

## Artigo

## Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Óxidos Nanoestruturados Obtidos por Calcinação de Hidróxidos Duplos Lamelares

Sikora, F.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S.\*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (4), 1122-1134. Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2019

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

### Preliminary Studies of Palm Oil Glycerolysis Catalysed by Nanostructured Oxides Obtained by Calcination of Layered Double Hydroxides

**Abstract:** Monoacylglycerols are nonionic surfactants traditionally produced from the glycerolysis of vegetable oils using alkaline catalysts in homogeneous medium and high temperatures, resulting in materials contaminated with soaps and with a bitter taste. In this work, the nanostructured oxides obtained by calcination of the layered double hydroxide  $Mg_2Al-CO_3$  were used as catalysts in the glycerolysis of palm oil. It was possible to obtain a mixture of acylglycerols with similar chemical composition as obtained industrially by the traditional method when the experiments were conducted at 175 °C, with molar ratio glycerol:palm oil 2:1, for 2 h with 5 % catalyst ( $m\ m^{-1}$ ). The nanostructured oxides were characterized by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy before and after the use as catalyst, and no structural changes were detected after the reactions. However, a small decrease in the conversion to mono and diacylglycerols was observed after the catalysts reuse experiments.

**Keywords:** Glycerolysis; layered double hydroxides; biosurfactants, nanostructured oxides.

### Resumo

Os monoacilgliceróis são surfactantes não-iônicos produzidos tradicionalmente a partir da glicerólise de óleos vegetais utilizando catalisadores alcalinos em meio homogêneo e em altas temperaturas, resultando em materiais contaminados com sabões e com sabor amargo. Neste trabalho, os óxidos nanoestruturados obtidos pela calcinação do hidróxido duplo em camadas  $Mg_2Al-CO_3$  foram utilizados como catalisadores na glicerólise do óleo de palma. Foi possível obter uma mistura de acilgliceróis com composição química semelhante à obtida industrialmente pelo método tradicional quando os experimentos foram conduzidos a 175 °C, com relação molar glicerol:óleo de palma 2:1, por 2 h com 5 % de catalisador ( $m\ m^{-1}$ ). Os óxidos nanoestruturados foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier antes e após o uso como catalisador, não sendo detectadas alterações estruturais após as reações. No entanto, uma pequena diminuição na conversão para mono e diacilgliceróis foi observada em experimentos de reuso do catalisador.

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

\* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

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

DOI: [10.21577/1984-6835.20190077](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190077)

## Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Óxidos Nanoestruturados Obtidos por Calcinação de Hidróxidos Duplos Lamelares

Felipe Sikora, Fernando Wypych, Claudiney Soares Cordeiro\*

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

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

*Recebido em 9 de outubro de 2018. Aceito para publicação em 4 de julho de 2019*

### 1. Introdução

### 2. Procedimentos Experimentais

#### 2.1. Materiais

#### 2.2. Métodos

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização da matéria-prima

#### 3.2. Caracterização do catalisador

#### 3.3. Glicerólise do óleo de palma

#### 3.4. Reuso do catalisador

#### 3.5. Determinação de propriedades surfactantes dos produtos de reação

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

Surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica em que se observa a presença de grupamentos formados por átomos com elevada diferença de eletronegatividade. Em função destas características, esses compostos possuem grande interesse comercial e são largamente utilizados em vários setores, como nas indústrias farmacêutica e petroquímica.<sup>1,2</sup>

Usualmente os surfactantes são

subdivididos em quatro classes. De acordo com a presença de carga formal negativa ou positiva na porção orgânica, os surfactantes são classificados como aniônicos ou catiônicos, respectivamente. Já os Zwitteriônicos possuem ambas as cargas formais, positiva e negativa, na mesma estrutura. Por fim existem ainda os surfactantes não iônicos, em que não se observa a presença de cargas formais. Dentre a classe dos não iônicos encontram-se os biosurfactantes; que são substâncias de origem renovável, biodegradáveis, possuem baixa toxicidade e capacidade surfactante semelhante aos obtidos por via

petroquímica.<sup>2-4</sup>

Dentre os biossurfactantes comuns se pode destacar os acilgliceróis: monoacilglicerol (MAG) e o diacilglicerol (DAG), que possuem, respectivamente, uma ou duas moléculas de ácidos graxos saturados ou insaturados esterificados com o glicerol.<sup>5,6</sup> Esses compostos podem ser obtidos a partir de quatro rotas tecnológicas: esterificação de ácidos graxos com glicerol, transesterificação de ésteres graxos com glicerol, hidrólise de triacilgliceróis (TAG) e a transesterificação de TAG com glicerol (glicerólise).<sup>7</sup>

A glicerólise é o processo tradicional para a síntese de biossurfactantes. 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 à formação de um produto de cor escura e com odor 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 45-55 % de MAG, 38-45 % de DAG e 8-12 % de TAG. Naturalmente os sais de ácidos carboxílicos (sabões) obtidos como subprodutos ficam incorporados no produto final.<sup>7-9</sup>

Como alternativa ao processo tradicional há vários trabalhos propondo o uso de enzimas como catalisadores na glicerólise de óleos vegetais. Entre as vantagens associadas ao uso de lipases se pode 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, se pode citar o custo elevado do catalisador enzimático e a baixa estabilidade operacional.<sup>10-12</sup>

Embora ainda seja pouco comum, os catalisadores sólidos também podem ser empregados na glicerólise de óleos vegetais. Gomes e Cordeiro utilizaram o estearato de zinco comercial (EZ) como um catalisador na glicerólise do óleo de palma. Foi obtida uma mistura de acilgliceróis com composição química semelhante a obtida no processo

tradicional, quando os experimentos foram conduzidos a 170 °C, com razão molar glicerol:óleo de palma de 2:1, por 2 h com 5 % de catalisador.<sup>13</sup>

Behr e colaboradores utilizam hidróxidos duplos lamelares (HDLs) reestruturados na transesterificação do oleato de metila com glicerol. Os HDLs foram ativados em mufla sob fluxo de N<sub>2</sub> a 450 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> por 8 h. Os óxidos obtidos foram reidratados sob temperatura ambiente em fluxo N<sub>2</sub> e livre de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que os HDLs do sistema Li/Al apresentam melhores resultados que o MgO ou os HDLs do sistema Mg/Al, devido a formação de sítios básicos de Lewis mais fortes.<sup>14</sup>

Neste trabalho, os óxidos nanoestruturados obtidos da calcinação do HDL Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> foram utilizados como catalisadores na glicerólise do óleo de palma. Estes óxidos nanoestruturados já foram utilizados como catalisadores para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), porém, de acordo com o conhecimento dos autores, é a primeira vez que são testados como catalisadores na reação de triacilgliceróis com o glicerol (glicerólise).<sup>15-17</sup>

## 2. Procedimentos Experimentais

### 2.1. Materiais

O óleo de palma utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela Agropalma (Belém, PA). Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico.

### 2.2. Métodos

A densidade do óleo de palma (OP) foi determinada de acordo com a norma NBR7148. A viscosidade foi determinada utilizando-se reômetro digital Brookfield DV-III.

O índice de acidez do OP 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 mol L<sup>-1</sup>. Para determinação do índice de saponificação do OP foi utilizada a norma AOCS Cd-3-25. Neste método, o material graxo é saponificado mediante o aquecimento sob refluxo de 2 g de amostra em 50 mL de solução de hidróxido de potássio 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 30 min. A quantidade de base remanescente é determinada por titulação com solução padronizada 0,5 mol L<sup>-1</sup> 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 OP.

A composição química em ácidos graxos do OP foi determinada de acordo com o método desenvolvido por Hartman e Lago adaptado para microescala.<sup>18-20</sup> Em um procedimento típico, cerca de 0,2 g de amostra foram transferidas para um tubo de ensaio e saponificadas com 3,0 mL de uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio em metanol. Os tubos de ensaio foram então vedados e mantidos em banho-maria a 90 °C por 10 min. Em seguida foram adicionados 9,0 mL da solução esterificante, preparada previamente mediante a dissolução de 2 g de cloreto de amônio e 3,0 mL de ácido sulfúrico em 60 mL de metanol. O meio de reação foi mantido a 90 °C por 10 min. Terminada a reação, o sistema foi resfriado 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 sulfato de sódio anidro e, em seguida, analisada por cromatografia em fase gasosa (CG).

O perfil de ácidos graxos do OP foi determinado utilizando-se de um cromatógrafo Shimadzu® GC-7AG com detector de ionização de chama. A separação dos componentes foi realizada em uma coluna capilar Zebron® ZB-WAX (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o H<sub>2</sub> em um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, enquanto o volume de injeção foi de 1 µL 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 min<sup>-1</sup>, 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 átomos de carbonos. A quantificação de cada um dos componentes foi realizada pela adição de um padrão interno de heptadecanoato de metila.

O HDL Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> foi sintetizado utilizando-se o método da coprecipitação em pH constante. Preparou-se 100 mL de uma solução contendo os sais Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, cujas concentração foram, respectivamente, 0,30 mol L<sup>-1</sup> e 0,15 mol L<sup>-1</sup>. Esta foi denominada de “solução A”. Em seguida preparou-se uma solução 0,25 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, denominado de “solução B”. Em vaso aberto, a solução A foi adicionada lentamente sobre a solução B utilizando-se um funil de separação de haste prolongada. O pH foi controlado em 9,0 mediante adição da “solução B”. O sólido obtido foi lavado com água destilada e seco a 70 °C em estufa por 24 h.<sup>21</sup> Os óxidos nanoestruturados foram obtidos mediante a calcinação do HDL previamente sintetizado. A temperatura de calcinação foi estabelecida com base na curva termogravimétrica (TGA). As medidas de TGA foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Selb, Alemanha), usando cadinhos de platina, fluxo de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 10 °C min<sup>-1</sup>, de 25 a 1000 °C.

O HDL e os óxidos nanoestruturados foram analisados 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 sólidos 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  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de 3 a 70 $^{\circ}$  em  $2\theta$ .

A área superficial, raio de poro e volume de poro dos óxidos nanoestruturados, e também do óxido comercial  $\text{MgO}$ , foram determinadas utilizando um equipamento Nova 2200e da Quantachrome Instruments (Boynton Beach, EUA). Antes da análise, os sólidos foram mantidos em estufa a 120  $^{\circ}\text{C}$  por 2h.

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 temperatura foi mantida em 175  $^{\circ}\text{C}$  e a rotação do motor foi fixada em 1000 rpm (rotações por minuto). As condições de reação foram estabelecidas com base em um planejamento experimental com dois níveis e duas variáveis ( $2^2$ ). O nível inferior para a variável razão molar glicerol:óleo de palma foi 3:1 e o nível superior 9:1. Já para a variável porcentagem mássica de catalisador, os níveis inferior e superior foram, respectivamente, 2 e 5 % ( $\text{m m}^{-1}$ ); medido em função da massa de OP. O tempo de reação foi fixado em 2 h com base em um estudo cinético prévio conduzido a 175  $^{\circ}\text{C}$  com razão molar glicerol:óleo de palma de 3:1. As amostras foram coletadas para análise após 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h de reação.

Os acilgliceróis obtidos foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu® GC-7AG com detector de ionização de chama. A separação dos componentes foi realizada em uma coluna capilar Agilent Select Biodiesel (15 m x 0,32 mm; 0,10  $\mu\text{m}$ ) com volume de injeção

de 1,0  $\mu\text{L}$  em modo “*splitless*”, tendo o hélio como gás de arraste. As temperaturas utilizadas para o injetor e o detector foram, respectivamente, 380  $^{\circ}\text{C}$  e 400  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura inicial da coluna foi de 50  $^{\circ}\text{C}$  e final de 380  $^{\circ}\text{C}$ . As análises quantitativas foram efetuadas 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).

A capacidade surfactante dos acilgliceróis foi avaliada por meio da determinação da tensão superficial pelo método da gota pendente em um equipamento OCA15+ (DataPhysics, Germany). O cálculo da tensão interfacial foi realizado através do programa SCA20 que adquire dados em tempo real utilizando a equação de Laplace-Young. A mistura de acilgliceróis foi diluída em clorofórmio e preparada em concentrações variando de 0,001 até 5  $\text{g L}^{-1}$ .

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização da matéria-prima

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na caracterização físico-química do OP. Observa-se que todos os parâmetros avaliados estão de acordo com o sugerido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A quantidade de material graxo presente no óleo que teoricamente poderia ser transformada em mono e diacilgliceróis foi estimada utilizando-se o índice de saponificação. Este índice também foi utilizado na determinação da massa molar média do OP, parâmetro importante utilizado para se estabelecer as relações estequiométrica para as reações. Conforme esperado para óleos refinados, o índice de acidez determinado para o OP é relativamente baixo e certamente não contribuiu significativamente para reações paralelas a glicerólise do óleo de palma.

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

Parâmetro	Método	Unidade	Valor de referência (ANVISA)	Resultado
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25	mgKOH g <sup>-1</sup>	190 – 209	203,1 ± 8,2
Densidade (25 °C)	-	g mL <sup>-1</sup>	0,891 - 0,899	0,899
Índice de acidez	AOCS Ca-5a-40	mgKOH g <sup>-1</sup>	5,0 (máximo)	0,82 ± 0,01
Massa molar média	-	g mL <sup>-1</sup>	805,3 - 885,8	828,6
Viscosidade dinâmica	-	(cP)	40,1 - 40,5	38,6 ± 0,1
Viscosidade cinemática	-	(cS)	45	42,9

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

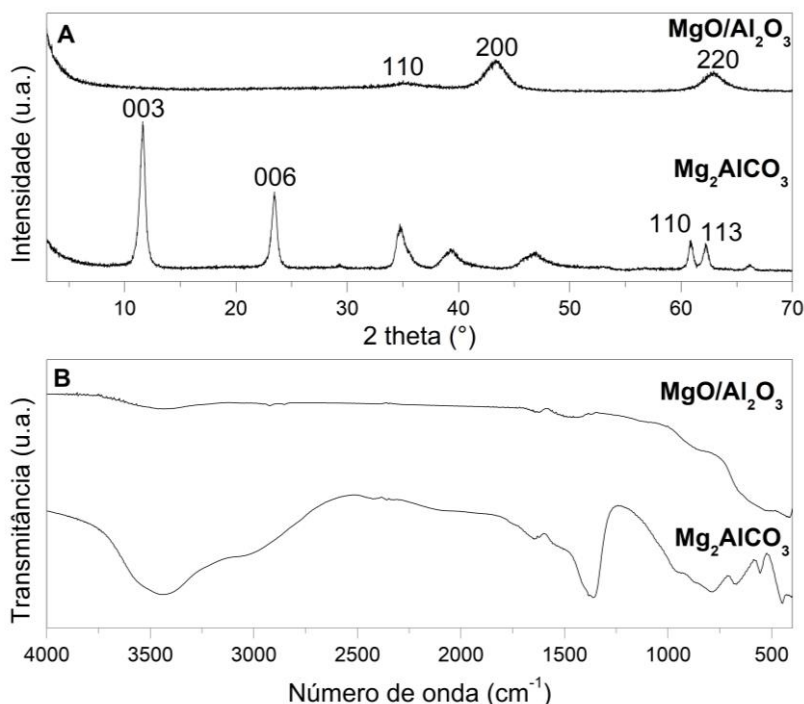
### 3.2. Caracterização do catalisador

A Figura 1A mostra os difratogramas de raios X do HDL Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, cujo espaçamento basal foi determinado como sendo de 7,6 Å, sendo consistente com a intercalação do íon carbonato. Para minimizar o erro nessa determinação, utilizou-se o pico basal de maior ordem. Os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m),<sup>22,23</sup> sendo que os picos de difração em 2θ iguais 10 e 20° representam os planos 003 e 006, respectivamente, os quais confirmam os empilhamentos das lamelas ao longo do eixo cristalográfico “c”. A separação dos picos de difração 110 e 113 em 2θ na região de 60° mostra um alto grau de ordem no empilhamento das lamelas devido a característica inerente aos ânions carbonato no espaçamento interlamelar. A distância entre os metais pode ser calculado pela pico de difração (110; a=b = 2.d110), obtendo-se um valor de 3,043 Å, o qual está de acordo com a literatura.<sup>24</sup>

No difratograma de raios X do óxido nanoestruturado obtido da calcinação do HDL, representado por MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 1A), os picos de difração em 35; 40 e 63° representam, respectivamente, os planos

(111), (200) e (220) da periclase, um polimorfo do MgO.<sup>25</sup> Picos referentes ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foram observados, sugerindo que a fase é amorfa.

No espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) do HDL (Fig. 1B), a banda em 1360 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento simétrico (ν<sub>3</sub>) da ligação C-O. Entretanto esta banda apresenta um ombro, que pode estar relacionado a simetria do íon carbonato intercalado. O carbonato pode ser intercalado assumindo a simetria C<sub>s</sub> e C<sub>2v</sub>, respectivamente. A forma como o íon carbonato está intercalado é refletido no estiramento ν<sub>3</sub>, que é separado em 2 absorções distintas devido à quebra de degenerescência da vibração ν<sub>3</sub> e ν<sub>4</sub>. Essa banda fica mais evidente quanto maior for a simetria C<sub>2v</sub> na molécula. O alargamento no estiramento ν<sub>3</sub> observado é relacionado, então, a coordenação de forma bidentada do carbonato na lamela.<sup>25,26</sup> São observados estiramentos da ligação O-H na região acima de 3000 cm<sup>-1</sup> e dobramento em 1630 cm<sup>-1</sup>. No óxido nanoestruturado (Fig. 1B), não foram observadas bandas em número de onda acima de 1000 cm<sup>-1</sup>, indicando que todo o conteúdo interlamelar foi removido, bem como as águas de adsorção. Embora a distância basal corresponda ao carbonato, não se pode excluir a presença de nitrato como contaminante (banda em 1384 cm<sup>-1</sup> no IVTF).



**Figura 1.** Difratoograma de raios X (A) e espectro de infravermelho com transformada de Fourier (B) do hidróxido duplo lamelar (HDL) Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> e do óxido nanoestruturado (MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtido da calcinação do HDL

Na curva de análise termogravimétrica (TGA) (Figura 2), é possível observar que o primeiro evento térmico se inicia à temperatura ambiente e termina próximo de 250 °C (pico em 195 °C na curva de DTG) e está relacionado a perda de moléculas de água fisissorvidas e intercaladas. O segundo evento térmico ocorre entre 250 e 550 °C (2 picos de DTG em 320 e 370 °C) e está relacionado com a desidroxilação das lamelas e transformação do HDL em óxidos. Observa-se ainda que entre 550 °C e 1000 °C, somente cerca de 4,6 % de massa é perdida. Para evitar a obtenção de óxidos cristalinos, a temperatura de 550 °C foi escolhida para a obtenção dos óxidos nanoestruturados, utilizados como catalisadores no presente trabalho.

### 3.3. Glicerólise do óleo de palma

As reações foram conduzidas com o auxílio de um planejamento fatorial, em que as variáveis porcentagem de catalisador e razão molar glicerol:óleo de palma foram variadas em dois níveis (tabela 2). O tempo de reação foi fixado em 2h com base em experimentos prévios conduzidos com razão molar glicerol:óleo de palma 3:1 e 5 % de catalisador. Nestes experimentos, o tempo de residência dos reagentes no reator foi de 6h, não tendo sido observadas alterações significativas na concentração de monoacilgliceróis no meio após 2h de reação.

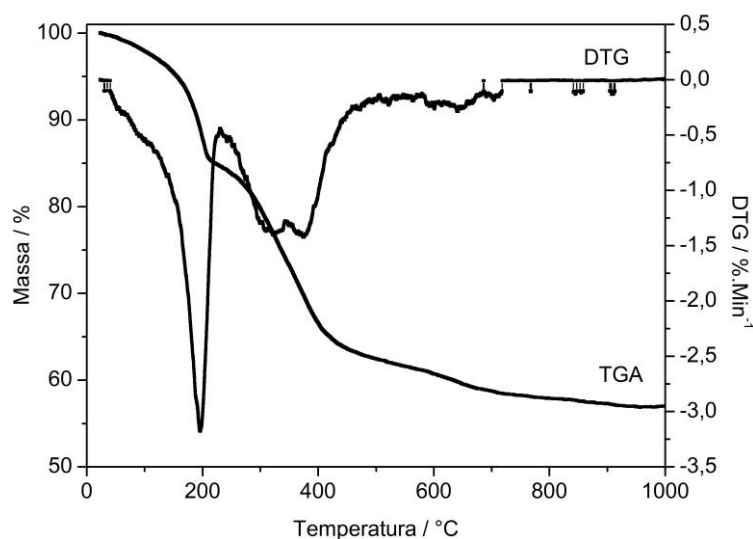


Figura 2. Curvas de análise térmica (TGA/DTG) do HDL  $Mg_2Al-CO_3$

Tabela 2. Resultados do planejamento fatorial com triplicata no ponto central

Experimento	% catalisador	RM	% TAG	% DAG	% MAG
1	5	9:1	34,0	44,5	21,5
2	2	9:1	66,1	24,1	9,8
3	5	3:1	10,5	37,6	51,9
4	2	3:1	8,8	34,6	56,6
5	3,5	6:1	29,3	34,5	36,2
6	3,5	6:1	32,8	32,6	34,6
7	3,5	6:1	33,2	31,1	35,7

RM = razão molar glicerol:óleo de palma, TAG = triacilgliceróis, DAG = diacilgliceróis e MAG = monoacilgliceróis.

O tratamento estatístico do planejamento experimental foi efetuado com grau de significância das variáveis de 95 % de confiança. Em valores absolutos, observou-se que o efeito das variáveis razão molar, porcentagem mássica de catalisador, bem como os efeitos combinados destas duas variáveis, foram, respectivamente, -48,7514; +10,2972 e +4,4200. A menor conversão com o aumento da razão molar dos reagentes também foi observada por Lisboa e colaboradores em reações de esterificação do ácido láurico com metanol e etanol, utilizando

carboxilatos lamelares como catalisadores.<sup>27</sup> Segundo esses autores, a menor conversão pode ser justificada em função da dificuldade do substrato em alcançar o sítio catalítico.

A variável porcentagem mássica de catalisador foi significativa para o sistema, porém com efeito menos relevante para a reação frente a razão molar. O efeito sinérgico mostrou que há alguma interação entre as variáveis razão molar e quantidade mássica de catalisador. Por meio de tratamento estatístico empregado, foi possível propor



uma curva para explicar a correlação entre valores estimados e valores reais, sendo observado uma tendência linear nos limites

do experimento, corroborado por um alto valor de  $R^2$  (0,9976):

$$\% \text{ MAG} = 1,75 C - 19,3 \text{ RM} + 4,07 (C \times \text{RM}) + 35,18$$

Onde C representa a porcentagem de catalisador empregada; e RM, a razão molar entre o óleo de palma e o glicerol.

É importante enfatizar que a composição química em acilgliceróis dos surfactantes obtidos nos experimentos 3 e 4 (Tabela 2) é análoga à obtida industrialmente no processo tradicional. Porém, conforme já citado, as condições de reação no processo tradicional são muitos mais drásticas, utilizando-se de hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos como catalisadores em temperaturas superiores a 220 °C. Outra questão a ser considerado é que, ao contrário do processo tradicional, os óxidos nanoestruturados podem ser recuperados do meio de reação e reutilizados no processo.

Foram desenvolvidos ainda alguns experimentos com o intuito de comparar a atividade catalítica de óxidos comerciais cristalinos com os óxidos nanoestruturados utilizados neste trabalho. No primeiro experimento (Tabela 3) o catalisador utilizado foi uma mistura dos óxidos comerciais  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO na mesma proporção molar que estes são encontrados na mistura de óxidos

nanoestruturados. Em seguida, foram realizados experimentos em que os óxidos comerciais foram utilizados separadamente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os óxidos comerciais receberam o mesmo tratamento que os óxidos nanoestruturados (calcinação em mufla à 550 °C por 2 h). Conforme esperado, os resultados mostram que a atividade catalítica dos óxidos nanoestruturados é maior em relação aos óxidos comerciais na glicerólise do óleo de palma (Tabelas 2 e 3). Isto está relacionado a maior área superficial dos óxidos nanoestruturados quando comparado ao óxido comercial MgO (óxidos nanoestruturados =  $128,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; MgO comercial =  $81,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Além disso, o raio e o volume de poro dos óxidos nanoestruturados ( $7,2 \text{ nm}$  e  $0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) são maiores que os do MgO comercial ( $6,8 \text{ nm}$  e  $0,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente). O óxido de alumínio não teve a sua área superficial e volume de poros determinados em função da sua baixa atividade catalítica na glicerólise do óleo de palma nas condições testadas (Tabela 3).

**Tabela 3.** Resultados obtidos na glicerólise do óleo de palma utilizando óxidos simples

Catalisador	TAG	DAG	MAG
Mistura de óxidos simples ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$25,31 \pm 0,6$	$32,74 \pm 0,5$	$42,01 \pm 0,8$
MgO	$33,46 \pm 0,9$	$29,10 \pm 0,4$	$37,52 \pm 0,4$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$82,97 \pm 0,3$	$12,04 \pm 0,3$	$5,00 \pm 0,2$

TAG = triacilgliceróis, DAG = diacilgliceróis e MAG = monoacilgliceróis

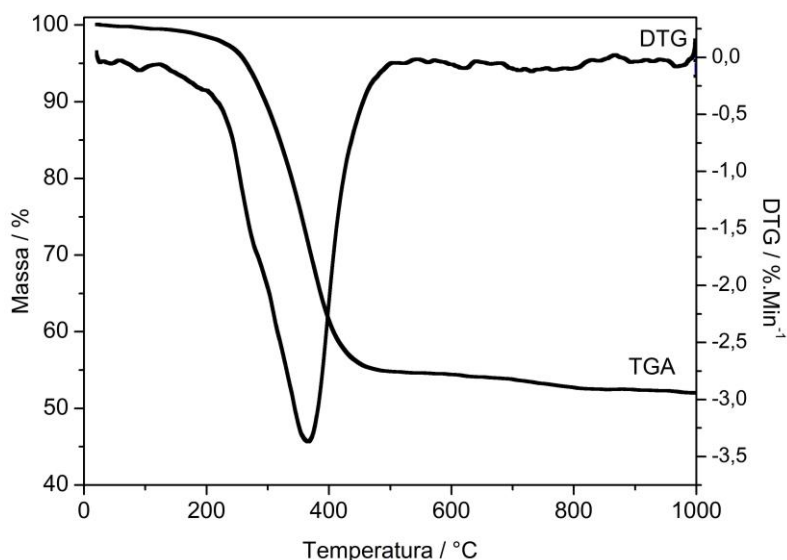
### 3.4. Reuso do catalisador

O catalisador utilizado no experimento 4 (Tabela 2) foi recuperado e, após sucessivas

etapas de lavagem com solução 1:1 etanol:hexano, foi submetido a uma nova etapa de calcinação à 550 °C por 2h; para em seguida ser analisado por DRX (Figura 1a) e IVTF (Figura 1b). Não foi possível detectar

nenhuma alteração estrutural do catalisador por essas técnicas, sendo os resultados obtidos (não mostrados) análogos aos já apresentados para os óxidos nanoestruturados antes do uso como catalisador na glicerólise do óleo de palma (Figura 1). A curva de análise termogravimétrica (Figura 3) mostra que

houve uma perda mássica de 45 %, atribuído a resíduos que ficaram aderidos no sólido após a lavagem. É possível observar ainda que a calcinação do sólido a 550 °C foi suficiente para eliminar praticamente toda a matéria orgânica presente no material após o teste catalítico.



**Figura 3.** Curvas de análise térmica (TGA/DTG) do óxido nanoestrutura (MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) recuperado após o uso na glicerólise do óleo de palma

A condição escolhida para reuso do catalisador foi a que apresentou maior conversão em MAG dentre as condições testadas (Tabela 2); razão molar glicerol:óleo de palma de 3:1 e 2 % de catalisador. Os

resultados obtidos são apresentados na Tabela 4. O resultado apresentado na primeira linha da Tabela 4 corresponde ao experimento 4 (Tabela 2).

**Tabela 4.** Ciclos de usos do catalisador

Ciclo	TAG	DAG	MAG
Uso	8,8	34,6	56,6
1° reuso	17,1	31,7	51,2
2° reuso	25,0	28,1	46,9

TAG = triacilgliceróis, DAG = diacilgliceróis e MAG = monoacilgliceróis

Observa-se que há diminuição gradativa na conversão em MAG e DAG nos dois ciclos de reuso do catalisador (Tabela 3).

Possivelmente, isto esteja relacionado com sinterização parcial dos óxidos nanoestruturados durante a etapa de

calcinação para eliminação de matéria orgânica adsorvida na superfície do sólido. A sinterização inicia-se em temperaturas próximas de 500 °C e é um processo que leva a redução da porosidade dos óxidos, impactando negativamente na atividade catalítica.<sup>28</sup>

### 3.5. Determinação de propriedades surfactantes dos produtos de reação

Algumas propriedades surfactantes foram determinadas para a amostra 4 (Tabela 2). O valor encontrado para a concentração micelar crítica (CMC) foi de 2640  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Esse valor é aproximadamente 10 vezes menor comparado a surfactantes iônicos e, portanto, está dentro da faixa caracterizada para surfactantes não iônicos.<sup>29</sup> A concentração superficial de excesso ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) foi de 3,66  $\mu\text{mol m}^{-2}$ , sendo este valor positivo, indica que os acilgliceróis migram para interface reduzindo a tensão interfacial, funcionando assim com um surfactante. Através do  $\Gamma_{\text{max}}$  também foi determinado que a área que cada molécula ocupa na superfície da gota é de 0,45  $\text{nm}^2$ . Para moléculas de surfactantes iônicos, em interfaces água-ar e em força iônica baixa, a área ocupada pelo surfactante está na faixa de 0,40  $\text{nm}^2$ , indicando um arranjo vertical das cadeias alquílicas, chegando em alguns casos a 0,2  $\text{nm}^2$ . Para valores superiores a 0,4  $\text{nm}^2$ , os valores de área superficial indicam uma disposição parcialmente paralelo à superfície.<sup>3</sup> Para o produto em estudo, os valores podem indicar que as cadeias insaturadas perturbam o arranjo vertical das moléculas de surfactante, causando um empilhamento intermediário entre um arranjo vertical e parcialmente paralelo à interface. A energia livre de micelização ( $\Delta G_{\text{mic}}$ ) calculada foi de -20,5  $\text{kJ mol}^{-1}$ , o que indica que o sistema tende a ser estabilizado com a adição do surfactante após a formação de micelas.

## 4. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os óxidos nanoestruturados obtidos da calcinação do hidróxido duplo lamelar  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$  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 em catálise homogênea tradicional. No entanto, é importante destacar que o processo catalisado por óxidos nanoestruturados pode ser conduzido em temperaturas mais brandas, 175 °C ao invés de 220-250 °C, reduzindo assim a possibilidade de degradação do material graxo. Foi possível demonstrar ainda que ao contrário dos catalisadores alcalinos utilizados na glicerólise tradicional em meio homogêneo, os óxidos nanoestruturados podem ser recuperados do meio de reação e reutilizados em outros ciclos de reação, sem perdas significativas de atividade catalítica. Por fim, foi possível demonstrar ainda que o material produzido apresenta propriedades esperadas para surfactantes não iônicos.

## Agradecimentos

À CAPES, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro. Agrademos também ao apoio financeiro do CNPq através dos projetos: 303846/2014-3 e 400117/2016-9.

## Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Olkowska, E.; polkowska, Z.; Namieśnik, J. Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges. *Chemical Review* **2011**, *111*, 5667. [CrossRef]

<sup>2</sup> Tadros, T. F.; *Dispersions of Powders in liquids and stabilization of suspensions*, 1st ed., Wiley: Weinheim, 2012.

- <sup>3</sup> Nitschke, M.; Pastore, G. M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. *Química Nova* **2002**, *25*, 772. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Varjani, S. J.; Upasani, V. N. Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactants. *Bioresource Technology* **2017**, *232*, 389. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Mota, J. A. C.; 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>6</sup> Guatamand, K. K.; Tyagi, V. K. Microbial Surfactants: A Review. *Journal of Oleo Science* **2006**, *55*, 155. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Fragolente, P. B. L.; Pinto, G. M. F.; Maciel, M. R. W., Filho, R. M.; Batistella, C. B. *Química Nova* **2009**, *32*, 1539. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Temelli, F.; King, J.; List, G. R. Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, *73*, 699. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Sonntag, N. O. V. Glycerolysis of fats and methyl esters — Status, review and critique. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1982**, *59*, 795. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Henkel, M.; Müller, M. M.; Kügler, J. H.; Lovaglio, R. B.; Contiero, J.; Syldatk, C.; Hausmann, R. *Process Biochemistry* **2012**, *47*, 1207. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Deleu, M.; Paquot, M. C. R. From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 641. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V. H.; Castro, H. F. Monoglicerídeos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova* **2008**, *31*, 1514. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Gomes, J. H.; Cordeiro, C. S. Estudos Preliminares da Glicerólise do Óleo de Palma Catalisada por Carboxilatos Lamelares. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 3. [CrossRef]
- <sup>14</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>15</sup> Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel* **2011**, *90*, 1309. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Kondamudi, N.; Mohapatra, S.K.; Misra, M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *393*, 36. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Hartman, L., Lago, R. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. *Laboratory practice* **1973**, *22*, 475. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Menezes, R. S.; Leles, M. I. G.; Soares, A. T.; Franco, P. I. B. M.; Antoniosi Filho, N. R.; Sant'Anna, C. L.; Augusto, A.; Vieira, H. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. *Química Nova* **2013**, *36*, 10. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Baumgardt, F. J. L.; Zandoná Filho, A.; Brandalize, M. V.; Costa, D. C.; Antoniosi Filho, N. R.; Abreu, P. C. O. V.; Corazza, M. L.; Ramos, L. P. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *108*, 89. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Tichit, D.; Bennani, M. N. Figueras, F. Ruiz, J. F. Decomposition Processes and Characterization of the Surface Basicity of Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Hydrotalcites. *Langmuir* **1998**, *14*, 2086. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Crepaldi, E. L., Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova* **1998**, *21*, 300. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Dupin, J. C.; Martinez, H.; Guimon, C.; Dumitriub, E.; Fechete, I. Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical

characterization. *Applied Clay Science* **2004**, *27*, 95. [CrossRef]

<sup>24</sup> Choy, J. H.; Son, Y. H. Intercalation of Vitamer into LDH and Their Controlled Release Properties. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, *25*, 122. [CrossRef]

<sup>25</sup> Sasaki, S.; Fujino, K.; Takéuchi, Y. X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **1979**, *55*, 43. [CrossRef]

<sup>26</sup> Chubar, N.; Gilmour, R.; Gerda, V.; Mičušík, M.; Omastova, M.; Heister, K.; Man, P.; Fraissard, J.; Zaitsev, V. *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, *62*, 245. [CrossRef]

<sup>27</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>28</sup> Nitschke, Z.; Akbari, M. Surface modification of hydroxyapatite crystals by Mg–Al–CO<sub>3</sub>-layered double hydroxides in HA/Mg–Al–CO<sub>3</sub>–LDH nanocomposite. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 5189. [CrossRef]

<sup>29</sup> Daltin, D.; *Tensoativos: Química propriedades e aplicações*, 1<sup>a</sup> ed., Editora Blucher: São Paulo, 2011.