



Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Produção de Monoglicerídeos e Diglicerídeos
em uma Etapa Através da Hidrólise Parcial
do Óleo de Soja**

Alexander Andrey Lopes da Silva

Yasmin Guimarães Pedro

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

João Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida, D. Sc.

Fevereiro de 2018

PRODUÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS E DIGLICERÍDEOS EM UMA ETAPA ATRAVÉS DA HIDRÓLISE PARCIAL DO ÓLEO DE SOJA

Alexander Andrey Lopes da Silva

Yasmin Guimarães Pedro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Pedro Nothaft Romano, D. Sc.

Rafaela da Conceição Nascimento, M. Sc.

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Orientado por:

Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

João Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

Silva, Alexander Andrey Lopes da. Pedro, Yasmin Guimarães.

Produção de Monoglicerídeos e Diglicerídeos em uma Etapa Através Da Hidrólise Parcial Do Óleo De Soja /Alexander Andrey Lopes da Silva. Yasmin Guimarães Pedro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xii, 71p.; il.

(Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda; João Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida.

1. Hidrólise Parcial. 2. Monoglicerídeos Diglicerídeos. 3. Catalisador. 4. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc. I. Produção de Monoglicerídeo e Diglicerídeo em uma Etapa Através Da Hidrólise Parcial Do Óleo De Soja.

– Mesmo a menor pessoa pode mudar o curso da história.

(Professor J. R. R. Tolkien)

AGRADECIMENTOS

A nossos pais, Jacinta Lopes, Rosangela Guimarães e Luiz Pedro, por todo apoio ao longo de todos esses anos e por ser nossa principal inspiração nessa trajetória, por todo apoio emocional, coragem, integridade e determinação.

Aos irmãos, por toda admiração e conselhos dados ao longo desse tempo.

Aos amigos e familiares que sempre estiveram presentes não só apenas nos momentos de felicidade e alegria, como também nas dificuldades.

Aos Professores Maria José e Peter Seild, por terem sido o marco inicial na nossa vida profissional.

A todos que trabalharam comigo no laboratório LAMPV, especialmente a Carlos Diego, Nelson e Fernanda por todo caminho científico percorrido conosco, assim como os momentos de descontração e amizade formada.

Aos técnicos Igor e Lucas, do laboratório CE-GN, por todo aprendizado trocado e pelo suporte nas análises de laboratório necessárias para este projeto.

À toda equipe do GreenTec, em especial ao coorientador João, a doutoranda Samia, e ao mestrando Germildo que nos ajudaram muito nos procedimentos, nas execuções das reações e análise dos dados obtidos.

Ao coordenador Sergio Junior do IFRJ, por sua amizade, orientação e conselhos técnicos.

À professora Lisiane dos Santos Freitas da Universidade Federal de Sergipe pela paciência e por dispor seu laboratório para as análises requeridas.

Ao Professor Doutor Donato Aranda pela orientação neste trabalho, a Professora Doutora Yordanka Cruz, ao Doutor Engenheiro Químico Pedro Romano e a Mestra Química Industrial Rafaela Nascimento, por se disporem a compor a banca e avaliar nosso Projeto Final de Curso.

E por último e não menos importante, a você que lê esse trecho, pois está de alguma forma expressando interesse em um trabalho que foi realizado com bastante suor e dedicação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

PRODUÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS E DIGLICERÍDEOS EM UMA ETAPA ATRAVÉS DA HIDRÓLISE PARCIAL DO ÓLEO DE SOJA

Alexander Andrey Lopes da Silva

Yasmin Guimarães Pedro

Fevereiro, 2018

Orientador: Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

A reação de hidrólise de triglicerídeos tem como principal finalidade industrial a obtenção de ácidos graxos. Esse produto, por um longo tempo, foi usado como matéria-prima para a reação de esterificação visando à produção de biodiesel. Porém, pesquisadores despertaram o interesse na reação de hidrólise parcial para produção de mono e diglicerídeos, antes produtos intermediários muito utilizados nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas. Tais compostos, representam uma importante classe de aditivos nessas indústrias, como emulsificantes. Nos dias atuais, esta produção em escala industrial é feita pela reação de glicerólise a partir de glicerol e triglicerídeos empregando-se altas temperaturas (acima de 210°C) e catalisadores homogêneos (geralmente hidróxidos). Além disso, os rendimentos obtidos são relativamente baixos (25 %, m/m) e os produtos, geralmente são de baixa qualidade. Uma outra rota de produção utilizada, é o processo de hidrólise enzimática (lipases) que empregam temperaturas amenas de operação (entre 40 e 70 °C). Neste trabalho foi estudada uma rota alternativa promissora para a produção de mono e diglicerídeos por catálise heterogênea. Estudou-se o efeito de variáveis como temperatura, tempo de reação e catalisador, utilizando uma proporção água:óleo 1:1 (m/m), com a finalidade de obter as melhores condições e rendimentos maximizados para a produção de mono e diglicerídeos. Os resultados encontrados se mostraram promissores para o catalisador fosfato de nióbio na temperatura de 270°C, que apresentou uma boa seletividade para a formação de mono e diglicerídeos na reação de hidrólise parcial. Os dados obtidos poderão ser utilizados em trabalhos futuros sobre o tema, além de poderem ser utilizados no desenho de novos processos de hidrólise parcial de triglicerídeos para a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I.1. Contexto e Motivação	1
I.2. Objetivos	2
I.2.1. Objetivo geral.....	2
I.2.2. Objetivos específicos.....	2
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
II.1. Óleos vegetais	3
II.1.1. Óleo de soja.....	3
II.2. Triglicerídeos	4
II.3. Hidrólise.....	5
II.3.1. Hidrólise parcial	7
II.4. Catálise.....	7
II.4.1. Catálise Homogênea.....	7
II.4.2. Catálise Heterogênea.....	8
II.4.3. Catalisador de Nióbio.....	9
II.5. Monoglicerídeos e Diglicerídeos	11
CAPÍTULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	14
III.1. Materiais.....	14
III.2. Equipamentos:.....	15
III.3. Procedimentos Experimentais	15
III.3.1. Escolha dos Catalisadores	15
III.3.2. Caracterização dos catalisadores	15
III.3.2.1 Propriedades texturais	15
III.3.2.2 Fluorescência de Raios-X.....	16
III.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores	16
III.3.3. Planejamento Experimental.....	17
III.3.4. Conversão do óleo de soja em monoglicerídeos e diglicerídeos por hidrólise parcial	18
III.4. Caracterização dos produtos.....	20
III.4.1. Teor de ácido graxo livre (AGL).....	20
III.4.2. Identificação de Mono, di e triglicerídeos por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)	22
III.4.2.1 Preparo das soluções para análise	23
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
IV.1. Caracterização dos catalisadores	24

IV.1.1.	Composição estrutural.....	24
IV.1.2.	Composição química.....	25
IV.1.2.1	Fluorescência de Raios-X.....	25
IV.1.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	26
IV.2.	Ácidos graxos livres.....	28
IV.2.1.	Teor de ácido graxos livres nas reações de hidrólise sem catalisador.....	29
IV.2.2.	Teor de ácido graxos livres nas reações de hidrólise com catalisadores com base de Nióbio	30
IV.3.	Análise por HPLC nas reações de hidrólise	31
IV.3.1.	Análise por HPLC nas reações de hidrólise sem catalisador	33
IV.3.1.1	Efeito da temperatura de 240°C	33
IV.3.1.2	Efeito da temperatura de 270°C	35
IV.3.2.	Análise por HPLC nas reações de hidrólise com Óxido de Nióbio	36
IV.3.2.1	Efeito da temperatura de 240°C	36
IV.3.2.2	Efeito da temperatura de 270°C	38
IV.3.3.	Análise por HPLC nas reações de hidrólise com Fosfato de Nióbio	39
IV.3.3.1	Efeito da temperatura de 240°C	39
IV.3.3.2	Efeito da temperatura de 270°C	41
IV.4.	Conversão aparente de triglicerídeos	42
IV.4.1.	Efeito da temperatura de 240°C	42
IV.4.2.	Efeito da temperatura de 270°C	44
IV.5.	Seletividade aparente para monoglicerídeos e diglicerídeos.....	45
IV.5.1.	Efeito da temperatura de 240°C	46
IV.5.2.	Efeito da temperatura de 270°C	47
CAPÍTULO V. CONCLUSÕES.....		50
CAPÍTULO VI. SUGESTÕES		51
CAPÍTULO VII. REFERÊNCIAS		52
CAPÍTULO VIII. APÊNDICES		61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3)... 3	
Figura 2. Representação das etapas da reação de hidrólise total, utilizando triglicerídeo como matéria prima. 6	
Figura 3. Reação genérica de hidrólise parcial de triglicerídeo. 7	
Figura 4. Mecanismo da reação de hidrólise catalisada. 9	
Figura 5. Reação interesterificação com glicerina e triglicerídeo. 11	
Figura 6. Reação esterificação direta com glicerina e ácidos graxos. 12	
Figura 7. Equipamento de análise termogravimétrica (TGA) da marca Perkin Elmer e modelo STA 6000..... 17	
Figura 8. Reator fechado no qual foram conduzidas as reações de hidrólise parcial do óleo de soja, com seus devidos componentes..... 19	
Figura 9. a) Centrífuga usada para separação das fases obtidas. b) Método de secagem realizado para eliminação total da água..... 20	
Figura 10. Perfil de TG e DTG dos catalisadores, a) fosfato de Nióbio b) óxido de nióbio. 27	
Figura 11. Gráfico comparativo da quantidade de ácidos graxos livres em todas as condições analisadas..... 31	
Figura 12. Cromatograma de HPLC de uma reação de hidrólise. Condição:240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m..... 32	
Figura 13. Efeito da temperatura de 240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m..... 34	
Figura 14. Efeito da temperatura de 270 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m 36	
Figura 15. Efeito da temperatura de 240 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m 37	
Figura 16. Efeito da temperatura de 270 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m 39	
Figura 17. Efeito da temperatura de :240 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m 40	
Figura 18. Efeito a temperatura de 270 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m 41	
Figura 19. Curvas de conversão aparente de triglicerídeos na temperatura de 240°C, para os catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m. 43	
Figura 20. Curvas de conversão aparente de triglicerídeos na temperatura de 270°C, para os catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m. 44	
Figura 21. Curvas de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos na temperatura de 240°C, para as mesmas conversões aparentes de triglicerídeos nos ensaios com catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m..... 47	
Figura 22. Curvas de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos na temperatura de 270°C, para as mesmas conversões aparentes de triglicerídeos nos ensaios com catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m..... 48	
Figura 23. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição:240 °C, 3% de óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m..... 61	

Figura 24. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 240 °C, 3% de fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	61
Figura 25. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	62
Figura 26. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C 3% de óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	62
Figura 27. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C 3% de fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	62
Figura 28. Conversão aparente para as 3 condições de análise em 240°C.....	69
Figura 29. Seletividade aparente para as 3 condições de análise em 240°C.....	69
Figura 30. Conversão aparente para as 3 condições de análise em 270°C.....	70
Figura 31. Seletividade aparente para as 3 condições de análise em 270°C.....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características Físico-químicas do Óleo de Soja.....	4
Tabela 2. Planejamento experimental das reações de hidrólise parcial a serem realizadas.	18
Tabela 3. Gradiente da mistura de solvente utilizada da análise de HPLC, relacionando o tempo de corrida (T) com a proporção da mistura, com seu comprimento de onda (λ) fixo de 210 nm.	22
Tabela 4. Resultados de Área superficial específica (Sg), volume de poro (Vp) e diâmetro do poro (Dp) do fosfato e óxido de nióbio comercial.....	24
Tabela 5. Percentual mássico (M%) dos óxidos que compõem os catalisadores (C).....	25
Tabela 6. Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os catalisadores usados (CT), perda de massa nas curvas de DTG (dM), nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) e perda de massa na curva TG (M) e grau de hidratação (n).	28
Tabela 7. Percentual de ácidos graxos livres das reações de hidrólise de óleo de soja à diferentes temperaturas para razão água: óleo de 1:1 (m/m) e 0% de catalisador.....	29
Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos livres das reações de hidrólise de óleo de soja à diferentes temperaturas para RA:0 de 1:1 e 3 % de fosfato e óxido de nióbio.	30
Tabela 9. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	34
Tabela 10. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 270°C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	35
Tabela 11. Resultados em área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m ..	37
Tabela 12. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) na Condição de 270 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.....	38
Tabela 13. Resultados em área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m. 40	
Tabela 14. Resultados de área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 270 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m. 41	
Tabela 15. Dados de conversão aparente de triglicerídeos em 240°C	43
Tabela 16. Dados de conversão aparente de triglicerídeos em 270°C	44
Tabela 17. Dados de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos em 240°C por conversão aparente total dos triglicerídeos	46
Tabela 18. Dados de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos em 270°C por conversão aparente total dos triglicerídeos	48
Tabela 19. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C sem catalisador.	63
Tabela 20. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C e 3% de óxido de nióbio.	64
Tabela 21. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C e 3% de fosfato de nióbio.	65
Tabela 22. - Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C sem catalisador.	66

Tabela 23. Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C e 3% de óxido de nióbio.	67
Tabela 24. Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C e 3% de fosfato de nióbio.	68

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo é discutida a motivação, os objetivos deste trabalho e a organização do texto.

I.1. Contexto e Motivação

A reação de hidrólise de óleos e gorduras de origem animal e vegetal produz ácidos graxos e glicerol como produto final. Esta ocorre em três etapas, onde os produtos intermediários são formados nas duas primeiras.

A reação de hidrólise de triglicerídeos tem como principal finalidade industrial a obtenção de ácidos graxos. O ácido graxo, por um longo tempo, foi usado como matéria-prima para a reação de esterificação do biodiesel. Entretanto, o interesse das indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas na aplicação de mono e diglicerídeos, que são os produtos intermediários desta reação, fez com que pesquisadores estudassem essa importante classe de aditivos (emulsificantes), principalmente em produtos de panificação, margarinas e produtos da indústria leiteira, agentes de textura em cremes, pastas e loções (BORNSCHEUER, 1995), como alimentos funcionais que auxiliam principalmente no combate às altas taxas de colesterol (SEONG-KOON *et al.*, 2007).

Com base na grande utilização em diversas áreas, a produção de mono e diglicerídeos vem recebendo grande atenção nos últimos 20 anos. Nos dias atuais, esta produção em escala industrial é feita preferencialmente pela reação de glicerólise a partir de glicerol e triglicerídeos empregando-se altas temperaturas (acima de 210°C) e catalisadores químicos homogêneos (geralmente hidróxidos), possuindo rendimentos relativamente baixos (25 %, m/m) e os produtos, geralmente são de baixa qualidade (SONNTAG, 1982; BOYLE, 1997). Uma outra rota a ser considerada, são os processos de hidrólise enzimática (lipases) que empregam temperaturas amenas de operação (entre 40 e 70 °C). Apesar de catalisar uma quantidade superior dos produtos desejados, este processo, além de apresentar um custo maior (FREGOLENTE, 2007), é caracterizado pela dificuldade operacional e de reprodutibilidade em batelada de se trabalhar com microrganismos.

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar uma alternativa promissora para a obtenção dos monoglicerídeos e diglicerídeos através da hidrólise catalítica do óleo de soja em apenas uma etapa com óxidos metálicos, como óxido e fosfato de nióbio, de modo a contribuir para o desenvolvimento de um processo rápido e eficiente comparado as metodologias existentes na literatura e a utilizada industrialmente.

I.2.2. Objetivos específicos

- Caracterização dos catalisadores;
- Realizar um planejamento fatorial das variáveis operacionais (temperatura, catalisadores, concentração dos catalisadores) e avaliar a influência da reação de hidrólise catalítica sobre a conversão de mono e diglicerídeos;
- Caracterizar os produtos através de índice de acidez e cromatografia líquida.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Este capítulo visa explicitar os aspectos teóricos sobre a produção de mono e diglicerídeos, hidrólise e catálise de óleos vegetais.

II.1. Óleos vegetais

O químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul realizou as primeiras pesquisas sobre a composição de óleos no início do século XIX (GUNSTONE,1967). O cientista demonstrou que a hidrólise de óleos e gorduras originava ácidos graxos e glicerol.

As gorduras e os óleos passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (também conhecidos como glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos) a partir destas observações. Assim, o triglicerídeo (1) é um éster composto a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) (2) e glicerol (3), conforme indicado na Figura 1.

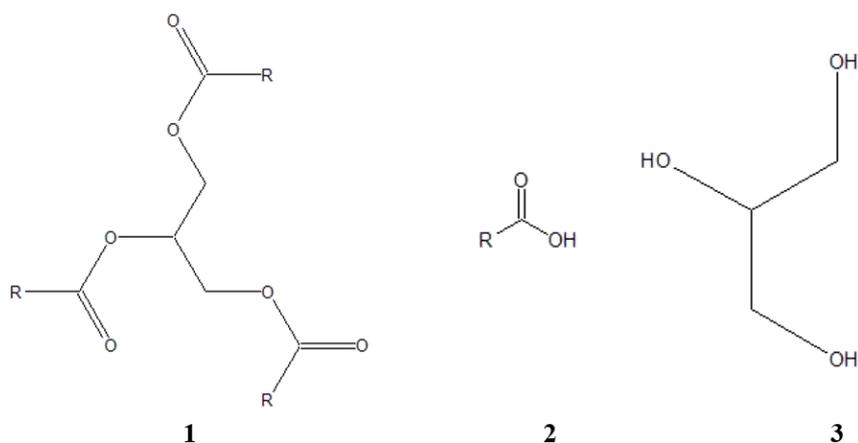


Figura 1. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).

II.1.1. Óleo de soja

A soja é uma oleaginosa que pertence à família das leguminosas. Os grãos de soja e os seus produtos (óleo de soja e farelo, majoritariamente) são usados na alimentação e na produção de biocombustíveis. Há centenas de pontos de cultivos espalhados pelo

mundo, de forma que foram adaptadas para as diferentes regiões e seus climas específicos (WOLF,1975).

Mundialmente, os Estados Unidos é o maior produtor de soja, sendo responsável por 33% da produção mundial, seguido pelo Brasil responsável por 32% dos 351,311 milhões de toneladas produzidas em 2017 (EMBRAPA, 2017).

A composição em massa da semente de soja é em geral próxima de 40 % em conteúdo proteico, 22 % em conteúdo lipídico, 32 % em fibras e 5 % em cinzas (SALUNKHE,1992). Na Tabela 1 podemos observar a lista das especificações técnicas do óleo de soja.

Tabela 1. Características Físico-químicas do Óleo de Soja.

Índices	Unidades	Valores de Referência*
Peso Específico (25 °C)	g/cm ³	0,916 – 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 – 1,475
Índice de Iodo	g I ² / 100g	120 – 141
Índice de Saponificação	mg _{KOH} /g	180 – 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico / 100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico / 100g	< 2,0
Índice de peróxido	meq/kg	< 10,0

*Valores de Referência: The United States Pharmacopeia - USP 27; RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

II.2. Triglicerídeos

Os triglicerídeos, também chamados de triacilgliceróis, são lipídios formados pela ligação de um triálcool de 3 carbonos conhecido como glicerol, com três moléculas de ácidos graxos, através de ligações do tipo éster. Os ácidos graxos que participam da estrutura de um triglicerídeo são normalmente diferentes entre si, podendo haver vários tipos de ácidos graxos gerados, os mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de

carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono existam em vários óleos e gorduras. O ponto de fusão dos triglicerídeos é diretamente afetado pela quantidade de insaturações em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos na temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos na temperatura ambiente são referidos como gorduras e nessas há predominância de ácidos graxos saturados (GARCIA,2006).

II.3. Hidrólise

Hidrólise é uma reação química na qual uma molécula é quebrada devido à ação da água. Raros são os casos em que a reação ocorre apenas com a ação da água, sem outros fatores que contribuam para hidrólise completa, fazendo necessário operar a temperaturas e pressões elevadas e/ou utilizando um catalisador para acelerar a reação (RODRÍGUEZ, 2014).

A reação de hidrólise do triglicerídeo acontece com ou sem a presença de um catalisador, gerando como produtos intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, e como produtos finais ácidos graxos e glicerol. A reação ocorre em três etapas, na primeira o triglicerídeo é convertido em diglicerídeo e uma molécula de ácido graxo, na segunda o diglicerídeo é convertido em monoglicerídeo e mais uma molécula de ácido graxo, até que, na terceira etapa este é hidrolisado para originar o ácido graxo e glicerol, como subproduto. Essas etapas estão ilustradas na Figura 2. A reação ocorre de forma lenta e é reversível, por isso, usa-se excesso de água para se obter um alto grau de hidrólise (SWERN, 1964).

A hidrólise é uma reação endotérmica, que em altas temperaturas e pressões altera a miscibilidade da água no óleo, ocasionando um aumento na velocidade da reação e extensão da hidrólise. No entanto, em temperaturas muito altas, os triglicerídeos e seus ácidos graxos sofrem decomposição térmica, provocando uma degradação indesejada (SATYARTHI et al., 2011).

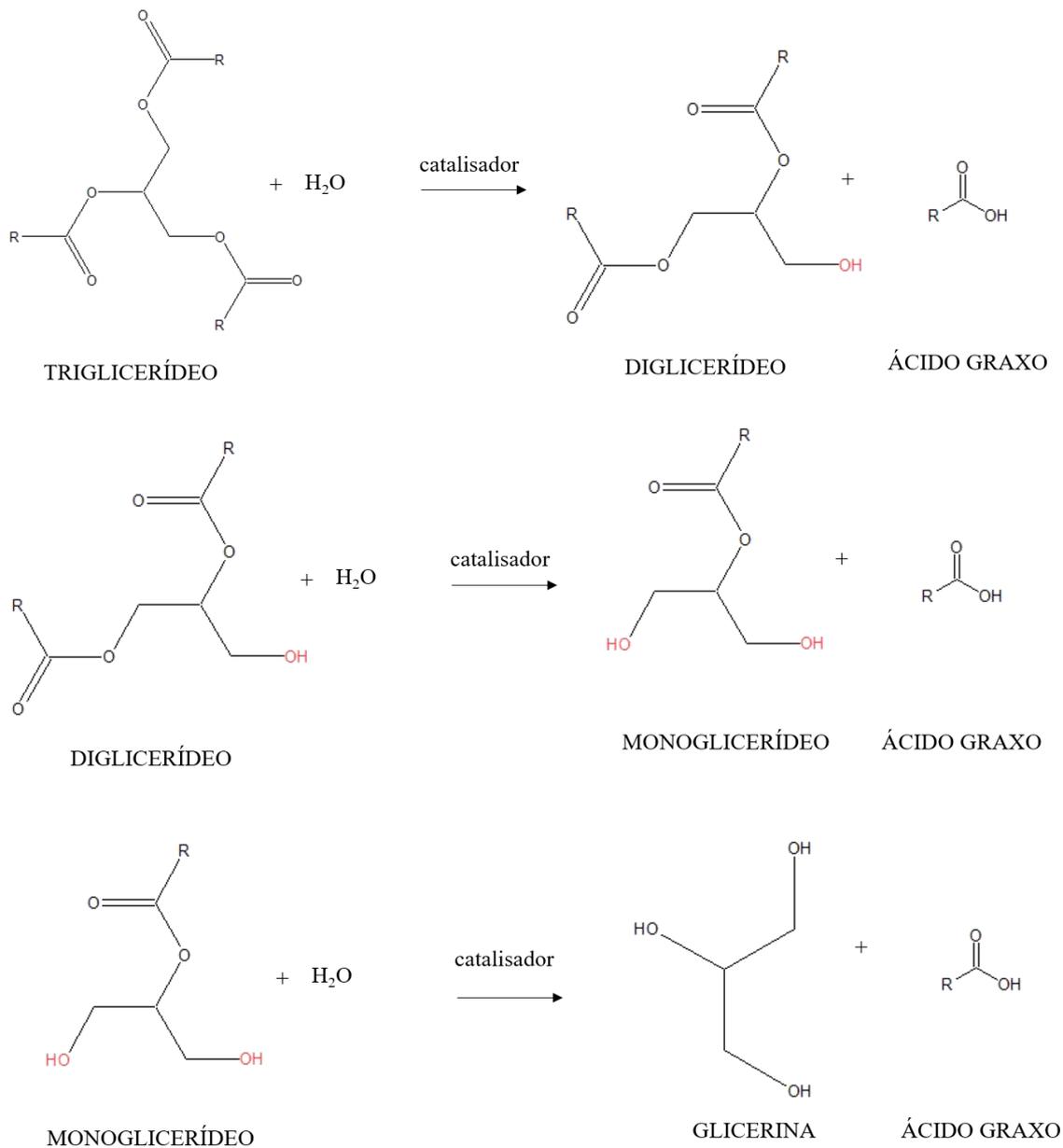


Figura 2. Representação das etapas da reação de hidrólise total, utilizando triglicerídeo como matéria prima.

O método de obtenção de triglicerídeos e glicerina por hidrólise está relacionado à vários processos de produção da indústria química, como hidroesterificação. Minami e Saka (2006) realizaram estudos de hidrólise de óleos e gorduras ricos em triglicerídeos, através do uso da água supercrítica. Neste processo observaram a existência de três etapas

reacionais. Esses autores observaram que em água supercrítica a reação de hidrólise e a reação reversa ocorrem sem adição de catalisadores.

II.3.1. Hidrólise parcial

A hidrólise parcial consiste na etapa intermediária da reação de hidrólise total. Essa reação incompleta de quebra do triglicerídeo pela água, produz apenas uma ou duas moléculas de ácido graxo, formando como produtos de interesse monoglicerídeo e diglicerídeo (Figura 3).

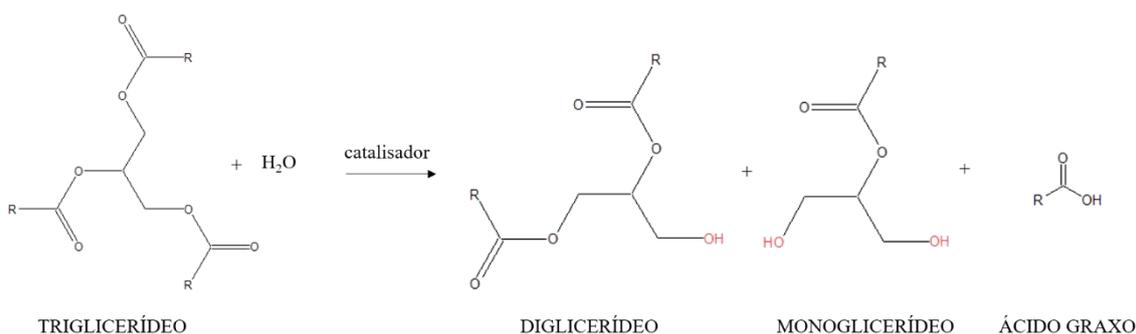


Figura 3. Reação genérica de hidrólise parcial de triglicerídeo.

II.4. Catálise

A reação de hidrólise pode ser feita com auxílio de catalisadores, sendo estes homogêneos e heterogêneos, no entanto, requer um tempo maior para ocorrer e atingir o equilíbrio sem a presença de um catalisador (POPKEN et al., 2000).

II.4.1. Catálise Homogênea

Os catalisadores homogêneos são aqueles que estão no mesmo estado do meio reacional, geralmente são soluções aquosas. Muito utilizados por causa do baixo custo e por terem bom desempenho, entretanto, pedem matéria-prima refinada, possuindo dificuldade na separação do produto final, necessitam de várias lavagens gerando grande quantidade de efluente, havendo a possibilidade de causar problemas de corrosão nos equipamentos (YIN et al., 2015).

II.4.2. Catálise Heterogênea

Os catalisadores heterogêneos são aqueles que estão em um estado físico diferente do meio reacional, geralmente sólidos. Estes são facilmente separados do produto e considerados menos tóxicos comparando-os com os homogêneos, causam menos impactos ambientais e apresentam um bom desempenho, considerados então a melhor opção (YIN et al., 2015). Além disso, podem ser recuperados, regenerados e reutilizados (NGAOSUWAN et al., 2009).

A topologia da superfície do catalisador é complexa, tendo interações ácido-base, de diferentes forças, Brønsted ou Lewis (LOPEZ, 2009). Na petroquímica são usualmente utilizados em reações onde os substratos se encontram em fase gasosa ou em fase líquida (JIANG, 2011).

Segundo a definição de Lewis, ácido é toda a substância receptora de um par de elétrons, e base é toda a substância doadora de um par de elétrons. Comumente a acidez de Lewis é associada a sistemas apróticos provenientes da interação com metais de transição, através de seus orbitais d incompletos em receber elétrons. É preferível que os sítios de Lewis interajam com uma carbonila possibilitando um ataque nucleofílico (figura 4). Entretanto, a acidez do sítio de Lewis não deve dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. Estes fatores são muito importantes na eficiência de catalisadores ácidos de metais (ALVES, 20011).

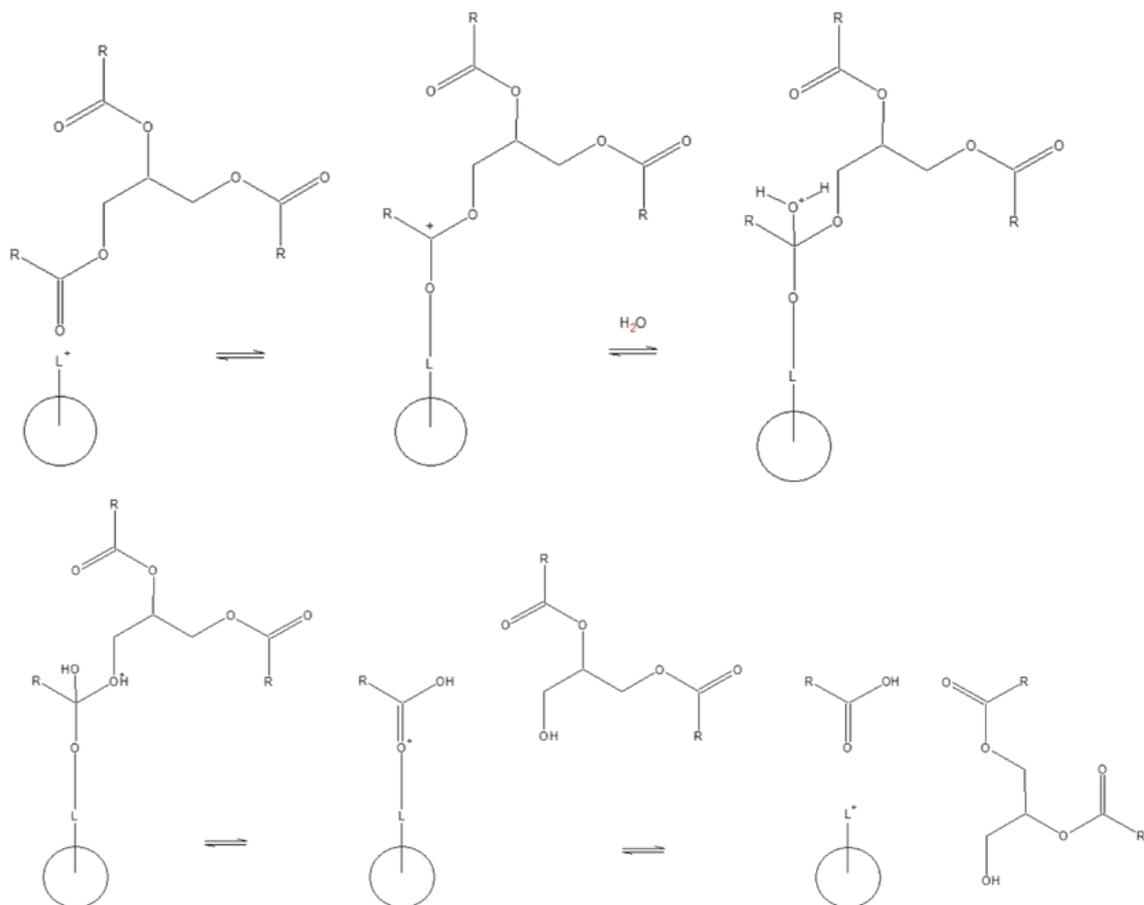


Figura 4. Mecanismo da reação de hidrólise catalisada.

L+: Sítio de ácido de Lewis na superfície do catalisador; *R*: Grupamento alquila.

II.4.3. Catalisador de Nióbio

O óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é um sólido ácido forte, que demonstra alta atividade catalítica e seletividade para uma gama de reações como esterificação, metátese, hidrólise, condensação, alquilação, oxidação, transesterificação, entre outras. (TANABE; OKAZAKI, 1995).

O fosfato de nióbio (NbOPO_4) possui características superiores ao óxido de nióbio com a sua maior acidez efetiva intrínseca, em termos de número de sítios ácidos além da vantagem de aguentar temperaturas mais elevadas (CARNITI et al., 2006).

A tendência de substituição de catalisadores homogêneos tradicionais por sólidos ácidos foi observada nos últimos anos, pois eles diminuem os gastos do processo devido à possibilidade de regeneração, reduzindo os problemas de corrosão e formação de sais,

diminuindo muito a produção de efluentes com a remoção apenas física do processo. Apesar disso, para serem viáveis esses catalisadores devem apresentar atividades e seletividades comparáveis as da catálise homogênea

Como a catálise é um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição de poros destes catalisadores são importantes na interpretação da atividade catalítica. A retirada das águas intercamadas por tratamento térmico pode causar queda na cristalinidade do ácido nióbio, ocasionando um ligeiro aumento desejável da área específica, aumentando a atividade catalítica, o que justifica a utilização de pré-tratamento por calcinação (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Recentemente, foram descobertas várias aplicações de interesse industrial, nas quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Contextualmente, o nióbio mostra-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional. Por consequência, a aplicação do ácido nióbio é de grande importância econômica e estratégica para o Brasil (SILVA FILHO, 2006).

O óxido de nióbio possui uma acidez que o capacita, como catalisador ou suporte, para reações de esterificação (RODRIGUES et al., 2005) e para outras reações que necessitem de sítios ácidos, tais como as de hidroprocessamento (WEISSMAN, 1996). Braga et al. (2006) usaram o pentóxido de nióbio suportado em casca de arroz para esterificação do ácido oléico. No Brasil, foi implantada uma planta de produção de biodiesel via esterificação heterogênea pela empresa Agropalma (Belém-PA) usando como catalisador o pentóxido de nióbio via rota ácida (ARANDA e ANTUNES, 2004).

Braga et al. (2006) realizaram reações de esterificação do ácido oléico com etanol nas condições de 24h à 185 °C, razão molar de 6:1 (álcool:ácido) e catalisador (um com óxido de nióbio, outro com 0,5 g de óxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz e o último com 0,5 g de cinza de casca de arroz). Onde foi constatado que tanto a reação com apenas o óxido de nióbio quanto a contendo apenas cinzas da casca de arroz resultaram em conversões de 92 %, enquanto que para o sistema com o óxido de nióbio suportado nas cinzas da casca de arroz foi obtido uma conversão de 100%, evidenciando uma boa atividade do catalisador. A atividade catalítica superior em termos de acidez do fosfato de nióbio foi identificada em diversos trabalhos, como visto por Carniti et al.

(2006) na reação de desidratação da frutose e por Aranda et al. (2009) em reações de esterificação conduzidas nas seguintes condições: razão molar álcool/ácido graxo 3:1, catalisadores na proporção 2% (m/m) e tempo de reação 60 min quando a temperatura desejada (geralmente 130 °C) foi alcançada.

II.5. Monoglicerídeos e Diglicerídeos

Os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os produtos mais valiosos que se obtém em reações de glicerólise por hidrólise (MOQUIN *et al.*, 2006). Monoglicerídeos são moléculas constituídas por uma molécula de glicerol ligada a uma molécula de ácido graxo, por sua vez, diglicerídeos são moléculas constituídas por uma molécula de glicerol ligada a duas moléculas de ácido graxo. Apresentam um balanço hidrofílico-hidrofóbico em suas estruturas onde o glicerol é a parte hidrofílica e o ácido graxo a parte hidrofóbica. Os monoglicerídeo ou misturas deste com diglicerídeos possuem importantes aplicações industriais, representando cerca de 70% de todos os emulsificantes sintéticos utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (FERREIRADIAS *et al.*, 2001; DAMSTRUP *et al.*, 2005; CHEIRSILP *et al.*, 2007).

Atualmente os monoglicerídeos e diglicerídeos são produzidos industrialmente de duas formas distintas: interesterificação com glicerina e triglicerídeo (Figura 5) ou esterificação direta com ácidos graxos (Figura 6). Ambas exigem a prévia etapa de hidrólise total para produção de glicerina e dos ácidos graxos usados como reagentes (FREGOLENTE *et al.*, 2009; ATIVOS INGREDIENTES, 2009).

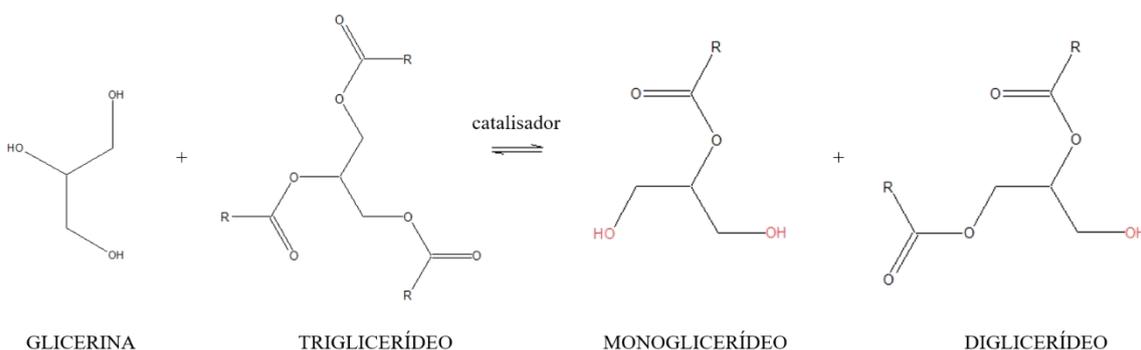


Figura 5. Reação interesterificação com glicerina e triglicerídeo.

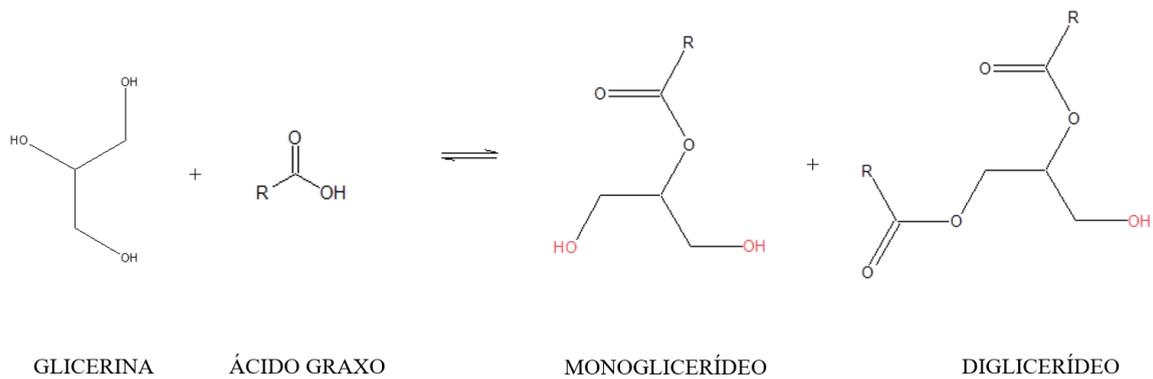


Figura 6. Reação esterificação direta com glicerina e ácidos graxos.

Outras aplicações para os emulsificantes são descritas para melhorar a textura e vida de prateleira de produtos contendo amido, pela formação de complexos com os componentes destes; modificar as propriedades reológicas da farinha de trigo, pela interação com o glúten; melhorar a consistência e textura de produtos à base de gorduras, pelo controle de polimorfismo e da estrutura cristalina das gorduras, além de promover a solubilização de aromatizantes (ATIVOS INGREDIENTES, 2009).

As aplicações do monoglicerídeo são variadas: emulsificantes, estabilizantes e moléculas condicionadoras, potencialmente benéficos à saúde na indústria alimentícia, como produtos de padaria, margarinas, produtos de leites e confeitaria devido às suas propriedades emulsificantes, estabilizantes e condicionantes, ésteres de ácidos graxos de polióis como constituintes de drogas na indústria farmacêutica, nova geração de surfactantes na indústria de detergentes. Sua característica aniônica e estabilidade tanto em meio ácido quanto em meio básico são os principais fatores que atribuem todas essas aplicações (BOYLE, 1997). Bellot *et al.* (2001) e Kaewthong e H-Kittikun (2004) afirmam ainda que, devido às propriedades lubrificantes e plastificantes, os monoglicerídeos são também utilizados em processos têxteis e produção de plásticos.

Assim, os monoglicerídeos e diglicerídeos constituem a maior parte dos emulsificantes alimentícios que são consumidos no mundo, só nos EUA estima-se um consumo anual de 85 mil toneladas. As definições da Organização Mundial de Saúde (OMS) requerem misturas de monoglicerídeos e diglicerídeos (EEC, código 471) tenham pelo menos 70% de monoglicerídeos + diglicerídeo, e um mínimo de 30% monoglicerídeo, e que os conteúdos de ambos, glicerol e triglicerídeo, estejam abaixo de

10%. Monoglicéridos são emulsificantes com estado GRAS (Generally Recognized as Safe - Geralmente Reconhecido como Seguro) (ARCOS E OTERO, 1996).

Devido à importância mundial dos monoglicéridos como aditivos ativos nessa extensa gama de alimentos, foi dada uma atenção considerável para suas rotas de síntese (PAWONGRAT *et al.*, 2007), também devido ao fato de alguns estudos relatarem que monoglicéridos possuem efeitos positivos no organismo como inibir o aumento dos níveis de triglicéridos e insulina no sangue após as refeições (TAKENO *et al.*, 2009) e monoglicéridos que contém ácido oleico, possuem potentes efeitos antioxidante, antidiabético e antiaterogênico *in vitro* e em células (CHO *et al.*, 2010).

O interesse na produção industrial de diglicéridos foi despertado recentemente se comparado aos monoglicéridos (XU, 2004). Ao contrário dos triglicéridos, os diglicéridos, mais especificamente os 1,3- diglicéridos, atuam no combate a altas taxas de colesterol e triglicéridos, na prevenção da obesidade (EOM *et al.*, 2010) e na redução do acúmulo de gordura no corpo (KASAMATSU *et al.*, 2005). Portanto são benéficos para a redução das doenças relacionadas a estes fatores de risco, como doenças coronarianas, diabetes mellitus, hipertensão e alguns tipos de câncer (MATSUO e TOKIMITSU, 2001).

Outros estudos ainda relatam que, ao contrário dos triglicéridos, que em excesso no organismo são estocados em forma de gordura localizada, os diglicéridos são mais facilmente usados pelo organismo como fonte de energia (MAKI *et al.*, 2002). Além disso, sucessivos aquecimentos e resfriamentos deles não apresentam efeitos genotóxicos, como ocorre tradicionalmente com óleos vegetais convencionais (KASAMATSU *et al.*, 2005).

CAPÍTULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo iremos abordar a parte experimental do presente trabalho, que foi desenvolvida na escola de química - UFRJ, no Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) em parceria com o Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) e do Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA), ambos da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

III.1. Materiais

- i. H₂O destilada;
- ii. Óleo de Soja;
- iii. Catalisadores com base em nióbio da CBMM (Nb₂O₅ e NbOPO₄.nH₂O);
- iv. NaOH 0,05N Grau analítico;
- v. Álcool Isopropílico e Tolueno Grau analítico;
- vi. Fenolftaleína 0,01% Grau analítico;
- vii. Hexano Grau analítico;
- viii. Metanol Grau analítico;
- ix. Padrões de Trioleína da MPbio (99%);
- x. Padrões de Dioleína da MPbio (99%);
- xi. Béckeres de 50, 25, 100 e 250mL;
- xii. Tubos de centrifuga de 50mL;
- xiii. Agitador magnético;
- xiv. Pipeta pauster;
- xv. Eppendorf;
- xvi. Bureta de 25mL;
- xvii. Provetas de 10, 25 e 50mL;
- xviii. Erlenmeyers de 125 e 250mL;
- xix. Pipeta volumétrica de 1 e 2mL;
- xx. Pipeta automática de 200μL;
- xxi. Balões Volumétricos 50, 500 e 1000mL.

III.2. Equipamentos:

- i. Placa de agitação;
- ii. Manta de aquecimento;
- iii. Agitador mecânico;
- iv. Reator em batelada (Parr Instruments Inc. - Modelo 4836);
- v. Centrífuga (Fanem modelo Excelsa II);

III.3. Procedimentos Experimentais

III.3.1. Escolha dos Catalisadores

Para as reações realizadas com sistema catalítico, foram utilizados como catalisadores o fosfato de nióbio hidratado ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ambos cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

III.3.2. Caracterização dos catalisadores

III.3.2.1 Propriedades texturais

Englobam a determinação da área superficial, volume de poro, tamanho e distribuição dos poros, densidade do sólido e diâmetro médio do poro. Existem vários modelos propostos para determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão da relativa e, então, quantificar a área superficial do catalisador. Dentre esses modelos, o método BET (Brunauer, Emmet e Teller), permite a realização das análises de área superficial a partir das isotermas de adsorção e de volume de poros.

A área específica e volume dos poros foram determinadas por fisissorção de N_2 , em um analisador da Micromeritics A.S.A.P. 2020. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento à uma temperatura constante de $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 5 horas, em uma atmosfera inerte. Esse processo é denominado de desgaseificação das amostras, que

tem por objetivo a remoção da água adsorvida pelas substâncias analisadas. Após o processo de degaseificação, as amostras foram retiradas e novamente aferidas para determinar o peso real da amostra, sem a presença da umidade. Por fim, as amostras foram analisadas na atmosfera de nitrogênio líquido. Para o cálculo de área superficial específica foi utilizado o método BET (BRUNAUER *et al.*, 1938) e para o cálculo de distribuição de poro, o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) (BARRETT *et al.*, 1951).

III.3.2.2 Fluorescência de Raios-X

A fluorescência de Raios-X se trata de um método quantitativo e qualitativo de óxidos, que pode identificar e quantificar os componentes contidos nos nossos catalisadores. É uma técnica não destrutiva, que identifica apenas elementos químicos com número atômico (*Z*) maior ou igual a 9.

Nesta análise foi utilizado o equipamento de Rigaki, modelo Primini, permitindo, deste modo, a determinação da composição elementar dos catalisadores. Inicialmente, foi preparada uma pastilha contendo 3g e, em seguida, as amostras foram analisadas segundo o método dos óxidos padrão do equipamento.

III.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores

A análise termogravimétrica consiste na avaliação da decomposição térmica de uma substância durante uma rampa de aquecimento.

Através desta análise foi possível verificar a estabilidade e teor de umidade dos nossos catalisadores. A metodologia usada foi padronizada pelo laboratório Centro de Excelência de Gás Natural (CE-GN), onde a análise foi realizada no equipamento STA 6000 (DSC/TG) Perkin Elmer (Figura 7), com rampa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 20 mL.min⁻¹. Onde, a faixa de temperatura analisada foi de 50°C a 995°C.

Para a análise foi usada uma quantidade de aproximadamente 10±2,5mg.



Figura 7. Equipamento de análise termogravimétrica (TGA) da marca Perkin Elmer e modelo STA 6000.

III.3.3. Planejamento Experimental

O planejamento das variáveis utilizadas nas reações de hidrólise do óleo de soja foi feito com base em reações de hidrólise da hidroesterificação de óleos vegetais encontrados na literatura, como Minami & Saka (2006), Rocha et al. (2010), Cárdenas (2013), Díaz et al. (2013), Alves et al. (2014), Bressani et al. (2015), Micic et al. (2015), entre outros. Para este trabalho, as variáveis estudadas foram: temperatura reacional (T), especificidade (E) e teor de catalisador (% C).

A reação de hidrólise total do óleo de soja segue a razão estequiométrica de 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de água. Portanto, para favorecer a formação dos produtos (deslocamento da reação para direita), foi adicionada água em excesso para todas as reações. A razão mássica de água:óleo, escolhida foi de 1:1 de água:óleo, 50 g de Óleo de Soja e de água destilada. A temperatura mínima de 240 °C foi empregada por ter sido a menor temperatura na qual se observou formação de monoglicerídeos e diglicerídeos e a maior temperatura, foi limitada em 270°C, visando diminuir o gasto energético em relação a outros estudos que operam com temperaturas de 300 – 320°C. Já o catalisador, foi utilizado uma quantidade mínima de 3 % do catalisador em relação a massa do óleo,

sendo esses os fosfato e óxido de nióbio comercial (NbOPO_4 e Nb_2O_5) e 6 períodos de amostragem da reação (5, 10, 20, 30, 60 e 120 min), conforme a Tabela 2.

Devido ao potencial autocatálítico na hidrólise de óleos vegetais, como relatado por Minami & Saka (2006), foram realizadas hidrólises para as condições estudadas sem a presença do catalisador.

Tabela 2. Planejamento experimental das reações de hidrólise parcial a serem realizadas.

T (°C)	RM	Tempo (min)						C (%)	E
		5	10	20	30	60	120		
240	1:1							0	-
								3	Nb_2O_5
								3	NbOPO_4
255	1:1							0	-
								3	Nb_2O_5
								3	NbOPO_4
270	1:1							0	-
								3	Nb_2O_5
								3	NbOPO_4

III.3.4. Conversão do óleo de soja em monoglicerídeos e diglicerídeos por hidrólise parcial

Para realizar os ensaios propostos, foi utilizado um reator batelada (Parr Instruments Inc. - Modelo 4836) fechado tipo autoclave, construído em aço inox com volume de 450mL e pressão máxima de 130bar. Esse reator possui uma válvula do tipo agulha para a retirada de amostras. O aquecimento foi realizado através de uma manta de aquecimento e a agitação do meio reacional foi realizada por agitador mecânico acoplado ao reator, conforme mostra a Figura 8.



Figura 8. Reator fechado no qual foram conduzidas as reações de hidrólise parcial do óleo de soja, com seus devidos componentes.

Na reação foram utilizados como matérias-primas, o óleo de soja refinado e como agente hidrolisante, a água destilada. Para as reações realizadas na presença de catalisador, foi utilizado o fosfato de nióbio hidratado e óxido de nióbio em pó, cedido pela CBMM.

Os reagentes foram pesados e colocados dentro do reator, o mesmo foi fechado e o sistema de aquecimento e agitação ligados, esperando estabilizar a temperatura até a desejada, para que então pudesse iniciar a contagem do tempo de reação. A agitação foi mantida constante em 600 rpm e a temperatura foi fixada e mantida constante. Uma vez chegado ao tempo desejado, foi coletado do sistema uma alíquota, de aproximadamente, 20 mL. A alíquota possui 3 fases visíveis: oleosa (óleo não reagido, DAG, MAG e AGL), aquosa (água e glicerol) e sólida (catalisador). Nota-se a mudança da cor ao passar os

períodos da reação, de amarelo claro (cor característica do óleo de soja refinado) para amarelo escuro.

A fase oleosa foi separada da fase líquida e sólida, através do método de centrifugação a 3500 rpm por 5 minutos, conforme Figura 9.a. Após a centrifugação, realizou-se a secagem da fase oleosa obtida, para garantir a isenção de água na amostra. A secagem foi realizada através do aquecimento da amostra em um Becker, sob uma placa de aquecimento e com agitação magnética, até não obter mais nenhum vapor d'água na borda do Becker, conforme Figura 9.b.

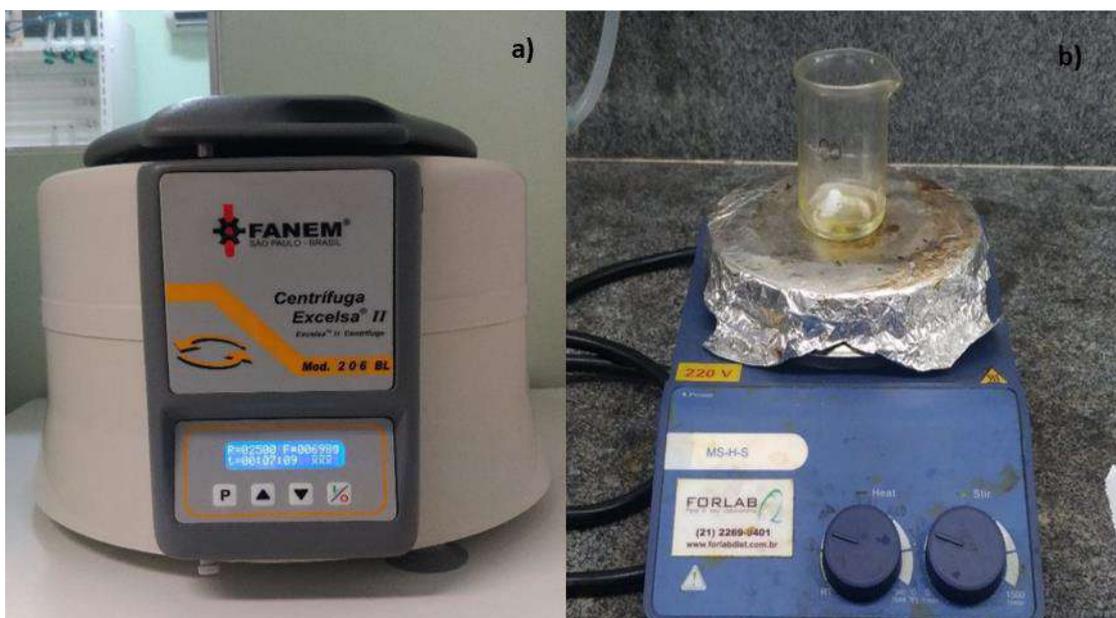


Figura 9. a) Centrífuga usada para separação das fases obtidas. b) Método de secagem realizado para eliminação total da água.

III.4. Caracterização dos produtos

III.4.1. Teor de ácido graxo livre (AGL)

Essa técnica de determinação avalia o teor de ácido graxo livre na amostra, fundamenta-se na neutralização de uma amostra de óleo com uma solução alcalina padronizada. Se trata da quantidade de miligramas de álcali (geralmente hidróxido de

potássio ou sódio) necessária para neutralizar os AGL presentes em 1 g da amostra. Sua determinação é dada por porcentagem em peso (RODRÍGUEZ, 2014).

A metodologia usada como referência para essa análise foi a do artigo “Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions” (Alenezi et al., 2009). O índice de acidez é realizado com uma solução titulante, hidróxido de sódio 0,05N e fenolftaleína 0,01% como indicador.

Devido ao grande volume de solvente requerido para essa determinação (50 - 100mL), foi feita uma adaptação do procedimento, onde foi pesado 0,1g de cada amostra obtida na reação (6 pontos) em uma balança analítica. Fez a diluição da mesma em 25 mL de solução tolueno com álcool isopropílico 1:1 (v:v) e foi adicionado 3-4 gotas de fenolftaleína. Foi realizada a titulação das amostras com a solução de hidróxido de sódio 0,05 N. Todas as análises foram realizadas em simplicata.

Para calcular a conversão de ácidos graxos livres foi usada a Equação abaixo (1):

$$\text{Ác. graxos livres}_{\text{ác.Oleico}} = \frac{28,2 \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times f_c}{m_a} \quad (1)$$

Onde:

V_{NaOH} = volume de NaOH gasto, em mL.

N_{NaOH} = normalidade de NaOH.

f_c = fator de correção do NaOH.

m_a = massa da amostra, em g.

Na realização do cálculo foi necessário a utilização do valor 28,2. Este valor é produto da multiplicação da massa molecular do ácido oleico (282 g/mol) por 100 e considerando a conversão de L para mL.

O cálculo do fator de correção (f_c) fez-se usando biftalato de potássio como padrão primário (Equação 2).

$$f_c = \frac{m_{BK}}{PM_{BK} \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}} \quad (2)$$

Onde:

m_{BK} = massa de biftalato de potássio, em g.

PM_{BK} = peso molecular do biftalato de potássio, em g/mol (204,22g/mol).

V_{NaOH} = volume de NaOH gasto, em mL.

N_{NaOH} = normalidade de NaOH.

De acordo com a metodologia proposta por Vogel (2008), o biftalato de potássio foi seco em estufa por 1 hora à 120 °C e, após a sua secagem, resfriado em dessecador. Em seguida, pesado, em balança analítica, 0,3 g de biftalato num erlenmeyer de 250 mL e dissolvido em 25 mL de água destilada. Por último, foram adicionadas 2-3 gotas de fenolftaleína e a solução foi titulada com o hidróxido de sódio até a aparição de coloração rosa por 30 segundos. A padronização foi realizada em triplicata.

III.4.2. Identificação de Mono, di e triglicerídeos por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)

As identificações das amostras foram realizadas pelo método de cromatografia líquida de alta resolução descrito por Jegannathan et al. (2010) e Kumar (2017), usando o equipamento de HPLC da Shimadzu, equipada com um desgaseificador, uma bomba binária, uma coluna capilar da Allcrom C18 (4,6 mm, 250 mm, 51 m) e um detector UV / VIS.

Para corrida das amostras, usou-se a vazão de mistura de solventes binário (metanol como solvente A e isopropanol / n-hexano, 5: 4 em volume como solvente B) de 1 mL/min com um gradiente linear. A temperatura da coluna foi mantida a um valor constante de 40 °C. Os componentes foram detectados no comprimento de onda de 210 nm. O volume de injeção das amostras e do padrão foi de 5,0 µL.

Tabela 3. Gradiente da mistura de solvente utilizada da análise de HPLC, relacionando o tempo de corrida (T) com a proporção da mistura, com seu comprimento de onda (λ) fixo de 210 nm.

T (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0 – 35	100	0
35 - 48	40	60

Os monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos e glicerol foram identificados pela comparação dos tempos de retenção dos componentes da amostra com os dos padrões, além das bases de dados existentes na literatura.

III.4.2.1 Preparo das soluções para análise

As alíquotas foram pesadas, cerca de 20,0 mg de amostra das diversas condições operacionais para os intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min em um balão volumétrico de 1 mL, numa balança analítica e diluídas em uma mistura de isopropanol / n-hexano, 5:4 v/v. Para os padrões, foram pesadas alíquotas de 40,0 mg em balões de 1 mL e diluídas nessa mesma mistura de solventes. Em seguida, alíquotas das soluções padrões de 25, 50, 100, 150 e 200 μ L foram transferidas para um balão de 2 mL, onde foi adicionado 1 mL da solução de óleo de soja (preparada com 1 g de óleo de soja para 50 mL de isopropanol / n-hexano), e completou-se com a mistura de solventes até aferir o balão.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo contém os resultados das análises feitas em laboratório e a discussão dos mesmos.

IV.1. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores estudados foram caracterizados por fluorescência de raios-X (FRX), análise textural pelo método BET e termogravimetria (TG).

IV.1.1. Composição estrutural

A área superficial específica dos materiais usados está descrita na Tabela 4, assim como seu volume e tamanho de poro. A área superficial está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato e influencia na capacidade de troca iônica do material, pois quanto maior a área superficial, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, por consequência, maior a capacidade de troca iônica do mesmo (RODRIGUES E SILVA, 2009).

Tabela 4. Resultados de Área superficial específica (Sg), volume de poro (Vp) e diâmetro do poro (Dp) do fosfato e óxido de nióbio comercial.

CT	Sg (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	Dp (Å)
NbOPO ₄	211,24	0,2715	51,41
Nb ₂ O ₅	206,70	0,3050	59,02

A análise apresenta resultados similares para os catalisadores, onde o óxido de nióbio apresentou o volume e diâmetro de poros ligeiramente maior que o do fosfato. As áreas superficiais dos catalisadores foram próximas, tendo somente uma ligeira diferença entre elas, 211,24 m².g⁻¹ para o fosfato e 206,70 m².g⁻¹ para o óxido de nióbio. Com isso, pode-se dizer que a capacidade de troca iônica do fosfato é ligeiramente maior que do óxido de nióbio. Estes mostraram um valor de área superficial bem superiores aos

encontrados na literatura, que variam na faixa de 150 – 180 e de 27 – 132 m²/g para o fosfato e óxido, respectivamente (ARMAROLI, 2000; ZIOLEK, 2003). Esse comportamento pode ser justificado devido à ausência de tratamento térmico. Já que durante a calcinação de catalisadores, a área superficial é reduzida significativamente.

IV.1.2. Composição química

IV.1.2.1 Fluorescência de Raios-X

Com a análise de fluorescência de raios-X obtemos as composições dos catalisadores usados no estudo, onde as mesmas revelam o percentual mássico dos óxidos dos metais que os compõem, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Percentual mássico (M%) dos óxidos que compõem os catalisadores (C).

C	NbOPO ₄ (M%)	Nb ₂ O ₅ (M%)
Al ₂ O ₃	1,7817	2,3353
P ₂ O ₅	20,5399	-
NiO	0,0173	0,0876
Nb ₂ O ₅	77,6610	92,2510
Rh ₂ O ₃	-	0,7504
PdO	-	4,5756

Observamos que para o fosfato de nióbio, de acordo com os resultados, foi indicada a presença majoritária do nióbio e fósforo na forma de óxidos, como previsto pela composição deste catalisador. Além disso, foram observados pequenos percentuais mássicos de níquel e alumínio. Já para o óxido de nióbio, possui majoritariamente a presença de seu próprio óxido. E, assim como no fosfato, obtivemos pequenas quantidades de níquel e alumínio e como adicionais observamos a presença de ródio e paládio. A presença destes metais se deve, provavelmente, há alguma impureza presente nos reagentes ou no preparo da amostra para análise.

IV.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi usada para determinação da estabilidade térmica dos catalisadores empregados. O estudo dessa análise é de grande valia porque através dele conseguimos determinar o grau de hidratação da amostra, correspondendo aos sítios ativos de troca iônica, no qual influencia na capacidade de troca iônica do adsorvente (RODRIGUES E SILVA, 2009).

A perda de massa ocorre em função do aumento da temperatura, conforme podemos observar na Figura 10, que a mesma ocorreu em dois eventos simultâneos para os dois catalisadores. No primeiro evento, foi verificado que houve a eliminação de água livre (fracamente ligadas), enquanto no segundo, ocorreu a eliminação de água de cristalização (fortemente ligadas na matriz). Através da curva de DTG, foram visualizadas as temperaturas iniciais e finais de saída de água da amostra.

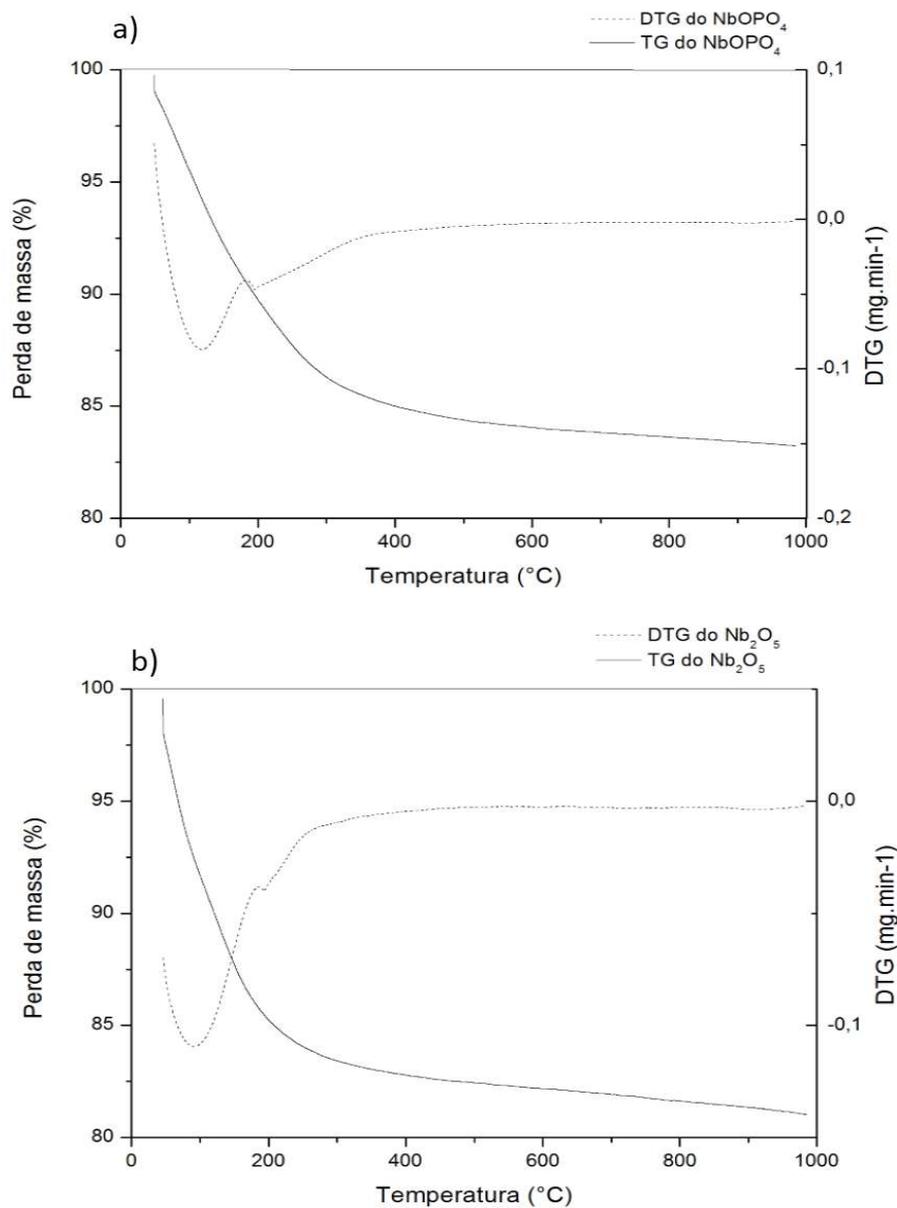


Figura 10. Perfil de TG e DTG dos catalisadores, a) fosfato de Nióbio b) óxido de nióbio.

Os valores de perda de massa e grau de hidratação obtidos nos gráficos encontram-se descritos na Tabela 6. Ao final da análise, foi obtido a perda de massa total de 18,97% para o óxido de nióbio e 16,77% para o fosfato de nióbio.

Tabela 6. Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os catalisadores usados (CT), perda de massa nas curvas de DTG (dM), nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) e perda de massa na curva TG (M) e grau de hidratação (n).

CT	dM (°C)	ΔT (°C)	M _{p/ evento} (%)	M _{acumulada} (%)	n
NbOPO ₄	119,27	50 – 182	9,43	9,43	2,0
	194,82	182 – 400	5,57	15,00	
Nb ₂ O ₅	92,96	50 – 185	14,20	14,20	3,0
	192,9	185 – 335	2,66	16,86	

O cálculo do grau de hidratação dos catalisadores foi determinado pela perda total de água apresentada pela curva termogravimétrica, 50 – 400°C para o fosfato e de 50 – 335°C para o óxido de nióbio, através da equação prevista por Pereira & Silva (2009):

$$18n * 100 = (\% \text{ de perda mássica}) * (MM + 18n)$$

onde:

n = número de moléculas de água

MM = massa molecular da substância.

Pelos resultados da TG/DTG foi obtido o grau de hidratação para o material e, conseqüentemente, sua fórmula estequiométrica sendo Nb₂O₅. 3H₂O e NbOPO₄. 2H₂O.

IV.2. Ácidos graxos livres

Para caracterizar o óleo de soja e determinar o teor de ácidos graxos gerados na reação de hidrólise foi realizado o ensaio para determinação de ácidos graxos livres, objetivando o acompanhamento da reação para verificar o início da reação até o momento em que ela ocorre em sua totalidade, evento não é desejado. Para tal, fez-se necessário quantificar esse teor em intervalos de tempo para cada condição reacional para avaliar o avanço da formação dos produtos em função das variáveis estudadas.

Para o óleo de soja foi obtido um teor de ácidos graxos livres de 0,7%.

IV.2.1. Teor de ácido graxos livres nas reações de hidrólise sem catalisador

Antes de começar as reações de hidrólises com catalisador foi avaliado a conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos livres para as reações em diferentes temperaturas na ausência de catalisador, onde ocorre a hidrólise autocatalítica, descrita por inúmeros autores na literatura. Na Tabela 7, seguem os percentuais obtidos para esta reação.

Tabela 7. Percentual de ácidos graxos livres das reações de hidrólise de óleo de soja à diferentes temperaturas para razão água: óleo de 1:1 (m/m) e 0% de catalisador.

Alíquotas (min)	Ácidos graxos livres (%)		
	240 °C	255 °C	270 °C
5	1,6	5,7	17,6
10	3,0	8,7	22,9
20	3,1	23,3	55,0
30	6,0	27,5	80,3
60	21,4	71,4	92,3
120	74,0	92,3	97,3

O aumento da temperatura confere maiores conversões em ácidos graxos livres, atingindo um percentual de 97 % para reações de hidrólise à 270 °C. Em temperaturas mais baixas a taxa reacional é mais lenta e, conseqüentemente, exigindo um maior tempo para que o óleo emulsione em água. A constante dielétrica da água é responsável por melhorar a solubilidade do óleo na fase aquosa e com o aumento da temperatura de reação (KHUWIJTJARU et al., 2002; HERRERO et al., 2006), para condições acima de 250 °C, a constante dielétrica da água é de 5 (HOLLIDAY et al., 1997), aproximando-se as características dielétricas de substâncias apolares, favorecendo o deslocamento da reação para formação dos produtos.

IV.2.2. Teor de ácido graxos livres nas reações de hidrólise com catalisadores com base de Nióbio

Para as reações de hidrólise do óleo de soja com a presença de catalisadores foram obtidos percentuais de ácidos graxos livres um pouco maiores em relação as reações sem catalisador, como visto na Tabela 8. Ambos os catalisadores apresentaram uma boa atividade catalítica para a reação de hidrólise, chegando a 100 % de conversão dos triglicerídeos após 2 horas de reação.

Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos livres das reações de hidrólise de óleo de soja à diferentes temperaturas para RA:0 de 1:1 e 3 % de fosfato e óxido de nióbio.

Alíquotas (min)	Ácidos graxos livres (%)					
	NbOPO ₄			Nb ₂ O ₅		
	240 °C	255 °C	270 °C	240 °C	255 °C	270 °C
5	4,6	5,7	12,3	6,5	11,4	23,0
10	5,2	9,0	22,8	8,0	17,0	32,3
20	8,4	16,0	46,0	13,1	26,6	57,8
30	15,8	35,0	67,1	30,2	49,8	82,9
60	54,2	76,2	90,9	56,1	78,8	95,3
120	82,1	95,4	98,7	83,7	90,9	100,0

A Figura 11 apresenta um comparativo de todos os ensaios sem catalisadores e os ensaios com os catalisadores de Nióbio, que demonstram que o óxido de nióbio tem uma atividade catalítica melhor para a produção de ácidos graxos, embora seja nítido que a variável temperatura tenha grande influência nos resultados.

Assim foi observado uma diferença na taxa de produção de ácidos graxos entre as diferentes temperaturas utilizadas, onde foi notado diferentes perfis nas curvas nas temperaturas extremas, 240°C e 270 °C. Essa diferença das taxas e perfis pode ser associada a maior miscibilidade da água no óleo em temperaturas mais elevadas, favorecendo assim a reação de hidrólise. Na temperatura mais baixa a reação demorou para começar a ocorrer de forma notória, porém após seu início a taxa de ácidos graxos

aumentou rapidamente, isso pode estar relacionado com a característica emulsificante dos monoglicerídeos e diglicerídeos formados inicialmente, facilitando a reação entre a água e o óleo

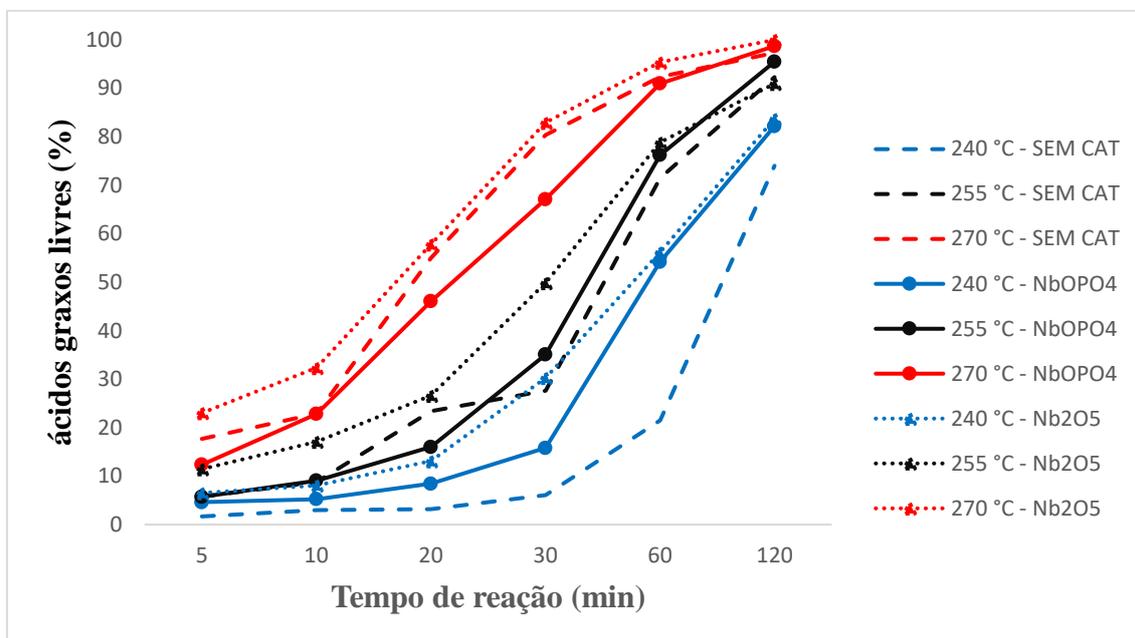


Figura 11. Gráfico comparativo da quantidade de ácidos graxos livres em todas as condições analisadas

IV.3. Análise por HPLC nas reações de hidrólise

Foi realizada uma análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) nas alíquotas de diferentes tempos de reação para determinar em quais condições avaliadas ocorre a maior formação dos produtos desejados, monoglicerídeos e diglicerídeos.

As amostras escolhidas para essa análise (HPLC) foram as alíquotas das reações de hidrólise realizadas nas temperaturas de 240°C e 270°C pois, apresentam os perfis com maiores diferenças na determinação de ácidos graxos livres, sendo excluídos apenas as análises de 255°C. A Figura 12 apresenta uma análise qualitativa onde foi verificado a redução de triglicerídeos com o tempo de reação, assim como o surgimento de ácidos graxos e monoglicerídeos e diglicerídeos e seu posterior consumo após o prosseguimento da reação.

Para a determinação dos tempos de retenção para diglicerídeos, foi utilizado um padrão de dioleína que apresentou um tempo de retenção de 14,7 minutos. Para os triglicerídeos, foi injetado um padrão de trioleína (o triglicerídeo mais abundante no óleo de soja) em que foram identificados três picos com tempos de retenção de 31,5, 32,7 e 33,8 minutos. Já para monoglicerídeos, devido à falta de padrão para utilização em HPLC, foi utilizado o tempo encontrado por Kumar (2017), trabalho na qual foi baseado a metodologia de HPLC.

Devido à natureza do reagente utilizado para promoção da reação de hidrólise, óleo de soja comercial, existem diversos radicais ligados aos grupamentos éster presentes no triglicerídeo, conseqüentemente diferentes ácidos graxos, monoglicerídeos e diglicerídeos formados, que possuem uma faixa de tempo de retenção, sendo a ordem de saída ácidos graxos juntos com glicerol, como intermediário os produtos de interesse monoglicerídeos e diglicerídeos e por último os triglicerídeos.

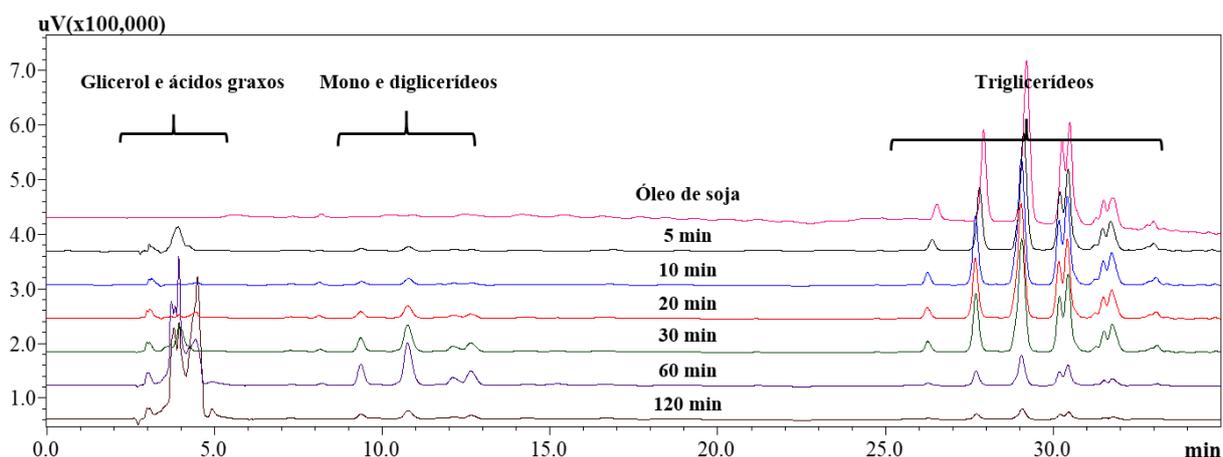


Figura 12. Cromatograma de HPLC de uma reação de hidrólise. Condição: 240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m

O perfil qualitativo nessa análise foi observado em todos os outros cromatogramas realizados para as demais condições propostas nesse trabalho, variando o tempo de reação que os picos foram evidenciados, estes se encontram no APÊNDICE A.

A partir da integração dos picos referentes a cada tipo de produto foi obtida a área percentual de cada composto produzido e convertido durante a cinética da reação para as diferentes condições utilizadas. No APÊNDICE B são apresentadas tabelas com os tempos de retenção e respectivas áreas percentuais dos compostos identificados para

todas as reações realizadas. Vale ressaltar que os dados a seguir serão discutidos em função da área percentual uma vez que não foi possível confeccionar as curvas de calibração dos padrões e, conseqüentemente, o cálculo da concentração dos compostos foi inviabilizado. No entanto, os resultados expressos em área percentual elucidam claramente as melhores condições onde houve maior e menor conversão dos reagentes nos produtos de interesse e, assim, podemos redirecionar e otimizar as condições operacionais das reações de hidrólise.

Visto isso, os conceitos de conversão de produtos, atividade e seletividade de catalisadores foram tratados como conversão aparente, atividade aparente e seletividade aparente, respectivamente, devido ao uso das áreas percentuais dos cromatogramas para seus cálculos e conclusões.

IV.3.1. Análise por HPLC nas reações de hidrólise sem catalisador

Para fins comparativos dos parâmetros especificados neste trabalho no planejamento experimental, é necessário ter dados de hidrólise não catalisada como parâmetro inicial.

IV.3.1.1 Efeito da temperatura de 240°C

Na tabela 9 estão apresentados os resultados da reação de hidrólise a 240°C sem catalisador com razão água: óleo 1: 1 (m/m), expressos quantitativamente em porcentagem de área do cromatograma. Os mesmos resultados foram apresentados na Figura 13 a fim de facilitar a visualização e interpretação dos dados expressados.

Tabela 9. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	12,53	3,30	84,17
10	2,34	4,42	93,24
20	3,69	7,40	88,90
30	9,49	14,41	76,09
60	56,88	23,36	19,76
120	88,07	4,91	7,02

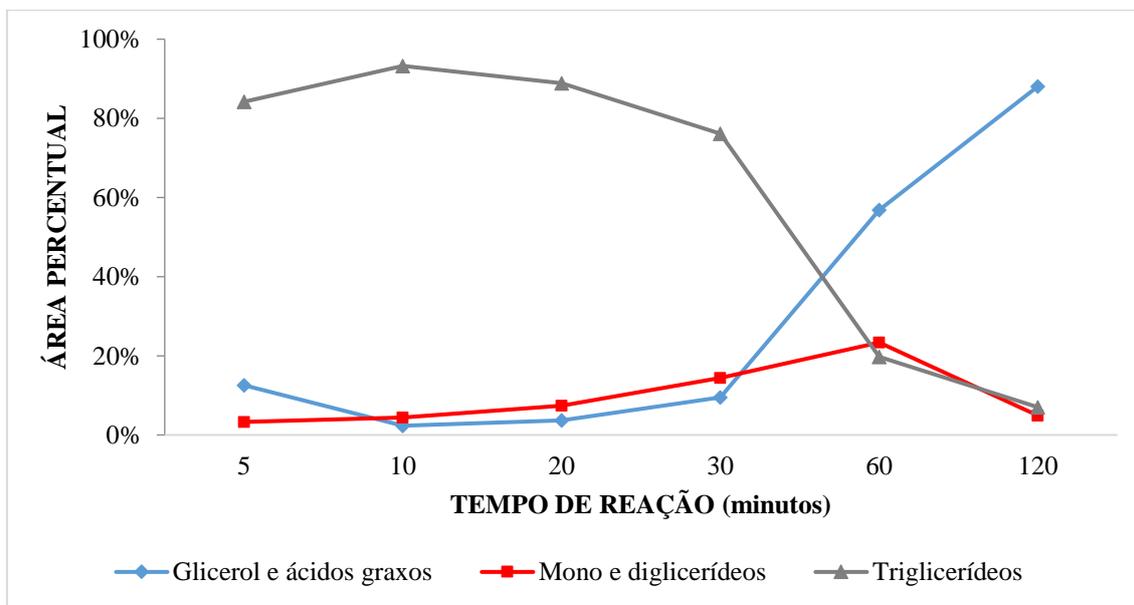


Figura 13. Efeito da temperatura de 240 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Como esperado, a reação ocorre mesmo sem a presença de catalisador devido a sua característica autocatalítica. Os ácidos graxos livres gerados atuam como catalisadores ácidos na reação de hidrólise a partir da concentração de 10% (CHANGI, 2011; MILLIREN, 2013). A diminuição da concentração de triglicerídeos ocorre durante

todo o tempo de reação restando 7,02% após as duas horas de reação. Os monoglicerídeos e diglicerídeos foram formados em uma taxa maior que seu consumo até o tempo de 60 minutos com concentração máxima de 23,36%, após esse tempo foi notado seu consumo pela hidrólise total.

IV.3.1.2 Efeito da temperatura de 270°C

Assim como para temperatura de 240°C, na tabela 10 estão apresentados os resultados da reação de hidrólise só que dessa vez para 270°C. A análise gráfica foi representada na Figura 14 a fim de facilitar a visualização e interpretação dos dados expressados.

Tabela 10. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 270°C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	15,91	16,96	67,13
10	26,39	26,25	47,36
20	62,99	21,65	15,36
30	84,00	12,57	3,43
60	100,00	0,00	0,00
120	100,00	0,00	0,00

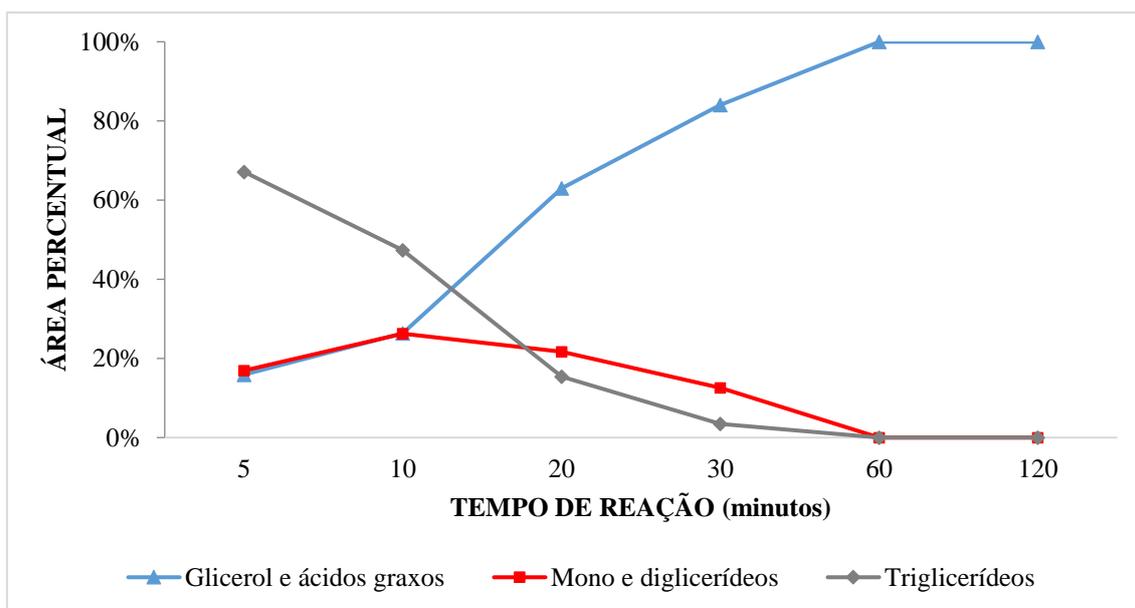


Figura 14. Efeito da temperatura de 270 °C sem catalisador e razão água: óleo de 1:1 m:m

A reação ocorre mesmo sem a presença de catalisador devido à pressão presente no reator, proveniente da utilização da temperatura mais elevada e, como já foi explicado, do fato da reação ser autocatalítica. A redução da concentração de triglicerídeos ocorreu até o tempo de 30 minutos de reação, isso demonstra que a reação de hidrólise total aconteceu de forma muito mais acentuada. A formação de ácidos graxos é praticamente finalizada após os mesmos 30 minutos. Os monoglicerídeos e diglicerídeos foram formados em uma taxa maior que seu consumo até o tempo de 10 minutos com concentração máxima de 26,25%, após esse tempo foi visto uma redução no seu teor até seu total consumo pela reação de hidrólise no tempo de 60 minutos.

IV.3.2. Análise por HPLC nas reações de hidrólise com Óxido de Nióbio

IV.3.2.1 Efeito da temperatura de 240°C

Na Tabela 11 foram apresentados os resultados da reação de hidrólise a 240°C com catalisador óxido de nióbio com razão água: óleo 1: 1 (m/m), expressos quantitativamente em porcentagem de área do cromatograma. Esses resultados estão

plotados no gráfico da Figura 15 a fim de facilitar a visualização e interpretação dos dados.

Tabela 11. Resultados em área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	5,40	6,16	88,44
10	7,31	9,37	83,33
20	12,15	7,24	80,62
30	15,15	16,61	68,23
60	26,71	24,11	49,18
120	90,27	7,49	2,24

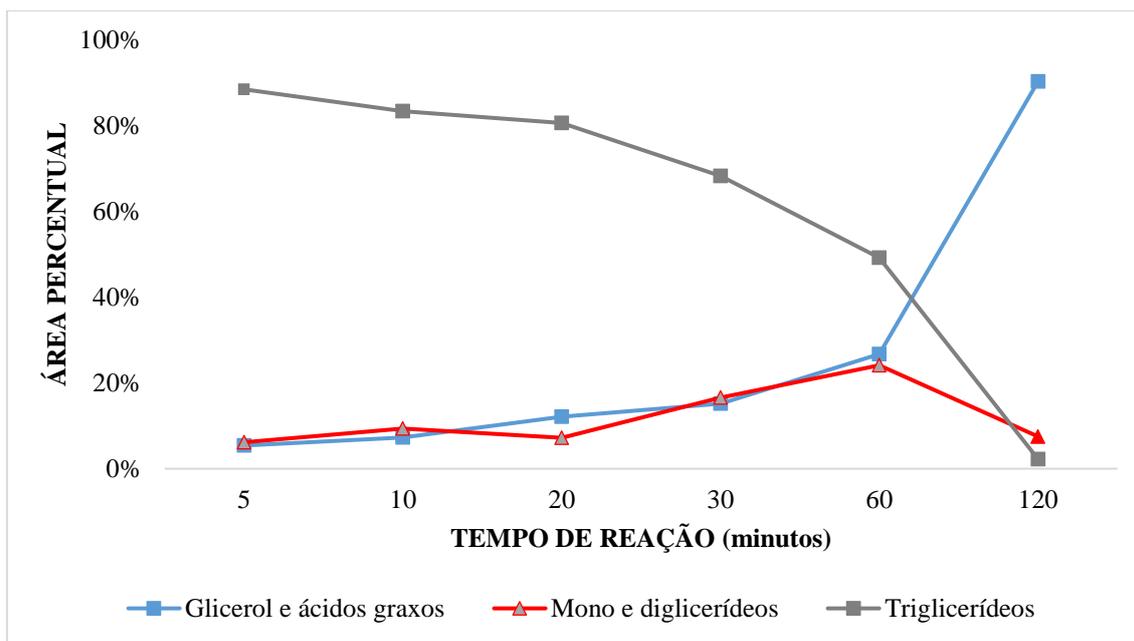


Figura 15. Efeito da temperatura de 240 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m

Na reação catalisada pelo óxido de nióbio também foi verificado um perfil de aumento da concentração de ácidos graxos com o tempo de reação, evidenciando a reação

de hidrólise. A redução de triglicerídeos ocorre durante todo o tempo de reação restando apenas 2,24% ao final das duas horas. Os monoglicerídeos e diglicerídeos foram formados em uma taxa maior que seu consumo até o tempo de 60 minutos com produção máxima de 24,11%, após esse tempo foi notado seu consumo pela hidrólise. Em comparação com ensaio em branco a concentração máxima ocorreu no mesmo tempo de reação 60 minutos e sem aumento significativo na concentração máxima.

IV.3.2.2 Efeito da temperatura de 270°C

Na tabela 12 estão apresentados os resultados da reação de hidrólise a 270°C com catalisador óxido de nióbio com razão água: óleo 1: 1 (m/m), expressos quantitativamente em porcentagem de área do cromatograma. A análise gráfica desses dados encontra-se na Figura 16.

Tabela 12. Resultados em área percentual (A%) e índice de acidez (AGL%) na Condição de 270 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	21,56	19,58	58,87
10	39,30	25,64	35,05
20	65,27	20,34	14,39
30	86,94	10,29	2,77
60	97,24	2,76	0,00
120	97,14	2,86	0,00

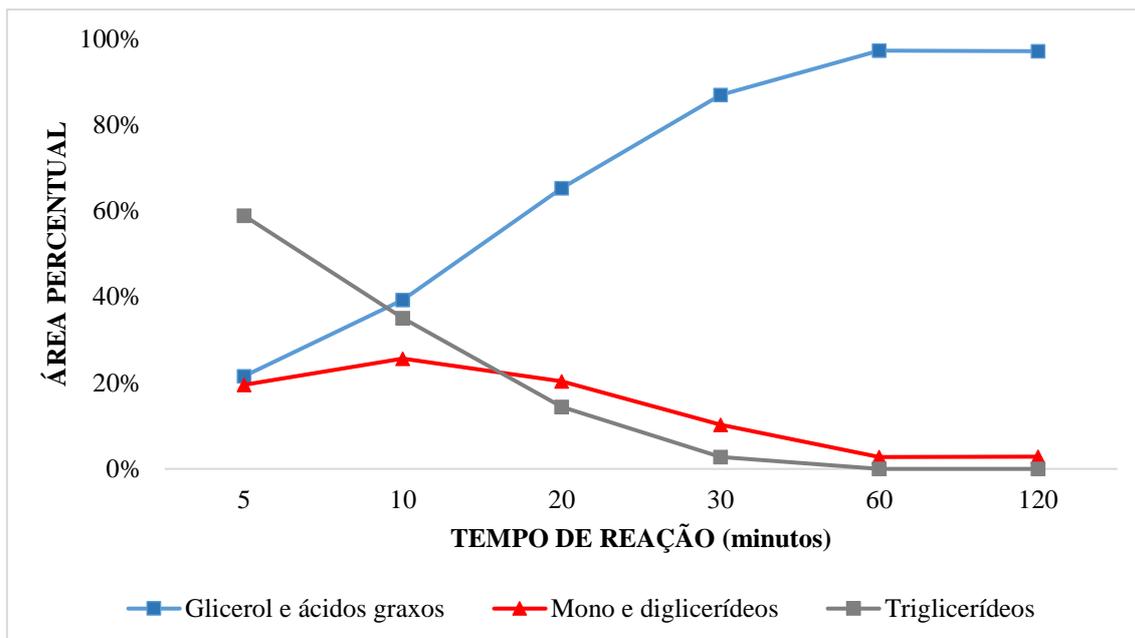


Figura 16. Efeito da temperatura de 270 °C com catalisador óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m

Sob estas condições a reação ocorre de forma extremamente acentuada, havendo o rápido consumo dos triglicerídeos, tendo baixíssima concentração na alíquota de 30 minutos, zerando sua concentração totalmente na alíquota de 60 minutos. Os monoglicerídeos e diglicerídeos foram formados em concentração máxima até o tempo de 10 minutos com produção máxima de 25,64%, após esse tempo foi notado seu consumo pela hidrólise total. Em comparação com ensaio em branco tanto o tempo de formação máxima quanto a concentração são praticamente iguais (10 minutos e 26,25%).

IV.3.3. Análise por HPLC nas reações de hidrólise com Fosfato de Nióbio

IV.3.3.1 Efeito da temperatura de 240°C

Na Tabela 13 foram apresentados os resultados da reação de hidrólise a 240°C com catalisador fosfato de nióbio com razão água: óleo 1: 1 (m/m), expressos quantitativamente em porcentagem de área do cromatograma. E na Figura 17 tem-se a análise gráfica desses resultados.

Tabela 13. Resultados em área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 240 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	3,18	4,80	92,02
10	3,49	5,49	91,02
20	6,73	14,65	78,63
30	12,90	18,17	68,93
60	56,89	23,61	19,50
120	91,34	6,63	2,03

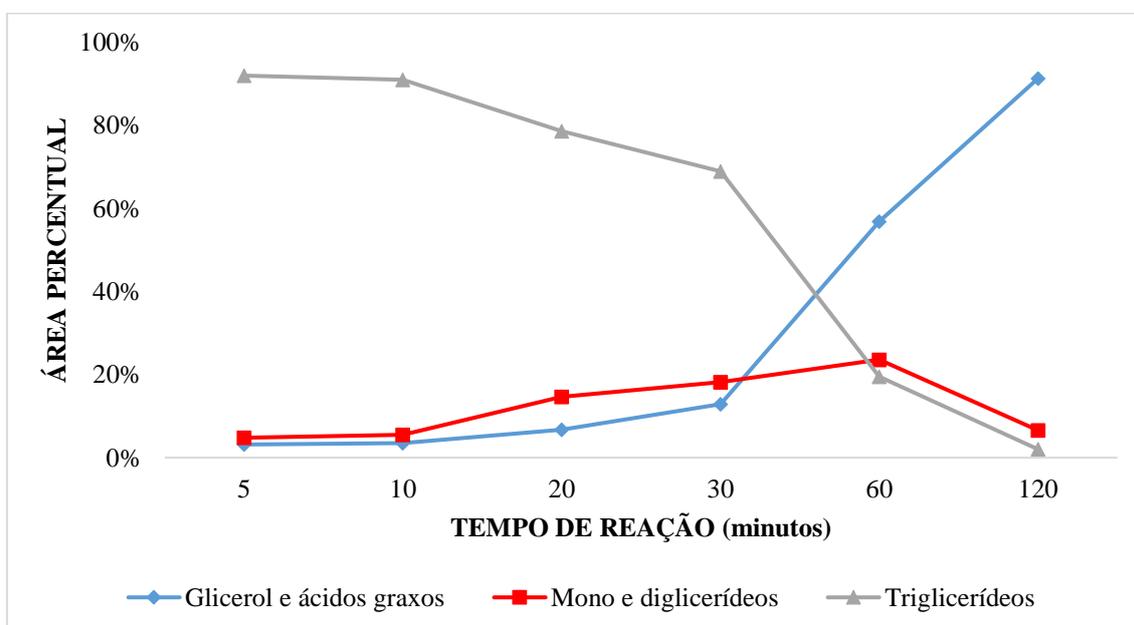


Figura 17. Efeito da temperatura de :240 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m

A reação realizada sob estas condições, em relação a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos gerou áreas percentuais muito próximas ao ensaio em branco, incluindo o mesmo tempo de reação para produção máxima dos produtos desejados, sendo 60 minutos.

IV.3.3.2 Efeito da temperatura de 270°C

Na Tabela 14 foram apresentados os resultados da reação de hidrólise a 270°C com catalisador fosfato de nióbio com razão água: óleo 1: 1 (m/m), expressos quantitativamente em porcentagem de área do cromatograma, estes foram apresentados na forma gráfica, na Figura 18.

Tabela 14. Resultados de área percentual (A%) e Índice de acidez (AGL%) referentes a Condição de 270 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Tempo (min)	Glicerol e ácidos graxos (A%)	Mono e diglicerídeos (A%)	Triglicerídeos (A%)
5	11,07	16,69	72,23
10	20,60	25,74	53,66
20	43,16	36,21	20,63
30	78,58	16,20	5,23
60	96,46	3,54	0,00
120	97,88	0,00	0,00

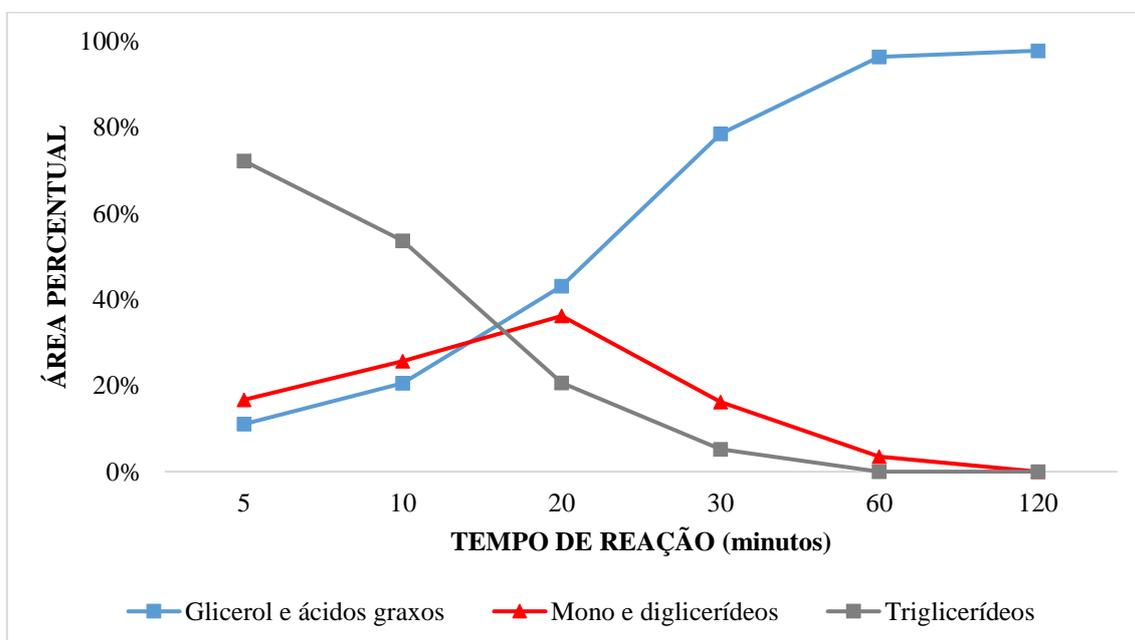


Figura 18. Efeito a temperatura de 270 °C com catalisador fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m

Assim como visto na reação sem catalisador houve um rápido consumo dos triglicerídeos, podendo ser associados a temperatura mais elevada, também restando uma baixa concentração percentual no tempo de reação de 30 minutos, porém houve um atraso do tempo de reação que gerou concentração máxima de mono e diglicerídeos de 10 minutos para 20 minutos além de um acréscimo considerável na concentração máxima obtida, passando de 26,25% no ensaio em branco para 36,21%.

IV.4. Conversão aparente de triglicerídeos

Além da avaliação da produção para monoglicerídeos e diglicerídeos, foi quantificado o quanto de triglicerídeos foi consumido durante toda a reação nas diferentes temperaturas, para termos uma percepção da atividade dos catalisadores utilizados para a hidrólise total.

Para isso a conversão aparente de triglicerídeos foi calculada através da subtração da concentração inicial percentual (100%) pela concentração percentual obtida no momento da amostragem da alíquota da reação, dividido pela concentração inicial.

IV.4.1. Efeito da temperatura de 240°C

Na Tabela 15, foram apresentados os dados de conversão aparente de triglicerídeos para a temperatura de 240°C para alíquota de tempo da reação de hidrólise. Na Figura 19 tem-se o gráfico das conversões desses resultados por tempo de reação.

Tabela 15. Dados de conversão aparente de triglicerídeos em 240°C

Tempo de reação (min)	Conversão Aparente de triglicerídeos (%)		
	240 °C / 0% cat.	240 °C / 3% NiOPO ₄	240 °C / 3% Ni ₂ O ₅
5	15,83	7,98	11,56
10	6,76	8,98	16,67
20	11,10	21,37	19,38
30	23,91	31,07	31,77
60	80,24	80,50	50,82
120	92,98	97,97	97,76

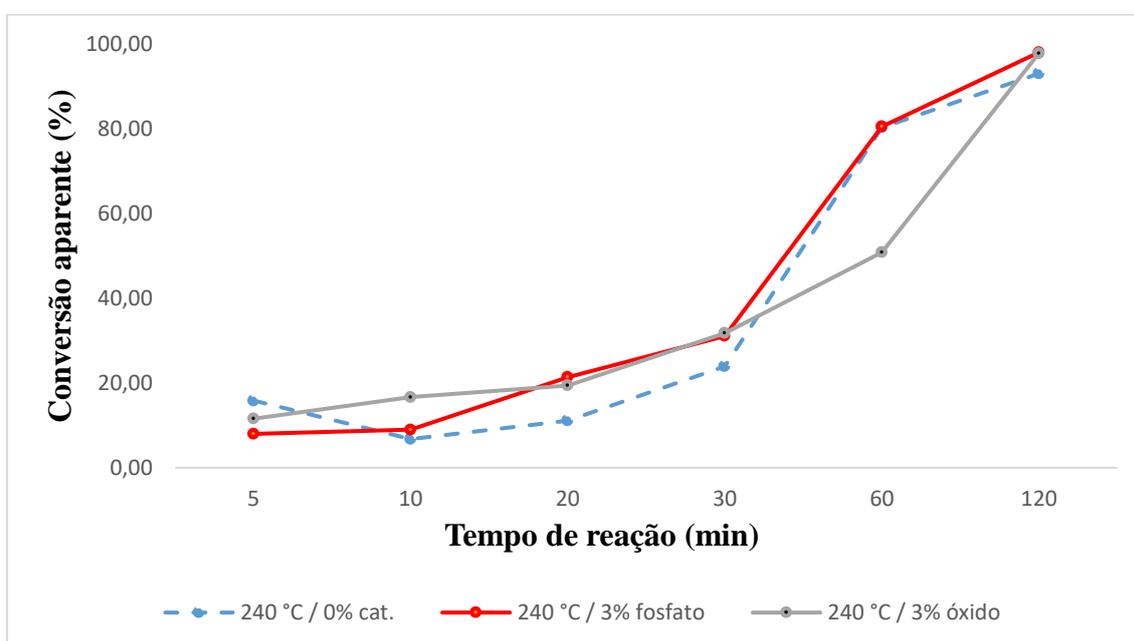


Figura 19. Curvas de conversão aparente de triglicerídeos na temperatura de 240°C, para os catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m.

Na temperatura de 240°C os dois catalisadores apresentaram serem ativos para conversão de triglicerídeos, embora não pareça haver diferenças significativas, produzindo ácidos graxos e os produtos intermediários da hidrólise total.

IV.4.2. Efeito da temperatura de 270°C

Na Tabela 16 foram descritos os dados de conversão aparente de triglicerídeos para a temperatura de 270°C para alíquota de tempo da reação de hidrólise. Na Figura 20 apresenta-se o gráfico com as conversões desses resultados por tempo de reação.

Tabela 16. Dados de conversão aparente de triglicerídeos em 270°C

Conversão Aparente de triglicerídeos (%)			
Tempo de reação (min)	270 °C / 0% cat.	270 °C / 3% NiOPO ₄	270 °C / 3% Ni ₂ O ₅
5	32,87	27,77	41,13
10	52,64	46,34	64,95
20	84,64	79,37	85,61
30	96,57	94,77	97,23
60	100	100	100
120	100	100	100

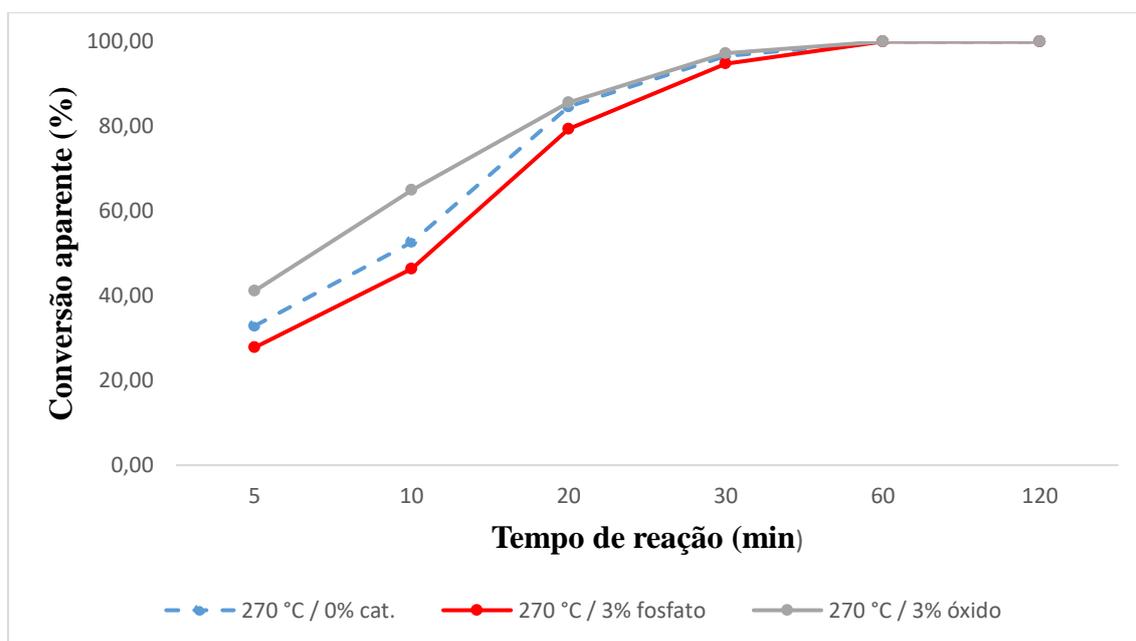


Figura 20. Curvas de conversão aparente de triglicerídeos na temperatura de 270°C, para os catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m.

O óxido de nióbio promoveu conversões aparentes dos triglicerídeos mais elevadas que no ensaio em branco em quase todos os tempos de reação, menos nos tempos de 60 e 120 minutos, onde as três condições avaliadas nesse tópico atingiram uma conversão de, aproximadamente, 100% dos triglicerídeos.

O fosfato de nióbio mostrou conversões aparentemente menores que o ensaio em branco, porém convertendo totalmente os triglicerídeos no mesmo tempo que o ensaio em branco e o ensaio com óxido de nióbio. Provavelmente, o fosfato de nióbio foi desativado na reação total de hidrólise, mas como não foi realizado um teste de reciclo do catalisador, não é possível confirmar. Assim na temperatura de 270°C o catalisador óxido de nióbio se mostrou mais ativo para a conversão aparente dos triglicerídeos e embora o fosfato de nióbio não tenha apresentado conversões maiores até o tempo de 30 minutos, ele também promove a conversão aparente total dos triglicerídeos com 60 minutos de reação.

Autores como Changi et al. (2011), Milliren et al. (2013) sugerem que os ácidos graxos livres atuam como catalisadores ácidos na reação de hidrólise a partir da concentração de 10%, o que se denomina fenômeno autocatalítico.

Assim, no início da reação (com poucos ácidos graxos), a acidez dos catalisadores é mais importante, conforme a reação vai ocorrendo e vai aumentando a quantidade de ácidos graxos no meio reacional, a acidez dos catalisadores é irrelevante.

IV.5. Seletividade aparente para monoglicerídeos e diglicerídeos

A seletividade de uma reação é definida como a razão entre os mols de certo produto produzido (geralmente desejado) e os mols de outro produto produzido (geralmente indesejado ou subproduto). Para este trabalho, a seletividade aparente foi descrita como a porcentagem que foi produzida do produto desejado (monoglicerídeos e diglicerídeos) divididos pela conversão aparente dos triglicerídeos.

IV.5.1. Efeito da temperatura de 240°C

Os dados expressos na Tabela 17 foram encontrados através da intersecção dos gráficos da Figura 28 e 29, ambos encontrados no APENDICE C. Assim as comparações das seletividades aparentes para cada catalisador e a reação sem catalisador que foram feitas, conforme a mesma conversão total de triglicerídeos. A partir dos dados da tabela, foi obtido o gráfico conversão por seletividade, apresentado na Figura 21.

Tabela 17. Dados de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos em 240°C por conversão aparente total dos triglicerídeos

Conversão Aparente (%)	Seletividade Aparente (%)		
	240 °C / 0% cat.	240 °C / 3% NiOPO ₄	240 °C / 3% Ni ₂ O ₅
20	62,4	67,77	38,11
30	56,99	59,44	50,2
40	51,44	53,29	50,25
50	45,93	47,36	47,7
60	49,2	41,48	39,71
70	34,84	35,58	31,25
80	29,40	29,74	22,77
90	10,95	17,12	14,27

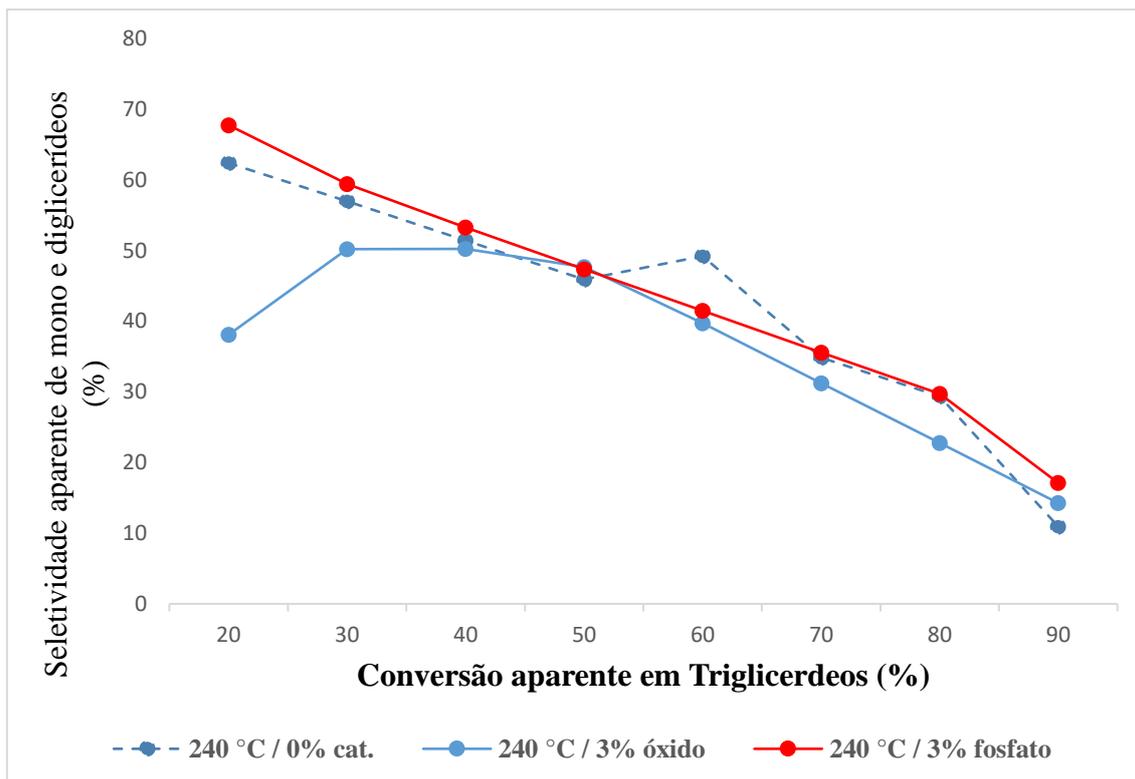


Figura 21. Curvas de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos na temperatura de 240°C, para as mesmas conversões aparentes de triglicerídeos nos ensaios com catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m

Nota-se que na temperatura de 240°C a seletividade aparente para produção de mono e diglicerídeos utilizando fosfato de níbio, é ligeiramente superior a condição sem catalisadores a exceção do ponto de conversão aparente de triglicerídeos de 60%. Para o óxido de níbio sua seletividade aparente para produção de mono e diglicerídeos foi inferior a seletividade do ensaio sem catalisador em praticamente todas as conversões de aparentes de triglicerídeos, principalmente nas conversões de triglicerídeos mais baixas, 20% e 30%.

IV.5.2. Efeito da temperatura de 270°C

Assim como na temperatura de 240°C, os dados foram expressos na Tabela 18, sendo esses obtidos através da intercessão dos gráficos das Figuras 30 e 31 do

APENDICE C. Com esses resultados tabelados, foi obtido o gráfico conversão por seletividade, apresentado na Figura 22.

Tabela 18. Dados de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos em 270°C por conversão aparente total dos triglicerídeos

Conversão Aparente (%)	Seletividade Aparente (%)		
	270 °C / 0% cat.	270 °C / 3% NiOPO ₄	270 °C / 3% Ni ₂ O ₅
50	50,13	54,58	44,6
60	44,1	51,44	41,17
70	36,61	48,46	33,55
80	29,03	44,45	28,06
90	19	25,96	18,65
100	0,36	3,54	2,98

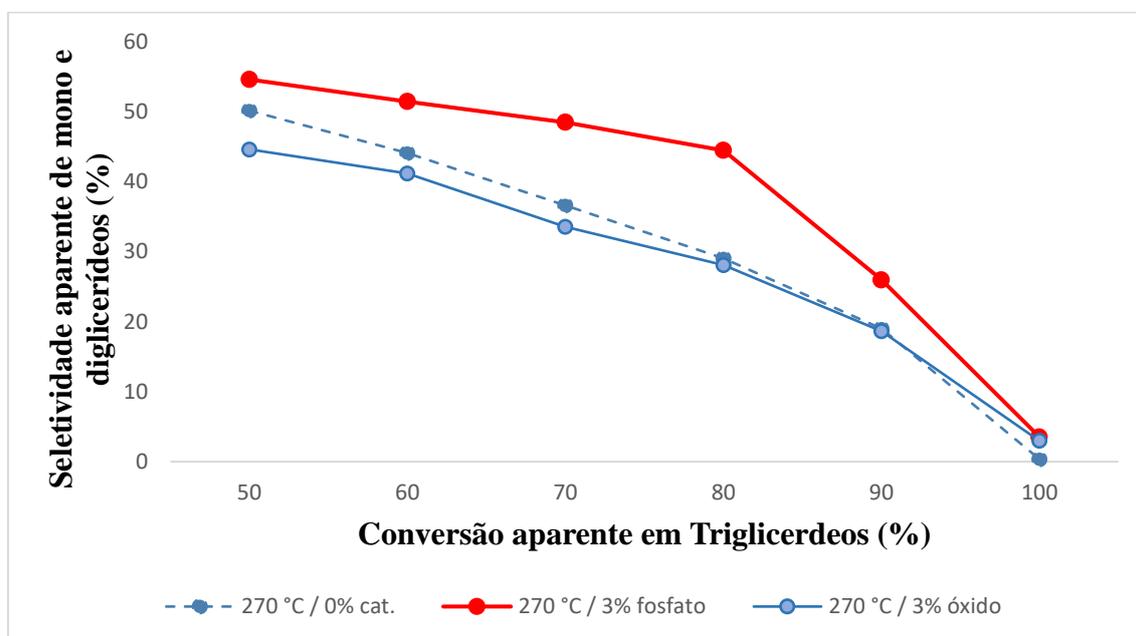


Figura 22. Curvas de seletividade aparente de monoglicerídeos e diglicerídeos na temperatura de 270°C, para as mesmas conversões aparentes de triglicerídeos nos ensaios com catalisadores e ensaio em branco e razão água: óleo de 1:1 m:m

Na temperatura de 270°C o óxido de níbio apresentou seletividade aparente muito próxima a seletividade observada na reação sem catalisador, sendo levemente inferior para as conversões aparentes de triglicerídeos mais baixas. Já o fosfato de níbio

mostrou seletividade aparente para produção de monoglicerídeo e diglicerídeos superior em todos os pontos de conversão de triglicerídeos.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES

As reações conduzidas que visavam a hidrólise parcial dos triglicerídeos foram realizadas com sucesso, a caracterização por HPLC e sua quantificação por área percentual em diferentes tempos de amostragem permitiu analisar a seletividade aparente dos catalisadores e o tempo onde os produtos desejados, monoglicerídeos e diglicerídeos, apresentaram a concentração máxima.

O catalisador óxido de nióbio nas condições analisadas apresentou atividade catalítica para conversão total de triglicerídeos, principalmente para as temperaturas de 270°C, tendo sua atividade reduzida quando as concentrações de ácidos graxos estavam mais elevadas, pela possível ação catalítica dos mesmos descrita por Changi et al. (2011), Milliren et al. (2013). Já em relação a seletividade aparente para produção de mono e diglicerídeos o óxido de nióbio não demonstrou diferença em relação as reações não catalisadas.

O catalisador fosfato de nióbio na condição de 270°C apresentou uma boa seletividade aparente para a produção de monoglicerídeo e diglicerídeos em comparação a conversão aparente de triglicerídeos, chegando a elevar 10 pontos percentuais a concentração em relação ao ensaio sem catalisador nas mesmas condições. Vale ressaltar que a utilização de catalisadores neste trabalho visou o aumento da seletividade para os produtos intermediários, logo este resultado obtido demonstra uma promissora alternativa para a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos.

CAPÍTULO VI. SUGESTÕES

Ainda é necessário o ajuste de parâmetros reacionais para otimização da produção de monoglicerídeos e diglicerídeos, como variação de temperatura mais altas que as foram estudadas nesse trabalho; variação da proporção água:óleo, mas mantendo o excesso de água, realizar o teste de reciclo do catalisador para verificar se o mesmo não está sendo desativado. Outro fator que não pode ser feito neste trabalho foi a quantificação por curvas de concentração padrão por HPLC do produto usado e dos componentes gerados. Assim sugerimos a realização dessas quantificações por HPLC.

Além disso, percebeu-se a necessidade de uma maior caracterização desses catalisadores, para que então, possa relacionar os resultados obtidos com as suas características, como Acidez de Lewis, Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também é de extrema importância a repetição das condições reproduzidas neste trabalho para garantir a robustez e reprodutibilidade dos resultados obtidos.

CAPÍTULO VII. REFERÊNCIAS

1. ALENEZI, R.; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p. 867-873, 2009.
2. ALVES, M. B.; **Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos**; 2011; UnB; Brasília.
3. ALVES, M. B.; MEDEIROS, F. C. M.; SOUSA, M. H.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2304-2313, 2014.
4. ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C. **Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts**. WO 096962 A1, 2004.
5. ARANDA, Donato A. G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal Of Physical Organic Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 7, p.709-716, jul. 2009. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.1520>.
6. ARCOS, J.A.; OTERO, C. Enzyme, medium, and reaction engineering to design a low-cost, selective production method for mono- and dioleoylglycerols. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 73, n. 6, p. 673-682, 1996.
7. ARMAROLI, T. **Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 151, 2000. 233-243.

8. ATIVOS INGREDIENTES: **Síntese e composição de emulsificantes alimentícios**. São Paulo: Insumos, v. 60, jan. 2009. Disponível em: <<http://aditivosingredientes.com.br/>>. Acesso em: 04 jan. 2018.
9. BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P.. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.373-380, jan. 1951. American Chemical Society (ACS).
10. BELLOT, J.C.; CHOISNARD, L.; CASTILLO, E.; MARTY, A. Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase-catalyzed esterification. **Enzyme and Microbial Technology**, v.28, p. 362-369, 2001.
11. BORNSCHEUER, U.T. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, p. 578-586, 1995.
12. BOYLE, E., Monoglycerides in Food Systems: Current e Future Uses. **Food Technology**, v. 51, n. 8, p. 52-59, ago. 1997.
13. BRAGA, V.S.; MACEDO, J.L.; GARCIA, F.A.; CARVALHO, I.B.L., RESCK, I.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. **Esterificação de ácido oléico utilizando catalisadores contendo pentóxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz**. In: Encontro de Catálise, Aracaju-SE, 2006.
14. BRESSANI, A. P. P.; GARCIA, K. C. A.; HIRATA, D. B.; MENDES, A. A. Production of alkyl esters from macaw palm oil by a sequential hydrolysis/esterification process using heterogeneous biocatalysts: optimization by response surface methodology. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, p. 287-297, 2015.

15. BRUNAUER, S.; Emmett, P.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v.60, n.2, p.309-319, 1938.
16. CÁRDENAS, D. A. V. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) via hidroesterificação**. 2013. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
17. CARNITI, P et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 118, n. 3-4, p.373-378, 15 dez. 2006. Elsevier BV.
18. CHANGI, S.; PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Mechanistic modeling of hydrolysis and esterification for biofuel process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 22, p. 12471-12478, 2011.
19. CHEIRSILP, B.; KAEWTHONG, W.; H-KITTIKUN, A. Kinetic study of glycerolysis of palm olein for monoacylglycerol production by immobilized lipase. **Biochemical Engineering Journal**, v.35, n.1, p. 71- 80, 2007.
20. CHO, K.; HONG, J.; LEE, K. Monoacylglycerol (MAG)-oleic acid has stronger antioxidant, anti-atherosclerotic, and protein glycation inhibitory activities than MAG-palmitic acid. **J Med. Food** 13:99– 107, 2010.
21. DAMSTRUP, M.L.; JENSEN, T.; SPARSO, F.V.; KIIL, S.Z.; JENSEN, A.D.; XU, X., Solvent Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production based on a Glycerolysis Reaction. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 82, n. 8, p. 559-564, 2005.
22. DIAZ, G. C.; LEITE, G. G. T.; CRUZ, Y. R.; ARANDA, D. A. G.; ARCEO. A. A.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. Biodiesel by hydroesterification of oil from

- the microalgae *Scenedesmus dimorphus*. **Letters in Organic Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 263-268, 2013.
23. EMBRAPA (Brasília). **Soja em números (safra 2016/2017)**. 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 08 jan. 2018.
 24. EOM, T.-K.; KONG, C.-S.; BYUN, H.-G.; JUNG, W.-K.; KIM, S.-K. Lipase catalytic synthesis of diacylglycerol from tuna oil and its antiobesity effect in C57BL/6J mice. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 5, p. 738-743, 2010.
 25. FERREIRA-DIAS, S.; CORREIA, A.C.; BAPTISTA, F.O.; FONSECA, M.M.R. Contribution of response surface design to the development of glycerolysis systems catalyzed by commercial immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 11, p. 699-711, 2001.
 26. FREGOLENTE, P. B. L. et al. Monoglyceride and Diglyceride Production Through Lipase-Catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, [s.l.], v. 160, n. 7, p.1879-1887, 28 out. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-009-8822-6>.
 27. FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1539-1543, 2009.
 28. GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
 29. GUNSTONE, F.D.; An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides, **Chapman & Hall**, London (1967) 2.

30. HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae a review. **Food chemistry**, v. 98, p. 136-148, 2006.
31. HOLLIDAY, R. L.; KING, J. W.; LIST, G. R. Hydrolysis of Vegetable oils in Sub- and Supercritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, n. 3, p. 932-935, 1997.
32. JEGANNATHAN, K. R.; JUN-YEE, L.; CHAN, E. S.; RAVINDRA, P. Production of biodiesel from palm oil using liquid core lipase encapsulated in k-carrageenan. **Fuel**, v.89, p. 2272-2277,2010.
33. JIANG, J.; JORDA, J.; YU, J.; BAUMES, L.; MUGNAIOLI, E.; DIAZ-CABANA, M.; KOLB, U.; CORMA, A.; **Science**; 2011; 333;1131-1134.
34. KAEWTHONG, W.; H-KITTIKUN, A., Glycerolysis of palm olein by immobilized lipase PS in organic solvents. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, p. 218–222, 2004.
35. KASAMATSU, T.; OGURA, R.; IKEDA, N.; MORITA, O.; SAIGO, K.; WATABE, H. Genotoxicity studies on dietary diacylglycerol (DAG) oil. **Food Chem. Toxicol.**, 43, p. 253 – 260, 2005.
36. KHUWIJITJARU, P.; ADACHI, S.; MATSUNO, R. Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures. **Bioscience Biotechnology Biochemistry**, v. 66, p. 1723-1726, 2002.
37. KUMAR, G. Ultrasonic-assisted reactive-extraction is a fast and easy method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oilseeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 634-639, 2017.

38. LOPEZ, E.; RAJAGOPAL K.; **Quim. Nova**; 2009; 32; 2; 538.
39. MAKI, K., DAVIDSON, M., TSUSHIMA, R., MATSUO, N., TOKIMITSU, I., UMPOROWICZ, D., DICKLIN, M.R., FOSTER, G.S., INGRAM, K., ANDERSON, B.D., FROST, S.D., BELL., M. Consumption of diacylglycerol oil as part of mildly hypocaloric diet enhances loss of body weight and fat compared with a triacylglycerols control oil. **American Journal of Clinical Nutrition**. 76 (6), 1230–1236, 2002.
40. MATSUO, N.; TOKIMITSU, I. **Metabolic characteristics of diacylglycerol**. Inform, v. 12, p. 1098-1102, 2001.
41. MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIKIĆ, M. D. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 90-100, 2015.
42. MILLIREN, A. L.; WISSINGER, J. C.; GOTTUMUKALA, V.; SCHALL, C. A. Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Fuel**, v. 108, p. 277-281, 2013.
43. MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17, p. 2479-2483, 2006.
44. MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F.; SOVOVÁ, H.; SALDAÑA, M. D. A. Kinetic modeling of glycerolysis-hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data. **J. of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 417-424, 2006.
45. NOWAK, IZABELA; ZIOLEK, MARIA. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical**

- Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 12, p.3603-3624, dez. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr9800208>.
46. NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN JR., J. G.; PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of Tryglicerides Using Solid Acid Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 48, p. 4757-4767, 2009.
47. PAWONGRAT, R.; XU, X.; H-KITTIKUN, A., Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. **Food Chemistry**, v. 104, n. 1, p. 251-258, 2007.
48. PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 7-11, 2009.
49. POPKEN, T.; GOTZE, L.; GMEHLING, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Metanol and Methyl Acetate Hydrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 39, p. 2601-2611, 2000.
50. ROCHA, L. L. L.; RAMOS, A. L. D.; FILHO, N. R. A.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; ARANDA, D. A. G. Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 571-578, 2010.
51. RODRIGUES, B. W.; CONSTANTINO, A. M.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P.P.; ZOTIN, F. M. Z.; ARANDA, D. G. **Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneos**. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13 Foz do Iguaçu-PR, 2005.
52. RODRIGUES, L. A.; MULINARI, D. R.; SILVA, M. L. C. P.. Adsorção de íons sulfato em ZrO₂.nH₂O preparado pelo método da precipitação convencional e da

precipitação em solução homogênea. **Cerâmica**, [s.l.], v. 55, n. 333, p.40-45, mar. 2009. FapUNIFESP (SciELO).

53. RODRÍGUEZ, CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA. **Propriedades Físicoquímicas Do Meio Reacional Durante A Hidrólise De Óleo De Soja, Em Presença De Um Catalisador Heterogêneo Ácido**. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
54. SALUNKHE, D.K.; CHAVAN, J.K.; ADSULE, R.N.; KADAM, S.S.; **World Oilseeds: Chemistry, Technology and utilization**; 1992; 1ª Ed.; Van Nostrand Reinhold; New York.
55. SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY P.; **Appl. Catal. A-Gen.**; 2011; 391; 427–435.
56. SEONG-KOON, L.; CHIN-PING, T.; KAMARIAH, L.; MOHD, S. A. Y.; OI-MING, L. Diacylglycerol Oil—Properties, Processes and Products: A Review. **Food Bioprocess Technology**, v.1, n.3, p. 223-233, 2007.
57. SILVA FILHO, L. C. da, **Pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em reações de cicloadição [2+2] e [4+2]**. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
58. SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of Fats and Methyl-Esters – Status, Reviewed and Critique. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 59, p. 795-802, 1982.
59. SWERN, D.; MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A; STIRTON, A.J.; **Bailey's Industrial Oil & Fats Products**; 1964; 3a Ed.; **Interscience Publishers**; New Jersey.

60. TAKENO N, SHIMOTOYODOME A, MEGURO S. **Inhibitor of increase in postprandial blood insulin**, US Patent 2009/0124691A1, 2009.
61. TANABE, K.; OKAZAKI, S., **Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials**. – Vol. 133, issue 2, p.191-218, 1995.
62. WEISSMAN, J.G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity, *Catalysis Today*, v.28 n.1-2, p. 159-166, 1996.
63. WOLF, W.J.; CAVAN, J.C.; Soybean as a food source; 1975; 1^a Ed.; **CRC Press**; Boca Ratón.
64. XU, X. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review. **European Journal of Lipid Science and Technology**. 287-303, 2000.
65. YIN, W.; L.P.; XIGUANG, L.; SHAOHUA, Z. Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21, p. 893-899, 2015.
66. ZIOLEK, M. **Niobium-containing catalysts - the state of the art**. *Catalysis Today*, n. 78, 2003. 47-64.

CAPÍTULO VIII. APÊNDICES

Apêndice A – Cromatogramas obtidos na análise de HPLC das reações de hidrólise realizadas nesse trabalho.

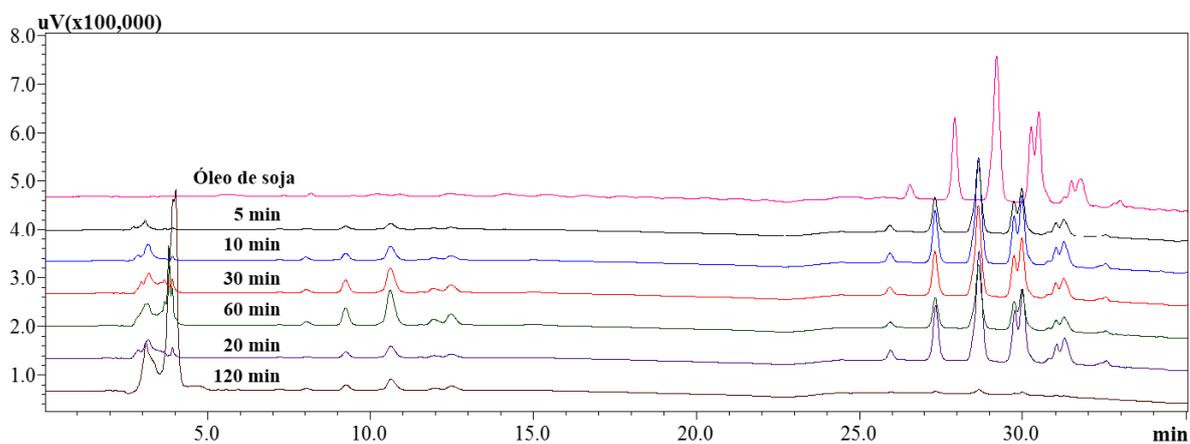


Figura 23. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 240 °C, 3% de óxido de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.

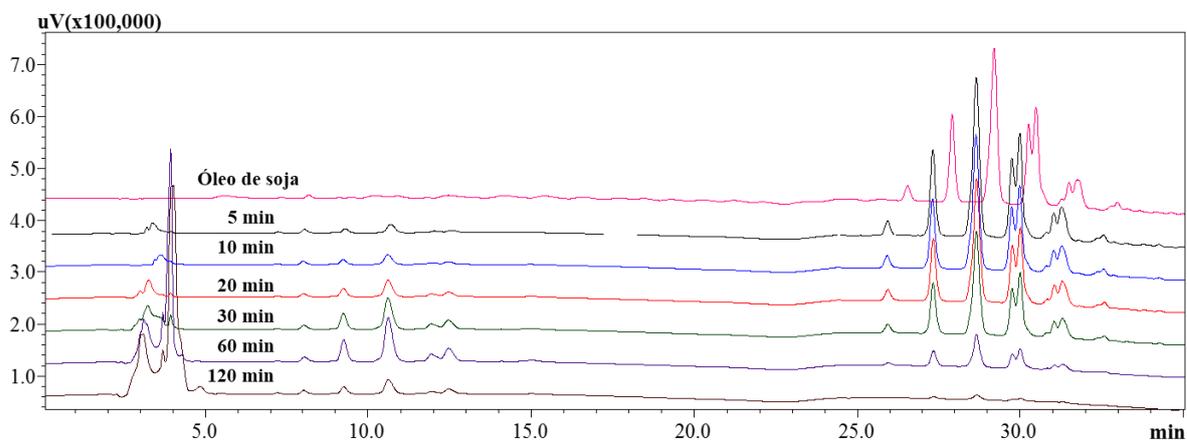


Figura 24. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 240 °C, 3% de fosfato de nióbio e razão água: óleo de 1:1 m:m.

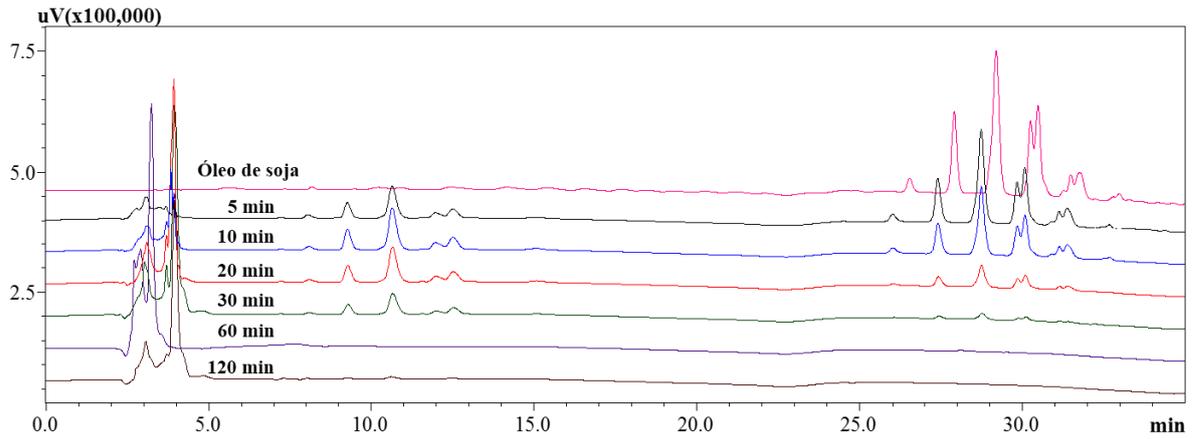


Figura 25. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C sem catalisador e razão água:óleo de 1:1 m:m.

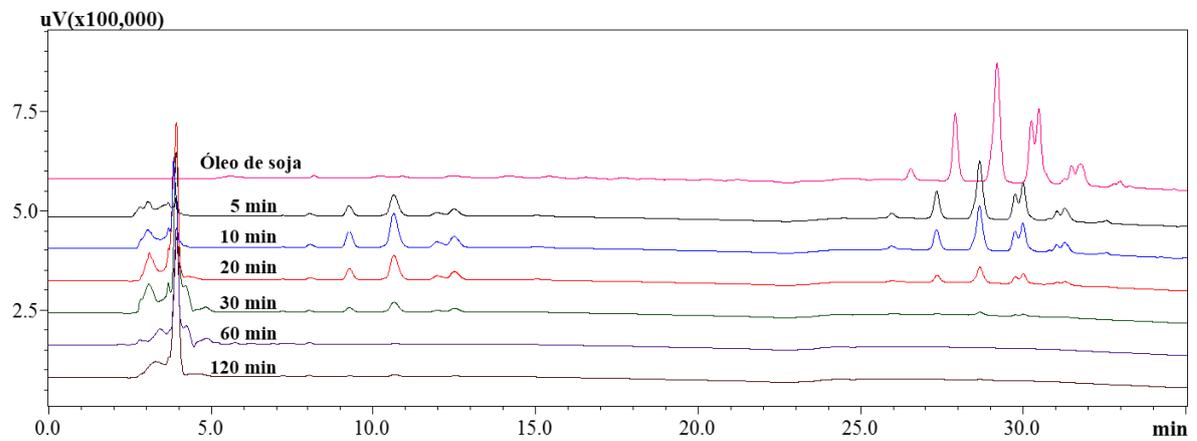


Figura 26. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C 3% de óxido de nióbio e razão água:óleo de 1:1 m:m.

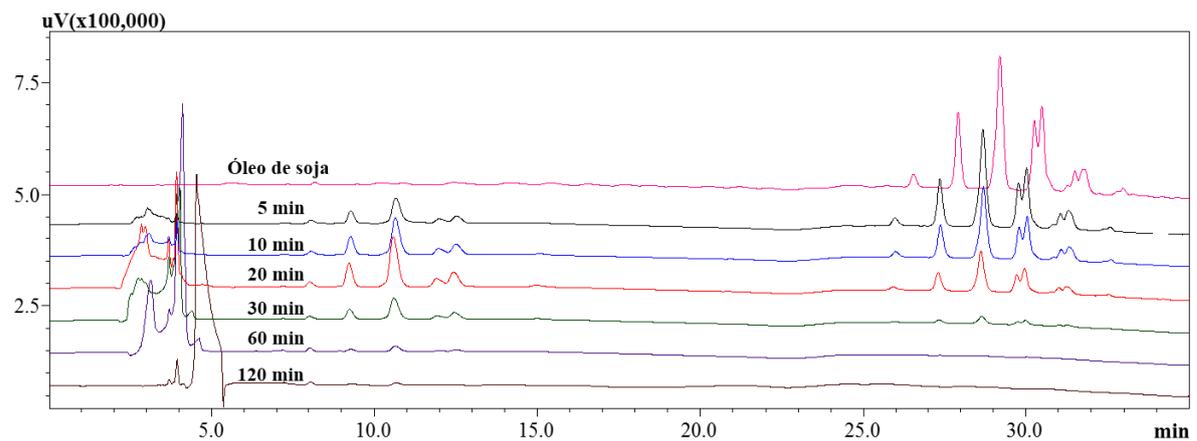


Figura 27. Cromatograma de HPLC da reação de hidrólise na condição: 270 °C 3% de fosfato de nióbio e razão água:óleo de 1:1 m:m.

Apêndice B – Tabelas das análises de HPLC das amostras com seus respectivos tempos de retenção (TR) e área percentual (A%), em determinadas condições. A legenda das cores da tabela encontra-se no final desse apêndice.

Tabela 19. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C sem catalisador.

5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
3,052	1,95	3,039	0,51	2,983	0,75	2,980	0,70	2,993	2,69	2,988	1,14
3,918	10,58	3,118	1,37	3,072	1,61	3,052	1,01	3,704	10,77	3,066	1,19
9,374	0,70	4,492	0,46	3,932	0,17	3,681	1,32	3,820	7,58	3,787	21,40
10,774	1,33	8,114	0,47	4,437	1,17	3,935	5,81	3,931	16,49	3,938	17,17
11,687	0,26	9,373	0,61	8,106	0,46	4,192	0,65	4,419	17,52	4,486	44,59
12,124	0,51	10,776	1,57	9,350	1,42	8,138	0,44	4,947	1,84	4,918	2,58
12,660	0,49	11,683	0,29	10,749	3,52	9,350	2,72	8,194	0,42	9,365	0,87
26,384	2,00	12,122	0,66	12,101	0,77	10,747	7,17	9,355	4,40	10,760	2,32
27,795	12,19	12,657	0,82	12,634	1,24	12,097	1,63	10,748	11,66	12,112	0,67
29,111	29,00	26,251	2,36	26,243	2,22	12,632	2,45	12,101	2,57	12,644	1,06
30,195	10,37	27,68	13,76	27,673	12,81	26,258	1,81	12,635	4,32	27,709	1,05
30,438	17,56	29,046	32,02	29,039	30,77	27,689	10,91	26,265	0,49	29,068	2,55
31,240	0,78	30,168	12,07	30,165	11,54	29,056	26,35	27,694	2,89	30,203	0,89
31,471	3,82	30,422	18,76	30,419	17,58	30,184	9,58	29,050	6,98	30,454	1,67
31,708	6,81	31,247	0,84	31,248	0,88	30,438	15,48	30,183	2,40	31,284	0,05
32,992	1,64	31,489	4,21	31,489	4,25	31,268	0,78	30,434	4,17	31,532	0,28
-	-	33,058	7,57	31,736	7,30	31,510	3,54	31,275	0,13	31,783	0,52
-	-	-	-	33,062	1,56	31,757	6,43	31,510	0,89	-	-
-	-	-	-	-	-	33,086	1,22	31,758	1,49	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	33,097	0,31	-	-

Tabela 20. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C e 3% de óxido de nióbio.

5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
2,735	0,79	2,853	0,98	2,971	2,04	3,162	10,87	2,877	1,51	3,110	21,19
3,084	4,21	3,174	5,54	3,195	6,71	3,682	2,66	3,174	8,93	3,941	43,87
3,684	0,06	3,682	0,31	3,673	4,43	3,803	8,88	3,922	1,70	4,017	25,21
3,924	0,23	3,924	0,48	3,916	1,98	3,911	3,50	7,195	0,11	7,201	0,32
7,189	0,11	8,026	0,71	7,187	0,14	4,022	0,80	8,065	0,23	8,037	0,35
8,060	0,18	9,244	1,70	8,034	0,77	8,044	0,86	8,249	1,36	9,260	1,26
9,241	1,17	10,620	4,63	9,240	3,08	9,241	4,33	10,625	3,69	10,635	3,60
10,617	3,27	11,944	0,81	10,615	8,42	10,613	12,18	11,949	0,65	11,956	0,57
11,941	0,55	12,471	1,52	11,936	1,47	11,938	2,12	12,479	1,20	12,486	1,40
12,466	1,00	25,911	2,10	12,463	2,73	12,464	4,00	25,928	1,97	27,336	0,37
25,905	2,23	27,319	12,20	25,903	1,70	14,995	0,63	27,336	10,99	28,656	1,01
27,313	12,72	28,646	29,88	27,311	10,00	25,915	1,30	28,665	29,07	29,755	0,33
28,637	32,07	29,740	10,75	28,637	24,61	27,320	7,04	29,759	9,87	29,995	0,52
29,733	11,14	29,982	16,05	29,733	8,24	28,642	17,98	30,001	16,41	-	-
29,975	17,09	30,792	0,96	29,975	13,80	29,739	5,95	30,811	0,64	-	-
30,787	0,91	31,021	3,36	30,785	0,60	29,980	9,86	31,041	3,50	-	-
31,016	3,73	31,257	6,58	31,015	2,98	30,796	0,39	31,277	6,66	-	-
31,251	7,07	32,539	1,43	31,252	5,17	31,022	2,06	32,559	1,51	-	-
32,533	1,47	-	-	32,534	1,12	31,258	3,86	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	32,543	0,77	-	-	-	-

Tabela 21. Identificação dos compostos da condição reacional à 240 °C e 3% de fosfato de níbio.

5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
3,198	0,48	3,445	0,39	2,991	0,97	2,964	1,97	3,100	15,88	3,079	25,00
3,363	2,47	3,633	2,56	3,255	4,74	3,223	7,53	3,689	5,52	3,689	6,61
3,928	0,23	3,915	0,53	3,672	0,41	3,659	1,39	3,927	35,48	4,007	56,11
7,223	0,13	7,186	0,14	3,925	0,61	3,924	2,01	8,048	0,93	4,828	3,62
8,052	0,55	8,011	0,58	7,190	0,13	7,189	0,12	9,250	4,43	8,027	0,44
9,299	0,87	9,232	0,94	8,023	0,63	8,034	0,82	10,617	12,23	9,255	1,25
10,688	2,01	10,603	2,73	9,239	1,90	9,239	3,55	11,941	2,13	10,624	3,39
12,023	0,53	11,923	0,43	10,612	4,76	10,608	9,30	12,467	3,89	12,473	1,55
12,554	0,71	12,453	0,68	10,612	4,76	11,931	1,60	25,931	0,58	27,352	0,32
25,911	2,36	25,897	2,34	11,934	0,97	12,458	2,78	27,343	2,88	28,673	0,99
27,326	14,27	27,316	13,72	12,462	1,50	25,916	1,80	28,665	7,35	29,782	0,29
28,659	32,89	28,648	32,63	25,920	2,01	27,333	10,37	29,770	2,26	30,017	0,43
29,754	12,30	29,748	11,22	27,337	12,04	28,661	25,10	30,008	4,08	-	-
29,993	17,06	29,987	18,08	28,668	28,83	29,763	8,52	31,059	0,81	-	-
31,035	4,54	31,033	4,40	29,769	10,09	30,001	12,89	31,297	1,53	-	-
31,272	7,20	31,271	7,14	30,008	14,78	31,049	3,16	-	-	-	-
32,554	1,42	32,557	1,48	31,055	3,73	31,288	5,95	-	-	-	-
-	-	-	-	31,293	5,78	32,577	1,14	-	-	-	-
-	-	-	-	32,580	1,36	-	-	-	-	-	-

Tabela 22. - Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C sem catalisador.

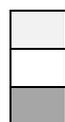
5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
2,768	2,89	3,071	9,45	3,083	15,32	3,020	20,63	2,705	13,94	3,054	23,30
3,040	6,02	3,691	3,69	3,686	7,04	3,687	6,82	2,902	30,14	3,699	7,32
3,469	3,50	3,823	7,90	3,919	40,63	3,934	56,56	3,236	53,04	3,952	69,38
3,676	1,68	3,918	4,66	8,100	0,60	9,291	2,52	3,514	2,88	-	-
3,922	1,82	4,063	0,69	9,282	4,14	10,662	6,60	-	-	-	-
7,203	0,13	8,085	0,73	10,654	11,13	11,993	1,21	-	-	-	-
8,052	0,83	9,274	4,94	11,984	2,10	12,525	2,25	-	-	-	-
9,268	0,38	10,645	13,45	12,516	3,68	27,452	0,57	-	-	-	-
10,642	10,63	11,975	2,31	26,026	0,38	28,770	1,66	-	-	-	-
11,970	1,82	12,505	4,11	27,434	2,19	29,882	0,48	-	-	-	-
12,501	3,18	15,053	0,71	28,754	5,83	30,120	0,72	-	-	-	-
26,000	1,91	26,008	1,31	29,863	1,87	-	-	-	-	-	-
27,413	10,10	27,421	7,11	30,102	2,78	-	-	-	-	-	-
28,742	24,94	28,746	17,27	30,925	0,09	-	-	-	-	-	-
29,846	8,77	29,853	6,06	31,155	0,49	-	-	-	-	-	-
30,087	12,57	30,093	8,72	31,396	1,73	-	-	-	-	-	-
30,910	0,61	30,918	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-
31,138	2,53	31,145	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-
31,378	4,81	31,385	3,86	-	-	-	-	-	-	-	-
32,672	0,89	32,681	0,73	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 23. Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C e 3% de óxido de nióbio.

5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
2,827	3,03	2,726	1,42	3,092	14,67	3,074	18,49	2,798	1,73	3,284	21,74
3,040	6,34	3,154	3,94	3,687	4,95	3,677	7,16	3,402	16,47	3,699	4,45
3,674	7,63	3,414	1,93	3,922	43,48	3,917	49,43	3,926	56,17	3,934	65,37
3,817	1,39	3,799	24,97	4,293	2,17	4,199	9,06	4,220	11,45	4,484	5,59
3,916	2,51	3,928	7,04	8,064	0,57	4,821	2,80	4,854	10,00	8,031	0,52
4,031	0,65	7,231	0,21	9,266	3,56	8,029	0,48	5,182	0,75	9,286	0,48
7,195	0,12	8,082	0,94	10,638	10,40	9,265	1,75	5,734	0,67	10,66	1,38
8,046	0,79	9,307	4,56	11,963	1,98	10,639	5,17	6,878	0,30	12,518	0,48
9,255	3,46	10,684	12,32	12,493	3,84	11,960	0,92	7,207	0,64	-	-
10,630	9,81	12,015	2,92	27,356	2,16	12,495	1,97	8,036	0,88	-	-
11,955	1,71	12,548	4,69	28,671	5,49	27,356	0,43	10,672	0,94	-	-
12,484	3,26	26,110	0,82	29,769	1,81	28,670	1,29	-	-	-	-
15,011	0,43	27,532	5,28	30,009	2,75	29,770	0,40	-	-	-	-
25,941	1,50	28,869	12,88	31,049	0,62	30,010	0,64	-	-	-	-
27,344	8,55	29,982	0,48	31,287	1,57	-	-	-	-	-	-
28,666	21,30	30,229	8,33	-	-	-	-	-	-	-	-
29,762	7,66	31,057	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-
30,004	10,95	31,289	1,87	-	-	-	-	-	-	-	-
30,817	0,60	31,530	3,78	-	-	-	-	-	-	-	-
31,045	2,49	32,832	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-
31,281	4,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32,565	0,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 24. Identificação dos compostos da condição reacional à 270 °C e 3% de fosfato de níbio.

5 min		10 min		20 min		30 min		60 min		120 min	
TR (min)	A%										
2,708	1,24	2,654	1,62	2,845	17,71	2,742	35,66	3,130	24,13	3,697	0,35
2,839	1,00	2,834	2,46	2,965	9,83	3,683	12,35	3,698	7,87	3,934	1,77
3,024	6,47	3,079	9,44	3,676	4,88	3,920	15,90	4,107	59,81	4,533	97,88
3,675	0,72	3,683	2,61	3,916	10,74	4,029	11,95	4,611	4,66	-	-
3,927	1,65	3,925	4,47	7,180	0,08	4,391	2,71	8,030	0,57	-	-
7,219	0,12	8,066	0,99	8,026	0,91	8,020	0,84	9,285	0,69	-	-
8,063	0,84	9,278	4,63	9,230	4,38	9,247	2,83	10,649	1,48	-	-
9,286	3,04	10,650	12,95	10,589	12,11	10,611	8,24	12,513	0,80	-	-
10,665	9,01	11,978	2,37	11,911	2,10	11,934	1,49	-	-	-	-
11,989	1,34	12,509	4,16	12,436	3,83	12,462	2,80	-	-	-	-
12,523	2,34	15,057	0,64	14,972	12,79	27,330	0,94	-	-	-	-
25,957	1,75	25,974	1,45	25,899	0,52	28,640	2,45	-	-	-	-
27,359	10,84	27,376	8,07	27,303	3,10	29,743	0,67	-	-	-	-
28,680	26,54	28,696	20,09	28,618	7,73	29,979	1,16	-	-	-	-
29,774	9,16	29,792	6,54	29,720	2,57	-	-	-	-	-	-
30,016	14,07	30,034	10,50	29,956	3,94	-	-	-	-	-	-
31,056	3,43	31,076	2,37	31,004	0,92	-	-	-	-	-	-
31,298	5,33	31,319	3,73	31,241	1,49	-	-	-	-	-	-
32,577	1,13	32,599	0,91	32,530	0,36	-	-	-	-	-	-



Glicerol e ácidos graxos livres
 Monoglicerídeos e diglicerídeos
 Triglicerídeos

Apêndice C – Gráficos de conversão e seletividade aparente de mono e diglicerídeos para níveis de comparação. Estes foram realizados no OringinPro 8.0.

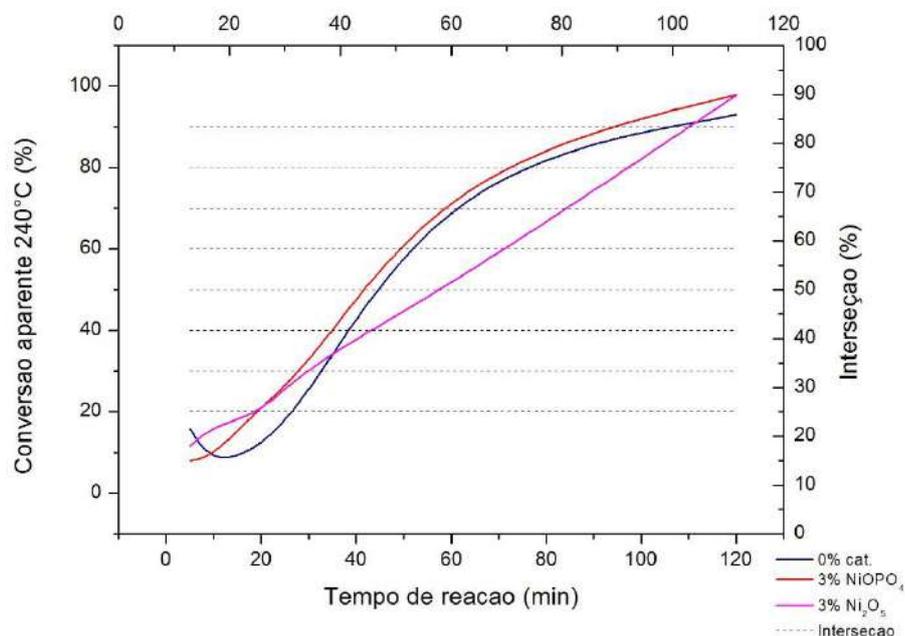


Figura 28. Conversão aparente para as 3 condições de análise em 240°C.

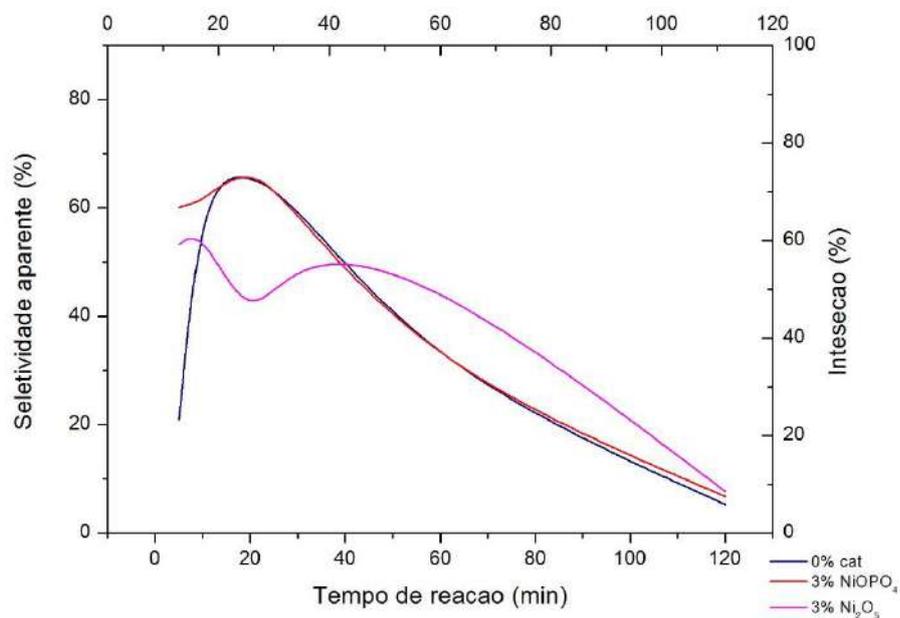


Figura 29. Seletividade aparente para as 3 condições de análise em 240°C.

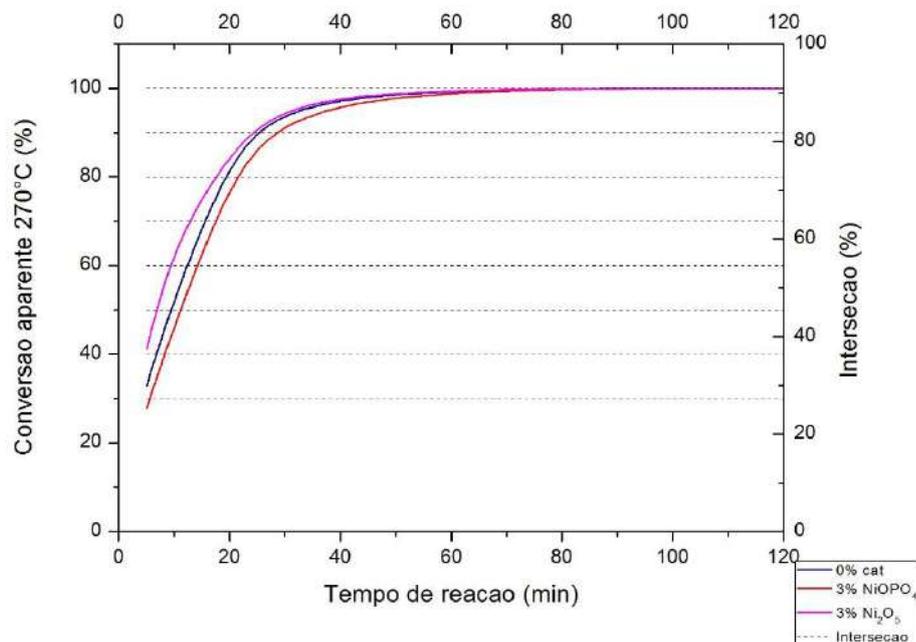


Figura 30. Conversão aparente para as 3 condições de análise em 270°C.

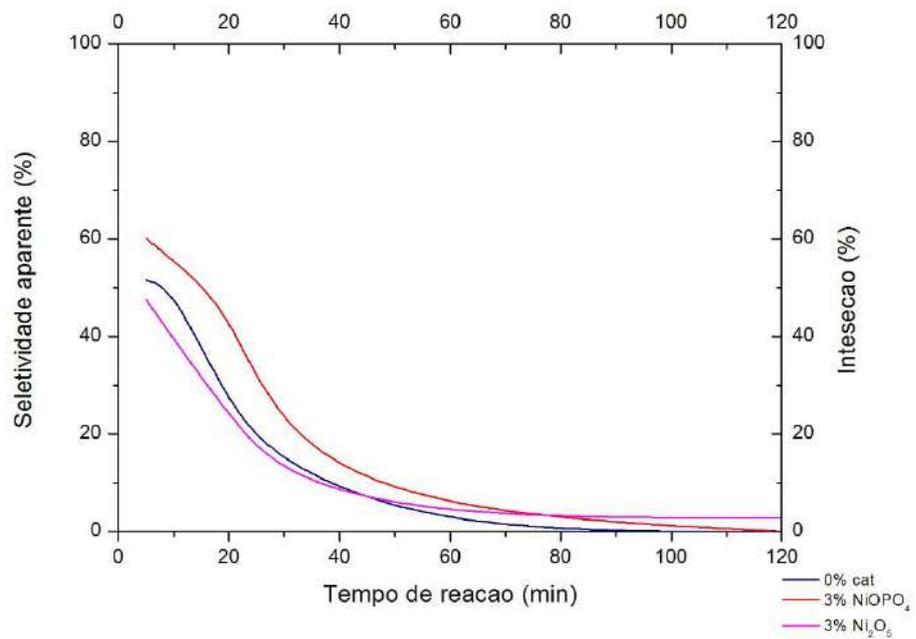


Figura 31. Seletividade aparente para as 3 condições de análise em 270°C.