

# **Reação de esterificação de ácido graxos, empregando-se glicerol como agente de alcóólise: estudo comparativo entre diferentes catalisadores**

JOSIANE CLAIRÊ SCHNEIDER<sup>1</sup>

CARLOS RODOLFO WOLF<sup>2</sup>

DIONE SILVA CORRÊA<sup>3</sup>

HERMES LUÍS NEUBAUER DE AMORIM<sup>2</sup>

MARCELO GOSMANN<sup>2</sup>

## **RESUMO**

*Neste trabalho foi avaliada a síntese de acilglicerídeos a partir de ácidos graxos, empregando-se glicerol e seis diferentes catalisadores. Empregou-se ácido caprílico, ácido linolêico e ácido olêico e os catalisadores foram ácido sulfúrico, ácido p-toluenossulfônico, dibutil-estanho, enzima lipoxyme RM IM, enzima lipoxyme TL IM e o metóxido de sódio. Realizou-se um estudo das condições de reação, como temperatura, tempo, atmosfera, concentração dos reagentes e dos catalisadores. Os acilglicerídeos obtidos foram caracterizados por absorção atômica, cromatografia gasosa, índice de iodo, índice de acidez, infravermelho e DSC. Através do delineamento experimental confirmou-se que a temperatura é o fator determinante para a obtenção dos ésteres de glicerol.*

**Palavras-chave:** ácidos graxos, glicerol, acilglicerídeos, catálise química e enzimática.

---

<sup>1</sup> Acadêmico do Curso de Química / ULBRA – Bolsista PROICT/ ULBRA

<sup>3</sup> Professor – Orientador do Curso de Química / ULBRA (dirquimica@ulbra.br)

<sup>2</sup> Professores do Curso de Química / ULBRA

## ABSTRACT

*Synthesis of Acilglycerides from glycerol and fatty acids and catalytic study. The synthesis of mono and diacilglycerides from fatty acids, glycerol and six different catalysts is the subject of this work. The fatty acids were caprylic, linoleic, oleic acids. The catalysts were sulphuric acid, p-toluenesulphonic acid, dibutyltin, lipozyme RMIM, lipozyme TLIM and sodium methoxide. A study of the reaction conditions such as temperature, time, atmosphere, reactants and catalyst concentration was performed. The products were analyzed by atomic absorption, gas chromatography, iodine index, pH, infrared spectroscopy and DSC. DOE has shown that temperature is the key factor for the production of glycerol esters.*

**Key words:** *fatty acids, glycerol, acilglycerides, chemical and enzyme catalyst.*

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa o desenvolvimento de derivados do glicerol, como di e monoacilglicerídeos de ácidos graxos, cujo interesse se fundamenta no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. Foram estudadas estratégias para a obtenção dos ésteres de ácidos graxos como aplicabilidade de diferentes tipos de catalisadores (ácidos, básicos e enzimas) e condições reacionais.

O processo global de esterificação, empregando o glicerol, é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual mono, di, triacilglicerídeos são formados. Vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador, razão molar ácido graxo / glicerol, temperatura, pureza dos reagentes entre outros têm uma influência no curso da esterificação. Por ser o glicerol um subproduto proveniente do processo de saponificação, como também da síntese de biodiesel este trabalho pode gerar uma demanda de sua utilização no estado bruto, levando ao incremento e criação de novos mercados com grande potencial de crescimento. A partir da esterificação do glicerol podem ser obtidos produtos com propriedades farmacológicas ou de

interesse industrial, como auxiliares de processo, seja como desmoldantes ou como auxiliares de fluxo em injetoras. Os objetivos específicos deste trabalho são: A) Delineamento Experimental visando à otimização das condições de síntese de diglicerídeos e monoglicerídeos partindo de ácido oléico; B) Desenvolvimento de metodologia de caracterização dos produtos obtidos; C) Avaliação de diferentes ácidos graxos na síntese de monoglicerídeos; D) Integração entre os aspectos científicos e a natureza tecnológica de um processo potencialmente viável a nível econômico.

## MATERIAL E MÉTODOS

A reação de esterificação com catalisador químico foi efetuada em balão de fundo redondo de três bocas adaptado a um Dean-Stark, um condensador de refluxo e um termômetro. A mistura reacional (glicerol, ácido graxo e catalisador) foi agitada e gradualmente aquecida, até atingir a temperatura pré estabelecida. O acompanhamento da reação foi feito empregando cromatografia de camada delgada e medida do índice de acidez. Ao atingir o

índice de acidez inferior a 5 mg/KOH a reação foi interrompida. A mistura obtida foi vertida para um funil de separação, ocorrendo separação das fases, glicerol residual e acilglicerídeos do ácido graxo. A coloração do produto foi ama-

relo claro, sendo comparada com o padrão de coloração Gardner. A metodologia descrita acima foi aplicada em todas as reações via catálise química. A tabela 1 mostra condições e resultados referentes a algumas reações efetuadas.

**Tabela 1** - Parâmetros referentes a algumas reações via catálise química.

Reação	Glicerol : Ác. Graxo	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	I.A (mg/KOH)	Rendimento global (%)	Monoacilglicerídeo (%)	Diacilglicerídeo (%)
1	1:1	13	125	87,5	---	---	---
2	4:1	9	180	47,6	90,6	---	---
3	5:1	10	160	1,0	81,6	28,2	44,4
4	5:1	12	170	5,6	70	55,9	15,2
5	5:1	12	160	2,2	88,5	46,2	26,1
6	5:1	12	160	1,9	95,8	44,3	36,9
7	5:1	14	160	3,5	92,8	61,6	19,6
8	5:1	15	160	1,5	87,7	42,8	42,4
9	5:1	20	160	3,1	95,8	49,6	---
10	5:1	20	160	1,0	98,5	7,0	72,5
11	5:1	25	160	2,5	81,7	48,3	30,6

A reação 9 foi realizada com o ácido graxo caprílico, as reações 7 e 11 foram realizadas com linolêico, e as demais com olêico. As reações 2 e 11 foram realizadas com 0,3 % de catalisador sobre a massa total dos reatantes, as outras reações foram realizadas com 0,15% de catalisador. A atmosfera usada nas reações 1 e 2 foi ar, as reações 6 e 8 foram realizadas à vácuo e as demais reações atmosfera de nitrogênio.

As esterificações via catálise enzimática seguiram o procedimento geral descrito a seguir,

sendo as condições gerais de cada reação apresentadas na Tabela 2. Em balão de fundo redondo foi adicionado, na ordem, glicerol, ácido graxo e a enzima. A solução foi deixada sob agitação e a temperatura controlada ou ambiente por diferentes períodos de tempo. Após o término, a solução contendo os reatantes foi transferida para funil de separação ou proveta e deixada em repouso até a separação das fases. As condições de acompanhamento de cada reação seguiram os procedimentos descritos anteriormente para as reações conduzidas com catalisador químico.

**Tabela 2** - Condições de reação para algumas esterificações catalisadas por enzima.

Reação	G:O	t (h)	T (°C)	Enzima	mE (g)	Acidez	%P			
							%A	T	m	d
2.1	5 / 1	24	amb.	RM	5	7,8	6	94	40	54
2.2	5 / 1	96	amb.	RM	5	4,5	15	85	59	41
2.3	5 / 1	48	amb.	RM	25	12,8	12	88	42	46
2.4	5 / 1	24	amb.	RM	5	62	34	66	36	30
2.5	4 / 1	96	amb.	TL	50	10,2	86	14	4,5	9,5

**amb.**: temperatura ambiente; **G:O**: relação molar glicerol:ácido oleico; **mE(g)**: massa em gramas de enzima utilizada; **%R**: rendimento do produto recuperado; **Acidez**: índice de acidez em mgKOH; **I**: índice de iodo; **A%**: percentual de ácido determinado por CG; **%P**: percentual de éster determinado por CG (**T**: percentual total; **m**: percentual de produto monoesterificado; **d**: percentual de produto diesterificado).

Cada acilglicerídeo obtido foi caracterizado através do índice de acidez, empregando-se 2g de amostra que foi titulada com NaOH até a viragem do indicador. O índice de iodo foi também realizado, a amostra foi dissolvida em diclorometano, adicionado uma solução de iodo-cloro e então o frasco foi fechado, agitado e mantido em ausência de luz. A seguir foi adicionada uma solução de iodeto de potássio. A solução foi então titulada com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  até que a coloração amarela quase desaparecesse, então foi adicionado indicador amido, continuou-se a titulação até que a fase inferior virasse da coloração rosada para incolor. A quantificação de mono, di e triacilglicerídeos foi realizada por cromatografia gasosa (CG). A amostra foi pesada em um vial e adicionada uma solução de tricaprilina e bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida. As condições de análise foram: coluna DB1 (apolar), 6 m, volume injetado 1,0 mL, razão de split 100:1, temperatura injetor 350° C, temperatura detector 360° C, temperatura inicial 130° C, tempo inicial 2 min, rampa 20° C/min até 350° C e tempo final 4 min. O espectro no FT-IR foi obtido em equipamento Nicolet – Magna IR 560, com as seguintes configurações: resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , n° de condições (scans) 16, ganho 1, velocidade 0,6329, abertura 100%, apodização Happ-Genzel e detector DTGS-KBr. A análise térmica diferencial de varredura (DSC) foi realizada para algumas amostras, o aparelho utilizado foi DSC 2010 – Differential Scanning Calorimeter, marca TA Instruments. O método utilizado foi uma rampa de 10° C/min até a temperatura de 350° C.

Foram realizadas medidas de absorção atômica nos acilglicerídeos que foram sintetizados com

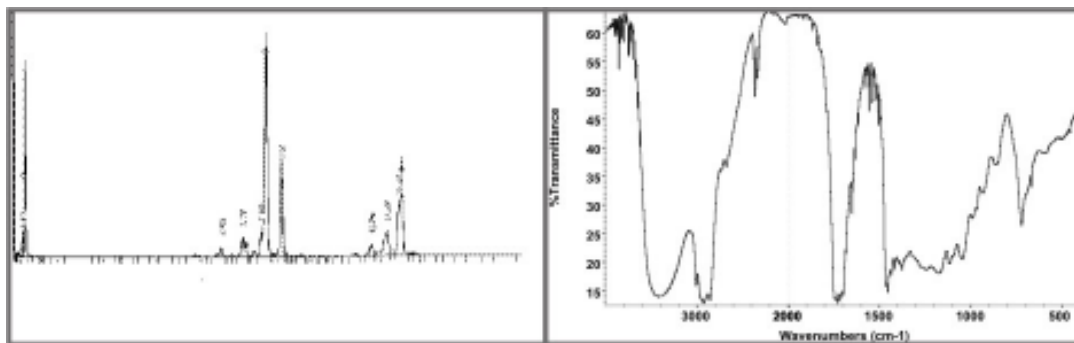
o catalisador dibutil-estanho, afim de quantificar o resíduo de estanho no produto final. Estas análises foram efetuadas a partir da digestão em forno de microondas com vasos selados, utilizando-se misturas de ácidos apropriados para extração do estanho, o modelo utilizado MHS-10 marca Perkin-Elmer, acoplado à Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo 4000.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os melhores resultados, na síntese química, foram obtidos com o emprego de uma razão de 1:5 de ácido graxo e glicerol, e a temperatura na faixa de 160° C. O tempo de esterificação para obtenção de bons rendimentos no produto foi em torno de 12 horas.

Nestas condições reacionais, o índice de acidez encontrado foi inferior a 3 mg/KOH.

Na Figura 1a pode-se observar o cromatograma do acilglicerídeo número 3. A análise espectroscópica no infravermelho foi realizada para algumas amostras, a Figura 1b mostra o espectro de IR do acilglicerídeo nº 3. O índice de iodo, usado para medir o grau de insaturação do produto, encontrou-se na faixa de 75 a 80. A análise por absorção atômica mostrou 0,581 +/- 0,006 mg de Sn/g de amostra no produto final, traços considerados desprezíveis, nas reações onde foi utilizado o catalisador dibutil-estanho. Dentre as variáveis do processo, o fator mais importante observado foi a temperatura da reação, isto pode ser confirmado pelo delineamento experimental realizado através do programa *Design Expert Plot*.



**Figura 1** - (a) Cromatograma do acilglicerídeo n° 3 (b) Espectro de FT-IR do acilglicerídeo n° 3.

A síntese dos derivados acilglicerídeos, via catálise química, pode ser realizada com êxito, empregando-se diferentes catalisadores e glicerol como reagente usado em excesso, o que é conveniente visto ser este um subproduto proveniente do processo de saponificação e também da síntese de Biodiesel. As condições ideais de síntese para obtenção de acilglicerídeos com índice de acidez inferior a 3 mg/KOH foi em torno de 12 horas de aquecimento à temperatura de 160° C, obtendo-se assim rendimento superior a 90% e formação majoritária de mono e diacilglicerídeos .

Na síntese enzimática os dados obtidos apontam para que o tempo de reação ótimo situa-se entre 24 e 48 horas, dependendo da quantidade de enzima utilizada. Nestas condições, foram observadas conversões entre 71 e 94 %. No que concerne ao rendimento (taxa de conversão) dos produtos, pode-se argumentar que, independente da temperatura, nas reações de transesterificação catalisadas por enzima a água desempenha papel fundamental, determinando, mesmo em quantidades pequenas, o sentido principal da reação. Esta observação deve ser considerada do ponto de vista da obtenção de produtos em escala industrial, já que o emprego do ácido e do glicerol comerciais dependerá de uma etapa prévia de secagem (implicando em aumento

de custo no processo), antes do emprego dos mesmos nas reações enzimáticas.

**Apoio:** Empresa Tecpon e ULBRA

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARVALHO, P.O. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p.75-80, 2003.
- FABER, K. *Biotransformations in organic chemistry*. 3.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
- HEIZIR F; MENDES, A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n.1, p.146-156, 2004.
- OTERA, J. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1449, 1993.
- WILEY, J.; SONS, C. *Kirk-Othmer In Encyclopedia of Chemical Technology*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., v.11, p.921, 1980.