

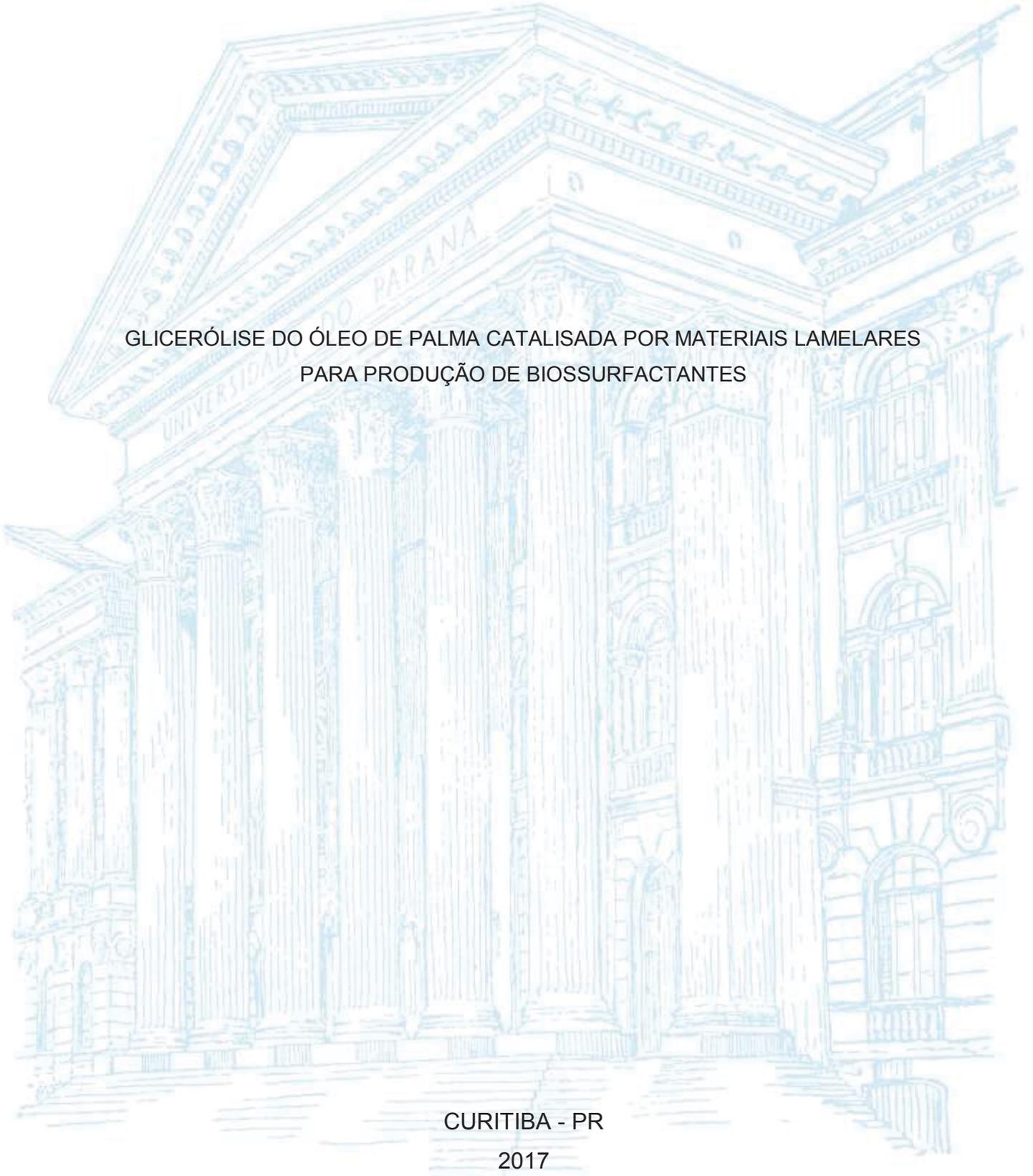
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE SIKORA

GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA CATALISADA POR MATERIAIS LAMELARES  
PARA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTES

CURITIBA - PR

2017



FELIPE SIKORA

GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA CATALISADA POR MATERIAIS LAMELARES  
PARA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTES

Dissertação apresentada ao curso de pós graduação em química, setor de exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA- PR

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S579g

Sikora, Felipe

Glicerólise do óleo de palma catalisada por materiais lamelares para produção de biossurfactantes / Felipe Sikora. – Curitiba, 2017.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Claudiney Soares Cordeiro – Coorientador: Fernando Wypych.

1. Dendzeiro. 2. Palmeira oleaginosa 3. Hidróxidos. 4. Óxidos. 5. Glicerol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cordeiro, Claudiney Soares. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

CDD: 584.5

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

**GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA CATALISADA POR MATERIAIS  
LAMELARES PARA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTES**

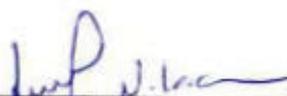
por

FELIPE SIKORA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:   
Prof. Dr. Cláudiney Soares Cordeiro  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Claudio José de Araujo Mota  
Dep. de Química – UFRJ

  
Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki Bastos  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 24 de abril de 2017.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Programa de Pós Graduação em Química pela oportunidade e ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro, por toda a dedicação, paciência e ensinamentos ao decorrer de todo o mestrado.

Ao meu Co-orientador, prof, Dr. Fernando Wypych, pelas inúmeras contribuições e sugestões para melhorar o trabalho.

Ao amigo William Franco por estar presente em toda a trajetória até a finalização do trabalho, desde as aulas e estudo em grupo, trabalho em laboratório até a parte sofrida da qualificação e a defesa da dissertação.

Aos amigos do CEPESQ, Vinicius Kothe, Alexis Escorsin e Daiane Szczerbowski pelo apoio direto na realização dos experimentos, discussão e análises dos dados obtidos, pois sem eles o projeto teria sido mais complicado de sair do papel.

Aos colegas do CEPESQ que também participaram desse progresso com sugestões, críticas construtivas e também com momentos de descontração, porque ninguém é de ferro.

Ao LAQMA, em especial, ao Swami Maruyama, pela receptividade e por todas as discussões e dicas sobre materiais lamelares e suas limitações.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, Dr. Luiz Pereira Ramos e Dra. Shirley Nakagaki, Dr. Claudio José de Araujo Mota pelo aceite e contribuições para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Rilton Alves de Freitas pelas discussões e ensinamentos sobre surfactantes e suas propriedades, bem como a permissão ao uso do equipamento para as análises tensiométricas.

E ,por fim mas não menos importante, aos meus pais, Denize e Silvestre, pelo amor incondicional, suporte e incentivo aos estudos que tornou a vida acadêmica mais tranquila.

## RESUMO

A palavra surfactante é um acrônimo da expressão em inglês “surface active agent”, e caracteriza moléculas que apresentam a capacidade de diminuir a energia interfacial. Os surfactantes podem ser divididos em quatro principais classes: catiônicos, aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Dentre a classe dos surfactantes não-iônicos destacam-se os monoacilgliceróis (MAGs). Industrialmente, os MAGs são produzidos a partir da transesterificação de triacilgliceróis com glicerol, reação conhecida como glicerólise, em meio homogêneo e em condições brandas. O produto dessa reação é comercializado sendo composto de 45-55% de MAG, 38-45% de diacilglicerol (DAG) e 8-12% de triacilglicerol (TAG). Como alternativa aos problemas inerentes da catálise homogênea, foi empregado a catálise heterogênea utilizando materiais lamelares, mais especificamente a classe do hidróxido duplo lamelar (HDL) e óxidos nanoestruturados (LDO) correspondentes oriundos da calcinação do HDL. O objetivo neste trabalho foi avaliar a viabilidade da glicerólise do óleo de palma utilizando HDL de Mg/Al e de Zn/Al na proporção 2:1 com seus LDOs correspondentes para a obtenção de um produto similar ao obtido através do método industrial atual. A caracterização físico-química do óleo mostrou-se dentro do padrão estabelecido pela ANVISA. Os HDLs foram sintetizados utilizando contraíon nitrato, porém, com o decorrer dos experimentos foi substituído por carbonato, pois o sólido ativo na catálise foi o LDO, dessa forma, a parte experimental foi simplificada com a síntese ocorrendo em vaso aberto, descartando o cuidado com a atmosfera inerte. Testes iniciais foram feitos fixando a condição de razão molar 3:1 glicerol/óleo e 5% de catalisador em relação a massa de óleo. A temperatura foi testada em 2 patamares (140 °C e 175°C) e os resultados mostraram que a reação só ocorreu a temperatura mais elevada. Dos HDLs e LDOs testados, somente o LDO de Mg/Al 2:1 a 175°C foi ativo na reação. A partir dessa premissa foram testadas reações com uma mistura artificial de óxidos comerciais, bem como experimentos com MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, simulando as proporções obtidas via LDO. Os resultados mostraram que o principal agente responsável pela catálise foi o MgO e quando encontrado na forma de óxido nanoestruturado existiu um ganho de, aproximadamente, 40% da catálise. O estudo cinético da glicerólise mostrou que o equilíbrio químico foi alcançado em 2h de reação. Então foi conduzido um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, variando a razão molar 3:1 e 9:1 e o catalisador 2% e 5%. As análises estatísticas revelaram um comportamento linear do sistema, tendo a razão molar como fator de maior impacto na produção de MAG. Os testes de reuso apresentaram uma queda de 10% na produção de MAG quando comparado o ciclo imediatamente anterior. O produto obtido foi caracterizado como surfactante, sendo então, uma alternativa ao método tradicional utilizado industrialmente.

**Palavras-chave:** Monoacilglicerol. Óleo de palma. Hidróxidos duplos lamelares. Óxidos estruturados. Glicerólise.

## ABSTRACT

The word surfactant is an acronym for "surface active agent", and characterizes molecules that have the ability to decrease interfacial energy. Surfactants can be divided into four main classes: cationic, anionic, nonionic and zwitterionic. Among the class of non-ionic surfactants are the monoacylglycerols (MAGs). Industrially, the MAGs are produced from the transesterification of triacylglycerols with glycerol, a reaction known as glycerolysis, in homogeneous medium and in mild conditions. The product of this reaction is marketed with 45-55% MAG, 38-45% diacylglycerol (DAG) and 8-12% triacylglycerol (TAG). As an alternative to the inherent problems of homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis was used using lamellar materials, more specifically the class of lamellar double hydroxide (HDL) and corresponding nanostructured oxides (LDO) from the calcination of HDL. The objective of this work was to evaluate the viability of palm oil glycerolysis using 2: 1 Mg/Al and Zn/Al HDL with their corresponding LDOs to get a product similar to that obtained by the current industrial method. The physic-chemical characterization of the oil was within the standard established by ANVISA. The HDLs were synthesized using nitrate, however, during the course of the experiments it was replaced by carbonate, since the active solid in the catalysis was the LDO, in this way, the experimental part was simplified with the synthesis taking place in open vessel, discarding the care with the inert atmosphere. Initial tests were done by setting the molar ratio condition 3: 1 glycerol/oil and 5% catalyst to the mass of oil. The temperature was tested in 2 steps (140 °C and 175 °C) and the results showed that the reaction only occurred at the highest temperature. Of the HDLs and LDOs tested, only the 2: 1 Mg/Al LDO at 175 °C was active in the reaction. From this premise, reactions were tested with an artificial mixture of commercial oxides, as well as experiments with MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, simulating the proportions obtained via LDO. The results showed that the main agent responsible for the catalysis was MgO and when found in the nanostructured oxide form there was a gain of approximately 40% of the catalysis. The kinetic study of glycerolysis showed that the chemical equilibrium was reached within 2 hours. Then a 2<sup>2</sup> factorial design was conducted, varying the molar ratio 3: 1 and 9: 1 and the 2% and 5% catalyst. Statistical analyzes revealed a linear behavior of the system, with the molar ratio as the major impact factor in MAG production. Reuse tests showed a 10% drop in MAG production when compared to the immediately previous cycle. The obtained product was characterized as surfactant, being, then, an alternative to the traditional method used industrially.

**Keyword:** Monoacylglycerol. Palm oil, Layered double hydroxide. Layered double oxide. Glycerolysis.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UM SURFACTANTE .....	12
FIGURA 2 – COMPOSIÇÃO DOS EMULSIFICANTE COMERCIAIS.....	16
A 3 – REAÇÕES POSSÍVEIS PARA OBTENÇÃO DE ACILGLICERÓIS .....	17
FIGURA 4 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO TRIACILGLICEROL COM METANOL OU ETANOL .....	18
FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UMA BASE DE BRÖNSTED-LOWRY .....	20
FIGURA 6 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UM ÁCIDO DE LEWIS (Adaptado de Cordeiro et al, 2011) .....	21
FIGURA 7 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UMA BASE DE LEWIS (Adaptado de Cordeiro et al, 2011).....	22
FIGURA 8 – ESQUEMA DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (adaptado de TRONTO, 2006).....	24
FIGURA 9 – POSSÍVEIS SIMETRIAS DE EMPILHAMENTO DE CELAS UNITÁRIAS. ADAPTADO DE CREPALDI E VALIM, 1998.....	24
FIGURA 10 – FAIXA DE PH ÓTIMO PARA REAÇÃO DE COPRECIPITAÇÃO. ....	27
FIGURA 11 – UTILIZAÇÃO DAS DIFERENTES BIOMASSAS RELACIONADAS AO ÓLEO DE PALMA (VILLELA, 2014).....	29
FIGURA 12 – ESQUEMA GENÉRICO DE UMA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO.....	32
FIGURA 13 – ESTERIFICAÇÃO DE UM ACIDO GRAXO GENÉRICO .....	33
FIGURA 14 –REAÇÃO NÃO ESTEQUIOMÉTRICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM GLICEROL.....	36
FIGURA 15 – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE UMA AMOSTRA DE MAG, DAG E TAG. ....	38
FIGURA 16 – GEOMETRIA DE UMA GOTA PENDENTE (DEMARQUETTE & KAMAL, 1997). ....	40
FIGURA 17 – CROMATOGRAMA DE MONOÉSTERES NO ÓLEO DE PALMA.....	43
FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a) $Zn_2AlNO_3$ , (b) $Mg_2AlNO_3$ e (c) $Mg_2AlCO_3$ . ....	44
FIGURA 19 – ÓXIDOS ESTRUTURADOS PROVENIENTES DA CALCINAÇÃO DOS HDLs (a) Zn/Al (b) Mg/Al .....	45
FIGURA 20 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO (a) $Zn_2AlNO_3$ , $Mg_2AlNO_3$ e (b) $Mg_2AlCO_3$ . ....	46
FIGURA 21 – ESPECTROS DOS LDOS ORIUNDOS DO HDL DE (a) $Zn_2AlNO_3$ e (b) $Mg_2AlNO_3$ e $Mg_2AlCO_3$ . ....	47
FIGURA 22 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E A PRIMEIRA DERIVADA DO (a) $Zn_2AlNO_3$ , (b) $Mg_2AlNO_3$ e (c) $Mg_2AlCO_3$ . ....	48
FIGURA 23 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM TAG .....	49

FIGURA 24 – CCD DAS REAÇÕES EXPLORATÓRIAS .....	50
FIGURA 25 – INJEÇÃO DE PADRÕES DE MAG, DAG E TAG COM CADEIA CORRESPONDENTE A OLEÍNA.....	51
FIGURA 27 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO (a) LDO Mg/Al E (b) MgO.....	55
FIGURA 28 – CINÉTICA DA REAÇÃO DE GLICERÓLISE UTILIZANDO A PROPORÇÃO 3:1 A 175 °C. ....	56
FIGURA 29 – ÍNDICE DE ACIDEZ AO LONGO DO TEMPO .....	57
FIGURA 30 – CCD DO PLANEJAMENTO FATORIAL. ....	58
FIGURA 31 – ANÁLISE DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL. ....	59
FIGURA 32 – VALORES REAIS E PREVISTOS PELA EQUAÇÃO PROPOSTA PARA O EXPERIMENTO. ....	59
FIGURA 33 – ANÁLISES DO LDO RECUPERADO (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (B) ESPECTRO DE FTIR E (C) CURVA DE ANÁLISE TÉRMICAS DO ÓXIDO RECUPERADO.....	60
FIGURA 34 – TENSÃO INTERFACIAL DE UMA GOTA DE CLOROFÓRMIO EM ÁGUA CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MISTURA DE ACILGLICERÓIS À 20 °C. ....	62
FIGURA 35 – EXEMPLO DE FORMAÇÃO DE MICELA (CARVALHO E CABRAL, 2000) .....	64

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NÚMEROS DE DAVIES PARA GRUPOS LIPOFÍLICOS E HIDROFÍLICOS .....	14
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO HLB E APLICAÇÕES. (HOLMBERG ET AL, 2003) ....	15
TABELA 3 – VALORES DE ESPAÇAMENTO BASAL PARA ALGUNS ÂNIONS HIDRATADOS.....	26
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE REFERÊNCIA DO ÓLEO DE PALMA. ....	29
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REFERÊNCIA DO ÓLEO DE PALMA.....	30
TABELA 6 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 <sup>2</sup> .....	37
TABELA 7 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS REFERENTES AO MAG, DAG E TAG.	38
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA.....	41
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA. ....	42
TABELA 10 – VALORES PREVISTOS E OBSERVADOS DE MASSA MOLAR DOS HDLS.....	49
TABELA 11 – VALORES DE RF PARA DIVERSAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	50
TABELA 12 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE AMOSTRA PADRÃO DE MONO-, DI- E TRIESTEARINA. ....	51
TABELA 13 – FATOR DE RESPOSTA DE ACILGLICERÓIS FRENTE AO MAG .....	52
TABELA 14 – VALORES DE ÓXIDOS COMERCIAIS DE INDIVIDUAIS NA GLICERÓLISE.....	54
TABELA 15 – VALORES OBTIDOS ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADOSORÇÃO/DESSORÇÃO.....	55
TABELA 16 – RESULTADOS QUANTITATIVADOS VIA GC-FID DO PLANEJAMENTO FATORIAL .....	58
TABELA 17 – CICLOS DE USOS DO CATALISADOR. ....	61

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- %CAT** – Porcentagem de catalisador utilizado
- AGL** – Ácido Graxo Livre
- CCD** – Cromatografia em Camada Delgada
- CG-FID** – Cromatografia Gasosa com detecção por chama
- DAG** - Diacilglicerol
- DRX** – Difractometria de Raio X
- DTG** – 1ª derivada da curva de análise térmica
- GLY** – Glicerol
- HDL** – Hidróxido Duplo Lamelar
- IA** – Índice de Acidez
- IS** – Índice de Saponificação
- LDO** – Óxido estruturado oriundo do sistema HDL
- MAG** – Monoacilglicerol
- MM** – Massa Molar
- RM** – Razão Molar óleo:glicerol
- RMN** – Ressonância Magnética Nuclear
- TAG** - Triacilglicerol
- TGA** – Curva de análise térmica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. TENSOATIVOS.....	14
1.2. COMPOSTOS LAMELARES.....	24
1.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	25
1.4. ÓLEO DE PALMA.....	29
2. OBJETIVOS.....	32
2.1. OBJETIVO GERAL.....	32
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. MATERIAIS.....	33
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA.....	33
3.2.1. Índice de acidez.....	33
3.2.2. Índice de saponificação.....	33
3.2.3. Massa molar média.....	34
3.2.4. Composição química dos ácidos graxos no óleo de palma.....	34
3.2.5. Densidade.....	35
3.2.6. Viscosidade.....	35
3.3. SÍNTESE DO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	36
3.3.1. Hidróxido duplo lamelar do sistema Mg/Al/NO <sub>3</sub> e Zn/Al/NO <sub>3</sub> .....	36
3.3.2. Hidróxido duplo lamelar do sistema Mg/Al/CO <sub>3</sub> .....	36
3.3.3. Óxidos estruturados.....	36
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES.....	37
3.4.1. Difração de raio X (DRX).....	37
3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).....	37
3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	37
3.4.4. Fisissorção de nitrogênio.....	37
3.4.5. Basicidade do catalisador.....	37
3.5. GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA.....	38
3.5.1. Planejamento experimental.....	38
3.5.2. Cromatografia em camada delgada (CCD).....	39
3.5.3. Ressonância Magnética nuclear (RMN).....	39
3.5.4. Cromatografia em fase gasosa (CG).....	40
3.5.5. Tensiometria.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43

4.1.	ÓLEO DE PALMA.....	43
4.2.	CATALISADORES LAMELARES.....	45
4.2.1.	Difração de raios X.....	45
4.2.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	48
4.2.3.	Curvas de análise térmica .....	49
4.3.	GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA .....	51
4.3.1.	Definição dos parâmetros.....	51
4.3.2.	Quantificação dos acilgliceróis utilizando RMN .....	53
4.3.3.	Quantificação dos acilgliceróis utilizando CG .....	53
4.3.4.	Comparativo entre os métodos quantitativos de RMN e CG.....	55
4.3.5.	Estudo de óxidos comerciais.....	56
4.3.6.	Fisissorção de nitrogênio .....	57
4.3.7.	Cinética da reação de glicerólise .....	58
4.3.8.	Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> .....	59
4.3.9.	Catalisador Recuperado .....	61
4.3.10.	Reuso do catalisador .....	63
4.4.	ANÁLISE TENSIOMÉTRICA DA MELHOR CONDIÇÃO DE PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS.....	63
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....	67
6.	REFERÊNCIAS .....	69

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. TENSOATIVOS

A palavra surfactante é uma palavra adaptada de uma expressão em inglês “*surface active agent*”, que, literalmente, significa agente de atividade superficial, caracterizado por ser uma molécula anfifílica (do grego “*amphi*”, que significa “ambos” e “*philos*”, forte afinidade”), possuindo uma porção apolar, hidrofóbica, normalmente composta por uma cadeia longa de carbonos, entre C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> podendo ser alifáticos ou aromáticos, e uma parte polar, hidrofílica, podendo esta ser ou não iônica (TADROS, 2014). Um esquema de surfactante genérico é apresentado na Figura 1.

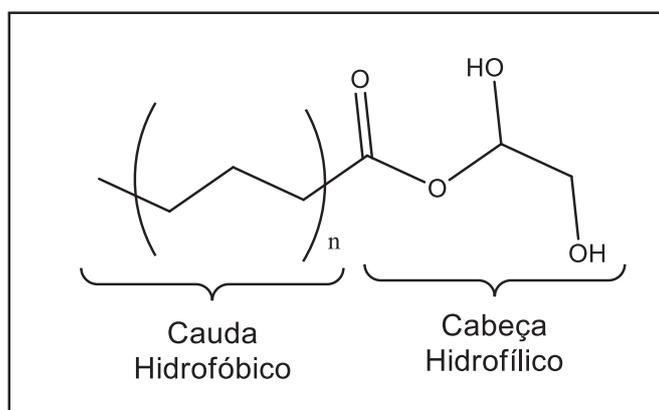


FIGURA 1 – ESQUEMA DE UM SURFACTANTE

Por possuir anfifilicidade, a molécula de surfactante interage com porções de diferentes polaridades em um mesmo meio, podendo, assim, aumentar a área de contato entre o mesmo. Esse fenômeno é conhecido como tensão interfacial, quando os dois meios são líquidos, ou superficial, quando os meios são estados físicos distintos. Essa propriedade física pode ser definida, tecnicamente, como a quantidade de trabalho necessário para que a área de contato na interface aumente (TADROS, 2014) (SCHRAMM, 2005). Os surfactantes são aplicados em quase todas as áreas industriais, participando na produção de detergentes, tintas, cosméticos, farmacêuticos, plásticos e etc. Entretanto, o maior campo de aplicação se dá na área petroquímica, tal como um agente dispersante ou recuperação de porções oleosas por meio de emulsões (OLKOWSKA *et al*, 2011; TADROS, 2012).

A classificação primária dos tensoativos é dado com base na característica da porção hidrofílica da molécula, podendo ela ser iônica (catiônica ou aniônica), onde existe um grupo carregado positiva ou negativamente; não iônico, onde a carga formal da molécula é zero e zwitteriônicos (ou anfotéricos), que possuem na cabeça do surfactante número igual de grupos carregados positiva e negativamente (DALVIN, 2011).

Os surfactantes aniônicos são aqueles que possuem a cabeça polar carregada negativamente e que compõem cerca de 80% da produção total, sendo as moléculas contendo carboxilatos, sulfonatos, sulfatos e fosfatos os principais grupos hidrofílicos. O principal grupo catiônico são os sais quaternários de amônio, que são pouco solúveis em água quando ligados a cadeias alquílicas longas, formando emulsões. Os zwitteriônicos mostram excelentes compatibilidade com diversos meios, pois, essas interações dependem da distância entre os grupos carregados, que são variados, e, também, possuem uma boa estabilidade tanto em meios ácidos quanto em meios alcalinos. Os surfactantes não iônicos, são aqueles baseados no óxido de etileno ou em ésteres de glicerol. Por não possuírem cargas são influenciados menos pelas variações de pH do meio em que estão inseridos (HOMBERG *et al*, 2003; DALVIN, 2011; SCHRAMM, 2005).

Os tensoativos, por serem anfílicos, tem uma porção da molécula que fica exposta a um meio onde as interações não são favorecidas. Por exemplo, um surfactante em água tem a parte hidrofóbica em um ambiente não ideal. Então as moléculas migram para a interface, a fim de se encontrarem em um ambiente mais adequado e o excesso contido no interior da solução são agregados umas às outras, formando uma estrutura chamada micela por meio de um processo conhecido como micelização. Esse arranjo das moléculas faz com que as interações entre as partes polares e apolares da molécula sejam maximizadas. Isso ocorre inicialmente com o rompimento dos clusteres de solvente ao redor da parte hidrofóbica, sendo esperado um efeito entálpico positivo. Entretanto, esse valor é muito pequeno para ser observado (BARNES e GENTLE, 2005). Após rompidas as interações com os clusteres de solvente as moléculas são reorganizadas fazendo com que a parte apolar interaja com a porção apolar de outra molécula e a parte polar fica exposta para o meio do solvente. Esse arranjo fixo das moléculas pode parecer que, por estarem agregadas, a entropia seja reduzida. Porém, há um aumento no movimento translacional dessas estruturas formadas, o qual confere um aumento na entropia do sistema como um todo e, como consequência, o aumento da energia livre total. Essa mesma ideia pode ser usada quando o meio for apolar. Nesse caso os clusteres estarão agregados na cabeça polar, e, quando rompidos para a formação dos agregados, sejam obtidas micelas invertidas, com a parte hidrofílica no centro e a parte lipofílica voltada para o meio apolar (ROSEN, 1989; DUBNEY, 2011).

Devido a tensoativos terem uma grande relevância pela ampla empregabilidade, em 1940, a Indústria Química Imperial (ICI) introduziu um esquema sistemático para relacionar emulsionantes à sua aplicação. A esse sistema foi dado o nome de HLB (balanço hidrofílico-lipofílico), o qual relaciona o tamanho e a forma dos grupos presentes no tensoativo. Anos mais tarde Griffin, pesquisador da companhia *Atlas Powder*, pertencente ao grupo ICI, propôs uma maneira de quantificar o HLB para surfactantes não iônicos, como sendo a fração molar da parte hidrofílica multiplicada por 20 (GRIFFIN, 1949). Esse

cálculo foi aprimorado por Davies, em 1957, que introduziu uma forma de calcular sem estar restrito a surfactantes não iônicos e com base em valores predeterminados para grupos funcionais que compõem a molécula. A Equação 1 mostra como é feito o cálculo e a Tabela 1 apresenta os valores dos grupos funcionais (DAVIES, 1957). A Tabela 1 apresenta dados que podem ser comparados, tal como o sulfato, um grupo polar que contribuí amplamente para HLB altos. Carboxilatos também possui uma grande contribuições para HLB mais altos, podendo existir variações dependendo dos contraíons. HLB mais altos são solúveis em água e é por isso que produtos de limpeza, por exemplo, utilizam surfactantes pertencentes a classe aniônica (SCHRAMM, 2005).

$$HLB = 7 + \sum_{i=1}^m H_i - n \times 0,475 \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Onde m representa o número de grupos hidrofílicos,  $H_i$  o valor do somatório dos grupos hidrofílicos e n, o número de grupos lipofílicos

TABELA 1 – NÚMEROS DE DAVIES PARA GRUPOS LIPOFÍLICOS E HIDROFÍLICOS (DAVIES, 1957).

	Número do grupo	
<b>Grupos hidrofílicos</b>	-SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	38.7
	-COO <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	21.1
	-COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	9.4
	N (amina terciária)	9.4
	Ester (livre)	2.4
	-COOH	2.1
	Hidroxila (livre)	1.9
	-O-	1.3
<b>Grupos lipofílicos</b>	-CH-	-0.475
	-CH <sub>2</sub> -	-0.475
	CH <sub>3</sub> -	-0.475
	=CH-	-0.475

A Tabela 2 apresenta intervalos de HLB e a sua aplicabilidade. Tensoativos com valores pequenos de HLB correspondem a aqueles que tem uma afinidade maior por fase lipofílica, formando emulsões de óleo/água, e conforme esse valor aumenta, a hidrofiliabilidade aumenta, passando a formar emulsões água/óleo. Uma mistura de tensoativos hidrofílicos e lipofílicos é frequentemente necessária para obter-se uma fase dispersa mais estável, com os menores níveis de concentração. Para tanto, é necessário que os componentes sejam compatíveis para a formação de ligações de hidrogênio, a qual confere um aumento na resiliência da interface. A escolha para essas misturas deve levar

em conta a baixa toxicidade, baixa estabilidade química, pH e contraíção se forem iônicos, pois estes alteram significativamente o número HLB final das moléculas (DALTIM, 2011; BARRADAS *et al*, 2014; TADROS, 2014).

TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO HLB E APLICAÇÕES (DALTIM, 2011).

<b>Intervalos de HLB</b>	<b>Aplicação</b>
3-6	Emulsificante água/óleo
7-9	Umectante
8-14	Emulsificante óleo/água
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
Acima de 12	Dispersante

A grande maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente são sintetizados a partir de derivados de petróleo, representando entre 70-75% do total. Entretanto, o crescimento com a preocupação ambiental entre os consumidores, combinado a novas legislações de controle do meio ambiente levaram à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existente (NITSCHKE e PASTORE, 2002). Para tal, surgem os biosurfactantes, que podem ser produzidos de forma natural e possuem boa degradabilidade, baixa toxicidade e performance semelhante aos derivados petroquímicos como emulsificante ou dispersante além de alta estabilidade física (TADROS, 2014). Apesar da diversidade de composição química e propriedades, algumas características são comuns à maioria dos biosurfactantes. Muitas destas características representam vantagens sobre os surfactantes convencionais, tais como a tolerância a altas temperaturas, pH, salinidade, biodegradáveis e baixa toxicidade, além de serem renováveis (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Um dos destaques nessa área são os acilgliceróis: monacilglicerol (MAG) e o diacilglicerol (DAG), que são mono (ou di) ésteres compostos por cadeias alifáticas lipofílicas, podendo ou não ser saturada, e de uma porção hidrofílica, representado pelo glicerol que tem as hidroxilas e da carboxila ligada aos carbonos (GUATAMAND e TYAGI, 2006). Os MAGs são os compostos mais polares entre os lipídios simples e podem ser utilizados na indústria alimentícia como emulsificantes, principalmente a monoestearina, em margarinas, derivados do leite, doces, molhos ou produtos de panificação (SANTOS; REZENDE, 2012). Na indústria de cosméticos, são utilizados como agentes texturizantes para cremes e loções (KAEWTHONG *et al*, 2004 *apud* STEVENSON *et al*, 1995) destacando o uso da monolaurina, que tem ação antimicrobiana e atua como agente penetrante em mucosas (FREITAS *et al*, 2008). Na indústria farmacêutica, podem ser

usados como emolientes para emplastos, que liberam o medicamento lentamente, sendo a monoleína um dos exemplos.

O MAG ocorre na natureza em duas formas isoméricas. A mais comum é quando a cadeia alquílica está ligada ao éster no carbono 1 (ou carbono 3) do glicerol, conhecido como carbono  $\alpha$ , e a forma  $\beta$ , onde o material graxo está ligado ao carbono 2. Existe um equilíbrio termodinâmico entre as formas isoméricas de, aproximadamente, 9:1 da forma  $\alpha$  para a  $\beta$  devido a migração das cadeias em uma reação intramolecular (LASZLO *et al*, 2008). Esse material é obtido via transesterificação de óleos e gorduras vegetais com glicerol e dependendo da fonte do material graxo, os MAG apresentam diferentes composições nas cadeias carbônicas dos ésteres, podendo ser saturadas ou insaturadas de diferentes comprimentos oferecendo diferentes propriedades. Os DAG possuem características físico-químicas semelhantes ao triacilglicerol (TAG) e também ao MAG, devido à semelhança estrutural. Com isso, podem ser usados também para cozinhar ou fritar alimentos (WATANABE *et al*, 2001), porém, com a vantagem de serem considerados mais saudáveis, pois diminuem o acúmulo de gordura corporal (NAGAO *et al*, 2000) e também atuar como surfactantes. Podem ocorrer em 2 formas isoméricas: a 1,3, onde as cadeias alifáticas são encontradas nas extremidades do glicerol, e a 1,2, onde o material graxo é encontrado em carbonos vizinhos. O equilíbrio termodinâmico entre essas duas formas é de, aproximadamente, 2:1 da forma 1,3 DAG para a forma 1,2 DAG. As estruturas químicas de todos esses componentes são apresentadas na Figura 2.

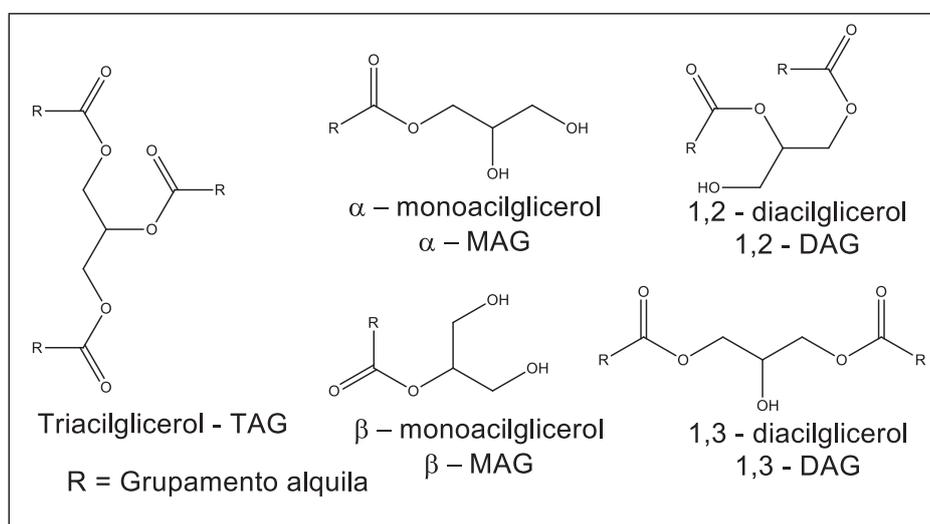


FIGURA 2 – COMPOSIÇÃO DOS EMULSIFICANTE COMERCIAIS

No presente estudo foi proposto uma forma de síntese de surfactantes, que devido a composição química, são classificados como não iônicos com número HLB próximo a 5: monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG), oriundos da transesterificação de triacilglicerol (TAG) do óleo de palma. Comercialmente, esses surfactantes são vendidos em uma mistura contendo acima de 90% de acilgliceróis sendo distribuído,

majoritariamente, entre MAG e DAG com pequenas porções de TAG não consumido na reação (FDA, 2008). Essa classe de biossurfactante ocupa cerca de 75% do mercado mundial para fins alimentícios (KROG, 1997; FERREIRA-DIAS, CORREIA *et al.*, 2001; TADROS; 2014)

Os MAG podem ser obtidos a partir de diferentes metodologias como, por exemplo: (1) hidrólise de TAG) (2) glicerólise de TAG; (3) esterificação de ácido graxo com glicerol e (4) transesterificação de ésteres de ácidos graxos com glicerol (FRAGOLENTE *et al*, 2009). As reações são exemplificadas na Figura 3.

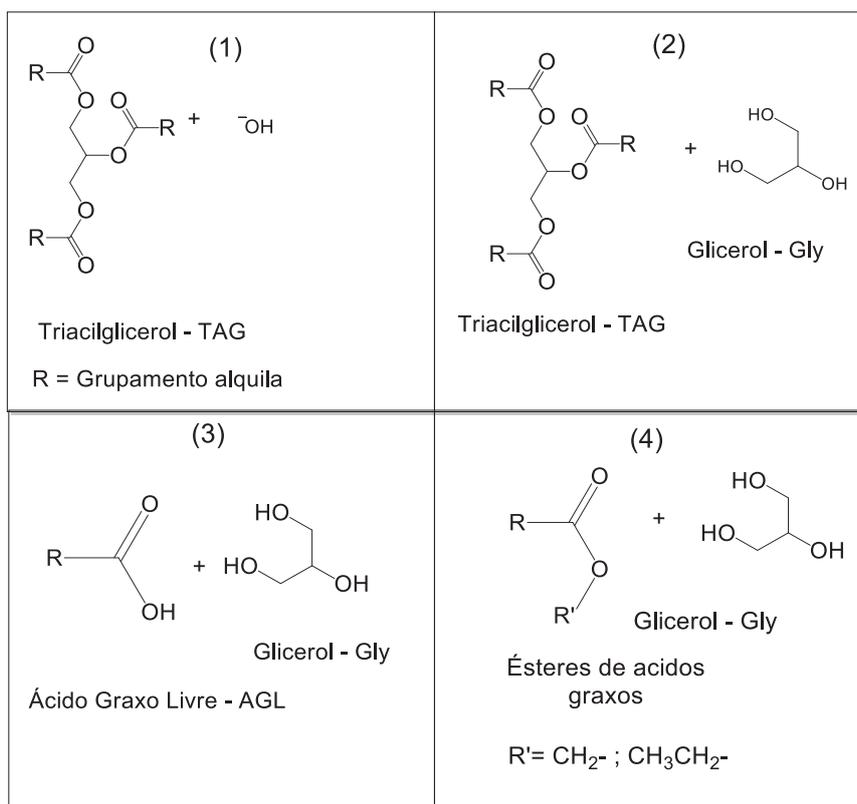


FIGURA 3 – ESQUEMA MOSTRANDO AS REAÇÕES POSSÍVEIS PARA OBTENÇÃO DE ACILGLICERÓIS

Os processos podem ser conduzidos tanto empregando catalisadores em fase homogênea ou heterogênea quanto por via enzimática empregando lípases (SANTOS e REZENDE, 2012). Em três dos processos é utilizado propan 1,2,3-triol, também conhecido como glicerol, que é obtido, principalmente, como coproduto da produção do biodiesel, tal como mostra a Figura 4.

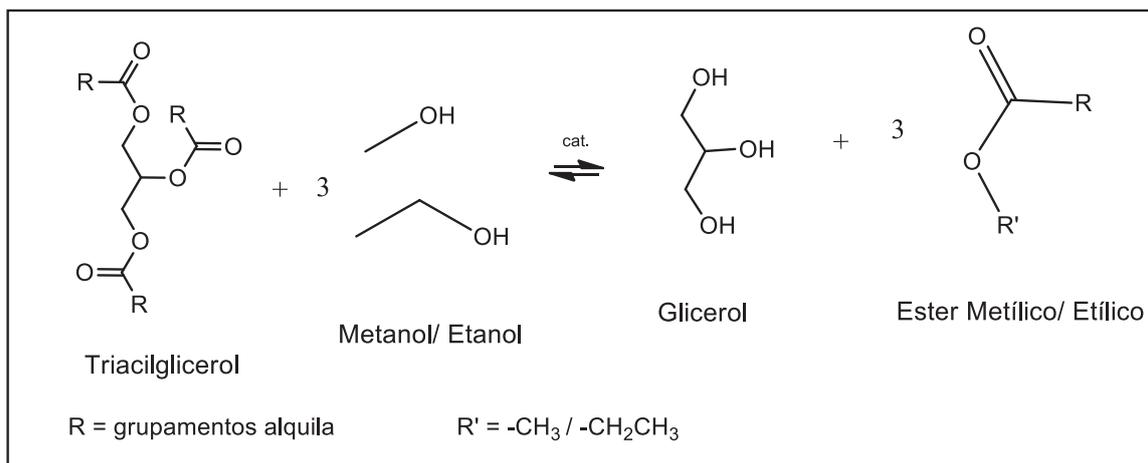


FIGURA 4 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO TRIACILGLICEROL COM METANOL OU ETANOL

Esta reação é uma das mais importantes para indústria, pois o biodiesel se destaca entre os combustíveis renováveis pois possui propriedades físico-químicas semelhantes ao combustível fóssil, ou seja, não é necessária a adaptação dos motores existentes (KNOTHE, 2005). Nesta reação são produzidos 3 mols de ésteres metílicos/etílicos e 1 mol de glicerol representando aproximadamente 10% (m/m) do total de éster produzido (ZHOU *et al*, 2008). A produção de glicerol vem crescendo em uma escala cada vez maior, devido ao aumento na produção de biodiesel. De acordo com dados fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2016), o Brasil produziu, em 2005, 736 m<sup>3</sup> de biodiesel e, em 2015, esse valor foi de 3.937.269 m<sup>3</sup>. Esse aumento considerável em 10 anos faz com que a aplicação comercial do biodiesel passe pela viabilidade de consumo extra do glicerol gerado (MOTA *et al*, 2009).

Quimicamente, o glicerol é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. Foi preparado pela primeira vez pelo químico sueco Carl w. Scheele, em 1779, mediante o aquecimento de óleo de oliva com litargírio, um óxido de chumbo II usado no esmalte de cerâmica. A presença das 3 hidroxilas em sua estrutura é responsável pela alta solubilidade em solventes polares. É uma molécula flexível que forma ligação de hidrogênio intra e intermolecular (BEATRIZ *et al*, 2011).

Alguns dos possíveis processos utilizando glicerol como reagente são descritos por Mota *et al* (2009) tais como: processo de hidrogenólise, desidratação, oxidação, gaseificação utilizando catalisador de paládio, tratamento com HCl e catalisadores com características de ácidos de Lewis para produção de epicloridrina e, por fim, a esterificação do glicerol, que pode ocorrer ou com alquenos – nesse caso, a reação é catalisada por ácido – ou com ácidos graxos a fim de produzir MAG e DAG. Há também o interesse na produção de MAGs mediante alcoólise, também chamado de glicerólise, de triacilgliceróis. Entre todas as formas possíveis de se obter MAG, a glicerólise é a reação que oferece o

maior rendimento teórico, uma vez que cada mol de TAG usado como substrato pode gerar três mols de MAG, na presença de excesso de glicerol

Industrialmente, os MAG são produzidos a partir da glicerólise de triacilgliceróis a 220-250 °C e com o uso de catalisadores alcalinos, tais como NaOH, KOH, e alcalino terroso, o Ca(OH)<sub>2</sub>. O uso de temperatura elevada tem por finalidade aumentar a solubilidade do glicerol no óleo, que é cerca de 4 % à temperatura ambiente e de 65 % a 250 °C. Ao final da reação (normalmente 4 h), o meio de reação é resfriado rapidamente. Com a diminuição da temperatura, o glicerol excedente é separado formando uma camada abaixo da fase contendo o óleo. O produto resultante é uma mistura de MAG, DAG e TAG, ácidos graxos livres (AGLs) e seus respectivos sais (sabão). O rendimento em MAG é em torno de 45-60 %, e o produto é purificado por destilação, podendo alcançar concentrações de aproximadamente 90 %. Dependendo da relação Glicerol (Gly)/TAG, o conteúdo de MAG após glicerólise pode variar de 10% a 60%. Geralmente, o produto comercial contém 45-55% de MAG, 38-45% de DAG e 8-12% de TAG (KROG, 1997) (FRAGOLENTE *et al*, 2009) (TEMELLI *et al*, 1996) (SONNTAG, 1982).

Porém, o uso de catálise em meio homogêneo alcalino traz problemas técnicos: (i) a necessidade de neutralização do excesso de catalisador; (ii) a reação é reversível na presença de catalisador alcalino, podendo reverter até 30 %; (iii) coloração indesejada; (iv) acima de 250 °C, a reação passa a ser limitada pelo tipo de óleo que se pode trabalhar, tendo em vista que ligações duplas têm instabilidade térmica (CORMA *et al*, 1998; SONNTAG, 1984; MUNYAPPA *et al*, 1996).

Como alternativa ao uso de catalisadores em meio homogêneo, surge a proposta de utilizar catalisadores enzimáticos ou em fase heterogênea. Essa substituição não apenas oferece vantagens à metodologia do processo, tais como: (i) fácil separação dos produtos do catalisador, (ii) extinção da etapa de neutralização, (iii) menor geração de resíduos e (iv) reuso do catalisador; mas também pode aumentar o rendimento e a seletividade dos produtos desejados usando um sólido preparado para esse fim. De maneira geral, catalisadores em fase heterogênea apresentam menor toxicidade frente a catalisadores em fase homogênea (CORMA *et al*, 2007).

Para a catálise enzimática são utilizadas lipases (triacilglicerol éster hidrolases, E.C. 3.1.1.3), que quebram TAG em ácidos graxos livres, MAG, DAG e glicerol (VILLENEUVE *et al*, 1999). O uso de enzimas é de interesse por ser seletivo (reduzindo a quantidade de subprodutos gerados) e por exigir condições mais amenas de reação. Entretanto, o uso de enzimas livres traz dificuldades no reuso gerando a necessidade de imobilização em alguma estrutura química que facilite essa operação (LIU *et al*, 2012).

A catálise heterogênea utiliza de diversas classes de compostos, tais como zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas de troca iônica, compostos lamelares, tais como hidróxido duplo lamelar (HDL) ou hidroxial lamelar (HSL)

entre outros (CORDEIRO *et al*, 2011). A eficiência desses sólidos está relacionada com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais. Os materiais estudados nesse trabalho possuem sítios básicos de Brønsted-Lowry e sítios ácidos ou básicos de Lewis tendo estudos relatos de todos esses modelos pela literatura (BARRAULT *et al*, 2002).

Os catalisadores básicos de Brønsted-Lowry atuam na reação de transesterificação segundo o mecanismo da Figura 5 consistindo na captura do hidrogênio da hidroxila alcoólica, aumentando sua nucleofilicidade, seguido de um ataque ao carbono carbonílico com a formação de um intermediário tetraédrico e, por fim, a eliminação de um grupo alcoóxido e a regeneração do catalisador (CORDEIRO *et al*, 2011).

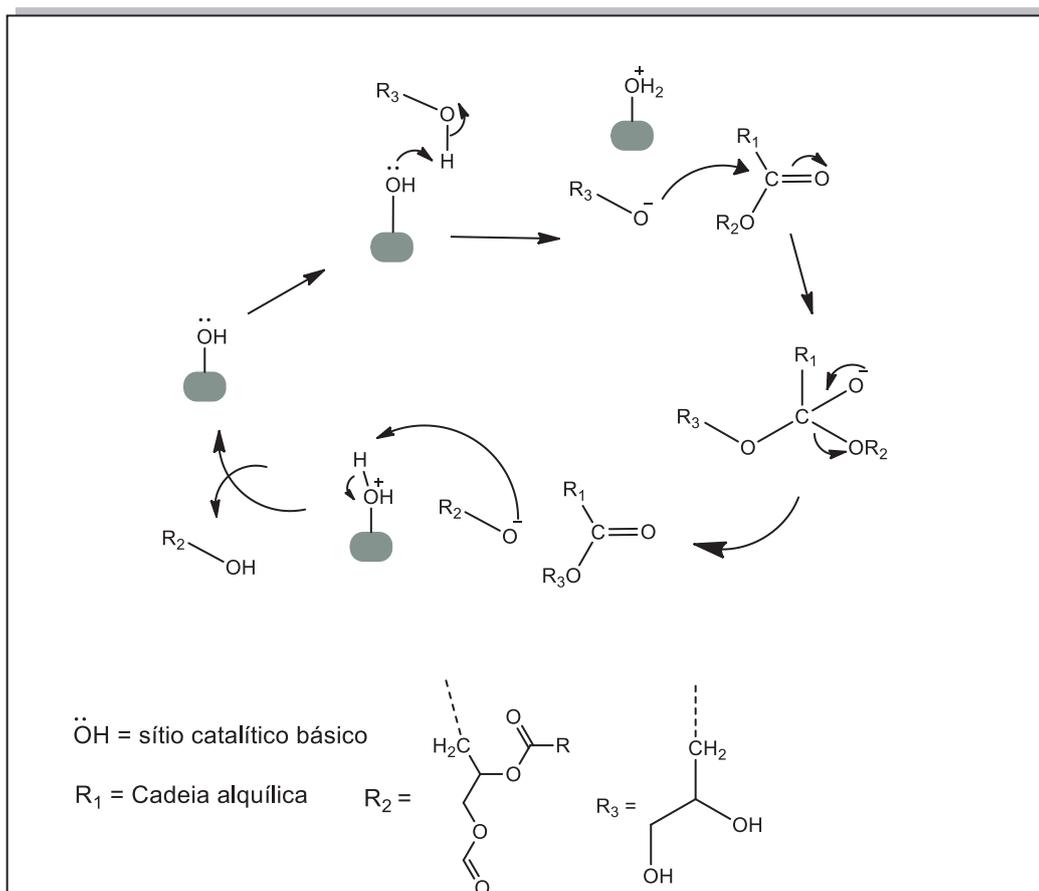


FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UMA BASE DE BRÖNSTED-LOWRY

Na figura 6 é apresentado um mecanismo genérico de transesterificação catalisada por uma ácido de Lewis. As primeiras etapas envolvem a ligação do oxigênio da carbonila ao sítio ácido na superfície do catalisador para aumentar a eletrofilicidade do carbono carbonílico. Em seguida o nucleófilo, a hidroxila alcoólica, faz o ataque ao carbono formando um intermediário tetraédrico. Esse intermediário sofre uma troca intermolecular de um hidrogênio e elimina a molécula de acilglicerol e, por fim, a molécula transesterificada é desligada da superfície do catalisador.

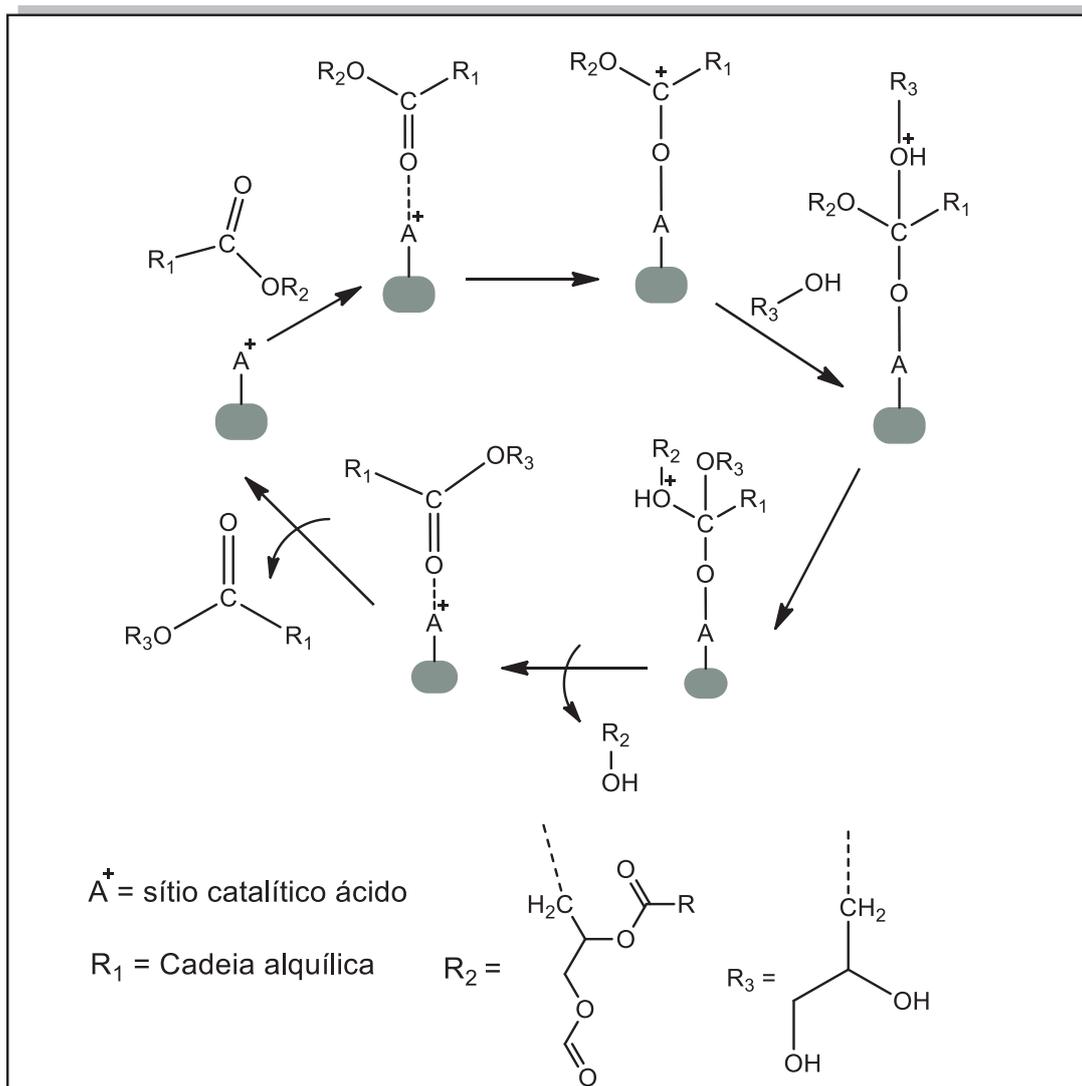


FIGURA 6 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UM ÁCIDO DE LEWIS (Adaptado de CORDEIRO *et al*, 2011)

A Figura 7 exemplifica como ocorre a catálise básica de Lewis. Inicialmente existe a interação do álcool com o sítio catalítico aumentando a densidade eletrônica no oxigênio favorecendo o ataque nucleofílico ao carbono carbonílico. Como resultado é formado um novo éster e um alcóxido, que retira um hidrogênio da superfície do catalisador regenerando o sólido ao estado inicial.

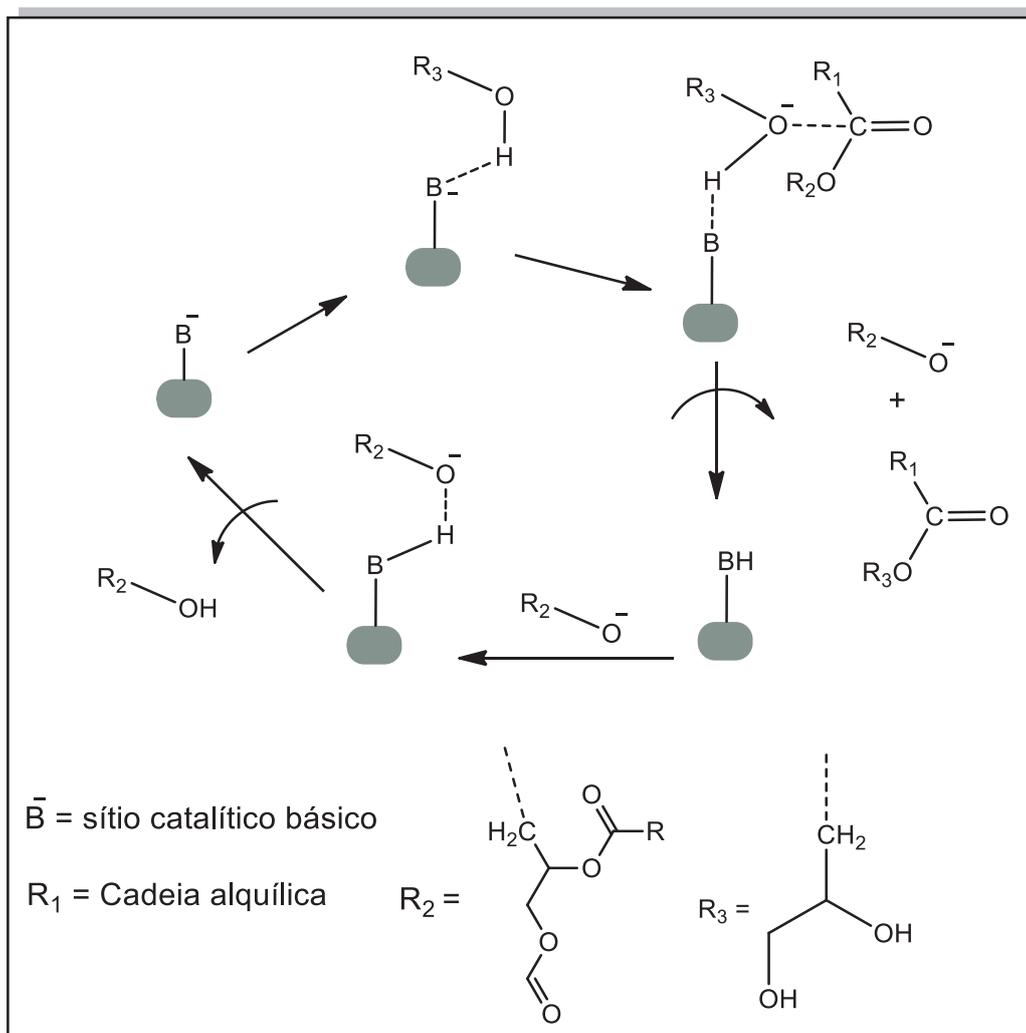


FIGURA 7 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO UMA BASE DE LEWIS (Adaptado de CORDEIRO *et al*, 2011)

## 1.2. COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais, nas quais os cristais são constituídos a partir do empilhamento de unidades conhecidas como lamelas, que possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e se empilham na direção “c”, ou seja, ao longo de sua direção basal. As lamelas empilhadas são mantidas ligadas umas às outras através de forças fracas do tipo de Van de Waals em estruturas neutras, ou através de interações eletrostáticas entre os íons interlamelares no caso de lamelas carregadas. As estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque o espaço entre as lamelas, também denominado lacuna de van der Waals, pode alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) e mesmo assim manter a sua integridade estrutural após a reação, ocorrendo a expansão ou contração da estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (SILVA, 2012; MARANGONI, 2009).

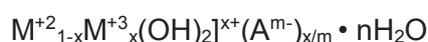
Com base na natureza elétrica das lamelas, os compostos lamelares podem ser divididos e classificados em três classes distintas: (a) os que possuem lamelas carregadas negativamente, onde são possíveis reações de trocas catiônicas (b) lamelas neutras, como a grafita ou os hidróxidos simples lamelares e (c) as carregadas positivamente, que por sua vez recebem ânions no espaço interlamelar, tendo como referência os hidróxidos duplos lamelares (SILVA, 2012; MARANGONI, 2009).

### 1.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como materiais do tipo hidrotalcita (CUNHA *et al*, 2010) vêm sendo reportado por mineralogistas desde o início do século passado. De forma natural, é associado à ocorrência em rochas metamórficas. Porém, podem ocorrer em depósitos salinos, descartando a necessidade de altas pressões e temperaturas para formação de rochas metamórficas (SANTOS; CORREA, 2011). As primeiras sínteses de HDLs tiveram início em meados de 1930 com Feitknecht, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base. Após a segunda guerra mundial, diversos cientistas se concentraram no estudo desse tipo de material (CREPALDI; VALIM, 1998).

Os HDLs têm sua estrutura baseada na Brucita ( $Mg(OH)_2$ ), composta por lamelas formadas de octaedros cujo centro é ocupado por cátions magnésio ( $Mg^{+2}$ ), coordenados por seis ânions hidroxila situados nos vértices; com isto, cada cátion aporta  $+2/6 = +1/3$  de carga a cada hidroxila. Cada hidroxila é coordenada por três cátions  $Mg^{+2}$ , aportando  $-1/3$  da carga a cada cátion resultando em lamelas eletricamente neutras que se repetem a cada 0,48 nm ao longo da direção basal. Da estrutura da Brucita, são derivados os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), onde as lamelas não conseguem satisfazer o princípio de valências eletrostáticas de Pauling por si só, exigindo a presença de ânions interlamelares para compensar o resíduo de carga positiva resultante do desbalanceamento de carga. Esse fato é resultado da substituição isomórfica de parte dos metais divalentes por metais trivalentes. As lamelas hospedeiras de um HDL são poli-hidroxi-cátions bidimensionais e, como na brucita, as unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita (SARMA *et al*, 1982).

Os HDLs, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados a um custo baixo. Sua composição química pode ser descrita como:



onde  $M^{+2}$  representa um cátion divalente,  $M^{+3}$  representa um cátion trivalente e  $A^{m-}$  o ânion intercalado com carga  $m^-$  (NISHIMURA *et al*, 2013).

A Figura 8 apresenta um esquema de como seria o empilhamento das lamelas, a localização de cada parte da fórmula e como um octaedro está ligado ao outro.

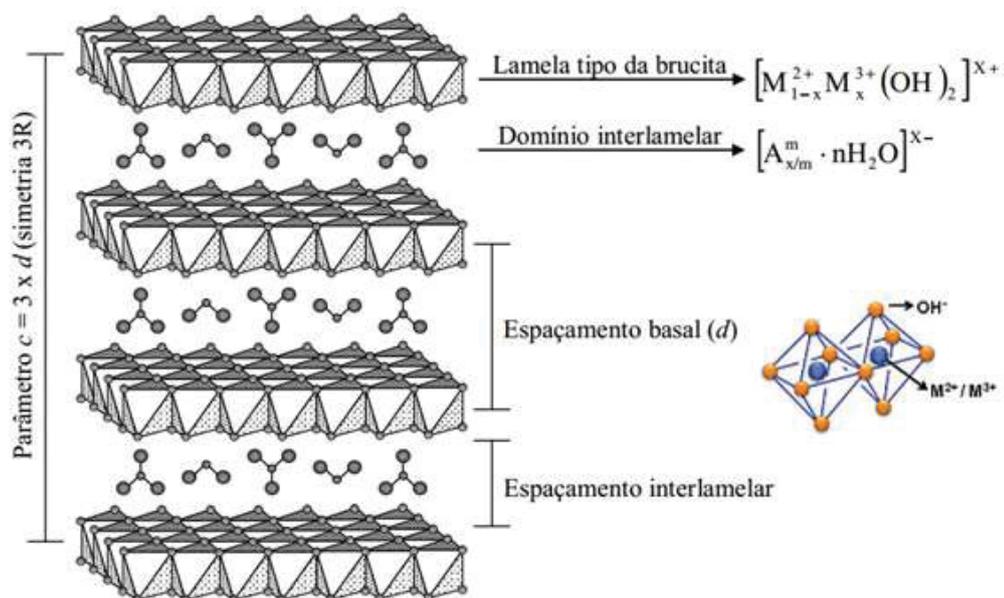


FIGURA 8 – ESQUEMA DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (adaptado de TRONTO, 2006).

Os HDLs possuem uma célula unitária hexagonal, com exceção da razão  $M^{2+}/M^{3+} = 1$ , cuja célula unitária é ortorrômbica. Quando analisado pela técnica de difração de raios X em pó, um padrão característico é obtido. As reflexões basais (00l) são relacionadas ao empilhamento das lamelas, enquanto que as reflexões (hk0) estão relacionadas à organização da estrutura da lamela. De acordo com a ordem de empilhamento no sistema hexagonal, é possível obter 3 politipos: (i) o sistema romboédrico, também conhecido como simetria 3R, onde o parâmetro “c” equivale a 3 vezes o espaçamento basal d; (ii) simetria 2H, onde o parâmetro “c” da cela unitária equivale a 2 vezes o espaçamento basal; (iii) simetria 1H, onde o espaçamento basal é equivalente ao parâmetro “c”. Essa estrutura em particular é encontrada em HDL essencialmente hidratado e que contém o ânion sulfato na estabilização da carga residual gerada. A Figura 9 exemplifica os tipos de empilhamentos possíveis (CREPALDI; VALIM, 1998).

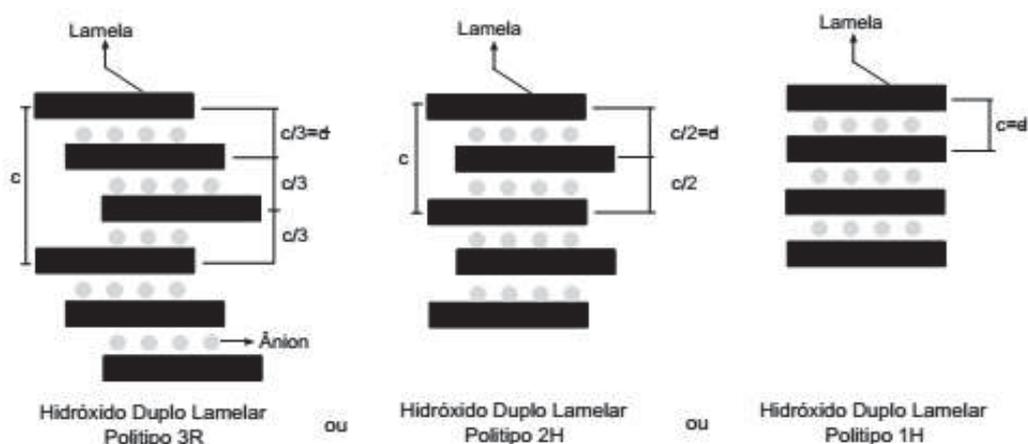


FIGURA 9 – POSSÍVEIS SIMETRIAS DE EMPILHAMENTO DE CELAS UNITÁRIAS. ADAPTADO DE CREPALDI E VALIM, 1998.

Quanto aos cátions utilizados para construir as lamelas, a maioria pertencente ao terceiro e quarto período, podem ser divalentes (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca) ou trivalentes (Al, Cr, Mn, Fe, Co). As combinações possíveis entre esses metais podem levar a resultados variados, mudando as propriedades físicas do elemento que está inserido na lamela, como, por exemplo, aumentar ou diminuir a densidade positiva da lamela. Porém, para formar os HDLs, os íons  $M^{II}/M^{III}$  devem poder ser acomodados de forma justa e que as suas distorções em uma configuração que se aproxime àquelas apresentadas pela brucita, a qual apresenta o centro metálico cercado por 6 hidroxilas em uma geometria de coordenação octaédrica, o que implica em uma faixa de raio iônico do metal na faixa de 0,065-0,080 nm, para os metais divalentes, e de 0,062-0,074 nm, para os metais trivalentes, com exceção do  $Al^{3+}$ , que possui raio de 0,050 nm. Estas faixas de raios iônicos são bastante parecidas, pois os cátions devem ter tamanhos similares ao do  $Mg^{2+}$  presente na brucita, que possui raio de 0,065 nm (CREPALDI; VALIM, 1998) (ROY *et al*, 1992). A seguir, o Quadro 1 exemplifica as possíveis combinações de cátions.

QUADRO 1 – POSSÍVEIS COMBINAÇÕES DE METAIS PARA FORMAÇÃO DE HDL (ROY *et al*, 1992).

$M^{2+}$	$M^{3+}$											
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In
Mg	X	x	x	x	x	x	X	x	x	X	x	x
Ni	X	x	x	x	x		X	x				
Zn	X	x	x				X	x				
Cu	X	x	x				X					
Co	X	x	x	x			X	x	x			
Mn	X		x		x		X					
Fe	x	x		x			X					
Ca	x	x	x				X	x				

Para a compensação da carga positiva da lamela, é possível utilizar uma grande variedade de ânions, como por exemplo os inorgânicos comuns ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ...), orgânicos (carboxilatos, dicarboxilatos), ligantes macrocíclicos (porfirinas), polímeros aniônicos (polivinilsulfonato, poliestirenosulfonato, poliacrilato). Esses ânions são diversificados em estrutura, dimensões e cargas, e mesmo assim todos podem ser hospedados entre as lamelas. Em geral, os ânions são orientados de uma forma a maximizar a interação com as lamelas que os cercam. Por exemplo, o íon carbonato pode se ajustar paralelamente as lamelas e fazer ligações de hidrogênio com as hidroxilas presente em ambas. Já no caso do íon nitrato, que também possui uma estrutura plana tal como o carbonato, se organiza de forma diferente. O ajuste se dá de forma perpendicular

as lamelas, pois a de carga é a metade dos íons carbonatos, sendo necessário o dobro da quantidade em íons de nitrato e com isso o arranjo espacial possível seria perpendicular. A Tabela 3 apresenta alguns valores de espaçamento basal que caracterizam os ânions hidratados intercalados nos HDL's.

TABELA 3 – VALORES DE ESPAÇAMENTO BASAL PARA ALGUNS ÂNIONS HIDRATADOS.

Ânions	Espaçamento basal (nm)
OH <sup>-</sup>	0,755
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,765
F <sup>-</sup>	0,766
Cl <sup>-</sup>	0,786
Br <sup>-</sup>	0,795
I <sup>-</sup>	0,816
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,879
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,858
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,920

A síntese mais comum dos HDL's é pela coprecipitação. Nesse método, são preparadas duas soluções que serão adicionadas em um recipiente contendo os ânions de interesse, podendo ou não ser em atmosfera inerte. A primeira solução é composta dos cátions que se quer na lamela. A adição dessa solução de cátions reduz o pH, pois em solução aquosa alguns sais hidrolisam e produzem H<sup>+</sup>, tal como sais contendo Zn, Al e Mg, o qual é ajustado com a adição da segunda solução, composta normalmente por uma solução alcalina. A síntese para cada HDL tem uma faixa de pH ótimo que resulta em boa cristalinidade. A síntese desse material pode ser conduzida a temperatura ambiente, porém, é possível trabalhar em temperaturas mais elevadas, as quais culminam em um arranjo mais organizado. A velocidade de adição da solução dos metais deve ser lenta, de forma que seja favorecido um maior número de nucleação, resultando em uma maior cristalinidade. A Figura 10 apresenta faixas de trabalho ótimas para a coprecipitação (SILVA, 2012; MARANGONI, 2009).

Óxidos duplos lamelares (LDO) podem ser obtidos a partir do tratamento térmico (calcinação) dos HDLs. O material obtido desse processo perde o arranjo cristalino lamelar e a espécie que estabilizava a carga residual gerada é removida. As lamelas são decompostas em óxido metálico (M<sup>2+</sup>O) e óxidos mistos (M<sup>2+</sup>M<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (CARDOSO, 2002) (CORMA *et al*, 2005).

O material calcinado até 800 °C e que seja oriundo de um sistema de HDL Mg/Al ou Zn/Al apresenta uma característica conhecida como “efeito memória”, ou seja, óxidos

que quando colocados em soluções aquosas contendo ânions de interesse, têm a sua estrutura lamelar inicial regenerada. Caso a solução contenha os mesmos ânions presentes no HDL original, o mesmo material de partida será obtido. Porém, o processo de reidratação é uma opção para substituição do conteúdo interlamelar por algum outro de interesse (TICHIT *et al*, 1998; CORDEIRO, 2008). Esse material reidratado possui sítios  $\text{HO}^-$ , fortes bases de Brönsted, que atuam como estabilizadores da carga residual interlamelar, além de atuar como catalisador básico (CORMA *et al*, 2005).

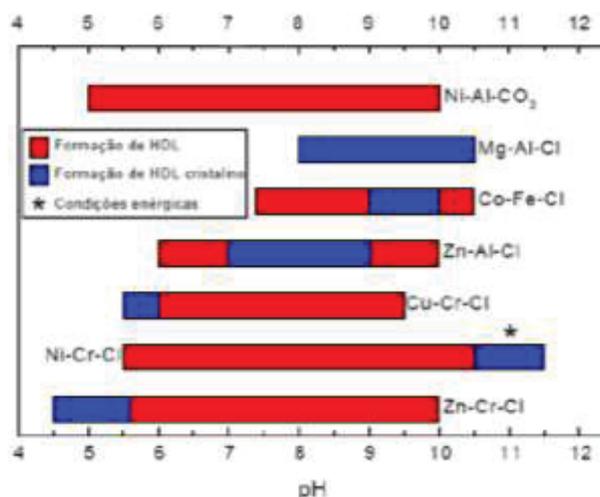


FIGURA 10 – FAIXA DE PH ÓTIMO PARA REAÇÃO DE COPRECIPITAÇÃO (MARANGONI, 2009).

#### 1.4. ÓLEO DE PALMA

A *Elaeis guineenses Jacq.*, conhecida no Brasil como “dendê”, palma ou palma de óleo, é originário da costa oeste africana (VIEGAS et MULLER, 2000) e apresenta a maior produtividade de óleo vegetal conhecida entre as plantas cultivadas (SERRÃO, 2000), com média acima de 4 toneladas por hectare ( $4 \text{ t ha}^{-1}$ ). Sua eficiência na produção de biomassa é devido a sua adaptabilidade ao clima tropical, onde 95% do plantio se concentra (FURLAN Jr. *et al.*, 2006), sendo os países latino americanos, africanos abaixo do Saara e do sudeste asiático os principais produtores. Existem dezenas de espécies de palmeira nas regiões tropicais do planeta, sendo que cerca de 80 % dessa produção destina-se à indústria alimentícia (em substituição à gordura trans), para servir de matéria prima para produtos de amplo consumo como margarinas, chocolates, substitutos de manteiga de cacau, biscoitos cremes, recheios, sorvetes e óleo de fritura (NUNES, 2007) (MIN, 2013). Entretanto, os biocombustíveis, uso final inexistente em 2007, representa hoje 10% da produção mundial deste óleo e 13% do mercado global de óleos vegetais (MIN, 2013). Sua produtividade diferenciada também resulta em menores custos de produção, que se reflete em menor preço nos mercados de commodities (PRATES, 2007).

Originária provavelmente do golfo da Guiné, na África, a palma atravessou o Atlântico trazida pelos escravos. As primeiras populações da nova espécie foram registradas no Rio de Janeiro e na Bahia. Atualmente, é na Amazônia que o óleo de palma tem sua maior produção, sendo desenvolvida em larga escala, sobretudo, em áreas já desmatadas ou em alto grau de degradação. A combinação de clima e solo faz da região amazônica uma área preferencial para a produção da palma (NUNES, 2007).

De acordo com o United States Department of Agriculture (USDA), o óleo de palma é o principal óleo vegetal em produção e comercialização no mundo, sendo a Malásia e a Indonésia responsáveis por 85 % da produção mundial. Nigéria, Tailândia, Colômbia, Equador e Papua Nova Guiné representam juntas 6,6 % da produção. O saldo de 8,4 % divide-se entre outros 36 países, incluindo o Brasil – que está longe de ser considerado um grande produtor do óleo de palma. Na última safra, de 15/16, a produção global está em 62,6 milhões de toneladas. O Brasil é apenas o 10º maior produtor mundial de (cachos de) palma e 14º em termos de área plantada (FAO, 2013), mas é o país que apresenta a maior área disponível e propícia para seu cultivo. A Indonésia e Malásia, que dominam o mercado, com 62% do total mundial de 16,4 Mha de área cultivada em 2015. Entretanto esses países já cultivam grande parte da área disponível em seus territórios, não sendo um mercado em expansão.

A palmeira é cultivada, majoritariamente, em solos com baixa fertilidade, sendo necessária a aplicação de fertilizantes (FRANZINI e SILVA, 2013). Segundo os autores, no sudeste asiático os fertilizantes representam até 70% dos custos variáveis e cerca de 25% do custo total da produção do óleo, justificando o uso adequado dos fertilizantes ser fundamental para maximizar a produtividade. Assim, mesmo sendo a oleaginosa mais produtiva do mundo, com produtividade média global de 4 t ha<sup>-1</sup>, existe um grande potencial de crescimento da mesma para o futuro, visto o limite teórico ser muito superior ao observado hoje.

Com a crescente tendência dos consumidores em evitar essas gorduras no dia a dia, a indústria de alimentos vem substituindo o óleo hidrogenado e a palma é uma opção interessante. De acordo com E. Decker, professor da Universidade de Massachusetts e chefe do departamento de ciência dos alimentos da escola. "Desde que se criou a consciência de que as gorduras trans têm efeitos negativos, a indústria de alimentos teve que encontrar alternativas". Gorduras sólidas são produzidas a partir da hidrogenação de óleos, porém, têm alta concentração de gorduras trans. Já o óleo de palma é naturalmente sólido a temperatura ambiente, sendo uma alternativa para o mercado (EINHORN, 2013).

Sob uma perspectiva mais ampla, a biomassa da palma gera vários coprodutos, utilizados em indústrias de alimentos e de manufatura, como pode ser visto na Figura 11 (VILLELA, 2014). Justamente o amplo aproveitamento de todo o material gerado pela palmeira, tornaram o seu cultivo um dos usos mais rentáveis da terra. Dessa forma o cultivo

dessa oleaginosa tem sido expandido de forma muito mais ampla frente as demais. Ambientalistas em todo o mundo discutem os impactos na natureza trazidos por esse cultivo, uma vez que árvores nativas têm sido substituídas por esses campos de cultivo, prejudicando a flora e fauna locais, um problema enfrentado principalmente no sudeste asiático (BUTLER e LAURANCE, 2009; VILLELA, 2014)

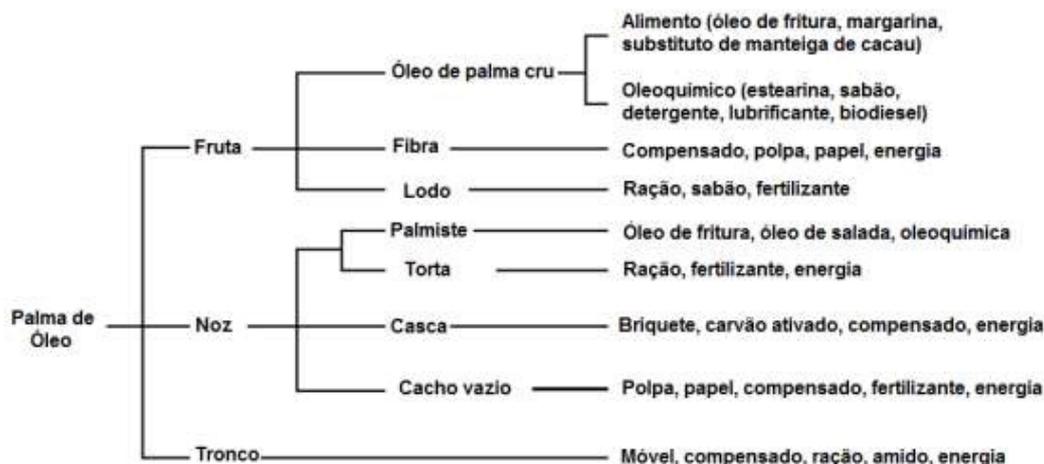


FIGURA 11 – UTILIZAÇÃO DAS DIFERENTES BIOMASSAS RELACIONADAS AO ÓLEO DE PALMA (VILLELA, 2014)

O óleo de palma é definido pela ANVISA como “óleo ou gordura comestível obtido do mesocarpo de frutos da *Elaeis guineenses* (palmeira) através de processos tecnológicos adequados”. A composição química deve seguir os parâmetros apresentados na Tabela 4, onde a nomenclatura das cadeias está representada indicando o número de átomos de carbonos na cadeia e na sequência o número de insaturações da cadeia. As características físico-químicas padrão são apresentadas na Tabela 5.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE REFERÊNCIA DO ÓLEO DE PALMA.

ÁCIDO	NOME	g/100g
C 12:0	Láurico	<0,4
C 14:0	Mirístico	0,5-2,0
C 16:0	Palmítico	35-47
C 16:1	Palmitoleico	<0,6
C 18:0	Estearico	3,5-6,5
C 18:1	Oleico	36-47
C 18:2	Linoleico	3,5-15
C 18:3	Linolenico	<0,5
C 20:0	Araquídico	<1

Dentre as características apresentadas na Tabela 5, duas são as mais relevantes para o estudo: o índice de acidez e o índice de saponificação. O índice de acidez mede a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo, ou seja, indica o quão hidrolisado o óleo está e com isso ocorrerem reações paralelas. Já o índice de saponificação mede a quantidade de base necessária para saponificar 1 g de amostra. Com este dado é possível estimar a quantidade de material passível de ser transesterificado e, também, calcular a massa molar média do óleo (LIS, 2004).

TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REFERÊNCIA DO ÓLEO DE PALMA.

Densidade relativa, 50 °C/20 °C	0,891-0,899 g mL <sup>-1</sup>
Índice de saponificação	190-209 mg KOH g <sup>-1</sup>
Matéria insaponificável	Máximo 1,2 g 100 g <sup>-1</sup>
Acidez (óleo refinado)	Máximo 0,3 g de ácido oleico 100 g <sup>-1</sup>
Acidez (óleo bruto)	Máximo 5,0 g de ácido oleico 100 g <sup>-1</sup>
Acidez (óleo virgem)	Máximo 5,0 g de ácido oleico 100 g <sup>-1</sup>
Índice de peróxido	Máximo 10 meq kg <sup>-1</sup>
Carotenóides totais (óleo bruto)	500-2000 mg β caroteno kg <sup>-1</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Transesterificar triacilglicerol (TAG), oriundo da palma, com glicerol (Gly), para a produção de monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG) utilizando catálise heterogênea a fim de se obter uma mistura compatível com o obtido industrialmente.

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Realizar a caracterização físico-química do óleo de palma.
- II. Sintetizar os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) Zn<sub>2</sub>AlNO<sub>3</sub> e Mg<sub>2</sub>AlNO<sub>3</sub> e os respectivos óxidos estruturados (LDOs).
- III. Caracterizar, física e quimicamente, os HDLs e LDOs.
- IV. Fazer um estudo cinético da reação de glicerólise do óleo de palma.
- V. Determinar as melhores condições de obtenção acilgliceróis na reação da glicerólise, com o auxílio de planejamento fatorial.
- VI. Caracterizar os catalisadores após o uso.
- VII. Realizar o re-uso dos catalisadores.
- VIII. Testar a melhor condição no uso como tensoativo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

No presente trabalho, foram utilizados óleo de palma (Agropalma S/A), nitrato de magnésio hexaidratado (Vetec, 99 %), nitrato de zinco hexaidratado (Vetec, 99 %), nitrato de alumínio nonaidratado (Vetec, 99 %), hidróxido de potássio (Vetec, 85 %), glicerol (Alphatec, 99,5 %), ácido clorídrico (Vetec, 37 %), hidróxido de sódio (Dinâmica, 97 %), amônia aquosa (Biotec, 28 %), metanol (Êxodo Científica, 99,8 %), cloreto de amônio (Sigma – Aldrich, 99,5 %), ácido sulfúrico concentrado (Emsure, 95-97 %), tolueno (Biotec, 99 %), clorofórmio (Êxodo Científica, 99,8 %), acetona (Neon, 99,5 %), álcool etílico absoluto (Neon, 99,8 %), hexano (Alphatec, 99 %), carbonato de potássio (Biotec, 99 %) e heptano (Sigma – Aldrich, 99 %).

#### 3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA

##### 3.2.1. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado utilizando a norma NBR 11115. Primeiramente, foi pesado 5 g da amostra em um Erlenmeyer de 250 mL, aos quais foram adicionados 100 mL de etanol e 2 gotas de solução de fenolftaleína 1%. Em seguida, a amostra foi titulada com solução alcoólica de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> padronizada até o aparecimento da cor rósea persistente. O índice de acidez é expresso pela equação 2:

$$IA = \frac{56,1.V.C}{M} \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

O IA é o Índice de acidez, em mg de KOH por grama de óleo, V o volume gasto da solução alcoólica de KOH, em mL, M a massa da amostra, em g, e C a concentração real da solução alcoólica de KOH em mol L<sup>-1</sup>.

##### 3.2.2. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado por meio da norma AOCS Cd-3-25. A equação química é expressa na Figura 12.

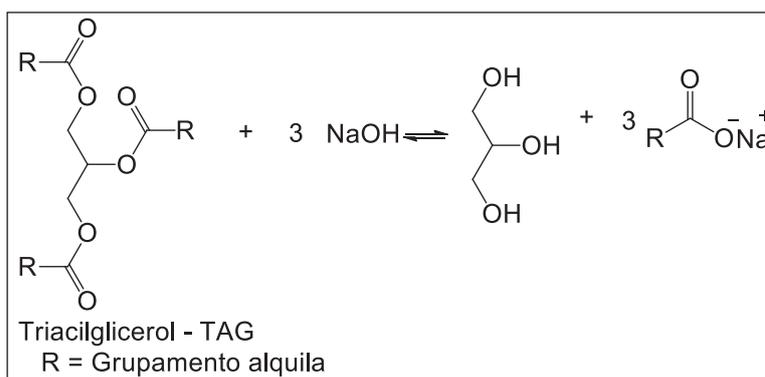


FIGURA 12 – ESQUEMA GENÉRICO DE UMA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO

Primeiramente, pesou-se 2 g da amostra de óleo em um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foi adicionado 50 mL de solução alcoólica de KOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e algumas pérolas de vidro. O Erlenmeyer foi adaptado a um condensador e seu conteúdo fervido sob refluxo por 30 min. Após o resfriamento, efetuou-se a lavagem do sistema com água destilada e, em seguida, adicionou-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1%. Então, foi realizada a titulação com solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até a mudança de cor. Para determinação do índice de saponificação ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ ), foi utilizada a equação 3:

$$IS = \frac{(A-B) \cdot C \cdot 56,1}{P} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

O IS é o índice de saponificação, em  $\text{mg KOH g}^{-1}$ , B o volume de solução de HCl gasto com a titulação da amostra, em mL, A o volume de solução de HCl gasto com a titulação do branco, em mL, C a concentração real da solução de HCl, em  $\text{mol L}^{-1}$  e P a (massa da amostra, em grama).

### 3.2.3. Massa molar média

A massa molar média do óleo foi determinada a partir do índice de saponificação (I.S.). Como uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de KOH ( $\text{MM} = 56,1 \text{ g mol}^{-1}$ ), o cálculo da massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) utiliza a equação 4:

$$MM_{\text{óleo}} = \frac{3 \cdot 56,1 \cdot 1000}{IS} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

O  $MM_{\text{óleo}}$  é a massa molecular média, em  $\text{g mol}^{-1}$  e o IS o índice de saponificação, em  $\text{mg KOH g}^{-1}$ .

### 3.2.4. Composição química dos ácidos graxos no óleo de palma

A composição de ácidos graxos foi determinada utilizando o método de Hartman e Lago (1973) adaptado por Antoniosi Filho e Lanças (2005). Esse método consiste em

uma reação de saponificação, exemplificado na Figura 12, seguida de uma esterificação, mostrado na Figura 13.

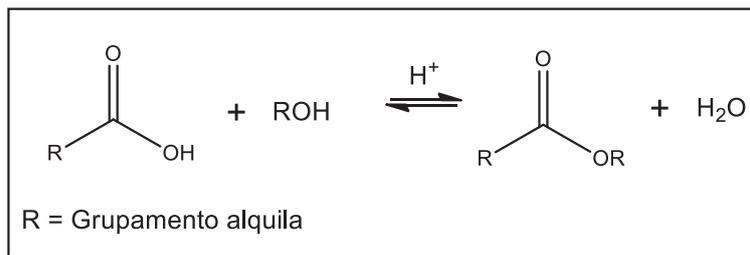


FIGURA 13 – ESTERIFICAÇÃO DE UM ACIDO GRAXO GENÉRICO

Primeiramente foram pesados 2,0 g de NaOH em um balão volumétrico de 25 mL e, em seguida, CH<sub>3</sub>OH foi adicionado aos poucos até completar o volume. Para a solução esterificante, 2,0 g de NH<sub>4</sub>Cl foram pesados em um balão. Na sequência, foram adicionados 60,0 mL de CH<sub>3</sub>OH e 3,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e a mistura foi mantida sob agitação por 15 min.

Em um tubo de ensaio com tampa, pesou-se 200 mg de óleo e 3,0 mL da solução de metóxido de sódio. O tubo foi fechado e levado ao aquecimento em banho-maria a 90 °C por 10 min. Em seguida, o tubo foi resfriado até a temperatura ambiente. Então, adicionou-se 9,0 mL de solução esterificante. O tubo foi colocado em banho-maria novamente por 10 min. Em seguida, foi resfriado até a temperatura ambiente para receber 5,0 mL de heptano e 10 a 20 mL de água desionizada. A mistura foi agitada e aguardou-se a separação de fases para, então, coletar 1,0 mL da fase orgânica e transferiu-se para um frasco de análise de análise.

Os ácidos graxos foram identificados por cromatografia em fase gasosa (CG), conforme a norma EN14103, na qual 1 µL da fase orgânica foi injetado em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 Plus equipado com uma coluna cromatográfica da marca Agilent, modelo CP-Wax 58 FFAP (50 m x 0,25 mm x 0,20 µm), utilizando detector por ionização em chama a 380 °C e gás de arraste He. As condições da programação de temperatura foram de: 1 min a 50 °C, 50 °C a 180 °C (15 °C min<sup>-1</sup>), 180 °C a 230 °C (7 °C min<sup>-1</sup>), 230 °C a 370 °C (10 °C min<sup>-1</sup>), 5 min a 370 °C.

### 3.2.5. Densidade

A densidade foi determinada por densímetro para petróleo e seus derivados líquidos, da marca Inconterm, conforme a norma NBR 7148.

### 3.2.6. Viscosidade

A viscosidade aparente foi determinada em Reômetro Digital Brookfield DV-III (Middleboro, EUA), com torque oscilando entre 20 a 80 %, tempo de leitura de 2 min e

*spindle* 18, na temperatura de 40 °C. Aproximadamente 8 mL da amostra foram adicionados em um vaso, com controle de temperatura, onde foi mergulhado o *spindle*. O resultado desta análise (viscosidade dinâmica) foi dado em centiPoise (cP). Para determinação da viscosidade cinemática, a equação 5 foi utilizada:

$$V_d = V_c * d \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

O  $V_d$  é a viscosidade dinâmica, em centiPoise,  $V_c$  a viscosidade cinemática, em centiStokes e  $d$  a massa específica  $\text{g mL}^{-1}$ .

### 3.3. SÍNTESE DO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

#### 3.3.1. Hidróxido duplo lamelar do sistema Mg/Al/NO<sub>3</sub> e Zn/Al/NO<sub>3</sub>

A síntese foi realizada por meio da coprecipitação, como descrito por Nishimura e colaboradores (2013). O método consistiu em preparar duas soluções: (i) solução dos cátions divalentes e trivalentes; (ii) solução de hidróxido, que contém os ânions a serem intercalados. Para (i), preparou-se 100 mL de uma solução 0,30 mol L<sup>-1</sup> de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O e 0,15 mol L<sup>-1</sup> de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O. Para (ii), preparou-se 150 mL de uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH. Na preparação do HDL do sistema Zn/Al, o sal de magnésio foi substituído pelo nitrato de zinco hexaidratado.

Posteriormente, a solução (i) foi adicionada sobre água destilada, cujo pH foi mantido 9, com o auxílio da solução (ii), com vazão de cerca de 1 mL min<sup>-1</sup>, mantendo o pH constante, temperatura ambiente e constante agitação, utilizando uma barra magnética. Essa etapa foi realizada em atmosfera livre de CO<sub>2</sub>, por meio da purga do meio com N<sub>2</sub>. Após o término da adição, a reação foi mantida a 60 °C em um banho termostatizado por 18 h sob agitação. Então, o material foi lavado com grande quantidade de água destilada e seco em estufa a vácuo a 70 °C por 24 h.

#### 3.3.2. Hidróxido duplo lamelar do sistema Mg/Al/CO<sub>3</sub>

A síntese do hidróxido duplo lamelar Mg/Al/CO<sub>3</sub> foi realizada utilizando o método já descrito no item 3.3.1., com a diferença de ser feita em vaso aberto e utilizando de solução 1,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

#### 3.3.3. Óxidos estruturados

A síntese dos óxidos estruturados (LDOs) foi realizado pelo método adaptado de Tichit e colaboradores (2002), o qual consistiu na calcinação dos hidróxidos duplos lamelares a 550 °C por 2 h em um forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES

#### 3.4.1. Difração de raio X (DRX)

As medidas de raios X foram adquiridas em difratômetro Shimadzu DRX-7000 (Kyoto, Japão) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), operando a 40 kV e 20 mA. A velocidade de varredura foi de 1° min<sup>-1</sup> de 3 a 70° em 2 $\theta$ . A distância interplanar basal nos difratogramas foi calculada a onde a lei Bragg (equação 6) se aplica:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

O m é um número inteiro (1,2,3...), d a distância interplanar, em nm,  $\lambda$  o comprimento de onda, em nm, e  $\theta$  o ângulo de incidência, em °.

O tamanho médio de cristal dos óxidos produzidos foi determinado empregando-se a Equação de Scherrer (Equação 7)

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9);  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) e  $\beta$ : a largura à meia altura do pico.

#### 3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e aquisição de 64 varreduras em espectrofotômetro Bomem MB Series (Zurique, Suíça) a partir de pastilhas de KBr contendo 1 % de amostra.

#### 3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As medidas de TGA foi realizada 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.

#### 3.4.4. Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2200e da Quantachrome Instruments (Boynton Beach, EUA). Antes da análise, o material foi mantido em estufa a 120 °C por 2h.

#### 3.4.5. Basicidade do catalisador

Para a determinação da basicidade da superfície do catalisador sólido foi utilizado o método titulométrico adaptado de Tanabe e Yamaguchi (1963), onde foi substituído o

benzeno por tolueno. Primeiramente foi preparado o indicador, azul de bromotimol, pesando 130 mg em 100 mL de tolueno. Para o titulante, foi preparada uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido benzóico. Para as amostras, foram pesados 0,3 g de catalisador, sendo suspensos em 50 mL de tolueno. As respostas são dadas em  $\text{mmol g}^{-1}$  de ácido benzoico consumido.

### 3.5. GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA

As reações foram realizadas em um reator Büchiglass (Uster, Suíça). Inicialmente foi ajustado a quantidade de 15 g de óleo para todas as reações. O glicerol foi pesado de acordo com a razão molar. O catalisador foi pesado com base na massa de óleo. O sistema foi mantido sob agitação mecânica a 1000 rpm. O início da reação foi cronometrado a partir momento que o vaso de reação atinge a temperatura adequada, tendo um tempo morto típico de 30 a 40 min. A Figura 14 mostra a equação não estequiométrica da glicerólise. Após o término da reação, o sistema foi desligado e aguardou-se até que a temperatura do vaso de reação atingisse  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Então o material coletado foi centrifugado a 3500 rpm por 5 min. O material graxo e o glicerol foram separados do catalisador e armazenados. O catalisador foi lavado com porções de 15 mL de etanol/hexano 1:1 e centrifugado a 3500 rpm por 5 min, sendo esta uma operação repetida 4 vezes..

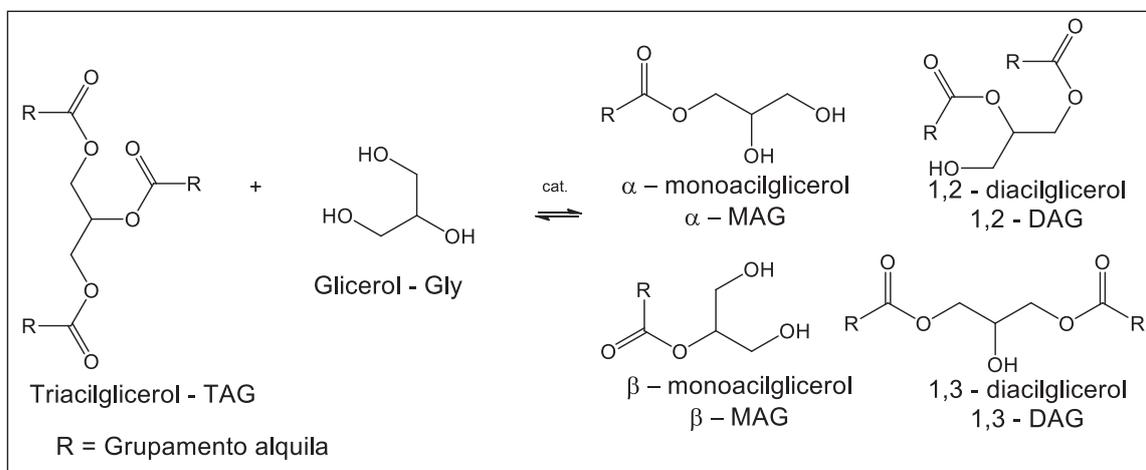


FIGURA 14 –REAÇÃO NÃO ESTEQUIOMÉTRICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM GLICEROL.

#### 3.5.1. Planejamento experimental

Experimentos iniciais exploraram a atividade catalítica dos HDL. Após determinados os catalisadores ativos nas condições testadas, foi realizado um estudo cinético fixando uma condição: 5% de catalisador, temperatura  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , razão molar (RM) 3:1, com alíquotas sendo coletadas nos tempos de 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h.

Após determinado o tempo adequado para a reação, foram realizados experimentos de um planejamento fatorial  $2^2$ , onde as variáveis foram: catalisador e razão molar. Os

níveis superiores (+) e inferiores (-) são: Catalisador 2 – 5%; Razão Molar 3:1 – 9:1. Os experimentos realizados no planejamento fatorial podem ser encontrados na Tabela 6.

TABELA 6 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2<sup>2</sup>

Ensaio	Catalisador	Razão molar
1	2%	3:1
2	5%	3:1
3	2%	9:1
4	5%	9:1
5	3,5%	6:1
6	3,5%	6:1
7	3,5%	6:1

### 3.5.2. Cromatografia em camada delgada (CCD)

O método utilizado para controle de reação foi descrito por Fontana e colaboradores (2009), o qual utiliza fase estacionária de sílica gel. A fase móvel foi uma mistura de tolueno, clorofórmio e acetona (7:2:1 v/v). O preparo da amostra foi feito diluindo 100 mg de amostra em 1 mL de fase móvel. A visualização dos acilgliceróis foi por meio de vapor de iodo.

### 3.5.3. Ressonância Magnética nuclear (RMN)

A caracterização qualitativa e quantitativa dos acilgliceróis foi feita através dos núcleos de <sup>1</sup>H. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN Bruker DPX 200 (Billerica, EUA) operando a 4,7 Tesla, observando o núcleo de hidrogênio a 200 MHz, equipado com uma sonda multinuclear de observação direta de 5 mm e gradiente de campo na orientação z. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram processados com o auxílio do programa TOPSPIN aplicando-se inicialmente uma multiplicação exponencial nas aquisições por um fator de 1,0 Hz seguido da transformada de Fourier para a construção dos espectros com 128K pontos. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm ( $\delta$ ) com o tetrametilsilano (TMS) em 0,00 ppm como referência interna, e o solvente utilizado foi clorofórmio deuterado.

Os deslocamentos químicos referentes a cada produto no meio foram definidos com base no trabalho de Jin e colaboradores (2007) e a fórmula de cálculo baseado no trabalho de Nepel e colaboradores (2012). Na Figura 15 são apresentados os sinais referentes aos componentes da amostra e foram escolhidos por serem de um único <sup>1</sup>H, não precisando fazer cálculos de compensação de área. Os valores proporcionais foram obtidos integrando as áreas referentes ao deslocamento químico apresentado na Tabela 7.

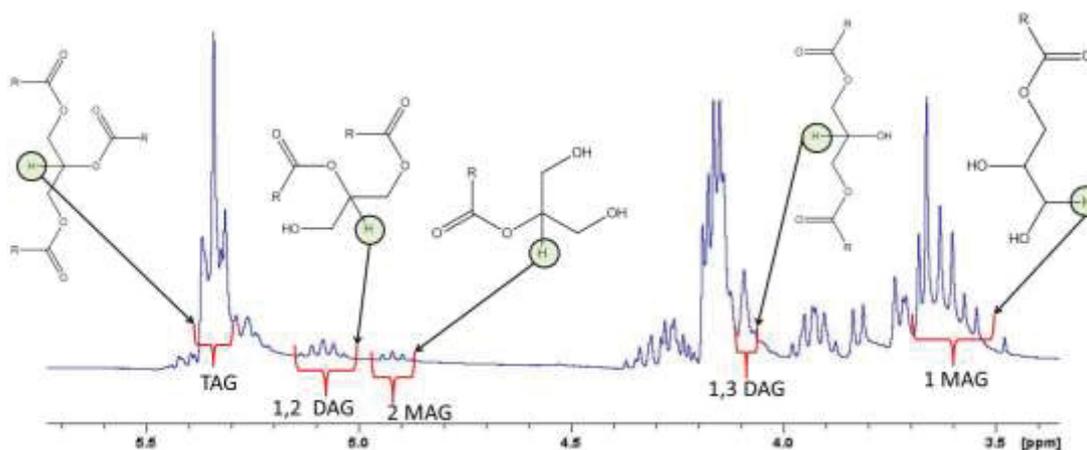


FIGURA 15 – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE UMA AMOSTRA DE MAG, DAG E TAG.

Para calcular a quantidade de cada componente foram utilizadas as equações 8 e 9:

$$A = \frac{a_{int}}{\sum a_{int}} \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

$$AG = \frac{A \times MM_{aparente}}{\sum A \times MM_{aparente}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 9}$$

Onde  $a_{int}$  represente a área integrada diretamente do espectro de RMN, A representa o valor proporcional do acilglicerol no espectro, dado em mol%,  $MM_{aparente}$  é a massa molar aparente de cada acilglicerol e AG é a % de acilglicerol presente na mistura.

TABELA 7 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS REFERENTES AO MAG, DAG E TAG.

Componente	$\delta$ (ppm)	Massa molar aparente ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
TAG	5,15-5,22	866,7
1,2 DAG	5,06-5,2	608,5
1,3 DAG	4,0-4,06	350,3
1 MAG	3,5-3,66	608,5
2 MAG	4,9-5,0	350,3

O cálculo foi feito utilizando o valor proporcional de cada área do gráfico, sendo o resultado dado em mol%. Para a concentração real foi necessário padronizar os valores multiplicando a proporção da área pela massa molar média de cada componente, fornecendo, assim, a concentração real de cada componente.

### 3.5.4. Cromatografia em fase gasosa (CG)

Para a quantificação de acilgliceróis foi utilizado um cromatógrafo com detecção por ionização de chama com coluna da marca Agilent modelo 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. A temperatura do injetor estava configurada para 380  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto a temperatura do detector era 400  $^{\circ}\text{C}$ . Os gases que compuseram o sistema cromatográfico foram: hélio (30,9  $\text{mL min}^{-1}$ ) como gás de arraste e ar sintético (400,0  $\text{mL min}^{-1}$ ), hidrogênio (40,0  $\text{mL min}^{-1}$ ) e nitrogênio (40,0  $\text{mL min}^{-1}$ ) para compor o sistema de detecção. A temperatura inicial da coluna foi de 50  $^{\circ}\text{C}$  e final de 380  $^{\circ}\text{C}$ . A quantificação dos acilgliceróis foi feita por calibração externa utilizando padrões de monooleína, dioleína e trioleína em concentrações variando entre 100 e 5000 ppm. As áreas dos picos foram tabuladas e plotadas em um gráfico (área x concentração do padrão) para determinar a equação da reta e seus respectivos coeficientes de correlação. Todos os padrões utilizados foram da marca Sigma Aldrich em nível de pureza analítica para cromatografia. As curvas foram relacionadas entre si para obtenção do fator de resposta do detector para os diferentes acilgliceróis.

### 3.5.5. Tensiometria

A tensão superficial foi determinada através do 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  $\text{g L}^{-1}$ .

O experimento consiste em injetar o surfactante em clorofórmio através de agulha imersa em uma cubeta contendo água ultra pura (MilliQ System, Millipore), até a formação da gota no maior volume possível e, então, aguardar em torno de 300 s para que o surfactante migre para a interface e atinja uma condição de equilíbrio com o surfactante em solução.

Para determinação da tensão interfacial, foram utilizadas densidades da água de 0,998  $\text{g cm}^{-3}$  e do clorofórmio de 1,489  $\text{g cm}^{-3}$ , a 20  $^{\circ}\text{C}$ . A determinação da tensão interfacial deu-se através do perfil da gota pendente suspenso em um outro líquido. O perfil da gota, em equilíbrio, é determinado pelo balanço da força da gravidade e as forças de superfície, e pode ser descrito, conforme abaixo:

$$2 \neq B \frac{z}{a} = \frac{1}{\frac{R1}{a}} \neq \frac{\text{sen } \phi}{\frac{x^5}{a}} \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

onde:

$$B = \frac{a^2 \Delta \rho g}{\gamma} \quad \text{EQUAÇÃO 11}$$

e

$$R1 = \frac{ds}{d\phi} \frac{\left\{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right\}^{3/2}}{\frac{d^2z}{d^2x}} \quad \text{EQUAÇÃO 12}$$

$$\text{sen } \phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left\{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right\}^{1/2}} \quad \text{EQUAÇÃO 13}$$

Em que,  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade dos dois líquidos em contato,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $\gamma$  é a tensão interfacial,  $a$  é o raio da curvatura no ápex da gota,  $x, z, \Phi$  são as coordenadas definidas como na Figura 16, e o  $R1$  é o raio de curvatura no ponto  $x, y$ .

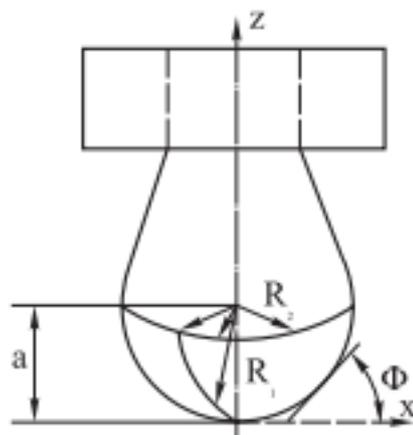


FIGURA 16 – GEOMETRIA DE UMA GOTA PENDENTE (DEMARQUETTE & KAMAL, 1997).

A concentração micelar crítica (CMC) foi determinada no ponto onde a variação na concentração do substrato não afetou a tensão interfacial.

O excesso superficial máximo ( $\Gamma_{max}$  em mol  $m^{-2}$ ) foi calculado através da isoterma de adsorção de Gibbs, conforme a equação 14 (SCHARRAM, 2005).

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

onde  $T$  é a temperatura termodinâmica (291,15 K) e  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J  $K^{-1}$  mol $^{-1}$ ),  $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}$  representa a região linear imediatamente anterior a CMC, que apresenta uma variação finita de  $\gamma$  em função do  $\ln C$ .

Após a determinação do  $\Gamma_{max}$  a área ( $A$  em  $m^2$ ) ocupada por cada molécula do surfactante na superfície da gota foi calculada através da equação 15.

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}} \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ÓLEO DE PALMA

Para o óleo de palma, foram obtidos os parâmetros físico-químicos disponíveis na Tabela 8:

TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA.

Propriedade	Valor de referência (ANVISA)	Valor obtido
Índice de acidez (Ác. Oleico 100g <sup>-1</sup> )	5,0	0,82 ± 0,01
Índice de saponificação (mg KOH g <sup>-1</sup> )	190 – 209	203,1 ± 8,2
Massa molar média (g mol <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
Densidade (g mL <sup>-1</sup> )	0,891 - 0,899	0,899

A partir dos dados de índice de acidez, foi possível concluir que este parâmetro está abaixo do limite estipulado pela ANVISA, ou seja, o óleo de palma analisado apresenta uma quantidade de ácidos graxos livres (AGLs) pequena e, segundo Freedman e colaboradores (1984), isto é uma condição fundamental para a transesterificação em meio alcalino. Esses AGLs são oriundos da degradação das cadeias de TAG e possuem uma base conjugada estabilizada pela ressonância do par eletrônico na carboxila, indicando que, em meio básico, esse hidrogênio iria reagir rapidamente em uma reação de neutralização. Como os sólidos em estudo são básicos, a baixa acidez proporciona um menor consumo do catalisador em reação paralela (LIS,2004).

Como mencionado, os HDLs em estudo possuem as lamelas com características básicas e com isso são esperadas que ocorram a reação entre este e os AGLs. Esse ataque foi estudado por Cordeiro *et al* (2012), que verificou uma mudança estrutural nas lamelas, com a substituição do conteúdo interlamelar por esses AGLs e com a lixiviação do metal M<sup>3+</sup> para o meio reacional. Esse dado é relevante porque provavelmente estará relacionado a perdas mássicas e modificações estruturais que comprometem a atuação na catálise.

O índice de saponificação, que mede a quantidade de material disponível para reagir com base formando sabão, pode ser utilizado como base de cálculo para o material graxo passível de ser transesterificado. O valor obtido está de acordo com o estabelecido

pela norma. Com esse valor foi possível calcular a massa molar média, a qual foi usada para os cálculos estequiométricos na reação.

A viscosidade dinâmica está relacionada à atração entre as moléculas, a qual, diminui com o aumento de temperatura, pois há o aumento da distância intermolecular com a vibração, principalmente, das ligações C-H dos grupos  $-CH_2/-CH_3$  relacionadas as cadeias dos acilgliceróis. Com esse aumento entre a distância das moléculas é facilitado o acesso das mesmas ao sítio catalítico (CANCIAM, 2014). No caso do óleo de palma, existe uma forte interação de van der Waals, pois ele é composto majoritariamente por cadeias saturadas e, com isso, existe a necessidade de altas temperaturas para que a viscosidade dinâmica diminua e facilite a reação possível.

A composição química em relação a ácidos graxos foi determinada pelo método de Hartman e Lago (1973) adaptado por Antoniosi Filho e Lanças (2005). O material graxo foi caracterizado por CG (Figura 17) e os dados são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA.

Ácido	Nome	Referência (ANVISA) g 100 g <sup>-1</sup>	Amostras g 100 g <sup>-1</sup>
C 12:0	Laurato	<0,4	0,51 ± 0,01
C 14:0	Miristato	0,5-2,0	0,87 ± 0,01
C 16:0	Palmitato	35-47	43,92 ± 0,05
C 16:1	Palmitoleato	<0,6	***
C 18:0	Estearato	3,5-6,5	4,56 ± 0,01
C 18:1	Oleato	36-47	41,69 ± 0,01
C 18:2	Linoleato	3,5-15	8,45 ± 0,02
C 18:3	Linolenato	<0,5	***
C 20:0	Araquídato	<1	***

\*\*\* valores abaixo do limite de detecção do equipamento.

A nomenclatura C X:Y é a forma de identificação da cadeia carbônica, onde X representa o número de carbonos presentes na cadeia e Y representa o número de insaturações.

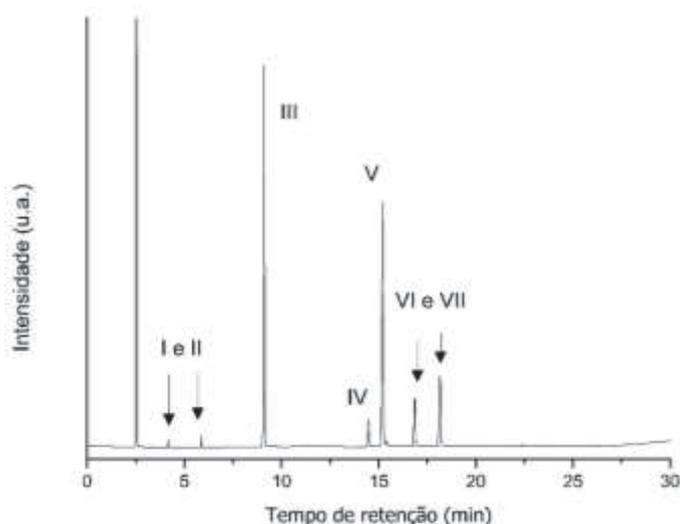


FIGURA 17 – CROMATOGRAMA DE MONOÉSTERES NO ÓLEO DE PALMA

Os monoésteres metílicos identificados na Figura 17 foram: I – Laurato, II – miristato, III – Palmitato, IV – estearato, V – oleato, VI – Linoleato e VII – Padrão interno C19. Os valores obtidos estão todos de acordo com os recomendados pela ANVISA. Os ésteres palmitoleato, linolênato e araquidato não foram observados, indicando que, provavelmente, estão abaixo do limite de detecção do equipamento.

O aspecto sólido observado à temperatura ambiente é característica de óleos abaixo do ponto de névoa, definido como a temperatura inicial de cristalização, em que o líquido já não escorre livremente. Essa constatação foi atribuída às grandes interações de Van der Waals presentes no material, pois é composto majoritariamente por cadeias saturadas de C16:0 e C18:0.

## 4.2. CATALISADORES LAMELARES

### 4.2.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados de  $Zn_2Al(OH)_6$ ,  $Mg_2Al(OH)_6$  e  $Mg_2Al(OH)_6$  são mostrados na Figura 18.

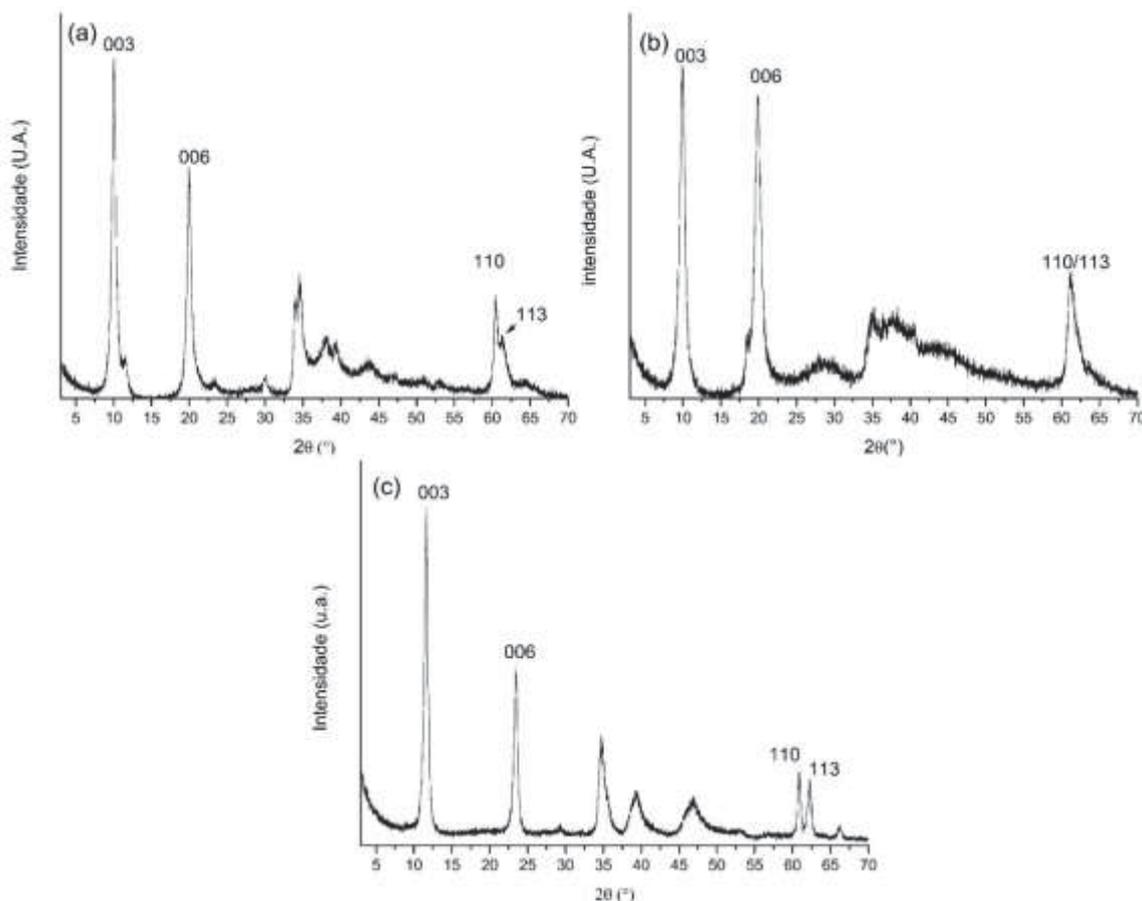


FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a)  $Zn_2Al(OH)_6$ , (b)  $Mg_2Al(OH)_6$  e (c)  $Mg_2AlCO_3$ .

Os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m), sendo que este é comum na literatura para HDL (CREPALDI e VALIM, 1998). Os picos próximos a 10 e 20° representam os planos 003 e 006, respectivamente, os quais confirmam o crescimento da lamela através do eixo cristalográfico “c”. A não separação dos picos de difração 110 e 113 em 60° (observadas na Figura 18a e 18b) mostra um alto grau de desordem no empilhamento das lamelas devido a posição que o ânion no espaçamento interlamelar pode assumir. Esse arranjo é mais complicado de ser alcançado e com isso os empilhamentos podem não ser perfeitos, o qual resulta na falta de definição dos planos 110 e 113, fato que não ocorre para o material da Figura 18c, pois o ânion carbonato é mais facilmente acomodado no espaçamento interlamelar e suas lamelas são arranjadas de forma mais perfeita. Para o cálculo do espaçamento basal, foi utilizado a lei de Bragg e plano 00l de maior ordem possível, pois o erro nessa determinação diminui (MARANGONI, 2009). Sendo assim, os valores determinados foram de 0,88 nm, para o HDL intercalado com íons nitrato, e de 0,76 nm, para o HDL intercalado com o carbonato. Os valores obtidos estão de acordo com o valor esperado, pois estes são diretamente relacionados como tamanho do ânion inserido entre as lamelas do HDL (SANTOS e CORREA, 2011; BENICIO *et al*, 2015).

Os difratogramas na Figura 19 representam os HDL após etapa de calcinação a 550 °C por 2 h para a obtenção dos LDOs, sendo (a) derivado do sistema Zn/Al e (b), do Mg/Al.

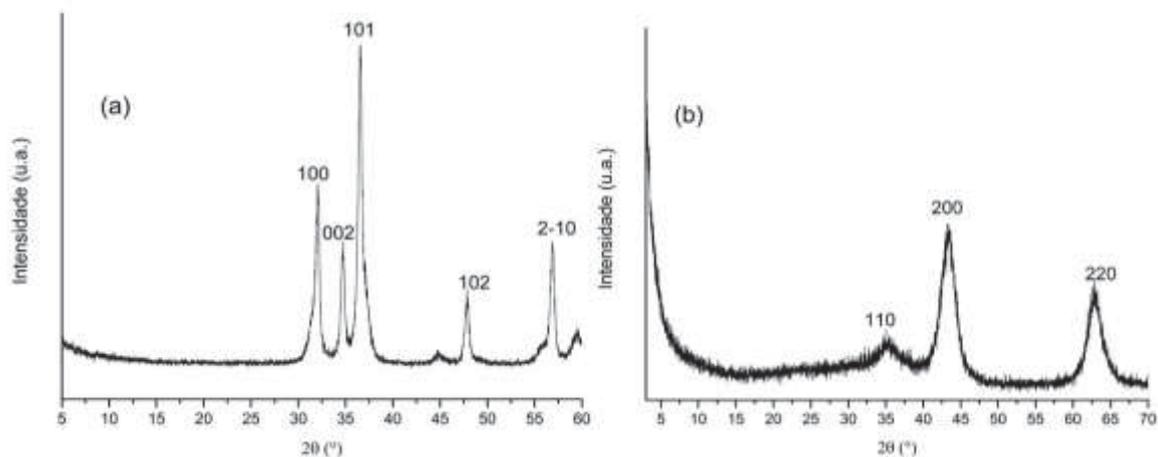


FIGURA 19 – ÓXIDOS ESTRUTURADOS PROVENIENTES DA CALCINAÇÃO DOS HDLs (a) Zn/Al (b) Mg/Al.

Na Figura 19, foi observado o perfil referente ao óxido de zinco, pois apresenta picos em 32; 34,7; 36,5; 47,8 e 56,8° que representam, respectivamente, os planos 100, 002, 101, 102, 2-10 da Zincita, um polimorfo de óxido de zinco (SOWA e AHSBAHS, 2006). Na Figura 19b, foi observado picos em 35, 43,1 e 62,9° que representam, respectivamente, os planos 111, 200 e 220 da periclase, um polimorfo do óxido de magnésio (SASAKI *et al*, 1979). Picos referentes ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não foram observados em nenhum dos dois casos, concluindo que este óxido é amorfo. Para obtenção de óxido de alumínio cristalino seriam necessárias condições mais drásticas de temperaturas do que as utilizadas no experimento.

Devido ao fato do tamanho de cristal influenciar na área superficial dos materiais e ser importante para todos os tipos de reações superficiais, foi determinado o tamanho médio de cristal dos óxidos produzidos, empregando-se a Equação de Scherrer (equação 7 – página 33) (GONÇALVES *et al*, 2009) e utilizando o pico mais intenso para o cálculo da largura da base a meia altura, o plano 101 para o sistema de Zn/Al e o 200 para o Mg/Al. Os resultados mostram cristallitos com dimensões da ordem de 38 nm para o sistema Zn/Al e de 5 nm para o de Mg/Al. Por definição, cristais com tamanho menor que 100 nm são considerados nanoestruturados (MACIEL *et al*, 2003). Esse valor maior calculado para o sistema Zn/Al era esperado, pois o alargamento do pico a meia altura é pequeno, refletindo a boa formação do cristal. Para o sistema de Mg/Al, era esperado que tivesse um tamanho menor devido ao alargamento do pico a meia altura e, com isso, tenha uma grande área superficial onde efetivamente ocorre a catálise (NISHIMURA *et al*, 2013).

#### 4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos HDLs  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6$  e  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$  são apresentados na Figura 20.

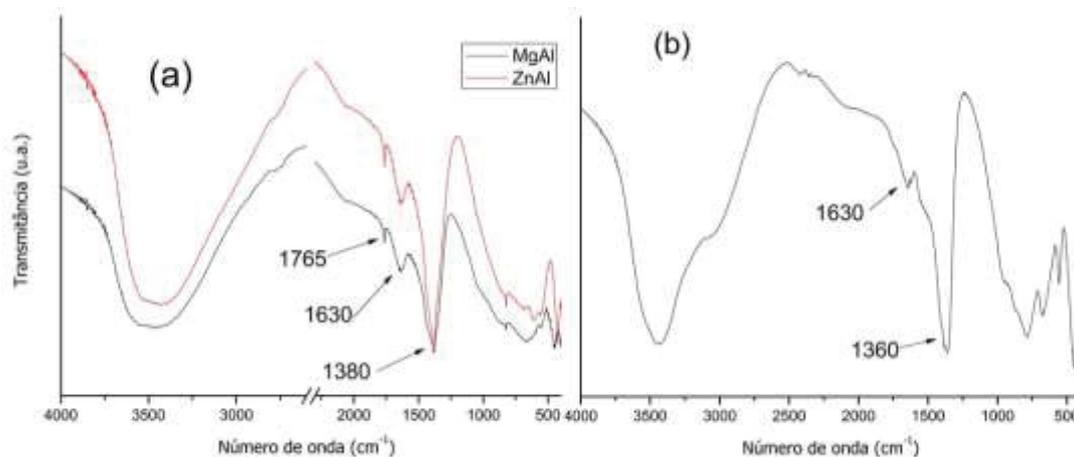


FIGURA 20 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO (a)  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6$  e (b)  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$ .

Em ambos os espectros são observados na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  bandas largas e de grande intensidade, as quais correspondem ao estiramento O-H presente nos grupamentos hidroxilas das lamelas e também do estiramento simétrico e assimétrico oriundo da água que está intercalada e sorvida. A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação angular de moléculas de água (PAIVA *et al*, 2010).

Na Figura 20a, que possui o íon nitrato intercalado, é observado o estiramento simétrico ( $\nu_3$ ) da ligação N-O, porém, o esperado era que fosse intensa e fina, mas está alargada e isso é atribuído a pequenas contaminações de carbonato, uma vez que possuem posições próximas no espectro, que foram intercalados juntos durante a síntese do material, oriundos dos resíduos dos materiais ou da penetração de ar no vaso de reação. Este íon possui simetria  $C_{3h}$  quando livre, porém, quando coordenado passa a ter simetria  $C_s$ , no caso de estar coordenado de forma monodentada ou  $C_{2v}$ , para uma coordenação bidentada. De acordo com o estudo de Lever *et al* (1971) é possível determinar a forma de coordenação do ânion à lamela através do número de onda do estiramento  $\nu_1$  e  $\nu_4$ . O valor próximo a  $1760\text{ cm}^{-1}$  tem como característica ser coordenado a lamela de forma monodentada, o que fornece um bom arranjo. Porém, como com as contaminações com o íon carbonato, que tem preferência a se coordenar de forma bidentada, desarranjos no espaçamento interlamelar são esperados.

Na Figura 20b, que possui o íon carbonato intercalado, é observado em  $1360\text{ cm}^{-1}$  uma banda correspondente ao estiramento simétrico ( $\nu_3$ ) da ligação C-O. Entretanto esta é uma banda que apresenta um certo alargamento, um ombro. Isto está relacionado a simetria do íon carbonato, que é idêntica à do íon nitrato tanto livre quanto coordenado. O carbonato pode ser coordenado a lamela de forma monodentada quando

bidentada assumindo a simetria  $C_s$  e  $C_{2v}$ , respectivamente. A forma como estão ordenados é refletido no estiramento  $\nu_3$ , que é separado em 2 absorções distintas devido a quebra de degenerescência da vibração  $\nu_3$  e  $\nu_4$  e, com isso, são observadas duas bandas próximas onde originalmente estava o estiramento  $\nu_3$ . Essa banda fica tão mais evidente quanto maior for a simetria  $C_{2v}$  na molécula. O alargamento no estiramento  $\nu_3$  observado é relacionado, então, a coordenação de forma bidentada do carbonato na lamela (NAKAMOTO, 2009).

A Figura 21 apresenta os espectros de IVTF dos LDOs. Como pode ser observado, as bandas características observadas no HDL, das águas de hidratação e dos íons intercalados desapareceram. As únicas bandas são observadas próximas a  $500\text{ cm}^{-1}$ , característico de estiramentos metal-oxigênio.

Relacionando as informações dos difratogramas da Figura 19, o qual apresenta os planos de reflexão característicos somente dos óxidos, e com o infravermelho apresentando na Figura 21, que mostra apenas estiramentos característicos de ligação metal-oxigênio concluiu-se que o material calcinado está puro.

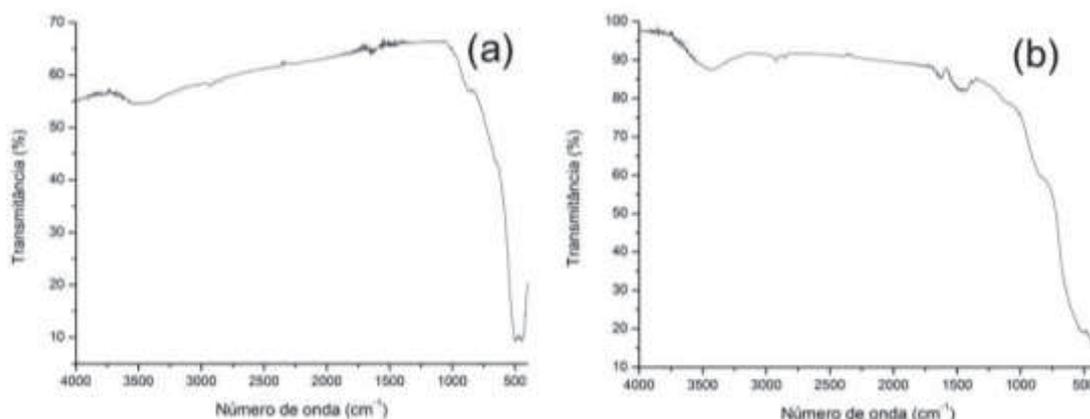


FIGURA 21 – ESPECTROS DOS LDOs ORIUNDOS DO HDL DE (a)  $Zn_2Al(OH)_6$  e (b)  $Mg_2Al(OH)_6$  e  $Mg_2Al(OH)_6$

#### 4.2.3. Curvas de análise térmica

As curvas de análise térmica (TGA) e a primeira derivada (DTG) dos HDLs sintetizados de  $Zn_2Al(OH)_6$ ,  $Mg_2Al(OH)_6$  e  $Mg_2Al(OH)_6$  são apresentados na Figura 22.

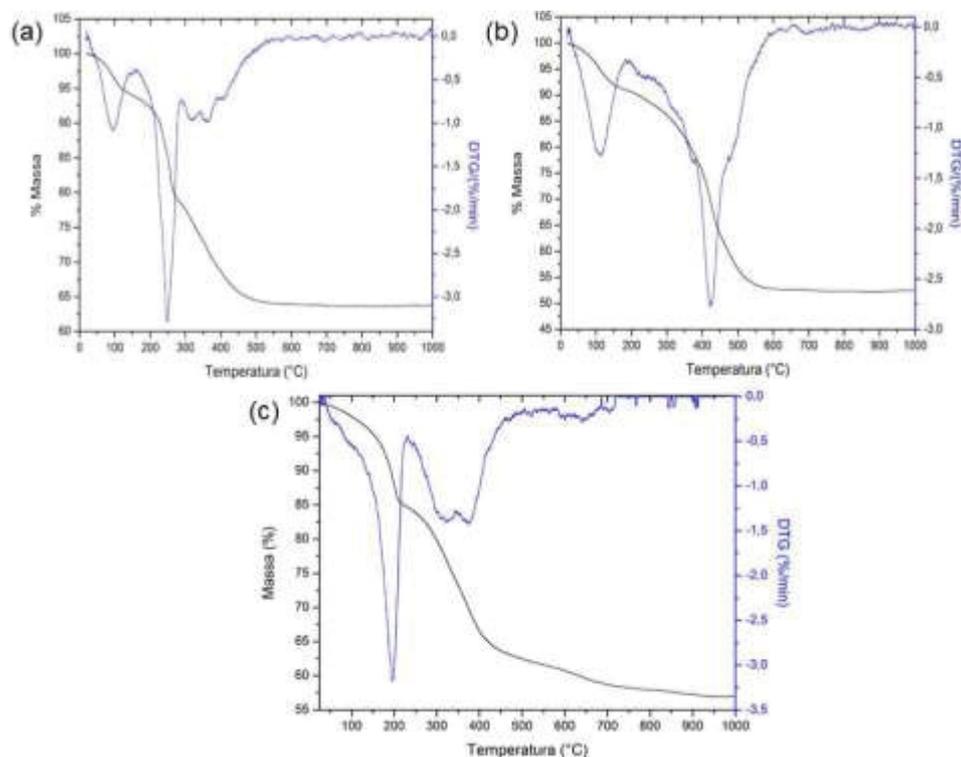


FIGURA 22 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E A PRIMEIRA DERIVADA DO (a)  $Zn_2AlNO_3$ , (b)  $Mg_2AlNO_3$  e (c)  $Mg_2AlCO_3$ .

Pela análise da primeira derivada da curva de análise térmica, é possível identificar que os compostos apresentam 2 eventos principais. O primeiro evento ocorre na proximidade de 100 °C (Figuras 22a e 22b) e em 200 °C (Figura 22c). Essa primeira perda de massa está relacionada à perda de moléculas de água do sistema, representando 6,1, 9 e 14,8%. De acordo com Zhang *et al* (2010), esse evento foi atribuído a perda de moléculas de água que estão nas bordas e nas superfícies das lamelas. O segundo evento, que aparece em 250 °C (Figura 22a), 425 °C (Figura 22b) e 380 °C (Figura 22c), está relacionado com a desidroxilação das lamelas. Em (a) é possível observar que, entre 200 e 250 °C, a curva de análise térmica tem uma inclinação e, a partir de 250 até 500 °C, a inclinação muda. De acordo com Zhang *et al* (2010), esse comportamento do composto é devido ao ambiente químico em que as hidroxilas estão inseridas. Como a razão molar de  $M^{2+}/M^{3+}$  é de 2:1, em determinados momentos é desidroxilado um grupamento ligado a 3 metais  $M^{2+}$ , e em outros é retirado de um ambiente onde o oxigênio é compartilhado entre 2  $M^{2+}$  e 1  $M^{3+}$ , ou seja, há uma diferença na estabilidade desses grupamentos de saída. Segundo Zhang *et al* (2010), esse grupamento mais estável é o que possui o metal trivalente na composição. Já a perda do íon nitrato intercalado nas lamelas pode ser mensurado na temperatura de 275-500 °C (a), de 400-550 °C (b), e dos íons carbonato, a partir de 200 e 500 °C (c), sendo essa a última perda de massa observada, restando os óxidos estruturados.

Com os dados de porcentagem de umidade e de óxidos restantes, foi possível calcular a diferença do resíduo real (em base seca) para o esperado e assim comparar a pureza do sólido (Tabela 10). Os HDLs sintetizados utilizando o contra-íon nitrato estão mais distantes do ideal, provavelmente devido a pequenas contaminações com íons carbonatos que pode ter vindo dos próprios reagentes. Como este íon contribui com uma porcentagem menor para massa molar do composto, o resíduo será maior quando for colocado na proporção de 100 g. Com isso, resíduos com um erro positivo indicam que alguns ânions carbonato foram inseridos na estrutura. Porém, como esse desvio do ideal é baixo, pode-se afirmar que a proporção está próxima de  $M^{2+}/M^{3+} = 2:1$ .

TABELA 10 – VALORES PREVISTOS E OBSERVADOS DE MASSA MOLAR DOS HDLS.

	MM (teórico)	m 100 g <sup>-1</sup> (resíduo- teórico)	m 100 g <sup>-1</sup> (resíduo – real)	Erro (%)
$Zn_{0,666}Al_{0,333}(OH)_2(NO_3)_{0,333}$	105,9	65,9	67,9	3
$Mg_{0,666}Al_{0,333}(OH)_2(NO_3)_{0,333}$	79,9	54,8	57,8	5,5
$Mg_{0,666}Al_{0,333}(OH)_2(CO_2)_{0,167}$	69,2	63,2	63,6	0,6

\*MM= Massa molar; m= massa.

### 4.3. GLICERÓLISE DO ÓLEO DE PALMA

#### 4.3.1. Definição dos parâmetros

Um estudo inicial foi realizado com os sólidos preparados a fim de avaliar a atividade catalítica. Para isso foi escolhida a condição que utiliza 5 % de catalisador e razão molar de 3:1. O tempo escolhido para essas reações foi 6 h por ser um tempo longo e razoável. Os catalisadores utilizados foram: HDL de Zn/Al e Mg/Al e os óxidos correspondentes oriundos da calcinação dos HDLs, os LDOs. Cada reação foi feita em triplicata. Um esquema da reação é apresentada na Figura 23.

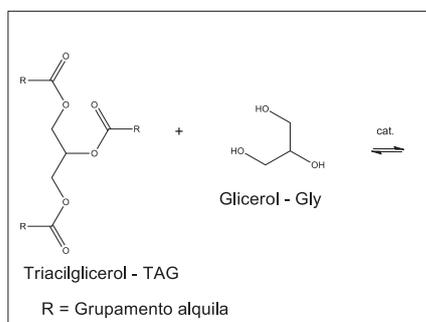


FIGURA 23 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM TRIACILGLICEROL

A avaliação qualitativa dos produtos obtidos foi feita através da CCD com base no trabalho de Fontana e colaboradores (2009), onde acilgliceróis foram eluídos independentemente e determinando os seus Rf's, que são valores de correlação para ter um dado comparável em cada placa. Esse valor é obtido por meio da razão entre a distância percorrida na placa pelo substrato frente a fase móvel. No estudo foram determinados os Rf's, na ordem em que aparecem na placa cromatográfica, de monoacilglicerol (MAG), ácido graxo livre (AGL), isômeros de diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol (TAG). Os dados em imagem são apresentados na Figura 24 e os resultados dos cálculos de Rf são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – VALORES DE RF PARA DIVERSAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.

	Ref	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
TAG	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91
DAG 1	0,62	0,64	0,64	0,64	0,64	0,60	0,60	0,60	0,58
DAG 2	0,5	0,52	0,52	0,52	0,52	0,49	0,49	0,49	0,51
AGL	0,45	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	0,43	0,43	Nd
MAG	0,06	Nd	Nd	Nd	nd	Nd	0,06	0,06	0,07

\*Nd representada os compostos não identificados pelo método.

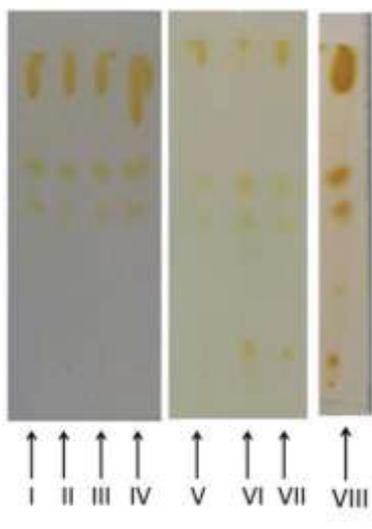


FIGURA 24 – CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA DAS REAÇÕES EXPLORATÓRIAS. ONDE: I – HDL Mg/Al 140 °C, II – HDL Zn/Al 140 °C, III – HDL Zn/Al 175 °C, IV – Óleo, V – LDO Zn/Al 175 °C, VI – LDO Mg/Al 175 °C, VII – HDL Mg/Al 175 °C, VIII – LDO Mg/Al 140 °C.

De acordo com a referência, o Rf's em 0,06 revelaria se a amostra possui MAG, a qual pode ser atribuída com a função de identificar se a catálise ocorre, uma vez que a condição IV representa o óleo pré reação e não possui tal mancha. A Figura 24, entretanto, mostrou que nas condições de I, II, III e V a reação não acontece e nas condições VI-VIII

são identificados MAG. Dentre as condições onde a catálise ocorreu foi possível concluir que apenas a combinação de Mg/Al tem atividade nessa reação. A temperatura do meio reacional fornece indícios que o óxido nanoestruturado é um catalisador mais eficiente para a reação por apresentar a mancha de MAG (condição VIII), porém, com a quantificação apresentada nas próximas seções, foi verificado que a quantidade de MAG era mínima. Com isso foi concluído que o sistema precisa de temperaturas elevadas e a variável foi excluída do planejamento fatorial, sendo esta fixa em 175 °C.

#### 4.3.2. Quantificação dos acilgliceróis utilizando RMN

Para validar as equações 8 e 9 (página 38), foram realizados espectros de 3 amostras padrão de MAG, DAG e TAG de estearina em proporções iguais devendo fornecer 33,3% de cada componente. Os resultados são apresentados na Tabela 12. Os valores mensurados nos espectros estão próximos aos valores pesados e, portanto, pode-se afirmar que a quantificação está coerente.

TABELA 12 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE AMOSTRA PADRÃO DE MONO-, DI- E TRIESTEARINA.

Amostra	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	Média (%)
Padrão 1	32,9	33,9	32,2	33,0 ± 0,8
Padrão 2	33,3	33,2	33,4	33,3 ± 0,1
Padrão 3	33,0	33,5	33,5	33,3 ± 0,3

#### 4.3.3. Quantificação dos acilgliceróis utilizando CG

Para quantificar os acilgliceróis por meio de CG-FID foi utilizado o trabalho de SILVA e colaboradores (2014) como base experimental. Primeiramente foram injetadas amostras de MAG, DAG e TAG com a cadeia graxa de oleína para verificar os tempos de retenção dos substratos. Os dados são apresentados na Figura 25.

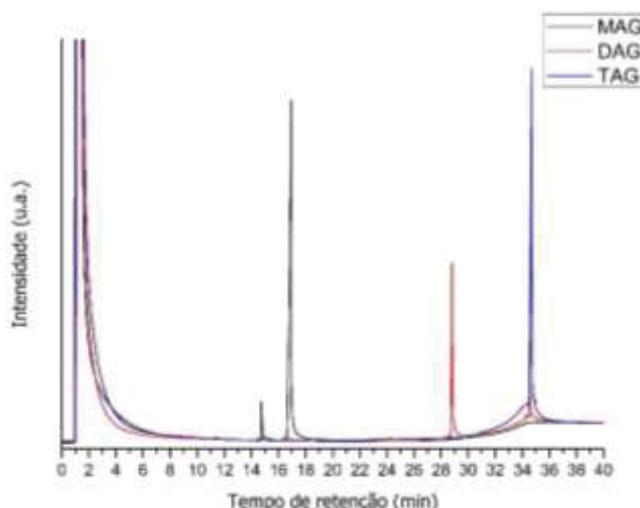


FIGURA 25 –PADRÕES DE MONO-, DI- E TRI- OLEÍNA

Foram realizadas curvas de calibração para cada componente que então foram relacionadas entre si para obter um fator de resposta do detector, para assim quantificar os acilgliceróis diretamente pela área e obter as quantidades correspondentes nas amostras. Na Figura 26 são apresentadas as curvas de calibração de MAG, DAG e TAG. Os valores foram relacionados entre si fornecendo os fatores de resposta de DAG e TAG frente ao MAG, os dados são apresentados na Tabela 13.

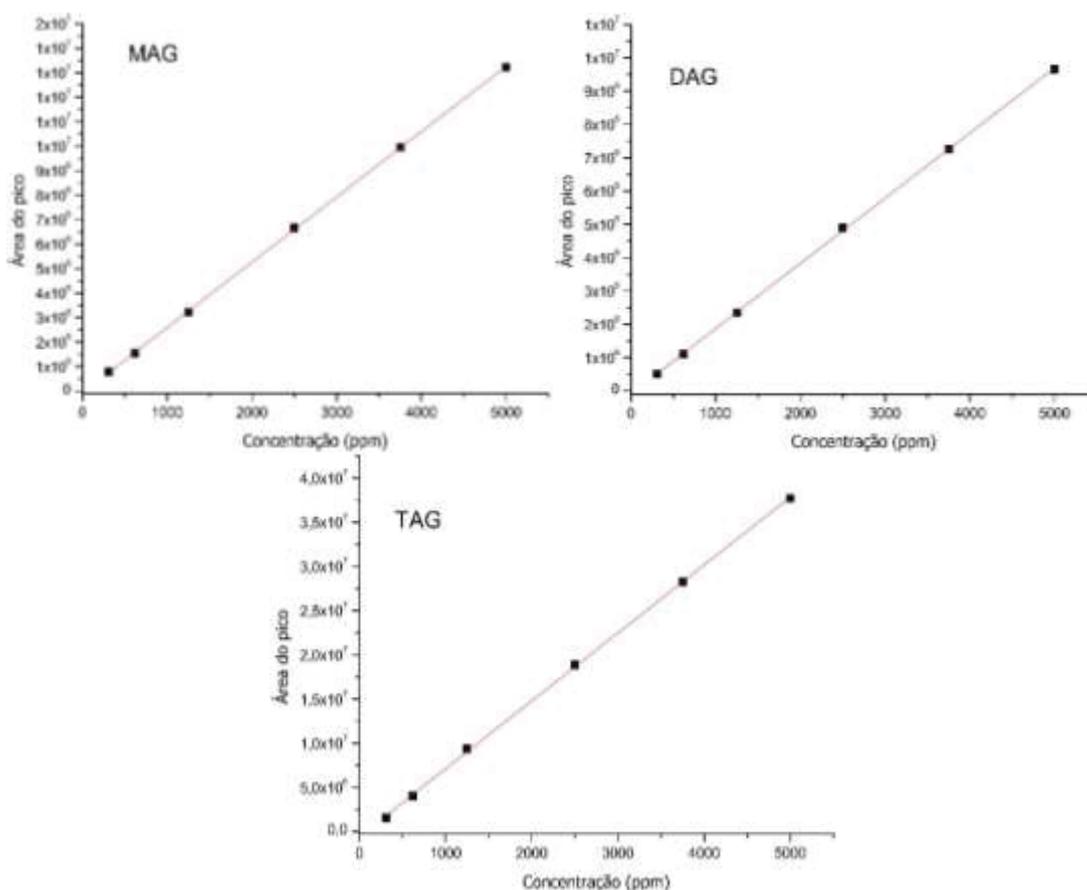


FIGURA 26 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE MAG, DAG E TAG.

TABELA 13 – FATOR DE RESPOSTA DE ACILGLICERÓIS FRENTE AO MAG

Conc. (ppm)	Fator de resposta	
	MAG/DAG	MAG/TAG
5000	1,37	0,35
3750	1,37	0,35
2500	1,37	0,35
1250	1,38	0,35
620	1,38	0,38
310	1,37	0,34
Média	1,37 ± 0,01	0,36 ± 0,01

Portanto, todas as áreas integradas do cromatograma serão multiplicadas por 1,37, no caso dos DAG, e de 0,36 para os TAG para composição final dos acilgliceróis.

#### 4.3.4. Comparativo entre os métodos quantitativos de RMN e CG

As amostras que foram selecionadas por CCD por possuírem moléculas de MAG no pós reação foram quantificadas e os dados reunidos no Quadro 2.

QUADRO 2 – COMPARATIVO ENTRE QUANTIFICAÇÃO POR RMN E CG DAS AMOSTRAS SELECIONADAS VIA CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA.

	RMN			CG		
	MAG	DAG	TAG	MAG	DAG	TAG
HDL Mg/Al 2:1 175 °C (%)	5	8,7	86,3	9,63 ± 0,4	19,87 ± 0,4	70,45 ± 0,5
LDO Mg/Al 2:1 140 °C (%)	4,3	6,7	89	7,71 ± 0,5	16,54 ± 0,9	75,65 ± 1,2
LDO Mg/Al 2:1 175 °C (%)	34,2	8,4	57,5	57,35 ± 0,4	27,07 ± 0,7	15,62 ± 0,9

Os valores observados diferem entre os métodos, porém, como a cromatografia em fase gasosa com detecção por chama quantifica a queima da amostra foi adotado como o valor real. Sendo assim, foi observado uma grande diferença na sensibilidade do RMN que não era esperado devido a calibração do método. Entretanto, a calibração foi realizada usando apenas acilgliceróis com 1 tipo de cadeia, com 18 carbonos e sem insaturações. A partir do momento que foram analisadas amostras reais, onde são encontrados vários tipos de acilgliceróis, o RMN perdeu sensibilidade inviabilizando esse método para a quantificação dos produtos. Ao tentar relacionar as duas metodologias, para encontrar um fator de conversão entre as técnicas, os valores encontrados foram muito distintos não fornecendo uma correlação adequada. Entretanto é um método opcional para a identificação qualitativa, pois podem ser atribuídos deslocamentos químicos para cada espécie.

A diferença encontrada entre os óxidos nanoestruturados aponta que o sistema requer uma energia térmica mais elevada para que a transesterificação possa ocorrer, pois a espécie que faz o ataque nucleofílico, mesmo com a atuação do catalisador aumentando a densidade eletrônica no átomo de oxigênio, não possui carga formal negativa. Entretanto, a temperaturas mais elevadas, 175 °C, a reação produz mistura uma mistura de acilgliceróis similar ao método tradicional, que utiliza temperaturas acima de 200 °C e que dificulta a utilização de certos materiais graxos devido a instabilidade química a temperaturas elevadas.

Quando comparados o HDL e o LDO a uma mesma temperatura foi observado que existe uma diferença de, aproximadamente, 50 pontos percentuais de MAG. Esse aumento na atividade catalítica do sólido se deve a um aumento na basicidade com o desprendimento das moléculas que estavam no espaço interlamelar e das moléculas de água aderidas a superfície lamelar deixando o metal livre das influências de outras

substâncias do meio. A metodologia de Tanabe e Yamaguchi (1963) quantifica a basicidade da superfície do sólido por meio de titulação. Os valores obtidos foram de  $0,080 \pm 0,002 \text{ mmol g}^{-1}$  para o HDL e de  $0,152 \pm 0,009 \text{ mmol g}^{-1}$  para o LDO. O aumento foi de 1,9 vezes na basicidade.

#### 4.3.5. Estudo de óxidos comerciais

Como os resultados selecionados previamente por CCD e confirmado pela análise quantitativa por meio do CG, o sólido ativo na reação foi resultado da calcinação do HDL Mg/Al 2:1 para a produção do seu correspondente óxido nanoestruturado. Dessa maneira foi questionado o comportamento de uma mistura artificial dos óxidos comerciais correspondentes simulando as proporções existentes no LDO. Para tal, ensaios foram realizados, em triplicata, utilizando essa mistura artificial. Outra proposta foi avaliar o comportamento do MgO e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> individualmente esperando ver um possível efeito sinérgico entre ambos. Para esses testes, os sólidos individuais e a mistura artificial, simulando o LDO, tiveram o mesmo tratamento térmico dado ao HDL. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

TABELA 14 – VALORES DE ÓXIDOS COMERCIAIS DE INDIVIDUAIS NA GLICERÓLISE

	MAG	DAG	TAG
Mistura artificial de LDO	$42,01 \pm 0,8$	$32,74 \pm 0,5$	$25,31 \pm 0,6$
MgO	$37,52 \pm 0,4$	$29,10 \pm 0,4$	$33,46 \pm 0,9$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5,00 \pm 0,2$	$12,04 \pm 0,3$	$82,97 \pm 0,3$

Os dados obtidos mostram que quando comparado o LDO (Quadro 2) a mistura artificial de óxidos é obtido um resultado com 15 pontos percentuais a menos de MAG na mistura final de acilgliceróis. Essa diminuição na produção de MAG provavelmente está relacionada com a menor área disponível na superfície do sólido, pois a catálise depende do acesso das moléculas ao sítio catalítico e que se espera ser menor nos óxidos comerciais. Esse aspecto será aprofundado com valores na próxima seção deste trabalho.

Outra observação é de que o óxido de magnésio é responsável pela grande parte da catálise da reação, o que era esperado, uma vez que o magnésio tem uma menor eletronegatividade que o alumínio e com isso, a interação com o oxigênio ligado duplamente ao carbono da carbonila é mais intensa, o que aumenta a deficiência eletrônica no carbono e dessa forma facilita mais o ataque nucleofílico da hidroxila do glicerol a carbonila. O resultado final, quando combinado os dois óxidos, seria a soma dos valores obtidos experimentalmente, mostrando que não há um efeito sinérgico entre os sólidos apenas a cooperação na produção de MAG.

Portanto, existe uma diferença significativa de 15 pontos percentuais ganhos em MAG quando utilizado o LDO e, por tal motivo, o estudo da melhor condição reacional foi conduzido utilizando este sólido.

#### 4.3.6. Fisissorção de nitrogênio

Como o catalisador ativo na reação foi o LDO oriundo do sistema Mg/Al, foram realizadas análises de área superficial, raio e volume de poros. Na Figura 27, são apresentadas as isotermas de Langmuir de adsorção e dessorção do composto. A isoterma tem características do tipo II, ou seja, de adsorventes não porosos. No início da isoterma normalmente ocorre uma parte mais côncava que, quando bem definida, poderia fornecer informações, por extrapolação ao eixo Y, sobre a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de adsorbato necessário para cobrir a superficial. Os dados obtidos através da isoterma são apresentados na Tabela 15.

TABELA 15 – VALORES OBTIDOS ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

	LDO (Mg/Al 2:1)	MgO
Área superficial	128,8 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	81,7 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Raio do poro	7,2 nm	6,8 nm
Volume do poro	0,46 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,28 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>

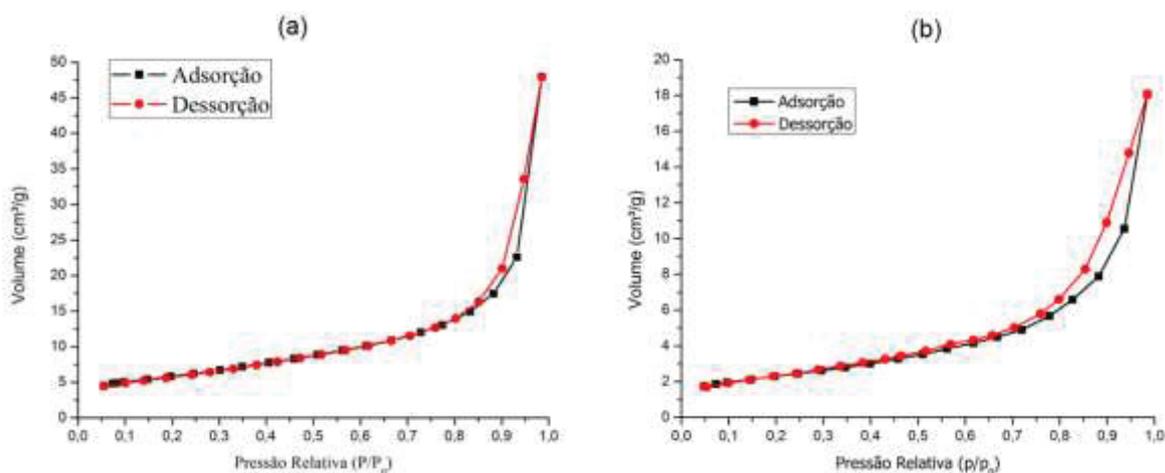


FIGURA 27 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO (a) LDO Mg/Al E (b) MgO.

O LDO, que tem melhor atuação como catalisador na reação da glicerólise, apresenta uma área superficial 57% maior que o MgO, ou seja, maior disponibilidade de sítios catalíticos para ocorrer a reação. Quando comparado a quantidade de MAG produzida pelo LDO e pelo MgO, vemos que o primeiro foi 52% mais eficiente em converter

a MAG, fornecendo uma relação direta muito próximo entre área superficial e catálise. A diferença entre a área superficial obtida e a conversão estão próximas, entretanto, pode se sugerir que o óxido de alumínio estivesse presente exerceria um efeito sinérgico e que com isso essa relação de área superficial e conversão ficariam próximas.

#### 4.3.7. Cinética da reação de glicerólise

As reações de teste foram realizadas em 6 h e, por isso, foram selecionados tempos inferiores a esse para a avaliação. Os tempos escolhidos foram de 0 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h. O resultado é apresentado na Figura 28.

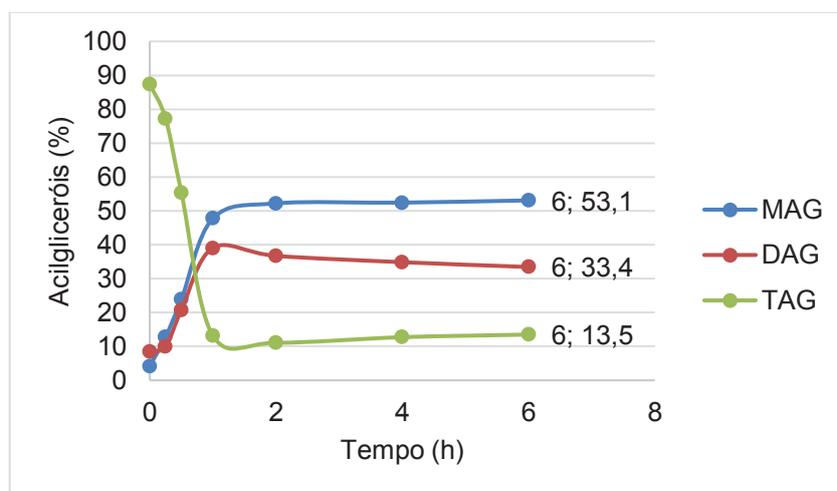


FIGURA 28 – CINÉTICA DA REAÇÃO DE GLICERÓLISE UTILIZANDO A PROPORÇÃO 3:1 A 175 °C.

Com os valores obtidos, foi possível concluir que o tempo ótimo para a reação está entre 1 h e 2 h, onde o máximo de conversão ocorreu. Após esse período a quantidade de MAG estagna enquanto que a de TAG aumenta e a de DAG diminui, devido à contínua reação de transesterificação, adicionando cadeias ao MAG e transformando em DAG ou DAG tomando a TAG, pois essa é uma reação reversível, explicando o comportamento da curva com o leve acréscimo nos pontos percentuais de TAG.

Foi analisado como o índice de acidez se comporta ao longo do tempo, o resultado é apresentado na Figura 29. O que foi possível notar é um acréscimo significativo a acidez do meio reacional na primeira hora, que está relacionado com a hidrólise de TAG gerando ácidos livres. A água entra no sistema por meio do glicerol, que tem característica higroscópica, que inseriu em torno de 1% m/m de água. Porém, com o aumento dos ácidos graxos livres o catalisador foi desativado pela por meio da neutralização, gerando os sais correspondentes dos ácidos carboxílicos e o sistema entra em equilíbrio. Nesta condição foi evidenciada a formação elevada de ácidos graxos livres, sendo esta a mais afetada pela hidrólise dos acilgliceróis

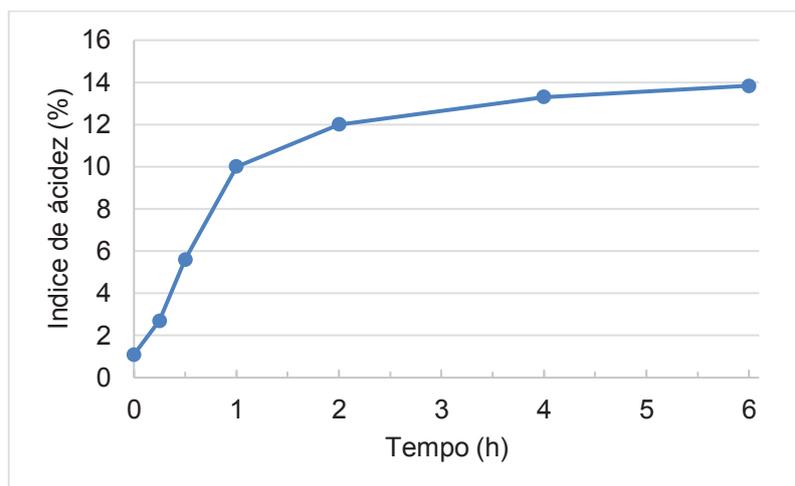


FIGURA 29 – ÍNDICE DE ACIDEZ AO LONGO DO TEMPO

#### 4.3.8. Planejamento Fatorial 2<sup>2</sup>

O planejamento fatorial foi conduzido utilizando as variáveis de catalisador e razão molar. O nível (+) representa os valores maiores e o nível (-) representa os valores menores. Os valores são: Catalisador 2 – 5%; Razão Molar 3:1 – 9:1.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30 e os valores quantificados através cromatografia em fase gasosa na Tabela 16.

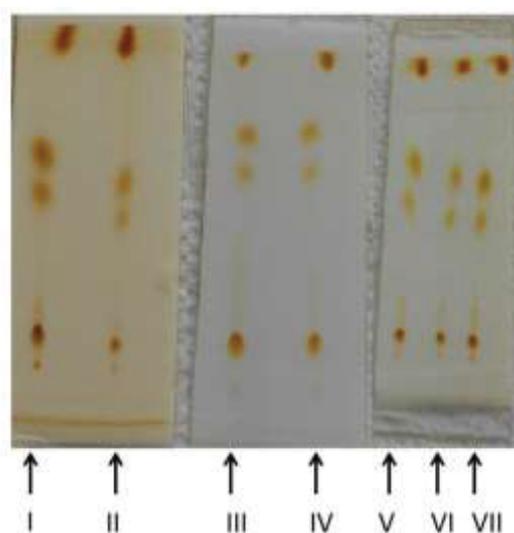


FIGURA 30 – CCD DO PLANEJAMENTO FATORIAL. Onde I – 2% cat e 3:1, II – 2% e 9:1, III – 5% e 3:1, IV – 5% e 9:1, V,VI e VII são os pontos centrais.

TABELA 16 – RESULTADOS QUANTITATIVADOS VIA GC-FID DO PLANEJAMENTO FATORIAL

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

Utilizando tratamento estatístico, foi possível obter os dados da Figura 31. O gráfico de Pareto fornece informações quanto ao grau de significância das variáveis com 95% de confiança. Como observado, a razão molar tem um efeito negativo, levando à conclusão de que valores altos nessa variável levam a menores conversões, sugerindo que deve ser minimizada. Essa observação foi relatada, também, por Lisboa *et al* (2012), onde o aumento da razão molar fornecia conversões menores. A isso foi atribuída a dificuldade que o substrato tinha de alcançar o sítio catalítico e, conseqüentemente, mudando a situação de equilíbrio da reação, o qual pode ser o caso atual. O efeito sinérgico entre as variáveis, representado por AB, foi o segundo fator em grau de significância para o sistema, sendo este esperado, pois como o excesso de glicerol no meio, mais dificulta o acesso do TAG ao catalisador. Entretanto o efeito é positivo, o que significa que o efeito sinérgico favorece a reação. A variável “catalisador” foi significativa para o sistema, porém não com um efeito tão elevado para a reação como um todo, ou seja, o excesso de catalisador acima de 2% parece não ser necessário, minimizando os gastos com reagente.

A curva que mostra a correlação entre valores estimados e valores reais é apresentada na Figura 32. Como foi possível observar, existe uma tendência linear no experimento, corroborado pelo alto valor de  $R^2$  (0,9976) e com isso foi gerado a equação 16, descritiva do experimento:

$$\% \text{ MAG} = 1,75 \text{ C} - 19,3 \text{ RM} + 4,07 (\text{C} \times \text{RM}) + 35,18 \quad \text{EQUAÇÃO 16}$$

Onde C representa a porcentagem de catalisador empregada; e RM, a razão molar entre o óleo e glicerol. Com isso foi possível propor que, minimizando a quantidade de glicerol empregado no meio, a transesterificação será maximizada.

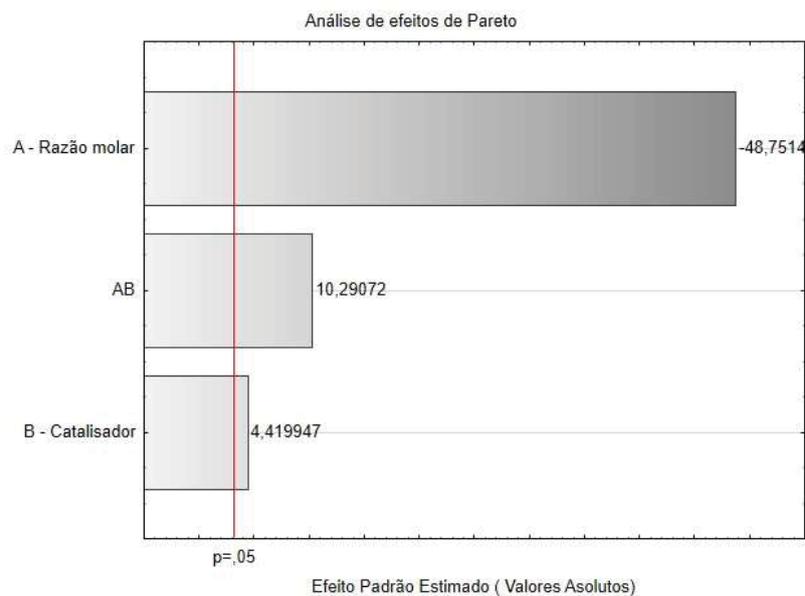


FIGURA 31 – ANÁLISE DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL.

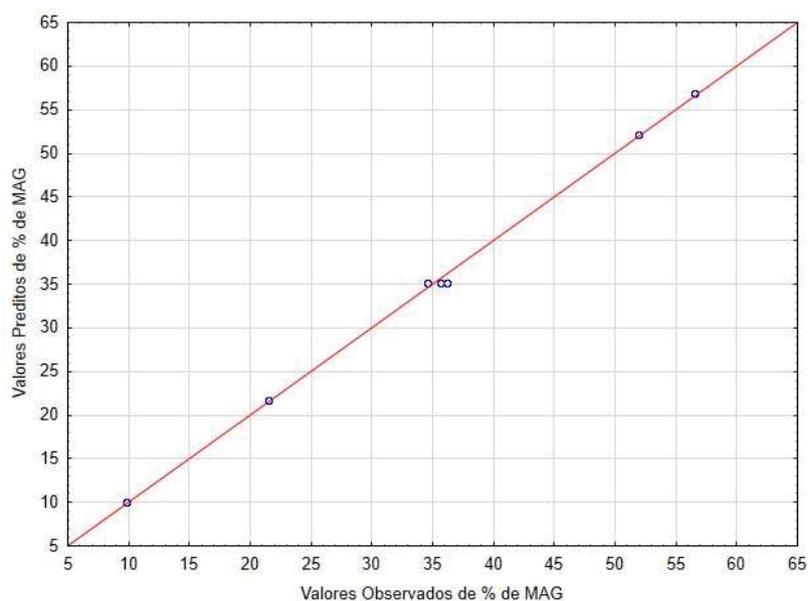


FIGURA 32 – VALORES REAIS E PREVISTOS PELA EQUAÇÃO PROPOSTA PARA O EXPERIMENTO.

#### 4.3.9. Catalisador Recuperado

Após a reação, o catalisador foi recuperado do meio de reação por meio de centrifugação a 3500 rpm. Então, foram realizadas lavagens sequenciais com uma mistura de Etanol/Hexano 1:1 e, então, secas em estufa até peso constante. Na Figura 33, são apresentadas as análises realizadas no material mostrando que, em (a), o difratograma apresentou o perfil esperado para o óxido de magnésio, porém, agora existe um início de formação de um pico próximo a  $20^\circ$ , indicando que o material sofreu alterações estruturais. Em (b) é apresentado o espectro de IVTF do catalisador recuperado e foi notada a aparição de bandas na região entre  $2900$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , indicando que agora existem estiramentos

$\text{CH}_2/\text{CH}_3$  no catalisador além de uma banda larga próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de hidroxilas. A presença desses sinais mostra que está ocorrendo uma impregnação de materiais graxos residuais no catalisador que não foi extraído através das lavagens.

A quantidade de catalisador recuperada foi calculada utilizando dados do ponto central por serem reações idênticas feitas em triplicata. Após as lavagens, o material foi armazenado em estufa a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante; foi obtido  $0,4957\text{ g} \pm 0,01$ , representando 94,4% do total de massa colocado no reator. Entretanto, a massa recuperada não é do catalisador puro, tendo em vista que a Figura 33b mostra estiramentos característicos de cadeias carbônicas, dando a entender que parte dos reagentes ficaram aderidos ao catalisador após as lavagens. Isso pode estar relacionado as reações paralelas que ocorreram devido a acidez do meio e que neutralizou o catalisador fazendo com que o material graxo ficasse aderido ao sólido não sendo possível remover essa parcela com lavagem.

Para a quantificação da parcela de material graxo aderida ao sólido, foi realizado uma medida de análise térmica do catalisador e a Figura 33c mostra que houve uma perda mássica de 45% de resíduos que ficaram aderidos após a lavagem. Portanto, a recuperação real do catalisador pode ser calculada utilizando somente 55% do valor de massa recuperado, ou seja, foram recuperados 51,9% da massa original empregada na reação. A massa que foi perdida deve-se, provavelmente, a etapa de lavagem, pois, durante a reação, a agitação mecânica particiona o sólido em tamanhos menores, que não são possíveis decantar na centrifuga disponível.

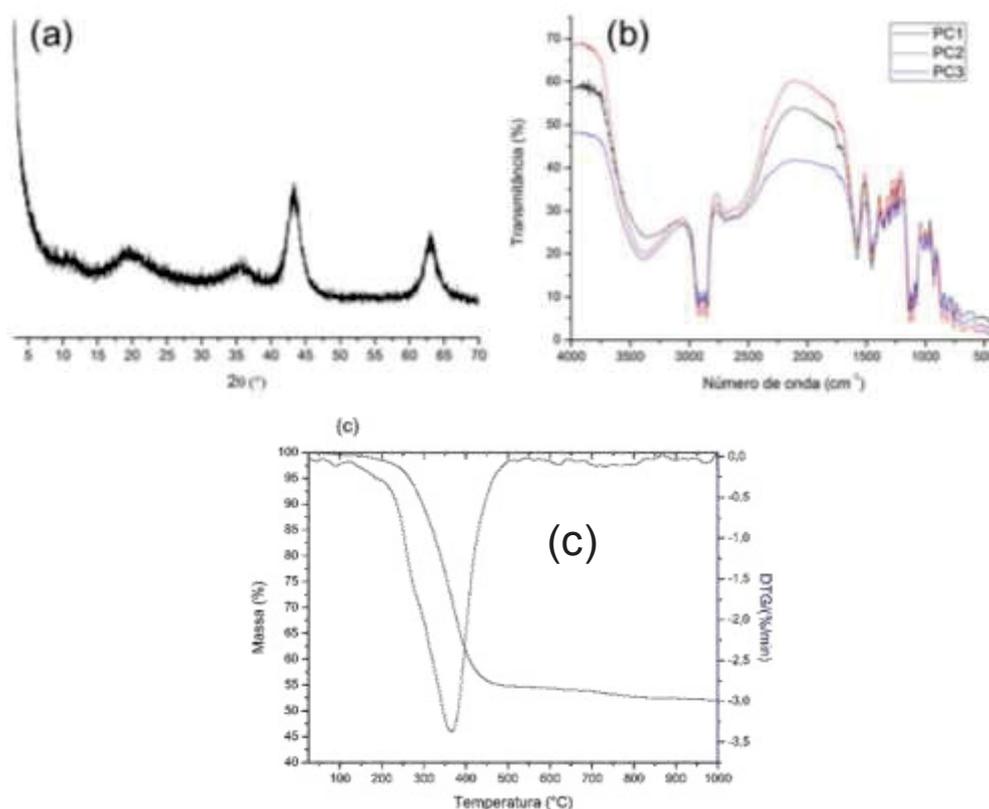


FIGURA 33 – ANÁLISES DO LDO RECUPERADO (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (B) ESPECTRO DE FTIR E (C) CURVA DE ANÁLISE TÉRMICAS DO ÓXIDO RECUPERADO.

#### 4.3.10. Reuso do catalisador

O LDO, por apresentar ácidos graxos aderidos, foi submetido a uma nova etapa de calcinação a 550 °C por 2 h, para a eliminação de todo o resíduo adsorvido. Após calcinado foi submetido a análise de raios X, fornecendo um difratograma igual ao mostrado na Figura 19b (página 45). A condição de reuso foi ajustada para onde a maior produção de MAG foi obtida, sendo esta 3:1 glicerol:óleo e 2% de catalisador. Foram feitos testes até o terceiro ciclo de uso, sendo que para cada novo ciclo o catalisador foi lavado para tirar o excesso inicial de material graxo e posteriormente calcinado antes de um novo uso. A recuperação do catalisador foi de 56,4% para o 1° uso e de 55,2% para o 1° reuso, estando próximo aos valores obtidos anteriormente. Os dados do reuso são apresentados na Tabela 17.

TABELA 17 – CICLOS DE USOS DO CATALISADOR.

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

Após reuso do catalisador foi observado que a produção de MAG e DAG tiveram um decréscimo de, aproximadamente, 10% em relação ao ciclo imediatamente anterior. Isso evidencia que está ocorrendo uma perda de atividade catalítica com o passar dos ciclos.

#### 4.4. ANÁLISE TENSIOMÉTRICA DA MELHOR CONDIÇÃO DE PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS

Para a comprovação que o material obtido tem propriedades esperadas de um surfactante comercial, foi realizado uma análise da tensão interfacial e os resultados são apresentados na Figura 34.

Inicialmente foi realizado um teste com uma gota de clorofórmio sem adição de surfactante, e o valor encontrado de tensão interfacial apresentou um erro de 1% do valor da literatura (32,8 mN m<sup>-1</sup>) (NOAA, 1999), estando assim o método calibrado para a aquisição dos novos dados. É observado que em baixas concentrações do surfactante, não foram observadas variações significativas para a tensão interfacial ( $\gamma$ ). Como os dados foram obtidos em escala de log natural de concentração, espera-se que em baixas

concentrações o excesso de surfactante adsorvido na interface não seja suficiente para alterar a tensão interfacial.

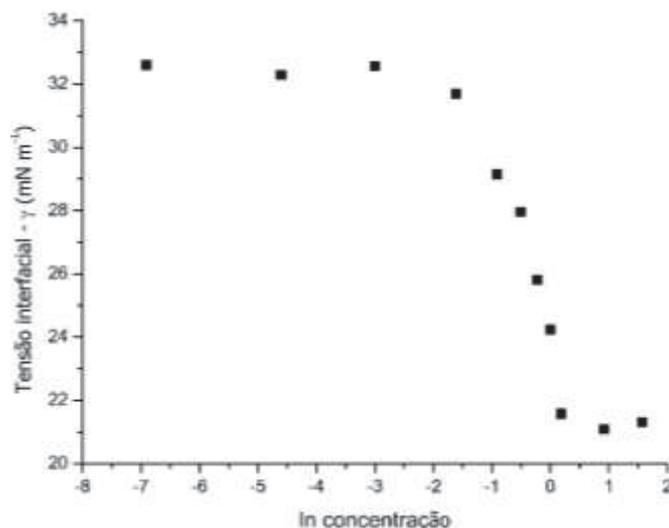


FIGURA 34 – TENSÃO INTERFACIAL DE UMA GOTA DE CLOROFÓRMIO EM ÁGUA CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MISTURA DE ACILGLICERÓIS À 20 °C.

A partir de concentrações de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  é observado um decaimento da  $\gamma$ , onde o substrato que migrou até a interface da gota, reduziu a tensão interfacial existente entre clorofórmio e água. Essa diminuição atinge seu máximo quando a concentração atinge o ponto de  $1,28 \text{ g L}^{-1}$ , sugerindo que a interface foi totalmente saturada pelas moléculas de surfactante.

O valor de concentração micelar crítica (CMC) foi determinado traçando-se 2 retas: a primeira sendo a seção onde havia a diminuição na tensão interfacial e a segunda onde não houve mais variações significativas. A Interseção dessas retas foi o ponto estimado para a CMC, ou seja, no ponto onde não ocorre mais a migração de moléculas do surfactante para a superfície da gota pois a mesma está saturada. A partir desse ponto o sistema começa a acomodar o excesso de moléculas do surfactante internamente num arranjo micelar (DALTIM, 2011).

O valor de concentração encontrado na CMC convertido em  $\text{mol L}^{-1}$  utilizando uma massa molar média ponderada da composição do substrato, é de, aproximadamente,  $2640 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Esse valor é em torno de 10 vezes menor comparado a surfactantes iônicos e, portanto, está dentro da faixa caracterizada para surfactantes não iônicos (DALTIM, 2011). Outro fator que pode ser entendido desse valor inferior ao outro tipo de surfactante é a sua menor polaridade, que reduz sua solubilidade, favorecendo um arranjo entre as próprias moléculas e a sua organização em micelas.

No momento que o sistema atinge o platô e em condições de equilíbrio, é possível determinar a quantidade, em mol m<sup>-2</sup>, da monocamada que está cobrindo a superfície da gota através da equação 11. Esse valor, também conhecido como  $\Gamma_{max}$ , indica, em função do seu sinal, se moléculas estão migrando ou não para a interface. O  $\Gamma_{max}$  é outro indicativo do fenômeno que o substrato provoca no meio podendo ser de tensoativo e reduzir a tensão interfacial ou de atuar como eletrólito e fortalecer as forças coesivas do solvente e aumentar a tensão interfacial. No caso, o valor calculado foi de 3,66  $\mu\text{mol m}^{-2}$  e sendo este valor positivo, o que indica que os acilgliceróis migram para interface reduzindo a tensão interfacial, funcionando assim com um surfactante. Valores negativos de  $\Gamma_{max}$  demonstram um aumento da tensão interfacial com a concentração, claramente caracterizando que o soluto não tem propriedade de se adsorver na interface.

A energia livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) na interface clorofórmio/água foi calculada conforme equação 16 (SIKIRIC, PRIMOZIC E FILIPOVIC-VINCEKOVIC, 2002)

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{mic} - \pi_{cmc} / \Gamma_{max} \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

onde,  $\pi_{cmc}$  é a pressão superficial na CMC, calculada pela diferença entre a tensão interfacial do clorofórmio-água e a tensão interfacial na CMC.

O valor de  $\Delta G_{ads}$  determinado foi de -23.5 kJ.mol<sup>-1</sup>, indicando que a adsorção dos acilgliceróis à interface clorofórmio-água acontece de forma espontânea.

A energia livre de micelização ( $\Delta G_{mic}$ ) utiliza valores de atividade do substrato para o cálculo, porém, como o surfactante está em baixas concentrações, a atividade pode ser substituída pela concentração ou pela fração molar na CMC ( $X_{cmc}$ ), conforme equação 18.

$$\Delta G_{mic} = RT \ln X_{cmc} \quad \text{EQUAÇÃO 18}$$

O valor calculado foi de -20,5 kJ mol<sup>-1</sup>, o que indica que o sistema como um todo está tendo um ganho de estabilidade com a adição do surfactante após a formação de micelas. Esse é um efeito esperado nesse tipo de sistema, porque inicialmente as moléculas estão em uma concentração tão pequena na solução, a qual o solvente tem que solvatar o substrato formando agregados, ou clusters, em torno da cabeça hidrofílica dos acilgliceróis. Conforme as moléculas vão migrando para interface e a tensão interfacial diminui até a saturação completa da interface da gota e seja gerado um excesso de surfactantes no interior da gota. Devido ao clorofórmio ter uma característica apolar o substrato começa a se arranjar na forma de uma micela invertida, ilustrada pela Figura 35, onde a cabeça polar das cadeias carbônicas (carboxilatos e álcoois) ficam voltados para o interior das micelas e as “caudas” saturadas e insaturadas dos surfactantes ficam voltadas

para o meio do solvente (clorofórmio). Esse ordenamento das moléculas no interior é responsável pela variação negativa no  $\Delta G_{mic}$ , pois os clusters de solvente-surfactante são desfeitos, aumentando a entropia translacional do solvente, bem como as cabeças polares na micela invertida estão em um ambiente mais adequado. Na forma de micela o sistema ganha desordem com o aumento da liberdade, ou seja, o fator entrópico é o determinante nesse processo. (ROSEN, 1989)

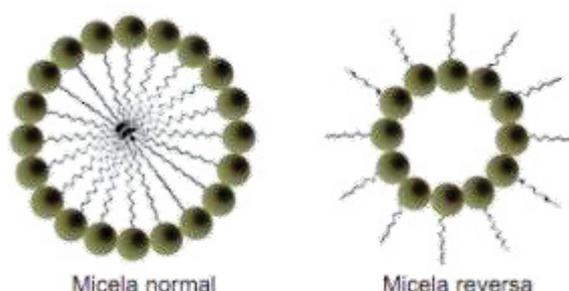


FIGURA 35 – EXEMPLO DE FORMAÇÃO DE MICELA (CARVALHO E CABRAL, 2000)

Através do  $\Gamma_{max}$  foi possível determinar a área que cada molécula está ocupando na superfície da gota. A área encontrada foi 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 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, sendo maior que  $0,4 \text{ nm}^2$  (TADROS, 2012). Para o surfactante 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.

Portanto, após as análises tensiométricas foi possível comprovar que a mistura de acilgliceróis migra para a interface e atua de forma a fazer com que os meios imiscíveis tenham maior contato. Essa característica, juntamente com a estrutura química e origem da molécula, classificam esse produto como biossurfactante. Essa classe tem crescido devido a múltiplas vantagens na sua aplicabilidade e compatibilidade com o ambiente, além de ser renovável.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

A síntese e caracterização dos catalisadores foram realizadas com êxito. Os HDLs de Mg/Al e Zn/Al inicialmente foram sintetizados com nitrato intercalado, porém, foi observado que somente o LDO proveniente do sistema Mg/Al era ativo na reação. Portanto, houve a troca de íons nitrato por carbonato na síntese a fim de tornar o processo menos custoso e mais simples.

O óleo de palma empregado no trabalho foi caracterizado e mostrou-se próximo as normas estabelecidas pela ANVISA, sendo que as cadeias C16:1, C18:3 e C20:0 estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento.

Dentre os sólidos estudados, apenas o LDO oriundo do HDL Mg/Al 2:1 foi ativo para a reação da glicerólise. O HDL Zn/Al 2:1, LDO Zn/Al 2:1 e HDL Mg/Al 2:1 possuem uma baixa atividade catalítica para esse tipo de sistema. A partir do LDO de Mg/Al 2:1 foi estudado a cinética, sendo determinado tempo 2 h, onde o sistema entrou em equilíbrio. As reações industriais normalmente ficam 4 h no reator a temperaturas mais elevadas, utilizam de catalisadores homogêneos alcalinos, ou seja, o método apresenta uma economia energética, ganho de eficiência, simplificação de processo de tratamento dos resíduos e extinção de uma etapa de neutralização.

Estudos subsequentes com óxidos comerciais que compõem esse LDO foram realizados em condições semelhantes. Foi verificado que somente o óxido de magnésio foi ativo na reação. Quando comparado o óxido comercial ao LDO foi observado uma perda de 20 p.p., o que representa uma perda de 52% na conversão da reação. A esta diferença foi atribuída a área superficial que é 57% menor no óxido comercial.

Para o planejamento fatorial foi utilizado o LDO do sistema magnésio alumínio para verificar a condição ótima de obtenção dos acilgliceróis. O comportamento da reação apresentou uma tendência linear passível de atribuição de uma curva que descreve o experimento. A condição de melhor rendimento foi 3:1 gliceról:óleo e 2% de catalisador, sendo que a mistura obtida foi comparável a obtidos via catálise homogênea.

A recuperação do material foi inicialmente alta, porém, após as análises foi constatado que compostos orgânicos ficam aderidos ao catalisador e o valor real ficou em torno de 55% do empregado.

Os testes de reuso, que após uma nova etapa de calcinação, indicaram que continuava a possuir atividade catalítica na reação, porém perdendo em torno de 10% da atividade quando comparados os valores de MAG do ciclo imediatamente anterior.

A análise tensiométrica do melhor ponto do planejamento fatorial mostrou que o produto reduz a tensão interfacial indicando, assim, que o material atua como surfactante, sendo esse um processo espontâneo. A área ocupada na superfície da gota foi de 0,45 nm<sup>2</sup>, o qual está próximo a áreas ocupadas por surfactantes organizados

perpendicularmente a parede da gota ( $0,40 \text{ nm}^2$ ) e a este desvio foi atribuído as cadeias insaturadas da parte hidrofóbica da cadeia que dificulta essa organização na interface.

Por fim, a glicerólise do óleo de palma utilizando LDO oriundo do sistema Mg/Al 2:1 pode ser uma alternativa ao método industrial empregado atualmente, pois possui um produto semelhante e facilita a etapa de tratamento dos resíduos.

## 6. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP).  
Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis – 2016.  
Disponível em:  
[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario\\_Estatistico\\_ANP\\_2016.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf). Acesso em 06 de abril de 2017.
- BARNES, G.T., GENTLE, I.R. Interfacial Science: An Introduction, Oxford University Press, New York, 2005.
- BARRADAS, T. N., CAMPOS. V. E. B. DE, SENNA, J. P., COUTINHO, C. DOS S. C.,  
TEBALDI, B. S., SILVA, K. G. DE H. Development and characterization of  
promising o/w nanoemulsions containing sweet fennel essential oil and non-ionic  
sufactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering  
Aspects**. v.480. p. 214-221, 2014.
- BARRAULT, J. POUILLOUX, Y. CLACENS, J.M. VANHOVE, C. BANCQUART, S. Catalysis  
and fine chemistry. **Catalysis Today**. v. 75, p.177-181, 2002.
- BATTE H. D.; WRIGHT, A. J.; RUSH, J. W.; IDZIAK, S.H.J.; MARANGONI, A. G. Effect of  
processing conditions on the structure of monostearin–oil–water gels. **Food  
Research International**. v. 40, p. 982–988, 2007.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação  
em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**. v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BENÍCIO, L.P.F.; TRONTO, J.; COSTA, L.M.; PIO, B.G.; SANTOS, L.C.; SILVA, J.M.  
Hidróxidos duplos lamelares (HDLS) como matriz hospedeira de fosfato.  
**Informações Agronômicas**. n. 151, 2015.
- BUTLER, R. In Brazil, Palm Oil Plantations Could Help Preserve Amazon. Disponível  
[http://e360.yale.edu/feature/in\\_brazil\\_palm\\_oil\\_plantations\\_could\\_help\\_preserve\\_amazon/2415/](http://e360.yale.edu/feature/in_brazil_palm_oil_plantations_could_help_preserve_amazon/2415/). Acesso em 18-02-2017.
- CANCIAM, C.A. Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica dos óleos lubrificantes  
SAE 5w 20, SAE 5w30 e SAE 5w40. **Revista Da Universidade Vale do Rio  
Verde**. v. 11, n. 2, p. 239-250, 2013.
- CHATTERJEE, A., MOULIK, S.P., SANYAL, S.K., MISHRA, B.K., PURI, P.M.  
Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: A Critical Assessment  
for Sodium Dodecyl Sulfate, Cetyl Pyridinium Chloride and Dioctyl Sulfosuccinate

- (Na Salt) by Microcalorimetric, Conductometric, and Tensiometric Measurements. **Journal of Physycs Chemistry**. v. 105, 2001.
- CHO, K.; HONG, J.; LEE, K. Monoacylglycerol (MAG)-oleic acid has stronger antioxidant, anti-atherosclerotic, and protein glycation inhibitory activities than MAG-palmitic acid. **Journal of Medicinal Food**, v. 13, n. 1, p. 99-107, 2010.
- CORDEIRO, C.S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etilica**. 168f. tese (doutorado em química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**. v.34. n.3. p. 477-486, 2011.
- CORDEIRO, C.S. SILVA, F.R., MARANGONI,R., WYPYCH,F. LDHs instability in esterefication reactions and their conversion to catalytically active layered carboxylates. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 6, p. 763-770, 2012.
- CORMA, A. HAMID,S.B.A., IBORRA,S., VELTY,A. Lewis and Bronsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**. v. 234, p. 340-347, 2005.
- CORMA, A. IBORRA,S. VELTY,A. Chemical routes for the transformation of biomas sinto chemicals. **Chemical Review**. v.107, p. 2411-2502, 2007.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J. Catalysts for the production of fine chemical: production of food emulsifiels, monoglycerides by glycerolysis of fat with solid base catalysts. **Journal of Catalysis**. n. 173, p. 315-321, 1998.
- CREPALDI,E.L., VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
- CUNHA,V.R.R.,FERREIRA,A.M.C.,CONSTANTINO,V.R.L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**. v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.
- DALTIN, D. Capítulo 6: Micelas e outros agregados. In: Tensoativos: química propriedades e aplicações. 1ª edição, Editora Blucher, 2011.
- DAVIES, J.T. A quantitative kinetic theory of emulsion type I physical chemistry of the emulsifying agente. 2º Congress Surface Activit. Butterworths, London, 1957.

- De ROY, A. FORANO, C. EL MALKI, K. BESSE J.-P, in Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry, Synthesis of Microporous Materials, ed. M. I. Occelli e H. E. Robson, Van Nostrand Reinhold, New York, v. 2, p. 108, 1992.
- DEMARQUETTE, N.R. & KAMAL, M.R. Comparação entre o Método da Gota Pendente e o Método da Gota Girante para medida da tensão interfacial entre polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 63-70, 1997.
- DUBEY, N. Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of Binary Liquid Mixtures of Ethylenediamine with Alcohols at T = (293.15 to 313.15) K. **Journal of Chemistry & Engineering Data**. n. 56. p. 2995-3003, 2011.
- EINHORN, B. An African Setback for the Palm Oil Industry. **Bloomberg Businessweek**. Disponível em <http://www.businessweek.com/articles/2013-05-31/anafrican-setback-for-the-palm-oil-industry>. Acesso em 18-02-2017.
- EVANS, D.F., WENNERSTRÖM, H. The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Wiley-VCH, 2ª edição, New York, 1999.
- FAIRHURST, T.H., MUTERT, E. Introduction to Oil Palm Production. **Better Crops International**. v. 13, n. 1, 1999.
- FAO. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. FAOSTAT 2013. Disponível em <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/home/>. Acesso em 18-02-2017, Novembro de 2013.
- FDA. 21 CFR 184.1505 - Mono- and diglycerides: U.S. Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations, n. 21, v. 3, Capítulo I, Subcapítulo B, Parte 184, subparte b, seção 184.1505, 2008.
- 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 141 Referências immobilized lipases. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 11, p. 699-711, 2001.
- FONTANA, J.D.; ZAGONEL, G.; VECHIATTO, W.W.; COSTA, B.J.; LAURINDO, J.C.; FONTANA, R.; PELISSON, L.; JORGE, B.H.; LANÇAS, F.M. Simple TLC-Screening of Acylglycerol Levels in Biodiesel as an Alternative to GC Determination. **Journal of Chromatographic Science**. v. 47, p. 844-846, 2009.
- FRAGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; MACIEL, M. R. W., FILHO, R. M.; BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise

- enzimática e destilação molecular. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1539-1543, 2009.
- FRANZINI, V., SILVA, A. Adubação Fosfatada para Palma de Óleo. **Embrapa Amazônia Oriental**, Documentos 388. Belém, PA, dezembro de 2012.
- FREEDMAN, B., E. H. PRYDE, AND T. L. MOUNTS. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. de. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1514-1521, 2008.
- FURLAN Jr., J. et al. BIODIESEL: Porque tem que ser dendê. **EMBRAPA**, 1ª ed. Belém, PA, 2006.
- GOLÇALVES, M.; CASTRO, C.S.; OLIVEIRA, L.C.A.; GUERREIRO, M.C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. **Química Nova**. v. 32, n. 7, 1723-1726, 2009.
- GRIFFIN, W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, n. 1. p. 311-326, 1949.
- GROMPONE, M.A; Mono- y di-glicéridos (In press) in: Block JM, Barrera-Arellano D, (Eds) *Temas Selectos en Aceites y Grasas*. Editora Blücher São Paulo, 2010.
- GUATAMAND K.K., TYAGI, V.K. Microbialsurfactants:A review. **Journal of Oleo Science**. v. 55. n. 4 p. 155-166, 2006.
- HOLMBERG, K., JÖNSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., Wiley, Chichester, U.K., 2003.
- ISEO. *Food fats and oils*. Nova York: Institute of Shortening and Edible Oils 2006.
- JIN, F., KAWASAKI, K.; KISHIDA, H.; TOHJI, K.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. **Fuel**. v. 86, n. 7-8, p. 1201-1207, 2007.
- KAEWTHONG, W.; SIRISANSANEEYAKUL, S.; PRASERTSAN, P.; H-KITTIKUN, A. Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase. **Process Biochemistry**. n. 40, p. 1525-1530, 2005.

- KNOTHE, G. The history of vegetable oil-based diesel fuels, In: KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel handbook**. Champaign: AOCS press, 2005
- KROG, N. Food Emulsifiers. In: GUNSTONE, F. D. e PADLEY, F. B. (Ed.). *Lipid technologies and applications*. New York: Marcel Dekker, p.521-534, 1997.
- LASZLO, J.A.; COMPTON, D. L.; VERMILLION, K. Acyl Migration Kinetics of Vegetable Oil 1,2- Diacylglycerols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 85, p. 307– 312, 2008.
- LEVER, A.B.P.; MANTOVANI, E.; RAMASWAMY, B.S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Complexes containing Nitrate Groups in various Coordination Environments. A Probe for the Metal-Nitrate Interaction. **Canadian Journal of Chemistry**, n. 49, 1971.
- 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 Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 1, p. 46-56, 2012.
- LIU, N. WANG, Y. ZHAO, Q. CUI, C. FU, M. ZHAO, M. Immobilisation of lecithase ultra for production of diacylglycerols by glycerolysis of soybean oil. **Food Chemistry**. v. 134, p. 301-307, 2012.
- MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: Síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.
- MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**. v. 24. p 87-93, 2001.
- MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidrossais lamelares e dispersos em polímeros**. 214f. tese (doutorado em química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- MIN, T. "Asia Palm Sector: A year of two halves". Credit Suisse: Asia Pacific/Malaysia Equity Research Agricultural Products & Agribusiness. Disponível em <http://pt.scribd.com/doc/127279020/Asia-Palm-Oil-Sector-A-Year-of-Two-Halves-CS-20-Feb>. Acesso em 19-02-2017. Janeiro de 2013.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009

- MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**. v. 56, n. 1, p. 19-24, 1996.
- NAGAO, T.; WATANABE, H.; GOTO, N.; ONIZAWA, K.; TAGUCHI, H.; MATSUO, N.; YASUKAWA, T.; TSUSHIMA, R.; SHIMASAKI, H.; ITAKURA, H. Dietary Diacylglycerol Suppresses Accumulation of Body Fat Compared to Triacylglycerol in Men in a Double-Blind Controlled Trial. **The Journal of Nutrition**. v. 130, n. 4, p. 792-797, 2000.
- NAKAMOTO, K. Capítulo 1: Applications in Coordination Chemistry. In: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry. 6ª edição, editora John Wiley & Son Inc, 2009.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) . Cameo Chemicals. Chloroform. 1999. Disponível em: <https://cameochemicals.noaa.gov/chris/CRF.pdf>
- NEPEL, A. ; ZATTA, L. ; WYPYCH, F. ; BARISON, A. . Determinação da eficiência das reações de (trans)esterificação para produção de biodiesel por RMN de <sup>1</sup>H,. In: XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2012, São Carlos. XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Mini-curso em RMN, p. 146-147, 2012.
- NISHIMURA, S., TAKAGAKI, A., EBITANI, K. Characterization, synthesis and catalysis of hidrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. **Green Chemistry**. v. 15, n. 8, p. 2026-2042, 2013.
- NITSCHKE, M. PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**. v.25. n.5. p. 772-776, 2002.
- NUNES, S.P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Deser**, Curitiba, n. 159, 2007.
- OLKOWSKA, E., POLKOWSKA, Z., NAMIEŚNIK, J. Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges. **Chemical Review**. v. 111.p 5667–5700, 2011.
- PAIVA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. Capítulo 2: Espectroscopia no infravermelho. In: Introdução a espectroscopia. 4ª edição, Editora CENGAGE Learning, 2010.

- PRATES, D.M. A alta recente dos preços das commodities. **Revista de Economia Política**. v. 27. n. 3, 2007.
- ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, 2 ed., New York, 1989.
- SANTOS, N. B. L. dos; REZENDE, M. J. C. Produção de monoacilgliceróis: rotas e catalisadores. **Revista Virtual de Química**. v. 4, n. 2, p. 118-129, 2012.
- SANTOS, S.S., CORRÊA, J.A.M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu,Zn,Al-CO<sub>3</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**. v. 57. p. 274-280, 2011.
- SARMA, M. BEAL, A.R.NULSEN, S. FRIEND, R.H. Transport properties of hydrazine-intercalated TiSe<sub>2</sub>. **Journal Physics C: Solid State**. n. 15. p. 4367-4378, 1982.
- 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: Physical and Biological Sciences**. v. 55, n. 2, p. 43-48, 1979.
- SCHRAMM, L.L. Capítulo 3: Interfacial energetics. In: Emulsions, foams and suspensions. 1ª edição, Editora Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- SERRÃO, E. Apresentação In: Viegas, I., Muller, A. (eds), A Cultura do Dendzeiro na Amazônia Brasileira, 1 ed. Belém, Pará, 2000.
- SIKIRIC, M., PRIMOZIC, I. & FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N. Adsorption and association in aqueous solutions of dissymmetric gemini surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 221–229, 2002.
- SILVA, G.S.; CORAZZA, M. L., RAMOS, L.P. FILHO, A.Z. Oil extraction of microalgae for biodiesel production. Espaço Energia. n. 21, p. 12-19, 2014.
- SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of fats and methyl esters – Status, review and critique. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v. 59, n. 10, p. 795-802, 1982.
- SOWA, H.; AHSBAHS, H. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. **Journal Of Applied Chemistry**. n. 39, p. 169-175, 2006.

- TADROS, T.F. Capítulo 1: General Introduction. In: Dispersions of Powders in liquids and stabilization of suspensions. 1ª edição, Editora Wiley-BCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- TADROS, T.F. An Introduction to Surfactant. 1ª edição, Editora de Gruyter GmbH, 2014.
- TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Basicity and acidity of solids surfaces. **Journal of the Research Institute for Catalysis**. n. 13. p. 179-184, 1963.
- 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**. v. 73, n. 6 p. 699-706, 1996.
- The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection, chemmunique, Imperial Chemical Industries Americas Inc., 1980.
- TICHIT, D.; BENNANI, M.N. FIGUERAS, F. RUIZ, J.F. Decomposition processes and characterization of the surface basicity of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  hydrotalcites. **Langmuir**. v.14. p. 2086-2091, 1998.
- TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 208f. Tese (Doutorado em química) Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- United States Department of Agriculture (USDA). Production, supply and distribution online. Disponível em: <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/>
- VIEGAS, I., BOTELHO, S. "Nutrição e Adubação do Dendzeiro". In: Viegas, I., Muller, A.A. (eds), A Cultura do Dendzeiro na Amazônia Brasileira, 1ª ed., Belém, Pará, 2000.
- VILLELA, A. A. **Expansão da palma na amazônia oriental para fins energéticos**. 360p. Tese (doutorado em planejamento energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- VILLENEUVE, P. MUDERHWA, J.M., GRAILLE, J., HAAS, M.J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. v. 9, p. 113-148, 2000.
- WATANABE, H.; ONIZAWA, K.; NAITO, S.; TAGUCHI, H.; GOTO, N.; NAGAO, T.; MATSUO, N.; TOKIMITSU, I.; YASUKAWA, T.; TSUSHIMA, R.; SHIMASAKI, H.; ITAKURA, H. Fat-soluble vitamin status is not affected by diacylglycerol consumption. *Annals of Nutrition & Metabolism*. v. 45, p. 259-264, 2001.

WARAHO, T.; VLADIMIRO, C.; YUDAI, N.; KAPILA, N.; DECKER, E. A. Antioxidant effects of mono- and diacylglycerols in non-stripped and stripped soybean oil-in-water emulsions. **Food Research International**. v. 48. n.2, p. 353-358, 2012.

WEST, J.B. Respiratory Physiology: The Essentials, 8<sup>a</sup> edição., Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, 2008.

ZHANG, J., XU, Y. F., QIAN, G., XU, Z. P., CHEN, C., LIU, Q. Reinvestigation of Dehydration and Dehydroxylation of Hydrotalcite-like Compounds through Combined TG-DTA-MS Analyses. **The Journal of Physycal Chemistry C**. v. 114. n. 24. p. 10768–10774, 2010.