo, por toda ajuda no dia a dia no laboratório. Aos amigos ICs, Anderlâne, Eduardo, Victor, Talía, Letícia, Tauane e Vanessa, muito obrigado.

À minha terapeuta Elizabete Ferreira, psicóloga que me auxiliou no tratamento da síndrome do Burnout e das crises de ansiedade desenvolvidas ao logo da graduação, meu muitíssimo obrigado, nossas conversas me ajudaram a encerrar esses males e concluir essa graduação da melhor forma possível, um conselho para todos, façam terapia, é ótimo!

Agradeço a banca examinadora, professora Janaína Bortoluzzi e ao professor Eid Cavalcante, pela disposição e contribuições. A Universidade Federal de Alagoas, ao Instituto de Química e Biotecnologia e a todos os professores que passaram por minha vida e agregaram algo ao meu conhecimento, em especial, os professores, Francisco Cunha, Cintya D'Angeles, e Daniel Thiele (*in memoriam*) e novamente a minha orientadora, professora Simoni Meneghetti, obrigado por todo conhecimento compartilhado saibam que todos vocês contribuíram para minha formação profissional.

RESUMO

Nesse trabalho, investigou-se a influência da composição em ácidos graxos dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja em reações de glicerólise na ausência e presença do complexo organoestânico(IV) DBTDL, o qual atuou como catalisador na reação. Assim, as reações foram conduzidas em um reator de aço inox do tipo Parr com capacidade de 100 mililitros, com agitação mecânica, munido de um termopar para aferição da temperatura e com válvula para retirada de alíquotas, as quais foram retiradas nos tempos reacionais de 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 horas. As reações foram conduzidas a 220° C com proporção de 1/6 e 1/6/0,01 entre TAG, GLI e catalisador, quando utilizado o complexo DBTDL, respectivamente. Após os testes catalíticos os produtos das reações foram quantificados por CLAE. A partir desses dados, determinou-se os dados cinéticos para as glicerólise dos óleos vegetais. Onde, as reações de glicerólise com o óleo de canola e de soja na presença de catalisador apresentaram os melhores desempenhos, com aumento na conversão quando comparada com a reação na ausência de catalisador de 5,13 e 5,24 vezes para canola e soja, o que fez sugerir que a eficiência da reação para os óleos de canola e soja quando na presença do complexo de estanho(IV) pode ser relacionado com sua acidez de Lewis e não apenas com fatores estéricos e de miscibilidade. Além disso, pode-se destacar que o uso do catalisador DBTDL não acarretou problemas reacionais, sejam em equipamentos, como corrosão, nem no produto final, como não formação de produtos indesejáveis.

ABSTRACT

In this work, the influence of the fatty acid composition of vegetable oils of canola, coconut, castor and soy was investigated in glycerolysis reactions in the absence and presence of the DBTDL organo-tin (IV) complex, which acted as a catalyst in the reaction. Thus, the reactions were conducted in a Parr type stainless steel reactor with a capacity of 100 milliliters, with mechanics, equipped with a thermocouple to measure the temperature and with a valve for the removal of aliquots, such as those removed in the reaction times of 0, 5, 1, 2, 3, 4 and 5 hours. The reactions were conducted at 220 ° C with a ratio of 1/6 and 1/6 / 0.01 between TAG, GLI and catalyst, when using the DBTDL complex, respectively. After the catalytic tests, the reaction products were quantified by HPLC. From these data, the kinetic data for glycerolysis of vegetable vegetables were determined. Where, the glycerolysis reactions with canola and soy oil in the presence of catalyst the best performances, with an increase in conversion when compared to the reaction in the absence of catalyst of 5.13 and 5.24 times for canola and soy, that did suggest that the reaction efficiency for canola and soybean oils when in the presence of the tin (IV) complex can be related to its Lewis acidity and not only with steric and miscibility factors. In addition, it can be highlighted that the use of the DBTDL catalyst did not cause reaction problems, either in equipment, such as corrosion, or in the final product, as non-formation of undesirable products.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mapa da produção agrícola de mamona no Brasil.....	20
Figura 2: Mapa da produção agrícola de canola no Brasil.....	22
Figura 3: Transesterificação de óleos vegetais.....	23
Figura 4: Esterificação de ácidos graxos.....	24
Figura 5: Alguns produtos que podem ser obtidos com glicerol.....	26
Figura 6: Distribuição percentual do mercado de glicerol em diversos setores industriais.	26
Figura 7: Reação global de glicerólise para a produção de a) MAG e b) DAG.....	29
Figura 8: Reação para a produção de MAG através da glicerólise de TAG.....	30
Figura 9: Reação geral para a esterificação de ácidos graxos livres com glicerol.....	31
Figura 10: Reator fechado de inox do tipo Paar (A) e válvula para coleta das alíquotas (B). .	36
Figura 11: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de canola sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.....	39
Figura 12: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de coco sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.....	39
Figura 13: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de mamona sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.....	40
Figura 14: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de soja sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.....	40
Figura 15: Conversão de TAG dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na ausência e presença de catalisador em 5 horas de reação.....	42
Figura 16: Glicerólise dos óleos vegetais de canola (A), coco (B), mamona (C) e soja (D) na ausência de catalisador.....	43
Figura 17: Glicerólise dos óleos vegetais de canola (A), coco (B), mamona (C) e soja (D) na presença do catalisador organoestânico DBTDL.....	45
Figura 18: Ácido oleico, constituinte majoritário no óleo de canola.....	46
Figura 19: Ácido ricinoleico, constituinte majoritário no óleo de mamona.....	46
Figura 20: Ácido linoleico, constituinte majoritário no óleo de soja.....	46
Figura 21: Ácido láurico, constituinte majoritário no óleo de coco.....	46
Figura 22: Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular e B) troca/inserção de ligante ao centro metálico.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de soja.....	17
Tabela 2: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco.....	19
Tabela 3: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de mamona.	20
Tabela 4: Setores de aplicação dos óleos e ácidos graxos obtidos a partir da mamona.	21
Tabela 5: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de canola.....	22
Tabela 6: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.	25
Tabela 7: Exemplos de MAG e suas principais aplicações.	28
Tabela 8. Algumas aplicações para os compostos organoestânicos.....	33
Tabela 9: Reagentes e solventes utilizados com seus graus de pureza e seus fornecedores. ...	35
Tabela 10: Composição percentual em ácidos graxos dos óleos vegetais de soja, coco, canola e mamona.	38
Tabela 11: Tempo de retenção para MAG, DAG e TAG para os óleos de canola, coco, mamona e soja.	41
Tabela 12: Porcentagem de MAG, DAG e TAG em diferentes tempos reacionais na ausência de catalisador.	41
Tabela 13: Porcentagem de MAG, DAG e TAG em diferentes tempos reacionais na presença de catalisador.	42
Tabela 14: Quantidade de TAG para as reações de glicerólise do óleo de canola, coco, mamona e soja na presença do catalisador DBTDL ao longo do tempo reacional.	45
Tabela 15: Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na ausência de catalisador.	48
Tabela 16: Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na presença de catalisador.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Ácido graxo

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – Sociedade Americana de Ensaio e Materiais

CEN – Comitê Europeu de Normalização

CLAE – Cromatografia líquida e alta eficiência

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DAG – Diacilglicerídeos

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GCAR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

LB – Linha de base

MAG- Monoacilglicerídeos

MeOH – Metanol

mm – Milímetro

nm – Nanômetro

PrHex – Solução de 2-propanol/hexano

TAG – Trigliceróis

UV-Vis – Ultravioleta na região do visível

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 e gorduras animais.....	16
3.1.1. Óleo de soja	16
3.1.2. Óleo de coco	18
3.1.3. Óleo de mamona.....	19
3.1.4. Óleo de canola	21
3.2. Biodiesel	26
3.3. Glicerol	24
3.4. Monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG).....	30
3.4.1. Rotas de obtenção de MAG e DAG	31
3.4.1.1. Glicerólise de triglicerídeos	31
3.4.1.2. Esterificação de ácidos graxos com glicerol	30
3.5. Catalisadores	35
3.5.1. Catalisadores de Sn(IV).....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Materiais e reagentes	35
4.2. Determinação da massa molar em óleos vegetais.....	35
4.3. Teste catalíticos.....	35
4.4. Determinação da conversão dos triacilglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	36
4.5. Tratamento matemático para obtenção dos dados cinéticos	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1. Caracterização dos óleos vegetais.....	38
5.2. Determinação da conversão de triglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	38
5.3. Estudo cinético para as reações de glicerólise dos óleos vegetais	43
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, preocupações ambientais e de saúde devido ao uso excessivo de petróleo, uma matéria prima não renovável usada em diversos setores químicos, desde uso como combustível ao uso na indústria de plásticos, têm se incentivado cada vez mais o uso de biocombustíveis. Nesse cenário, destaca-se o biodiesel, um combustível de origem verde que ajuda na redução dos males causados pelo petróleo e apresenta inúmeras vantagens em relação a essa matriz energética de origem fóssil (MELERO *et al.*, 2012). Desse modo, pesquisas em oleoquímica vêm sendo estimuladas de modo que pesquisadores proponham novas metodologias e aprimorem as existentes, na conversão de material graxo (óleos e gorduras vegetais ou animais) em produtos de aplicação industrial com valor agregado. (DEMIRBAS, 2008; CHATTERJEE *et al.*, 2015)

No Brasil, o interesse pelos biocombustíveis começou com a criação do programa Pro-óleo do governo federal, em que óleos vegetais seriam utilizados para fins energéticos. Porém, o uso de óleo vegetal como combustível começou há mais de cem anos com Rudolph Diesel, onde esse utilizou óleo de amendoim em motores de combustão por compressão. Assim, surgiu o biodiesel, um biocombustível oriundo de óleo vegetal e/ou animal. A Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (*ASTM*), o define como éster metílico derivado de matéria prima lipídica (BARRETO *et al.*, 2008; AVHAD e MARCHETTI, 2015). Todavia, a produção em larga escala de biodiesel via transesterificação gerou um coproduto, o glicerol, que corresponde a cerca de 10% em massa com relação ao triglicerídeo usado (CIRIMINNA *et al.*, 2014; LYADOV e KHADZHIEV, 2017).

Com a crescente no uso do biodiesel e conseqüentemente o aumento na disponibilidade de glicerol no mercado, instigou-se pesquisadores a desenvolverem rotas sintéticas para sua aplicação devido a diminuição em seu preço. No passado, devido a sua rota de obtenção, o glicerol não era muito usado como bloco de construção nas indústrias químicas. Porém, hoje o excesso de glicerol gerado por meio da produção de biodiesel mundial via transesterificação pode ser usado na ampliação da produção ou no desenvolvimento de produtos com maior valor agregado e aplicações industriais, tais como, uso na fabricação de explosivos, resinas alquídicas, detergentes e entre outros (MELERO *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2017). Nesse cenário, surge uma nova linha de pesquisa, a gliceroquímica que busca propor novas metodologias para conversão de glicerol e cresce cada dia mais, paralelamente com o desenvolvimento da oleoquímica (FRUSTERI *et al.*, 2009).

Como pode ser visto, o glicerol passou a ser um importante insumo químico, visto a grande gama de produtos obtidos por diversas rotas sintéticas, tornando-se um importante bloco de construção. Sendo assim, alguns dos principais produtos obtidos por meio da conversão do glicerol podem ser citados, como por exemplo, propanol, glicidol, epicloriglicina, poliésteres ramificados, acrilaldeído, ácido glicérico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, carbonato de glicerol, mono, di e triglicerídeos, que podem ser utilizados nos mais diversos setores industriais, destacando-se, as indústrias de medicamentos, higiene pessoal, polímeros, alimentícia, de triacetinas e de resinas alquídicas (CINTAS *et al.*, 2014; GHOLAMI *et al.* (2014).

Com a finalidade de agregar valor ao glicerol gerado por meio da produção de biodiesel, pesquisadores estudam diferentes rotas sintéticas para produção de produtos com maior valor agregado de aplicações industriais (DA SILVA *et al.*, 2017), destacando-se a glicerólise, esterificação e hidrólise, podendo essas serem catalisadas por enzimas ou catalisadores inorgânico (CHEONG *et al.*, 2007; ZHONG *et al.*, 2010).

Nesse cenário de ascensão do glicerol buscou-se, neste estudo, investigar a glicerólise de óleos vegetais para conversão em monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG). Devido as suas propriedades atóxicas ao organismo humano os MAG e os DAG são muito utilizados nas indústrias alimentícia como emulsificantes e texturizantes. Devido sua atóxicidade a *FDA* (*Food and Drugs Administration* – Administração de Alimentos e Medicamentos) lhe confere o status *GRAUS* (*Generally Recognized as Safe* – Geralmente reconhecido como seguro) (FREITAS *et al.*, 2008; ZHONG *et al.*, 2013).

Assim, neste estudo se avaliou a produção de MAG e DAG via glicerólise dos óleos vegetais de soja, canola, coco e mamona na presença do catalisador organoestânico dibutil dilaurato de estanho (DBTDL). Os catalisadores de estanho(IV) são muito utilizados nas indústrias oleoquímicas em função de suas propriedades químicas e existe vários relatos na literatura sobre seu uso na transesterificação de óleos vegetais (MENDONÇA *et al.*, 2009; DA SILVA, 2013, 2017, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

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

2.2. Objetivos específicos

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

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Óleos vegetais e gorduras animais

Os óleos vegetais, seguidos das gorduras animais e óleos residuais, provenientes de frituras, são as principais fontes de triglicerídeos para produção de biodiesel (RAMOS *et al.*, 2011). As propriedades dos óleos vegetais podem ser descritas por meio da sua composição em ácidos graxos livres, assim, pode-se relacionar o número de carbonos presentes na estrutura e como esses estão ligados, seja por simples ou duplas ligações. Dessa forma, os ácidos graxos podem ser classificados em saturados e insaturados, respectivamente (PLANK *et al.*, 2017). A princípio, todo e qualquer óleo ou gordura pode ser usado para obtenção de monoésteres alquílicos (biodiesel), porém, a escolha da fonte graxa a ser utilizada, deve ser criteriosa, uma vez que suas propriedades químicas influenciam diretamente a qualidade do biodiesel produzido. A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) recomenda, por exemplo, que a acidez do óleo ou gordura utilizado seja menor que 1% (RAMOS *et al.*, 2011; BARRETO *et al.*, 2008).

Por meio do programa Pró-óleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos) do governo federal e sua visão de desenvolvimento sócio ambiental, os óleos vegetais tornaram-se mais atraentes no que diz respeito ao uso para geração de energia (combustão em motores de ciclo diesel). O primeiro relato sobre o uso de óleo vegetal *in natura* ocorreu com Rudolph Diesel há mais de cem anos, onde testou-se óleo de amendoim em um motor de ignição por compressão (DEMIRBAS, 2008; BARRETO *et al.*, 2008).

Tendo em vista o crescente aumento no uso de combustíveis fósseis, materiais derivados de petróleo e a maior preocupação ambiental, instigou-se pesquisadores a desenvolverem metodologias capazes de converter óleos e gorduras em produtos de valor agregado, que vão desde combustíveis à emulsificantes usados na indústria alimentícia (CHATTERJEE *et al.*, 2015). Atualmente, o biocombustível vem a ser uma alternativa verde ao petrodiesel devido as altas no preço do petróleo e as incertezas sobre disponibilidade, assim, há um interesse em usar biodiesel em motores a diesel para diminuir a dependência desse recurso fóssil. Os óleos e gorduras, fontes de triglicerídeos, incluem não apenas aqueles comestíveis, mas também óleos como os de linhaça, de mamona e de tungue (não comestíveis), usados em lubrificantes, tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos e outros fins industriais (DEMIRBAS, 2008).

3.1.1. Óleo de soja

Por meio do desenvolvimento tecnológico e científico, cientistas da China antiga foram os primeiros a domesticar soja selvagem que cresciam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtse. Por meio do melhoramento genético, que com o passar do tempo aprimorou o grão, a soja cultivada atualmente é muito diferente daquela cultivada no passado, onde os recursos eram limitados e a tecnologia reduzida. No início do século XX, com a chegada da soja em território europeu, diversas empresas mundiais despertaram interesse no grão devido sua alta porcentagem de óleo e proteínas que o constituía, porém, as tentativas de

cultivo falharam significativamente com as condições climáticas desfavoráveis encontradas na Rússia, Inglaterra, Alemanha e França (EMBRAPA, 2020).

No Brasil, dois fatores internos fizeram com que a soja começasse a ser cultivada e vista como produto comercial. Primeiro a dependência do cultivo de trigo, principal cultura do sul do país na época, assim a soja poderia ser cultivada na entressafra do trigo em período de verão. Outro fator que implicou o aumento na produção, aconteceu com a demanda de farelo de soja para alimentação de suínos e aves que passaram a ser produzidos no Brasil. Na década de 60, com a manufatura de aproximadamente 500 mil toneladas de soja no país, a produção passou a ser vista como uma necessidade estratégica (EMBRAPA, 2020).

Segundo o relatório de acompanhamento da safra brasileira de grãos, publicado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), estima-se que as exportações tenham aumento estimado para safra 2019/2020 a depender de negociações entre China e Estados Unidos, e também da recuperação do plantel chinês de suínos. Com o aumento do percentual de 11 para 12% de biodiesel em diesel de petróleo, o aumento da economia e da produção de carnes para exportação, o cenário interno do grão deve manter-se aquecido. Sendo assim, podendo haver uma alta nos preços da soja no mercado interno em 2020, proveniente da baixa disponibilidade do grão em estoque, que deve se manter assim por mais de um ano (CONAB, 2019). Ainda, vale ressaltar que apesar das incertezas causadas pela pandemia por Covid-19 o presidente da CONAB Guilherme Bastos em nota publicado no portal da companhia em 6 de abril de 2020 afirma que a produção agrícola do grão não foi atingida e que a colheita superou a marca para o mesmo período do ano anterior (CONAB, 2020).

Devido às preocupações ambientais e de saúde, tem-se estimulado cada vez mais a produção de biodiesel, usando como matéria-prima a soja, uma oleaginosa que apresenta diversas vantagens para essa aplicabilidade. Este fato faz a comunidade científica desenvolver diariamente pesquisas em oleoquímica, estimulando a produção do grão e colaborando no desenvolvimento da ciência e tecnologia (DA SILVA *et al.*, 2017, 2019). A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos presentes no óleo de soja.

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

Representação	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
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	Estearico	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: DA SILVA (2018).

Diante disso, com os crescentes aumentos na porcentagem de biodiesel ao diesel no país, a soja ganha destaque na produção nacional, impactando diretamente o mercado, consequentemente, aumentando o preço do grão. No Brasil, a oleaginosa corresponde a cerca de 75% das matérias primas para produção desse biocombustível, vale ressaltar que em 2019 a soja correspondia a 70% e que em outros anos, sua participação na produção de biodiesel chegou a superar 80%, o que pode ser explicado pela alta disponibilidade da matéria prima em território nacional (BIODIESELBR, 2019).

3.1.2. Óleo de coco

Os primeiros relatos, indicam que o coco (*Cocos Nucifera L.*) surgiu originalmente no sudeste asiático, basicamente nas ilhas entre os oceanos Índico e Pacífico. A partir disso, a cultura percorreu o globo, chegando à Índia e em seguida, para o leste africano. Posteriormente, com a descoberta do Cabo da Boa Esperança, passou a ser também cultivada no oeste africano, e logo após, passou a ser introduzida nas américas e regiões tropicais do globo (FONTES e FERREIRA, 2006).

No Brasil, o coqueiro foi introduzido originalmente em 1553 pelos portugueses que chegavam ao país, ainda no século XVI, a cultura do coco passou a ocupar o litoral nordeste, devido seu clima tropical, o que favoreceu o cultivo na região. Atualmente, os coqueiros também podem ser encontrados nas regiões sudeste, sul e semiárida do nordeste brasileiro, graças a incentivos do governo federal, através de projeto de incentivo à cocoicultura, com a finalidade de desenvolvimento econômico e sustentável da região inserida (FONTES e FERREIRA, 2006; ARAÚJO *et al.*, 2009).

O coco produzido nacionalmente possui diversas utilidades, seja sendo consumido por meio do processamento do endosperma sólido submetido a secagem (copra) ou fresco. A indústria alimentícia faz uso principalmente de coco fresco para produção de leite de coco, coco ralado, bolos e afins. Ademais, devido sua alta porcentagem de ácido láurico na composição do óleo de coco, como pode ser visto na Tabela 2, uma de suas principais aplicabilidade é nas indústrias cosméticas, além disso, a fibra do coco pode ser usada na confecção de tapetes e também nos enchimentos de estofados em automóveis, mostrando uma ampla aplicabilidade do fruto, seja na indústria alimentícia ou de química fina (ARAÚJO *et al.*, 2009; PINHO e SOUZA, 2018).

Além dos usos tradicionais do coco, seja ele *in natura* ou de forma derivada, outro uso vem sendo estudado por pesquisadores, com o desenvolvimento de metodologias para aplicabilidade do óleo na produção de biodiesel (ARAÚJO *et al.*, 2009), sendo mais uma forma alternativa de fonte lipídica, o que colabora para o aumento do cultivo do fruto por pequenos produtores, tendo em vista sua baixa exigência de condições climáticas e de solo (FONTES e FERREIRA, 2006).

Tabela 2: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de coco.

Representação	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
C8:0	Caprílico	6,1
C10:0	Cáprico	4,7
C12:0	Láurico	42,5
C14:0	Mirístico	19,9
C16:0	Palmítico	11,6
C18:0	Esteárico	2,2
C18:1	Oleico	9,4
C18:2	Linoléico	3,4

Fonte: Adaptado, ARAÚJO *et al.* (2009).

3.1.3. Óleo de mamona

A mamona, com nome científico *Ricinus communis L.* pertence à família das *Euphorbiaceae*. Alguns relatos mostram que a oleaginosa é originária da Ásia e África, mas também há registros de filósofos gregos que apontam que os egípcios faziam o uso de óleo de mamona em lamparinas (iluminação) e na síntese de unguentos usados em rituais (EMBRAPA, 2020; CANGEMI *et al.*, 2010). Alguns nomes populares como, mamoneira, carrapateira, bafureira, baga e palma-criste podem ser atribuídos no Brasil (EMBRAPA, 2020).

Devido as condições climáticas favoráveis encontradas no nordeste brasileiro, os portugueses começaram o cultivo da mamona que se desenvolveu rapidamente. Após povoar as terras nordestinas, o cultivo alastrou-se por todo país, assim, hoje a oleaginosa pode ser encontrada de norte ao sul devido as condições tropicais encontradas no Brasil (CANGEMI *et al.*, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2017). O objetivo dos portugueses ao trazer a mamona para o país, era a aplicação do seu óleo na lubrificação dos eixos das carroças da época. Com o passar dos anos, o Brasil se desenvolveu e hoje ocupa a terceira posição no cultivo de mamona, ficando atrás apenas da China e Índia que detém cerca de 90% da produção mundial (CANGEMI *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, com a crescente busca por sustentabilidade, o aumento no uso de biocombustíveis e a alta demanda do setor produtivo, a agricultura da mamona tem sofrido um aumento considerável (CONAB, 2019; EMBRAPA 2020). Assim, a ricinoquímica vem se desenvolvendo e expandido a diversidade de produtos industriais obtidos a partir do óleo de mamona. A Figura 1 mostra a distribuição da produção agrícola de mamona. As aplicabilidades para óleo de mamona são inúmeras, sendo utilizado em diversos processos industriais, como por exemplo, na fabricação de lubrificantes de baixa temperatura, bases para tintas, cosméticos, drogas farmacêuticas, nylon, matéria plástica e entre outros (BIODIESELBR, 2006). A Tabela 3 apresenta a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona.

Figura 1: Mapa da produção agrícola de mamona no Brasil.



Fonte: Adaptado, CONAB (2019).

Tabela 3: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de mamona.

Representação	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
C16:0	Palmítico	1,6
C18:0	Esteárico	1,6
C18:1	Oleico	5,2
C18:1(OH)	Ricinoleico	84,3
C18:1(2OH)	9,10-Dihidroxiesteárico	0,2
C18:2	Linoleico	6,0
C18:3	Linolêncio	0,7

Fonte: Adaptado, DU *et al.* (2019) e HUANG *et al.* (2015).

Como pode ser observado na Tabela 3, onde mostra a pluralidade dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona, o que garante seu vasto emprego nas mais diversas áreas da química (BIODIESELBR, 2006). Um dos grandes diferenciais do óleo de mamona em relação aos demais óleos vegetais, está relacionado com a presença da hidroxila no carbono 12 e a presença da dupla ligação cis entre carbonos existentes no carbono 9 e 10, onde essa sutil diferença lhe atribui a capacidade de ser o único glicerídeo solúvel em álcool e sua elevada viscosidade (cerca de 11 vezes superior ao óleo de soja). Além disso, essas características garante a possibilidade para realização de inúmeras reações químicas devido composição estrutural e suas funcionalidades (BIODIESELBR, 2006; QUEIROZ *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2019).

Ademais, não é apenas o óleo da mamona que possui interesse comercial, mas também a torta (biomassa) produzida no processo de extração do óleo, onde apresenta elevados teores de nutrientes, o que viabiliza seu uso como fertilizante para solos enfraquecidos. Dessa forma, pode-se dizer que da mamoneira aproveita-se tudo, desde sua biomassa, até o óleo vegetal, o que incentiva pequenos agricultores a cultivar essa oleaginosa, uma vez que os cuidados e exigências do cultivo são muito baixas (CANGEMI *et al.*, 2010; EMBRAPA, 2020). A Tabela

4 apresenta alguns setores de aplicação dos óleos e dos corpos graxos obtidos através da mamona.

Tabela 4: Setores de aplicação dos óleos e ácidos graxos obtidos a partir da mamona.

Óleos e corpos graxos	Aplicações industriais
Ácidos graxos e derivados	Plásticos, agentes de higiene e limpeza, sabões, cosméticos, corantes têxteis, borracha, lubrificantes, indústria de couro e papel.
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Cosméticos, agentes de higiene e limpeza, biodiesel.
Glicerol e derivados	Cosméticos, pasta dental, produtos farmacêuticos, cosméticos, lacas, plásticos, resinas sintéticas, explosivos e processamento de celulose.
Álcoois graxos e derivados	Agentes de higiene e limpeza, têxteis, cosméticos, indústrias de couro e papel.
Aminas graxas e derivados	Mineração, biocidas, indústrias têxteis e fibras, aditivos para óleos minerais.
Óleos secantes	Lacas, corantes e vernizes
Derivados de óleos neutros	Sabões

Fonte: CANGEMI *et al.* (2010).

Como pode ser observado, a ricinoquímica vem se desenvolvendo na elaboração de produtos que têm o óleo de mamona como produto principal, onde pode-se destacar a produção de biodiesel e a de polímero, assim, mostrando a relevância da mamona no âmbito social, econômico e científico (BIODIESELBR, 2006; CANGEMI *et al.*, 2010).

3.1.4. Óleo de canola

Através do cultivo iniciado no Brasil nos anos 70, a canola (*Brassica napus L.* e *Brassica rapa L.*) surgiu do melhoramento genético da colza. O plantio dessa oleaginosa começou no país pela região sul, nos estados do Paraná e Rio Grande do Sul. Os grãos manufaturados no Brasil apresentam cerca de 38% de óleo e percentual de proteína entre 24 a 27%, o que lhe garante a possibilidade de aplicação tanto nas indústrias oleoquímicas para produção de biodiesel, mas também nas indústrias alimentícias onde o farelo do grão pode ser utilizado como suplemento proteico em ração para animais (TOMM *et al.*, 2009; EMBRAPA, 2020). A Figura 2 ilustra os estados produtores de canola e sua capacidade produtora (CONAB, 2019).

Figura 2: Mapa da produção agrícola de canola no Brasil.



Fonte: Adaptado, CONAB 2019.

Devido sua capacidade proteica, energética, sua porcentagem em triglicerídeos e possuir vitamina E a canola pode ser utilizada nos mais diversos setores industriais como relatado na literatura (JONES *et al.*, 2014; JANG *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2015; PILLAI *et al.*, 2018). Sua diversidade quanto sua aplicação pode ser relacionada com as propriedades e características químicas presente no grão, a Tabela 5 mostra composição em ácidos graxos do óleo de canola.

Tabela 5: Composição percentual de ácidos graxos do óleo de canola.

Representação	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
C16:0	Palmítico	4,1
C18:0	Esteárico	1,8
C18:1	Oleico	63,9
C18:2	Linoleico	20,4
C18:3	Linolênico	9,8

Fonte: Adaptado, JONES *et al.* (2014).

Dentre as oleaginosas existentes, a canola apresenta uma grande importância socioeconômica, uma vez que ela pode ser cultivada na entressafra de outras culturas, como por exemplo, ser produzida em consórcio com a soja, onde essa é produzida na safra de verão e a canola por sua vez na de inverno, otimizando dessa forma a produção e aumentando o faturamento, fazendo com que a região cresça socioeconomicamente (TOMM *et al.*, 2009; CONAB, 2019). Apesar de sua vasta aplicabilidade, a destinação do grão canola se destaca para produção de biodiesel, principalmente na Europa, apresentando o padrão de referência naquele mercado, enquadrando-se na norma EN14214 do Comitê Europeu de Normalização (CEN) (RAMOS *et al.*, 2011). Dessa forma, percebe-se o papel estratégico do grão para produção do biocombustível, gerando renda e desenvolvendo a região inserida (EMBRAPA, 2020).

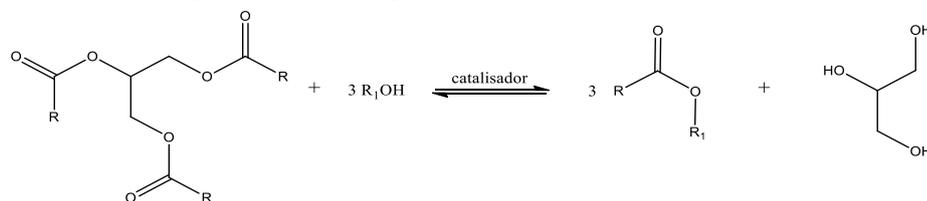
3.2. Biodiesel

Segundo a Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (*ASTM*), o biodiesel é definido como éster metílico derivado de matéria prima lipídica, tendo como fontes principais óleos vegetais e gorduras animais. Assim, é considerado um biocombustível, por ser oriundo de fontes renováveis de energia. Sendo um alternativo ao diesel proveniente do petróleo (DEMIRBAS, 2008; AVHAD e MARCHETTI, 2015). Devido preocupações ambientais e de saúde, tem-se incentivado o aumento da porcentagem de biodiesel ao diesel convencional, por sua natureza renovável e por ser menos poluente quando comparado com o diesel fóssil e além disso, pode ter suas fontes esgotadas (MELERO *et al.*, 2012). Portanto, como citado, o biodiesel apresenta inúmeras vantagens, tanto técnicas quanto energéticas sobre o diesel convencional de petróleo, podendo ser um substituinte ao diesel fóssil.

Os principais componentes dos óleos vegetais e das gorduras animais são os trigliceróis (TAG) que são constituídos por diferentes ácidos graxos (AG) que influenciam suas propriedades físicas e químicas, conseqüentemente, também afeta a qualidade do biodiesel. Em território brasileiro, este biocombustível é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em sua Resolução ANP de número 07/2008, enquanto que nos Estados Unidos predomina a norma *ASTM D6751* e na Europa a norma *EN14214* do Comitê Europeu de Normalização (*CEN*) (RAMOS *et al.*, 2011). Existem dois tipos de ácidos graxos: ácidos graxos saturados contendo ligação simples carbono-carbono e ácidos graxos insaturados que incluem uma ou mais ligação dupla entre carbonos (MARCHETTI, 2012; ONG *et al.*, 2013). Sendo assim, tendo preferencialmente duas rotas reacionais para produção dos ésteres metílicos (biodiesel), a transesterificação e a esterificação (TRAN *et al.*, 2018).

A principal rota para produção dos monoésteres alquílicos é a transesterificação. Nessa metodologia, um mol de triglicerídeo (TAG) reage com três mols de um álcool de cadeia curta resultando na produção de três mols do monoéster alquílico e um mol de glicerol, usa-se corriqueiramente metanol ou etanol na presença de catalisador, podendo ser utilizados catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos (AVHAD e MARCHETTI, 2015), a Figura 3 esquematiza o processo.

Figura 3: Transesterificação de óleos vegetais.



“R” representa grupamentos alquilas e “R₁” representa o grupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação.

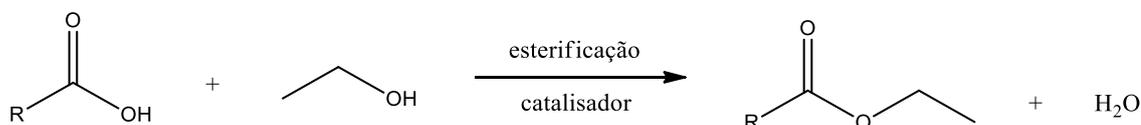
Fonte: Adaptado, AVHAD e MARCHETTI, (2015).

No processo de catálise homogênea para produção de biodiesel, a rota mais usada é a metanólise (transesterificação metílica) de óleos vegetais. Tendo dessa maneira, os alcóxidos metálicos como os principais catalisadores utilizados, podendo ser adicionado diretamente ao

meio reacional ou produzido *in situ* por meio da dissolução de hidróxido de sódio ou potássio em álcool metílico ou etílico utilizado na transesterificação (AVHAD e MARCHETTI, 2015). A transesterificação de óleos vegetais também pode ocorrer via catálise ácida, entretanto, as condições reacionais precisam ser alteradas, pois, faz-se necessário o uso de temperaturas mais brandas, solicitando dessa maneira, condições mais energéticas de trabalho, como além do aumento da temperatura e também o aumento da razão molar álcool:triglicerol, sendo comum o uso da razão até em 30:1 na transesterificação (RAMOS *et al.*, 2011).

A rota secundária para produção de ésteres metílicos é a esterificação, a qual consiste em converter ácidos graxos, normalmente com cadeia carbônica entre 18 a 22 carbonos, em monoésteres alquílicos, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Esterificação de ácidos graxos.



“R” representa o grupamento alquila do álcool utilizado como agente na esterificação.

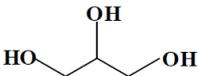
Fonte: Adaptado, AVHAD e MARCHETTI (2015).

Os ácidos graxos utilizados no processo de produção de biodiesel são matérias primas de alto valor agregado, o que impossibilitam seu uso direto por essa rota na síntese desse biocombustível, porém, essa metodologia ganha força quando usada combinada com a transesterificação de óleos vegetais, pois, como se sabe, óleos vegetais são ricos em ácidos graxos livres, o que viabiliza o uso do processo híbrido, aumentando dessa forma o rendimento reacional.

3.3. Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol), descrito e isolado pela primeira vez pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele em 1779 ao aquecer azeite na presença de óxido de chumbo (LYADOV e KHADZHIEV, 2017), notou-se no fim do processo a separação de fases, onde o líquido mais denso recebeu o nome de glicerol, devido seu sabor adocicado (do grego, *glykos* = doce). Comumente, encontra-se o glicerol por seu nome comercial glicerina, onde essa, por sua vez, deve apresentar no mínimo 95% em massa de glicerol (MOTA *et al.*, 2017). A Tabela 6 mostra algumas das propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C.

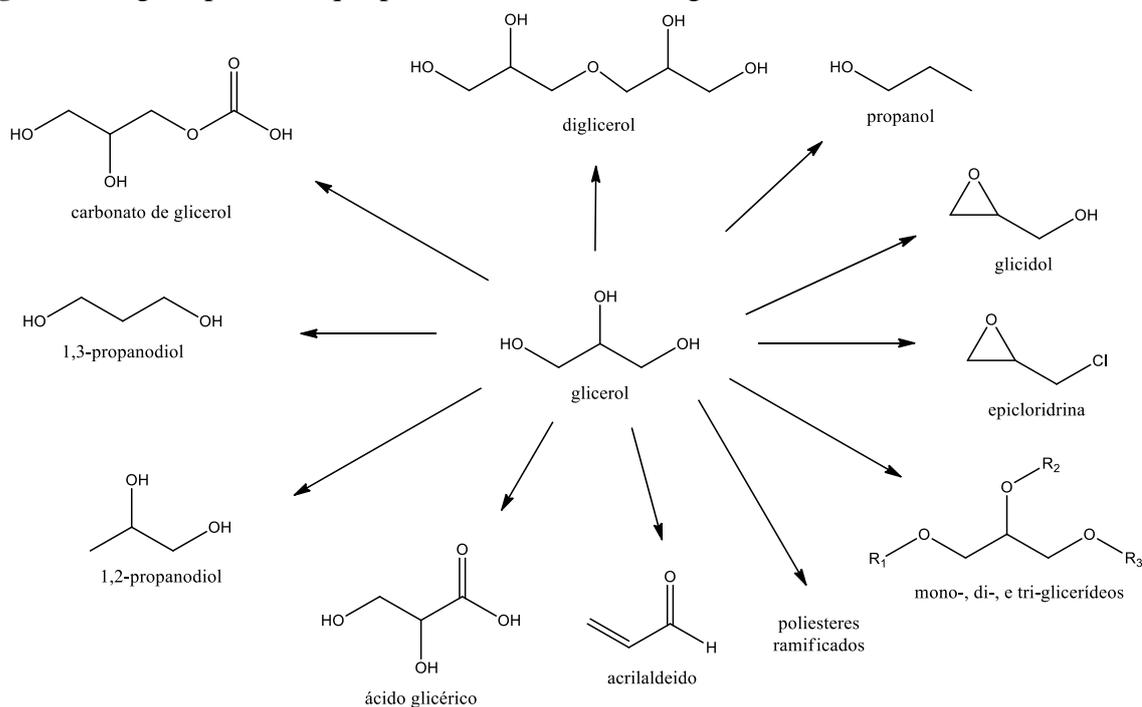
Descrição	
Fórmula química	$C_3H_5(OH)_3$
Forma estrutural	
Massa molecular	92,0938 g mol ⁻¹
Densidade	1,261 gcm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Capacidade calorífica	4,32 kcal g ⁻¹
Tensão superficial	64,00 mN m ⁻¹

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

Durante muitos anos, o glicerol foi usado principalmente como componente de várias formulações e não foi considerado como matéria-prima para a produção de outras substâncias, por causa de seu alto custo, em virtude do seu principal meio de síntese, onde, por um processo de cloração, o propeno era convertido em cloreto de alil, que posteriormente, era convertido a glicerol, por meio de outras reações (CINTAS *et al.*, 2014) Todavia, nas últimas décadas, a situação mudou bruscamente com a crescente produção de biodiesel via transesterificação, uma vez que, em sua produção, forma-se em média 10% em massa de glicerina em relação ao triglicerídeo usado. De acordo com a estimativa de especialistas, cerca de 6 milhões de toneladas de glicerol serão produzidas no mundo anualmente até 2025. O aumento de sua produção deve-se principalmente ao aumento da produção de biodiesel e ácidos graxos (CIRIMINNA *et al.*, 2014; LYADOV e KHADZHIEV, 2017).

O excesso de glicerol gerado por meio da produção de biodiesel mundial, gerou consequentemente um aumento significativo em sua disponibilidade, consequentemente, causando uma diminuição em seu preço, fato que tem inspirado pesquisadores a desenvolver métodos para convertê-los em produtos de valor agregado, como pode-se ver na Figura 5 (MELERO *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2017).

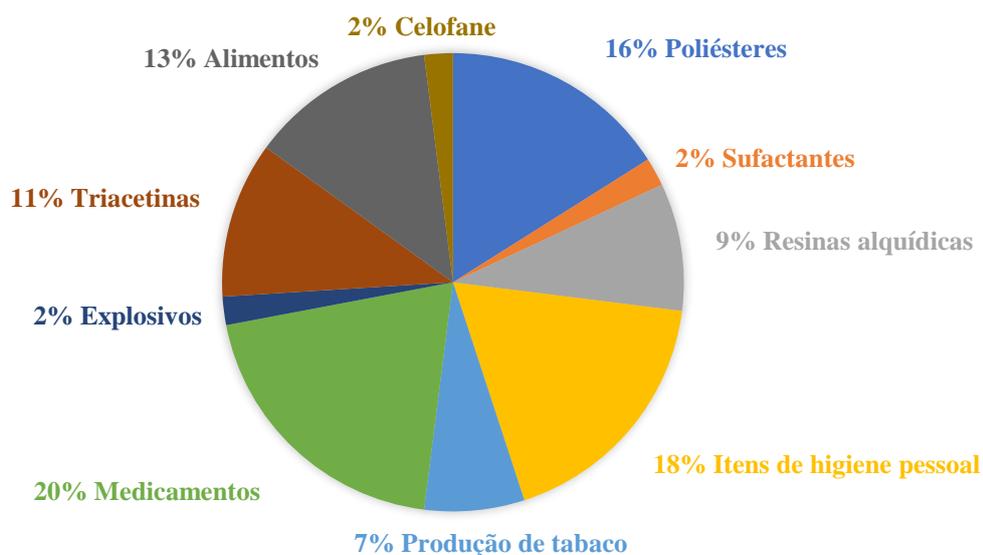
Figura 5: Alguns produtos que podem ser obtidos com glicerol.



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

Como pode ser observado (Figura 6) o glicerol se mostra como um importante insumo químico na síntese orgânica industrial, uma vez que serve como bloco de construções em várias rotas sintéticas para produtos de alto valor agregado e com diversas aplicações, conforme a Figura 6 (CINTAS *et al.*, 2014).

Figura 6: Distribuição percentual do mercado de glicerol em diversos setores industriais.



Fonte: Adaptado, GHOLAMI *et al.* (2014).

Dessa forma, como ilustrado na Figura 6, o glicerol possui uma grande gama de aplicabilidade, desde síntese de explosivos à emulsificantes para indústria alimentícia, movendo e impulsionando o mercado e as pesquisas, tanto na oleoquímica, quanto na gliceroquímica (MELERO *et al.*, 2012; GHOOOLAMI *et al.*, 2014). O setor de higiene pessoal e farmacêutico, acaba por ficar com a maior porcentagem no uso do glicerol, devido sua atoxicidade, biodegradabilidade e comestibilidade. Na produção de drogas farmacêuticas, o glicerol é usado para dissolver componentes ativos, manter o conteúdo com umidade definida das formas de comprimidos e ajustar a viscosidade das formas líquidas, por exemplo, na produção de xaropes para a tosse e gotas para os ouvidos. Na indústria de alimentos, o glicerol é usado como solvente, adoçante e conservante. Cerca de 7% de toda a quantidade de glicerol produzida no mundo é usada na produção de tabaco como umectante para preservar o sabor e o cheiro. Cerca de 2% de glicerol é utilizado na produção de trinitrato de gliceril, um explosivo amplamente utilizado para fins civis (LYADOV e KHADZHIEV, 2017).

3.4. Monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG)

Os monoacilgliceróis (MAG), muito utilizados nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas, são monoésteres derivados de ácidos graxos presentes em óleos vegetais ou gordura animal e glicerol. Devido suas propriedades atóxicas ao organismo humano, as indústrias de química fina fazem o uso dos monoacilgliceróis para fabricação de novos produtos de valor agregado significativo, como emulsificantes e texturizantes, também, lhe é atribuído o status *GRAUS* (*Generally Recognized as Safe* – Geralmente reconhecido como seguro) pela *FDA* (*Food and Drugs Administration* – Administração de Alimentos e Medicamentos) por ser um surfactante não iônico, sendo assim, não apresentando risco à saúde humana (FREITAS *et al.*, 2008; ZHONG *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, com a crescente busca por produtos desenvolvidos de formas sustentáveis, os monoacilgliceróis (MAG) e os diacilgliceróis (DAG) são produzidos hoje em dia por meio de reações entre gorduras animais ou óleos vegetais com glicerol e possuem elevado interesse industrial, em virtude de sua versatilidade (FREGOLETE *et al.*, 2009). Atualmente, cerca 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas têm como base os MAG, dessa forma, seu uso como emulsificante está relacionado com a fabricação de manteigas, doces, loções, molhos e entre outros, no setor alimentício. Por outro lado, nas indústrias farmacêuticas, é usado como emplastos, permitindo que o medicamento seja liberado gradualmente no organismo, e nas indústrias cosméticas seu uso é como texturizantes, auxiliando dessa maneira a consistência de cremes e loções (FELTRE e OLIVEIRA, 2013).

Os MAG e os DAG apresentam características e propriedades físico-químicas semelhantes por serem moléculas anfífilas e apresentarem estruturas similares aos triglicerídeos (TAG), componente majoritário em óleos vegetais (cerca de 95% em massa), sendo assim, são caracterizados como líquidos viscosos incolores, semelhante ao glicerol, contudo, com massa molecular superior e menor volatilidade, sendo ainda solúveis em soluções aquosas. Ainda, enquadra-se como mono e di ésteres de glicerol onde o grupamento hidroxila

do poliálcool é esterificado com ácidos graxos (FREGOLETE *et al.*, 2009; DA SILVA, 2018). A Tabela 7 exemplifica as principais aplicações para os MAG.

Tabela 7: 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.

Fonte: DA SILVA (2018).

Assim, a depender da rota e materiais utilizados os MAG e os DAG podem possuir aplicações distintas, desde o uso nas indústrias farmacêuticas, até o uso nas indústrias alimentícias. Entretanto, destaca-se o uso para as indústrias alimentícias devido as crescentes preocupações com alimentação saudável, livre de reações de polimerização e de gorduras trans, tendo a rota enzimática como a mais empregada para essa aplicação (FEITAS *et al.*, 2008).

3.4.1. Rotas de obtenção de MAG e DAG

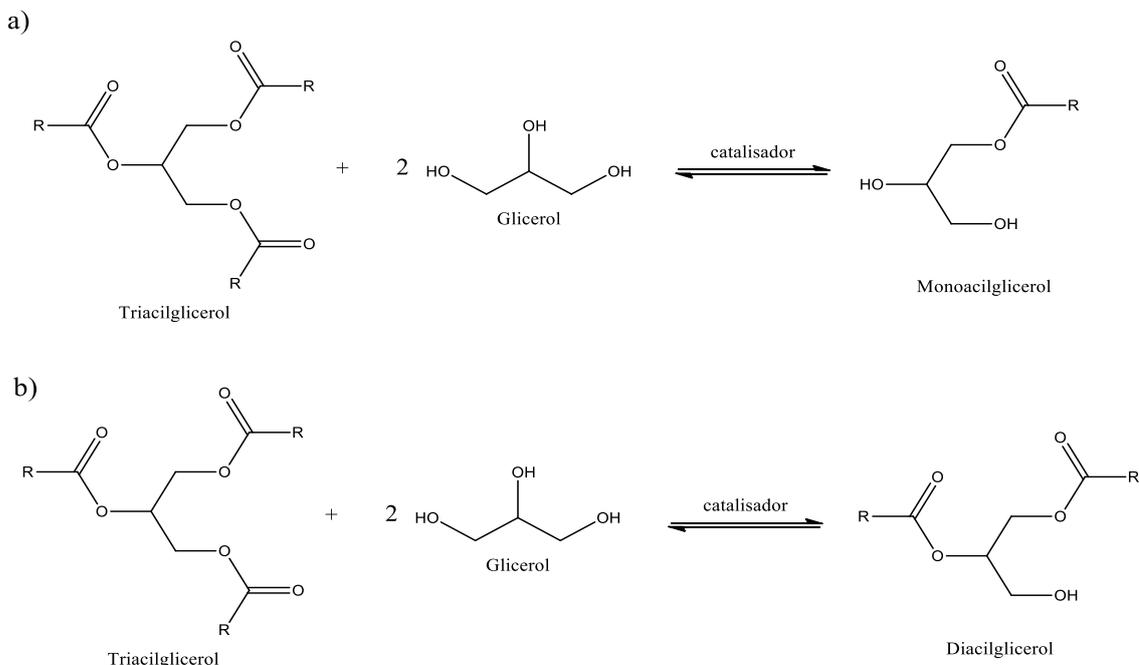
A fim de agregar valores ao glicerol gerado pela produção de biodiesel, pesquisadores de todo o mundo buscam desenvolver metodologias para o converter em produtos com vasta aplicação industrial (DA SILVA *et al.*, 2017). Assim, os MAG e os DAG podem ser obtidos via glicerólise, esterificação ou até mesmo por hidrólise, onde essas reações podem ser catalisadas por enzimas ou catalisadores inorgânicos (CHEONG *et al.*, 2007; ZHONG *et al.*, 2010).

3.4.1.1. Glicerólise de triglicerídeos

Os MAG e os DAG produzidos por glicerólise são obtidos geralmente livre de solventes, onde, apenas o óleo vegetal (fonte de TAG) reage com o glicerol para formação dos acilglicerídeos (DA SILVA, 2018). A Figura 7 ilustra o esquema de reação entre o TAG com o

glicerol, onde percebe-se que para cada mol de TAG utilizado pode se obter três mols de MAG quando empregado glicerol excesso. Vale ressaltar que, a produção de DAG é mais seletiva quando não usado glicerol em excesso e a obtenção de MAG é favorecida quando há glicerol em excesso no meio reacional, como relatado na literatura (FELTES, 2011).

Figura 7: Reação global de glicerólise para a produção de a) MAG e b) DAG.



Fonte: Adaptado, FELTES (2011).

São propostas sete etapas reacionais para obtenção dos MAG e DAG, onde são numeradas de 1 a 7. Na etapa (1) ocorre a total produção de MAG, onde pela reação global da rota, o TAG reage com o glicerol gerando MAG, em (2) tem-se a reação entre TAG e glicerol em proporções molares equivalentes, obtendo-se MAG e DAG, também em proporções estequiométricas iguais, em (3) o DAG formado em etapas anteriores, reage com o glicerol produzindo dois mols de MAG, em (4) ocorre a reação entre o TAG com o MAG em proporções equivalentes gerando dois mols de DAG, nas (5), (6) e (7) o que ocorre é a reação de hidrólise, onde essa acontece de forma paralela, dessa forma, tanto o TAG, quanto o MAG e o DAG podem reagir com a água que possa existir no meio reacional (SOLAESA *et al.*, 2016).



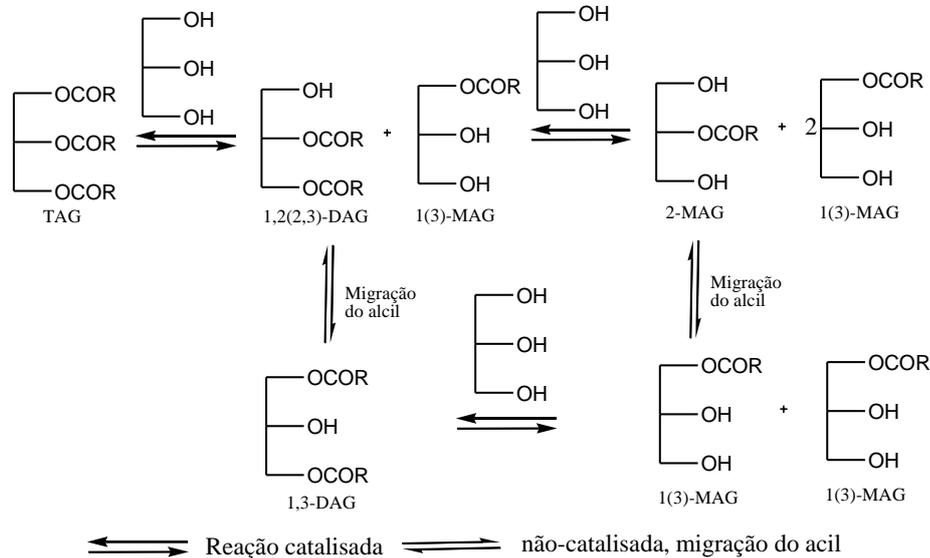


GLI = glicerol e AGL = ácidos graxos livres.

Fonte: Adaptado SOLAESA *et al.* (2016).

A Figura 8 apresenta os produtos que podem ser obtidos via glicerólise de TAG com glicerol, que como pode ser observado, há a existência de isômeros, como o 1(3) MAG, 2 MAG, 1,3 DAG, 1,2 DAG e TAG que não reagiu.

Figura 8: Reação para a produção de MAG através da glicerólise de TAG.



Fonte: Adaptado, ZHONG *et al.* (2014).

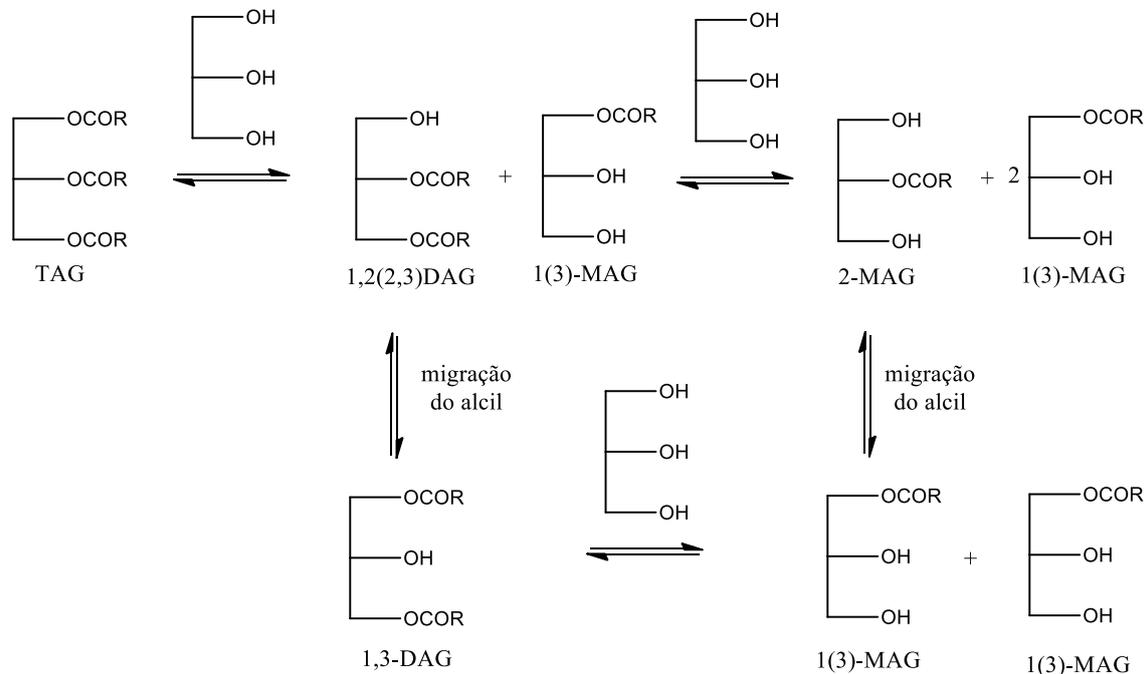
Nas indústrias oleoquímicas, os MAG e os DAG são obtidos por glicerólise de óleos vegetais na presença de catalisadores inorgânicos como os hidróxidos de sódio, potássio e cálcio, fazendo uso de condições severas de temperaturas entre 220 a 250 °C, tais circunstâncias tem como principal objetivo, aumentar a solubilidade entre o glicerol com o óleo vegetal. Entretanto, tais fatores podem apresentar inconvenientes aspectos, como sabor de queimado e cor escura como relatado na literatura (DOS SANTOS e REZENDE, 2012).

3.4.1.2. Esterificação de ácidos graxos com glicerol

Outra rota sintética para produção de MAG e DAG é a esterificação, ao contrário da glicerólise, onde o triglicerídeo reage com o glicerol, na esterificação, o glicerol reage com ácidos graxos. A Figura 9 representa o esquema reacional da esterificação para obtenção dos acilglicerídeos, como pode ser observado, o glicerol pode ser esterificado nas três posições de suas hidroxílicas, com a formação de 1(3) MAG, 2 MAG, 1,2 DAG, 1,3 DAG e TAG. Pode-se observar ainda que a esterificação é a reação inversa da hidrólise dos acilgliceróis, assim a

remoção da água se faz necessária para haver um maior rendimento em MAG e DAG, respectivamente (DA SILVA, 2018).

Figura 9: Reação geral para a esterificação de ácidos graxos livres com glicerol.



Fonte: Adaptado, FREITAS *et al.* (2008).

Por essa rota, usualmente se utiliza os catalisadores ácido sulfúrico e p-toluenossulfônico (via catálise homogênea), porém com seletividade em MAG reduzida. Algumas reações secundárias indesejáveis podem ocorrer quando se emprega esses catalisadores ácidos, como por exemplo, a degradação dos ácidos graxos (oxidação e dimerização) ou do glicerol (polimerização, desidratação em acroleína e também oxidação). Ademais, problemas como corrosão de equipamentos e a difícil separação, são apresentados quando utilizados esses catalisadores, devido sua acidez e homogeneidade no sistema, dificultando dessa forma, sua remoção e conseqüentemente, inviabilizando sua possível reutilização (DOS SANTOS e REZENDE, 2012).

Diante disso, cientistas realizam estudos diariamente com a finalidade de propor catalisadores alternativos, que possam diminuir os problemas causados pelos catalisadores clássicos. Da Silva e colaboradores, estudaram a reação de esterificação utilizando como reagentes o ácido oleico e glicerol na presença de complexos de estanho(IV), onde foram avaliadas diferentes temperaturas, 140, 160 e 180 °C, a razão molar dos reagentes e catalisador. Onde se observou boa eficiência para o uso de complexos de estanho(IV), sobretudo, quando utilizado o dibutil dilaurato de estanho. Ainda, notou-se uma redução de cerca de 15% na energia de ativação, quando utilizado o complexo de estanho(IV) como catalisador para reação em questão (DA SILVA *et al.*, 2019).

Também, vale ressaltar que outros catalisadores são estudados e não apenas os a base de estanho(IV) para essa reação. Como por exemplo, Kotwal e seus colaboradores, investigaram a ação do complexo sólido de cianeto de metal duplo (DMC) de Fe-Zn na

esterificação de diversos ácidos graxos com glicerol, chegando a obter até 95% de conversão do ácido oleico em apenas uma hora reacional (KOTWAL *et al.*, 2011). Todavia, Williamson e seus colaboradores, fizeram a utilização de catalisadores a base de fosfônio (brometo de alil trifetilfosfônio) ($C_{21}H_{20}BrP$, 99%) para catalisar a esterificação entre o ácido oleico e glicerol, em condições semelhantes aos demais pesquisadores, seus resultados também foram satisfatórios, com redução na energia de ativação da reação e também a conversão de cerca de 95% do ácido oleico após 30 minutos (KOTWAL *et al.*, 2011). O que mostra o interesse em estudar catalisadores alternativos para reação de esterificação de ácidos graxos com glicerol.

3.5. Catalisadores

Há mais de 2000 anos, os catalisadores são utilizados pela humanidade. Foi na produção de vinho, queijo e pão que se tem os primeiros relatos quanto suas obtenções por rota catalítica. Notou-se que sempre antes de uma batelada e outra, fazia-se necessário a adição de uma pequena quantidade da batelada anterior à batelada seguinte. No entanto, somente no ano de 1835, Berzelius através de observações feitas por químicos anteriores, pôde sugerir que aquelas pequenas quantidades eram cruciais para o desenvolvimento da reação, então, atribuiu-se a essa força “misteriosa” a nomeação de força catalítica. Em 1894, Ostwald ampliou as conclusões obtidas por Berzelius, afirmando que catalisadores eram substâncias que aceleravam a taxa de variação com que a reação se propagava sem serem consumidas no processo. Desde os trabalhos de Berzelius, os catalisadores têm apresentado um importante papel no cenário mundial. Quanto aos principais usos para sistemas catalíticos, estão em sua maioria no setor de refino de petróleo (petroquímico) e para produção de insumos químicos (OYAMA e SOMORJAI, 1988).

Catalisadores são definidos como espécies químicas que afetam a velocidade de uma reação química, mas que saem do processo sem modificações. Um catalisador no geral, altera a taxa de variação com que reagentes estão sendo gastos e produtos estão sendo formados, fornecendo um caminho alternativo menos energético (mecanismo de reação cineticamente e termodinamicamente mais estável) para que a reação possa se desenvolver. Vale ainda lembrar, que os catalisadores podem tanto acelerar quanto retardar (nesse caso, chamado inibidor) um processo, todavia, somente a velocidade da reação é alterada, sem afetar seu equilíbrio químico (FOGLER, 2014; BALL, 2015).

3.5.1. Catalisadores de Sn(IV)

Os catalisadores de Sn(IV) são complexos organometálicos classificados com caráter ácido de Lewis, que podem apresentar diferentes ligantes em sua estrutura, porém, com estanho como centro metálico. Por sua vez, esses catalisadores são muito usados nas indústrias oleoquímicas devido suas propriedades frente as reações envolvidas nas transformações nesse setor. Diversos trabalhos relatam seu uso na produção de monoésteres metílicos ou etílicos por transesterificação de óleos vegetais e por esterificação de ácidos graxos (MENDONÇA *et al.*, 2009; DA SILVA, 2013).

O dietil dicloro estanho foi o primeiro complexo organoestânico desenvolvido. Foi sintetizado pela primeira vez em 1849, pelo químico Frankland. Contudo, seu uso comercial

ocorreu quase um século após sua descoberta, com a finalidade de estabilizar policloreto de vinila (PVC) diante do calor decorrente do processo. Desde então, diversas aplicações industriais e biológicas foram desenvolvidas por pesquisadores (MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015). Na Tabela 8 são apresentadas algumas aplicações para os compostos de estanho.

Tabela 8. Algumas aplicações para os compostos organoestânicos.

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

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

Fonte: DA SILVA, 2018.

Obtido principalmente pela mineração da cassiterita (óxido de estanho – SnO_2) o estanho é classificado como um metal representativo (família 4ª ou 14 da tabela periódica), pouco reativo na forma metálica, sendo assim, muito utilizado na produção de ligas metálicas e também no revestimento de outros metais para os proteger de corrosão, pode-se ainda ser usado na fabricação de embalagens para bebidas e alimentos, além dessas aplicações, cita-se também seu uso na produção de soldas (SARAIVA, 2015).

Diante do exposto, observa-se que são diversas as aplicações industriais para os complexos organoestânicos, por exemplo, na transesterificação de óleos vegetais (MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015; DA SILVA *et al.*, 2017; MENDONÇA *et al.*, 2008), na esterificação de ácidos graxos (DA SILVA, 2013; DA SILVA *et al.*, 2019), na hidrólise de triglicerídeos (DA SILVA *et al.*, 2016) e na síntese de poliuretanas (SUAREZ *et al.*, 2007). Vale ressaltar ainda que, os catalisadores de estanho apresentam a maior produção e uso em nível mundial, independente da rota sintética.

Há diversos relatos na literatura quanto ao uso de catalisadores de estanho(IV) em oleoquímica, podendo citar por exemplo, trabalhos realizados por Mendonça e colaboradores, onde desenvolveram estudos sobre a transesterificação de óleo de soja na presença de complexo organoestânico para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (MENDONÇA *et al.*, 2009). Serra e colaboradores, desenvolveram trabalhos semelhantes, onde se avaliou a atividade catalítica dos complexos de estanho(IV) também na transesterificação dos óleos de soja e mamona (SERRA *et al.*, 2011), outro trabalho relatado, é o desenvolvido por Da Silva, onde se estudou os catalisadores dimetil bis (2,4-pentanedionato) de estanho (IV) e dicloro bis (2,4

pentanedionato) de estanho(IV) na obtenção de biodiesel à partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos (DA SILVA, 2013). Dessa forma, percebe-se que os catalisadores de estanho(IV) são muito utilizados no ramo de oleoquímica com desempenhos satisfatórios.

As especificidades dos catalisadores de estanho(IV) estão relacionados às suas características ácidas de Lewis. Onde, em solução, os átomos de estanho(IV) são capazes de ampliar sua esfera de coordenação, também podendo estabelecer permuta associativa de ligantes lábeis específicos. Estas propriedades estão relacionadas com o fato de o estanho apresentar orbitais atômicos 5d vazios, possibilitando a expansão de sua esfera de coordenação por interações moleculares, destacando-as com o oxigênio e o nitrogênio que possuem elétrons não ligantes (MENEGETTI e MENEGETTI, 2015).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e reagentes

Para realização do presente trabalho se utilizou os reagentes conforme descritos na Tabela 9, e nela também pode-se observar o grau de pureza e suas procedências. Vale ressaltar que, todos os reagentes e solventes foram obtidos comercialmente.

Tabela 9: Reagentes e solventes utilizados com seus graus de pureza e seus fornecedores.

Reagente	Pureza	Fornecedor	Sigla
Óleo de soja	Grau alimentar	Liza	-
Óleo de canola	Grau alimentar	Salada	-
Óleo de coco	Grau alimentar	Copra	-
Óleo de mamona	98,0%	Sucroquímica	-
Glicerol	98,5%	Dinâmica	GLI
Dilaurato de dibutilestanho	> 95%	Sigma-Aldrich	DBTDL
Hexano	99,9%	Sigma-Aldrich	Hex
Isopropanol	99,9%	Tedia	<i>iso</i> PrOH
Metanol	99,9%	Tedia	MeOH
Clorofórmio deuterado	99,8%	Tedia	CDCl ₃

Fonte: Autor, 2020.

4.2. Determinação da massa molar dos óleos vegetais

A determinação da massa molar dos óleos vegetais se baseou na metodologia descrita por Pighinelli (2007), que levou em conta a composição percentual dos ácidos graxos presentes nos mesmos. Assim, sua massa molar foi calculada utilizando-se a Equação 1, em que MM_{OV} = massa molar do óleo vegetal, MM_{AG} = massa molar do ácido graxo, MM_G = massa molar do glicerol, MM_{H_2O} = massa molar da água.

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

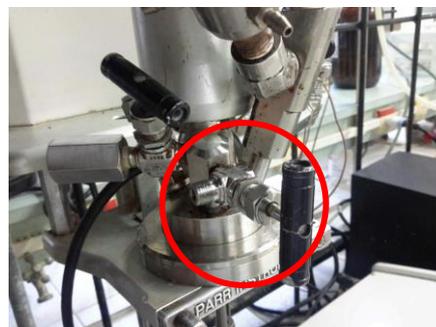
4.3. Teste catalíticos

As reações de glicerólise dos óleos vegetais na presença do catalisador organoestânico DBTDL foram realizadas em um reator de aço inox do tipo Parr (Figura 10A) com capacidade para 100 mililitros, com agitação mecânica e as medições de temperatura foram realizadas por meio de um termopar, assim como, alíquotas foram retiradas ao longo da reação por meio de uma válvula (Figura 10B).

Figura 10: Reator fechado de inox do tipo Paar (A) e válvula para coleta das alíquotas (B).



(A)



(B)

Fonte: Autor, 2020.

Com o objetivo na produção de monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG) via glicerólise de triacilglicerídeos (óleos vegetais) se utilizou a proporção molar de 1/6/0,01 em óleo vegetal/glicerol/catalisador, respectivamente, na temperatura de 220 °C. É importante destacar que as condições reacionais foram otimizadas previamente como bases em estudos do presente autor e colaboradores (DA SILVA *et al.*, 2017).

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

Os produtos obtidos pela glicerólise dos óleos vegetais (triacilglicerídeos) estudados foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em um instrumento Shimadzu modelo SPD – 20A com detector ultravioleta na região do visível (UV-Vis), operando na faixa de 205 nanômetros, com bomba modelo LC – 20AT e com sistema de controle CBM – 20 Alite. As análises foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR). Na análise cromatográfica, utilizou-se uma coluna de fase reversa C18 VP-ODS modelo Shim-Pack (250 mm x 4,6 mm x 5 mm) a qual operou a 40° C. O preparo da amostra para injeção se constituiu na dissolução de cerca de 25 µL da amostra em 2 mL da solução 5:4 (v/v) de 2-propanol/hexano. Assim, o volume de 10 µL foi injetado a uma taxa de fluxo de fase móvel de 1 mL min⁻¹. Utilizou-se um gradiente de eluição com metanol (MeOH) e a solução 5:4 (v/v) de 2-propanol/hexano (PrHex). No início da análise (0 min) 100% de MeOH, em 10 min 50% de MeOH e de PrHex, mantida com eluição isocrática de PrHex durante 10 minutos. O rendimento da reação de glicerólise para quantificação de TAG, MAG e DAG foi calculado a partir da normalização das áreas, com a adaptação da metodologia de Carvalho e colaboradores (2012). Os cromatogramas foram gerados e processados pelo software LabSolutions (Schimadzu).

4.5. Tratamento matemático para obtenção dos dados cinéticos

Para determinação dos dados estatísticos e cinéticos se utilizou o software Excel 2016 da Microsoft. Assim, por meio da Equação 2 e com o auxílio do software Excel, determinou-se os coeficientes angulares (constante aparente de velocidade – K_{ap}) pelo ajuste dos mínimos quadrados para uma reta.

$$y = mx + b \quad (2)$$

em que, m é o coeficiente angular e b o coeficiente linear (ponto de intersecção). No presente trabalho, m representa a constante aparente de velocidade (K_{ap}). Para o tratamento matemático seguindo uma cinética de primeira ordem se utilizou a Equação 3 e para um modelo de segunda ordem a Equação 4.

$$\ln[TAG]_t = -kt + \ln[TAG]_0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{[TAG]_t} = kt + \frac{1}{[TAG]_0} \quad (4)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos óleos vegetais

Inicialmente, a Tabela 10 apresenta a composição em ácidos graxos dos óleos vegetais empregados nesse estudo.

Tabela 10: Composição percentual em ácidos graxos dos óleos vegetais de soja, coco, canola e mamona.

Ácido graxo	Canola	Coco	Mamona	Soja
Ácido caprílico; C8: 0		5,2		
Ácido capríco; C10: 0		4,2		
Ácido Laurico; C12: 0		40,1		
Ácido mirístico; C14: 0		20,9		
Ácido palmítico; C16: 0	4,9	12,6	1,2	11,6
Ácido palmitoleico; C16:1	0,2			
Ácido esteárico; C18: 0	0,2	2,3	0,9	3
Ácido oleico; C18: 1 cis 9	66,8	11,7	3,9	24,6
Ácido linoleico; C18: 2 cis / cis 9,12	19,9	3	4,9	54,2
Ácido linolênico; C18: 3 cis / cis / cis 9,12,15	8		0,4	6,6
Ácido ricinoleico; C18: 1 cis 9, 12-OH			88,7	

Fonte: Autor, 2020.

Como pode ser visto na Tabela 10, a composição está de acordo com a literatura (ARAÚJO *et al.* (2009); JONES *et al.* (2014); HUANG *et al.* (2015); DA SILVA, (2018); DU *et al.* (2019). Os óleos vegetais se diferem pelos ácidos graxos que os compõem, tendo cada um, uma porcentagem diferente para cada ácido graxo, lhe dando uma identidade e possibilidade que haja diferenciações entre eles. Além disso, essa diferença nas composições dos óleos vegetais lhe atribuem propriedades distintas, como ponto de ebulição, densidade, viscosidade e entre outras.

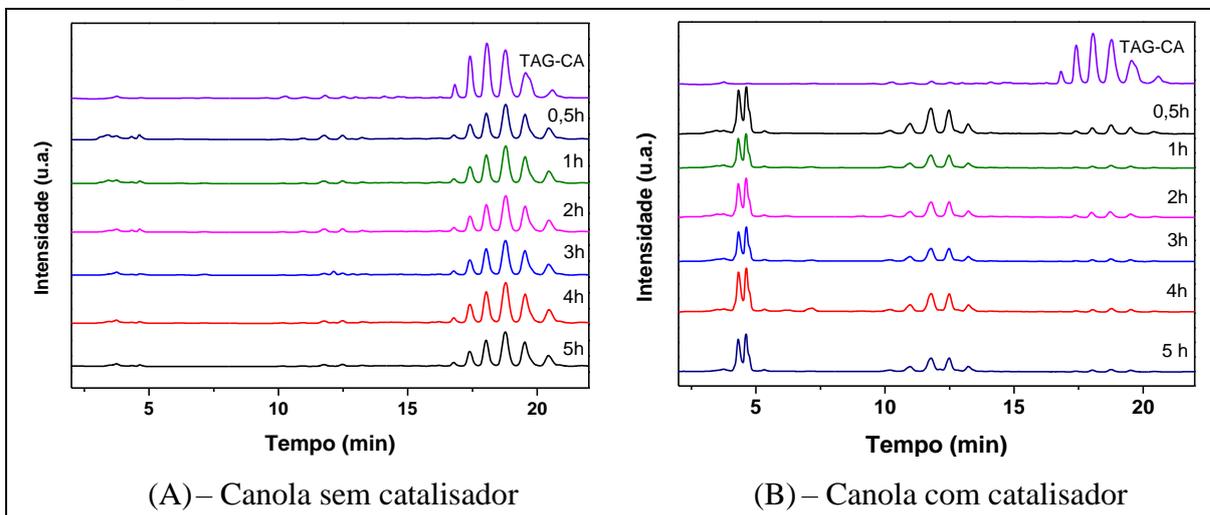
Nesse trabalho, o objetivo principal foi avaliar como a composição em ácidos graxos influencia para produção de MAG e DAG por glicerólise de TAG na ausência e presença do catalisador organoestânico DBTDL.

5.2. Determinação da conversão de triglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As conversões de TAG e formações de MAG e DAG, nas reações de glicerólise dos óleos de canola, coco, mamona e soja na ausência e presença do catalisador organoestânico

DBTDL foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE – HPLC), como ilustrados nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

Figura 11: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de canola sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.

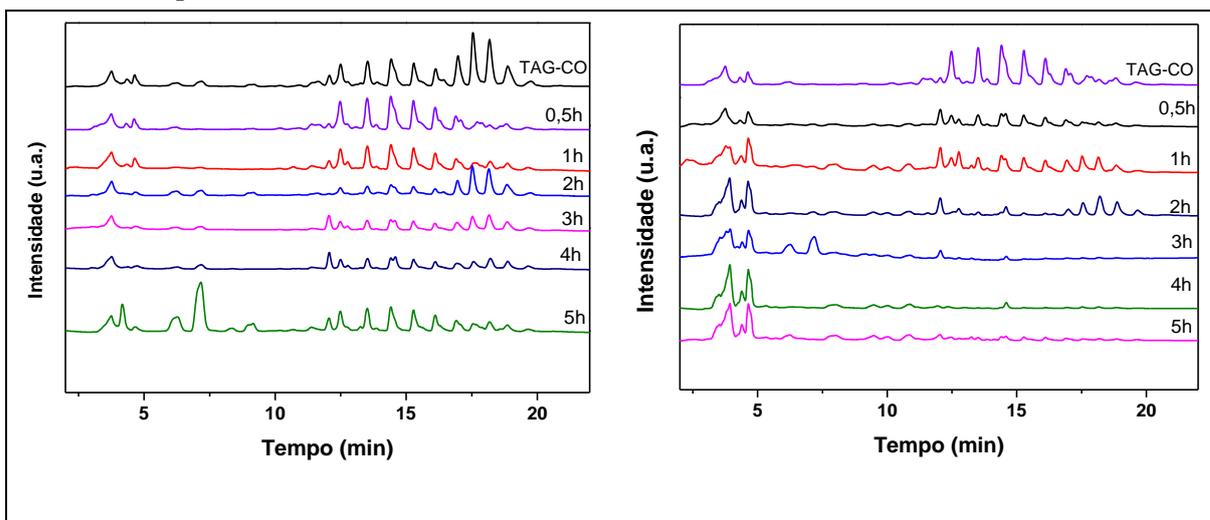


Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL ($x=0$ ou 0,01), 220 °C e 5 horas de reação.

TAG-CA = Óleo de canola.

Fonte: Autor, 2020.

Figura 12: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de coco sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.

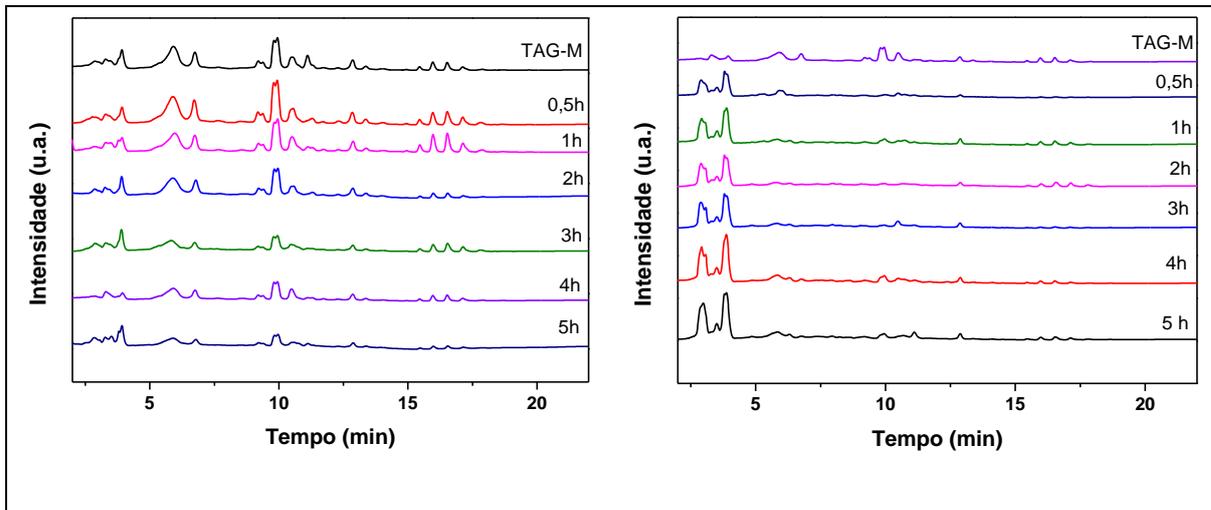


Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL ($x=0$ ou 0,01), 220 °C e 5 horas de reação.

TAG-CO = Óleo de coco

Fonte: Autor, 2020.

Figura 13: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de mamona sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.

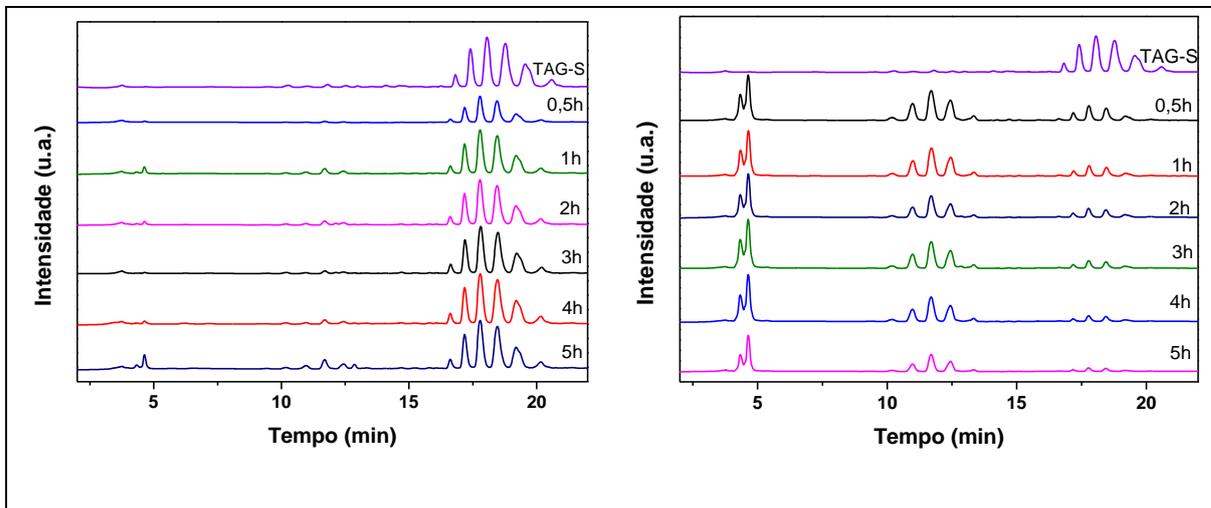


Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL ($x=0$ ou $0,01$), $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 horas de reação.

TAG-M = Óleo de mamona

Fonte: Autor, 2020.

Figura 14: Cromatogramas das reações de glicerólise do óleo de soja sem e com catalisador, (A) e (B), respectivamente.



Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL ($x=0$ ou $0,01$), $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 horas de reação.

TAG-S = Óleo de soja

Fonte: Autor, 2020.

Por meio dos cromatogramas, determinou-se a porcentagem de TAG, MAG e DAG para cada tempo de reacional, o qual variou de 0,5 a 5 horas, com base na normalização da área dos cromatogramas seguindo a metodologia utilizada por DA SILVA (2018). Como se pode perceber (Tabela 11), a depender do óleo vegetal utilizado na glicerólise o perfil do

cromatograma muda devido a diferença na composição dos óleos vegetais utilizados, com isso, os tempos de retenções para TAG, DAG e MAG também mudam.

Tabela 11: Tempo de retenção para MAG, DAG e TAG para os óleos de canola, coco, mamona e soja.

	MAG (min)	DAG (min)	TAG (min)
Canola	3,5 – 5,5	10 – 15	17 – 21
Coco	2,1 – 5,1	5,2 – 7,6	10 – 21
Mamona	2,1 – 4,5	4,9 – 7,5	10 – 21
Soja	3,5 – 5,5	10 – 15	17 – 21

Fonte: Adaptado, LIN (2007), AUBIN (2008), KUMAR (2010), CARVALHO (2012), ZHA, (2014), DA SILVA (2017), HASSAN (2019).

Para todas as reações, percebe-se que houve uma diminuição relativa na intensidade do sinal para o TAG, conseqüentemente, um aumento da intensidade do sinal de MAG e DAG. Fez-se uma integração dos sinais obtidos para determinar a porcentagem de cada componente em função do tempo reacional, como pode ser visto nas Tabelas 12 e 13, na ausência e presença de DBTDL, respectivamente.

Tabela 12: Porcentagem de MAG, DAG e TAG em diferentes tempos reacionais na ausência de catalisador.

Tempo (h)	0,5	1	2	3	4	5	
DAG (%)	Canola	4,2	5,3	4,2	7,4	9,7	11,895
	Coco	10,2	12,9	20,6	18,2	22,9	19,4
	Mamona	17,5	16,5	26,0	22,2	35,7	45,8
	Soja	1,7	5,3	8,4	4,8	6,1	8,0
MAG (%)	Canola	2,3	3,9	5,1	5,7	4,2	6,6
	Coco	2,9	6,2	1,9	4,9	3,9	11,9
	Mamona	30,9	33,2	24,7	32,6	21,4	18,1
	Soja	2,0	4,8	2,0	5,8	6,4	10,6
TAG (%)	Canola	93,6	90,8	90,7	86,9	86,1	81,5
	Coco	87,0	80,9	77,5	76,9	73,2	68,7
	Mamona	51,6	50,3	49,2	45,3	42,9	36,1
	Soja	96,3	89,9	89,7	89,4	87,5	81,4

Fonte: Autor, 2020.

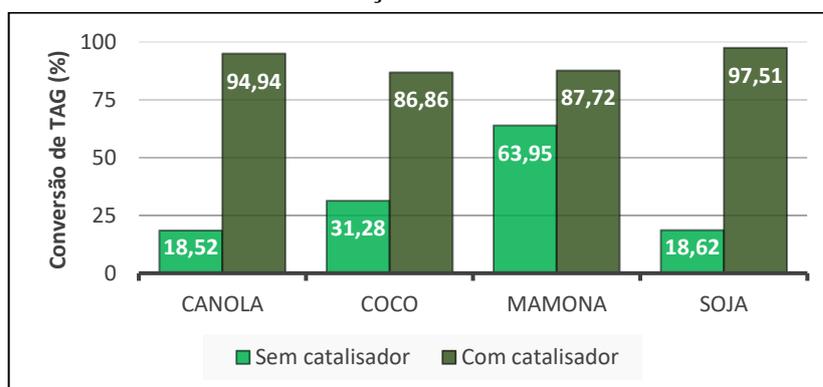
Tabela 13: Porcentagem de MAG, DAG e TAG em diferentes tempos reacionais na presença de catalisador.

Tempo (h)	0,5	1	2	3	4	5	
MAG (%)	Canola	43,7	51,7	55,3	56,9	56,7	54,8
	Coco	32,5	37,8	49,3	59,0	75,5	76,2
	Mamona	71,9	76,7	75,0	77,1	81,3	80,1
	Soja	33,8	37,6	43,2	45,6	47,5	45,4
DAG (%)	Canola	34,7	35,3	38,4	37,0	37,4	40,1
	Coco	4,8	9,5	10,9	9,1	5,8	10,7
	Mamona	8,8	6,7	9,0	8,8	5,5	7,6
	Soja	46,2	47,5	46,4	45,7	44,4	52,2
TAG (%)	Canola	21,6	12,9	6,3	6,1	5,9	5,1
	Coco	62,7	52,8	39,8	31,9	18,7	13,1
	Mamona	19,4	16,7	16,0	14,1	13,2	12,3
	Soja	20,0	14,9	10,4	8,7	8,0	2,5

Fonte: Autor, 2020.

Como pode ser observado nas Tabelas 12 e 13, houve um consumo de TAG durante o tempo reacional de 5 horas e quando utilizado o catalisador de estanho(IV) DBTDL esse consumo foi acentuado (Tabela 13), o que implica dizer que o esse catalisador foi efetivo para as reações estudadas, contribuindo de forma significativa para o aumento na conversão de TAG. A Figura 15 ilustra o percentual da conversão total de TAG para os óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na ausência e presença de catalisador, após as 5 horas de reação.

Figura 15: Conversão de TAG dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na ausência e presença de catalisador em 5 horas de reação.



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

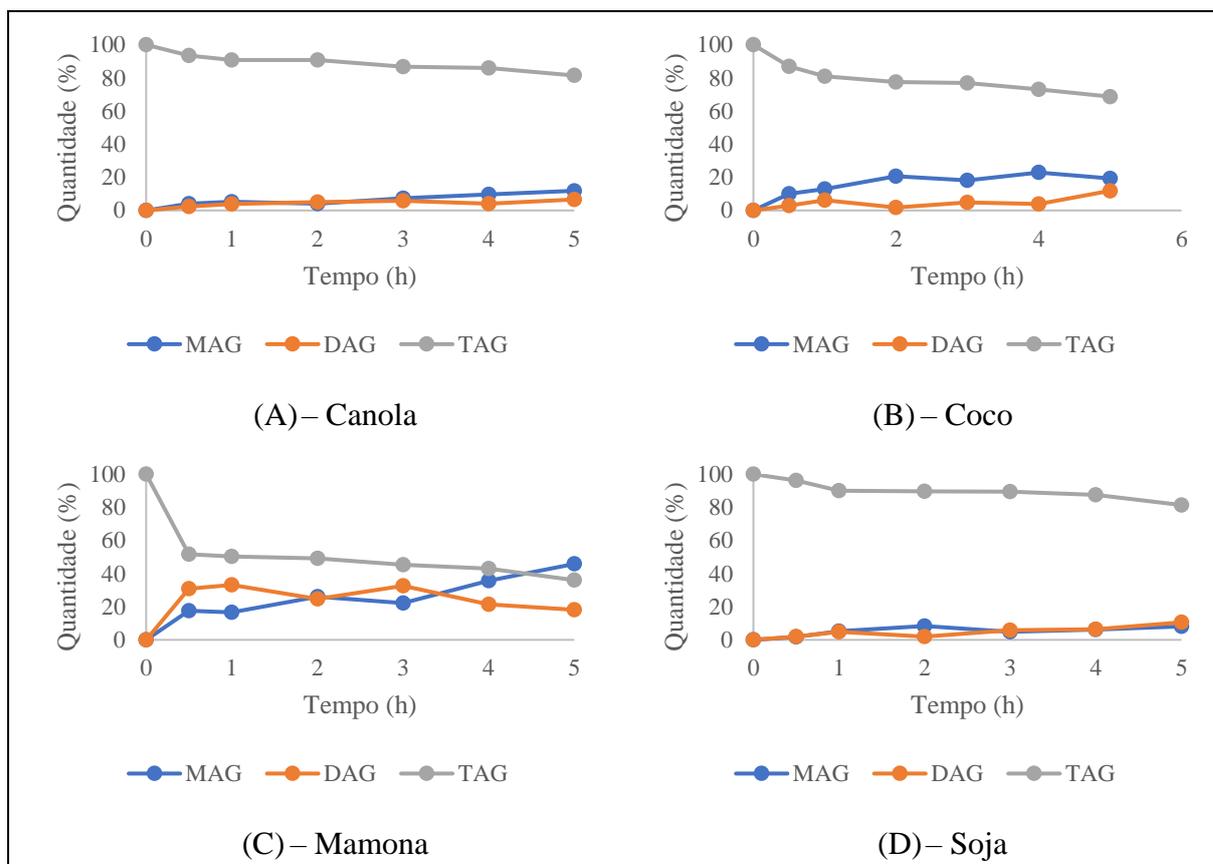
Fonte: Autor, 2020.

Dessa forma, obteve-se um aumento de 1,37, 2,78, 5,13, 5,24 vezes na conversão de TAG dos óleos vegetais de mamona, coco, canola e soja, respectivamente. A alta conversão para os óleos de soja e canola pode ser relacionado à similaridade entre as estruturas dos ácidos graxos majoritários em sua composição. (HUANG *et al.*, 2015; DA SILVA, 2018; DU *et al.*, 2019)

5.3. Estudo cinético para as reações de glicerólise dos óleos vegetais

Com a finalidade de investigar a glicerólise dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja, e como suas composições influenciam na conversão de MAG e DAG foram realizadas reações à 220 °C na ausência e presença do catalisador organoestânico DBTDL. Vale ressaltar que as condições utilizadas foram previamente otimizadas em estudo anterior (DA SILVA *et al.*, 2017). Também, a literatura relata resultados promissores em reações de transesterificação quando utilizado esse complexo (MENDONÇA, 2009; BRITO, 2012). Assim, com os resultados obtidos por CLAE (ver Figuras 11, 12, 13 e 14) se determinou a conversão de TAG e a formação de MAG e DAG na ausência e presença de catalisador, como pode ser visto nas Figuras 16 e 17.

Figura 16: Glicerólise dos óleos vegetais de canola (A), coco (B), mamona (C) e soja (D) na ausência de catalisador.



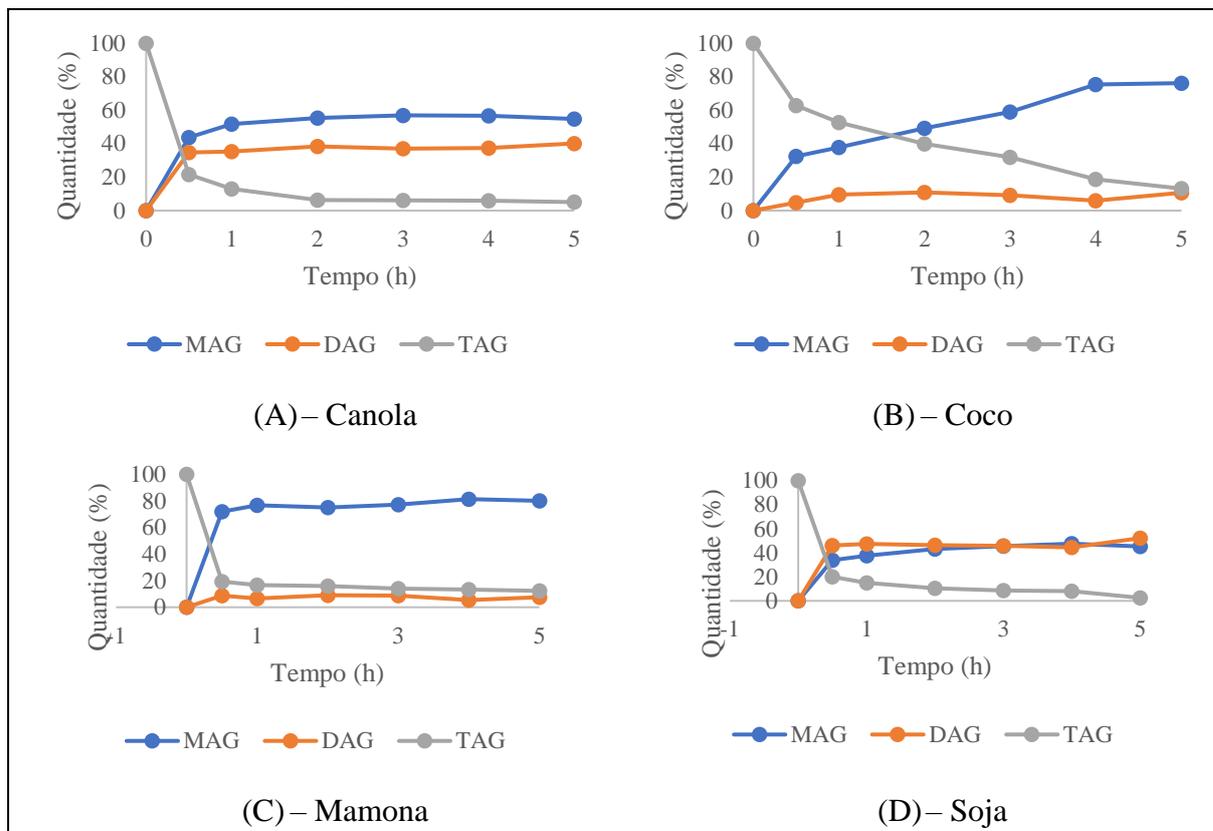
Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL (x= 0 ou 0,01), 220 °C e 5 horas de reação.

Fonte: Autor, 2020.

Quando comparado os resultados obtidos pode se observar que em todos os sistemas catalíticos houve a conversão de TAG e formação de MAG e DAG, respectivamente. Percebe-se ainda que para as reações conduzidas na ausência de catalisador o sistema com óleo de mamona (Figura 16C) alcançou uma maior conversão de TAG, com cerca de 64% ao término reacional, à medida que as conversões para os óleos de canola, soja e coco foram de 18,5, 18,7 e 31,3%, respectivamente. Essas diferenças na conversão de TAG se relacionam com a composição em ácidos graxos dos óleos vegetais. No óleo de mamona, a presença do ácido ricinoleico, correspondente a cerca de 88% de sua massa, faz como que haja uma melhor homogeneização no sistema reacional devido à presença da hidroxila em sua estrutura, quando comparado aos óleos de canola, coco e soja (ARAÚJO *et al.*, 2009; JONES *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015; DA SILVA, 2018; DU *et al.*, 2019). Por se tratar de um sistema livre de solventes, a presença do ácido ricinoleico pode sugerir que com o aumento da solubilidade do meio causada pela hidroxila haja uma maior compatibilidade entre o óleo de mamona com o glicerol o que acarretou uma maior conversão de TAG, como relatado na literatura, a qual indica que a taxa de reação é dependente da miscibilidade entre o TAG com o glicerol, bem como, fatores como a concentração dos reagentes, temperatura e agitação tenham influencia expressivas sobre a conversão e rendimento (MACIERZANKA, A e SZELAG, H; 2004).

Agora, com objetivo de avaliar a influência do catalisador DBTDL nos sistemas catalíticos com os óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja, plotou-se os gráficos da quantidade percentual de TAG, MAG e DAG em função do tempo em horas com base nos valores obtidos da integração das áreas dos cromatogramas (ver Figuras 11, 12, 13 e 14). Pode-se notar que em todos os sistemas estudados houve um aumento significativo na conversão de TAG com formação de MAG e DAG na presença do catalisador DBTDL. Pode-se notar que para 0,5 hora de reação houve uma conversão de TAG com aproximadamente 80% para os óleos de canola, mamona e soja, e de 38% para o óleo de coco, o que implica dizer que o catalisador DBTDL se mostrou eficaz para todos os óleos vegetais estudados, independentemente de suas composições em ácidos graxos até o período de 0,5 hora. Ao longo do tempo reacional essas conversões mudaram, como pôde ser vista na Figura 17. A Tabela 14 descreve com mais detalhes a quantidade de TAG ao longo da reação.

Figura 17: Glicerólise dos óleos vegetais de canola (A), coco (B), mamona (C) e soja (D) na presença do catalisador organoestânico DBTDL.



Condições reacionais: proporção molar de 1/6/x em TAG/GLI/DBTDL ($x = 0$ ou $0,01$), $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 horas de reação.

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 14: Quantidade de TAG para as reações de glicerólise do óleo de canola, coco, mamona e soja na presença do catalisador DBTDL ao longo do tempo reacional.

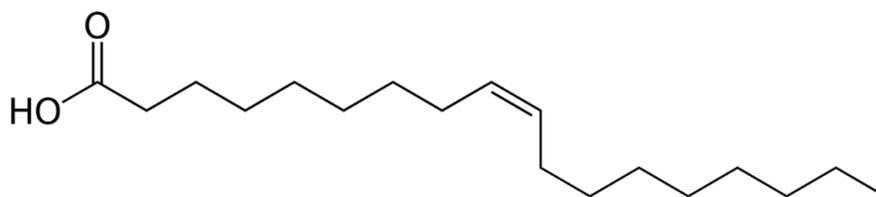
Tempo (h)	TAG (%)			
	Canola	Coco	Mamona	Soja
0	100	100	100	100
0,5	21,6	62,7	19,4	20,0
1	12,9	52,8	16,7	14,9
2	6,3	39,8	16,0	10,4
3	6,1	31,9	14,1	8,7
4	5,9	18,7	13,2	8,0
5	5,1	13,1	12,3	2,5

Fonte: Autor, 2020.

Como pôde ser visto na Tabela 14, a conversão de TAG para as reações com óleo de canola, mamona e soja foi similar em todo tempo reacional, o que pode ser relacionado com suas composições em ácidos graxos, pois em ambos, o ácido graxo majoritário é composto por

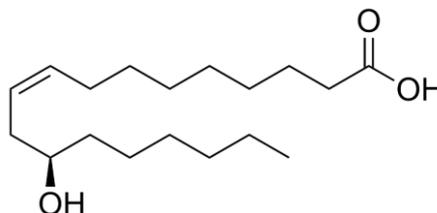
uma cadeia carbônica com 18 carbonos, sendo C18:1 para canola , C18:1(OH) para mamona e C18:2 para soja (JONES *et al.*, 2014; DA SILVA, 2018). As Figuras 18, 19, 20 e 21 ilustram a representação dos ácidos graxos majoritários de canola (C18:1 – ácido oleico), mamona (C18:1(OH) – ácido ricinoleico), soja (C18:2 – ácido linoleico) e coco (C12:0 – ácido láurico). Ao comparar os resultados obtidos das reações de glicerólise pode ser notado uma similaridade com base em sua estrutura carbônica. Por exemplo, quando comparado os resultados para as glicerólise com óleo de canola, mamona e soja a justificativa em seu desempenho pode ser associado ao ácido graxo majoritário em sua composição, C18:1, C18:1(OH) e C18:2, respectivamente.

Figura 18: Ácido oleico, constituinte majoritário no óleo de canola.



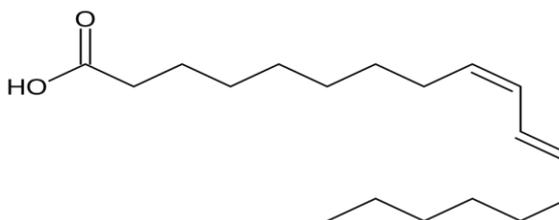
Fonte: Autor, 2020.

Figura 19: Ácido ricinoleico, constituinte majoritário no óleo de mamona.



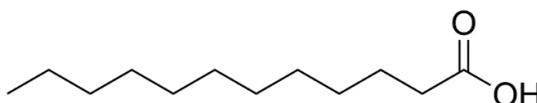
Fonte: Autor, 2020.

Figura 20: Ácido linoleico, constituinte majoritário no óleo de soja.



Fonte: Autor, 2020.

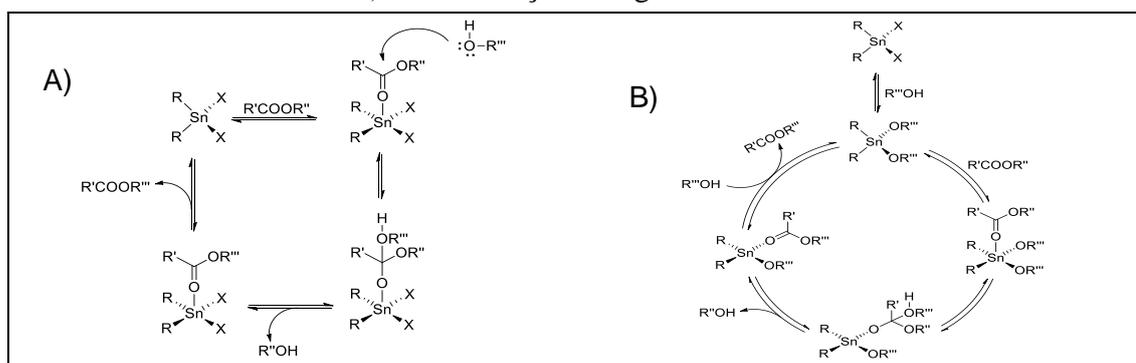
Figura 21: Ácido láurico, constituinte majoritário no óleo de coco.



Fonte: Autor, 2020.

Agora, quando comparado os resultados obtidos na ausência e presença do catalisador pode-se perceber que quando utilizado o DBTDL a miscibilidade e fatores estéricos não são os únicos pontos determinantes para o progresso da reação, fatores eletrônicos como a basicidade de Lewis dos óleos vegetais (TAG) também contribuem significativamente. Além disso, ao analisar a Figura 12B que ilustra o cromatograma para a reação com óleo de coco na presença do catalisador DBTDL, pode-se perceber que em 2 horas há a produção de um TAG diferente do TAG de partida, com tempos de retenção semelhantes ao TAG de soja e canola (JONES *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015; DA SILVA, 2018). Também, no que diz respeito a quantificação desta reação a mesma não pôde ser realizada de forma desejada, visto que estudos de ressonância magnética nuclear devem ser realizados para uma melhor elucidação dos produtos formados (o que foi impossibilitado tendo em vista a pandemia causada pelo Covid-19). A Figura 22 ilustra dois possíveis mecanismos de atuação do complexo de estanho(IV) utilizado nas glicérolises.

Figura 22: Reações ocorrendo através do mecanismo de ácido de Lewis: A) Ataque nucleofílico intermolecular e B) troca/inserção de ligante ao centro metálico.



Fonte: MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015.

Como pode ser observado na Figura 22, são admitidos dois mecanismos na glicérolise de óleos vegetais catalisada por compostos organoestânicos, isto é, os mesmos podem atuar puramente como ácidos de Lewis (Figura 22A) ou pelo mecanismo de troca/inserção (Figura 22B). 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) (MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2015). Associando as estruturas os ácidos graxos majoritários dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja pode-se inferir que para os óleos de canola, soja e mamona suas acidez de Lewis são similares e quando comparado com o óleo de coco apresenta menor acidez de Lewis, o que favorece o mecanismo reacional sugerido, onde ocorre a sobreposição entre orbitais moleculares da base de Lewis (carbonila do TAG) com o do ácido de Lewis (o centro metálico de estanho(IV) presente no complexo organometálico DBTDL).

Tentando entender o perfil cinético das reações, fez-se um tratamento matemático dos dados de consumo de TAG com base em um modelo cinético de primeira e segunda ordem

como o realizado por DA SILVA e colaboradores (2017). Os valores das constantes aparentes de velocidades (K_{ap}) para os dois modelos são descritos nas Tabela 14 e 15.

Tabela 15: Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na ausência de catalisador.

	Cinética de primeira ordem			Cinética de segunda ordem		
	K_{ap} (h^{-1})	Erro (%)	R^2	K_{ap} ($Lmol^{-1}h^{-1}$)	Erro (%)	R^2
Canola	-0,0969	0,0446	0,9554	0,0010	0,0400	0,9600
Coco	-0,2120	0,0323	0,9677	0,0024	0,0234	0,9766
Mamona	-0,6872	0,2219	0,7781	0,0099	0,2117	0,7883
Soja	-0,1060	0,0253	0,9747	0,0011	0,0298	0,9702

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 16: Constantes aparentes de velocidade para reação de glicerólise dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja na presença de catalisador.

	Cinética de primeira ordem			Cinética de segunda ordem		
	K_{ap} (h^{-1})	Erro (%)	R^2	K_{ap} ($Lmol^{-1}h^{-1}$)	Erro (%)	R^2
Canola	-2,0462	0,0766	0,9234	0,0674	0,0021	0,9979
Coco	-0,6395	0,0655	0,9345	0,0090	0,0344	0,9656
Mamona	-1,7902	0,1882	0,8118	0,0400	0,0422	0,9578
Soja	-1,9018	0,1374	0,8626	0,0570	0,0511	0,9489

Fonte: Autor, 2020.

Com base nos coeficientes de correlação (R^2) e as constantes aparentes de velocidade (K_{ap}), pode-se notar que as reações de glicerólise estudadas se adequam melhor ao modelo cinético de segunda ordem, tanto na ausência, quanto na presença do catalisador DBTDL. Ainda, percebe-se que os resultados obtidos para as constantes de velocidades na presença do complexo organoestânico(IV) para as glicerólise do óleo de canola e de soja corroboram com os valores obtidos de conversão, pois, como se sabe, os valores de K_{ap} estão diretamente relacionados com a taxa de conversão de TAG (DA SILVA, 2018).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo realizado com a finalidade de investigar a influência da composição em ácidos graxos dos óleos vegetais de canola, coco, mamona e soja, percebe-se que para todas as reações de glicerólise houve a conversão de TAG, com respectiva formação de MAG e DAG. Entretanto, com destaque para a glicerólise na presença do complexo DBTDL dos óleos de canola e soja. Assim, pode-se inferir que para as reações de glicerólise dos óleos vegetais na presença do complexo de estanho(IV) DBTDL não pode ser atribuído o aumento na conversão de TAG na reação à apenas fatores estéricos e miscibilidade. Como pôde ser visto, fatores como a basicidade de Lewis contribui com o aumento da cinética da reação e conseqüentemente o aumento da conversão de TAG. Além disso, o estudo realizado tem papel estratégico no cenário de oleoquímica e gliceroquímica, uma vez que viabiliza a produção MAG e DAG por meio da glicerólise de óleos vegetais na presença de complexo organoestânico. Ainda, vale ressaltar que o complexo de estanho(IV) utilizado além de contribuir de forma significativa na cinética da reação não há problemas relacionados ao seu uso quanto a corrosão em equipamento, nem a formação de produtos indesejáveis, o que viabiliza seu uso em grande escala.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera L.*) Bruto. **International Wordshop Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2009.

AUBIN, A. J.; MAZZA, C. B.; TRINITE, D. A e McCONVILE, P. **Water Application Note**, 720002879EN, 2008.

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

BARRETO, E. J. F. et al. **Tecnologias de energias renováveis: sistemas híbridos, pequenos aproveitamentos hidroelétricos, combustão e gasificação de biomassa sólida, biodiesel e óleo vegetal in natura**. Brasília: MME, 2008.

CANGEMI, J. M.; DOS SANTOS, A. M.; NETO, S. C. A revolução da mamona. **Química Nova na Escola**. v. 32, n. 1, fev. 2010.

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

CHATTERJEE, R; SHARMA, V.; MUKHERJEE, S. The Environmental Impacts and Allocation Methods Used in LCA Studies of Vegetable Oil-Based Bio-diesels. **Waste Biomass Valor**, v. 6, p. 579–603, mai. 2015.

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.**, v. 105, p. 1614-1622, 2007.

CINTAS, P.; TAGLIAPIETRA, S.; GAUDINO, E. C.; PALMISANO, G.; CRAVOTTO, G. Glycerol: a solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. **Green Chem.**, v. 16, p. 1056-1065, 2014.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.116, p. 1432–1439, 2014.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acomp. safra bras. grãos, v. 7 Safra 2019/20 - Segundo levantamento**, Brasília, p. 1-25, nov. 2019.

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*, v. 78, p. 7–10, 2016.

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

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S.; NETO, A. J. S.; GIERTYAS, C. J.; BORTOLOZZI, J. H. B.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. 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), abr. 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, out. 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-mansão para geração de energia (obtenção de biodiesel e avaliação de folhas e caule para aplicação em queima direta)**. 2013. Dissertação (mestrado em química). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel**. London: Springer, 2008.

DOS SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C., Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. *Rev. Virtual Quim.*, v. 4, n. 2, p118-129, 2012.

DU, J.; GONG, C.; PEI, X.; ZHAO, H.; XU, X. Analysis of Triacylglycerols in Castor Oil Through Liquid Chromatography–Mass Spectrometry Based on Fourier Transform–Ion Cyclotron Resonance–Mass Spectrometry and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, v. 57, n. 2, p. 108–115, 2019.

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

FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores: O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S. **A cultura do coqueiro**. Brasília, DF: Embrapa Informações Tecnológicas, 2006.

FREGOLETE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; MACIEL, M. R. W.; FILHO, R. M.; BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539-1543, 2009.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V.H.; DE CASTRO, H.F. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1514-1521, 2008.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; DI BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, v367, Issues 1–2, 1 p. 77-83, 2009.

GHOOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. 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**, v. 39, p. 327–341, 2014.

HASSAN, M.; HETTA, M. Validated HPTLC Analysis Method for Quantification of Ricinoleic Acid and Oleic Acid Content in Castor Oil, Olive Oil and Selected Market Formulations. **Acta Scientific Pharmaceutical Sciences** 3.6, 57-67, 2019.

HUANG, F.; BAO, C.; PENG, M.; ZHU, G.; HE, Z.; CHEN, X.; LUO, R.; ZHAO, Y. Chromatographic analysis of fatty acid composition in differently sized seeds of castor accessions. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 29, n. 5, p. 892-900, jul. 2015.

JANG, A.; BAE, W.; HWANG, H.; LEE, H. G.; LEE, SUYONG. Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods. **Food Chemistry**, v. 187, n. 15, p. 525-529, nov. 2015.

JONES, P. J. et al. DHA-enriched high-oleic acid canola oil improves lipid profile and lowers predicted cardiovascular disease risk in the canola oil multicenter randomized controlled trial. American Society for Nutrition. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 100, n. 1, p. 88–97, jul. 2014.

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

KUMAR, G.; KUMAR, D.; SINGH, BHATT, S e SINGH, C. Continuous Low-Cost Transesterification Process for the Production of Coconut Biodiesel. **Energies**, 3, 43-56, 2010.

LIN, J. T.; W, C. L.; M. T. A. Non-aqueous reversed-phase high-performance liquid chromatography of synthetic triacylglycerols and diacylglycerols. **J. Chromatogr. A** 782, 41-48, 1997

LYADOV, A. S.; KHADZHIEV. Bioglycerol as an Alternative Raw Material for Basic Organic Synthesis. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 90, n. 11, 2017.

MARCHETTI, J. A. A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 157-163, 2012.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MARALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 42–151, 2012.

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**, 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.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A versatile renewable feedstock for the chemical industry**. Switzerland: Springer, 2017.

ONG, H. C.; SILITONGA, A. S.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; BOOSROH, M. H. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*. **Energy Conversion and Management**, v. 73, p. 245-255, set. 2013.

OYAMA, S. T.; SOMORJAI. Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis. **J. Chem. Educ.** v.65, n. 9, p. 765, set. 1988.

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

PILLAI, P. K. S.; LI, S.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. Polyurethane foams from chlorinated and non-chlorinated metathesis modified canola oil polyols. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 135, n. 33, set. 2018.

PINHO, A. P. S; SOUZA, A. F. Extração e caracterização do óleo de coco (*cocos nucifera L.*). Perspectivas online: **Ciências Biológicas e da Saúde.** v. 8, n. 26, p. 9-18, abr. 2018.

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.

PORTAL BIODIESELBR. 2006. Disponível em: <http://bit.ly/2R69Ge3>. Acesso em: 12 de janeiro de 2020.

PORTAL BIODIESELBR. 2019. Disponível em: <http://bit.ly/368WzwS>. Acesso em: 08 de janeiro de 2020.

PORTAL EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/home>. Acesso em: 07 de maio de 2020.

QUEIROZ, G. A.; ZAIDAN, L.; DA SILVA, V. L. Óleo produzido a partir de mamona irrigada com esgoto doméstico para produção de biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.2, p. 301-317, jun. 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.**, v. 3, n. 5, p 385-405, out. 2011.

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.** 2015. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL.

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**, v. 90, p. 2203-2206, 2011.

SHARMA, R. V.; SOMIDI, A. K. R.; DALAI, A. K. Preparation and Properties Evaluation of Biolubricants Derived from Canola Oil and Canola Biodiesel. **J. Agric. Food Chem.** v. 63, n. 12, p. 3235-3242, 2015.

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**, v. 37, p. 596–606, 2016.

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**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TOMM, G. O.; WIERTHOLTER, S.; DALMAGO, G. A.; DOS SANTOS, H. P. **Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009.

TRAN, N. N.; TISMA, M.; BUDZAKI, S.; MCMURCHIE, E. J.; GONZALEZ, O. M. M.; HESSEL, V.; NGOTHAI, Y. Scale-up and economic analysis of biodiesel production from recycled grease trap waste. **Applied Energy**, v. 229, p. 142–150, 2018.

ZHA, B., CHEN, Z., WANG, L., WANG, R., CHEN, Z. e ZHENG, L. Production of glycerol monolaurate-enriched monoacylglycerols by lipase-catalyzed glycerolysis from coconut oil. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, 116, 328-335, 2014

ZHONG, N. *et al.* Production of diacylglycerols through low-temperature chemical glycerolysis. **Food Chemistry**, v. 122, p. 228–232, 2010.

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. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, 684-690, 2013.

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