

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MONOGLICERÍDEOS A PARTIR DE ÉSTERES ETÍLICOS DE
ÁCIDOS GRAXOS (BIODIESEL ETÍLICO): OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO POR
CROMATOGRAFIA A GÁS

ADRIANA MOMBACH

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADRIANA MOMBACH

MONOGLICERÍDEOS A PARTIR DE ÉSTERES ETÍLICOS DE
ÁCIDOS GRAXOS (BIODIESEL ETÍLICO): OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO POR
CROMATOGRAFIA A GÁS

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

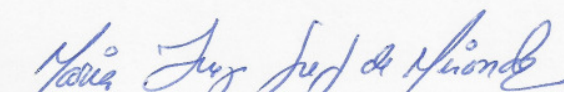
Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador

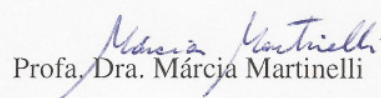
Prof.^a Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Co-orientadora

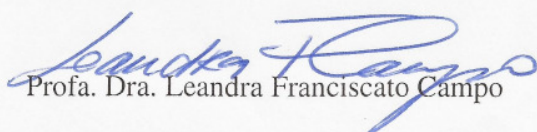
Porto Alegre, Agosto de 2014


A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2012 e agosto/2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios e Co-orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

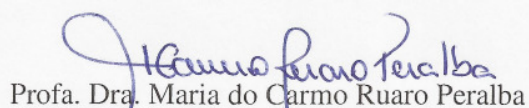
Comissão Examinadora:

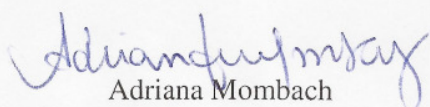

Profa. Dra. Maria Inez Graf de Miranda


Profa. Dra. Márcia Martinelli


Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo


Prof. Dr. Dimitrios Samios
Orientador


Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Co-orientadora


Adriana Mombach

AGRADECIMENTOS

Ao Fabrício, por sempre apoiar minhas escolhas e estar ao meu lado em todos os momentos, pela compreensão e companheirismo que pôde me proporcionar sem os quais eu não teria conseguido concretizar este trabalho.

Aos meus pais, por terem instigado em mim o gosto pelos estudos, e especialmente a minha irmã, que sempre acredita em mim e me incentiva, não importa o que eu decida fazer.

Aos Professores Dimitrios Samios e Maria do Carmo Peralba pela oportunidade e acompanhamento que me proporcionaram, pelos ensinamentos, discussões, carinho e apoio.

Aos colegas do laboratório D-110 Janaína, Júnior, Kauana, Aline, Thaíssa, Simone, Débora e demais colegas do LINDIM pela amizade, apoio, discussões e momentos de descontração com muitas risadas.

À Odila Faggionato e Rosebel Jornada, pelo suporte emocional e conhecimentos compartilhados.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários, especialmente à Joyce Cristina Espíndola, pelas análises de RMN, e à Fabiana Grosser, pelas análises de infravermelho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e financiamento do projeto de pesquisa.

“Seja do teu pomar – teu próprio – o que tu colhas

Embora fruto, flor ou simplesmente folhas.”

Edmond Rostand, *Cyrano de Bergerac* (1897)

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Trabalhos Apresentados em Congresso

Mombach, A.; Mello, K. S.; Peralba, M. C. R.; Samios, D. *Produção de monoglicerídeos a partir da glicerólise de biodiesel etílico e caracterização por cromatografia a gás*. In: 53º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2013. Resumos expandidos do 53º CBQ, 2013.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. GORDURAS E ÓLEOS	5
3.1.1 Composição e estrutura	5
3.1.2 Derivados sintéticos de óleos vegetais	7
3.2. ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS	8
3.2.1 Métodos de obtenção	9
3.2.2 Utilização de etanol	13
3.2.3 Principais aplicações	14
3.3. GLICERINA	14
3.4. MONOGLICERÍDEOS	16
3.4.1 Métodos de obtenção	18
4. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	26
4.1.1 Padrões, reagentes e solventes	26
4.2. METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
4.2.1 Reação de transesterificação: preparação de ésteres etílicos	27
4.2.2 Reação de transesterificação via glicerólise: preparação de monoacilglicerídeos ...	29
4.3. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E MÉTODOS DE ANÁLISE	30
4.3.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹ H) ...	30
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	31
4.3.3 Cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG FID).....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. ANÁLISE QUALITATIVA	33
5.1.1 Caracterização dos ésteres etílicos (biodiesel)	33

5.1.2	Caracterização dos monoacilglicerídeos	36
5.2.	ANÁLISE QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA A GÁS	41
5.2.1	Resultados dos experimentos exploratórios	47
5.2.2	Avaliação da influência do tempo de reação.....	50
5.2.3	Avaliação da influência da temperatura de reação.....	52
5.2.4	Avaliação da influência da concentração do catalisador.....	54
6.	CONCLUSÕES.....	58
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
	APÊNDICE A – ESPECTRO DE RMN DE 1H DO PRODUTO DA GLICERÓLISE DO BIODIESEL DE LINHAÇA.....	70
	ANEXO A – SINAIS DE RMN DE 1H DOS ISÔMEROS GLICERÍDICOS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação simplificada das etapas da reação de transesterificação, onde R = cadeia alifática dos ácidos graxos que compõem a matéria graxa utilizada e R' = radical metila ou etila, de acordo com o álcool utilizado.....	11
Figura 2. Estruturas dos possíveis isômeros de monoglicerídeos.....	18
Figura 3. Esquema da reação ideal de hidrólise de triglicerídeos.....	19
Figura 4. Esquema da reação ideal de esterificação do glicerol com ácido graxo.....	19
Figura 5. Esquema da reação ideal de transesterificação via glicerólise de triglicerídeos.	20
Figura 6. Esquema da reação ideal de transesterificação via glicerólise de ésteres de ácidos graxos.....	21
Figura 7. Esquema do procedimento de reação para a preparação de ésteres etílicos de ácidos graxos.....	28
Figura 8. Representação da reação ideal de transesterificação utilizando etanol.....	33
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H e estrutura química do óleo de soja com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm.....	34
Figura 10. Espectro de RMN de ^1H e estrutura química de um dos ésteres etílicos com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm.....	34
Figura 11. Espectro de FTIR dos ésteres etílicos de soja, onde estão descritas as principais frequências de vibração dos ésteres.....	36
Figura 12. Esquema da reação de glicerólise de ésteres etílicos de ácidos graxos, onde estão representados todos os possíveis compostos presentes no produto.....	37
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação de glicerólise e estrutura química de um dos monoglicerídeos com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm. Detalhe: ampliação na região característica de monoglicerídeos (condições de reação: 130 °C, 12 h e 5% (m/m) de NaOH).....	38
Figura 14. Espectro de FTIR do produto da reação de glicerólise a 130 °C, 12 h e 5% (m/m) de NaOH, onde estão indentificadas as principais frequências de vibração dos monoglicerídeos.....	41
Figura 15. Cromatograma da solução de padrões: a) éster metílico (C19:0), b) monooleína, c) padrão interno (PI) tricaprina, d) dioleína e e) trioleína.....	42
Figura 16. Cromatogramas dos ésteres etílicos acrescido do PI (A) e do produto da reação de glicerólise a 130 °C, 8 h e 5% (m/m) de NaOH acrescido do PI (B).....	43

Figura 17. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro $100-C_{EE}$) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se o tempo de reação e mantendo-se as demais condições constantes (130 °C e 5% em massa de NaOH), conforme Tabela 7.	51
Figura 18. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro $100-C_{EE}$) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se a temperatura de reação e mantendo-se as demais condições constantes (10 horas e 5% em massa de NaOH), conforme Tabela 8.	53
Figura 19. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro $100-C_{EE}$) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se a concentração de catalisador NaOH nos tempos de reação de 4, 6 e 8 horas e mantendo-se a temperatura constante a 130 °C, conforme Tabela 9.	56
Figura 20. Rendimento de monoglicerídeo <i>versus</i> conversão de ésteres etílicos para todos os tempos de reação (4, 6 e 8 h) com diferentes quantidades de catalisador (a 130 °C).	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual média dos principais ácidos graxos em alguns óleos vegetais ²³⁻²⁵	7
Tabela 2. Quadro comparativo com as condições de reação e resultados obtidos em estudos de obtenção de MAG utilizando glicerol e diferentes matérias-primas graxas.....	25
Tabela 3. Condições das reações de glicerólise de ésteres etílicos realizadas.	30
Tabela 4. Condições de temperatura e aquecimento do cromatógrafo.....	32
Tabela 5. Tempos de retenção relativos (TRR) dos glicerídeos de ácidos graxos presentes em biodiesel (conforme referência 12).	44
Tabela 6. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos em diferentes condições de tempo e temperatura (razão molar glicerina:biodiesel igual a 5; 5% (m/m) de catalisador NaOH) com o uso de condensador.	49
Tabela 7. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando o tempo de reação (condições: 5% em massa de NaOH; 130 °C).....	51
Tabela 8. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando a temperatura (condições: 5% em massa de NaOH; 10 h de reação).	52
Tabela 9. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando o tempo e a concentração do catalisador (condições: 130 °C).....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

- MAG – Monoacilglicerídeo(s)
- DAG – Diacilglicerídeo(s)
- TAG – Triacilglicerídeo(s)
- BD – Biodiesel
- AG – ácido(s) graxo(s)
- MSTFA – *N*-metil-*N*-(trimetilsilila) trifluoroacetamida
- TDSP – do inglês *Transesterification Double Step Process*
- ASTM – do inglês *American Society for Testing and Materials*
- RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- FTIR – do inglês *Fourier Transformed Infrared*: Infravermelho com Transformada de Fourier
- GC – do inglês *Gas Chromatography*: Cromatografia a Gás
- FID – do inglês *Flame Ionization Detector*: Detector de Ionização em Chama (DIC)
- PTV – do inglês *Programmable Temperature Vaporization*: vaporização com temperatura programada

RESUMO

Devido ao crescimento da produção e do consumo de biocombustíveis em todo o mundo, a quantidade gerada de glicerina, principal co-produto da cadeia produtiva do biodiesel, vem aumentando consideravelmente. Com isso, há a necessidade de pesquisar novas utilizações para este composto. Um dos principais derivados do glicerol é o monoacilglicerídeo, que é um monoéster de ácido graxo com glicerol muito utilizado em diversos setores da indústria devido às suas propriedades emulsificantes e tensoativas. Visando obter monoglicerídeos derivados de ésteres etílicos de ácidos graxos, foi investigada neste trabalho a reação de glicerólise destes ésteres com o uso de catalisador alcalino NaOH, avaliando a influência da temperatura, do tempo de reação e da concentração do catalisador. Foram comparados os resultados obtidos com diferentes condições de reação em relação à conversão dos ésteres etílicos, rendimentos dos possíveis produtos e seletividade ao monoglicerídeo. As análises quantitativas foram realizadas por cromatografia a gás com detector de ionização em chama. Uma conversão da ordem de 87% foi alcançada em 6 horas de reação, com 5% em massa de catalisador e a 130 °C, apresentando rendimento de 65% em monoglicerídeos e 20% em diglicerídeos, com uma seletividade aos monoésteres de 75%. Esta composição satisfaz as diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde para o uso de emulsificantes na indústria de alimentos, a qual determina que estas misturas devem ter no mínimo 30% de monoglicerídeo e no mínimo 70% na soma de mono e diglicerídeo.

ABSTRACT

Due to the continuous growth of biofuel production and consumption worldwide, the amount of glicerol, the main co-product of biodiesel industrial chain, has increased considerably. Thus, there is a need in researching new applications for this compound. One of the most valuable derivative of glycerol is monoacylglyceride, which is a monoester of fatty acid with glycerol very used in several industry fields because of its emulsifying and surfactants properties. In order to obtain monoglycerides from fatty acid ethyl esters, was investigated in this work the glycerolysis reaction of these esters with alcali catalyst NaOH, in which the influence of the temperature, reaction time and catalyst concentration were evaluated. The results were compared between the different reaction conditions regarding ethyl esters conversion, products yield and monoglyceride selectivity. The quantitative analysis were performed in a gas chromatographer with flame ionization detector. The convection about 87% was achieved in a 6-hour reaction, with 5% (w/w) of the catalyst under 130 °C, resulting in a yield of 65% of monoglyceride and 20% of diglyceride, and a selectivity of 75% in monoester. This composition satisfies the values established by World Health Organization, who determines the minimum of 30% monglyceride and 70% mono plus diglyceride in these mixtures in order to apply them in the food industry.

1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda por energia, a preocupação crescente com o esgotamento dos combustíveis originados do petróleo e a poluição gerada em consequência da queima de seus derivados têm motivado a busca por outras formas de energia em substituição à fóssil, principal fonte de energia utilizada mundialmente. Por isso, pesquisas que objetivam o desenvolvimento de novos insumos básicos de origem renovável, para aplicação em diversas áreas da indústria, vêm sendo incentivadas nas últimas décadas. Matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, são objeto de estudos há bastante tempo, pois representam um grande potencial para que seus derivados substituam os precursores químicos derivados do petróleo na síntese de diferentes compostos. Sendo assim, os óleos e as gorduras (triglicerídeos), puros ou modificados, vêm exercendo um importante papel em muitos setores da indústria, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.

Os biocombustíveis têm crescido em popularidade em todo o mundo como alternativa aos combustíveis fósseis por derivarem de fontes renováveis, seja por razões ambientais ou energéticas. A participação de energias renováveis na matriz energética brasileira vem aumentando, e em 2013 manteve-se entre as mais elevadas do mundo representando 41,0% do total de energia produzida nacionalmente¹. O relatório do balanço energético nacional divulgado neste ano pela Empresa de Pesquisa Energética¹, órgão vinculado ao Ministério de Minas e Energia, mostra que 17% da energia consumida nos transportes no Brasil provém de fontes renováveis. Deste valor, 2,3% da energia foi obtida de biodiesel, percentual de consumo maior do que o de gás natural (2,0%). O uso de biodiesel (BD), biocombustível gerado a partir de óleos vegetais e gorduras, vem crescendo mundialmente a cada ano. Entre os anos de 2012 e 2013 houve um aumento de 7,3% no consumo de biodiesel no Brasil, representando 2,92 bilhões de litros no total². Por ser obtido a partir de recursos renováveis, ser biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, o que reduz a emissão de compostos na combustão, o biodiesel é considerado um combustível ecológico.

O principal processo no qual se obtém biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais e gorduras com um álcool de cadeia curta (usualmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido ou básico^{3,4}. Neste processo, além dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel), é formada também a glicerina como principal subproduto, em uma quantidade significativa de 10% do volume da matéria-prima graxa utilizada. O crescimento mundial da produção de biodiesel tem ocasionado o aumento da oferta de glicerina no mercado. Este excesso de

glicerina fomenta a busca por novas aplicações que a transforme em químicos de maior valor agregado. Entre as possibilidades de utilização da glicerina, a síntese de monoacilglicerídeos (MAG), também chamados de monoglicerídeos, é uma ótima opção para o aproveitamento deste derivado de biomassa. Por serem amplamente aplicados na indústria devido as suas propriedades emulsificantes e tensoativas e as suas características como biodegradabilidade e caráter atóxico, os MAG são produtos de alto valor comercial, sendo utilizados nas áreas farmacêutica, de cosméticos, de alimentos, de tintas e resinas, entre muitas outras. Devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, os monoglicerídeos são considerados ótimos substratos e também encontram aplicação como material de partida na síntese de diferentes produtos, tais como poliésteres, resinas alquídicas e polímeros^{5,6}.

Uma das formas de obtenção de monoglicerídeos é através da transesterificação de ésteres alquílicos de ácidos graxos com o glicerol. Este método apresenta várias vantagens quando comparado ao método clássico de produção industrial de MAG, a glicerólise de triglicerídeos (TAG), sendo a principal delas o uso de temperaturas mais brandas (entre 120 e 200 °C)⁷. Isto é possível devido ao menor caráter hidrofóbico dos ésteres graxos do que dos triglicerídeos, o que aumenta a sua solubilidade no glicerol⁸. No processo de glicerólise de TAG, é necessário o uso de elevadas temperaturas (de 220 a 260 °C) para converter os triglicerídeos em monoglicerídeos. As condições extremas deste processo resultam em um produto com características indesejáveis, como cor escura, sabor e aroma de queimado, devido à degradação térmica ou oxidativa dos produtos formados, podendo formar inclusive acroleína, um derivado do glicerol de elevada toxicidade⁷. Além disso, o produto desta reação resulta em uma mistura de mono-, di- e triglicerídeos, com o rendimento do monoéster em torno de 60%.

A utilização de ésteres graxos na obtenção de monoglicerídeos foi investigada por Schulz e colaboradores⁹. Esta metodologia propõe a reação de glicerólise de ésteres metílicos de ácidos graxos na presença de um catalisador alcalino na temperatura de 130 °C. Entretanto, em muitas das aplicações diretas de MAG na indústria, como na de alimentos e fármacos, faz-se necessário um produto livre de contaminantes tóxicos, tal como o metanol utilizado na síntese dos ésteres metílicos utilizados como substratos. Sendo assim, a utilização de ésteres etílicos de ácidos graxos na reação de glicerólise oferece a vantagem de não apresentar toxicidade, além de que, no Brasil, o etanol é uma matéria-prima de alta disponibilidade e de preços competitivos em relação ao metanol, uma vez que o país é o segundo maior produtor de etanol no mundo^{10,11}.

Dentre as técnicas analíticas existentes para a caracterização e análise quantitativa de ácidos graxos e ésteres derivados, a cromatografia a gás é a mais eficiente, oferecendo maior confiabilidade na separação e quantificação de cada composto. A análise de ésteres metílicos de ácidos graxos e seus derivados glicerídeos normalmente é realizada de acordo com o padrão de qualidade americano elaborado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D6584¹² e o da União Européia EN 14105, os quais utilizam a cromatografia a gás com detector de ionização em chama. Estas metodologias foram implantadas e testadas para a análise e controle de qualidade de biodiesel metílico proveniente de vários óleos, tais como algodão, canola, soja e palma. Entretanto, estas normas não se referem a ésteres etílicos e acilglicerídeos derivados, apesar de serem aplicadas na falta de uma normatização mais específica¹³⁻¹⁵. Alguns trabalhos foram publicados mostrando os resultados das análises de biodiesel metílico e etílico de diferentes óleos, quantificando glicerol, MAG, diacilglicerídeos (DAG) e TAG, seja com modificações na metodologia normatizada¹⁶ ou com metodologias alternativas^{17,18}. Até o momento, o desenvolvimento de metodologias de análises aplicadas aos ésteres etílicos, tanto para controle de qualidade de biodiesel quanto para a caracterização desta matéria-prima e dos demais produtos citados, encontra-se em fase de estudo, o que justifica o aprimoramento dos métodos de caracterização e quantificação destes compostos.

Dessa forma, há a necessidade de estudar melhor as condições de reação no caso da glicerólise de ésteres etílicos de ácidos graxos, a fim de obter a maior conversão dos ésteres em MAG com uso de um processo conservador de energia. Também se faz necessária a averiguação e adequação de métodos analíticos para a separação, identificação e quantificação dos produtos desta reação por cromatografia a gás.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho compõe uma linha de pesquisa em desenvolvimento nos Laboratórios de Instrumentação e Dinâmica Molecular, de Química Analítica e Ambiental e no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos, que visa utilizar matérias-primas naturais e renováveis para a produção de novos compostos, e dessa forma, tem como objetivo estudar as variáveis do processo de obtenção de monoacilglicerídeos a partir da reação do glicerol com ésteres etílicos de ácidos graxos, e sua caracterização e quantificação por cromatografia a gás.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel etílico) a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcool etílico, utilizando o processo de transesterificação em duas etapas (TDSP);
- b) obter MAG a partir da transesterificação dos ésteres etílicos com glicerol (glicerólise) produzidos utilizando NaOH como catalisador, avaliando a influência da temperatura, do tempo de reação e da concentração do catalisador, e assim estabelecer as melhores condições tendo em vista maior rendimento de MAG e condições de reação mais brandas possíveis;
- c) caracterizar o óleo vegetal utilizado, os ésteres etílicos e os produtos de glicerólise através das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- d) identificar e quantificar os compostos presentes nos produtos da glicerólise através da técnica de cromatografia a gás com detector de ionização em chama (GC FID), utilizando os métodos normatizados;
- e) determinar as melhores condições de análise cromatográfica a partir dos resultados preliminares, modificando as metodologias empregadas quando necessário para a separação e quantificação efetiva dos compostos em questão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada uma revisão da literatura versando sobre a composição e estrutura de óleos e gorduras, sua utilização na síntese de diferentes compostos e como matéria-prima de ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Serão apresentadas as características e propriedades destes ésteres, as principais formas de obtenção, principalmente a reação de transesterificação, e sua utilização na síntese de outros produtos. Será abordada a glicerina como co-produto da cadeia produtiva do biodiesel e, posteriormente, os monoglicerídeos também serão discutidos: suas principais características, utilizações e métodos de obtenção, principalmente a reação de glicerólise.

3.1. GORDURAS E ÓLEOS

As substâncias gordurosas são classificadas em uma categoria de compostos chamada lipídeos, cujas características principais são a insolubilidade em água e a solubilidade em solventes orgânicos, como clorofórmio e benzeno¹⁹. Os lipídeos podem ser de origem animal ou vegetal e são divididos entre lipídeos simples, cuja hidrólise resulta em dois tipos de produtos no máximo (ácidos graxos, acilgliceróis, esteróis) e lipídeos compostos ou complexos, cuja hidrólise resulta em três ou mais tipos de produtos (fosfolipídeos, lecitina, glicolipídeos, lipoproteínas)¹⁹. A diferença entre as classes de lipídeos está nas suas composições químicas e propriedades físicas, e, devido a isto, estas substâncias são capazes de exercer diversas funções biológicas²⁰. As substâncias denominadas usualmente como gorduras e óleos fazem parte da classe dos lipídeos simples.

3.1.1 Composição e estrutura

Os óleos vegetais e as gorduras são compostos principalmente por triglicerídeos (de 90 a 95%) e por outros componentes minoritários (de 5 a 10%), que podem ser ácidos graxos livres, glicerídeos parciais (MAG e DAG), fosfolipídeos, glicolipídeos, ceras e fração insaponificável, formada por vitaminas lipossolúveis, esteróis (colesterol em animais e fitoesteróis em vegetais), carotenóides, terpenos e terpenóides^{21,22}.

Os triacilglicerídeos ou triglicerídeos são compostos por três cadeias de ácidos graxos (AG) esterificadas a uma molécula de glicerol, ou seja, triésteres de ácidos graxos com glicerol. São moléculas de gorduras neutras que exercem nos organismos a função de

armazenamento de energia²⁰. De forma análoga, diglicerídeos e monoglicerídeos são, respectivamente, diésteres e monoésteres de AG com glicerol.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia longa, podendo ter entre 6 a 24 átomos de carbono, que variam suas estruturas no comprimento da cadeia e no número de ligações insaturadas²³. Exceto em poucos casos, os ácidos graxos de ocorrência natural que compõem os triglicerídeos nos sistemas biológicos são formados por um número par de átomos de carbono em uma cadeia não ramificada, variando de 12 a 24 carbonos na estrutura, sendo os mais abundantes com 16 e 18 átomos de carbono²⁴. O número par de carbonos é resultado da rota de síntese destes compostos, a qual envolve a condensação de unidades de acetato, que contém dois átomos de carbono^{19,20}.

Os óleos vegetais são formados por uma grande variedade de TAG, cuja composição depende do tipo de matéria-prima utilizada e das características de cada safra. As diferentes distribuições de ácidos graxos na estrutura do óleo vegetal conferem diferentes propriedades físicas e químicas ao próprio óleo (ponto de fusão, densidade, viscosidade, bem como propriedades organolépticas) e aos produtos que provém dele²⁵. Na Tabela 1 estão relacionados os principais ácidos graxos e seu percentual que compõem alguns dos óleos vegetais mais comuns.

A cadeia do AG pode ser saturada ou insaturada, e o número de insaturações influencia diretamente no ponto de fusão do composto. As propriedades físicas dos AG e derivados são determinadas principalmente pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos. Quanto mais longa a cadeia e menor o número de duplas ligações, menos solúvel será em água e maior será o ponto de fusão. As cadeias dos ácidos graxos saturados normalmente apresentam uma conformação totalmente estendida, pois a livre rotação nas ligações favorece a organização das cadeias e assim aumenta as interações entre as moléculas, fazendo com que se organizem em cristais, acarretando em um alto ponto de fusão. Já os AG insaturados com configuração *cis* da ligação dupla (normalmente de ocorrência natural em óleos vegetais) sofrem interferência na organização molecular, pois esta configuração infere um ângulo nas cadeias que dificulta a aproximação entre elas, o que reduz as interações intermoleculares e implica em uma diminuição do ponto de fusão quando comparados às cadeias saturadas com mesmo número de carbonos²⁴. Esta é basicamente a diferença entre gorduras e óleos: as gorduras, de origem animal, são compostas principalmente por ácidos graxos saturados, sendo sólidas na temperatura ambiente, enquanto que os óleos vegetais têm em sua composição um grande percentual de ácidos graxos insaturados, o que faz com que sejam líquidos na temperatura ambiente.

Tabela 1. Composição percentual média dos principais ácidos graxos em alguns óleos vegetais²³⁻²⁵.

Ácido graxo NC:ND*	Palmítico 16:0 (%)	Estearico 18:0 (%)	Oléico 18:1 (%)	Linoléico 18:2 (%)	Linolênico 18:3 (%)	Outros (%)
Óleo de algodão	22	2	17	56	-	3
Óleo de amendoim	9	3	49	31	-	8
Óleo de arroz	17	2	40	36	2	3
Óleo de canola	4	2	56	26	10	2
Óleo de girassol	6	5	15	71	1	2
Óleo de linhaça	5	3	21	15	54	2
Óleo de milho	10	2	24	60	1	3
Óleo de palma (dendê)	43	5	39	10	-	3
Óleo de soja	10	4	21	56	7	2

* NC: número de carbonos; ND: número de ligações duplas.

3.1.2 Derivados sintéticos de óleos vegetais

Compostos químicos derivados de óleos vegetais são renováveis, biodegradáveis e geralmente não tóxicos. Eles são há muito tempo foco de pesquisas devido ao seu grande potencial para substituir os precursores químicos derivados do petróleo na síntese de diferentes compostos, tais como biocombustíveis e polímeros. Estes derivados dos óleos vegetais são utilizados na fabricação de vários produtos de elevado valor agregado e com propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica²⁵⁻²⁸. Para esta finalidade, novas fontes de óleos vegetais que não são apropriados para o consumo humano, como o óleo de mamona, da semente de seringueira e de pinhão manso, estão sendo pesquisadas continuamente para fins de aplicação em produtos não comestíveis^{5,29-31}. A partir de compostos químicos derivados de óleos, como álcoois graxos, amins graxas, ésteres e ácidos graxos, também são desenvolvidos produtos com aplicabilidade na indústria de alimentos, cosméticos e farmacêuticos, tais como glicerídeos tensoativos (MAG e DAG), amplamente utilizados no campo dos emulsificantes, sabões, amidas, entre outros²². Atualmente, um dos

principais produtos derivado destas matérias-primas são ésteres de ácidos graxos para a indústria de combustíveis, ou biodiesel, e a tecnologia predominante para a sua produção a partir de óleos vegetais é a rota de transesterificação.

A produção brasileira de biodiesel está centrada principalmente no uso da soja como matéria-prima, correspondendo a aproximadamente 75% do volume produzido. Vinte por cento da matéria-prima utilizada vem do sebo bovino, e o restante divide-se entre óleos de girassol, de algodão, de fritura e outros. Várias espécies vegetais que são cultivadas no Brasil podem ser utilizadas na produção de biodiesel, como o óleo de girassol, de babaçu, de dendê (ou palma), de mamona e principalmente, de soja³². De modo geral, a escolha da matéria-prima na obtenção de ésteres graxos tanto para a produção de biodiesel quanto para outras finalidades varia de acordo com a disponibilidade geográfica e a viabilidade econômica. Atualmente, o óleo de soja é o segundo óleo vegetal mais produzido e comercializado no mundo, ficando atrás somente do óleo de palma. O Brasil ocupa o segundo lugar entre os maiores produtores e exportadores de soja (grão), e é o quarto maior produtor e segundo maior exportador do óleo de soja³³.

3.2. ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

Os ésteres de ácidos graxos são importantes precursores derivados de matérias-primas naturais e renováveis para a síntese de novos compostos, sendo muito pesquisados para diferentes finalidades.

Ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais são largamente sintetizados para uso como biodiesel. Inicialmente, óleos vegetais eram usados como combustível em motores a diesel, devido ao seu comparável valor calorífico em relação ao de origem fóssil³. Entretanto, devido a sua alta viscosidade, o uso do óleo puro pode gerar problemas ao motor, tais como depósitos de carbono, baixa durabilidade do motor e contaminação do óleo lubrificante, principalmente em locais mais frios^{34,35}. Sendo assim, para se tornar compatível com os motores a diesel já existentes, o óleo vegetal deve ser esterificado, melhorando assim as características do combustível, como viscosidade e lubricidade.

3.2.1 Métodos de obtenção

Ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de diversos processos, mas os principais são o craqueamento, a esterificação e a transesterificação, sendo o último o mais utilizado, inclusive em grande escala^{3,4}.

O craqueamento ou pirólise é um processo que provoca a quebra de ligações químicas de uma substância formando moléculas menores através de aquecimento a altas temperaturas, na ausência de oxigênio, auxiliado ou não por um catalisador³⁵. No caso da produção de biocombustível (ou bio-óleo), as ligações químicas dos triglicerídeos são quebradas transformando-os em hidrocarbonetos, os quais são mais semelhantes quimicamente aos derivados olefínicos de petróleo, como o diesel³⁶. As reações podem ocorrer em diferentes direções, e por isso, podem resultar em uma variedade de produtos. O uso de temperaturas altas, superiores a 400-450 °C, e o alto custo dos equipamentos são as principais desvantagens deste processo. A vantagem é que, como não necessita de outros reagentes para a reação, não gera subprodutos⁴.

A esterificação consiste na reação de ácidos graxos com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico, *p*-tolueno sulfônico ou alquilbenzeno sulfônico, formando ésteres e água, que deve ser removida do meio reacional de modo a aumentar a conversão e o rendimento³⁷. A esterificação também pode fazer parte de processos híbridos, sendo utilizada como um pré-tratamento à transesterificação de óleos vegetais com alto conteúdo de ácidos graxos livres, ou ser aplicada em sequência à hidrólise para formar ácidos graxos a partir dos triglicerídeos^{32,38}. Neste caso, o índice de acidez e o teor de umidade do óleo não é uma limitação para a reação, sendo possível o uso de óleos residuais de baixo valor agregado como matéria-prima. Ainda assim, a transesterificação é preferida porque os triglicerídeos estão mais prontamente disponíveis no mercado do que ácidos graxos livres.

A transesterificação (ou alcóolise) de triglicerídeos é o método mais utilizado para produzir ésteres de ácidos graxos para fins de utilização como combustível, pois produz ésteres com características físicas próximas às do petrodiesel. É uma reação na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos dos triglicerídeos de óleos vegetais e gorduras com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina^{3,24}. Esta reação se dá em três etapas consecutivas, que podem ser vistas na Figura 1: inicialmente, o triglicerídeo reage com o álcool formando éster e o intermediário diglicerídeo, que por sua vez reage novamente com

o álcool, formando outra molécula de éster e monoglicerídeo. Por fim, o MAG reage com o álcool, formando mais uma molécula de éster e glicerina³⁶. Após a reação, permanece no meio reacional uma mistura de ésteres de ácidos graxos, glicerina, o excesso de álcool, MAG, DAG, TAG e o catalisador. Pela estequiometria da reação, deve ser utilizado 3 mols do álcool para cada mol do triglicerídeo, formando 3 mols do éster e um de glicerina. Mas como a reação é reversível, na prática é adicionado um excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos.

Para a sua utilização como matéria-prima na transesterificação, os óleos podem estar na sua forma crua, refinados ou residuais (de cocção)³². Quando o óleo não passa por refino, ele deve ser degomado antes de sofrer transesterificação. O processo de degomagem tem como finalidade remover do óleo bruto os fosfatídeos (ou fosfolipídeos), dentre eles a lecitina, as proteínas e as substâncias coloidais hidratáveis (gomas), que, quando hidratadas, têm sua densidade aumentada e se tornam insolúveis no óleo, precipitando na fase aquosa. A remoção destas substâncias reduz o teor de umidade do óleo, o que favorece a eficiência da reação de transesterificação, pois diminui as perdas em decorrência da emulsificação e a quantidade de adsorventes necessária em processamento posterior. Também minimiza as impurezas e a turbidez do óleo, melhorando a qualidade e estabilidade do biodiesel produzido, e nos casos de produção em larga escala, possibilita a recuperação da lecitina, um subproduto de alto valor agregado^{39,40}. O processo de degomagem mais utilizado consiste na hidratação dos fosfatídeos e gomas pela adição de água ao óleo bruto, seguido de aquecimento e agitação, sendo a quantidade de água adicionada igual ao teor de gomas presente no óleo utilizado. No caso do óleo de soja, a quantidade de gomas pode alcançar em torno de 3% em massa, enquanto que em outros óleos, como o de coco, amendoim e linhaça, os teores são muito pequenos e o processo de degomagem é opcional^{39,41}.

Vários artigos utilizando a transesterificação para a produção de ésteres vêm sendo publicados há alguns anos, tanto para obter biodiesel quanto para a sua utilização como matéria-prima em outros processos. Os catalisadores utilizados nesta reação podem ser enzimáticos, homogêneos ou heterogêneos, variando entre ácidos e alcalinos. Pesquisas realizadas tendo como objetivo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, como aluminossilicatos, carbonato de potássio e óxido de magnésio, buscam a possibilidade de reutilização do catalisador em processos de transesterificação contínuos, reduzindo custos, e também a simplificação do processo de purificação do produto na obtenção de biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são removidos de forma mais simples através de filtração, o que reduz a geração de resíduos^{36,42-44}. Também são mais seletivos, mas requerem o uso de

temperaturas mais altas para obter rendimentos competitivos. A principal desvantagem está associada ao seu alto custo e à possibilidade de lixiviação para o meio reacional⁴⁵. Outros catalisadores bastante pesquisados na produção de biodiesel são as enzimas, usualmente as lipases, que atuam catalisando a hidrólise das ligações éster dos triglicerídeos, resultando nos intermediários da reação de transesterificação DAG e MAG, além de ácidos graxos e glicerol praticamente livre de contaminantes inorgânicos. A utilização de lipases como catalisadores, imobilizadas ou isoladas, tem sido estudada como uma alternativa para obter altas conversões em ésteres sob condições brandas e com menor impacto ambiental, pois os produtos são mais puros e de fácil separação, gerando o mínimo de resíduos, facilitando também a recuperação do glicerol. Em contrapartida, as enzimas possuem um alto custo e têm uma vida útil pequena até a desativação por contaminações da matéria-prima, além de que a reação é muito lenta^{36,43,46-48}.

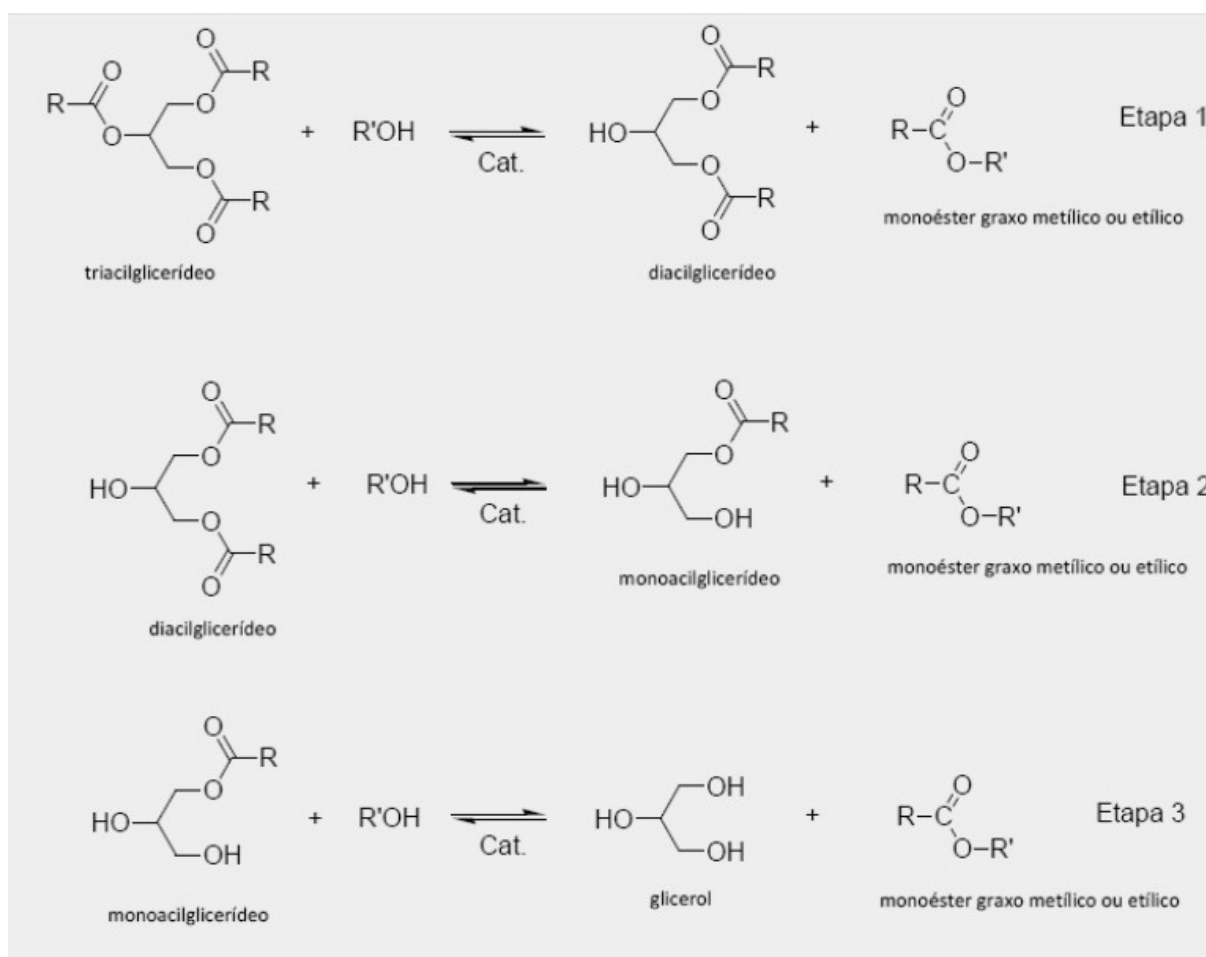


Figura 1. Representação simplificada das etapas da reação de transesterificação, onde R = cadeia alifática dos ácidos graxos que compõem a matéria graxa utilizada e R' = radical metila ou etila, de acordo com o álcool utilizado (adaptado da referência 36).

A transesterificação homogênea pode ser realizada via catálise ácida, básica ou em mais de uma etapa catalítica, usando tanto metanol quanto etanol^{15,30,49-51}. Os catalisadores homogêneos mais comumente utilizados nas catálises ácida e básica são ácido sulfúrico e hidróxido de sódio ou de potássio, respectivamente, pois são relativamente baratos e bastante eficientes. A catálise alcalina conduz a altas conversões em curtos tempos de reação, pois catalisadores básicos são muito mais reativos do que os ácidos. A principal limitação é a necessidade do uso de matérias-primas puras e livres de umidade, pois a presença de água favorece a hidrólise dos ésteres de glicerol e dos ésteres formados, resultando em ácidos graxos livres. A presença de AG livres no meio reacional leva à formação de sabões ao serem neutralizados pela base, dificultando a purificação do produto final pela formação de emulsões e reduzindo o rendimento. Para minimizar este problema, os alcóxidos de metais alcalinos são muito utilizados na produção industrial de biodiesel, pois com estes catalisadores não ocorre formação de água³⁶. Já na catálise ácida, os problemas com a pureza da matéria-prima são contornados, sendo indicada quando o óleo contém quantidade superior a 2% em massa de ácidos graxos livres. Este tipo de catálise leva a conversões quase completas, mas a reação é muito lenta e necessita de temperaturas mais elevadas. Os principais inconvenientes em utilizar catalisadores ácidos são os longos tempos de reação e a corrosão dos equipamentos industriais, ao longo do tempo⁵².

Para aliar os aspectos positivos de cada catalisador e minimizar os negativos, foram desenvolvidos diferentes métodos de transesterificação em duas etapas, os quais unem a catálise ácida e a básica para a obtenção de ésteres de ácidos graxos^{15,49-51,53}. Nestes processos de transesterificação, destaca-se a metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*), desenvolvida por Samios e colaboradores⁵¹, que utiliza metanol na reação de transesterificação em duas etapas catalíticas para produzir biodiesel: a primeira básica, com KOH, seguida de uma segunda etapa ácida, com H₂SO₄, alcançando níveis de até 97% de conversão do óleo em ésteres. Dessa forma, os sabões formados na primeira etapa (básica) são esterificados quando o ácido é adicionado, e o tempo de reação da segunda etapa (ácida) é reduzido, uma vez que a maior parte das moléculas de TAG já foi quebrada pelo ataque alcalino⁵². Este processo utilizando a metodologia TDSP teve a temperatura e o tempo de reação de cada etapa adaptados para o uso de etanol na reação por Guzatto e colaboradores⁴⁹.

Além das etapas catalíticas, incluindo o tipo⁵⁴ e a quantidade de catalisador^{29,49}, também são investigadas outras variáveis da reação de transesterificação, como a razão molar entre o óleo vegetal e o álcool^{29,49,54}, a mistura de diferentes álcoois⁵⁵, a temperatura^{49,54} e o tempo de

reação⁵⁶, o grau de refino do óleo vegetal empregado^{55,56}, o efeito da presença de ácidos graxos livres²⁹ e, após a reação, os métodos de purificação para remoção de umidade⁵⁷.

3.2.2 Utilização de etanol

Atualmente, a indústria do biodiesel é responsável pelo uso quase exclusivo do metanol como álcool na obtenção de ésteres graxos através da transesterificação, devido ao seu relativo baixo custo e as suas propriedades físico-químicas, que proporcionam reações mais rápidas em condições brandas. Entretanto, apesar da reação ocorrer de forma mais lenta, o uso do etanol possui vantagens muito superiores em relação ao do metanol, como a baixa toxicidade do reagente, a maior capacidade de dissolução nos óleos vegetais e o baixo risco de explosões devido aos vapores, tanto no transporte quanto no armazenamento, pois tem maior ponto de ebulição^{36,54}. A principal vantagem é que, por ser produzido a partir de matéria-prima de origem não fóssil (cana-de-açúcar), o emprego do etanol possibilita a obtenção de biodiesel usando 100% de fontes renováveis e totalmente independente do petróleo, enquanto que o metanol é sintetizado a partir do gás natural, produto fóssil. Além disso, o biocombustível produzido com etanol tem maior índice de cetano, maiores propriedades lubrificantes e maior estabilidade oxidativa⁴⁶.

A utilização de etanol na síntese de ésteres de ácidos graxos tem aumentado muito na última década, e um grande número de pesquisas da etanolise de óleos vegetais vem sendo desenvolvidas em todo o mundo^{13,15,17,46,49,53}. Isto é especialmente importante no Brasil, pois o país é o segundo maior produtor mundial de etanol^{10,11} e, por isso, o emprego deste álcool se torna atrativo tanto do ponto de vista ambiental como econômico.

Apesar de historicamente o metanol ter um preço inferior ao etanol, este panorama é diferente quando se trata do álcool produzido nacionalmente, onde a sua produção é um setor importante na agricultura nacional, oferecendo competitividade econômica para o etanol anidro⁵⁴. Como não há produção nacional suficiente de metanol, o produto é importado, e, devido ao seu alto consumo na indústria do biodiesel, a dependência produtiva neste álcool apresenta riscos, como a falta de suprimento e oscilações no preço.

As principais limitações da etanolise em relação à metanolise são: o tempo de reação mais longo, maior consumo de energia e maior dificuldade na separação das fases e purificação do produto, pois os ésteres etílicos tem maior afinidade com a glicerina e formam emulsões mais estáveis.

3.2.3 Principais aplicações

Além do uso como biodiesel, ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos vêm sendo pesquisados para aplicações em diversos outros setores da indústria, de acordo com a matéria-prima que os originaram. Podem ser utilizados como solvente em reações de polimerização⁵⁸, emulsificantes⁵⁹, fluido de usinagem, surfactantes em produtos de limpeza e como lubrificantes^{45,46}. Também podem ser utilizados como intermediário na produção de álcoois graxos⁶⁰.

Ésteres de óleos vegetais ricos em ácidos graxos insaturados são investigados como precursores na síntese de compostos como polímeros, poliuretanas, polióis, resinas, poliésteres, oligoésteres e epóxidos^{5,61-66}. As ligações duplas presentes nas cadeias dos ácidos graxos podem sofrer uma grande variedade de reações dando origem a outros materiais, assim como o grupo carbonila, que também apresenta alta reatividade. Estes materiais, por sua vez, têm aplicações com diversas finalidades, como inibidores de corrosão, em tintas de fundo e de acabamento, em laminados, em compostos de moldagem, revestimentos, adesivos e outros materiais que necessitem de propriedades mecânicas como dureza, resistência à abrasão e ao impacto^{5,52}. Para a utilização de ésteres de ácidos graxos como material de partida na produção de compostos para a indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica, é interessante que se utilize os ésteres obtidos a partir do álcool etílico devido aos danos que o metanol pode causar por sua inerente toxicidade, mesmo que em nível traço.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizada a reação de transesterificação em duas etapas (mecanismo TDSP) do óleo de soja com etanol, e os ésteres etílicos de ácidos graxos sintetizados foram utilizados como reagentes de partida para a produção de monoglicerídeos.

3.3. GLICERINA

O aumento da produção de biodiesel em todo o mundo tem como consequência o aumento dos efluentes da sua produção, como a água de lavagem, e também da glicerina, subproduto da reação de transesterificação. A quantidade de glicerina gerada no processo produtivo de biodiesel é em torno de 10% do volume da matéria-prima graxa utilizada³.

A obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao petrodiesel, regulamentada em 2005, marcou a inclusão definitiva deste biocombustível à matriz energética brasileira⁶⁷. O Ministério de Minas e Energia⁶⁸ anunciou em maio de 2014 uma alteração no percentual obrigatório de adição de biodiesel ao diesel de petróleo comercializado no país, através da

Medida Provisória n° 647. Em 1° de julho de 2014, o valor foi ampliado de 5% para 6% de biodiesel adicionado ao óleo diesel, e a partir de novembro deste ano passará a ser utilizado 7% de biodiesel na mistura. Com este aumento, está previsto que o Brasil se posicione como o segundo maior produtor mundial de biodiesel, com uma produção estimada em 4,4 bilhões de litros para o próximo ano⁶⁹.

Sendo assim, junto com os 4,4 bilhões de litros de biodiesel previstos para a produção anual brasileira para 2015, aproximadamente 400 milhões de litros de glicerina também serão produzidos. O excesso de glicerina não refinada disponível está se tornando um problema tanto econômico quanto ambiental, pois causa a queda do preço da glicerina no mercado e faz com que usinas de biodiesel a descartem, queimem para geração de vapor ou a vendam sem refino. Este cenário indica que a viabilidade comercial e ambiental do biodiesel no futuro está atrelada ao destino dado a este volume de glicerina, e que a busca por novas aplicações de larga escala deste co-produto é indispensável para agregar valor à cadeia produtiva.

O nome glicerol corresponde apenas ao componente químico 1,2,3-propanotriol puro, enquanto que a glicerina está relacionada ao produto que contenha ao menos 95% de glicerol e corresponde aos produtos comerciais purificados. O termo glicerina loira ou crua é normalmente utilizado para designar a glicerina derivada dos processos de produção de biodiesel³, onde o glicerol se encontra na fase polar extraída do biodiesel, que sofre um tratamento para neutralização do catalisador e remoção de ácidos ou ésteres graxos que possam ter permanecido na solução. Em geral, dependendo do processo de transesterificação, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, álcool e contaminantes inorgânicos (sais) dissolvidos, provenientes do catalisador e da neutralização^{45,70,71}. Estudos relacionando o método de obtenção do biodiesel com a pureza da glicerina crua indicam formas de melhorar a qualidade e, por consequência, o valor da glicerina produzida nas plantas de biodiesel. O uso de catalisadores heterogêneos pode representar uma alternativa promissora, pois a glicerina resultante destes processos apresenta menor contaminação⁷².

O maior desafio da indústria do biodiesel é o beneficiamento e consumo da glicerina formada na reação de transesterificação, apontando para a necessidade de desenvolvimento de aplicações que demandem o consumo dela ou que a utilizem na síntese de outros químicos. Há grande preocupação em encontrar meios alternativos de purificar a glicerina crua ou meios de transformá-la em produtos com maior valor agregado, sendo assim tópico de estudo em várias pesquisas recentes⁷³⁻⁷⁵.

Devido a sua estrutura e propriedades o glicerol faz parte da formulação de muitos produtos em vários setores da indústria. A glicerina purificada encontra muitas aplicações em

cosméticos, integrando a produção de sabões, cremes e hidratantes⁷⁶, em produtos de higiene, medicamentos, alimentos, detergentes líquidos, anticongelantes e fumo⁷¹.

Também pode ser usada em algumas transformações químicas, como na produção de explosivos e aditivos automotivos, entretanto ainda apresenta aplicações limitadas. As principais rotas de valorização da glicerina são as seguintes: a hidrogenólise, formando o propilenoglicol utilizado como anticongelante; a desidratação, para formar acroleína (intermediário na produção do ácido acrílico) e acetais; a oxidação, que pode gerar uma variedade de compostos, incluindo ácidos e compostos carbonílicos; a eterificação, formando poligliceróis, e a esterificação ou transesterificação, que produz monoglicerídeos^{45,70,71}. A síntese de MAG pela transesterificação de ésteres graxos e glicerol ainda é uma rota pouco abordada, mas que representa uma opção atrativa para transformar a glicerina derivada do processo produtivo de biocombustíveis em compostos químicos de elevado valor na indústria²².

3.4. MONOGLICERÍDEOS

Os monoglicerídeos são monoésteres de ácidos graxos com glicerol e têm como principal característica a anfifilicidade, ou seja, devido à presença de um grupo polar em uma extremidade da molécula e uma cadeia apolar no restante (chamado de cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica), os MAG têm a capacidade de misturar substâncias hidrofílicas e lipofílicas. Devido a estas propriedades, são compostos de alto valor agregado e largamente utilizados em diferentes setores industriais, atuando como emulsificantes e surfactantes não iônicos, emolientes, lubrificantes e dispersantes^{8,70,77}.

Monoglicerídeos e diglicerídeos com cadeias saturadas ou insaturadas são os surfactantes mais utilizados em processos de emulsificação da indústria de alimentos, contando com uma fatia de aproximadamente 75% do mercado de emulsificantes⁸. Estes compostos são indispensáveis na maioria dos alimentos processados que contém gordura ou óleo, onde são utilizados para aumentar o tempo de prateleira, para promover a formação de emulsões, dar estabilidade e conferir a viscosidade necessária. Dessa forma, estão presentes na maioria dos alimentos industrializados, como em margarinas, produtos de panificação, laticínios e molhos⁷⁸. Podem ser utilizados ainda como material de partida para a fabricação de outras moléculas tensoativas, com maior ou menor caráter hidrofílico ou hidrofóbico, como na produção de outros ésteres com os ácidos acético, láctico, succínico e cítrico. Por

exemplo, filmes comestíveis de MAG acetilado, desenvolvidos e testados como revestimento de interfaces entre compartimentos secos e úmidos, formando barreiras contra a umidade⁷⁹.

A ampla utilização destes surfactantes não iônicos em produtos alimentícios é devida ao fato de não causarem irritações e efeitos colaterais quando ingeridos ou em contato com a pele, ao contrário dos tensoativos iônicos⁸⁰. Apenas para mono e diglicerídeos em geral, incluindo ésteres de ácido láctico, acético e cítrico, não há valor de ingestão diária aceitável (do inglês *Acceptable Daily Intake*) definido ou limitado pela *US Food and Drug Administration*, sendo reconhecidos como de uso seguro, e por isso, estes aditivos são permitidos em alimentos, sem implicações toxicológicas^{59,81}.

Apesar de usados principalmente nos alimentos, os monoglicerídeos também estão presentes em diversas outras áreas da indústria. Na produção de cosméticos são usados como agentes de texturização para melhorar a consistência de cremes e loções^{80,82}; na formulação de produtos farmacêuticos são empregados nos cremes dentais, xampus, medicamentos com sistema de ação e formas de dosagem tópica, e como emoliente para emplastos, pois aumentam a permeabilidade da pele facilitando a absorção de drogas percutâneas^{22,80,83,84}. Além disso, são usados na indústria têxtil, de detergentes, no processamento de plásticos, materiais para a construção, embalagens e na formulação de óleos de usinagem e para diversos maquinários, pois têm excelentes propriedades lubrificantes e plastificantes^{3,70,78,81,85}. Podem ainda ser utilizados como solventes surfactantes, no caso de monoglicerídeos de cadeias curtas⁸⁶.

Em adição às aplicações diretas, os monoglicerídeos podem ser empregados como precursores para outros produtos. Eles são compostos que apresentam importantes propriedades de reatividade devido à presença de insaturações e do grupamento acil, permitindo a obtenção de diferentes produtos poliméricos. As resinas alquídicas produzidas a partir de monômeros de MAG com diferentes anidridos e ácidos dicarboxílicos constituem uma das importantes famílias de resinas sintetizadas a partir de matérias-primas renováveis, e podem ser utilizadas em revestimentos de superfícies, em tintas substituindo os derivados petroquímicos, entre outros^{6,87}.

Outros exemplos de aplicações estão na síntese de poliésteres⁵, de revestimentos de poliuretano à base de MAG derivados de óleos⁸⁸, e na obtenção de monômeros passíveis a fotopolimerização na constituição de materiais poliméricos⁸⁹. Também podem reagir no grupo álcool através de reações de policondensação com um co-monômero, como diácido, epóxi ou anidrido⁹⁰.

Monoglicerídeos podem existir na forma de dois isômeros, o 1-monoacilglicerídeo e o 2-monoacilglicerídeo, também denominados por α - e β -monoglicerídeo, respectivamente (representados na Figura 2). Segundo Ferretti e colaboradores⁹¹, há maior probabilidade de formação do isômero α , possivelmente em consequência do fácil acesso e oferta em maior número dos grupos OH primários na molécula do glicerol no momento em que ocorre a formação do MAG. Estudos mostram que a relação de equilíbrio entre os isômeros α e β -monoglicerídeo é de 9:1, respectivamente, considerando tanto a formação direta destes compostos em reações com o glicerol⁸³ como também a migração entre isômeros. Um estudo da cinética da migração espontânea do isômero β , com 90% de pureza, para o α -monoglicerídeo foi conduzido por Compton, Vermillion e Laszlo⁹². Os resultados indicaram a influência da temperatura, da presença de solvente e de impurezas na taxa de migração, sendo que a maior taxa foi obtida a 80 °C com uma meia-vida de 22,8 horas. Nesta temperatura, após 120 horas, a proporção entre os isômeros β e α atingiu 1:9, permanecendo assim até 168 horas.

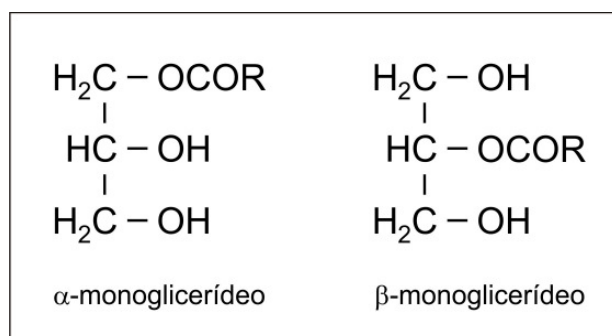


Figura 2. Estruturas dos possíveis isômeros de monoglicerídeos.

3.4.1 Métodos de obtenção

Os monoglicerídeos podem ser obtidos por diferentes metodologias, sendo as principais a glicerólise de triglicerídeos, a esterificação de ácidos graxos com glicerol, a hidrólise de triglicerídeos e a glicerólise de ésteres de ácidos graxos. Estes processos podem usar tanto catalisadores químicos homogêneos e heterogêneos quanto catalisadores enzimáticos^{9,70,76}.

Na hidrólise (Figura 3), os TAG são convertidos a DAG para então produzir MAG através da quebra das ligações do grupo acil pela ação da água a alta temperatura e pressão. A hidrólise catalisada por lipases 1,3-específicas produz 2-MAG seletivamente em condições mais brandas, entretanto em ambos os casos o processo de hidrólise resulta em baixos

rendimentos de MAG, uma vez que para cada molécula produzida, dois ácidos graxos livres são formados^{80,93}.

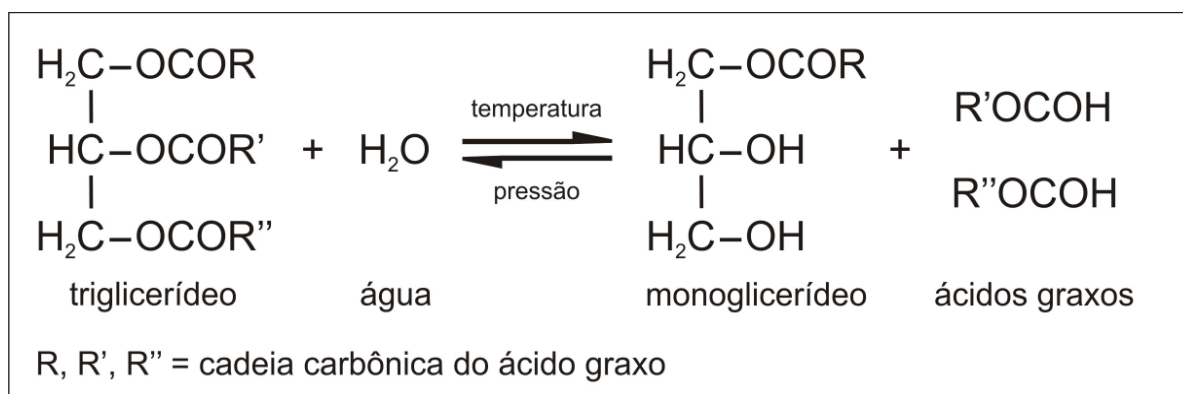


Figura 3. Esquema da reação ideal de hidrólise de triglicerídeos.

A esterificação direta do glicerol com ácidos graxos (Figura 4) para formar MAG requer o uso de um catalisador ácido forte, normalmente inorgânico, como o ácido sulfúrico e o fosfórico, ou ácidos sulfônicos orgânicos, em temperaturas entre 90 e 190 °C. Neste processo, o produto é uma mistura de MAG, DAG e TAG, sendo que a seletividade a MAG é baixa (entre 40-50%)^{22,94,95}. Além disso, o uso destes catalisadores cria problemas ambientais, como a acidez nos efluentes, e também problemas químicos, como reações secundárias e a corrosão dos equipamentos. Para deslocar a reação no sentido dos produtos e evitar a formação de emulsão, a água formada durante o processo precisa ser removida do meio reacional com o uso de agentes secantes ou de pressão reduzida^{22,76,80}. A atividade de catalisadores heterogêneos e enzimáticos na esterificação de ácidos graxos também foi investigada, entretanto questões como o rendimento ainda não estão superadas^{96,97}.

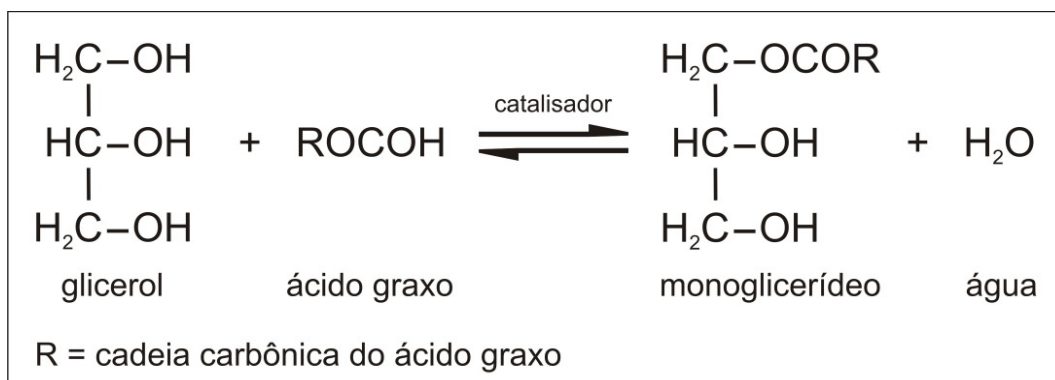


Figura 4. Esquema da reação ideal de esterificação do glicerol com ácido graxo.

Para a produção de MAG em escala industrial, geralmente é empregada a transesterificação via glicerólise de triglicerídeos⁷ (Figura 5) na presença de excesso de glicerol e com catalisadores alcalinos, como NaOH, KOH e Ca(OH)₂. Este processo é realizado em altas temperaturas (entre 220-260 °C), sob atmosfera de N₂ livre de oxigênio, para evitar degradação térmica ou oxidativa, e mantida por aproximadamente 4 horas. A reação ocorre em duas etapas: na primeira, produz os isômeros de DAG e, na segunda, resulta em uma mistura de α-monoglicerídeo e β-monoglicerídeo. As condições extremas deste processo resultam em um produto com uma série de desvantagens, como cor escura e sabor queimado, além de apresentar um rendimento bastante baixo. Dependendo do tipo de óleo e das condições usadas, o produto resultante contém uma distribuição de 35-60% de MAG, 35-50% de DAG, 1-20% de TAG, 1-10% de AG livre e os sais do metal alcalino^{7,8,97,98}. Ao final da reação, o catalisador deve ser neutralizado adicionando-se ácido fosfórico para impedir a reação contrária, e também para prevenir algumas características ao produto final, como sabor de sabão, espuma e coloração instável^{78,94}. Como as reações por catálise homogênea resultam em uma mistura de compostos, procedimentos adicionais de purificação são necessários para obter o produto em altas concentrações de MAG, como destilação molecular, adsorção em coluna e descoloração⁸⁰.

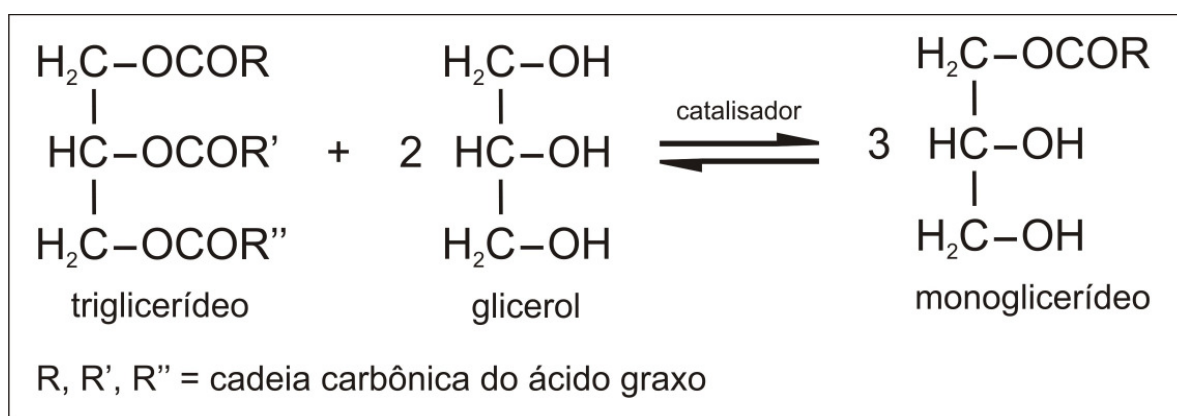


Figura 5. Esquema da reação ideal de transesterificação via glicerólise de triglicerídeos.

Tanto na esterificação quanto na glicerólise, a principal dificuldade é estabelecer um mínimo de solubilidade mútua entre o glicerol (hidrofílico) e a fase graxa (hidrofóbica). À temperatura ambiente, apenas 4% do glicerol é solúvel em óleo, e por isso, temperaturas elevadas devem ser empregadas para promover um aumento na solubilidade da glicerina, pois ambas as reações são conduzidas sem a presença de solvente. Este valor aumenta para aproximadamente 40-45% a 250 °C^{7,81}, entretanto o ganho obtido na conversão é

contrabalançado pela perda na seletividade. No início da reação, os reagentes entram em contato entre si e com o catalisador pela transferência de massa que a agitação proporciona. À medida que é formado o MAG, ele atua como emulsificante, resultando em uma pseudo-homogeneização entre as fases com a formação de emulsão, melhorando a interface da reação. Assim, a taxa de conversão no início da reação é pequena, aumentando conforme aumenta a quantidade de emulsificante no meio^{83,99}. Dessa forma, para estabelecer condições de temperaturas suficientemente altas para aumentar a solubilidade parcial do glicerol no óleo, a síntese de MAG pela glicerólise de TAG demanda alto consumo energético, podendo levar à degradação parcial do glicerol e à formação de subprodutos indesejados e tóxicos. A esterificação de AG, que são menos hidrofóbicos que os triglicerídeos, necessita de temperaturas inferiores para aumentar a homogeneidade da solução com glicerol.

Apesar de ser menos frequentemente investigada, a glicerólise de ésteres alquílicos de ácidos graxos (Figura 6) é um interessante processo alternativo mais brando e que demanda menor energia do que a glicerólise de TAG⁸. Neste processo, a glicerina reage com os ésteres graxos formando MAG, DAG e um pequeno percentual de TAG. A reação se dá na presença de catalisador alcalino e em temperaturas que podem variar entre 120 a 200 °C, muito inferiores às do método tradicional. Esta rota permite sintetizar MAG seletivamente em relação ao comprimento da cadeia e à presença ou não de insaturações partindo-se de um éster de composição definida, enquanto que na glicerólise de TAG o produto contém uma mistura conforme a distribuição de ácidos graxos do óleo de origem. Quando comparada com a esterificação de um ácido graxo específico, a glicerólise de ésteres graxos é mais vantajosa uma vez que os ésteres metílicos de ácidos graxos são mais fáceis de separar por destilação fracionada do que os ácidos graxos^{7,8}.

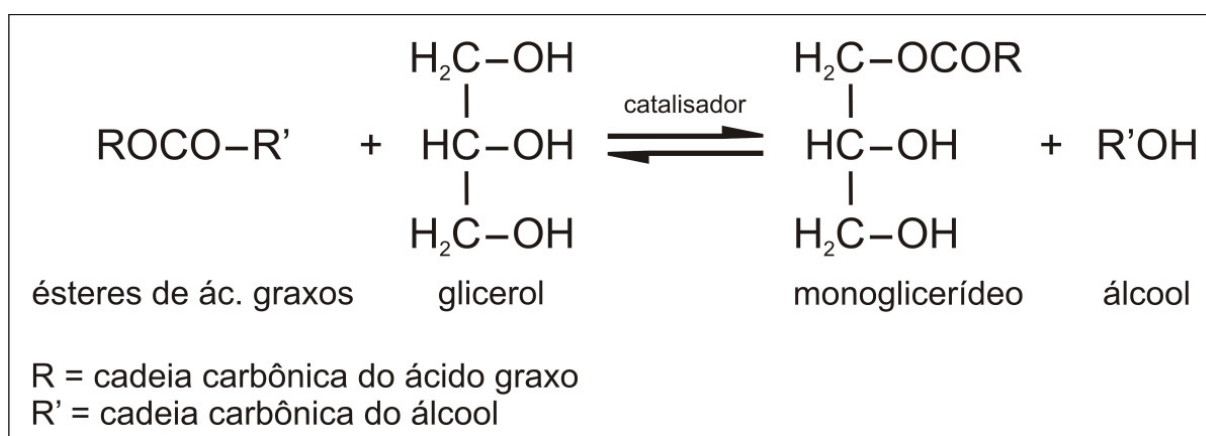


Figura 6. Esquema da reação ideal de transesterificação via glicerólise de ésteres de ácidos graxos.

Embora seja menos desejável a utilização de um intermediário mais avançado para este método, a glicerólise de ésteres graxos traz muitas vantagens. Os ésteres são sintetizados a partir de óleos e gorduras por um processo conservativo em energia, são menos corrosivos do que ácidos graxos e são mais fáceis de purificar. Além disso, a viabilidade dos ésteres metílicos derivados de óleos vegetais vai continuar aumentando enquanto a capacidade de produção de biodiesel continuar em expansão, o que pode fazer desta síntese uma abordagem mais atrativa para o futuro. O grande diferencial deste processo é o uso de temperaturas de reação brandas, e dessa forma, além de não gerar subprodutos e características indesejáveis ao produto, como a degradação térmica, cor escura e sabor queimado, há uma economia significativa de energia. Isso é possível porque os ésteres graxos são compostos muito menos hidrofóbicos do que os triglicerídeos e por isso conseguem solubilizar melhor o glicerol, o que permite que a reação seja realizada em temperaturas inferiores à requerida pela transesterificação de TAG^{7,8}. Tudo isso faz com que a transesterificação de ésteres alquílicos de ácidos graxos com glicerina seja a rota mais atrativa tecnologicamente para a síntese de MAG.

De acordo com Negi e colaboradores⁹⁹, a reação de glicerólise pode acontecer tanto na fase éster quanto na fase glicerol, ou ainda na interface. Conforme a reação avança, a taxa de reação muda, pois a concentração de glicerol na fase éster aumenta com a conversão, o que proporciona uma taxa de reação maior depois de um início lento. Estudos mostram que esta característica é devido às propriedades emulsificantes dos MAG que são formados no decorrer da reação e auxiliam na homogeneização do meio⁸³.

Na proposta desenvolvida por Schulz e colaboradores⁹, a rota de glicerólise de ésteres metílicos de ácidos graxos derivados do óleo de linhaça para produzir MAG testou catalisadores homogêneos ácido e básico em temperatura constante de 130 °C. Alguns parâmetros foram estudados para aperfeiçoar o rendimento dos produtos, tais como a quantidade de substrato, de catalisador e o tempo de reação. Nesta síntese, o glicerol reage cataliticamente com o éster metílico resultando em MAG e um pequeno percentual de outros derivados glicerídeos, como DAG e TAG. O efeito positivo do excesso de glicerina usado para deslocar o equilíbrio da reação atingiu o máximo em 5 mols de glicerina para 1 de ésteres, pois a partir desse valor, houve redução na conversão dos ésteres e no rendimento de MAG. O catalisador mais eficiente foi NaOH com adição de 5% em massa. Nestas condições, a reação resultou em 85% de conversão dos ésteres graxos, sendo 72% de MAG e 13% de DAG no tempo de 10 horas. Além da vantagem de utilizar um catalisador de baixo custo e

fácil acesso, e fazer uso de temperatura mais branda do que outras formas de obtenção de MAG, este método pode ser um excelente meio de consumo da glicerina residual gerada na obtenção do biodiesel.

De acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde¹⁰⁰, para a utilização de misturas de acilglicerídeos como emulsificantes em alimentos são requeridos: 1) ter ao menos 70% de mono e diglicerídeos somados, 2) ter no mínimo 30% de monoglicerídeo, e 3) apresentar conteúdo de glicerol e triglicerídeos inferiores a 10%⁹⁷. Considerando as opções de rotas de síntese de MAG com suas respectivas condições e rendimentos das reações, sem dúvida a glicerólise de ésteres de ácidos graxos apresenta resultados que cumprem estes requisitos satisfatoriamente, tendo assim, condições de competir pelo mercado de emulsificantes a base de monoglicerídeos.

Uma variação promissora e ainda pouco estudada da reação de glicerólise de ésteres alquílicos de ácidos graxos se dá com o uso de ésteres etílicos como matéria-prima. Este meio de produção de MAG oferece a vantagem de não apresentar a toxicidade que o metanol tem, além do benefício econômico e ambiental da utilização do etanol, que é produzido a partir da biomassa. Assim, os monoglicerídeos obtidos por esta rota podem ser empregados na fabricação de diversos produtos que exijam um controle rígido da toxicidade, como nas indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos.

Existem várias rotas alternativas sendo pesquisadas para a síntese de monoglicerídeos a partir do glicerol, utilizando triglicerídeos, ácidos ou ésteres graxos como matéria-prima. Diversos estudos vêm sendo realizados com fins acadêmicos para desenvolver processos com elevada seletividade em relação ao monoglicerídeo, principalmente com o objetivo de verificar a funcionalidade de novos catalisadores, especialmente os heterogêneos e as lipases. Em pesquisa recente, Wee e colaboradores⁹⁵ sintetizaram MAG através da esterificação do glicerol com ácido oléico utilizando diferentes catalisadores heterogêneos, buscando a melhor seletividade a MAG. Foram testados compostos organometálicos, onde o uso de estanho nestas estruturas e de solvente *tert*-butanol na mistura reacional mostrou-se mais eficiente. Este catalisador foi construído a partir de íons Sn⁴⁺ unidos ao composto 4,4'-dibromobifenil por ligações C-Sn. Após 20 horas de reação a 150 °C, eles obtiveram uma conversão de 40% do ácido oléico com seletividade de no mínimo 98% em relação ao MAG, utilizando 1% em massa do catalisador.

De acordo com Jérôme, Pouilloux e Barrault¹⁰¹, para produzir MAG seletivamente são necessárias três etapas reacionais: primeiramente são protegidas duas hidroxilas do glicerol através da reação deste com acetona, formando o cetal; após é realizada a transesterificação

com um éster de ácido graxo na hidroxila livre do glicerol; e finalmente, é feita a hidrólise do grupo protetor cetil para formar o MAG. Kharchafi e colaboradores¹⁰² descreveram outro método de produção seletiva de monoglicerídeos através da transesterificação direta do glicerol com ésteres metílicos de ácidos graxos, com o uso do catalisador P1 fosfazeno (BEMP) e acetonitrila como solvente. Utilizando uma razão molar glicerol:éster de 2, a conversão do estearato de metila em monoestearina foi de 86%, com seletividade de 100% para o isômero alfa após 24 horas de reação a temperatura ambiente.

Outro estudo propõe a glicerólise de óleos vegetais via catálise enzimática para produção de MAG e DAG⁸². As reações foram conduzidas a temperatura constante de 70 °C, sob agitação, por um período máximo de 24 horas. A partir da razão molar glicerol:óleo de soja de 8:1 e adição de 2%, em relação à massa de óleo, de lipase imobilizada *Candida antarctica* B como biocatalisador, a reação resultou em 74% de conversão do óleo, sendo 24,3% de MAG, 48,2% de DAG, 25,6% de TAG e 3,4% de ácidos graxos livres. Os produtos foram separados por sucessivas destilações moleculares, obtendo MAG com até 80% de pureza. As principais vantagens do processo enzimático são as condições muito brandas de reação, a especificidade seletiva da enzima e a possibilidade de reutilização do catalisador. Por outro lado, os processos enzimáticos ainda são caros e o tempo de reação longo é desfavorável quando comparado aos processos homogêneos convencionais. Apesar de seletivos, estes processos com catálise heterogênea se tornam onerosos pelo uso de materiais mais caros e específicos, em quantidades superiores aos catalisadores homogêneos.

Na Tabela 2 estão relacionados alguns exemplos encontrados na literatura de pesquisas desenvolvendo processos de obtenção de MAG, empregando tanto catalisadores químicos (homogêneos e heterogêneos) quanto enzimáticos, com o uso de diferentes matérias-primas. O quadro comparativo ainda mostra as condições de temperatura, quantidade de matéria-prima (razão glicerina:matéria graxa) e o tempo de reação que forneceu o melhor resultado em relação ao rendimento de monoglicerídeos.

Tabela 2. Quadro comparativo com as condições de reação e resultados obtidos em estudos de obtenção de MAG utilizando glicerol e diferentes matérias-primas graxas.

Tipo de catalisador	Matéria-prima graxa	Condições de reação ^a	Método de análise	Melhores resultados: % Conversão / %MAG / % Seletividade	Referência
Homogêneo	Óleo de canola	230 °C; 3,5 h; -	RMN de ¹ H e FTIR	85% / 48% / 41%	5
	Ésteres graxos de linhaça	130 °C; 10 h; 5:1	GC FID	85% / 72% / 85%	9
	Oleato de metila	135 °C; 4 h; 2:1	GC FID	97% / 53% / 55%	99
Heterogêneo	Ácido láurico	112 °C; 8 h; 1:1	GC FID e RMN de ¹ H	80% / 51% / 64%	83
	Ácido oléico	112 °C; 23 h; 1:1		68% / 31% / 45%	
	Ácido oléico + peneira molecular ^c	90 °C; 24 h; 6:1	HPLC LSD ^b	75% / 62% / 82% 90% / 77% / 85%	76
	Ácido oléico + solvente t-butanol	150 °C; 20 h; 1:0,1	GC FID	40% / 39% / 98%	95
	Trioleína e óleo de canola	240 °C; 5 h; 12:1	GC FID	97% / 73% / 75%	78
	Oleato de metila	200 °C; 8 h; 6:1	GC FID	98% / 80% / 81%	94
	Oleato de metila	220 °C; 8 h; 4,5:1	GC FID	98% / 73% / 74%	91
Enzimático	Ácidos graxos	60 °C; 5 h; 1:1		80% / 58% / 73%	97
	Óleo de soja	70 °C; 24 h; 8:1	SEC ^d IR	75% / 24% / 32%	82
	Ácido cáprico	55 °C; 6 h; 1:1	GC FID	81% / 61% / 76%	103

^a Temperatura, tempo e razão glicerina:matéria graxa;

^b Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) com detector de espalhamento de luz (do inglês *Light Scattering Detector*);

^c Adição de peneira molecular para remoção da água;

^d Cromatografia por exclusão de tamanho (do inglês *Size Exclusion Chromatography*) com detector de índice de refração.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho utilizou-se o óleo de soja bruto (doador pela empresa BS-Bios) e degomado para a obtenção de monoglicerídeos. Para o processo de degomagem do óleo foi adicionado 5% (m/m) de água destilada no óleo bruto. Após, a mistura foi aquecida a 60-70 °C sob forte agitação e mantida por 20 a 30 minutos nestas condições. Na sequência, foi feita a separação das gomas hidratadas do óleo por centrifugação a 5000 rpm e a fase oleosa removida com o auxílio de uma pipeta.

Primeiramente, foram produzidos ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel etílico) a partir do óleo de soja através da reação de transesterificação em duas etapas (TDSP), conforme procedimento descrito na literatura⁴⁹. Posteriormente, os ésteres etílicos produzidos foram transesterificados com o glicerol na presença do catalisador NaOH para a obtenção dos monoglicerídeos. O ponto de partida para esta síntese foi baseado na metodologia de glicerólise de ésteres metílicos descrita na literatura⁹. Este procedimento foi testado e as condições de reação foram otimizadas para o uso de ésteres etílicos. Aspectos relativos a esta síntese, tais como quantidade de catalisador, tempo e temperatura de reação, foram avaliados. Após, os produtos foram analisados qualitativamente por RMN de ¹H e FTIR, e quantitativamente por GC FID.

A partir de dados da Tabela 1, onde consta a composição percentual média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de soja, as massas molares médias (teóricas) do óleo utilizado e dos ésteres etílicos produzidos a partir dele foram calculadas, a saber, 870,86 g/mol e 305,62 g/mol, respectivamente. A utilização do óleo de soja neste estudo foi motivada devido a sua grande disponibilidade no mercado brasileiro e, por isso, ao seu baixo preço quando comparado a outros óleos crus.

4.1.1 Padrões, reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos ésteres etílicos, dos monoacilglicerídeos e no preparo das amostras para as análises foram:

- etanol 95,0% P.A. (Synth);
- hidróxido de potássio 98,1% (Synth);
- ácido fosfórico 85% (Synth);
- *n*-heptano P.A. (Synth);

- ácido sulfúrico 98% P.A. (FMaia);
- sulfato de sódio anidro 99% P.A. (FMaia);
- glicerina bidestilada (Farmaquímica);
- hidróxido de sódio 97% (Vetec);
- clorofórmio deuterado 99,8% D (Sigma Aldrich);
- N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA, reagente derivatizante) grau reagente (Fluka/Sigma-Aldrich);
- cloreto de sódio comum (comercial – Diana).

Os padrões utilizados para as análises cromatográficas foram:

- 1-mono[*cis*-9-octadecenoil] glicerol (padrão de monooleína) 5000µg/mL em piridina (Supelco);
- 1,3-di[*cis*-octadecenoil] glicerol (padrão de dioleína) 5000µg/mL em piridina (Sigma-Aldrich);
- 1,2,3-tri[*cis*-octadecenoil] glicerol (padrão de trioleína) 5000µg/mL em piridina (Supelco);
- 1,2,3-tridecanolilglicerol (tricaprina – padrão interno) 8000µg/mL em piridina (Sigma-Aldrich);
- metil-éster nonadecanóico (C₂₀H₄₀O₂), ou também denominado de padrão de éster C19:0, para a referência do tempo de retenção dos ésteres (Sigma-Aldrich).

4.2. METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Reação de transesterificação: preparação de ésteres etílicos

A metodologia TDSP utilizada para produzir os ésteres etílicos consiste em uma transesterificação em duas etapas. A primeira etapa é uma catálise básica, usando KOH como catalisador, e a segunda etapa é uma catálise ácida, usando H₂SO₄.

Inicialmente, 2,0 g de KOH são dissolvidos completamente em 120 mL de etanol aquecido a 65 °C, ocorrendo a formação da espécie ativa do catalisador básico (etóxido de potássio). Esta solução alcoólica do catalisador é adicionada a um balão bitubulado contendo 100 mL de óleo vegetal (neste caso, de soja), o qual foi previamente aquecido a mesma temperatura. A mistura é mantida neste sistema sob agitação e refluxo a 65 °C por 30 minutos. A razão molar entre álcool, óleo e catalisador nesta etapa é de 20:1:0,35, sendo que é

utilizado excesso de etanol durante todo o processo a fim de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos.

Na segunda etapa, são adicionados 4 mL de H_2SO_4 concentrado lentamente à mistura reacional, seguido de elevação da temperatura à 80 °C. Na sequência, são adicionados 60 mL de etanol previamente aquecido. Depois de estabilizada a temperatura, o sistema permanece sob estas condições por 2 horas e 30 minutos. Após a reação, a mistura é resfriada e filtrada para remoção do sal K_2SO_4 formado, e o excesso de álcool é evaporado sob pressão reduzida. Durante esta etapa, ocorre a separação em duas fases, onde os ésteres etílicos estão localizados na fase superior juntamente com traços de óleo não reagido, MAG, DAG e uma quantidade pequena de etanol. A fase inferior é composta por glicerol e etanol. Após a evaporação do etanol, a fase contendo os ésteres é lavada com água até que o pH de entrada da água seja igual ao de saída ($\Delta\text{pH}=0$). O produto é seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e novamente filtrado para remoção do sal hidratado. Este procedimento está representado simplificadaamente no esquema da Figura 7.

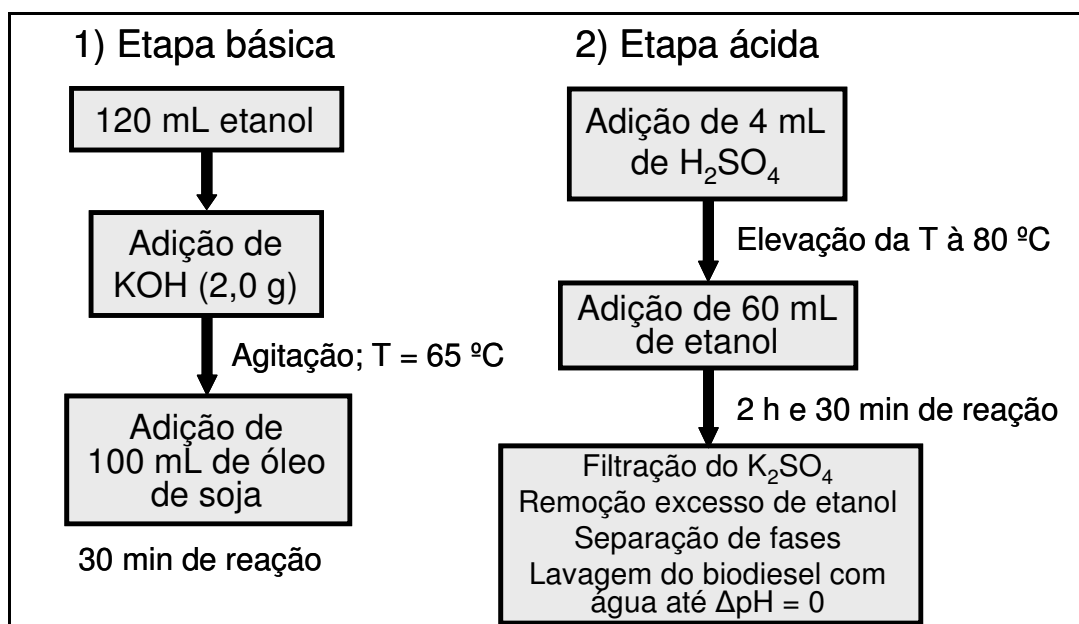


Figura 7. Esquema do procedimento de reação para a preparação de ésteres etílicos de ácidos graxos.

4.2.2 Reação de transesterificação via glicerólise: preparação de monoacilglicerídeos

Nas reações de transesterificação para a obtenção de monoglicerídeos foram utilizados como matéria-prima os ésteres etílicos de ácidos graxos produzidos com base no mecanismo TDSP e glicerina bidestilada comercial, na presença do catalisador alcalino hidróxido de sódio, conforme o processo descrito na literatura⁹. A proporção molar de glicerina e ésteres etílicos foi mantida constante em 5:1 em todos os experimentos realizados, sendo utilizados 2,6 g de biodiesel para 4,0 g de glicerina. Tanto os ésteres quanto as reações de glicerólise deste estudo foram realizados em escala laboratorial.

As reações de síntese de monoglicerídeos podem ser divididas em dois grupos. Inicialmente, para o estudo comparativo exploratório da reação de glicerólise dos ésteres etílicos, diferentes tempos e temperaturas de reação foram propostos utilizando 5% em massa (em relação aos ésteres) de catalisador NaOH. Estas reações foram realizadas em sistema aberto **com** um condensador de bolas acoplado ao balão de reação, sob aquecimento em banho de silicone adaptado a uma chapa elétrica e agitação magnética constante. Em um segundo momento, com base nos resultados dos experimentos exploratórios, foram realizados novos experimentos fixando-se alguns parâmetros, com o objetivo de avaliar a influência de três variáveis de reação individualmente: a temperatura, o tempo e a quantidade de catalisador NaOH empregada. Estas reações foram realizadas em sistema aberto **sem** a utilização do condensador de bolas acoplado ao balão de reação, de modo a avaliar o efeito causado no deslocamento da reação no sentido de formação dos produtos através da remoção por evaporação do etanol que é formado. Foi mantido o aquecimento em banho de silicone adaptado a uma chapa elétrica e a agitação magnética constante. A Tabela 3 mostra as condições de todas as reações realizadas, dividindo os experimentos em dois grupos: com e sem a utilização de condensador. Uma vez que os melhores resultados exploratórios foram obtidos para a temperatura de 130 °C, os experimentos nessa temperatura foram realizados em duplicatas para todos os tempos inicialmente propostos, mas sem o condensador. Experimentos em duplicatas no tempo de 10 h para todas as temperaturas propostas também foram realizados sem condensador, a fim de confirmar a influência da temperatura observada.

Depois de transcorrido o tempo de reação dos experimentos, o sistema foi resfriado até aproximadamente 90 °C e o catalisador foi neutralizado com H₃PO₄, sendo a quantidade de ácido adicionada proporcionalmente à quantidade de catalisador utilizada (em torno de uma gota a cada unidade percentual, respectivamente). Para purificação do produto, foram

realizadas lavagens com solução aquosa de NaCl 1% (m/m), a fim de remover o glicerol em excesso que permaneceu solubilizado na mistura. A lavagem consistiu em aquecimento sob agitação magnética do produto da reação com a solução salina a 70 °C por aproximadamente 5 minutos. Este aquecimento favorece a solubilização do glicerol remanescente na fase aquosa, no entanto, como há grande quantidade de monoglicerídeos na mistura reacional, pode ocorrer formação de emulsão. Nestes casos, para facilitar a separação, a solução emulsificada foi resfriada em banho de gelo finamente picado. Após o resfriamento, a mistura de glicerídeos mais os ésteres que não reagiram formaram uma pasta sólida, e a parte aquosa foi facilmente removida com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Foram realizadas lavagens até que a parte aquosa removida estivesse límpida, alternando extremos de temperatura quando necessário. Na sequência, o produto foi aquecido a 100 °C em placa de aquecimento ou em estufa (preferencialmente), para evaporação completa da água que permaneceu no produto.

Tabela 3. Condições das reações de glicerólise de ésteres etílicos realizadas.

REAÇÕES COM CONDENSADOR		
Quantidade de catalisador NaOH (m/m)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Constante: 5%	6, 8, 10, 12 e 14	100, 110, 120, 130, 140 e 150
REAÇÕES SEM CONDENSADOR		
Quantidade de catalisador NaOH (m/m)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Constante: 5%	6, 8, 10, 12 e 14	Constante: 130 °C
Constante: 5%	Constante: 10	100, 110, 120, 130, 140 e 150
1, 3, 5, 7 e 10%	4, 6 e 8	Constante: 130 °C

4.3. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E MÉTODOS DE ANÁLISE

4.3.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H)

A caracterização da estrutura química do óleo, dos ésteres e dos produtos obtidos na glicerólise foi realizada através da técnica de RMN de ¹H. As análises foram realizadas nos

equipamentos Bruker, operando na frequência de 400 MHz, e Varian modelo Inova, de 300 MHz. Para a preparação, foi pesado 15 mg de cada amostra, solubilizando-a em clorofórmio deuterado. A partir dos espectros, os deslocamentos químicos característicos de cada composto foram identificados. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio nos espectros foi determinada a conversão da reação de transesterificação, segundo Guzzato e colaboradores⁴⁹.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises qualitativas de FTIR dos ésteres e dos produtos obtidos na glicerólise foram realizadas no equipamento Varian modelo 640-IR. As amostras foram analisadas aplicando-se um filme fino em cristal de KBr, e os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e 4 cm de resolução.

4.3.3 Cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG FID)

Os produtos da glicerólise foram analisados de acordo com a técnica padrão elaborada pela ASTM D6584¹² destinada à determinação do teor de glicerina livre, mono-, di-, e triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos. A metodologia foi simplificada e adaptada de acordo com o propósito das análises, que foi determinar a conversão dos ésteres etílicos nos produtos da reação e o rendimento e seletividade de MAG, DAG e TAG formados na reação. Desta forma, não foi feita a curva de calibração especificada na norma técnica para a determinação da concentração dos analitos, e sim um ponto da curva apenas (o de maior concentração). Através da mistura padrão foram calculados os fatores de resposta de cada composto em relação ao padrão interno (PI), bem como a determinação dos tempos de retenção. A conversão e o rendimento foram calculados pela relação de áreas dos ésteres e dos compostos acilglicerídicos presentes no biodiesel etílico e nos produtos da glicerólise. Este procedimento foi adaptado e utilizado com sucesso por Schulz e colaboradores⁹, cuja aplicação foi em ésteres metílicos.

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com detector FID, na temperatura de 390 °C. A técnica de injeção foi a “*Simple on-column*” utilizando a vaporização com temperatura programada (PTV), que consiste em usar um *liner* como conexão entre a coluna e a seringa de injeção, que é introduzida bem rente a coluna, eliminando assim a necessidade de conectar uma pré-coluna através de um conector metálico,

como no injetor *on-column*, trazendo as mesmas vantagens do método “*on-column*” tradicional. A coluna utilizada foi uma DB-5HT apolar, 5% fenil-metilpolisiloxana ligada e entrecruzada, resistente a temperaturas de até 400 °C, com dimensões de 30 m comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno, e 0,1 µm de espessura do filme. As condições de programação da temperatura do forno e do injetor podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de temperatura e aquecimento do cromatógrafo.

Programação de temperatura do forno (coluna)		
Temperatura inicial	50 °C	por 1 minuto
Taxa de aquecimento 1	15 °C/min até 180 °C	-
Taxa de aquecimento 1	7 °C/min até 230 °C	-
Taxa de aquecimento 1	10 °C/min até 370 °C	por 12 minutos
Programação de temperatura do injetor PTV		
Temperatura inicial	60 °C	por 1 minuto
Taxa de aquecimento	20 °C/min até 380 °C	por 20 minutos

Para análise quantitativa dos produtos, foram preparadas: uma solução contendo os padrões em concentrações conhecidas; uma solução contendo os ésteres graxos utilizado na glicerólise e soluções contendo os produtos destas reações. A solução padrão foi preparada pela mistura de 10 µL de metil-éster nonadecanóico, 200 µL de monooleína, 100 µL de dioleína, 100 µL de trioleína, 100 µL de tricaprina (Padrão Interno), 100 µL do derivatizante MSTFA e 8 mL de n-heptano. A solução com os ésteres foi composta pela mistura de 10 mg de biodiesel, 100 µL de tricaprina, 100 µL de MSTFA e 8 mL de n-heptano. As soluções com os produtos para análise foram compostas de 10 mg do produto obtido, 100 µL de tricaprina, 100 µL de MSTFA e 8 mL de n-heptano. Alíquotas de 1 µL de todas as soluções foram injetadas no equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE QUALITATIVA

5.1.1 Caracterização dos ésteres etílicos (biodiesel)

Os ésteres etílicos de ácidos graxos foram sintetizados a partir do óleo de soja bruto e degomado e do álcool etílico através da metodologia TDSP, conforme o procedimento descrito no item 4.2.1. Durante todo o processo, foi utilizado excesso de etanol a fim de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos, de acordo com a reação ideal de transesterificação representada na Figura 8. Os ésteres produzidos, bem como o óleo vegetal de partida, foram inicialmente analisados por RMN de ^1H e caracterizados qualitativamente.

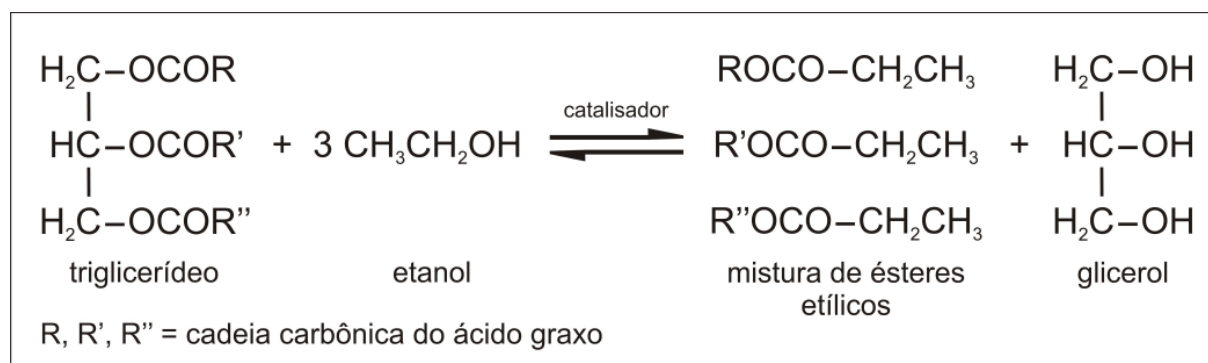


Figura 8. Representação da reação ideal de transesterificação utilizando etanol.

A Figura 9 mostra o espectro de RMN de ^1H do óleo de soja e a representação da estrutura química de uma molécula de triacilglicerídeo, onde estão identificados os hidrogênios e os respectivos valores de deslocamento químico. Devido à mistura de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, a estrutura contém três das principais cadeias destes compostos que compõem as moléculas de TAG no óleo de soja, conforme a proporção apresentada na Tabela 1. Na Figura 10 está apresentado o espectro de RMN de ^1H dos ésteres etílicos produzidos a partir do óleo de soja e a estrutura química de um dos possíveis ésteres formados (conforme a proporção de ácidos graxos existente no óleo de partida), onde foram identificados os deslocamentos químicos dos hidrogênios do composto.

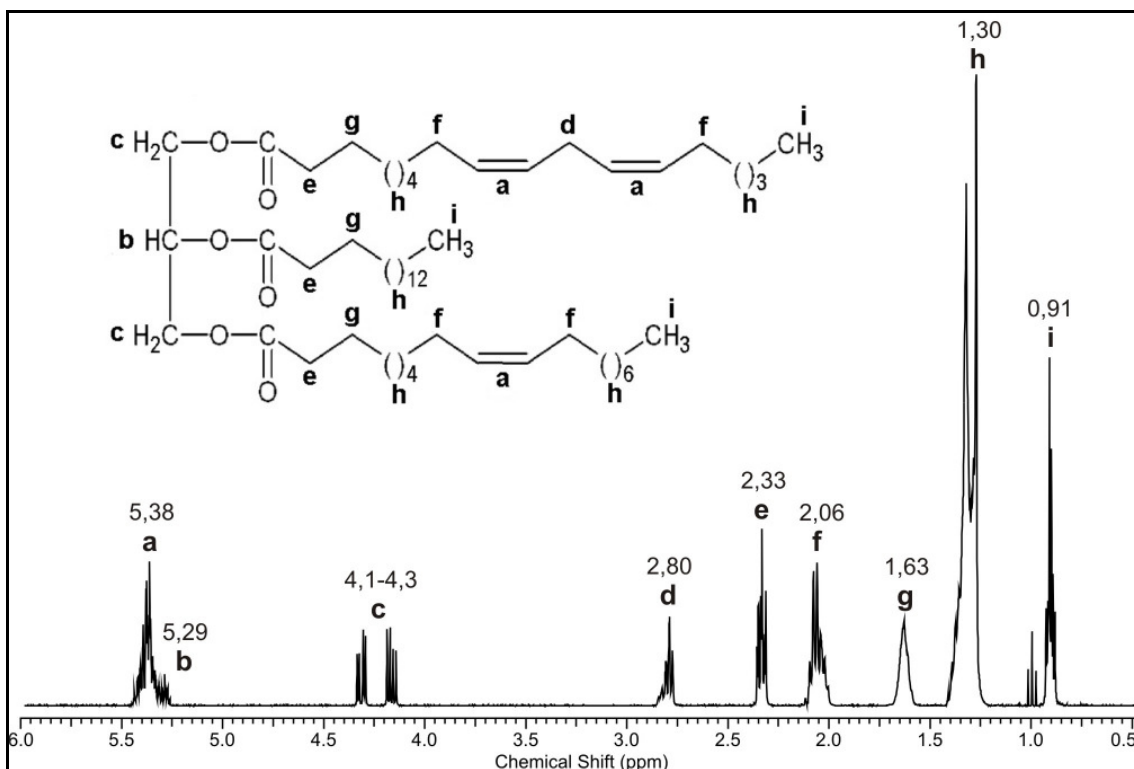


Figura 9. Espectro de RMN de ¹H e estrutura química do óleo de soja com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm.

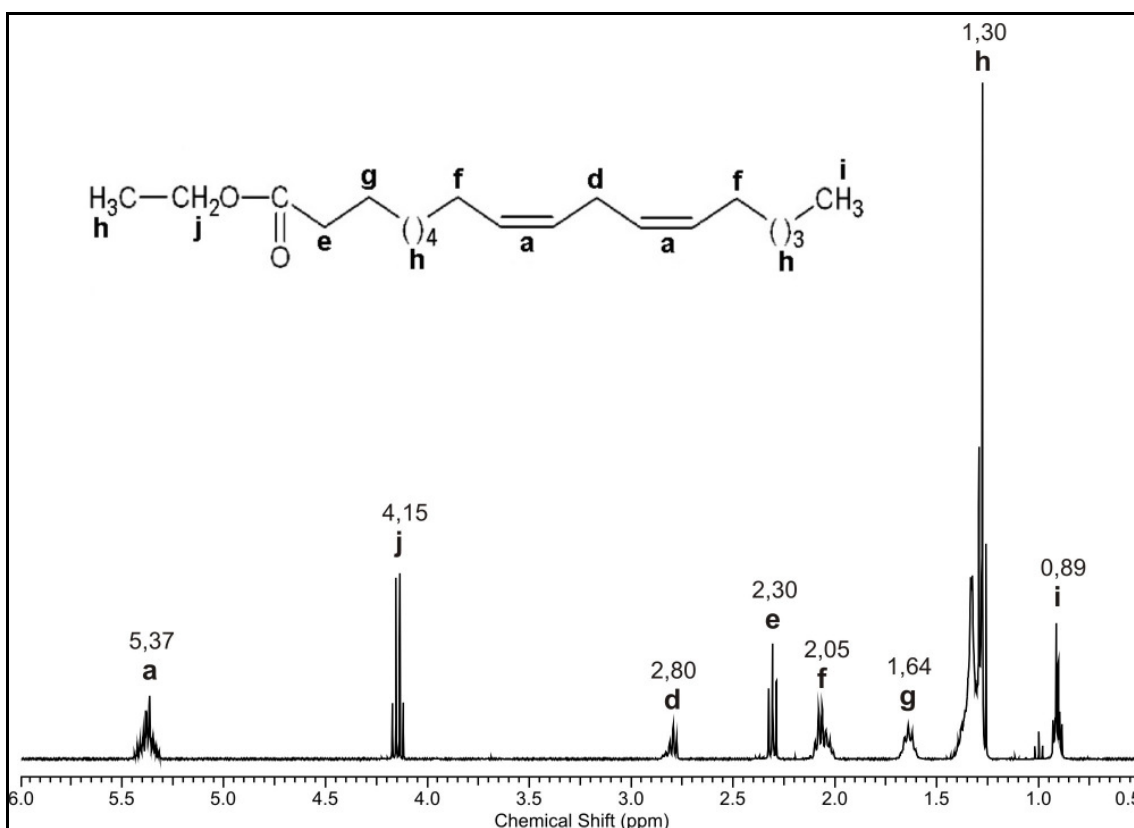


Figura 10. Espectro de RMN de ¹H e estrutura química de um dos ésteres etílicos com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm.

Observando o espectro na Figura 10 e comparando-o com o espectro na Figura 9, é possível verificar que os sinais entre 4,1 e 4,3 ppm presentes no espectro do óleo (identificado por **c** na Figura 9), que correspondem aos quatro hidrogênios metilênicos da sequência glicérica ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), desapareceram no espectro do éster. O hidrogênio do grupo metino (-CH-), identificado por **b** na Figura 9 e localizado em δ 5,29 ppm junto com os sinais correspondentes aos hidrogênios das insaturações¹⁰⁴, também não está presente no espectro dos ésteres etílicos. Isso significa que não há quantidade residual significativa de triglicerídeos ou dos intermediários di e monoglicerídeo no biodiesel produzidos. Em δ 4,15 ppm, no espectro dos ésteres, encontra-se um quarteto (identificado por **j** na Figura 10) que corresponde ao deslocamento químico dos dois hidrogênios do grupo metileno adjacente ao oxigênio do grupamento éster, o que comprova a formação dos ésteres etílicos⁴⁹.

A fim de calcular a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos de ácidos graxos, foi utilizado o deslocamento químico do espectro de RMN de ^1H correspondente aos dois hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila em δ 2,30 ppm, presente em ambos os espectros (identificados por **e** nas Figuras 9 e 10). Este grupo CH_2 (α -carbonila) está presente em todas as moléculas derivadas de triglicerídeos, e contempla a parcela de óleo não reagido, a formação dos ésteres etílicos, dos intermediários di e monoglicerídeo, sabões e quaisquer outras espécies derivadas que possam ser formadas. Para quantificar os ésteres etílicos formados, utilizou-se o sinal da ressonância em 4,15 ppm, que corresponde aos hidrogênios do grupo CH_2 do éster etílico (**j**). As integrações das áreas destes picos foram utilizados na Equação 1 para calcular o grau de conversão dos TAG em ésteres etílicos (C_{EE}), relacionando o valor de integração do sinal de RMN de ^1H dos átomos de hidrogênio do CH_2 do grupo etoxila ($I_{EE-\text{CH}_2}$, em 4,15 ppm) ao do grupo metileno adjacente à carbonila $\alpha\text{-CH}_2$ ($I_{\alpha-\text{CH}_2}$, em 2,30 ppm). O número que divide ambos os valores de integração é o fator de correção das integrais, de acordo com o número de hidrogênios que cada sinal representa.

$$C_{EE} = \left(\frac{I_{EE-\text{CH}_2} / 2}{I_{\alpha-\text{CH}_2} / 2} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Os valores obtidos para os ésteres etílicos produzidos ao longo do trabalho, a partir do óleo de soja, foram de, no mínimo, 96% de conversão. Esta metodologia de cálculo de conversão, baseando-se na caracterização das cadeias de ácidos graxos por RMN de ^1H , vem sendo utilizada por diversos autores^{49,51,105,106}.

O biodiesel etílico produzido também foi analisado pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por filme fino em cristal de KBr, e o espectro gerado pode ser visualizado na Figura 11. Na figura podem ser vistas as duas bandas de vibração intensas que são características dos ésteres: uma do estiramento axial da carbonila (ν C=O), por volta de $1750-1730\text{ cm}^{-1}$, e outra do estiramento axial da ligação C–O na região entre $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ (neste espectro em 1180 cm^{-1}), cuja presença confirma a função éster. As frequências de vibração do estiramento axial de CH_3 , CH_2 (saturados) e CH (insaturado) são identificadas em $2980-2900$, $2890-2850$ e $3020-3000\text{ cm}^{-1}$, enquanto que as frequências de torção destes mesmos grupos aparecem em 1463 , 1372 e 723 cm^{-1} , respectivamente. Apesar de pouco intensa, é possível visualizar a banda na frequência de 1656 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação C=C^{107,108}.

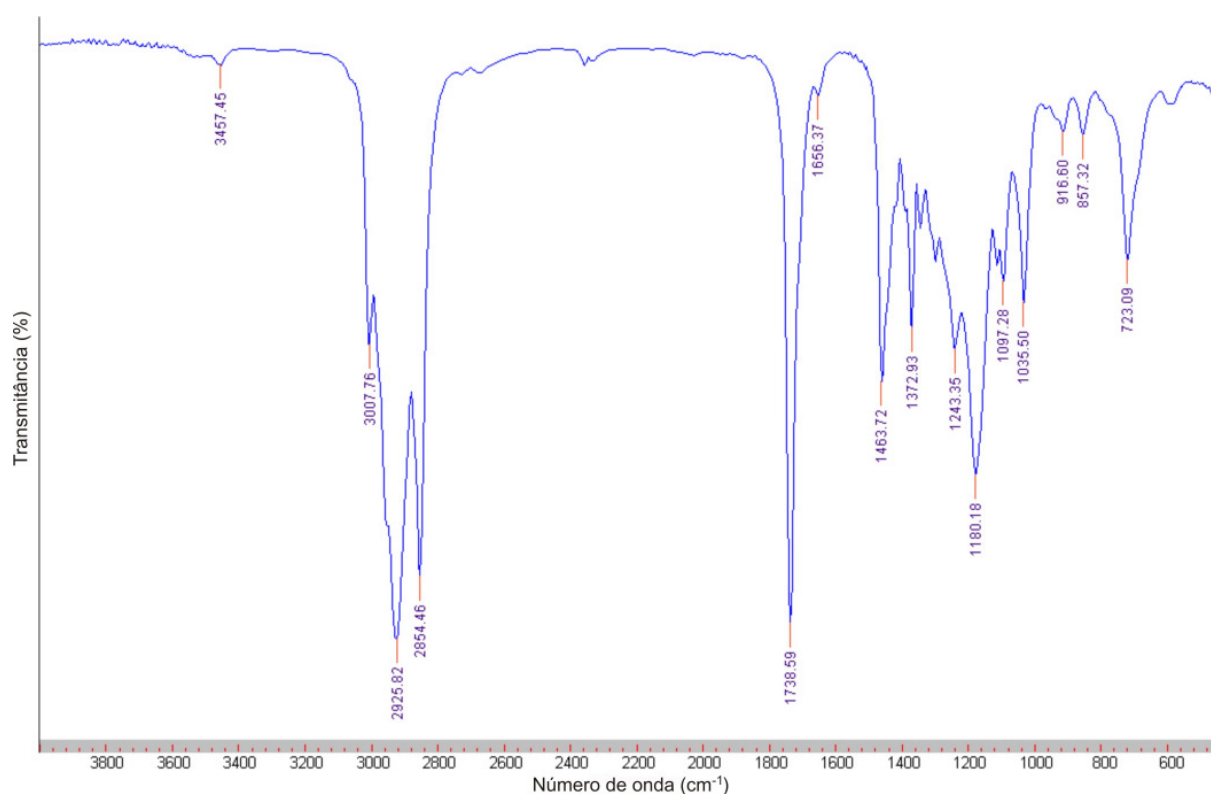


Figura 11. Espectro de FTIR dos ésteres etílicos de soja, onde estão descritas as principais frequências de vibração dos ésteres.

5.1.2 Caracterização dos monoacilglicerídeos

Os monoacilglicerídeos foram sintetizados através da transesterificação via glicerólise de ésteres graxos. Na Figura 12 pode ser visto um esquema desta reação entre ésteres etílicos

de ácidos graxos e glicerina, com o uso de hidróxido de sódio como catalisador, onde estão elencados todos os possíveis compostos que podem estar presentes no produto. De acordo com a figura, verifica-se a necessidade estequiométrica de um mol de cada reagente para obter um mol de monoglicerídeo. Entretanto, por ser uma reação reversível, um excesso de glicerol sobre a quantidade teórica necessária deve ser empregado a fim de deslocar o equilíbrio na direção de formação do monoglicerídeo. Conforme estudo realizado por Schulz e colaboradores⁹, a razão molar ótima encontrada entre glicerina e ésteres metílicos de ácidos graxos, com o uso do catalisador NaOH, foi de 5:1. Assim, a mesma proporção foi mantida nas reações realizadas com ésteres etílicos.

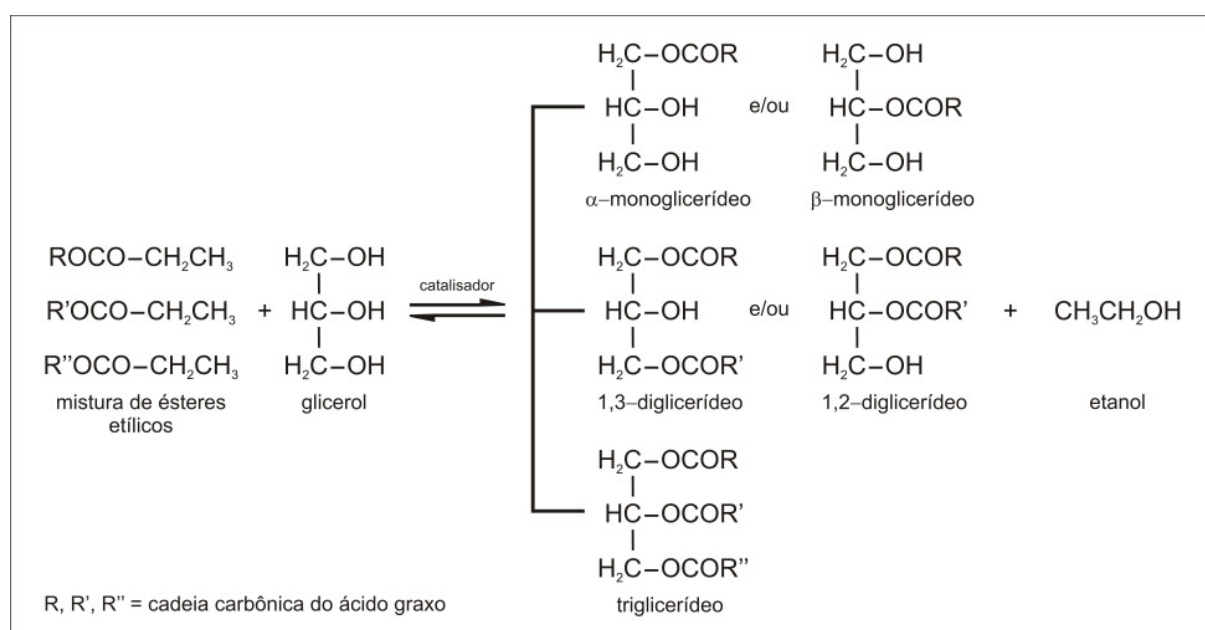


Figura 12. Esquema da reação de glicerólise de ésteres etílicos de ácidos graxos, onde estão representados todos os possíveis compostos presentes no produto.

Os produtos obtidos através das reações de glicerólise de ésteres etílicos, realizadas em diferentes condições, foram caracterizados qualitativamente por RMN de ¹H e FTIR. O espectro de RMN de ¹H do produto da reação de glicerólise do biodiesel etílico de soja, juntamente com a estrutura química do MAG, onde foram identificados os deslocamentos químicos dos hidrogênios do composto, podem ser vistos na Figura 13. A estrutura química representa a molécula de MAG de maior probabilidade de formação, de acordo com a proporção de ácidos graxos presente no óleo de soja. A figura mostra o espectro do produto obtido nas seguintes condições: 12 horas de reação, com 5% (m/m) de NaOH e na temperatura de 130 °C, com rendimento de 65% de monoglicerídeos.

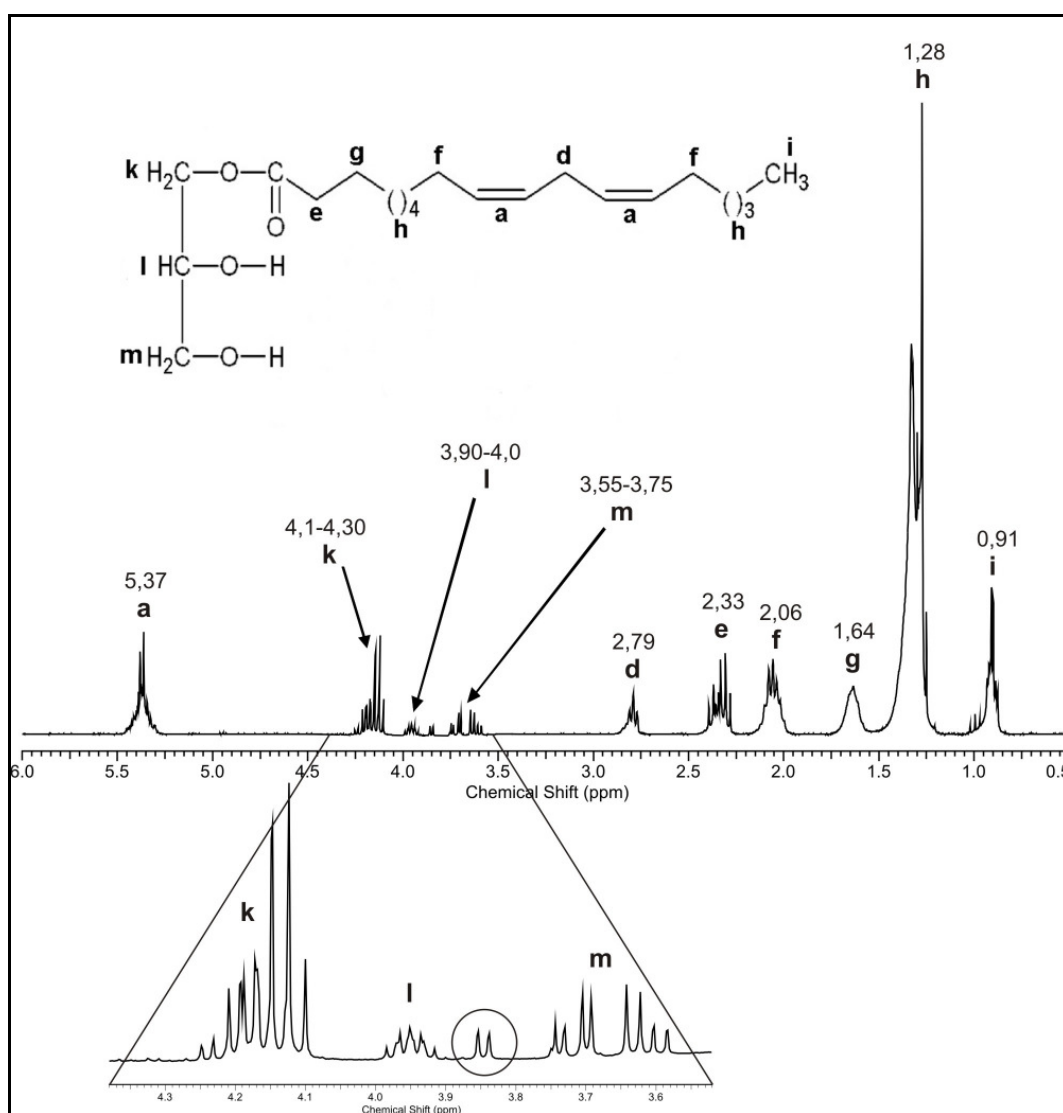


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação de glicerólise e estrutura química de um dos monoglicerídeos com identificação dos hidrogênios e respectivos deslocamentos químicos, em ppm. Detalhe: ampliação na região característica de monoglicerídeos (condições de reação: 130 °C, 12 h e 5% (m/m) de NaOH).

Através de uma análise qualitativa, comparando a Figura 13 com o espectro dos ésteres etílicos na Figura 10, pode-se confirmar a formação de MAG pelo aparecimento de deslocamentos químicos na região entre δ 3,5-4,3 ppm, característicos destes compostos^{5,83,92,109}. Devido à maior reatividade da hidroxila primária do glicerol, o principal produto formado deve ser o α -monoglicerídeo, que corresponde à molécula presente na Figura 13, onde a cadeia do ácido graxo está ligada ao carbono 1 da estrutura do glicerol (posição k na figura). Conforme os relatos de estudos anteriores, a relação de equilíbrio entre os isômeros α e β -monoglicerídeo é de 9:1, respectivamente^{83,91,92}. Corroborando com estes

dados, o espectro do produto sintetizado apresenta maior intensidade nas ressonâncias referentes aos hidrogênios do isômero α do monoglicerídeo. No detalhe ampliado da Figura 13 está circulado o dubleto em δ 3,85 ppm, que corresponde ao deslocamento químico dos 4 hidrogênios mais externos da estrutura do glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$) no isômero β -monoglicerídeo, os quais são quimicamente equivalentes, evidenciando a sua formação em menor proporção. O deslocamento químico do hidrogênio do carbono interno na mesma estrutura deve aparecer como um quintupletto em torno de δ 4,95 ppm⁸³, mas como equivale a um hidrogênio apenas, não é detectável na concentração em que foi realizada a análise.

Entre δ 4,10 e 4,25 ppm, observa-se a presença de sinais sobrepostos relativos aos dois hidrogênios do carbono 1 da estrutura principal do glicerol, na posição α do monoglicerídeo (identificado por **k** na Figura 13), bem como aos hidrogênios do grupo CH_2 de ésteres etílicos residuais que não reagiram (informação confirmada posteriormente pelas análises cromatográficas). Ainda nessa mesma região, são esperados os deslocamentos químicos de hidrogênios dos carbonos da estrutura do glicerol nos isômeros 1,2- e 1,3-diglicerídeos. Entretanto, não é possível distinguir as ressonâncias associados a estes compostos, o que pode ser devido à sobreposição dos diversos sinais na região e também à distribuição dos diglicerídeos nos seus isômeros, diluindo o sinal individual. Isso está de acordo com dados da literatura, os quais mostram que apesar da formação de 1,3-diglicerídeo ser superior à formação de 1,2-diglicerídeo, há uma razão de equilíbrio entre os isômeros 1,2-:1,3- de aproximadamente 0,4^{83,91}. Devido à sobreposição de picos na região, não é possível calcular a conversão e a fração de ésteres etílicos que não reagiu pela técnica de RMN de ^1H , nem tampouco estimar o rendimento em MAG.

Em torno de δ 3,95 e 3,70-3,60 ppm, respectivamente **l** e **m** na Figura 13, observa-se os deslocamentos químicos referentes aos demais hidrogênios da sequência glicéridica do α -MAG. Além dos hidrogênios, há apenas a hidroxila ligada a estes carbonos do resíduo de glicerol atuando como átomos vicinais, fazendo com que os hidrogênios sofram menor influência da eletronegatividade (em relação aos grupos ésteres presentes no TAG). Por isso, a densidade eletrônica nestes hidrogênios é aumentada, expondo menos seus núcleos ao campo magnético aplicado (mais blindados), aparecendo em uma região de menor frequência no espectro quando comparados aos mesmos hidrogênios nos triglicerídeos¹⁰⁷. Comumente, os hidrogênios das posições 1 e 3 da estrutura do glicerol nas moléculas de α -MAG não têm equivalência química (**k** e **m**), e portanto respondem ao campo magnético em frequências diferentes, mas próximas, resultando em 4 sinais de ressonâncias no espectro de RMN de ^1H .

Todas as frequências de deslocamento químico características dos hidrogênios presentes na estrutura primária do glicerol, correspondendo a cada possível isômero glicerídico, são dadas no Anexo 1, de acordo com Bossaert e colaboradores⁸³.

Os deslocamentos característicos do glicerol são observados entre δ 3,3 e 4,5 ppm, sendo os hidrogênios dos carbonos terminais em 3,3-3,4 ppm e o do carbono interno em 3,45 ppm. Apesar de estes deslocamentos químicos coincidirem com a região de monoglicerídeos, não há evidências de glicerina livre no produto pela ausência de um sinal de ressonância largo entre δ 4,0-4,5 ppm associado aos hidrogênios das hidroxilas^{107,110}. Este fato mostra a eficiência da etapa de purificação e separação do excesso de glicerol na mistura reacional através da lavagem do produto com a solução salina. Também não há presença de água no produto, uma vez que não é observado o sinal forte característico em 2,83 ppm⁹. No Apêndice 1 pode ser visualizado um espectro de RMN de ¹H de um produto da reação de glicerólise com o uso dos ésteres provenientes do óleo de linhaça, onde a separação da glicerina não foi eficiente.

Na Figura 14 pode ser visualizado o espectro de FTIR realizado com filme fino em cristal de KBr do produto sintetizado na glicerólise dos ésteres etílicos. A figura mostra o espectro do produto obtido nas seguintes condições: 12 horas de reação, com 5% (m/m) de NaOH e na temperatura de 130 °C, com rendimento de 65% de monoglicerídeos. Além das bandas já descritas no espectro de infravermelho do éster (Figura 11) que são comuns a ambos os espectros, a principal banda a ser avaliada no produto é a da frequência de vibração do estiramento axial da hidroxila na função álcool (ν O-H) entre 3370 e 3470 cm⁻¹, que está ausente no espectro do biodiesel. A presença das bandas características de monoglicerídeos descritas por Bakare e colaboradores⁵, principalmente a relativa ao OH, confirma a formação de monoglicerídeo e corrobora com a informação obtida pela espectroscopia de ressonância magnética, indicando este composto como principal produto da reação de glicerólise.

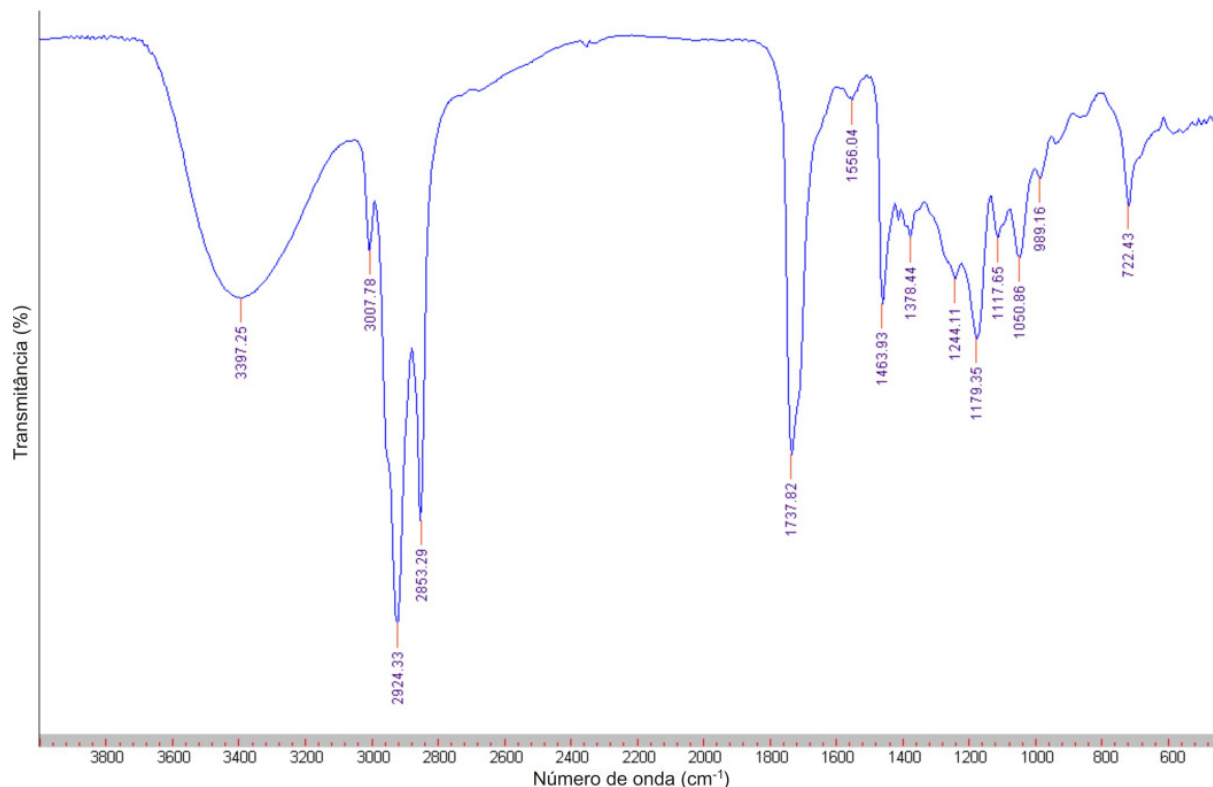


Figura 14. Espectro de FTIR do produto da reação de glicerólise a 130 °C, 12 h e 5% (m/m) de NaOH, onde estão indentificadas as principais frequências de vibração dos monoglicerídeos.

5.2. ANÁLISE QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA A GÁS

Para a análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise utilizou-se a técnica de cromatografia a gás, através da qual foi possível calcular a conversão dos ésteres etílicos, a seletividade para cada composto formado e os respectivos rendimentos. As análises foram realizadas em todos os produtos obtidos nas reações de glicerólise. A Figura 15 apresenta o cromatograma da solução padrão contendo os padrões monooleína, dioleína, trioleína, tricaprina (PI) e do éster metílico C19:0. Na Figura 16 estão os cromatogramas dos ésteres etílicos de soja acrescido do PI (em A) e do produto da reação de glicerólise a 130 °C, 8 h e 5% (m/m) de NaOH acrescido do PI (em B). Em todos os cromatogramas, foram identificados os compostos aos quais os picos correspondem aos tempos de retenção determinados na solução padrão. Devido o padrão interno (tricaprina) ter apresentado o mesmo tempo de retenção e área, a análise quantitativa é certamente muito precisa, uma vez que a concentração da mesma é igual em todas as amostras

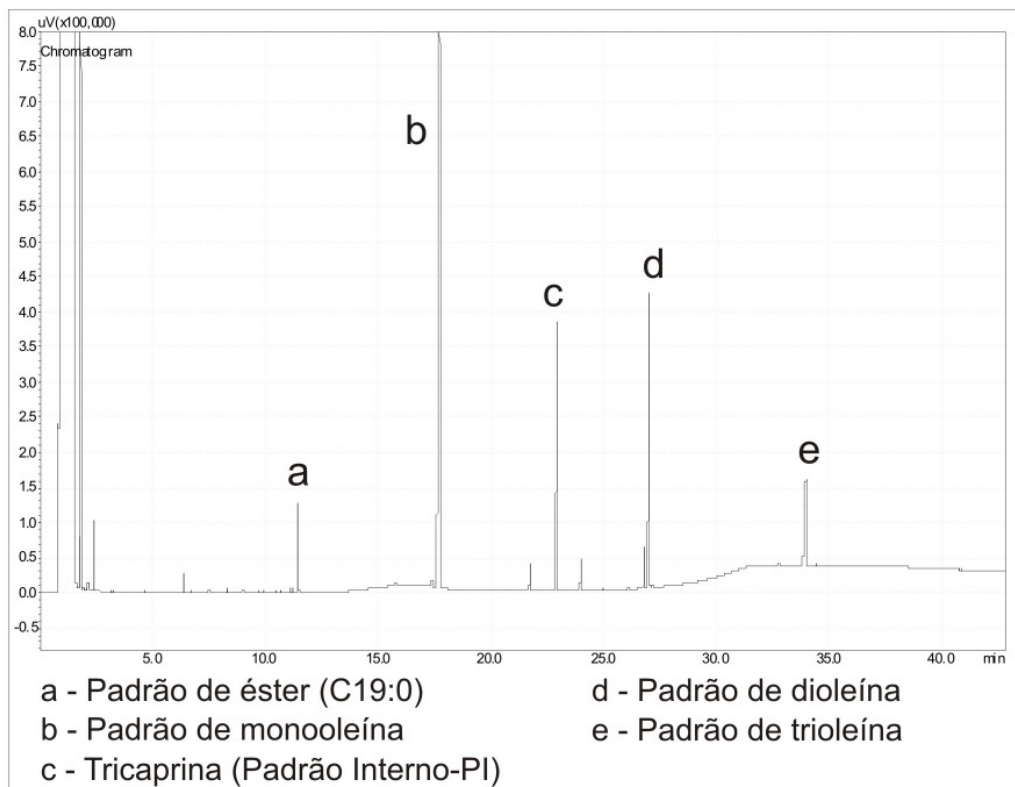
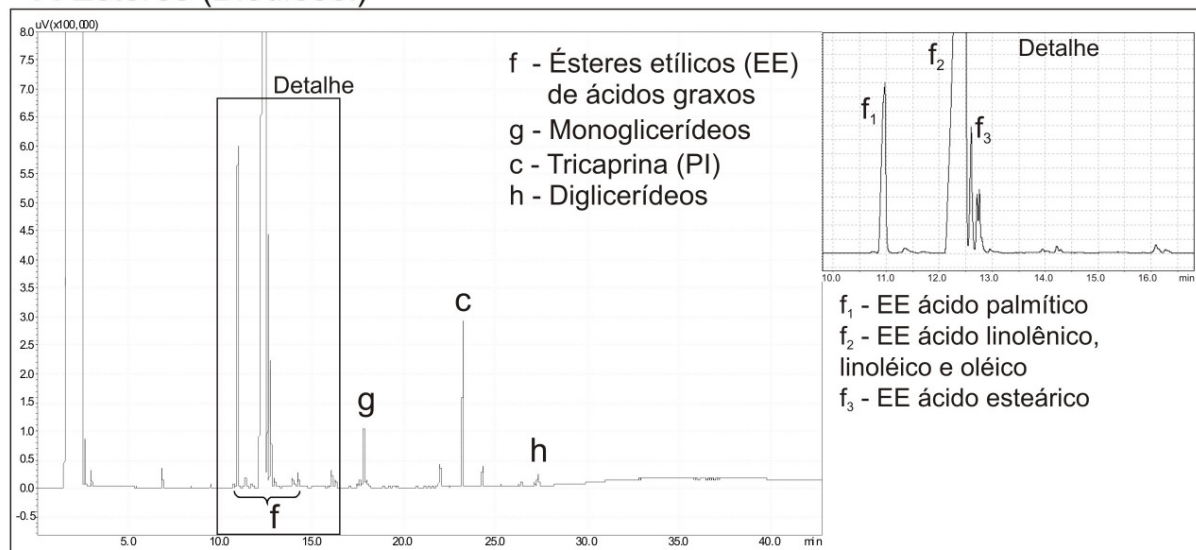


Figura 15. Cromatograma da solução de padrões: a) éster metílico (C19:0), b) monooleína, c) padrão interno (PI) tricaprina, d) dioleína e e) trioleína.

A-Ésteres (Biodiesel)



B-Produto da glicerólise

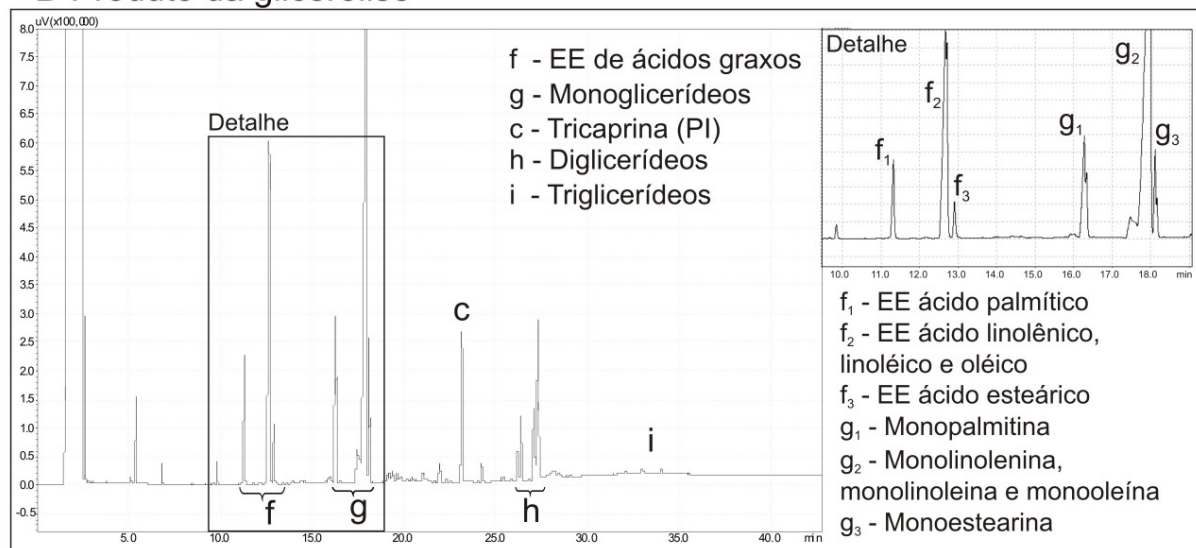


Figura 16. Cromatogramas dos ésteres etílicos acrescido do PI (A) e do produto da reação de glicerólise a 130 °C, 8 h e 5% (m/m) de NaOH acrescido do PI (B).

Observando os cromatogramas nas Figuras 15 e 16-A, pode-se ver que o padrão C19:0 (identificado por **a**) e a mistura de ésteres etílicos do biodiesel (**f**) eluem, aproximadamente, na região entre 10 a 16 min; os monoglicerídeos na faixa de 16 a 18 min e os di- e triglicerídeos entre 26 a 27,5 e 33 a 34,5 min, respectivamente. Segundo as diretrizes constantes na ASTM D6584¹², que estabelece as condições para a determinação de MAG, DAG, TAG, glicerina livre e total em ésteres metílicos de ácidos graxos, deve-se considerar na amostra como DAG e TAG os picos que eluem em relação aos padrões dioleína e trioleína com tempos de retenção de ± 1 min, respectivamente. Associado a isto, para auxiliar na

identificação dos compostos também deve ser considerado na amostra como monoglicérides, diglicérides e triglicérides os compostos que apresentaram os tempos de retenção relativos ao PI, conforme pré-determinados na solução padrão. O tempo de retenção relativo (TRR) é o resultado da divisão entre o tempo de retenção do composto e o tempo de retenção do padrão interno (tricaprina), os quais estão dispostos na Tabela 5 conforme a referida norma técnica¹². Estes valores podem variar nas amostras de acordo com a coluna capilar utilizada e com os parâmetros do método cromatográfico.

Tabela 5. Tempos de retenção relativos (TRR) dos glicérides de ácidos graxos presentes em biodiesel (conforme referência 12).

Composto	TRR
Monopalmitina	0,76
Monooleína, monolinoleína, monolinolenina e monoestearina	0,83 a 0,86
Diglicérides	1,05 a 1,09
Triglicérides	1,16 a 1,31

Comparando os cromatogramas na Figura 16 (16-A e 16-B do biodiesel e do produto da glicérolise, respectivamente), verifica-se a redução na intensidade dos picos referentes aos ésteres etílicos de ácidos graxos no produto em relação ao que havia inicialmente no biodiesel (ver detalhes nas figuras), acompanhado do aumento significativo de MAG, indicando a transformação dos ésteres etílicos no produto desejado. No cromatograma do biodiesel (16-A) é possível observar um pico reduzido em torno de 27 min (identificado por **h** na figura), revelando uma pequena quantidade de DAG, e a ausência de picos relativos aos TAG. Já no cromatograma do produto analisado (16-B), foram identificados dois picos mais intensos relativos aos DAG, enquanto que uma quantidade extremamente pequena de TAG foi detectada (identificado por **i** na figura).

Nos detalhes das Figuras 16-A e 16-B pode ser vista a região de eluição dos ésteres de ácidos graxos e dos MAG ampliadas. Observa-se, conforme a legenda, a ordem de eluição dos ésteres etílicos na coluna apolar utilizada, sendo do menor número de carbonos na cadeia ao maior, e do ácido graxo mais insaturado ao saturado. O mesmo se aplica na ordem de eluição dos monoglicérides. Com o método e a coluna utilizados, não é possível separar com resolução tanto os isômeros dos ésteres de C18 quanto dos respectivos MAG formados. Como

a identificação e a quantificação de cada isômero dos ácidos graxos e dos MAG presentes no biodiesel ou no produto não é relevante para o cálculo empregado, este método é considerado satisfatório para o objetivo proposto, que é separar e identificar os grupos de compostos para calcular a conversão de ésteres, o rendimento e a seletividade dos produtos formados, sem a necessidade de quantificar individualmente os isômeros da mesma espécie.

Em um estudo realizado por Gasparini¹¹¹ foi avaliado o método da norma técnica internacional EN 14103, que determina o teor de ésteres totais em biodiesel metílico, aplicando-o na determinação do teor de ésteres totais em biodiesel etílico. Segundo os resultados obtidos e comparados utilizando o teste t de Student, no limite de confiança de 95% não houve diferença significativa no valor final entre a determinação de ésteres metílicos e etílicos provenientes do mesmo óleo. A principal diferença entre a determinação dos ésteres provenientes dos dois álcoois se deu no tempo de retenção. Foi constatado através de testes com padrões que os ésteres etílicos eluem aproximadamente um minuto mais tarde do que os metílicos. Esta diferença se torna um obstáculo na utilização do éster de C17 como padrão interno, pois este coeluiu com outro éster etílico da mistura. Para a determinação de MAG, DAG e TAG provenientes de ésteres etílicos, essa diferença no tempo de retenção não é observada, uma vez que nestes compostos o grupo etila não está mais presente, não interferindo ou alterando o tempo de retenção na corrida cromatográfica. Para o caso de utilizar como matéria-prima óleos vegetais que contenham quantidade significativa de ácidos graxos C22 e C24, como o de canola, girassol, milho, mamona, algodão e amendoim, este fato pode interferir na determinação da quantidade de ésteres etílicos e também de MAG. Os ésteres metílicos provenientes destes ácidos graxos de cadeia mais longa apresentam tempos de retenção muito próximos e imediatamente anteriores aos monoglicerídeos (monopalmitina e monolinoleína), o que indica a possibilidade de haver sobreposição de picos no caso de ésteres etílicos, mascarando o resultado real tanto no teor de ésteres quanto no de MAG. Para o óleo de soja, que foi o óleo utilizado neste trabalho como matéria-prima, o percentual de C22:0 presente varia em torno de 0,4%, sendo que o C24:0 normalmente não é detectado^{23,25,112,113}.

As áreas dos picos nos cromatogramas da Figura 16 permitem a quantificação dos produtos da glicerólise e a avaliação da conversão dos ésteres, bem como da seletividade e do rendimento dos possíveis compostos formados. Para avaliar quantitativamente os resultados obtidos na cromatografia, os fatores de resposta (f_r) das espécies envolvidas devem ser considerados. Abaixo estão relacionadas as equações usadas para este cálculo (2 e 3), bem

como para o cálculo de conversão dos ésteres etílicos (4), seletividade de MAG (5), DAG (6) e TAG (7), e de rendimento de cada espécie (8), conforme referência na literatura⁹.

$$f_r(i) = \frac{A_{pad} \cdot m_{PI}}{A_{PI} \cdot m_{pad}} \quad \text{Equação (2)}$$

onde:

$f_r(i)$ = fator de resposta do composto i (espécie considerada)

A_{pad} = área do pico do padrão da espécie considerada, na solução padrão

m_{pad} = massa do padrão da espécie considerada, na solução padrão

A_{PI} = área do pico do padrão interno, na solução padrão

m_{PI} = massa do padrão interno

$$\sum A_{cor}(i) = \frac{\sum A_{produto}(i)}{f_r(i)} \quad \text{Equação (3)}$$

onde:

$\sum A_{cor}(i)$ = área total corrigida do composto i, no produto

$\sum A_{produto}(i)$ = somatório das áreas dos picos do composto i, no produto

$$C_{BD} = 1 - \frac{\sum AEE_{produto}}{\sum AEE_{biodiesel}} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

onde:

C_{BD} = conversão dos ésteres etílicos do biodiesel, expresso em percentual

$\sum AEE_{produto}$ = somatório das áreas dos picos dos ésteres etílicos presentes no produto

da reação

$\sum AEE_{biodiesel}$ = somatório das áreas dos picos dos ésteres etílicos presentes no

biodiesel

$$S_{MG} = \frac{\sum A_{corMG}}{\sum A_{corMG} + \sum A_{corDG} + \sum A_{corTG}} \cdot 100 \quad \text{Equação (5)}$$

$$S_{DG} = \frac{\sum A_{corDG}}{\sum A_{corMG} + \sum A_{corDG} + \sum A_{corTG}} \cdot 100 \quad \text{Equação (6)}$$

$$S_{TG} = \frac{\sum A_{corTG}}{\sum A_{corMG} + \sum A_{corDG} + \sum A_{corTG}} \cdot 100 \quad \text{Equação (7)}$$

onde:

S_{MG} = seletividade para monoglicerídeos, expresso em percentual

S_{DG} = seletividade para diglicerídeos, expresso em percentual

S_{TG} = seletividade para triglicerídeos, expresso em percentual

$$Y_i = \frac{C_{BD} \cdot S_i}{100} \quad \text{Equação (8)}$$

onde:

Y_i = rendimento do composto i (MG, DG ou TG), expresso em percentual

S_i = seletividade com composto i (MG, DG ou TG)

5.2.1 Resultados dos experimentos exploratórios

A proposta deste trabalho foi buscar as condições mais brandas possíveis para a reação de glicerólise que resultasse em uma alta conversão dos ésteres etílicos, com a máxima seletividade a MAG. Dessa forma, inicialmente foram realizados experimentos exploratórios variando apenas dois fatores: tempo e temperatura de reação, mantendo-se fixa a proporção molar de biodiesel e glicerina em 1:5, com a adição de 5% (m/m) de catalisador NaOH, e utilizando o condensador no balão de reação. Para avaliar o efeito dos dois fatores sobre a conversão dos ésteres etílicos e o rendimento de MAG, foram definidos os níveis em que cada um foi investigado, variando o tempo de 6 a 14 horas, com intervalos de 2 horas, e a temperatura de 100 a 150 °C, com intervalos de 10 °C. Para dar conta de todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, foram realizados 30 (5x6) ensaios experimentais¹¹⁴. Os tempos e temperaturas estudados, bem como a quantidade inicial de catalisador e a proporção molar dos reagentes utilizadas, foram selecionados com base nos resultados obtidos em estudos anteriores⁹.

Na Tabela 6 estão apresentados os dados referentes à conversão, rendimentos e seletividade dos produtos da reação de glicerólise realizada nas condições exploratórias referidas anteriormente. A partir destes dados, foi possível avaliar quais experimentos obtiveram os melhores resultados, o que guiou os passos seguintes do desenvolvimento do trabalho. Através de uma simples comparação, pode-se verificar que, dentre os experimentos

realizados, o melhor resultado em relação ao rendimento e seletividade de MAG foi obtido no produto da reação de 12 h a 130 °C, com 73% de conversão dos ésteres e seletividade a MAG de 80%, resultando em um rendimento de 59% de MAG. Entretanto, este não foi o produto com maior conversão de ésteres, e sim o experimento conduzido a 150 °C no tempo de 12 h (84,5% de conversão). Comparando os rendimentos e a seletividade deste produto com o do experimento a 130 °C, observa-se que a seletividade de monoglicerídeos cai pela metade, aumentando assim a quantidade de diglicerídeos e triglicerídeos formados com o aumento da temperatura.

De um modo geral, a tendência observada nos resultados apresentados na Tabela 6 indica maiores conversões dos ésteres em temperaturas a partir de 130 °C, sendo que nesta temperatura a maior parte dos experimentos resultou em valores aproximados entre 70 e 76%. Em temperaturas superiores a 130 °C houve maior conversão de éster graxos nos produtos da glicerólise. Entretanto, observa-se um favorecimento na formação de DAG e TAG na maior parte dos casos, uma vez que os rendimentos e as seletividades de monoglicerídeo foram inferiores aos obtidos na temperatura de 130 °C, com exceção das reações no tempo de 14 horas. Comparando a formação de monoglicerídeos, pode-se perceber que, à exceção de poucos casos (reações de 10 e 14 horas), a temperatura que resultou em um melhor rendimento para os demais tempos de reação foi a de 130 °C.

Tabela 6. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos em diferentes condições de tempo e temperatura (razão molar glicerina:biodiesel igual a 5; 5% (m/m) de catalisador NaOH) com o uso de condensador.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversão dos ésteres (%)</i>	<i>Rendimento monoglicérido (%)</i>	<i>Rendimento diglicérido (%)</i>	<i>Rendimento triglicérido (%)</i>	<i>Seletividade monoglicérido (%)</i>
6	100	60,9	30,9	30,0	*	50,7
6	110	66,4	27,4	38,9	*	41,4
6	120	81,0	31,9	49,1	*	39,4
6	130	70,9	43,8	27,1	*	61,8
6	140	63,4	34,0	29,3	*	53,6
6	150	71,5	35,8	35,7	*	50,1
8	100	71,7	41,1	30,5	*	57,3
8	110	64,0	54,8	9,2	*	85,6
8	120	60,7	47,3	13,4	*	77,9
8	130	69,7	53,2	16,4	*	76,3
8	140	65,4	50,9	14,5	*	77,8
8	150	70,2	49,0	21,2	*	69,8
10	100	55,2	43,9	11,2	*	79,5
10	110	48,3	38,7	9,6	*	80,1
10	120	71,9	29,2	37,3	5,3	40,6
10	130	75,8	34,9	36,4	4,5	46,0
10	140	75,7	33,5	37,8	4,4	44,3
10	150	79,5	37,9	37,1	4,5	47,7
12	100	55,5	45,9	9,6	*	82,7
12	110	56,6	44,0	12,6	*	77,7
12	120	57,6	45,9	10,8	*	79,7
12	130	73,3	58,8	13,5	1,0	80,2
12	140	83,3	36,1	42,0	5,2	43,3
12	150	84,5	39,1	40,5	4,8	46,3
14	100	64,0	53,8	10,2	*	84,1
14	110	57,2	44,3	12,5	*	77,4
14	120	51,7	39,7	11,8	*	76,8
14	130	62,2	47,5	14,3	*	76,4
14	140	73,0	55,4	16,3	1,3	75,9
14	150	71,3	52,7	17,6	1,0	73,9

* Rendimento menor que 1% ou não detectado.

Inicialmente, foi utilizado óleo de linhaça na produção dos ésteres etílicos, mas devido à dificuldade encontrada na etapa de purificação dos produtos da reação de glicerólise com o uso do biodiesel de linhaça, as demais reações foram realizadas utilizando apenas os ésteres sintetizados a partir do óleo de soja, que resultou em uma melhor condição para a separação da emulsão formada e para a purificação dos produtos. As primeiras reações no tempo de 6

horas (Tabela 6) foram realizadas utilizando os ésteres etílicos sintetizados a partir óleo de linhaça.

A utilização do óleo de linhaça, bem como outros óleos ricos em ácidos graxos insaturados, é importante quando se tem o objetivo de utilizar ésteres graxos ou o MAG como matéria-prima em outros processos que envolvam polimerização, devido ao alto número de insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos constituintes dos óleos^{9,58,62,66}. Cabe salientar que a eficiência da reação não é comprometida com a mudança do óleo de partida, pois estudos anteriores envolvendo a glicerólise de ésteres metílicos mostram a aplicabilidade da rota de síntese para outras matérias-primas além do óleo de linhaça, sem alteração na conversão e no rendimento⁶.

5.2.2 Avaliação da influência do tempo de reação

Para avaliar o efeito do tempo de reação, os demais parâmetros foram fixados e foi mantida a proporção molar de glicerina:biodiesel em 5:1. A temperatura selecionada foi de 130 °C, considerando os resultados obtidos nos experimentos exploratórios, e a quantidade de catalisador NaOH igual a 5% (m/m). Foram realizadas reações em duplicatas, a fim de confirmar a tendência observada nos resultados anteriores. Nesta etapa do desenvolvimento do trabalho, as reações foram realizadas **sem** a utilização do condensador acoplado ao balão de reação, a fim de obter melhores resultados na conversão pelo deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos ao eliminar parte do etanol formado na reação de glicerólise. Os resultados da conversão, rendimentos e seletividade a MAG destas reações estão apresentados na Tabela 7. Estes resultados estão expressos na Figura 17 em um gráfico relacionando a conversão de ésteres etílicos (parâmetro $100-C_{EE}$) e os rendimentos de MAG, DAG e TAG com o tempo das reações de glicerólise, mantendo-se as demais condições constantes.

Observando na Tabela 7 os resultados de duplicatas das reações de glicerólise sem o uso de condensador, é possível verificar que em todas as condições estudadas tanto a conversão dos ésteres quanto o rendimento de monoglicerídeo aumentaram consideravelmente quando comparados aos resultados obtidos nas reações em que se fez uso do condensador. Isto mostra que houve deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos através da remoção do etanol formado. De acordo com estes dados, houve aumento na conversão de biodiesel com o aumento do tempo de reação. Entretanto, a Figura 17 evidencia que não há diferença significativa no rendimento de monoglicerídeos, nem tampouco na seletividade.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Schulz e colaboradores⁹, em que a glicerólise de ésteres metílicos de ácidos graxos, a partir de 3 horas de duração, não apresentou diferenças significativas nos rendimentos de MAG.

Tabela 7. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando o tempo de reação (condições: 5% em massa de NaOH; 130 °C).

<i>Tempo (h)</i>	<i>Conversão dos ésteres (%)</i>	<i>Rendimento monoglicerídeo (%)</i>	<i>Rendimento diglicerídeo (%)</i>	<i>Rendimento triglicerídeo (%)</i>	<i>Seletividade monoglicerídeo (%)</i>
4	85,1 ± 1,1	62,5 ± 1,0	21,7 ± 0,2	*	73,4
6	83,3 ± 0,3	59,8 ± 1,2	23,0 ± 0,8	*	71,7
8	84,0 ± 3,0	63,9 ± 5,2	18,9 ± 7,8	1,3 ± 0,5	76,1
10	86,9 ± 2,3	62,8 ± 5,7	22,8 ± 3,3	1,4 ± 0,1	72,3
12	90,5 ± 2,2	64,5 ± 2,4	24,3 ± 4,2	1,7 ± 0,4	71,3
14	87,4 ± 0,9	65,2 ± 2,0	21,0 ± 0,6	1,2 ± 0,4	74,6

* Rendimento menor que 1% ou não detectado.

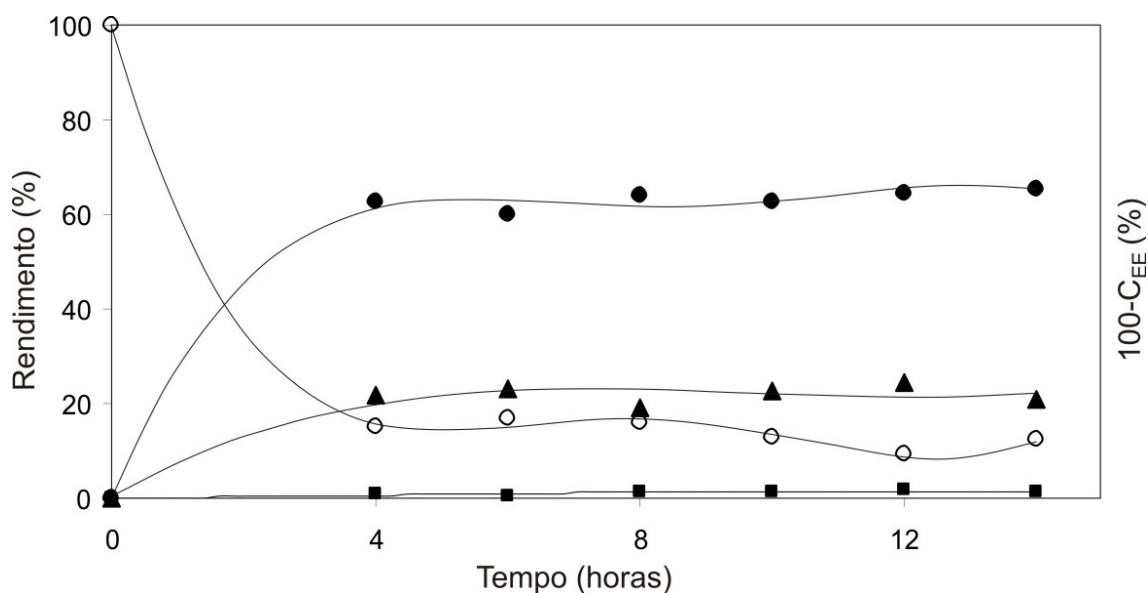


Figura 17. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro 100-C_{EE}) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se o tempo de reação e mantendo-se as demais condições constantes (130 °C e 5% em massa de NaOH), conforme Tabela 7.

Considerando o objetivo de obter maior rendimento de MAG nas condições mais brandas possíveis, foi verificado que a melhor condição para isso se dá na reação de 8 horas,

uma vez que a mesma apresentou a maior seletividade a monoglicérides e também o menor rendimento de DAG. Houve resultados de conversão e rendimento de MAG maiores, mas também maiores rendimentos de DAG. Nos experimentos com tempos de 12 e 14 h, a seletividade a monoglicérides diminuiu em relação ao de 8 h. Tendo isto em vista, e considerando o gasto energético envolvido, não se justifica um aumento de no mínimo 4 horas de reação para uma diferença em torno de 1% no rendimento do produto desejado.

5.2.3 Avaliação da influência da temperatura de reação

Para investigar a influência da temperatura de reação, optou-se por realizar os experimentos no tempo de 10 horas, uma vez que os resultados preliminares neste tempo de reação foram os que apresentaram maior desconformidade, não seguindo a tendência observada nos demais. Sendo assim, as reações foram realizadas em duplicata no tempo de 10 horas, variando a temperatura de 100 a 150 °C, com a adição de 5% (m/m) de catalisador, razão molar glicerina:biodiesel igual a 5 e **sem** o uso do condensador. Os resultados destes experimentos estão elencados na Tabela 8. Os mesmos estão graficamente apresentados na Figura 18 onde são relacionados os rendimentos de MAG, DAG e TAG e o parâmetro 100-C_{EE} (conversão dos ésteres etílicos) com a temperatura das reações de glicerólise, mantendo-se as demais condições constantes.

Tabela 8. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando a temperatura (condições: 5% em massa de NaOH; 10 h de reação).

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Conversão</i> <i>dos ésteres</i> (%)	<i>Rendimento</i> <i>monoglicérideo</i> (%)	<i>Rendimento</i> <i>diglicérideo</i> (%)	<i>Rendimento</i> <i>triglicérideo</i> (%)	<i>Seletividade</i> <i>monoglicérideo</i> (%)
100	74,1 ± 0,2	53,3 ± 0,1	19,7 ± 0,2	1,15 ± 0,1	71,9
110	83,8 ± 1,9	53,9 ± 0,2	28,1 ± 2,0	1,8 ± 0,2	64,3
120	84,7 ± 0,8	52,8 ± 1,5	29,5 ± 0,6	2,4 ± 0,1	62,3
130	86,9 ± 2,3	62,8 ± 5,7	22,8 ± 3,3	1,4 ± 0,1	72,3
140	94,8 ± 1,4	69,7 ± 3,0	24,1 ± 4,3	1,1 ± 0,1	73,5
150	93,0 ± 4,0	66,6 ± 9,6	24,9 ± 4,0	1,5 ± 1,6	71,7

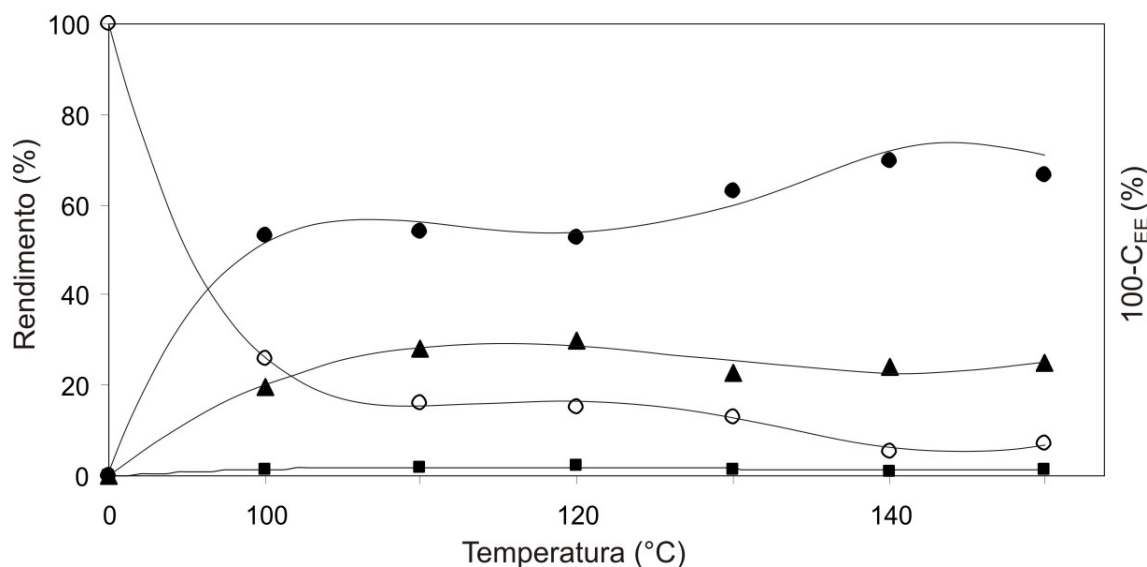


Figura 18. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro 100-C_{EE}) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se a temperatura de reação e mantendo-se as demais condições constantes (10 horas e 5% em massa de NaOH), conforme Tabela 8.

Conforme pode ser observado na Figura 18, a conversão dos ésteres etílicos aumenta a partir de 130 °C, sendo que o melhor resultado foi obtido na temperatura de 140 °C, tanto para conversão quanto para rendimento e seletividade de MAG. Em temperaturas inferiores a 110 °C, a reação de glicerólise não é favorecida. Comparando-se os valores presentes na Tabela 8 com os resultados das reações exploratórias de 10 horas (Tabela 6), é possível afirmar que a simples remoção de etanol por evaporação do meio reacional deslocou o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos, aumentando a conversão e a seletividade de MAG em até 20% e 29%, respectivamente. Possivelmente, a remoção sob vácuo do etanol formado durante a reação a deslocaria ainda mais no sentido de formação dos produtos, porém não é possível prever o comportamento em relação à seletividade a MAG.

Na temperatura de 150 °C houve uma pequena queda no rendimento e na seletividade de MAG, acompanhado de um leve acréscimo de DAG, sugerindo que a influência positiva da temperatura no rendimento de monoglicerídeos atinge seu máximo entre 130-140 °C, o que confirma a tendência observada nos resultados preliminares (Tabela 6). Outros estudos da glicerólise, com o uso de diferentes catalisadores, confirmam a temperatura de trabalho dentro desta faixa. É também relatado que, em temperaturas superiores a esta considerada ótima, o aquecimento acarretou maiores rendimentos de DAG e TAG, com diminuição da seletividade a monoglicerídeos^{6,99,103}.

5.2.4 Avaliação da influência da concentração do catalisador

Nesta etapa, foi investigado outro fator que pode afetar o rendimento da reação de glicerólise, a concentração do catalisador (NaOH). Para isso, foram realizados experimentos em 5 níveis: 1, 3, 5, 7 e 10% (m/m) de catalisador, mantendo-se fixa a temperatura em 130 °C e **sem** o uso do condensador. Optou-se por realizar estes experimentos no tempo máximo de 8 horas, pois quando comparadas as conversões, os rendimentos e as seletividades obtidos neste tempo com os de 12 horas (melhor resultado na Tabela 6), verifica-se que é mantida a proporção dos produtos obtidos e que não há grande diferença que justifique um acréscimo de 4 horas de reação (8 h: conversão 69,7%; rendimento MAG 53,2%; seletividade 76,3%; 12 h: conversão 73,3%, rendimento MAG 58,8%, seletividade 80,2%). Portanto, foram executadas reações de 4, 6 e 8 horas de duração.

Os resultados obtidos nas reações investigando a concentração do catalisador estão mostrados na Tabela 9. Na Figura 19 os mesmos resultados podem ser visualizados graficamente, onde estão relacionados os percentuais do catalisador com os rendimentos de MAG, DAG e TAG e o parâmetro $100-C_{EE}$ (conversão dos ésteres etílicos), nos três tempos de reação e mantendo-se a temperatura constante a 130 °C. Todos os experimentos realizados testando a quantidade de catalisador estão dispostos em um gráfico de rendimento de MAG *versus* conversão dos ésteres etílicos, mostrado na Figura 20, onde pode ser identificado quais percentuais resultaram em melhor rendimento e conversão, contemplando todos os tempos de reação (detalhe circulado).

Comparando os três gráficos apresentados na Figura 19, é possível observar que quantidades muito pequenas de catalisador não são suficientes para promover a conversão dos ésteres etílicos e a formação dos produtos em reações com temperatura de 130 °C. Os gráficos mostram, claramente, que em quantidades inferiores a 3% (m/m) de catalisador não há rendimento significativo de MAG, apesar de apresentar alguma conversão. De uma forma geral, o comportamento dos gráficos nos três tempos de reação foi muito semelhante, apresentando a mesma evolução de acordo com a quantidade de catalisador, mostrando uma tendência à diminuição da conversão e do rendimento com o aumento da concentração do catalisador acima de 5%.

Através dos resultados experimentais mostrados nas Figuras 19 e 20, pode-se concluir que quantidades de catalisador entre 3 e 5% (m/m) foram as que proporcionaram melhores desempenhos, convertendo mais de 83% dos ésteres etílicos em todos os tempos estudados. Considerando as condições que resultaram nas melhores relações entre conversão e

seletividade, pode-se afirmar que o melhor tempo de reação se dá entre 6 e 8 horas, com quantidade de catalisador entre 3 e 5% (m/m), pois apesar de haver outros experimentos que apresentaram resultados tão bons quanto estes, a maior seletividade a MAG foi obtida nestas reações.

Tabela 9. Resultados da análise quantitativa dos produtos das reações de glicerólise de ésteres etílicos (duplicatas) sem o uso de condensador, variando o tempo e a concentração do catalisador (condições: 130 °C).

<i>Tempo (h)</i>	<i>Quantidade de catalisador (% m/m)</i>	<i>Conversão dos ésteres (%)</i>	<i>Rendimento monoglicérido (%)</i>	<i>Rendimento diglicérido (%)</i>	<i>Rendimento triglicérido (%)</i>	<i>Seletividade monoglicérido (%)</i>
4	1	60,6 ± 1,4	40,9 ± 0,7	19,6 ± 0,2	*	67,5
4	3	86,9 ± 0,9	61,1 ± 0,7	24,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	70,3
4	5	85,1 ± 1,1	62,5 ± 1,0	21,7 ± 0,2	*	73,4
4	7	86,8 ± 0,4	59,6 ± 0,4	25,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	68,7
4	10	83,9 ± 1,1	38,5 ± 0,2	41,3 ± 1,1	4,2 ± 0,1	45,8
6	1	59,1 ± 0,5	40,9 ± 0,4	18,2 ± 1,2	*	69,2
6	3	87,3 ± 0,1	65,4 ± 0,1	20,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	75,0
6	5	83,3 ± 0,3	59,8 ± 1,2	23,0 ± 0,8	*	71,7
6	7	78,6 ± 0,3	50,9 ± 0,3	26,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	64,8
6	10	62,1 ± 0,1	40,2 ± 0,1	20,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	64,7
8	1	62 ± 0,3	48,7 ± 0,6	13 ± 0,2	*	78,5
8	3	84,8 ± 0,7	60,3 ± 0,5	22,5 ± 0,3	2,1 ± 0,1	71,0
8	5	84,0 ± 3,0	63,9 ± 5,2	18,9 ± 7,8	1,3 ± 0,5	76,1
8	7	75,2 ± 0,6	61,9 ± 0,5	12,8 ± 0,1	*	82,3
8	10	58,9 ± 0,9	36,5 ± 0,4	20,9 ± 0,4	1,6 ± 0,2	61,9

* Rendimento menor que 1% ou não detectado.

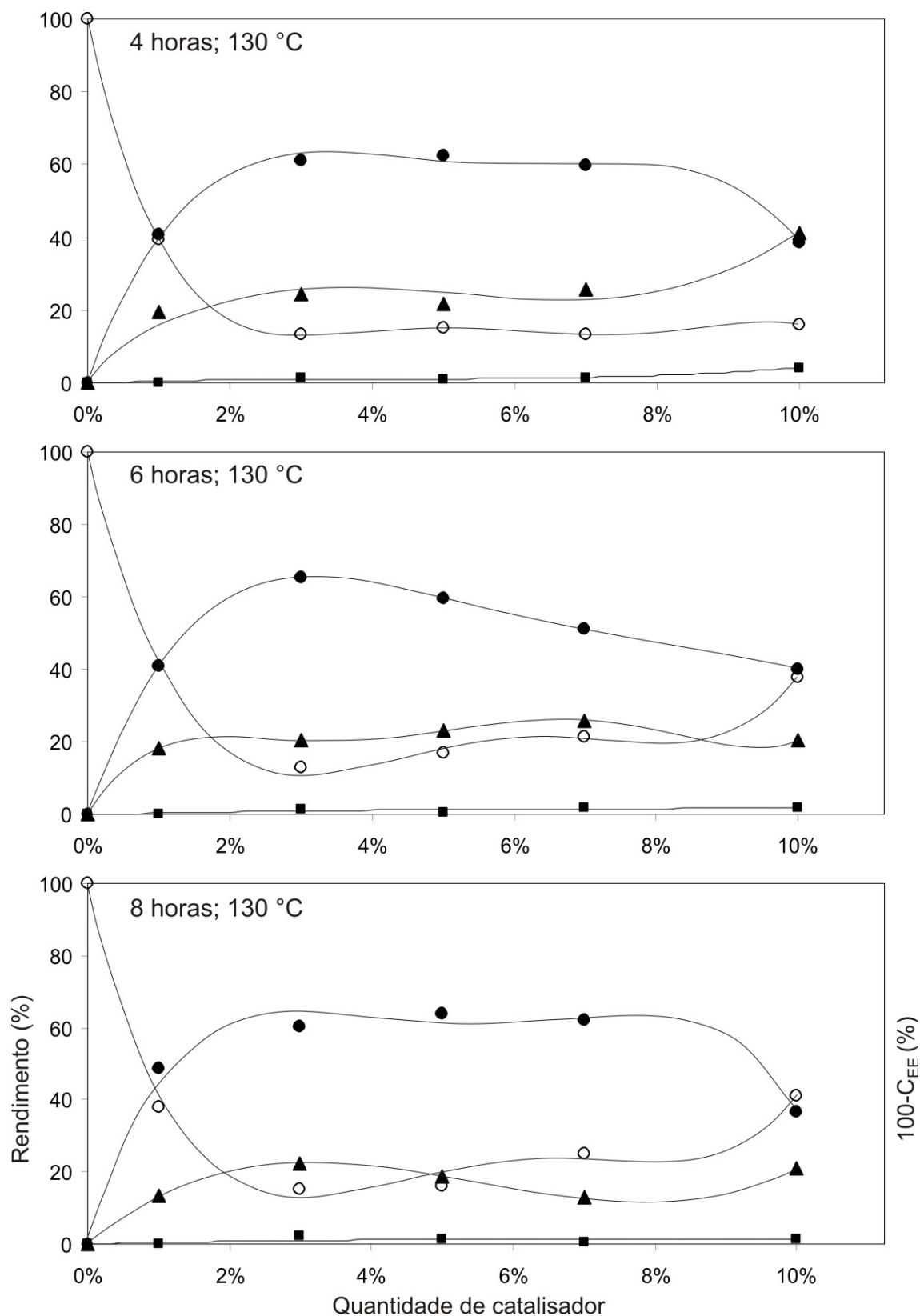


Figura 19. Conversão dos ésteres etílicos (parâmetro 100-C_{EE}) e rendimentos de MAG (●), DAG (▲) e TAG (■) das reações de glicerólise variando-se a concentração de catalisador NaOH nos tempos de reação de 4, 6 e 8 horas e mantendo-se a temperatura constante a 130 °C, conforme Tabela 9.

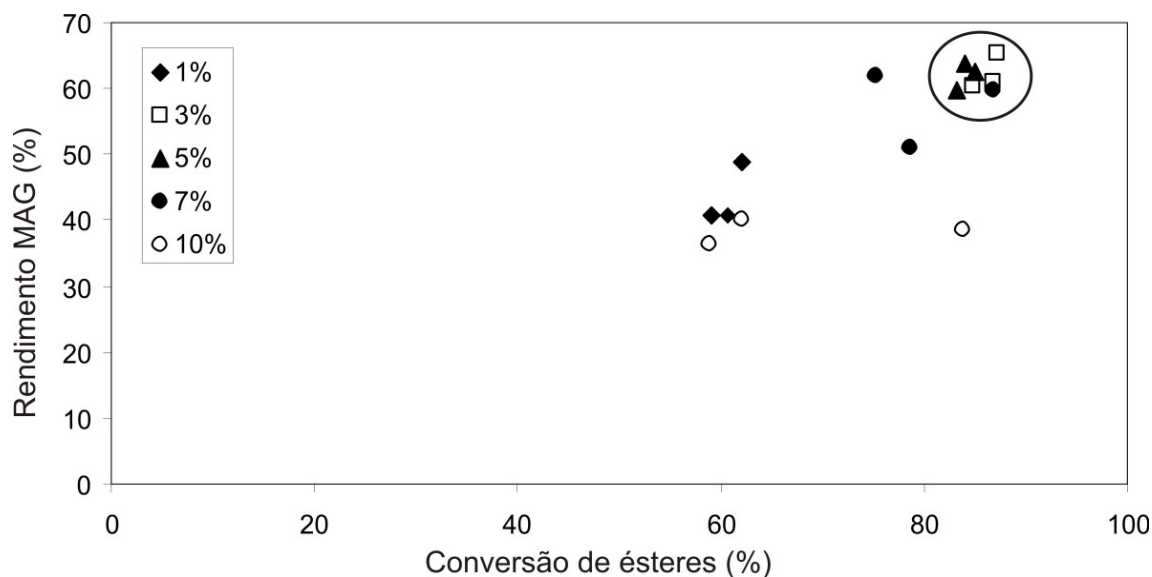


Figura 20. Rendimento de monoglicerídeo *versus* conversão de ésteres etílicos para todos os tempos de reação (4, 6 e 8 h) com diferentes quantidades de catalisador (a 130 °C).

Os resultados obtidos neste trabalho são similares aos obtidos na glicerólise de óleos e gorduras a altas temperaturas, que contêm 35-60% de MAG, 35-50% de DAG e 1-20% de TAG. De acordo com a regulamentação da Organização Mundial da Saúde, para utilização destas misturas como emulsificantes em alimentos é requerido que tenha no mínimo 70% de MAG mais DAG, no mínimo 30% de MAG, e apresentar quantidades de TAG e glicerol livre inferiores a 10%^{97,100}. As reações de glicerólise de ésteres etílicos de ácidos graxos conduzidas neste trabalho resultaram em misturas que preenchem estes requisitos, além da vantagem de não apresentarem sequer traços de metanol, uma vez que o álcool utilizado na transesterificação é o etanol. Quando comparado a outros métodos de obtenção de monoglicerídeos, com o uso de diferentes catalisadores^{9,70,78,83,91,96,99}, a glicerólise de ésteres etílicos de ácidos graxos apresentou bons valores de conversão e rendimento de MAG, sendo ainda seu maior diferencial a baixa temperatura de trabalho e a disponibilidade e baixo custo da matéria-prima e catalisador utilizados.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram testadas diferentes condições de reação na transesterificação de ésteres etílicos de ácidos graxos com glicerol para produzir monoglicerídeos. De acordo com os resultados discutidos, o catalisador alcalino NaOH na quantidade de 3% em massa é eficiente na execução da glicerólise entre ésteres etílicos e a glicerina, e produz bons resultados de conversão e seletividade ao MAG. Acima de 5% de NaOH, é favorecida a formação de DAG. As temperaturas inferiores a 110 °C não se mostraram suficientes para alcançar boas conversões e tampouco rendimentos, enquanto que a 150 °C há o favorecimento da formação do DAG em lugar do MAG. Foi observado que a concentração do etanol no meio tem um efeito forte na relação de equilíbrio da reação, deslocando para a formação dos produtos quando há sua remoção pela simples evaporação do etanol do meio reacional. Os resultados obtidos em reações sem a utilização de condensador mostram um aumento significativo dos valores de conversão e rendimentos. Quanto ao tempo de reação, o melhor resultado foi obtido com 10 horas a 140 °C e 5% (m/m) de catalisador, com um valor de conversão de 95%, sendo os rendimentos de 70% MAG, 24% DAG e 73,5% de seletividade a MAG. Entretanto, resultados semelhantes foram obtidos na reação de 6 horas com 3% em massa de catalisador e 130 °C, onde a conversão foi de 87% e rendimentos de 65% MAG, 20% DAG e seletividade a MAG de 75%. Assim, avaliando a relação custo-benefício, não há vantagem em adicionar 4 horas de reação para um ganho de 5% no rendimento de MAG. Dessa forma, os melhores resultados foram encontrados em temperaturas entre 130 e 140 °C, com 3 a 5% de catalisador e num tempo de 6 a 8 horas de reação. Nestas condições, obteve-se um mínimo de 83% de conversão, onde deste valor 60% correspondeu ao MAG, no mínimo.

Estes resultados são coerentes com trabalhos encontrados na literatura com o uso de ésteres metílicos e com o valor teórico de rendimento do processo industrialmente utilizado. Os resultados finais nas condições aperfeiçoadas foram tão bons quanto aqueles obtidos pelo processo consolidado da glicerólise de triglicerídeos, com a vantagem de que as reações foram realizadas com 100 °C a menos. Além disso, o produto final da reação, sem maiores purificações, alcança os requisitos estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde para o uso da mistura como emulsificante na indústria alimentícia, sem correr o risco de apresentar traços de metanol proveniente do éster graxo na mistura. Entretanto, para fins de utilização prática do MAG ou da mistura de mono- e diglicerídeo, é necessária a sua separação dos ésteres graxos não convertidos. Outro ganho do método é referente à simplicidade do sistema

reacional, pois as reações foram realizadas em balão com sistema aberto, sem o uso de reatores ou altas temperaturas, que pode degradar o produto, como muitos estudos relatam.

No processo de purificação dos produtos da glicerólise foram encontradas algumas dificuldades quando houve a formação de emulsão, sendo contornadas com o uso de baixas temperaturas para facilitar a separação. A metodologia de purificação através da lavagem do produto com solução aquosa de NaCl 1% (m/m) remove o excesso de glicerol, o álcool etílico formado, solubiliza os produtos da neutralização do catalisador utilizado em uma única etapa, sem a necessidade de destilação da glicerina e adição de adsorventes, como é relatado em outros processos. Esse processo de purificação mostrou-se eficiente além de ser ecologicamente favorecido, pois evita o uso de solventes orgânicos para separação das fases e lavagem do produto, como é relatado na literatura.

As técnicas de análises empregadas foram eficientes e satisfatórias, tanto para a caracterização qualitativa dos compostos envolvidos quanto para a quantitativa. Com os resultados das análises de RMN de ^1H e de FTIR foi possível identificar os compostos sintetizados e avaliar a eficiência tanto da reação quanto dos métodos de purificação dos produtos. Através das análises por GC FID foram calculados os valores de conversão dos ésteres etílicos em MAG, DAG ou TAG e seus respectivos rendimentos, bem como a seletividade ao monoglicerídeo. Apesar de não haver metodologia analítica específica para a determinação de ésteres etílicos de ácidos graxos, o emprego das condições estabelecidas na norma ASTM D6584 com pequenas alterações foi suficiente para atingir os objetivos propostos neste trabalho, que requerem a quantificação do percentual de ésteres convertidos na reação de glicerólise e dos percentuais de rendimentos dos produtos resultantes, sem a necessidade de separação e identificação dos isômeros dos ésteres e dos monoglicerídeos.

Por fim, deve-se salientar a importância destes compostos sintetizados a partir de matéria-prima renovável, uma vez que tanto os ésteres quanto os monoglicerídeos, além da sua função já definida como biocombustível e emulsificante, respectivamente, são substratos que pode ser utilizados para a síntese de novos materiais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE (Ministério de Minas e Energia). **Balço energético nacional – relatório síntese ano base 2013**. Rio de Janeiro, 2014b. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf>. Acesso em 09 out 2014.
2. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE (Ministério de Minas e Energia). **Análise de conjuntura dos biocombustíveis – ano 2013**. Rio de Janeiro, 2014a. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20dos%20Biocombust%C3%ADveis%20-%20boletins%20peri%C3%B3dicos/An%C3%A1lise%20de%20Conjuntura%20-%20Ano%202013.pdf>>. Acesso em 09 out 2014.
3. KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. **The Biodiesel Handbook**. 1. ed. Champaign, Illinois: Ed. AOCS Press, 2005.
4. JARDINE, José G.; PERES, Mariana R.; DISPATO, Ivanilde. **Considerações sobre o biodiesel como biocombustível alternativo ao diesel**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2009. (Documento n. 93)
5. BAKARE, I. O. PAVITHRAN, C.; OKIEIMEN, F. E.; PILLAI, C. K. S. Polyesters from renewable resources: preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3748-3755, 2006.
6. SILVEIRA, Kelly C. **Estudo de materiais poliméricos derivados de monoglicerídeos produzidos com biodiesel**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
7. SONNTAG, Norman O. V. Glycerolysis of fats and methyl-esters – status, review and critique. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, p. 795-802, 1982.
8. FOLEY, Patrick; KERMANS SHAHI-POUR, Azadeh; BEACH, Evan S.; ZIMMERMAN, Julie B. Derivation and synthesis of renewable surfactants. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1499-1518, 2012.
9. SCHULZ, Gracélie A. S.; SILVEIRA, Kelly C.; LIBARDI, Daniela B.; PERALBA, Maria do Carmo R.; SAMIOS, Dimitrios. Synthesis and characterization of mono-acylglycerols through the glycerolysis of methyl esters obtained from linseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, p. 1533-1540, 2011.
10. AGÊNCIA EFE. Brasil está entre os principais produtores de biocombustíveis do mundo. **Biodieselbr.com**. 30 mar. 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/brasil-produtores-biocombustiveis-mundo-300311.htm>>. Acesso em: 07 fev. 2014.
11. MILANEZ, Artur Y.; NYKO, Diego; VALENTE, Marcelo S.; XAVIER, Carlos E. O.; KULAY, Luiz A.; DONKE, Cristina G.; MATSUURA, Marília I. S. F.; RAMOS, Nilza P.; MORANDI, Marcelo A. B.; BONOMI, Antônio; CAPITANI, Daniel H. D.; CHAGAS, Mateus F.; CAVALETT, Otávio; GOUVEIA, Vera L. R. A produção de etanol pela

integração do milho-safrinha às usinas de cana-de-açúcar: avaliação ambiental, econômica e sugestões de política. **Revista do BNDES**, n. 41, p. 147-208, 2014.

12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D6584 – 13**: Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography. West Conshohocken, PA, 2013. DOI: 10.1520/D6584-13.

13. ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513-522, 2007.

14. LÔBO, Ivon P.; FERREIRA, Sérgio L. C.; CRUZ, Rosenira S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

15. MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SÁNCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10407-10413, 2011.

16. PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476-481, 2012.

17. VÉRAS, I. C.; SILVA, F. A. L.; FERRÃO-GONZALES, A. D.; MOREAU, V. H. One-step enzymatic production of fatty acid ethyl ester from high-acidity waste feedstocks in solvent-free media. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9653-9658, 2011.

18. ALLEN, Samuel J.; OTT, Lisa S. HPLC method for rapidly following biodiesel fuel transesterification reaction progress using a core-shell column. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, p. 267-272, 2012.

19. FAHY, Eoin; SUBRAMANIAM, Shankar; BROWN, H. Alex; GLASS, Christopher K.; MERRILL JR., Alfred H.; MURPHY, Robert C.; RAETZ, Christian R. H.; RUSSELL, David W.; SEYAMA, Yousuke; SHAW, Walter; SHIMIZU, Takao; SPENER, Friedrich; VAN MEER, Gerrit; VANNIEUWENHZE, Michael S.; WHITE, Stephen H.; WITZTUM, Joseph L.; DENNIS, Edward A. A comprehensive classification system for lipids. **Journal of Lipid Research**, v. 46, p. 839-861, 2005.

20. LEHNINGER, Albert L.; NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.

21. VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

22. FERRETTI, Cristián A. **Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe (Argentina), 2010.

23. ZAMBIAZI, Rui C.; PRZYBYLSKI, Roman; ZAMBIAZI, Moema W.; MENDONÇA, Carla B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **B.CEPPA**, v. 25, p. 111-120, 2007.
24. ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.
25. GÜNER, F. S.; YAGC, Y.; ERCIYES, A. T. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 633-670, 2006.
26. ABDULLAH, Bashar M.; SALIMON, Jumat. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: catalysts, methods and advantages. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, p. 1545-1553, 2010.
27. BRASIL, Márcia C. **Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
28. GERBASE, Annelise E.; GREGÓRIO, José R.; MARTINELLI, Márcia; BRASIL, Márcia C.; MENDES, Ana N. F. Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ catalytic biphasic system. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 179-181, 2002.
29. BERCHMANS, Hanny J.; HIRATA, Shizuko. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1716-1721, 2008.
30. MORSHED, Mahbub; FERDOUS, Kaniz; KHAN, Maksudur R.; MAZUMDER, M.S.I.; ISLAM, M.A.; UDDIN, Md.T. Rubber seed oil as a potential source for biodiesel production in Bangladesh. **Fuel**, v. 90, p. 2981-2986, 2011.
31. ROBLES, Sebastián G. **Síntese e caracterização de macrômeros e copolímeros de óleo de semente de seringueira**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
32. RAMOS, Luiz P.; DA SILVA, Fabiano R.; MANGRICH, Antonio S.; CORDEIRO, Claudiney S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 385-405, 2011.
33. USDA-FAS (United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service). Oilseeds: world markets and trade (current report). Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/>>. Acesso em 16 jul 2014.
34. DALAI, Ajay K.; ISSARIYAKUL, Titipong; BAROI, Chinmoy. **Biodiesel production using homogeneous and heterogeneous catalysts: a review**. In: GUCZI, László; ERDŐHELYI, András. Catalysis for alternative energy generation. Springer: New York, 2012. Cap. 6.
35. MA, Fangrui; HANNA, Milford A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

36. MENEGHETTI, Simoni P.; MENEGHETTI, Mario R.; BRITO, Yariadner C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013.
37. LIU, Wei; YIN, Ping; ZHANG, Jiang; TANG, Qinghua; QU, Rongjun. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 83-91, 2014.
38. DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, Márcia A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.
39. MANDARINO, José M. G.; ROESSING, Antonio C. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa soja, 2001. (Documento n. 171)
40. MORAIS, M. M.; ALVES, W. S.; BOTELHO, M. S.; NETO, P. S.; VIEIRA, J. S. C. Degomagem ácida de óleos vegetais para processamento de biodiesel. In: Anais do 5º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Canoas (RS), 21 a 23 de março de 2012.
41. GAUTO, Marcelo Antunes; ROSA, Gilber Ricardo. **Processos e operações unitárias da indústria química**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2011.
42. HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1-10, 2009.
43. STAMENKOVIC, Olivera S.; VELICKOVIC, Ana V.; VELJKOVIC, Vlada B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141-3155, 2011.
44. SUPPES, Galen J.; DASARI, Mohanprasad A.; DOSKOCIL, Eric J.; MANKIDY, Pratik J.; GOFF, Michael J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
45. WILSON, Karen; LEE, Adam F.; DACQUIN, Jean-Philippe. **Heterogeneous catalysis for converting renewable feedstocks to fuels and chemicals**. In: GUCZI, László; ERDŐHELYI, András. Catalysis for alternative energy generation. Springer: New York, 2012. Cap. 7.
46. WANG, Yingying; CAO, Xuejun. Enzymatic synthesis of fatty acid ethyl esters by utilizing camellia oil soapstocks and diethyl carbonate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10173-10179, 2011.
47. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

48. RODRIGUES, Rafael C.; VOLPATO, Giandra; WADA, Keiko; AYUB, Marco A. Z. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reaction of vegetable oils and short chain alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 925-930, 2008.
49. GUZATTO, Rafael; DEFFERRARI, Diego; REIZNAUTT, Quelen B.; CADORE, Ígor R.; SAMIOS, Dimitrios. Transesterification double step process modification for ethyl Ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, p. 197-203, 2012.
50. LIN, Chin-Chiuan; HSIAO, Ming-Chien; LIAO, Peir-Horng. Ultrasonic-assisted production of biodiesel from waste frying oil using a two-step catalyzing process. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 2, p. 117-121, 2012.
51. SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599-605, 2009.
52. GUZATTO, Rafael. **Otimização da metodologia TDSP para produção de biodiesel e projeto de planta piloto**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
53. MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SÁNCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 598-602, 2012.
54. MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. Ethyl-ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10407-10413, 2011.
55. ISSARIYAKUL, Titipong; KULKARNI, Mangesh G.; DALAI, Ajay K.; BAKHSHI, Narendra N. (et al.) Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 429-436, 2007.
56. DA SILVA, Rochele A. **Estudo da transesterificação de óleo de soja, residual de fritura e linhaça visando a obtenção de parâmetros a serem aplicados na automação de planta piloto**. 2013. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
57. FACCINI, Candice, S.; CUNHA, Michele E.; MORAES, Maria S. A.; KRAUSE, Laiza C.; MANIQUE, Márcia C.; RODRIGUES, Maria R. A.; BENVENUTTI, Edilson V.; CARAMÃO, Elina B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 558-563, 2011.
58. SALEHPOUR, Somaieh; DUBÉ, Marc A.; MURPHY, Maya. Solution polymerization of styrene using biodiesel as a solvent: effect of biodiesel feedstock. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 87, p. 129-135, 2009.
59. LAURIDSEN, Jens B. Food emulsifiers: surface activity, edibility, manufacture, composition, and application. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 400-407, 1976.

60. HARK, Sander V. D.; HÄRRÖD, Magnus; MØLLER, Poul. Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 1363-1370, 1999.
61. DESROCHES, Myriam; ESCOUVOIS, Maxime; AUVERGNE, Remi; CAILLOL, Sylvain; BOUTEVIN, Bernard. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. **Polymer Reviews**, v. 52, p. 38-79, 2012.
62. MARTINI, Denise S.; BRAGA, Bibiana A.; SAMIOS, Dimitrios. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. **Polymer**, v.50, p. 2919-2925, 2009.
63. MORE, Arvind S.; MAISONNEUVE, Lise; LEBARBE, Thomas; GADENNE, Benoit; ALFOS, Carine; CRAMAIL, Henri. Vegetable-based building-blocks for the synthesis of thermoplastic renewable polyurethanes and polyesters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, p. 61-75, 2013.
64. NICOLAU, Aline; MARIATH, Rúbia M.; MARTINI, Emilse A.; MARTINI, Denise S.; SAMIOS, Dimitrios. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, p. 951-962, 2010.
65. PALASKAR, Dnyaneshwar V.; BOYER, Aurelie; CLOUTET, Eric; LE MEINS, Jean-Francois; GADENNE, Benoit; ALFOS, Carine; FARCET, Celine; CRAMAIL, Henri. Original diols from sunflower and ricin oils: synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, p. 1766-1782, 2012.
66. REIZNAUTT, Quelen B; GARCIA, Irene T. S.; SAMIOS, Dimitrios. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 2302-2311, 2009.
67. BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 31 jul. 2014.
68. BRASIL. **Medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014**. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/_Ato2011-2014/2014/Mpv/mpv647.htm>. Acesso em: 31 jul. 2014.
69. DIESEL com nova fórmula começa a ser vendido em postos de combustíveis. **Portal Brasil**. 03 jun. 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2014/07/diesel-com-nova-formula-comeca-a-ser-vendido-em-postos-de-combustiveis>>. Acesso em: 22 jul. 2014.

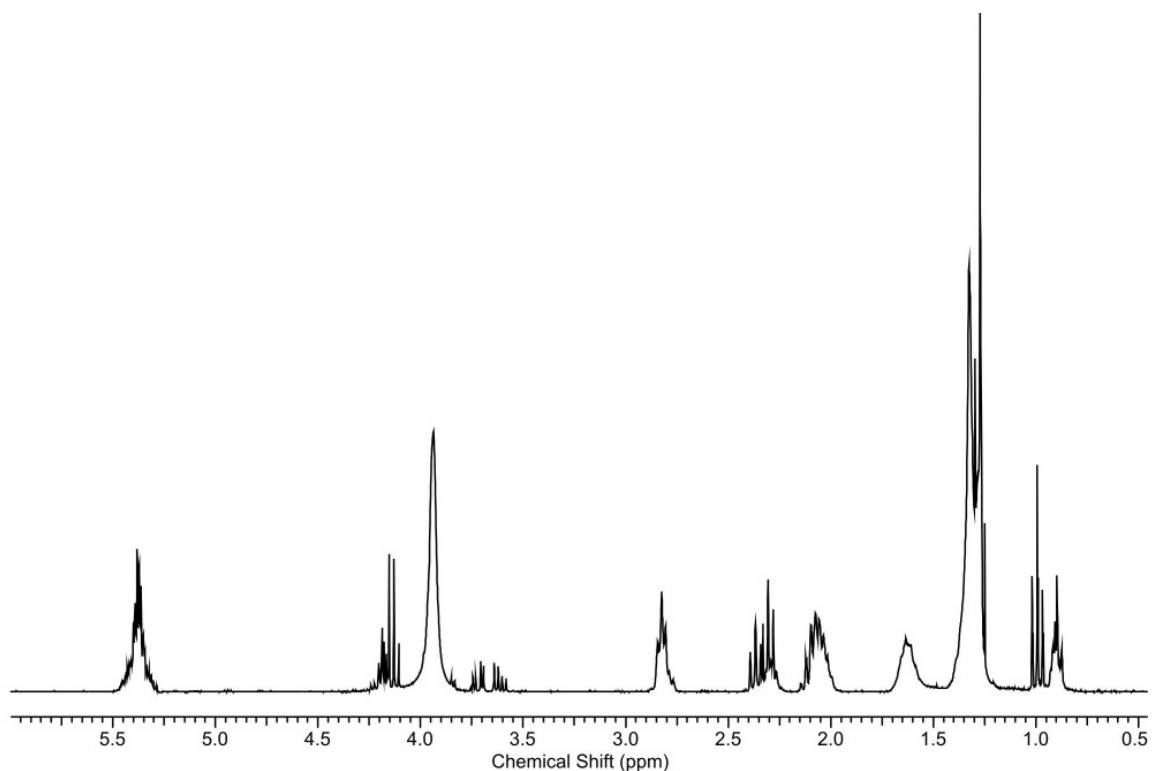
70. FERRETTI, Cristián A.; SOLDANO, Agostina; APESTEGUÍA, Carlos R.; DI COSIMO, J. Isabel. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts, **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 346-354, 2010.
71. MOTA, Claudio J. A.; DA SILVA, Carolina X. A.; GONÇALVES, Valter L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.
72. BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, p. 190-192, 2005.
73. ANAND, Pinki; SAXENA, Rajendra K. A comparative study of solvent-assisted pretreatment of biodiesel derived crude glycerol on growth and 1,3-propanediol production from *Citrobacter freundii*. **New Biotechnology**, v. 29, p. 199-205, 2012.
74. CARVALHO, Yuri K.; ZAVARIZE, Kelen C.; MEDEIROS, Luciana S.; BOMBONATO, Pedro P. Avaliação do uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel na conservação de peças anatômicas. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 33, p. 115-118, 2013.
75. LIU, Zhenmin; WANG, Junwei; KANG, Maoqing; YIN, Ning; WANG, Xinkui; TANB Yisheng; ZHUB, Yulei. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over $KF/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 152-160, 2014.
76. POUILLOUX, Y.; ABRO, S.; VANHOVE, C.; BARRAULT, J. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins-preparation of monoglycerides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.149, p. 243-254, 1999.
77. GHANDI, Mehdi; MOSTASHARI, Abdoljalil; KAREGAR, Mojgan; BARZEGAR, Mina. Efficient synthesis of α -monoglycerides via solventless condensation of fatty acids with glycerol carbonate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 681-685, 2007.
78. CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J. Catalysts for the production of fine chemicals. **Journal of Catalysis**, v. 173, p. 315-321, 1998.
79. GUILLARD, V.; GUILBERT, S.; BONAZZI, C.; GONTARD, N. Edible acetylated monoglyceride films: effect of film-forming technique on moisture barrier properties. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, p. 1053-1058, 2004.
80. FREITAS, Larissa; BUENO, Tânia; PEREZ, Victor H.; CASTRO, Heizir F. Monoglicérides: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, p. 1514-1521, 2008.
81. HASENHUETTL, Gerard L.; HARTEL, Richard W. **Food emulsifiers and their applications**. 2. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2008. cap. 2, p. 14-16.

82. FREGOLENTE, Patrícia B. L.; PINTO, Gláucia M. F.; WOLF-MACIEL, Maria R.; MACIEL FILHO, Rubens. Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p. 1879-1887, 2010.
83. BOSSAERT, W. D.; DE VOS, D. E.; VAN RHIJIN, W. M.; BULLEN, J.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 156-164, 1999.
84. PRAJAPATI, Hetal N.; DALRYMPLE, Damon M.; SERAJUDDIN, Abu T. M. A comparative evaluation of mono-, di- and triglyceride of medium chain fatty acids by lipid/surfactant/water phase diagram, solubility determination and dispersion testing for application in pharmaceutical dosage form development. **Pharmaceutical Research**, v. 29, p. 285-305, 2012.
85. SINGH, Abhishek K.; MUKHOPADHYAY, Mausumi. Optimization of lipase-catalyzed glycerolysis for mono and diglyceride production using response surface methodology. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, p.2463-2474, 2014.
86. QUESTE, Sébastien; BAUDUIN, Pierre; TOURAUD, Didier; KUNZ, Werner; AUBRY, Jean-Marie. Short chain glycerol 1-monoethers – a new class of green solvo-surfactants. **Green Chemistry**, v. 8, p. 822-830, 2006.
87. DZICZKOWSKI, Jamie; SOUCEK, Mark D. A new class of acrylated alkyds. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 7, p. 587-602, 2010.
88. GITE, V. V.; KULKARNI, R. D.; HUNDIWALE, D. G.; KAPADI, U. R. Synthesis and characterisation of polyurethane coatings based on trimer of isophorone diisocyanate (IPDI) and monoglycerides of oils. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 89, B2, p. 117-122, 2006.
89. MHANNA, Ali; SADAKA, Faten; BONI, Gilles; BRACHAIS, Claire-Hélène; BRACHAIS, Laurent; COUVERCELLE, Jean-Pierre; PLASSERAUD, Laurent; LECAMP, Laurence. Photopolymerizable synthons from glycerol derivatives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, p. 337-348, 2014.
90. WOOL, Richard P. **New polymers, renewables as raw materials**. In: ANASTAS, Paul T.; ZIMMERMAN, Julie B. *Innovations in green chemistry and green engineering*. Springer: New York, 2012. Cap. 7.
91. FERRETTI, Cristián A.; APESTEGUÍA, Carlos R.; DI COSIMO, J. Isabel. MgO-based catalysts for monoglyceride synthesis from methyl oleate and glycerol: effect of Li promotion. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, p. 146-153, 2011.
92. COMPTON, David L.; VERMILLION, Karl E.; LASZLO, Joseph A. Acyl migration kinetics of 2-monoacylglycerols from soybean oil via ¹H NMR. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 343-348, 2007.

93. DOS SANTOS, Nikolas B. L.; REZENDE, Michelle J. C. Produção de monoacilgliceróis: rotas e catalisadores. **Revista Virtual de Química**, v. 4, p. 118-129, 2012.
94. CORMA, Avelino; HAMID, Sharifah B. A.; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 340-347, 2005.
95. WEE, Lik H.; LESCOUET, Tristan; FRITSCH, Julia; BONINO, Francesca; ROSE, Marcus; SUI, Zhijun; GARRIER, Eva; PACKET, Dirk; BORDIGA, Silvia; KASKEL, Stefan; HERSKOWITZ, Moti; FARRUSSENG, David; MARTENS, Johan A. Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using tin-organic framework catalyst. **Catalysis Letters**, v. 143, p. 356-363, 2013.
96. HERMIDA, Lilis; ABDULLAH, Ahmad Z.; MOHAMED, Abdul R. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 668-676, 2011.
97. LANGONE, Marta A. P.; DE ABREU, Melissa E.; REZENDE, Michelle J. C.; SANT'ANNA JR, Geraldo L. Enzymatic synthesis of medium chain monoglycerides in a solvent-free system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, p. 987-996, 2002.
98. PÉREZ-PARIENTE, Joaquin; DÍAZ, Isabel; MOHINO, Federico; SASTRE, Enrique. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, p. 173-188, 2003.
99. NEGI, Devender S.; SOBOTKA, Felix; KIMMEL, Tobias; WOZNY, Günter; SCHOMÄCKER, Reinhard. Glycerolysis of fatty acid methyl esters: 1. Investigations in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 83-90, 2007.
100. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Technical Report Series, n. 281**. Specifications for the identity and purity of food additives and their toxicological evaluation: emulsifiers, stabilizers, bleaching and maturing agents. Geneva, 1964, p. 145.
101. JÉRÔME, François; POUILLOUX, Yannick; BARRAULT, Joël. Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. **ChemSusChem**, v. 1, p. 586-613, 2008.
102. KHARCHAFI, Ghizlane; JÉRÔME, François; DOUILLEZ, Jean-Paul; BARRAULT, Joel. Facile and regioselective mono- or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst. **Green Chemistry**, v. 8, p. 710-716, 2006.
103. DA SILVA, Marco A. M.; MEDEIROS, Vitória C.; LANGONE, Marta A. P.; FREIRE, Denise M. G. Synthesis of monocaprin catalyzed by lipase. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 105-108, p. 757-768, 2003.
104. VIGLI, Georgia; PHILIPPIDIS, Angelos; SPYROS, Apóstolos; DAIS; Photis. Classification of edible oils by employing ^{31}P and ^1H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5715-5722, 2003.

105. KNOTHE, Gerhard; KENAR, James A. Determination of the fatty acid profile by ^1H -NMR spectroscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, p. 88-96, 2004.
106. RASHID, Umer; ANWAR, Farroq; KNOTHE, Gerhard. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1157-1163, 2009.
107. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.
108. TARIQ, Muhammad; ALI, Saqib; AHMAD, Fiaz; AHMAD, Mushtaq; ZAFAR, Muhammad; KHALID, Nasir; KHAN, Mir Ajab. Identification, FT-IR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 336-341, 2011.
109. BOYLE-RODEN, E.; HOEFER, N.; DEY, K. K.; GRANDINETTI, P. J.; CAFFREY, M. High resolution ^1H NMR of a lipid cubic phase using a solution NMR probe. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 189, p. 13-19, 2007.
110. SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS (SDBS). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Search compound name: Glycerol. Disponível em: <http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>. Acesso em: 28 jun. 2014.
111. GASPARINI, Fabrícia. **Avaliação e adaptação das condições da EN 14103 para quantificação de ésteres em biodieséis etílicos puros de soja, babaçu, palma e sebo bovino e em suas misturas**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
112. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Gabinete do Ministro. Instrução normativa n° 49, de 22 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, p. 140, 26 dez. 2006. Seção 1.
113. MARTIN, Clayton A.; VISENTAINER, Jesuí V.; OLIVEIRA, Adriana N.; OLIVEIRA, Claudio C.; MATSUSHITA, Makoto; SOUZA, Nilson E. Fatty acid contents of brazilian soybean oils with emphasis on trans fatty acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 117-122, 2008.
114. BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1995, cap. 3.

APÊNDICE A – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO PRODUTO DA GLICERÓLISE DO BIODIESEL DE LINHAÇA



Espectro de RMN de ^1H do produto da reação de glicerólise dos ésteres etílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça.

Em torno de δ 3,9 ppm, pode ser visualizado o sinal de ressonância intenso relativo aos hidrogênios das hidroxilas do glicerol livre, indicando que o mesmo não foi eficientemente removido do produto final.

A frequência de deslocamento no RMN de ^1H dos hidrogênios da hidroxila depende da concentração, temperatura e do solvente, podendo mudar o deslocamento entre δ 0,5 a 4,0 ppm devido à possibilidade de formação de ligação de hidrogênio intermolecular. Na ocorrência de ligação de H, a densidade de elétrons sobre o próton diminui e o pico é movido a uma frequência maior. Os compostos polióis podem apresentar sinais separados pra cada hidroxila, mas com o aumento da taxa de troca protônica, as ressonâncias se tornam largas e aparecem como uma única¹⁰⁷.

ANEXO A – SINAIS DE RMN DE ¹H DOS ISÔMEROS GLICERÍDICOS

Sinais de RMN de ¹H do resíduo poliálcool dos isômeros produzidos na esterificação do glicerol com ácido láurico (conforme referência 83).

Intervalo δ (ppm)	Glicerídeo				
	1-mono-	2-mono-	1,2-di-	1,3-di-	tri-
< 3.65	3.59 (1, dd)				
3.65-3.80	3.70 (1, dd)		3.72 (2, d)		
3.80-3.88		3.82 (4, d)			
3.88-4.0	3.92 (1, qi)				
4.0-4.40	4.14 (1, dd)		~4.25 (1, dd)	4.07 (1, qi)	4.15 (2, dd)
	4.20 (1, dd)		4.32 (1, dd)	4.17 (4, m)	4.30 (2, dd)
> 4.80		4.93 (1, qi)	5.08 (1, qi)		5.26 (1, qi)

d: dubleto; **dd:** dubleto de dubletos; **qi:** quinteto; **m:** multipeto.