

# ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO LÁURICO COM GLICEROL UTILIZANDO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO CATALISADOR

F. HAMERSKI<sup>1</sup>, M. L. CORAZZA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: fabianehamerski@gmail.com

**RESUMO** - Ácidos graxos e glicerol são utilizados na síntese de mono e diacilgliceróis em reações de esterificação. Estes produtos com propriedades emulsificantes são aplicados em alimentos, fármacos e cosméticos. Na esterificação, o uso de altas temperaturas e catalisadores homogêneos leva a difícil separação de catalisadores (ácidos ou básicos), geração de resíduos e, a formação de produtos com coloração e odor indesejáveis. Neste estudo, avaliou-se a esterificação de ácido láurico com glicerol na presença de Hidróxidos Duplos Lamelares do complexo Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Os experimentos foram conduzidos em um reator Parr e o efeito da temperatura (100-180 °C), razão molar de ácido láurico/glicerol (1:1-3:1) e percentual de catalisador (2-8%) foram avaliados. A conversão do glicerol foi favorecida pelo aumento da temperatura e razão molar de ácido láurico/glicerol. Obteve-se alta conversão do glicerol (99%) em duas horas de reação, com a formação de mono, di e trilaurina nesta ordem de seletividade.

## 1. INTRODUÇÃO

Mono (MAGs) e diacilgliceróis (DAGs) são compostos anfifílicos que, devido a esta estrutura, é muito utilizado como emulsificante em indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos além de serem aplicados em plásticos e tintas (Ferreira-Dias *et al.*, 2001; Damstrup *et al.*, 2005). Os diacilgliceróis, em especial, são grupos de compostos que se destacam em produtos nutracêuticos e na administração controlada de comprimidos medicinais (Li e Ward (1993); Flickinger e Matsuo (2003). Por outro lado, os DAGs tem recebido atenção como gordura que pode prevenir a obesidade e a arteriosclerose (Takase *et al.*, 2005 e Tada *et al.*, 2005).

A produção destes emulsificantes pode ser realizada por três processos principais: esterificação do glicerol com ácidos graxos, glicerólise de triglicerídeos e hidrólise de triglicerídeos. Os processos de glicerólise e esterificação do glicerol com ácidos graxos utilizam em escala industrial, temperaturas altas (220 - 250 °C) e catalisadores químicos homogêneos, resultando em produtos de coloração escura, aroma indesejável e baixa pureza, o que requer posterior etapa de purificação complexa e dispendiosa (Ferreira-Dias *et al.*, 2001).

O desenvolvimento de alternativas catalíticas é necessário para resolver ou minimizar os efeitos contrários da reação de esterificação e a substituição da catálise homogênea pela heterogênea pode trazer muitas vantagens ao processo, principalmente na separação do

catalisador do meio reacional e menor formação de resíduo, e também melhorar o rendimento, a pureza e a seletividade do produto de interesse (Corma *et al.*, 2005).

Na reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol um grupo de catalisadores heterogêneos que podem ser potenciais à reação são os hidróxidos duplos lamelares (HDL), já estudados na esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel (Cordeiro, 2008). Estes compostos apresentam grande área superficial devido à sua estrutura apresentar lamelas individuais com cristais de dimensões reduzidas. Estes catalisadores contêm metais que atuam como sítios ativos nas reações e possuem as mesmas características estruturais que o cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Além disso, têm recebido atenção considerável do ponto de vista ambiental e econômico, devido ao seu simples manuseio, fácil separação e reciclagem e baixo custo (Xu *et al.*, 2011).

Os HDL do complexo Mg-Al-CO<sub>3</sub> podem ser interessantes para a aplicação na síntese de produtos alimentícios pois, caso venham a permanecer (parcial ou integralmente) no produto final não apresentam riscos ao consumidor pois, estes materiais são utilizados como suporte e encapsulantes de medicamentos (Yang *et al.*, 2006) devido a excelente biocompatibilidade e por não apresentar efeitos tóxicos (Choi *et al.*, 2008, Kuang *et al.*, 2010).

A reação de esterificação de ácidos graxos com glicerol, matéria-prima de baixo custo, associada ao uso de catalisadores diferenciados, pode levar a obtenção de produtos de maior valor agregado (MAGs e DAGs). Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo relatar os dados experimentais da síntese de mono e diacilgliceróis a partir da esterificação de ácido láurico com glicerol utilizando o HDL do complexo Mg-Al-CO<sub>3</sub>, como catalisador. As variáveis temperatura, razão molar ácido láurico:glicerol e percentual de catalisador, foram avaliadas na conversão do glicerol e na seletividade de formação de mono, di e trilaurina.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Síntese do HDL**

O HDL do complexo Mg-Al-CO<sub>3</sub> foi sintetizado pelo método da coprecipitação a pH constante, conforme descrito por Hamerski (2013) no qual uma solução de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio contendo os cátions de interesse (magnésio e alumínio) na proporção do número de mols ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$ ) igual a 0,25, foi adicionada sobre a solução de carbonato de sódio que continha o ânion a ser intercalado (carbonato) na proporção molar de 6 para os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . A precipitação foi conduzida a pH constante (pH 10) pela adição paralela de solução de hidróxido de sódio 2 mol.L<sup>-1</sup>. O precipitado obtido foi mantido em suspensão por 24 horas em estufa a 60 °C, posteriormente, foi filtrado, lavado e seco.

### **2.2 Procedimentos analíticos**

Os percentuais de ácido láurico, mono, di e trilaurina foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando-se o cromatógrafo de fase líquida, Agilent 1200 Series, acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD).

A coluna Kinetex C18 (4,6 x 150 mm, 5  $\mu$ m) acoplada a uma pré-coluna foi utilizada na análise dos quatro compostos. A fase móvel utilizada apresentava a seguinte composição volumétrica dos solventes de grau cromatográfico: 45 % acetonitrila, 23 % metanol, 30 % isopropanol, 2 % solução aquosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,050  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), acrescidos de 0,3 % ácido fosfórico grau analítico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %). A solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi preparada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de grau analítico e água purificada.

As quantificações do ácido láurico, mono, di e trilaurina foram realizadas, a 220 nm, por calibração externa a partir de curvas de calibração elaboradas com as áreas das concentrações conhecidas dos padrões (pureza > 99 %), adquiridos da Sigma-Aldrich.

Os percentuais (m/m%) de mono ( $P_{ML}$ ), di ( $P_{DL}$ ) e trilaurina ( $P_{TL}$ ) foram utilizados para estimar a conversão do glicerol ( $X_{GL}$ ) nas reações utilizando a Equação 1. Para o cálculo o balanço estequimétrico da reação de esterificação foi considerado, no qual, um mol de glicerol é requerido para produzir um mol de cada um dos compostos: mono, di e trilaurina. No mesmo contexto, a seletividade foi expressa pela razão do glicerol consumido para formar cada composto e o glicerol total consumido na reação, conforme apresentado nas Equações 2, 3 e 4.

$$X_{GL}(\%) = \left[ \left( \frac{MM_{GL}}{P_{GLo}} \right) \times \left( \frac{P_{ML}}{MM_{ML}} + \frac{P_{DL}}{MM_{DL}} + \frac{P_{TL}}{MM_{TL}} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$Seletividade_{ML}(\%) = \left[ \frac{\frac{P_{ML}}{MM_{ML}}}{\left( \frac{P_{ML}}{MM_{ML}} + \frac{P_{DL}}{MM_{DL}} + \frac{P_{TL}}{MM_{TL}} \right)} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$Seletividade_{DL}(\%) = \left[ \frac{\frac{P_{DL}}{MM_{DL}}}{\left( \frac{P_{ML}}{MM_{ML}} + \frac{P_{DL}}{MM_{DL}} + \frac{P_{TL}}{MM_{TL}} \right)} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$Seletividade_{TL}(\%) = \left[ \frac{\frac{P_{TL}}{MM_{TL}}}{\left( \frac{P_{ML}}{MM_{ML}} + \frac{P_{DL}}{MM_{DL}} + \frac{P_{TL}}{MM_{TL}} \right)} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde,  $P_{ML}$ - porcentagem de monolaurina,  $P_{DL}$  - porcentagem de dilaurina,  $P_{TL}$ - porcentagem de trilaurina,  $P_{GLo}$  - porcentagem de glicerol no início da reação,  $MM_{GL}$  – massa molar do glicerol,  $MM_{ML}$  – massa molar da monolaurina,  $MM_{DL}$  – massa molar de dilaurina,  $MM_{TL}$  – massa molar de trilaurina.

## 2.2 Reações de esterificação

As reações de esterificação foram conduzidas em batelada, em um reator Parr® (50 mL, modelo 4848 HP). Os substratos utilizados foram o ácido láurico (Sigma-Aldrich, 99% de pureza), o glicerol (Carlo Erba, 99,5 % de pureza). Todas as reações foram conduzidas sob agitação mecânica de 500 rpm em tempo de 2 horas. Primeiramente, para avaliar os efeitos das variáveis: razão molar de ácido láurico/glicerol (RM (AL:GL)), temperatura (°C) e porcentagem de catalisador (CAT %), os experimentos foram realizados conforme as condições do planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  e um ponto central, em triplicata e, posteriormente, foram realizados alguns experimentos extras a fim de ampliar o estudo. Todas as condições experimentais avaliadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais das reações de esterificação

ENSAIOS	T (°C)	CAT (%)	RM (AL:GL)
01	100	2	3:1
02	180	2	3:1
03	100	8	3:1
04	180	8	3:1
05	100	2	1:1
06	180	2	1:1
07	100	8	1:1
08	180	8	1:1
09*	140	5	2:1
10*	140	5	2:1
11*	140	5	2:1
12 <sup>C*</sup>	140	5	2:1
13	140	2	3:1
14	140	0	2:1
15	160	2	2:1
16	160	0	3:1
17	160	2	3:1
18	180	0	3:1
19	180	2	2:1

\* Ponto central, <sup>C\*</sup> Catalisador calcinado.

## 2.3 Análise estatística

No presente estudo o *software* STATISTICA 7.0 foi utilizado para a análise estatística dos efeitos das variáveis: temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar entre ácido láurico e glicerol, baseados nos percentuais de conversão do glicerol, obtidos nos experimentos do planejamento experimental  $2^3$  das reações de síntese de acilgliceróis.

A partir da análise de variância (ANOVA) destes efeitos, foi verificada a significância estatística de cada um dos fatores a nível de 5 % ( $p < 0,05$ ) para a variável resposta, conversão de glicerol.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) apresenta o diagrama de Pareto com a estimativa dos efeitos (valores a direita das barras) das variáveis: temperatura, razão molar (AG:GL) e % de catalisador para a conversão do glicerol nas reações com ácido láurico. Nesta avaliação foram considerados os efeitos lineares e a interação binária entre as variáveis. Verifica-se que o fator estatisticamente significativo, ao nível de 5 % de significância, com maior efeito foi o da variável temperatura, seguido da razão molar de ácido e da interação entre estas.

A partir da análise dos efeitos das variáveis verificou-se que nas reações de esterificação, as variáveis temperatura e razão molar de ácido contribuem no sentido de aumentar o percentual de conversão do glicerol à medida que se aumenta o nível destas variáveis. No diagrama da Figura 1(b), pode ser visualizada a mesma tendência dos resultados de conversão do glicerol, considerando as variáveis temperatura e razão molar.

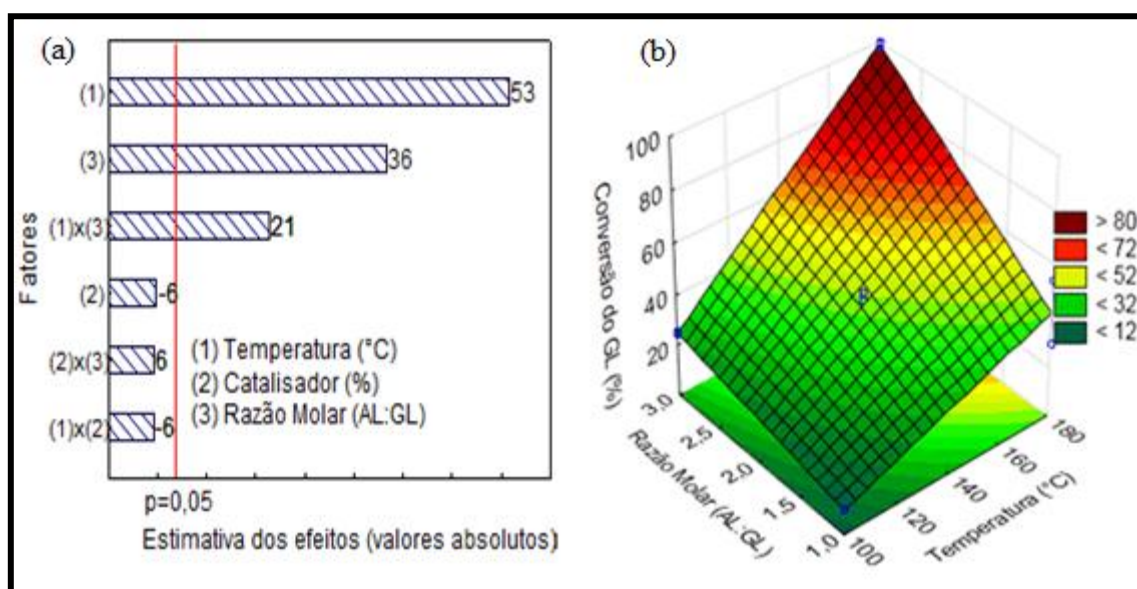


Figura 1 – (a) Avaliação dos efeitos das variáveis na conversão do glicerol. (b) Tendência da conversão do glicerol considerando as variáveis estatisticamente significativas: razão molar e temperatura

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de conversão do glicerol e a seletividade em relação à formação de mono, di e trilaurina provenientes do ácido láurico nas reações realizadas conforme o planejamento experimental  $2^3$  e com o adicional de algumas condições para ampliar a avaliação proposta no planejamento inicial.

Os resultados da Figura 2 indicam que as menores conversões do glicerol foram obtidas nas reações conduzidas a 100 °C. Nesta temperatura são observadas conversões inferiores a 25 %, enquanto que, nas reações conduzidas na temperatura mais alta do delineamento (180 °C) o valor mínimo de conversão obtido foi de 29 % e atingiu até 99 % de conversão nas reações com ácido láurico.

Em temperaturas mais baixas a miscibilidade entre os reagentes é pouco favorecida e isto diminui a superfície de contato entre os componentes do meio, afetando negativamente a ocorrência da reação. Além disso, no meio reacional estudado, o catalisador solubilizado se dispersa na mistura, e isto ocorre com maior facilidade em temperaturas mais elevadas, favorecendo o contato entre os reagentes e catalisador, aumentando assim a formação dos produtos.

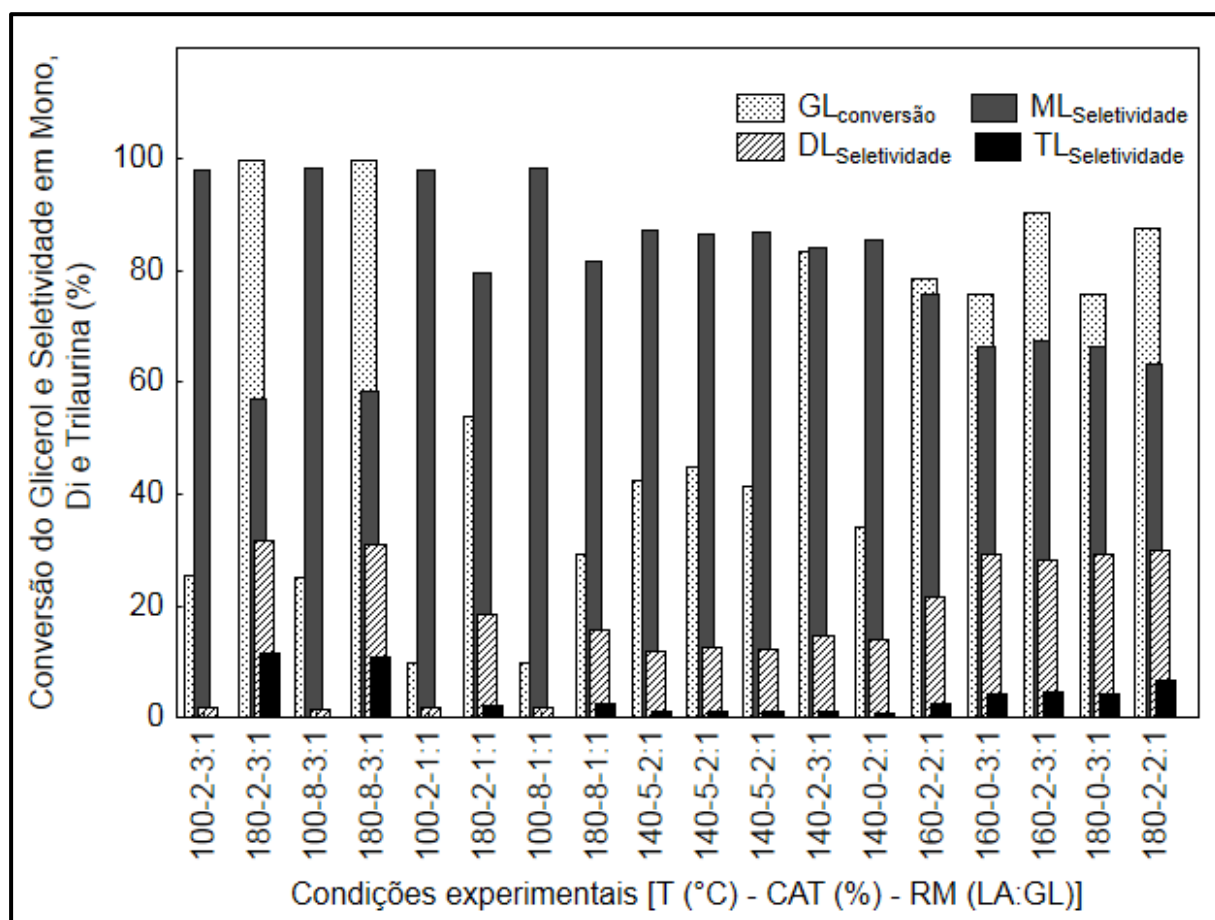


Figura 2 – Percentual de conversão do glicerol e seletividade em mono, di e trilaurina.

Quanto à seletividade, verifica-se que as reações a 100 °C favorecem a seletividade para a formação de monoacilgliceróis, onde praticamente, a total conversão do glicerol corresponde à formação de monolaurina. No entanto, com o aumento da temperatura observa-se que a seletividade de monolaurina diminui e o aumento paralelo da seletividade de di e trilaurina é obtido. Este comportamento pode ser verificado comparando-se os resultados do planejamento experimental, com a inclusão da temperatura extra (160 °C) e os experimentos sem o uso de catalisador, também avaliados neste estudo. A razão molar apresentou a mesma tendência do efeito da temperatura na conversão do glicerol e na seletividade, e a combinação das duas variáveis nos maiores níveis estudados no delineamento (180 °C e RM 3:1) levou às maiores conversões, praticamente, independente do percentual de catalisador.



O percentual de catalisador, nos limites estudados, não apresentou efeito estatisticamente significativo ( $p > 0,05$ ) nas reações e em alguns casos foram obtidas menores conversões com o aumento do percentual de catalisador na reação. De acordo com Machado e colaboradores (2000), este comportamento pode ser causado por uma restrição difusional, devido ao aumento da viscosidade do meio reacional. Este fato foi observado também no presente trabalho no momento da retirada das amostras do reator. Misturas altamente viscosas foram observadas nas reações com maior percentual de catalisador.

Comparando-se os experimentos conduzidos com o catalisador MAC10 (reação 140-5-2:1) e o calcinado MAC12 (reação 140-5C-2:1) os valores de conversão e seletividade foram similares. Por isso, os demais experimentos foram conduzidos com o catalisador sem passar pela etapa de calcinação.

Ainda, em relação aos resultados dos experimentos realizados conforme o planejamento experimental e os experimentos adicionais, observa-se que as reações conduzidas sem catalisador, apenas sob efeito térmico, apresentaram valores consideráveis de conversão do glicerol em duas horas de reação. A reação sem HDL conduzida a 140 °C, na razão molar 2:1 (AL:GL) levou às mínimas conversões do glicerol, 9 %. Já para a reação sem catalisador a 180 °C, na razão molar 3:1, foram observadas as maiores conversões das reações, cerca de 80 %. Chegando a máxima conversão de 99 % com o uso do catalisador.

Estes dados confirmam a atividade catalítica do HDL, na reação de esterificação entre o ácido láurico e glicerol, porém, estudos cinéticos se fazem necessários para a observação mais detalhada do efeito do catalisador na reação.

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho, verificou-se que o HDL do complexo Mg-Al-CO<sub>3</sub> possui atividade catalítica nas reações de esterificação de ácido láurico com glicerol, e a temperatura exerce o maior efeito sobre a conversão do glicerol, seguido do razão molar entre ácido láurico e glicerol. As duas variáveis influenciam no mesmo sentido, quanto maior a temperatura e razão molar maior a conversão do glicerol.

Quanto à seletividade da reação, a formação de acilgliceróis é favorecida na seguinte ordem: monolaurina, dilaurina e trilaurina. Este comportamento foi observado em todas as condições do estudo, sendo que nas reações conduzidas nas temperaturas mais baixas, a seletividade em monolaurina corresponde, praticamente, ao percentual total de seletividade.

As reações conduzidas sem catalisador, nas temperaturas mais altas do estudo levaram a consideráveis conversões do glicerol (80 %), porém menor que nas reações com 2 % de catalisador que atingiu 99 % de conversão. Desta maneira, para avaliar o efeito do catalisador no decorrer da reação é necessária a realização de um estudo cinético com e sem catalisador.

As reações conduzidas a 160 e 180 °C, razão molar 3AL:1GL e 2 % de catalisador apresentam potencial aplicação para a reação de esterificação do ácido láurico com glicerol, atingindo valores de conversão para o glicerol, superior a 95 % em 2 horas de reação.

## 6. REFERÊNCIAS

- Choi, S.J.; Oh, J.M.; Choy, J.H. Human-related application and nanotoxicology of inorganic particles: Complementary aspects. *J. Mater. Chem.*, v.18, p. 615-620, 2008.
- Corma, A; Hamid, S. B. A; Iborra, S; Velty, A. Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *J. Catal.*, v. 234, p. 340-347, 2005.
- Cordeiro, C.S. Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica. 187 p. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2008.
- Damstrup, M.L.; Jensen, T.; Sparsø, F.V.; Kiil, S.Z.; Jensen, S.D.; Xu, X. Solvent Optimization for Efficient Enzymatic Monoacylglycerol Production Based on a Glycerolysis Reaction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 82, n. 8, p. 559-564, 2005.
- 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. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* v. 11, p. 699-711, 2001.
- Flickinger, B.D; Matsuo, N. Nutritional Characteristics of DAG Oil. *Lipids* v. 38, p. 129-132, 2003.
- Hamerski, F. Esterificação de ácidos graxos com glicerol em reações catalisadas por hidróxido duplo lamelar. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR, 98 f. 2013.
- Kuang, Y.; Zhao, L.; Zhang, S.; Zhang, F.; Dong, M.; Xu, S. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials*, v. 3, p. 5220-5235, 2010.
- Li, Z. Y; Ward, O.P. J. Lipase-catalyzed esterification of glycerol and *n*- 3 polyunsaturated fatty-acid concentrate in organic-solvent. *Am. Oil Chem. Soc.* v. 70, p. 745-748, 1993.
- Machado, M. S.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E.; Cardoso, D.; Guereñu, A.M. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. *Appl. Catal. A: Gen.* v. 203, p. 321-328, 2000.
- Tada, N.; Shoji, K.; Takeshita, M.; Watanabe, H.; Yoshida, H.; Hase, T.; Matsuo, N; Tokimitsu, I. *Clin. Chim. Acta*, v. 353, p. 87-94, 2005.
- Takase, H.; Shoji, K.; Hase, T.; Tokimitsu, I. *Atherosclerosis*, v. 180 p. 197-204, 2005.
- Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *App. Clay Sci.*, v. 53, n.2, p. 139-150, 2011.
- Yang, Q. Z.; Yang, J.; Zhang, C. K. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg–Al–nitrate layered double hydroxides. *Int. J. Pharm.*, v. 326, p. 148-152, 2006.