

## Artigo

## Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos Lamelares

Gomes, J. H.; Cordeiro, C. S.\*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 3-10. Data de publicação na Web: 29 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Preliminary Studies of Glycerolysis of Palm Oil Catalyzed by Layered Carboxylates

**Abstract:** The monoglycerides are traditionally produced from the glycerolysis of vegetable oils using alkaline catalysts in homogeneous medium and high temperatures, resulting in a material contaminated with soap and bitter taste. In this work the commercial zinc stearate (EZ) was used as a new heterogeneous catalyst for the glycerolysis of palm oil. It was possible to obtain a mixture of glycerides, with similar chemical composition to industrially obtained by the traditional method, when the experiments were conducted at 170° C with molar ratio glycerol: oil of 2: 1 for 2 h with 5% catalyst. EZ was characterized before and after use by X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transform and was observed to maintain the lamellar structure after the reactions.

**Keywords:** Glycerolysis; layered carboxylates; palm oil.

### Resumo

Os monoacilgliceróis tradicionalmente são produzidos a partir da glicerólise de óleos vegetais utilizando catalisadores alcalinos em meio homogêneo e elevadas temperaturas, resultando em um material contaminado com sabões e com sabor amargo. Neste trabalho o estearato de zinco comercial (EZ) foi utilizado como um novo catalisador heterogêneo para a glicerólise do óleo de palma. Foi possível obter uma mistura de acilgliceróis, com composição química semelhante a obtida industrialmente pelo método tradicional, quando os experimentos foram conduzidos a 170°C, com razão molar glicerol:óleo de 2:1, por 2 h com 5% de catalisador. O EZ foi caracterizado antes e após o uso por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, tendo sido observada a manutenção da estrutura lamelar após as reações.

**Palavras-chave:** Glicerólise; carboxilatos lamelares; óleo de palma.

\* Universidade Federal do Paraná, Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-980 Curitiba-PR, Brasil.

✉ [claudiney@quimica.ufpr.br](mailto:claudiney@quimica.ufpr.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20170002](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170002)

## Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos Lamelares

Juliane H. Gomes, Claudiney S. Cordeiro\*

Universidade Federal do Paraná, Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ),  
Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-980 Curitiba-PR, Brasil.

\* [claudiney@quimica.ufpr.br](mailto:claudiney@quimica.ufpr.br)

*Recebido em 23 de março de 2016. Aceito para publicação em 29 de dezembro de 2016*

1. Introdução
2. Procedimentos Experimentais
  - 2.1. Materiais
  - 2.2. Métodos
3. Resultados e Discussão
  - 3.1. Caracterização da matéria-prima
  - 3.2. Glicerólise do óleo de palma
  - 3.3. Caracterização dos carboxilatos lamelares
4. Conclusão

### 1. Introdução

A substituição parcial do óleo diesel por biodiesel tem contribuído para o aumento da disponibilidade de glicerina no mercado. Cerca de 10 m<sup>3</sup> de glicerina são obtidos para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido.<sup>1</sup> Com isso, a necessidade de converter o glicerol em produtos de maior valor agregado é um dos gargalos tecnológicos que influi na viabilidade econômica do processo de produção do biodiesel.<sup>2</sup> Dentre as muitas opções para modificação química do glicerol, destacam-se a obtenção de monoacilgliceróis, substâncias que são comumente utilizadas como surfactantes nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. Os

monoacilgliceróis podem ser sintetizados por meio da esterificação do glicerol com ácidos graxos ou por meio da transesterificação (glicerólise) de óleos vegetais com o glicerol.<sup>3</sup>

A glicerólise é o processo industrial mais comum para obtenção de monoacilgliceróis. No processo tradicional são utilizados como catalisadores os hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos em temperaturas da ordem de 220-250°C. Além do alto consumo de energia, a temperatura elevada favorece a degradação parcial dos acilgliceróis, levando a formação de um produto escuro e com sabor de queimado. A composição química do material obtido após a glicerólise é dependente de muitas variáveis de processo, porém, usualmente é obtida uma mistura de 35-60 % de

monoacilgliceróis, 35-50 % de diacilgliceróis e 1-20 % de triacilgliceróis. Naturalmente os sais de ácidos carboxílicos (sabões) produzidos como subprodutos ficam incorporados no produto final.<sup>4</sup>

Como alternativa ao processo industrial há vários trabalhos propondo o uso de enzimas como catalisadores na glicerólise de óleos vegetais. Entre as vantagens associadas ao uso de lipases pode-se citar as condições de reação mais brandas e a maior seletividade, que possibilita a obtenção de um produto com maior grau de pureza. Entre as desvantagens, pode-se citar o custo elevado do catalisador enzimático e a baixa estabilidade operacional.<sup>4</sup>

O uso de catalisadores heterogêneos no processo de glicerólise ainda é pouco comum. Em um dos poucos trabalhos disponíveis, os autores utilizam hidróxidos duplos lamelares (HDLs) em reações de transesterificação do oleato de metila com glicerol. Os HDLs foram ativados em mufla sob fluxo de  $N_2$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  por 8 h. Os óxidos assim obtidos foram reidratados sob temperatura ambiente em fluxo  $N_2$  e livre da presença de  $CO_2$ . Os resultados mostraram que os HDLs do sistema Li/Al apresentam melhores resultados que MgO ou os HDLs do sistema Mg/Al devido a formação de sítios básicos de Lewis mais fortes.<sup>5</sup>

Neste trabalho, se propõe o uso do estearato de zinco comercial (EZ) como catalisador em reações de glicerólise do óleo de palma. Este material é um catalisador ativo em reações de esterificação e transesterificação para produção de monoésteres alquílicos.<sup>6,7</sup>

Os carboxilatos de zinco, obtidos de cadeias saturadas de ácidos carboxílicos, obedecem a fórmula  $Zn(C_nH_{2n+1}COO)_2$ . Nestes compostos, o íon  $Zn^{2+}$  ocupa o centro de um tetraedro regular, coordenando com grupos carboxilatos bidentados.<sup>8</sup> A atividade catalítica destes materiais é atribuída a acidez de Lewis dos cátions metálicos. Estes, por meio de uma reação ácido-base, interagem com o oxigênio do grupamento carbonila, por

consequência, aumentam a eletrofilicidade do carbono e, assim, facilitam a sua reação com nucleófilos.<sup>9,10</sup>

## 2. Procedimentos Experimentais

### 2.1. Materiais

O óleo de palma e o estearato de zinco comercial utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos, respectivamente, pela Agropalma (Belém, PA) e pela SIM Estearina Indústria e Comércio (Curitiba, PR). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

### 2.2. Métodos

O índice de acidez do óleo de palma foi determinado utilizando-se a norma AOCS Ca 5a-40 (*American Oil Chemists' Society*), que consiste na titulação de uma solução contendo aproximadamente 1 g de amostra com uma solução padronizada de hidróxido de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

Para determinação do índice de saponificação do óleo de palma foi utilizada a norma AOCS Cd-3-25. O método consiste na saponificação do material graxo mediante o aquecimento sob refluxo de 2 g de amostra em 50 mL de solução de hidróxido de potássio  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  por 30 min. A quantidade de base remanescente é determinada por titulação com solução padronizada  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico. O índice de saponificação é expresso como o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1 g de amostra. Este índice foi utilizado para determinar a massa molar média do óleo de palma.

As reações foram conduzidas em um reator pressurizado de 100 mL dotado de agitação mecânica, modelo *miniclave drive* fabricado pela *Büchiglass*. A pressão dentro do vaso de reação correspondeu à pressão de

vapor do componente mais volátil presente no meio. Em todos os experimentos, a rotação do motor foi fixada em 500 rpm (rotações por minuto). As reações foram conduzidas com 5 % de catalisador ( $\text{m m}^{-1}$ ), medido em relação à massa de óleo de palma, e com razão molar glicerol:óleo de palma de 2:1. A temperatura de reação variou de 100 a 170 °C.

Os acilgliceróis foram quantificados por cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando um aparelho *Waters* modelo 1515, com duas colunas Progel - TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm) em série, mantidas a 45 °C e eluídas com tetra-hidrofurano (THF) a uma vazão de 0,8 mL  $\text{min}^{-1}$ . A análise quantitativa foi efetuada por padronização externa com base em soluções de triacilglicerol (1,2,3-tri-[(*cis*)-9-octadecenoil]-glicerol ou trioleína), diacilglicerol (1,3-di-[(*cis*)-9-octadecenoil]-glicerol ou dioleína) e monoacilglicerol (1-mono-[(*cis*)-9-octadecenoil]-rac-glicerol ou monooleína).

Os carboxilatos lamelares foram analisados, antes e após o uso como catalisadores, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) em um aparelho *Bomem Michelson MB1000*. As pastilhas de brometo de potássio foram preparadas após a mistura de 1 % da amostra de teste em KBr seco e prensagem a 7 ton. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e aquisição de 16 varreduras.

A análise dos carboxilatos lamelares, antes e após o uso como catalisadores, por difração de raios X (DRX) foi conduzida em um aparelho *Shimadzu DRX-6000* com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) operando a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de 1 °C  $\text{min}^{-1}$  de 3 a 40° em 2  $\theta$ .

O estearato de zinco comercial (EZ) teve o seu perfil de ácidos graxos determinado por cromatografia em fase gasosa (GC). Em um procedimento típico, cerca de 1 g de EZ foi adicionado a 150 mL de ácido clorídrico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  sob agitação a 75 °C por 2 h. O meio

de reação foi resfriado a temperatura ambiente para precipitação de material sólido. O material foi então filtrado e lavado com porções de água destilada até o pH neutro das águas de lavagem, usando vermelho de metila como indicador, com posterior secagem em estufa a 45 °C por 12 h. Após este período, os ácidos graxos foram esterificados a ésteres metílicos e analisados por GC, conforme os procedimentos descritos a seguir.

A esterificação dos ácidos graxos supracitados foi conduzida com razão molar metanol:ácidos graxos 100:1, a 60 °C por 90 min. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi utilizado como catalisador. Terminada a reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, quando foi adicionado água destilada. A suspensão foi transferida para um funil de decantação, com adição de heptano. O sistema foi agitado vigorosamente e depois mantido em repouso para a separação de fases. A fase heptânica foi coletada e a fase aquosa extraída novamente com heptano. Os extratos heptânicos foram reunidos e lavados com água destilada até pH neutro. A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e, em seguida, analisada por CG.

O perfil de ácidos graxos do EZ foi determinado por GC. Foi utilizado um cromatógrafo *Shimadzu*® GC-7AG com detector de ionização de chama. A separação dos componentes foi realizada em uma coluna capilar *Zebtron*® ZB-WAX (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ ). O gás de arraste utilizado foi o  $\text{H}_2$  em um fluxo de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ , enquanto que o volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$  em razão de “split” de 1:20. As temperaturas do detector e do injetor foram ajustadas em 250 °C, com uma programação de aquecimento de 150 °C até 240 °C a uma taxa de 16 °C  $\text{min}^{-1}$ , permanecendo a 250 °C até a eluição total dos componentes. A identificação de cada composto foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos na faixa de oito a vinte e quatro carbonos. A quantificação de cada um dos componentes

foi realizada pela adição de um padrão interno de heptadecanoato de metila.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização da matéria-prima

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na caracterização físico-química do óleo de palma. A quantidade de material graxo presente no óleo que teoricamente poderia ser transformada em monoacilgliceróis foi

estimada utilizando-se o índice de saponificação. Este índice também foi utilizado na determinação da massa molar média do óleo de palma, parâmetro importante para se estabelecer as relações estequiométrica para as reações. O índice de acidez determinado para o óleo de palma é relativamente baixo. Como o catalisador utilizado neste trabalho é bifuncional, ou seja, capaz de catalisar reações de esterificação e transesterificação, espera-se que essa pequena quantidade de ácidos graxos livres tenha sido consumida no processo de produção dos acilgliceróis.<sup>7</sup>

**Tabela 1.** Caracterização físico-química do óleo de palma

Parâmetro	Método	Unidade	Resultado
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25	mgKOH g <sup>-1</sup>	196,23
Densidade (25 °C)	-	g mL <sup>-1</sup>	0,918
Índice de acidez	AOCS Ca-5a-40	mgKOH g <sup>-1</sup>	0,32
Massa molar média	-	g mL <sup>-1</sup>	857,67

#### 3.2. Glicerólise do óleo de palma

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos na glicerólise do óleo de palma. Todas as reações foram conduzidas com razão molar glicerol:óleo de palma de 2:1 e com 5 % de catalisador em relação à massa de material graxo. Após 1 h de reação a conversão em

monoacilgliceróis foi baixa em temperaturas mais brandas (100 e 115 °C). Comparando os experimentos 2 e 3, observa-se que, quando a temperatura é elevada de 115 para 170 °C, a conversão em monoacilgliceróis é elevada em mais de 20 pontos percentuais. Sendo assim, os demais experimentos foram realizados a 170 °C, porém, com intervalos de tempo de até 6 h.

**Tabela 2.** Resultados obtidos no processo de glicerólise, utilizando-se 5% de catalisador e razão molar glicerol:óleo de palma de 2:1

Experimento	T (h)	t (°C)	Mono	Di	Tri	GL
1	1	100	2,4	15,6	81,4	0,6
2	1	115	6,5	18,0	75,1	0,4
3	1	170	29,8	48,9	20,4	0,9
4	2	170	35,1	48,3	16,5	0,1
5	4	170	40,3	45,7	13,5	0,5
6	5	170	38,3	47,3	14,1	0,3
7	6	170	45,2	43,6	10,6	0,6

T = tempo, t = temperatura, Mono = monoacilgliceróis, Di = diacilgliceróis, Tri = triacilgliceróis e GL = glicerol.

O resultado obtido no experimento 4 (Tabela 2) mostra que, após 2 h de reação a 170 °C, foi obtida uma mistura de acilgliceróis cuja composição química é análoga à obtida industrialmente, em um processo que utiliza os hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos como catalisadores.<sup>4</sup> Os resultados mostram ainda uma sensível variação na quantidade percentual de monoacilgliceróis quando os experimentos são conduzidos por intervalos de tempos mais longos. Comparando os experimentos 7 e 4, observa-se um acréscimo de praticamente 10 pontos percentuais quando o tempo de residência no reator aumentou de 2 para 6 h. Porém, a não ser que se busque maximizar o teor de monoacilgliceróis no processo, os resultados sugerem que as reações podem ser

conduzidas com intervalos de tempo de 2 h, já que, nesta condição, conforme já citado, pode-se obter um produto análogo ao obtido no processo industrial tradicional.

### 3.3. Caracterização dos carboxilatos lamelares

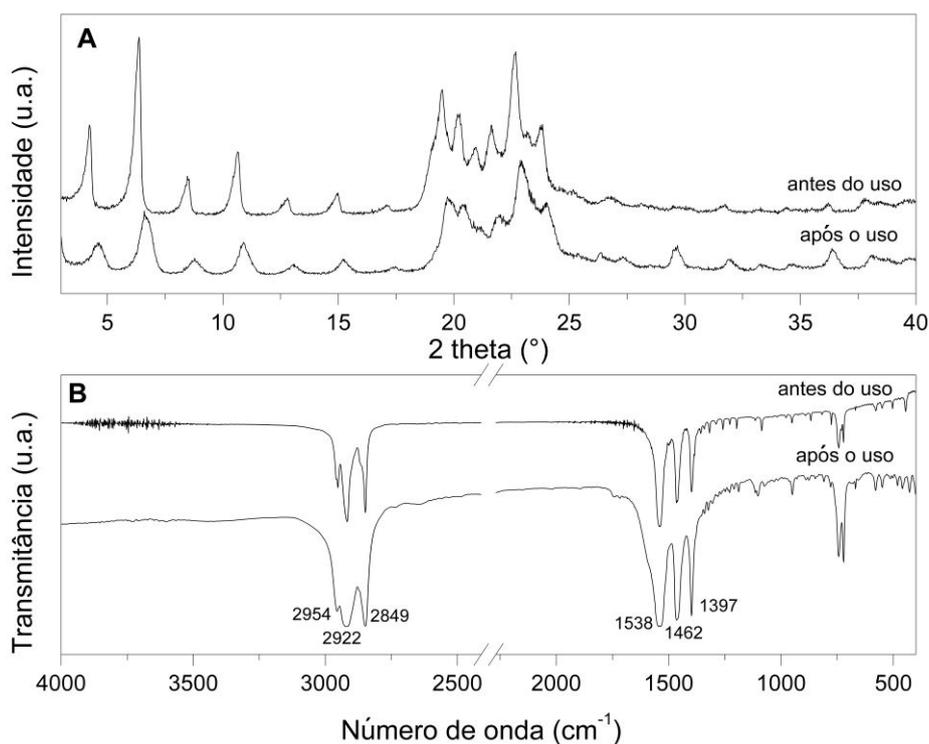
Os resultados obtidos na determinação do perfil de ácidos graxos do EZ por CG são apresentados na Tabela 3. Observa-se que o estearato (51,03 %) e o palmítico (43,071 %) são os principais íons carboxilato coordenados aos íons  $Zn^{2+}$ . A elevada concentração de íons carboxilato saturados favorece o empacotamento das lamelas.

**Tabela 3.** Composição química em ácidos graxos do estearato de zinco comercial

Ácido Graxo	Nome	Quantidade (%)
C 14:0	Mirístico	2,50
C 16:0	Palmítico	43,71
C 18:0	Esteárico	51,08
C 18:2	Linoleico	0,60
Outros ácidos graxos	-	2,11

A Figura 1A mostra os difratogramas de raios X (DRX) do EZ antes e após o uso como catalisador na glicerólise do óleo de palma. Os valores de espaçamento basal do EZ foram determinados de acordo com a Lei de Bragg. Antes do uso no processo catalítico, o espaçamento basal determinado para o EZ foi de 41,8 Å, compatível com o estearato de zinco. Conforme apresentado na Tabela 3, o íon estearato é o carboxilato majoritário presente no EZ e, considerando que este é o componente de maior cadeia hidrocarbônica, também era esperado que o valor do espaçamento basal fosse determinado pelo carboxilato com o maior número de átomos carbonos. O espaçamento basal determinado para o EZ após o uso no processo catalítico foi de 38,6 Å (Figura 1A), sendo coerente com

o palmítico de zinco. O ponto de fusão do EZ é 136 °C, como as reações foram conduzidas a 170 °C, o EZ foi utilizado no estado fundido durante o processo catalítico.<sup>8</sup> Sendo assim, é possível que parte dos íons estearato originalmente presentes na estrutura do EZ tenham sido substituídos por íons carboxilatos com menor cadeia hidrocarbônica. Esta proposta é coerente com o tipo de empacotamento destes materiais lamelares, que é favorecido por cadeias hidrocarbônicas curtas e saturadas. Cabe ressaltar ainda que, esta mudança na composição química em ácidos graxos quando carboxilatos lamelares são utilizados como catalisadores já foi observada em reações de esterificação e transesterificação simultâneas.<sup>7</sup>



**Figura 1.** Difratoograma de raios X (A) e espectro de infravermelho com transformada de Fourier (B) do estearato de zinco comercial (EZ) antes e após o uso como catalisador na glicerólise do óleo de palma

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) do EZ antes e após o uso no processo catalítico é apresentado na Figura 1B. Observa-se bandas centradas em 2954, 2922 e 2849  $\text{cm}^{-1}$ ; referentes a deformações axiais de ligações C-H em carbonos metílicos e metilênicos; 1462  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular da ligação C-H em carbonos metilênicos; e bandas centradas em 1538 e 1397  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a modos de vibração do ânion carboxilato.<sup>8</sup>

Ambos os espectros de IVTF confirmam a presença de íons carboxilato e, ambos os difratogramas de raios X são coerentes com a estrutura de carboxilatos lamelares. Sendo assim, embora possivelmente a composição química em ácidos graxos do EZ tenha sido alterada durante o processo catalítico, um carboxilato lamelar foi recuperado após o uso do EZ na glicerólise do óleo de palma.

#### 4. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o estearato de zinco comercial é um catalisador ativo em reações de glicerólise do óleo de palma, possibilitando a obtenção de uma mistura de acilgliceróis com uma composição química similar a obtida com os catalisadores homogêneos tradicionais. No entanto, com o uso do catalisador lamelar o processo pode ser conduzido em temperaturas mais brandas, 170  $^{\circ}\text{C}$  ao invés de 220-250  $^{\circ}\text{C}$ , e com isso, se reduz a possibilidade de degradação do material graxo. É preciso considerar ainda que, ao contrário dos catalisadores alcalinos utilizados na glicerólise tradicional em meio homogêneo, o catalisador lamelar possivelmente poderá ser reutilizado no processo, já que os espectros de infravermelho e os difratogramas de raios X atestam que a estrutura de carboxilato

lamelar foi mantida após o processo.

## Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq, à FINEP e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Glicerocímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* **2009**, *32*, 639. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Umpierre, A. P.; Machado, F. Glicerocímica e Valorização do Glicerol. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 106. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of Glycerol. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 13. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V. H.; de Castro, H. F. Monoglicéridos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova* **2008**, *31*, 1514. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Corma, A.; Hamid, S. B. A.; Iborra, S.; Velty, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 340. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Lisboa, F. S.; Gardolinski, J. E. F. C.; Cordeiro, C. S.; Wypych, F. Layered Metal Laurates as Active Catalysts in the Methyl/Ethyl Esterification Reactions of Lauric Acid. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 46. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Ramos, L. P.; Brugnago, R. J.; da Silva, F. R.; Cordeiro, C. S.; Wypych, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. *Química Nova* **2015**, *38*, 46. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Taylor, R. A.; Ellis, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) *n*-alkanoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *68*, 99. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>9</sup> Cordeiro, C. S.; da Silva, F. R.; Marangoni, R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. LDHs Instability in Esterification Reactions and Their Conversion to Catalytically Active Layered Carboxylates. *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 763. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Cordeiro, C. S.; da Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [[CrossRef](#)]