



PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS UTILIZANDO PENEIRAS MOLECULARES COMO CATALISADORES ÁCIDOS

G. H. Santos¹; D. T. Inoue¹; E. L. Gomes¹; R. Fernández-Felisbino¹

1- Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Universidade Federal de São Paulo.

Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Jd. Eldorado - CEP 09972-270 - Diadema – SP

Telefone: (11) 3319 3545– Email: fernandez.romilda@unifesp.br

RESUMO: No Brasil através de um programa de incentivo do governo, desde 2008 o biodiesel vem sendo adicionado em porcentagens crescentes ao óleo diesel comercializado no país e atualmente está na proporção de 5% (B5). Esse aumento gera a necessidade de buscar novas aplicações do glicerol, principal co-produto da produção do biodiesel, de forma a agregar valor a sua cadeia produtiva. O objetivo principal deste trabalho foi o aproveitamento deste glicerol, visando gerar produtos de interesse comercial e reduzir o passivo ambiental. Utilizaram-se as zeólitas Y e β e o aluminofosfato MAPO-5 na produção de acilgliceróis via esterificação do glicerol com ácido láurico. Os resultados indicam que os aluminossilicatos apresentam maior atividade na esterificação do glicerol quando comparados com os aluminofosfatos. Constatou-se que a distribuição da força ácida, a hidrofobicidade e a difusividade dos materiais influenciam de forma positiva na atividade desses catalisadores.

PALAVRAS – CHAVE: peneiras moleculares; catalisadores ácidos; glicerol; esterificação; glicerídeos.

ABSTRACT: The biodiesel has been added at growing percentages to the diesel sold in Brazil since 2008 and it is currently at the rate of 5 % (B5). This percentual increase brings out the need to find new applications for glycerol, as main by-product of biodiesel production, in order to aggregate value to the supply chain. The main objective of this study was to use this glycerol, obtaining products of commercial interest and reduce environmental liability. This study aimed to use the Y and β zeolites and MAPO - 5 aluminophosphate in the production of glycerides by esterification of glycerol with lauric acid. The aluminosilicates show higher activity on glycerol esterification when compared with the aluminophosphate. The results indicated that, among the factors that have higher influence on activity during glycerol esterification, the acid strength of the sites, hydrophobicity and channels diffusivity of these catalysts.

KEYWORDS: molecular sieves; acid catalysts; glycerol; esterification; glycerides.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, produziu 2,4 bilhões de litros em 2010 e possui uma capacidade instalada para a produção de aproximadamente 5,8 bilhões de litros. Desde 2008 o biodiesel vem sendo adicionado a porcentagens crescentes ao óleo diesel comercializado no país e atualmente está na proporção de 5% (ANP, 2010). O Biodiesel produzido pela transesterificação de óleos vegetais ou animais tem como principal co-produto a

glicerina (nome comercial do glicerol), produzida na proporção de 10 m³ de glicerina para cada 90 m³ de biodiesel (Pinto *et al.*, 2005). A tendência é que com o aumento da produção do biodiesel a oferta da glicerina aumente e conseqüentemente seu preço caia, gerando a necessidade de busca por aplicações com o objetivo de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel.

A Figura 1 mostra uma distribuição percentual das principais aplicações da glicerina em diversas áreas industriais, no entanto, com a grande quantidade presente no mercado em função

da produção do biodiesel, estes setores serão incapazes de absorver todo este volume (Mota *et al.*, 2009).

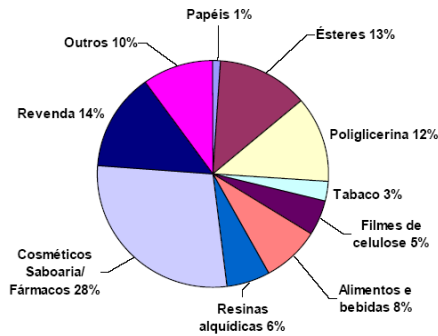


Figura 1. Aplicações do glicerol na indústria (Mota *et al.*, 2009).

Com o objetivo de absorver o excedente de glicerina é cada vez mais necessário o desenvolvimento de rotas eficientes de conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado, que podem servir de matéria-prima para diversos setores, tais como combustíveis, químicos, automotivos, farmacêuticos, detergentes e até na área de construção civil. O glicerol, 1,2,3 propanotriol ou glicerina, é uma molécula orgânica bastante versátil quando se pretende realizar uma transformação química a partir dela, por este motivo autores como Pagliaro *et al.* (2007) e Mota *et al.* (2009), realizaram um levantamento de algumas rotas reacionais e possíveis produtos oriundos do glicerol, conforme mostra o esquema da Figura 2.



Figura 2. Possíveis rotas reacionais do glicerol e seus respectivos produtos.

Uma das rotas bastante interessante é a reação de esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos produzindo glicerídeos. A via química mais utilizada atualmente para a produção de acilgliceróis (mono, di e tri) são as reações de esterificação que podem ser realizadas utilizando catalisadores homogêneos, catalisadores básicos ou lipases. No entanto estas rotas apresentam uma série de desvantagens como alto custo e baixo

rendimento (Beatriz *et al.*, 2011; Freitas *et al.*, 2009; Marquez-Alvarez *et al.*, 2004).

A Figura 3 ilustra o esquema da reação de esterificação do glicerol, realizada na presença de sítios ácidos heterogêneos, em substituição aos usuais catalisadores homogêneos como o ácido sulfúrico e o para-toluenossulfônico, que apresentam desvantagens como a baixa seletividade e o forte impacto ambiental (Devinat *et al.*, 1983; Marchal *et al.*, 1985).

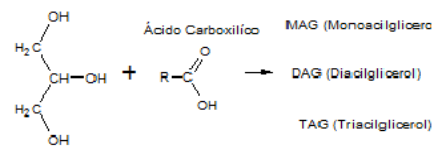


Figura 3. Representação da esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos.

Os produtos da reação, cujo esquema é mostrado na Figura 3, se apresentam distribuída em uma mistura de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. O monoacilglicerol (MAG) é muito utilizado nas indústrias farmacêuticas porque pode atuar como agente antiviral, bacteriano, protozoário e microbiano. No caso das indústrias de alimentos e de cosméticos como surfactante não iônico, já que possui o status de GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA (*Food and Drugs Administration - USA*), por não apresentar efeitos colaterais quando ingeridos ou em contato com a pele (Devinat *et al.*, 1983). Por outro lado, o diacilglicerol (DAG) poderá ser utilizado em conjunto com o MAG como emulsificantes e agentes texturizantes, pois estudos mostram que a substituição do triacilglicerol (TAG) por DAG na dieta humana poderia contribuir na prevenção de doenças relacionadas com obesidade, devido à capacidade de redução da gordura acumulada na região abdominal (Kwon *et al.*, 1995; Taguchi *et al.*, 2001).

Na busca por catalisadores ácidos a serem aplicados na reação de esterificação do glicerol, trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostram que peneiras moleculares como a zeólita β com razão Si/Al de 12,5 apresentam altas conversões do glicerol, em torno de 70% (Inoue *et al.*, 2012). Estes resultados mostram que as peneiras moleculares, como as zeólitas β e Y e o aluminofosfato MAPO-5 (vide esquemas das estruturas na Figura 4), são candidatos com um forte potencial para substituir os catalisadores



ácidos homogêneos usuais na produção acilgliceróis via transesterificação do glicerol com ácidos carboxílicos (Marquez-Alvarez *et al.*, 2004; Machado *et al.*, 2000).

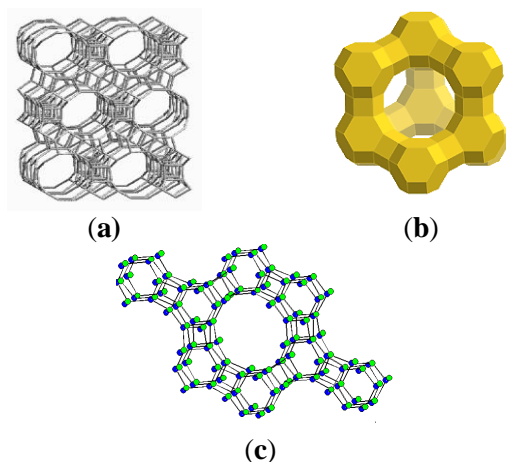


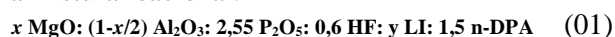
Figura 3. Esquema das estruturas das zeólitas β (a), Y (b) e o aluminofosfato MAPO-5 (c).

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo aplicando catalisadores com sítios ácidos como zeólitas e aluminofosfatos na produção de acetilgliceróis. Caracterizar estes catalisadores a fim de verificar as propriedades físico-químicas de maior influência na reação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos catalisadores

As amostras de MAPO-5 foram sintetizadas com a seguinte composição molar para a mistura reacional:



Sendo: $x = 0,05$ e $0,25$

$y = 15$ e 35 mols

As sínteses do MAPO-5 foram realizadas seguindo o procedimento padrão via método ionotérmico (Carvalho *et al.*, 2013).

As amostras da zeólita Y foram sintetizadas com a seguinte composição molar para a mistura reacional:



Sendo: $x = 10$ e 20 (Si/Al=5 e 10)

As sínteses da zeólita Y foram realizadas seguindo o procedimento padrão via método hidrotérmico usando sementes (Liu *et al.*, 2000).

As zeólitas β comerciais (Zeolist), com razão Si/Al=11,3 e 12,5, foram tratadas com uma solução de NH_4Cl (Synth) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, lavadas, secas e calcinadas. Os catalisadores foram calcinados a 550°C durante 4h para a retirada do composto orgânico. Os sólidos foram caracterizados por Difração de raios-X, Termogravimetria e Espectroscopia na região do Infravermelho.

2.2 Testes catalíticos

A reação de esterificação do glicerol (Acros Organics, 99%) com ácido láurico (Sigma-Aldrich, 98%), na ausência de solvente, foi realizada em fase líquida, em um reator em batelada à pressão atmosférica sob agitação constante e a uma temperatura de 110°C . Foi utilizada uma razão molar de glicerol: ácido láurico igual a 1,0 e 5,0% em massa de catalisador.

Foram retiradas alíquotas com 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 e 24 horas. A concentração do ácido láurico foi determinada por titulação, empregando-se uma solução padrão de NaOH (Synth, $0,1003 \text{ mol L}^{-1}$) e fenolftaleína como indicador. A conversão do ácido láurico com diferentes tempos de reação foi calculada utilizando a Equação 3.

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} * 100 \quad (03)$$

Sendo:

C_o : concentração inicial do ácido láurico

C : concentração do ácido láurico retirado em um determinado tempo

Os difratogramas dos sólidos foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex sob as seguintes condições: faixa 2θ de 3 a 40° , $2^\circ/\text{min.}$, 40 kV , 40 mA , utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni.

As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 900°C , em um equipamento SDT Simultaneous DSCTGA, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra original, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera oxidante com uma vazão de ar de 100 mL min^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra os difratogramas, com seus respectivos picos característicos, das estruturas BEA, FAU e AFI. Os resultados mostram que os sólidos aplicados nas reações apresentam uma alta cristalinidade e sem a presença de outras fases.

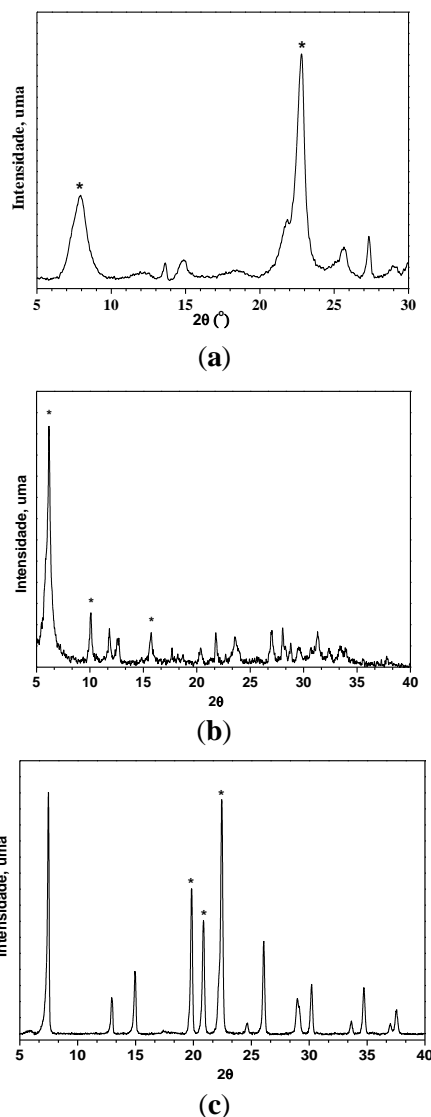


Figura 4. Difratogramas das estruturas BEA (a), FAU (b) e AFI (c).

A Figura 5 apresenta os resultados das análises termogravimétricas com suas derivadas (DTG) das amostras de MAPO-5 (1) e MAPO-5 (2). As diferenças entre os aluminofosfatos denominados por (1) e (2) são as condições de sínteses em que foram obtidos e que são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de síntese dos catalisadores MAPO-5.

Amostra	T (°C)	t (h)	Mg (% gel)	Li (mol)
MAPO-5 (1)	190	1,5	25	15
MAPO-5 (2)	280	1,5	25	35

Observando os resultados de DTG da Figura 5, verifica-se que os sólidos obtidos apresentaram uma perda de massa total na faixa de 30,0 a 36,2%. As curvas de DTG mostram que ambos os sólidos, apresentam perdas de massa em quatro faixas de temperaturas. As perdas de massas na faixa de 25 – 150°C são atribuídas às moléculas de água fisicamente adsorvidas. As perdas de massa observadas na faixa de 150 – 350°C são referentes à saída das moléculas do cátion orgânico fisicamente adsorvidas (Fernandez *et al.*, 2002). Por outro lado, as perdas de massa na faixa de 350 - 550°C seriam devidas à saída do cátion de compensação do magnésio incorporado à rede. As perdas de massa acima de 550°C seriam atribuídas à combustão do coque em atmosfera oxidante. Analisando os resultados da Figura 5 constata-se que os sólidos mostraram uma perda de massa em torno de 8,0% na faixa atribuída à saída do cátion orgânico que compensa a carga gerada pelo magnésio na rede, enquanto que a amostra MAPO-5 (1) apresentou uma perda de massa menor que o MAPO-5 (2). Estes resultados sugerem que o catalisador MAPO-5 (2) apresenta uma maior quantidade de magnésio na rede, ou seja, maior número de sítios ativos para a esterificação do glicerol. Este fato faz com que se espere que o catalisador MAPO-5 (2) apresente uma maior atividade na reação.

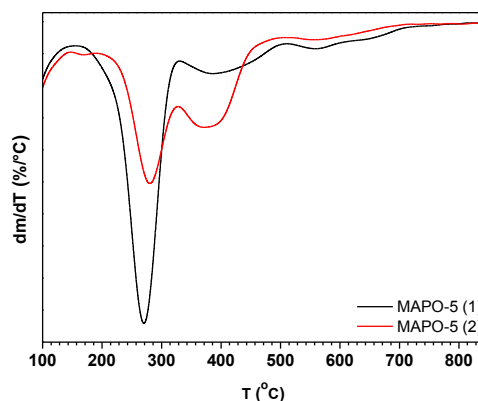


Figura 5. DTG dos MAPOs utilizados na reação de esterificação.



A Figura 6 mostra os resultados de conversão do ácido láurico em função do tempo de reação. Constata-se que todos os catalisadores testados apresentam atividade na esterificação do glicerol com ácido láurico nessas condições. Constata-se que após 24 horas de reação os aluminofosfatos apresentam uma conversão em torno de 55%, as zeólitas Y em torno de 70% e as zeólitas β em torno de 65%. Estes resultados indicam que os sítios ácidos das zeólitas (aluminosilicatos) são mais propícios para a esterificação do glicerol, ou seja, são catalisadores com forte potencial de aplicação para o aproveitamento do glicerol (Inoue *et al.*, 2012, Serafim *et al.*, 2011).

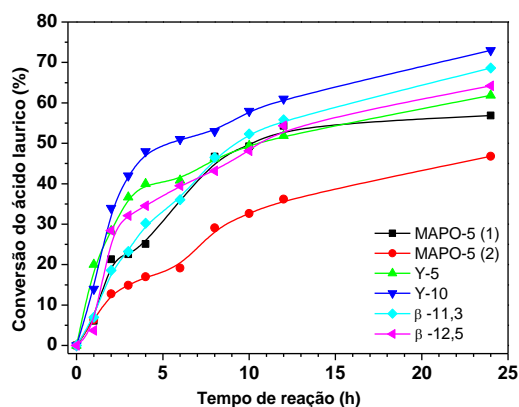


Figura 6. Conversão do ácido láurico em função do tempo de reação.

Comparando o desempenho dos aluminofosfatos observa-se que o catalisador MAPO-5 (1) apresenta uma maior atividade que a amostra MAPO-5 (2). Este resultado se mostra inesperado, já que pelos resultados de TG constatou-se que o sólido MAPO-5 (2) apresentava maior teor de magnésio na rede quando comparado com o MAPO-5 (1). No entanto, há indícios de que o aumento de magnésio na rede pode estar gerando uma maior hidrofobicidade e conseqüentemente as moléculas de água próximas ao sítio ativo podem estar contribuindo no deslocamento do equilíbrio da reação (Farneth *et al.*, 1995).

Ao comparar a atividade das zeólitas Y verifica-se que apesar da amostra Y-5 (Si/Al=5,0) apresentar maior número de sítios ácidos o seu desempenho na reação é inferior à amostra Y-10 (Si/Al=10). Estes resultados sugerem que a influência positiva da amostra Y-10 esteja

relacionada à força dos sítios ácidos do que ao número.

Ao comparar todos catalisadores aplicados na esterificação do glicerol constata-se que a zeólita Y com Si/Al igual a 10 apresenta a maior atividade na reação. Estes resultados sugerem que além de outra propriedade que pode estar contribuindo para o aumento da atividade é à difusividade de reagentes no interior dos canais da estrutura FAU.

A Figura 7 mostra os resultados de atividade específica em função do tempo de reação e verifica-se que a zeólita Y com razão Si/Al igual a 5,0 apresenta a maior atividade específica, seguida pela zeólita Y com Si/Al=10. Estes resultados reforçam que o fato da estrutura FAU apresentar um sistema de canais tridimensionais, como pode ser visto no esquema da Figura 3 (b), contribui de forma positiva no aumento da atividade destes catalisadores (Ferreira *et al.*, 2009).

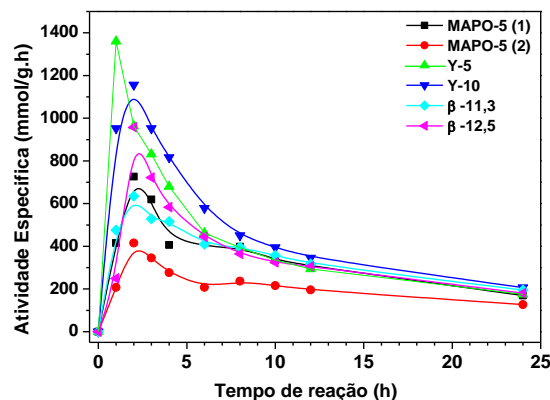


Figura 7. Atividade específica dos catalisadores na reação de esterificação.

Esses resultados indicam que não só a quantidade de sítios ácidos influencia na atividade destes catalisadores, mas que possivelmente, a força ácida dos centros ativos e a hidrofobicidade dos mesmos sejam importantes fatores para contribuir no aumento da conversão do ácido láurico.

Analisando os resultados da Figura 7 constata-se que o sistema reacional entra em equilíbrio após 7 horas de reação. Esses resultados mostram e reforçam a influência positiva da difusividade dos reagentes pelos canais das zeólitas Y (Ferreira *et al.*, 2009).



4. CONCLUSÃO

Dentre os catalisadores testados as zeólitas (aluminossilicatos) mostraram maior atividade nas reações de esterificação do glicerol quando comparadas com os MAPOs (aluminofosfatos). Os resultados indicam que além da quantidade de sítios ácidos, a força ácida, a hidrofobicidade e a difusividade influenciam de forma positiva na atividade desses catalisadores.

5. REFERÊNCIAS

ANP. 2010. <http://www.anp.gov.br>. Agência Nacional do Petróleo. [Online] Julho de 2010.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., DE LIMA, D. P. *Química Nova*, v. 34, p. 306, 2011.

CARVALHO, M.M., RUOTOLO, L.A.M., FERNANDEZ-FELISBINO, R. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 165, p. 163, 2013.

DEVINAT, G., CONSTILLE, J.L. *Rev. Fr. Corps Gras*, p. 30, 1983.

FARNETH, W.E., GORTE, R.J. *Chem. Rev.* v. 95, p. 615, 1995.

FERNANDEZ, R., GIOTTO, M. V., PASTORE, H. O., CARDOSO, D. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 135, 2002.

FERREIRA, P., FONSECA, I.M., RAMOS, A.M., VITAL, J., CASTANHEIRO, J.E. *Catal. Comm.*, v. 10, p. 481, 2009.

FREITAS, L., SANTOS, J.C., BARCZA, M.V., DE CASTRO, H.F. *Química Nova*, v. 32, p. 2277 2009.

INOUE, D.T., MARTINS, L., FERNÁNDEZ-FELISBINO, R., *Anais do XXIII Congresso Ibero-americano de Catálise*, 2012.

KWON, S.J., HAN, J.J., RHEE, J.S. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, p. 700, 1995.

LIU, Y., ZHANG, W., PINNAVAIA, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* v. 122, p. 8791, 2000.

MACHADO, M.S., PÉREZ-PARIENTE, J., SASTRE, E., CARDOSO, D., GUEREÑU, A.M. *Applied Catalysis A: Gen.*, v. 203, p. 321, 2000.

MARCHAL, P. *Rev. Fr. Corps Gras*, p. 32, 1985.

MARQUEZ-ALVAREZ, C., SASTRE, E., PEREZ-PARIENTE, J. *Topics in Catalysis*, v. 27, p. 105, 2004.

MOTA, C. J. A., SILVA, C.X., GONÇALVES, V.L.C. *Química Nova*, v. 32, p. 639, 2009.

PINTO, A.C., GUARIEIRO, L.L.N., RESENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.M., TORRES, E. A., LOPES, W.A., PEREIRA, P.A.D., DE ANDRADE, J.B. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 16, p. 1313, 2005.

SERAFIM, H., FONSECA, I.M., RAMOS, A.M., VITAL, J., CASTANHEIRO, J.E. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 291, 2011.

TAGUCHI, H., NAGAO T., WATANABE, H., ONIZAWA, K., MATSUO, N., TOKIMITSU, I., ITAKURA, H. *Lipids*, v. 36, p. 379, 2001.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas, ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (LabCat) pela caracterização das amostras