

Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores

dos Santos, N. B. L.;* Rezende, M. J. C.

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (2), 118-129. Data de publicação na Web: 5 de abril de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Monoacylglycerols Production: Routes and Catalysts

Abstract: The increased consumption of biodiesel in Brazil leads to the need of new uses for by-products generated in its production, such as glycerin. One of the main derivatives of glycerin is its transformation into monoacylglycerols. Monoacylglycerols are basically monoesters composed by fatty acid and glycerol. These compounds are widely used as nonionic surfactants in the pharmaceutical, food and cosmetic industries, representing about 70 % of all used synthetic emulsifiers. It has been noticed an increasing number of articles about monoacylglycerols and this is an indication that the interest and importance of this class of compounds have been growing over the years. Obtaining monoacylglycerols from triacylglycerols glycerolysis and also from the esterification of fatty acids with glycerol has been under constant study. This article summarizes their main routes of obtaining and mentions some catalysts that have been proposed in the literature. In addition, there are several references of articles and reviews related to the topic.

Keywords: Biodiesel; glycerin; monoacylglycerols.

Resumo

Com o aumento do consumo do biodiesel no território nacional há a necessidade de se encontrar novas utilizações para os coprodutos gerados em sua produção, como a glicerina. Uma das principais derivações da glicerina é a sua transformação em monoacilgliceróis. Monoacilgliceróis são basicamente monoésteres formados por ácido graxo e glicerol. Estes compostos são amplamente utilizados como surfactantes não-iônicos nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos, representando cerca de 70 % de todos os emulsificantes sintéticos utilizados. Tem-se notado um aumento do número de trabalhos publicados sobre monoacilgliceróis e isto indica que o interesse e a importância dessa classe de compostos vêm crescendo ao longo dos anos. A sua obtenção a partir da glicerólise de triacilgliceróis, e também da esterificação de ácidos graxos com glicerol, vem sendo alvo de estudos constantes. Este artigo resume suas principais rotas de obtenção e menciona alguns catalisadores que vêm sendo propostos na literatura. Além disso, faz referência há vários artigos e revisões relacionados ao tema.

Palavras-chave: Biodiesel; glicerina; monoacilgliceróis.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Estudos para o Meio Ambiente e Energia, Polo de Xistoquímica, Cidade Universitária, Rua Hélio de Almeida, 40, 21941-614, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

✉ nikolas_lima@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20120010](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120010)

Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores

Nikolas B. L. dos Santos,* Michelle J. C. Rezende

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Estudos para o Meio Ambiente e Energia, Polo de Xistquímica, Cidade Universitária, Rua Hélio de Almeida, 40, 21941-614, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

* nikolas_lima@hotmail.com

Recebido em 28 de março de 2012. Aceito para publicação em 3 de abril de 2012

1. Introdução
2. Métodos de obtenção de monoacilgliceróis
 - 2.1. Hidrólise de triacilgliceróis
 - 2.2. Glicerólise de triacilgliceróis
 - 2.3. Esterificação de ácidos graxos com glicerol
3. Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de monoacilgliceróis
4. Conclusão

1. Introdução

A utilização de biodiesel como combustível para alimentar motores de ignição por compressão é uma realidade e vêm aumentando no mundo inteiro. Além de ser menos agressivo ao meio ambiente, o biodiesel é uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel. A capacidade de produção do biocombustível na Europa, Estados Unidos, Brasil e Argentina somam um total de 28 milhões de toneladas por ano.¹

No Brasil, o uso de derivados de óleos vegetais como combustível voltou a ser discutido no final do século XX, por meio de estudos que tiveram a colaboração de comissões interministeriais, universidades e centros de pesquisas. No dia 04 de dezembro de 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o objetivo principal de garantir a produção viável economicamente do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional.² Após o lançamento deste programa, entrou em vigor no Brasil a lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005,

que introduziu o biocombustível derivado de óleos vegetais e gorduras na matriz energética nacional. Em julho de 2008 foi autorizada a adição obrigatória de 3 % de biodiesel no diesel (Resolução ANP nº 2, 13/03/2008). E em 2010, entrou em vigor a mistura de 5 % de biodiesel ao óleo diesel, que seria implementada apenas em 2013.

A principal rota industrial de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol) usando catálise básica. O Esquema 1 mostra a equação geral da reação.

Com o aumento do consumo do biodiesel no território nacional há a necessidade de se encontrar novas utilizações para os coprodutos gerados em sua produção. Os coprodutos incluem glicerina, monoacilgliceróis e diacilgliceróis, sendo o primeiro obtido em maior quantidade. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerina. Com a entrada do B5 no Brasil, a produção de glicerina chega a 325 mil toneladas por ano. Este valor é muito superior a demanda nacional que é de 30 a 40 mil toneladas por ano em média.³

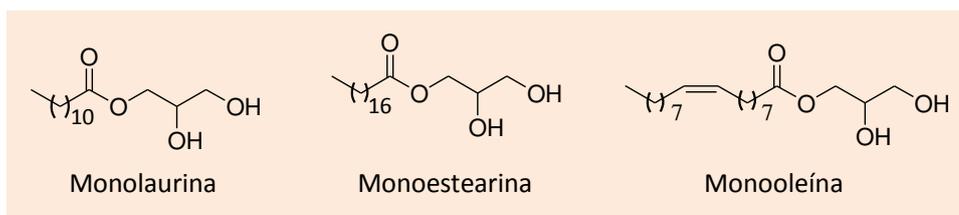


Figura 2. Estruturas da monolaurina, monoestearina e monooleína

As propriedades emulsificantes e surfactantes dos monoacilgliceróis são conseqüências de sua estrutura química. Estes compostos possuem uma cabeça polar (parte hidrofílica) e uma cadeia apolar (parte hidrofóbica) que confere uma característica anfifílica a estas moléculas. Essa característica promove a “mistura” entre as moléculas hidrofílicas e lipofílicas.¹

Foi realizada uma consulta na base de dados SciFinder® no dia 27 de fevereiro de 2012 utilizando “monoglycerides”, “monoacylglycerols” e

“monoacylglycerides” como palavra-chave, separadamente. A pesquisa forneceu um total de 12904, 2277 e 83 referências, respectivamente. O maior conjunto de referências foi analisado por ano de publicação. A Figura 3 mostra um aumento significativo do número de trabalhos publicados sobre o assunto no período de 2001 a 2011. Isto é um indício de que o interesse e a importância dessa classe de compostos vêm crescendo ao longo dos anos.

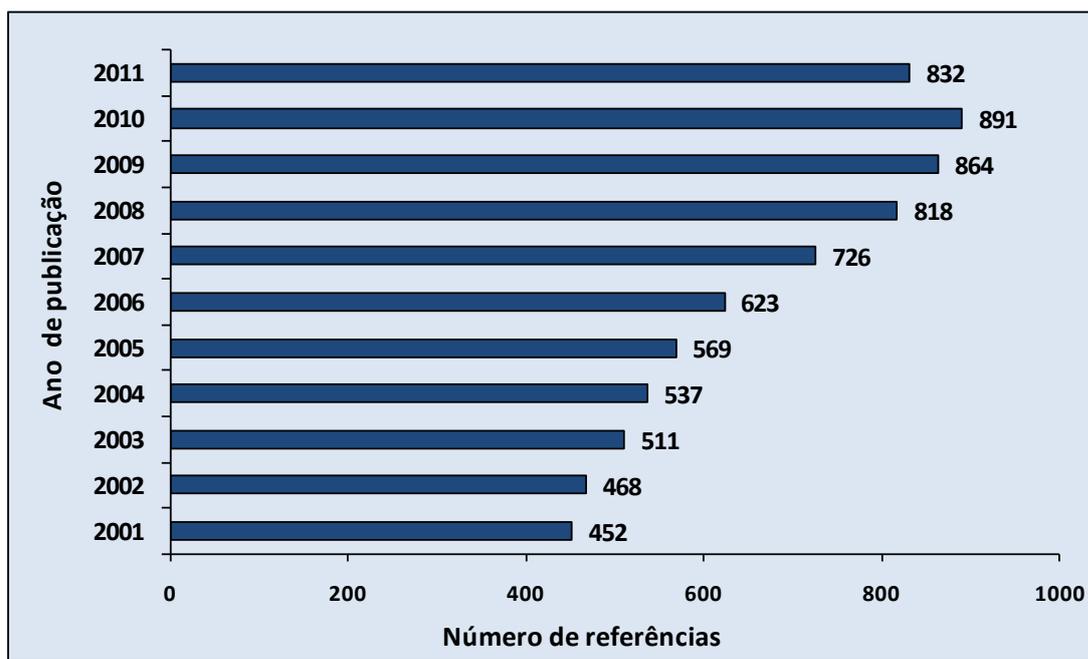


Figura 3. Número de publicações sobre monoacilgliceróis nos últimos 11 anos

O desenvolvimento de novos processos bem como a otimização dos já existentes tem sido cada vez mais incentivado para a síntese de emulsificantes, especialmente aqueles usados em aplicações farmacêuticas, cosméticas ou alimentícias.¹⁴ Tradicionalmente, os monoacilgliceróis são produzidos por via química, pela glicerólise contínua de triacilgliceróis empregando hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio a 220-250 °C.¹⁵ A obtenção de monoacilgliceróis a partir da glicerólise de

triacilgliceróis, e também da esterificação de ácidos graxos com glicerol, vem sendo alvo de estudos constantes. A síntese via esterificação, mais especificamente, vem sendo estudada tanto por catálise química quanto por catálise enzimática, sendo esta última a de maior evidência.^{6,16}

2. Métodos de Obtenção de Monoacilgliceróis

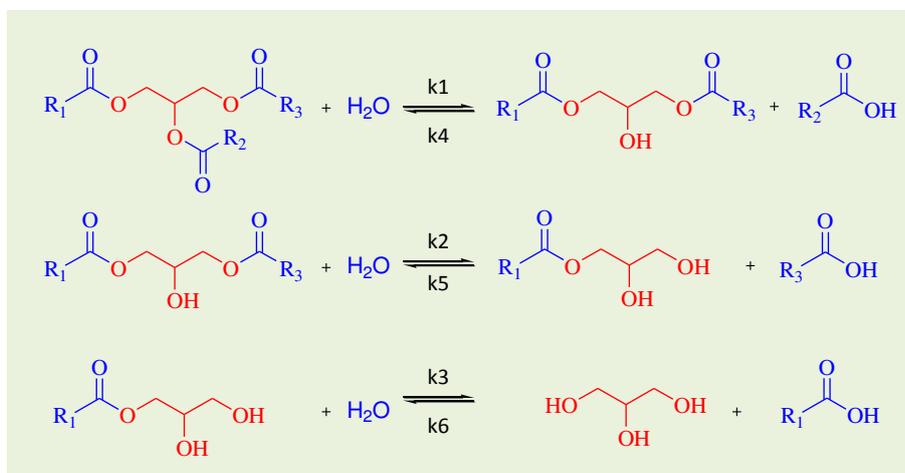
Os monoacilgliceróis podem ser obtidos a partir de diferentes metodologias como, por exemplo: (1) hidrólise de triacilgliceróis; (2) glicerólise de triacilgliceróis; (3) esterificação de ácido graxo com glicerol e (4) transesterificação de ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os processos podem ser conduzidos tanto por via química quanto por via enzimática empregando lipases.¹⁶

Industrialmente, monoacilgliceróis são produzidos a partir da glicerólise de triacilgliceróis a 220-250 °C e catalisadores alcalinos como NaOH, KOH e Ca(OH)₂ são usados para acelerar o processo. O uso de temperatura elevada tem por finalidade aumentar a solubilidade do glicerol no óleo, que é cerca de 4 % a temperatura ambiente. Ao final da reação (normalmente 4 horas), o catalisador é neutralizado e o meio de reação é resfriado rapidamente, minimizando a reversão da reação. Com a diminuição da temperatura, o glicerol excedente é separado formando uma camada abaixo da fase orgânica. O produto resultante é uma mistura de mono, di e

triacilgliceróis, ácidos graxos livres e seus respectivos sais (sabão). O rendimento em monoacilgliceróis é bastante baixo, em torno de 30-40 %, e o produto é purificado por destilação, podendo alcançar concentrações de aproximadamente 90 %.¹⁷

2.1. Hidrólise de triacilgliceróis

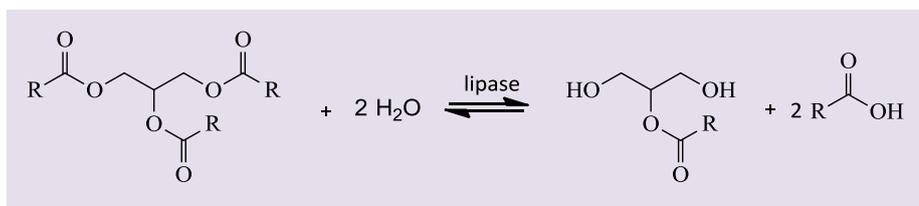
A hidrólise contínua de óleos e gorduras para produzir ácidos graxos e glicerol também é um processo adotado em escala industrial. As gorduras são hidrolisadas por tratamento com vapor em contracorrente a alta temperatura e pressão.¹⁸ A reação de hidrólise procede em estágios que ocorrem simultaneamente e em velocidades diferentes onde os triacilgliceróis são convertidos em diacilgliceróis, os diacilgliceróis em monoacilgliceróis e os monoacilgliceróis em glicerol e ácidos graxos (Esquema 2).¹⁹ O principal problema na reação de hidrólise é o baixo rendimento em monoacilgliceróis, pois são produzidos dois mols de ácido graxo livre por mol de monoacilglicerol.¹⁶



Esquema 2. Estágios da hidrólise de triacilgliceróis

Outro problema relatado por FREITAS *et al.* é a migração do grupo acila (da posição 2 para a posição 1(3) do glicerol) quando lipases são utilizadas como catalisador, já que o método enzimático fornece exclusivamente 2-monoacilgliceróis (Esquema 3).¹³ O

método no qual o glicerol é usado como álcool (glicerólise) permite a conversão total dos três ácidos graxos em monoglicerídeo sendo, portanto, mais eficiente que a hidrólise onde ocorre desperdício de dois ácidos graxos do triacilglicerol.

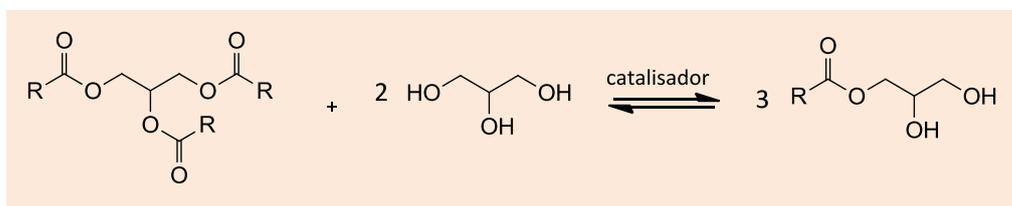


Esquema 3. Produção de 2-monoacilglicerol por hidrólise catalisada por lipase 1,3-específica

2.2. Glicerólise de triacilgliceróis

Os dois processos industriais mais importantes para a preparação de mono e diacilgliceróis são a glicerólise de óleos e gorduras e a esterificação direta de ácidos graxos com glicerol. O primeiro método

representa um caso especial da reação de transesterificação e tem sido estudada extensivamente. Existem várias patentes para processos comerciais.²⁰ O Esquema 4 representa a equação global e simplificada da reação de glicerólise de óleos e gorduras.



Esquema 4. Representação simplificada da reação de glicerólise

O Esquema 4 é simplificado porque representa somente o produto predominante da reação, não levando em consideração a formação de 2-acil ou β -monoacilglicerol. Em baixas temperaturas, são formados entre 5 a 8 % de 2-monoacilglicerol do total de monoacilglicerol produzido. Em temperaturas mais elevadas, este valor pode alcançar em torno de 30 %.¹⁵

Conforme mencionado anteriormente, em nível industrial, a reação de glicerólise é acelerada por catalisadores inorgânicos básicos em fase homogênea. No caso de monoacilgliceróis usados na indústria de alimentos, Ca(OH)_2 é preferido devido a baixa coloração conferida ao produto. Quando a reação é finalizada, o catalisador é neutralizado com ácido fosfórico para prevenir a reversão da reação, que pode ocorrer a uma extensão de cerca de 30 %. A presença do catalisador pode também levar a características indesejáveis a mistura final tais como um sabor de queimado, cor instável e formação de espuma. Além disso, subprodutos são formados durante a etapa de neutralização da cal hidratada, causando problemas durante a filtração.^{20,21}

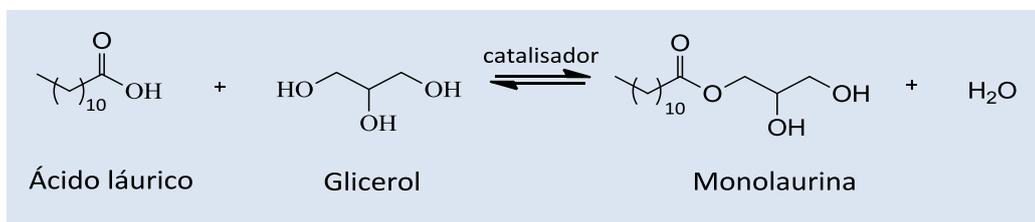
2.3. Esterificação de ácidos graxos com glicerol

A esterificação de ácido graxo com glicerol é, na verdade, o reverso da reação de hidrólise. O equilíbrio entre a reação reversa e direta é usualmente feito pelo controle da quantidade de água no meio de reação.¹⁹ A reação de esterificação é geralmente conduzida em presença de catalisadores ácidos homogêneos (ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenossulfônico), mas a seletividade em monoacilgliceróis é baixa. Estes ácidos podem provocar reações secundárias causando a degradação dos ácidos graxos (oxidação, dimerização) ou do glicerol (polimerização, desidratação em acroleína, oxidação). Além disso, o uso destes catalisadores pode causar problemas associados à corrosão nas instalações industriais, e a sua recuperação visando uma reutilização posterior é um processo difícil.²²⁻²³

A esterificação também produz monoacilgliceróis sem desperdiçar o ácido graxo, podendo formar 1(3)- e 2-monoacilgliceróis, 1,3- e 1,2-diacilgliceróis e triacilgliceróis. Para deslocar a reação para a formação de monoacilgliceróis, diversas estratégias são usadas para remover água, como por exemplo, redução da pressão ou uso de agentes dessecantes.¹³ Uma outra alternativa é a utilização de um sistema aberto. Segundo SILVA *et al.*, o uso de um sistema

livre de solvente, em reator aberto e banho de aquecimento a 55 °C foi eficiente para a remoção total da água produzida na reação entre o ácido láurico e o glicerol (ilustrada no Esquema 5). Neste estudo foi utilizada a enzima Lipozyme IM-20 como

catalisador.²¹ Os autores relataram ainda que a adição de peneiras moleculares ao meio de reação para auxiliar na remoção de água não causou efeito sobre o rendimento em monoacilgliceróis.



Esquema 5. Reação de esterificação de ácido láurico com glicerol

3. Desenvolvimento de Novos Catalisadores para a Produção de Monoacilgliceróis

Diversos tipos de catalisadores vêm sendo pesquisados e propostos na literatura para produzir monoacilgliceróis. A produção de monoacilgliceróis pode ser feita por duas vias: a química e a enzimática. A rota enzimática propõe o uso de lipases como catalisador e na última década muitos pesquisadores investigaram o seu uso para este fim. Essas abordagens englobam a hidrólise seletiva usando lipases 1,3-regioespecíficas, a esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de ésteres de ácidos graxos com glicerol e a glicerólise de óleos e gorduras.⁹ Muitos sistemas de reação são descritos, e vários aspectos, como por exemplo, tipo, pureza e imobilização do biocatalisador, vêm sendo investigados em detalhe.¹⁸ Existem algumas vantagens relacionadas ao uso de lipases em reações para produção de monoacilgliceróis quando comparado aos processos químicos, dentre as quais

pode-se destacar: condições de reação mais brandas, alta eficiência catalítica, estereo e regioespecificidade, entre outras.²⁴ Por outro lado, os processos enzimáticos ainda são caros e o tempo de reação é desfavorável quando comparado aos processos homogêneos convencionais.^{1,25}

Muitos autores vêm propondo o uso da via química para a síntese de monoacilgliceróis e poucos trabalhos relatam o uso de catalisadores homogêneos. AGUIAR e VARGAS estudaram o uso de guanidinas na síntese de monoacilgliceróis.²⁶ Os autores utilizaram as guanidinas 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,3-dicicloexil-2-*n*-octilguanidina (DCOG) e 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG), ilustradas na Figura 4. Os testes foram realizados em banho de aquecimento a 110 °C e usando como substratos glicerol e estearato de metila ou glicerol e triestearina. Foram avaliados os efeitos da concentração de catalisador e do tempo de reação. Alguns resultados encontram-se sumarizados na Tabela 1.

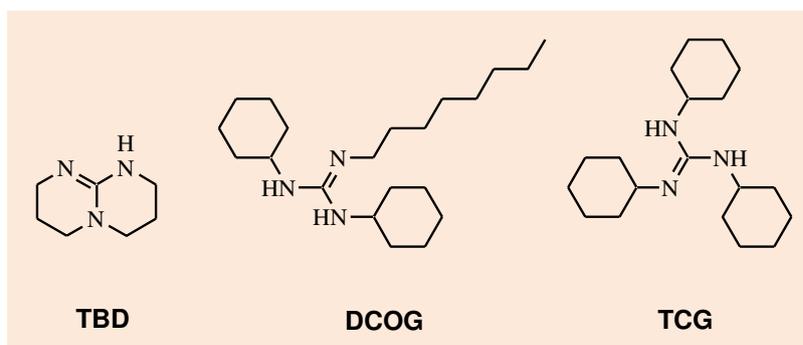


Figura 4. Estruturas das guanidinas utilizadas por Aguiar e Vargas.²⁶

Tabela 1. Conversão de estearato de metila (%)/Seletividade em monoacilgliceróis (%) em função do tempo, tipo de catalisador e concentração de catalisador

Catalisador (mol %)	2 h	4 h	6 h	8 h
TBD (2)			25/80	
TBD (5)			50/90	
TBD (10)	21/95	43/83	75/77	76/60
TBD (50)			80/62	
TBD (100)			81/49	
TCG (10)			52/92	
DCOG (10)			55/92	

TBD: 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno; TCG: 1,2,3-tricicloexilguanidina; DCOG: 1,3-dicicloexil-2-n-octilguanidina. Fonte: Adaptado de Aguiar e Vargas.²⁶

A melhor condição encontrada pelos autores foi **TBD** a 10 mol % após 6 h de reação, onde a conversão de estearato de metila e a seletividade em monoacilgliceróis ficaram próximas ao equilíbrio.

JÉRÔME *et al.* também estudaram o uso de guanidinas na síntese de monoacilgliceróis.²⁷ Duas guanidinas foram usadas, sendo a primeira (7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno - **Me-TBD**) utilizada como catalisador homogêneo e a segunda (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno - **PS-TBD**) suportada em poliestireno. As reações foram conduzidas em razão estequiométrica a 110 °C, utilizando 12,5 mol % de catalisador em sistema livre de solvente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Os resultados indicam que rendimentos acima de 96 % podem ser alcançados utilizando tanto o processo homogêneo quanto o processo heterogêneo. Uma boa seletividade em

monoacilgliceróis foi alcançada para ambos os processos. Quando foi utilizada guanidina suportada em poliestireno, observou-se um aumento da seletividade em diacilgliceróis com o aumento da hidrofobicidade do éster metílico. Os autores atribuíram este comportamento a uma maior interação do diacilglicerol com o polímero, devido à natureza hidrofóbica do suporte.

Apesar do uso de guanidinas em fase homogênea não apresentar reações paralelas, a sua recuperação, assim como de outros catalisadores homogêneos, é trabalhosa. O uso de catalisadores heterogêneos surge como solução a este problema, além do fato de não haver formação de produtos indesejáveis ao longo da reação. Vários artigos de revisão na literatura dão ênfase ao uso desta classe de catalisadores tanto na síntese de monoacilgliceróis quanto na síntese de biodiesel.²⁸⁻³³

Tabela 2. Atividade catalítica dos derivados de guanidina (razão molar glicerol/éster metílico 1, 110 °C, sistema livre de solvente)

Éster metílico	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
C ₁₃ H ₃₄ O ₂	Me-TBD	2	100	62	33	5
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Me-TBD	3	97	65	30	5
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Me-TBD	3,5	98	62	34	4
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Me-TBD	3,5	99	63	34	3
C ₁₃ H ₃₄ O ₂	PS-TBD	8	96	62	32	6
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	PS-TBD	8	99	59	34	7
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	PS-TBD	8	100	55	39	6
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	PS-TBD	8	98	47	45	8

MAG: monoacilglicerol; DAG: diacilglicerol; TAG: triacilglicerol; Me-TBD: 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno; PS-TBD: 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno. Fonte: Adaptado de Jérôme *et al.*²⁷

A substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos apresenta uma série de

vantagens como a fácil separação dos produtos do catalisador, sem a necessidade de neutralização, e a

possibilidade de reciclagem do mesmo.³⁴ Além disso, o desenvolvimento de catalisadores com superfície ácida e propriedades texturais específicas pode levar ao aumento do rendimento em monoacilgliceróis.¹

ABRO *et al.* estudaram diferentes catalisadores sólidos heterogêneos na esterificação de ácido oleico com glicerol visando a síntese de monoacilgliceróis.³⁵ A condição de reação utilizada por estes pesquisadores foi razão molar ácido oleico/glicerol 1:6,3 e razão mássica ácido oleico/catalisador 4,5. As

reações foram conduzidas em reator de vidro, sob agitação mecânica, a 90 °C e 1 atm por 24 horas. Os catalisadores utilizados foram zeólita HY510, argila montmorillonita pilarizada com espécies de lítio e resinas de troca iônica (Amberlyst 15, K1481 e Amberlyst 31). Foi realizada uma comparação da conversão do ácido oleico e da seletividade em monoacilglicerol entre os diferentes catalisadores. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação entre vários catalisadores sólidos ácidos.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
		MAG	DAG	TAG
Sem catalisador	1	-	-	-
Zeólita HY510	5	67	27	6
Montmorillonita-Li	10	71	24	5
Resina K1481	49	78	21	1
ABS	92	54	46	0

MAG: monoacilglicerol; DAG: diacilglicerol; TAG: triacilglicerol; ABS: ácido benzenossulfônico. Fonte: Adaptado de Abro *et al.*³⁵

Os resultados indicam que na ausência de catalisador, a taxa de conversão é muito baixa. A utilização do ácido benzenossulfônico (ABS – catálise homogênea) leva a uma alta conversão, porém a seletividade em monoacilgliceróis é baixa quando comparada aos catalisadores sólidos. Apesar da boa seletividade no produto de interesse, a zeólita HY510 e a argila montmorillonita apresentaram baixa conversão. Os autores relataram que a hidrofobicidade destes sólidos favorece a adsorção do glicerol dificultando o acesso do ácido oleico ao sítio ácido.

Por outro lado, as resinas apresentam seus centros ativos localizados principalmente na superfície, o que facilita a adsorção do ácido graxo.

Como a resina K1481 apresentou maior desempenho dentre os catalisadores heterogêneos testados, os autores investigaram o desempenho catalítico de outras resinas catiônicas com diferentes características. As resinas utilizadas, algumas de suas características e seus respectivos resultados na reação de esterificação estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4. Efeito da estrutura da resina de troca iônica na esterificação do glicerol com ácido oleico

Catalisador	Tipo	Tamanho de partícula (mm)	Acidez (meq H ⁺ /g)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
					MAG	DAG	TAG
K1481	Gel	Pó < 0,05	4,8	49	78	21	1
Amberlyst 31	Gel	1,2 a 1,3	4,8	54	90	7	3
Amberlyst 16	Macroporosa	1,2 a 1,6	5,0	37	83	12	5
Amberlyst 15	Macroporosa	1,2 a 1,6	4,8	36	75	22	3

MAG: monoacilglicerol; DAG: diacilglicerol; TAG: triacilglicerol. Fonte: Adaptado de Abro *et al.*³⁵

Os resultados mostram que a atividade catalítica varia de acordo com a estrutura da resina. As resinas em gel são mais ativas que as resinas macroporosas. De acordo com os autores, a alta seletividade em monoacilgliceróis utilizando Amberlyst 31 (4 % em divinilbenzeno (DVB)) como catalisador, pode estar relacionada com o nível de reticulação dos polímeros

orgânicos do tipo gel. Com as resinas macroporosas, a seletividade não é muito influenciada pela densidade de reticulação. Neste tipo de resina, existem dois tipos de sítios ativos: (1) os sítios na superfície das micropartículas ou nos macroporos, que são de fácil acesso pelos reagentes; e (2) os sítios localizados

dentro da matriz polimérica, que possuem uma força ácida maior, porém de acesso limitado.

A viabilidade dos sítios (2) ou a difusão dos reagentes nesses sítios depende do grau de reticulação. Os resultados sugerem que a partir de 10 % de DVB, a reação ocorre somente sobre os sítios (1). Por outro lado, as resinas do tipo gel têm somente uma rede microporosa, com nível de reticulação menor que 10 % e podem inchar em um solvente polar por solvatação dos grupos sulfônicos. O inchaço da resina é acompanhado por um alongamento da matriz reticulada de hidrocarbonetos levando a formação de pseudo-poros (20 a 40 Å), cujo tamanho depende do conteúdo de DVB. Como resultado, essas resinas atuam como materiais seletivos que poderiam explicar a seletividade significativa de monoacilgliceróis obtidos com a Amberlyst 31.

A Tabela 5 reúne alguns óxidos^{1,36}, argilas²⁰ e zeólitas³⁷ que vêm sendo pesquisados para a produção de monoacilgliceróis. A sepiolita e a hidrotalcita são tipos de argilas, sendo a última uma argila aniônica. As argilas já vêm sendo usadas em

síntese orgânica.³⁸⁻³⁹ Considerando as questões ambientais e a otimização de processos voltada para a substituição de ácidos e bases líquidos por catalisadores sólidos mais amigáveis, as argilas catiônicas e aniônicas podem ser consideradas substitutos muito promissores. Aplicações de sucesso aparecem continuamente na literatura. O seu uso em novas áreas pode ser aguardado em um futuro próximo, especialmente levando em consideração as possibilidades de atualização tecnológica desses materiais.⁴⁰

Apesar das vantagens com relação ao uso de argilas como catalisador, poucos trabalhos e patentes exploram o seu uso para síntese de monoacilgliceróis. As patentes japonesas JP2002069068 e JP2003012603, desenvolvidas por IMANAKA *et al.* e TAHARA *et al.*, respectivamente, utilizam argilas ácidas na hidrólise dos cetais gerados a partir da reação do glicerol com aldeídos ou cetonas.⁴¹⁻⁴² Neste caso, o uso das argilas está restrito ao processo final da produção.

Tabela 5. Alguns catalisadores propostos na literatura e seus respectivos rendimentos em monoacilgliceróis (MAG)

Catalisador	Substrato	Seletividade em MAG (%)	Referência
MgO ¹ , Y ₂ O ₃ ¹ , CeO ₂ ¹	Oleato de metila	60-75 ¹	1
ZnO ² , ZrO ₂ ² , Nb ₂ O ₅ ² , γ-Al ₂ O ₃ ²		3-23 ²	
Na-Cs Sepiolita ¹ , MgO ¹	Tricaprina	75 ¹	20
Al-Mg Hidrotalcita ²		78 ²	
MCM-41-Cs ³		46 ³	
Li/MgO	Oleato de metila	73	36
Clinoptilolita (Zeólita)	Ácido oléico	56-63	37

Wibowo *et al.* utilizaram montmorillonita sódica, montmorillonita impregnada com brometo de cetiltriethylamônio e montmorillonita impregnada com brometo de tetra-*n*-butilamônio na esterificação de ácido láurico com glicerol.⁴³ A reação foi realizada em sistema livre de solvente, a 130 °C, sob pressão atmosférica e agitação constante. A quantidade de catalisador usada foi de 2,5 e 5 % (m/m). A argila tratada com tetra-*n*-butilamônio apresentou maior conversão do ácido láurico (71 %) e melhor seletividade em monoacilgliceróis (80 %). De acordo com os autores, este resultado é consequência da maior hidrofobicidade e área superficial do catalisador. A argila montmorillonita sódica apresentou o menor valor de conversão e de seletividade.

Em 2011, os mesmos autores publicaram o uso de argila montmorillonita K10 impregnada com hidróxido de lítio na transesterificação de laurato de metila com glicerol.⁴⁴ Foi investigado o efeito da temperatura de calcinação na conversão. As reações foram realizadas em reator de vidro encamisado acoplado a um condensador com água aquecida a 80 °C. Nesta temperatura o metanol produzido durante a reação foi eliminado do sistema. O meio de reação foi mantido sob agitação magnética constante, a 130 °C por 5 horas e sem a presença de cosolvente. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6. Efeito da temperatura de calcinação na área específica (A_{BET}), na conversão de laurato de metila e na seletividade em monoacilgliceróis

Catalisador	Temperatura de calcinação	A_{BET} (m^2/g)	Conversão (%)	Seletividade em MAG (%)
K10	-	103	5,3	85,6
LiK10 ₃₅₀	350	78	35,6	87,6
LiK10 ₄₅₀	450	78	60,1	56,5
LiK10 ₅₅₀	550	42	45,6	80,2
LiK10 ₆₅₀	650	14	35,5	89,3

MAG: monoacilgliceróis. Fonte: Adaptado de ABDULLAH *et al.*⁴⁴

A melhor conversão foi alcançada com o catalisador calcinado a 450 °C. Acima desta temperatura, foi observada uma diminuição da área superficial do catalisador. Os autores associaram esse comportamento ao colapso parcial e a sinterização dos pilares com a subsequente redução da distância interlamelar. Desta maneira, há uma redução também do volume dos microporos afetando, ao mesmo tempo, a basicidade do catalisador.

Os autores também investigaram o efeito da adição de hidróxido de tetrametilamônio no meio reacional. Foram feitas três reações: (1) com o catalisador tratado com lítio (LiK10₄₅₀); (2) com o mesmo catalisador porém com adição de solução de hidróxido de tetrametilamônio a 25 % (m/m); e (3) somente adição de solução de hidróxido de tetrametilamônio a 25 % (m/m). Todas as reações foram realizadas a 130 °C, razão molar glicerol/laurato de metila de 6,5:1 com duração de 5 horas. De acordo com os resultados, o sistema em que foi utilizado o catalisador mais hidróxido de tetrametilamônio, alcançou o maior rendimento em monolaurina (90 %). O grupo associou tais resultados à capacidade do hidróxido de tetrametilamônio de aumentar a interação entre o glicerol e o laurato de metila, causando assim, um aumento na transferência de massa.

4. Conclusão

Uma das principais derivações do glicerol é a sua transformação em monoacilgliceróis. Embora a síntese industrial de monoacilgliceróis seja realizada por glicerólise usando catálise homogênea, existem diversos trabalhos na literatura voltados para o uso de catalisadores heterogêneos. O uso deste tipo de catalisador, seja químico ou enzimático, pode ser uma alternativa bastante promissora com intuito de desenvolver um processo mais limpo, com

possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, e que leve à menor geração de resíduos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e PRH-ANP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- 1 Ferreti, A. C.; Soldano, A.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 346. [CrossRef]
- 2 Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2068. [CrossRef]
- 3 Pestana, C. F. M; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [Link]
- 4 Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; de Lima, D. P. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306. [CrossRef]
- 5 Fregolente, P. B. L.; Pinto, G. M. F.; Wolf-Maciel, M. R.; Filho, R. M.; Batistella, C. B. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1539. [CrossRef]
- 6 Freitas, L.; Santos, J. C.; Barcza, M. V.; De Castro, H. F. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2277. [CrossRef]
- 7 Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves; V. L. C. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 639. [CrossRef]
- 8 Freitas, L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
- 9 Langone, M. A. P.; Abreu, M. E.; Rezende, M. J. C.; Sant'anna, G. L. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2002**, *98-100*, 987. [CrossRef]
- 10 Fregolente, L. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006. [Link]

- ¹¹ Grande Enciclopédia Larousse Cultural, Nova Cultural Ltda, 1998, p. 2082.
- ¹² Kaewthong, W.; Sirisansaneeyakul, S.; Prasertsan, P.; H-Kittikun, A. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 1525. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V. H.; de Castro, H. F. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1514. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Otero, C.; Arcos, J. A.; Berrendero, M. A.; Torres, C. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *11*, 883. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Sonntag, N. O. V. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 795A. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Costa, P. H. G. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [[Link](#)]
- ¹⁷ Temelli, F.; King, J. W.; List, G. R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 699. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Bornscheuer, U. T. *Enzyme Microb. Technol.* **1995**, *17*, 578. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Silva, M. A. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2002. [[Link](#)]
- ²⁰ Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J. *J. Catal.* **1998**, *173*, 315. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Silva, M. A. M.; Medeiros, V. C.; Langone, M. A. P.; Freire, D. M. G. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2003**, *108*, 757. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Pouilloux, Y.; Abro, S.; Vanhove, C.; Barrault, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 243. [[CrossRef](#)]
- ²³ Pouilloux, Y.; Métayer, S.; Barrault, J. *Surf. Chem. Catal* **2000**, *3*, 589. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Lee, G. C.; Wang, D. L.; Ho, Y. F.; Shaw, J. F. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 533. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B. J. *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Aguiar, L. M. G.; Vargas, R. M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 755. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Jérôme, F.; Kharchafi, G.; Adam, I.; Barrault, J. *Green Chem.* **2004**, *6*, 72. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Alvarez, C. M.; Sastre, E.; Pariente, J. P. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 105. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 770. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Hewalni, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. *Appl. Catal., A.* **2009**, *363*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2151. [[CrossRef](#)]
- ³² Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477. [[CrossRef](#)]
- ³³ Endalew, A. K.; Kiros, Y.; Zanzi, R. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3787. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Corma, A.; Hamid, S. B. A.; Iborra, S.; Velty, A. *J. Catal.* **2005**, *234*, 340. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Abro, S.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 539. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Ferreti, C. A.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *Appl. Catal., A.* **2011**, *399*, 146. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Akgül, M.; Karabakan, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *131*, 238. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Varma, R. S. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 1235. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Dintzner, M. R.; Wucka, P. R.; Lyons, T. W. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 270. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 161. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Imanaka, T.; Tanaka, T.; Tahara, H.; Nagumo, H. **JP2002069068**, 2000.
- ⁴² Tahara, H.; Tanaka, T.; Osaki, K. **JP2003012603**, 2001.
- ⁴³ Wibowo, T. Y.; Zakaria, R.; Abdullah, A. Z. *Sains Malaysiana* **2010**, *39*, 811. [[Link](#)]
- ⁴⁴ Abdullah, A. Z.; Wibowo, T. Y.; Zakaria, R. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 328. [[CrossRef](#)]