UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WILLIAM FRANCO DA SILVA

SÍNTESE DE MONOLAURINA POR ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR LAURATOS DE ZINCO E DE CHUMBO(II)

CURITIBA- PR

2017

WILLIAM FRANCO DA SILVA

SÍNTESE DE MONOLAURINA POR ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR LAURATOS DE ZINCO E DE CHUMBO(II)

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych
Área: Química Orgânica

CURITIBA
2017

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

S586s Silva, William Franco da

Síntese de monolaurina por esterificação catalisada por lauratos de zinco e de chumbo(II) [recurso eletrônico] / William Franco da Silva – Curitiba, 2021.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

1. Química orgânica. 2. Monolaurina. 3. Laurato de zinco. 4. Laurato de chumbo. II. Cordeiro, Claudiney Soares. III. Wypych, Fernando. IV. Universidade Federal do Paraná. V. Título.

CDD 547

Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE DE MONOLAURINA POR ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR LAURATOS DE ZINCO(II) E DE CHUMBO(II)

por

WILLIAM FRANCO DA SILVA

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. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR

_____
Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Dep. de Eng. Química – UFPR

_____
Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de maio de 2017.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Elza Franco, por sua fé e seu amor. A força de cada dia veio de suas orações.

Ao professor Dr. Claudiney Soares Cordeiro pela orientação, apoio, confiança e paciência.

Ao professor Dr. Fernando Wypych pela coorientação e apoio.

Aos grandes amigos do Centro de Pesquisa em Química: Débora Kochepka, Felipe Sikora, Laís Pastre Dill e Vinícius Kothe, pelo auxílio em análises, conselhos, longas conversas e momentos de descontração. Este trabalho só existe pelo apoio de vocês. Levarei vocês para o resto da minha vida.

Às técnicas do laboratório de orgânica, e amigas, Carolina Camargo e Tamiris Kostianovicz, pelas incontáveis risadas, que motivaram a conclusão deste trabalho.

Às minhas grandes amigas Marina Krasniak e Renata da Silva, pelo apoio emocional nos momentos em que desistir parecia ser a única saída.

Aos amigos do Departamento de Química: Alexis Escorsin, Daiane Szczerbowski, Emanuelle Meneghetti, Luana Chiarello e Priscila Vinholi pelo apoio, amizade e risos.

Aos membros da banca de qualificação, profa. Dra. Sônia Zawadzki e prof. Dr. Fábio Nunes, pelas correções e sugestões que tornaram a conclusão deste trabalho possível, e em especial à profa. Dra. Sônia Zawadzki pelo apoio e conselhos.

Aos membros da banca de defesa, Prof. Dr. Marcelo Kamisnki Lenzi e profa. Dra. Sônia Zawadzki, por aceitarem o convite para esta etapa.

Aos colegas do Laboratório de Química de Materiais, em especial ao Swami Maruyama pelo apoio na síntese dos carboxilatos metálicos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, pela estrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que fizeram ou fazem parte desta longa jornada pessoal, em especial ao amigo-irmão Rodrigo Machado, ao meu amigo, Douglas Mazeika Paulek, pela compreensão e apoio, e ao grande amigo Rafael Zancan, pela incansável cobrança e motivação.

“Só se pode alcançar um grande êxito
quando nos mantemos fiéis a nós
mesmos.”
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias de produção de biodiesel acarretou no aumento do seu principal coproduto, o glicerol. Sendo assim, processos precisam ser estudados para o aproveitamento do excesso deste composto. Dentre estes processos, destaca-se a modificação química do glicerol para a produção de monolaurina (ML), uma vez que esta apresenta aplicação industrial e farmacêutica, devido às suas propriedades tensoativas, antivirais e antibacterianas. Industrialmente, a ML é obtida através de processos de catálise homogênea, porém, a utilização de catalisadores em meio heterogêneo apresenta vantagens, como a possibilidade de recuperação e de reutilização do catalisador e a diminuição de etapas de purificação do produto. Neste contexto, no presente trabalho foi realizada a síntese, a caracterização e a utilização de carboxilatos lamelares de zinco e de chumbo II na obtenção de ML através da esterificação do ácido láurico com o glicerol. Além disso, a capacidade de recuperação e reutilização dos sólidos catalíticos em novos ciclos de reação foi avaliada. O laurato de zinco (ZnL) e de chumbo (PbL) foram sintetizados pelo método de precipitação, caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVFT), análises termogravimétricas (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV), e aplicados na síntese de ML. Um planejamento fatorial foi utilizado para determinar as melhores condições da produção de ML para cada catalisador. Assim, as variáveis independentes foram avaliadas nos seguintes níveis: temperatura da reação (T) de 140 e 170 °C, carga de catalisador (% cat.) de 2 e 5 % (em relação à massa de ácido láurico) e razão molar ácido láurico:glicerol (RM) de 1:1 e 3:1. As análises estatísticas, realizadas a um nível de 95 % de confiança, apontaram que para o ZnL somente a diminuição da RM apresentou significância no aumento da produção de ML, enquanto que a temperatura e a carga de catalisador não interferiram na formação do produto. Já para o PbL nenhuma variável foi estatisticamente significativa para a resposta em ML. As melhores condições observadas para o ZnL foram de T = 170 °C, %cat. = 5 % e RM 1:1, obtendo-se 41,9 % de ML. Por outro lado, com o emprego do PbL, as melhores condições foram de 170 °C, 2 % cat. e RM 1:1, nas quais obteve-se 53,7 % de ML, o que indicou que este catalisador possui maior seletividade na produção de ML que o ZnL. Após as reações, os lauratos foram recuperados e caracterizados por DRX e IVFT e as análises indicaram que os sólidos possuem capacidade de reestruturação. Na sequência, testes de reuso foram realizados com ambos os catalisadores, empregando-se RM de 1:1, 2 % em mol de catalisador e diferentes temperaturas (170 e 140 °C), os quais apresentaram atividades catalíticas similares às do primeiro ciclo. Todavia, apenas o ZnL submetido à temperatura de 140 °C pode ser recuperado depois do segundo ciclo de reação e utilizado em um terceiro ciclo de uso, apresentado uma queda de 9 pontos percentuais na seletividade de monolaurina. Portanto, este trabalho demonstrou a possibilidade de aplicação de carboxilatos metálicos na síntese de ML por esterificação, além da recuperação e reutilização dos catalisadores em novos ciclos de reação.

Palavras-chave: monolaurina, laurato de zinco, laurato de chumbo II, esterificação.

ABSTRACT

The development of biodiesel production technologies increased its main co-product, glycerol. Therefore, processes need to be studied to use the excess of this compound. Among these processes, the chemical modification of glycerol for monolaurin (ML) production is highlighted, since it presents industrial and pharmaceutical application, due to its tensoactive, antiviral and antibacterial properties. Industrially, ML is obtained through homogeneous catalysis processes, however, the use of catalysts in heterogeneous routes has advantages, such as the possibility of the recovery and reuse of the catalyst, besides the reduction of product purification steps. In this context, in the present study the synthesis, characterization and use of zinc and lead II layered carboxylates in the ML preparation by esterification of lauric acid with glycerol were carried out. In addition, the possibility of the catalytic solids recovery and reuse in new reaction cycles was evaluated. Zinc laurate (ZnL) and lead laurate (PbL) were synthesized by the precipitation method, characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared vibration spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG / DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), and they were applied in ML synthesis. A factorial design was used to determine the best conditions for ML production to each catalyst. Thereby, independent variables were evaluated at the following levels: reaction temperature (T) of 140 and 170 ° C, catalyst load (wt.% cat.) of 2 and 5 wt.% (in relation to lauric acid mass) and lauric acid:glycerol molar ratio (MR) of 1:1 and 3:1. Statistical analyzes, carried out at a 95 % confidence level, have indicated that for ZnL only the decrease in MR showed a significant enhancement in ML production, while the temperature and catalyst load did not interfere in the product formation. For PbL, no variable was statistically significant in ML response. The best conditions observed for ZnL were T = 170 ° C, wt.% cat. = 5 wt.% and 1:1 MR, which provided 41.9 % of ML. On the other hand, with PbL use, the best conditions were 170 ° C, 2 wt.% cat. and MR 1:1, in which 53.7 % of ML were obtained, indicating that this catalyst has higher selectivity in ML production than ZnL. After the reactions, laurates were recovered and characterized by XRD and FTIR and these analyzes indicated that the solids have capacity to restructure. Thereafter, reuse tests were performed with both catalysts, using 1:1 MR, 2 wt.% of catalyst load and different temperatures (170 and 140 ° C), which presented catalytic activities similar to the first reaction cycle. However, just the ZnL that was undergo to a temperature of 140 ° C could be recovered after the second reaction cycle and used in a third cycle, with a depletion of 9 pp in ML selectivity. Therefore, this work demonstrated the possibility of application of metal carboxylates in the synthesis of ML by esterification, besides the recovery and reuse of the catalysts in new reaction cycles.

Key-words: monolaurin, zinc laurate, lead II laurate, esterification.

LISTA DE ABREVIATURAS

AGC	Ácido graxo convertido
AGI	Ácido graxo inicial
AGL	Ácido graxo livre
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOCS	American Oil Chemists' Society
B100	Biodiesel puro
BEN	Balanço Energético Nacional
Cat.	Catalisador
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG	Cromatografia em fase gasosa
DAG	Diacilglicerol
DL	Dilaurina
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria derivada
EN	European Norm
GL	Grau de liberdade
HDLs	Hidróxidos duplos lamelares
HSLs	Hidroxissais lamelares
IVFT	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
MAG	Monoacilglicerol
ML	Monolaurina
MQ	Média quadrática
PA	Para análise
PbL	Laurato de chumbo II
PC	Ponto central
pH	Potencial hidrogeniônico
pp	Pontos percentuais
ppm	Parte por milhão

RM	Razão molar
RMN ^{1}H	Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio
SQ	Soma de quadrados
T	Temperatura
TAG	Triacilglicerol
TGA	Análise termogravimétrica
TL	Trilaurina
ZnL	Laurato de zinco

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. R_1, R_2 E R_3 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA. 19
FONTE: (MOTA E MONTEIRO, 2013). 19
FIGURA 2 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLICEROL 19
FIGURA 3 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM GLICEROL, EM QUE R_1 REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA. 20
FIGURA 4 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM GLICEROL EM QUE R REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA. 20
FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UM *A*-MONOACILGLICEROL COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES POLAR E APOLAR DA CADEIA..... 21
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA A-MONOLAURINA E DA B-MONOLAURINA. 22
FIGURA 7 – MECANISMO DE REAÇÃO PARA A ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER COM CATALISADOR ÁCIDO, EM QUE R_1 REPRESENTA GRUPAMENTO ALQUILA, HA É UM ÁCIDO PRÓTICO E A^- A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO UTILIZADO. 25
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HDL E DA UNIDADE OCTAÉDRICA QUE O COMPÕE. 28
FIGURA 9 – COORDENAÇÃO DOS GRUPOS CARBOXILATOS EM FORMA DE PONTE BIDENTADA ENTRE OS SÍTIOS METÁLICOS, EM QUE M REPRESENTA UM CÁTION METÁLICO E R ÂNIONS CARBOXILATOS. 29
FIGURA 10 – ESTRUTURA DO CARBOXILATO LAMELAR DE ZINCO COM BICAMADA DE ÂNIONS INTERLAMELARES. 30
FONTE: MARUYAMA, 2010..... 30
FIGURA 11 – PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DE CARBOXILATOS METÁLICOS, EM QUE M^+ O SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS DO CATALISADOR, R_1 REPRESENTA ÂNIONS CARBOXILATO DO CATALISADOR E R_2 REPRESENTA UM GRUPAMENTO ALQUILA. 31
FONTE: Adaptado de LISBOA, 2010. 36

FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (b) DO LAURATO DE ZINCO. 45
FIGURA 14 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (a) E CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (b) DO LAURATO DE ZINCO. 47
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (b) DO LAURATO DE CHUMBO II. 48
FIGURA 16 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (a) E CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (b) DO LAURATO DE CHUMBO II. 50
FIGURA 17 – MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO NOS TEMPOS ENTRE 0,5 E 4 H. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: T = 170 °C, CATALISADOR: LAURATO DE ZINCO, % CAT.: 5 %, RAZÃO MOLAR (ÁCIDO LÁURICO:GLICEROL) 1:1. 51
FIGURA 18 – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE UMA AMOSTRA DE MONOACILGLICERÓIS, DIACILGLICERÓIS E TRIACILGLICERÓIS. 52
.FONTE: O autor (2017). 53
FIGURA 20 – PERFIL CROMATOGRÁFICO OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ATRAVÉS DA INJEÇÃO DA AMOSTRA DA REAÇÃO 4 (TABELA 7). 54
FIGURA 21 - EFEITO ESTIMADO PADRONIZADO PARA A SELETIVIDADE PARA MONOLAURINA NAS REAÇÕES CATALISADAS COM LAURATO DE ZINCO. 56
FIGURA 22 - EFEITO ESTIMADO PADRONIZADO PARA A SELETIVIDADE PARA MONOLAURINA NAS REAÇÕES CATALISADAS COM LAURATO DE CHUMBO II. 58
FIGURA 23 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C (b) E 170 °C (c). 62

FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE ZINCO ANTES E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C E 170 °C. 63
FIGURA 26 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER PARA O LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS O 1º CICLO DE USO (b), APÓS O 2º CICLO DE USO (c) E APÓS O 3º CICLO DE USO (d) À 140 °C. 64
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS O 1º CICLO DE USO (b), APÓS O 2º CICLO DE USO (c) E APÓS O 3º CICLO DE USO (d) À 140 °C. 64
FIGURA 28 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE ZINCO APÓS O 2° CICLO DE USO À 170 °C. . 65
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE CHUMBO II ANTES E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C E 170 °C. 66
FIGURA 30 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE CHUMBO II ANTES (a) E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C (b) E DE 170 °C (c). 67
FIGURA 32 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE CHUMBO II: (a) SEM USO, (b) APÓS 1º CICLO DE USO À 170 °C E (c) APÓS 2° CICLO DE USO À 170 °C. 68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLICEROL 19
TABELA 2 – EXEMPLOS DE MAGS E SUAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES. ... 22
TABELA 3 – VARIÁVEIS AVALIADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL. 39
TABELA 4 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 39
TABELA 5 – VALORES CALCULADOS PARA A PORCENTAGEM DE ÁCIDO GRAXO LIVRE NO SISTEMA ANTES DO INÍCIO DA REAÇÃO, DE ACORDO COM A RM (ÁCIDO LÁURICO:GLICEROL) UTILIZADA. 42
TABELA 6 – DESLOCAMENTO QUÍMICO REFERENTE AOS MAG, DAG E TAG. 52
TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O GLICEROL CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO (ZNL) E LAURATO DE CHUMBO II (PBL). 55
TABELA 8 – TABELA ANOVA PARA A SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DAS REAÇÕES CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO. 58
TABELA 9 – TABELA ANOVA PARA A SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DAS REAÇÕES CATALISADAS POR PBL. 59
TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O GLICEROL CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO (ZNL) OU POR LAURATO DE CHUMBO II (PBL). 61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1 O BIODIESEL NO BRASIL 18

2.2 O GLICEROL 19

2.3 MONOACILGLICERÓIS 21

2.4 CATÁLISE ENZIMÁTICA 24

2.5 CATÁLISE QUÍMICA HOMOGÊNEA 25

2.6 CATÁLISE HETEROGÊNEA 26

2.7 MATERIAIS LAMELARES 27

2.7.1 Carboxilatos metálicos 29

3 OBJETIVOS 35

3.1 OBJETIVO GERAL 35

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 35

4 MATERIAIS E MÉTODOS 36

4.1 MATERIAIS 36

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES 36

4.2.1 Laurato de zinco 36

4.2.2 Laurato de chumbo II 37

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LAURATOS LAMELARES 37

4.3.1 Difração de raios X (DRX) 37

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) 38

4.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG) 38

4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (CDV) 38

4.4 SÍNTESE DE ACILGLICERÓIS 38

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ACILGLICERÓIS SINTETIZADOS 40

4.5.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) 40
4.5.2 Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H) 40
4.5.3 Cromatografia em fase gasosa (CG) 40
4.5.3.1 Quantificação de ácido láurico consumido e seletividade em monolaurina 41
4.6 TESTES DE REUSO 43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS 44
5.1.1 Laurato de Zinco 44
5.1.2 Laurato de Chumbo 47
5.2 SÍNTESE DOS ACILGLICERÓIS 51
5.3 TESTES DE REUSO DO CATALISADOR 60
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS O USO 62
5.4.1 LAURATO DE ZINCO (ZNL) 62
5.4.2. LAURATO DE CHUMBO (PBL) 65
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 68
7 REFERÊNCIAS 70
ANEXO 1 – RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^{1}H PARA A SELETIVIDADE DE MONOLAURINA .. 76
ANEXO 2 – DADOS APRESENTADOS DO CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO NO TEMPO DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DO REATOR 77

1 INTRODUÇÃO

O avanço da indústria petroquímica acarretou no surgimento de diversos problemas relacionados ao manuseio do petróleo, causando danos evidentes à sociedade e ao ambiente (MIRANDA, SILVA e ALMEIDA, 2010). Em contrapartida, o uso de combustíveis derivados da biomassa, tais como bioetanol e biodiesel, tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar os problemas decorrentes do elevado consumo de petróleo e seus derivados.

O Brasil é pioneiro na América Latina no que diz respeito à utilização de biocombustíveis, em particular o biodiesel, pois o país utiliza, quase que por totalidade, o meio rodoviário para o transporte de sua produção agrícola, principal setor econômico nacional (VIOMAR, 2013; MOTA e MONTEIRO, 2013; RAMOS *et al.*, 2011). No país, o consumo de biodiesel é uma realidade desde 2005, quando a Lei 11.097 introduziu as regras do uso desse combustível, que tem a transesterificação como principal rota tecnológica de obtenção (ANP, 2014). Nesse processo o principal coproduto gerado é o glicerol, que é um triálcool de cadeia curta que apresenta bastante versatilidade, podendo ser utilizado em diversas áreas da indústria (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O excesso de glicerol residual da indústria de biodiesel gera problemas de armazenamento e de destinação, uma vez que o mercado atual não consegue absorver totalmente este produto (BEATRIZ, ARAUJO e LIMA, 2010). Neste sentido, diversos estudos têm apontado a transformação do glicerol em compostos que tenham maior aplicabilidade industrial e, consequentemente, maior valor comercial (LACERDA *et al.*, 2014; GONÇALVES, PEREZ e ÂNGELO, 2009).

Dentre as formas de utilização do glicerol, a produção de monoacilgliceróis (MAGs) tem sido estudada como uma alternativa atraente, uma vez que esses compostos apresentam propriedades tensoativas e baixa ou nenhuma toxicidade ao organismo humano, e podem ser direcionadas à indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos (CORAZZA e HAMERSKI, 2014).

O processo industrial de produção de MAGs é realizado na presença de catalisadores inorgânicos em altas temperaturas, o que promove um alto gasto energético e um número elevado de etapas de neutralização e purificação dos produtos obtidos (FREITAS *et al.*, 2009). Portanto, catalisadores que possam

promover reações de esterificação de ácidos graxos ou a transesterificação de triacilgliceróis com o glicerol têm sido amplamente estudados (CORAZZA e HAMERSKI, 2014; MACIERZANKA e SZELAG, 2004). Neste sentido, os materiais lamelares, em especial os carboxilatos metálicos, podem ser potenciais catalisadores para estas reações, já que apresentam atividade catalítica comprovada na produção de monoésteres graxos, podendo ser, inclusive, recuperados e utilizados em novos ciclos reacionais (RAMOS *et. al.*, 2015).

Respaldando-se no que foi exposto, o objetivo deste trabalho foi a utilização de lauratos de zinco ou de chumbo como catalisadores para a reação de esterificação do ácido láurico com o glicerol, obtendo-se monolaurina, um surfactante não iônico que apresenta inúmeras aplicações na indústria farmacêutica, em especial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O BIODIESEL NO BRASIL

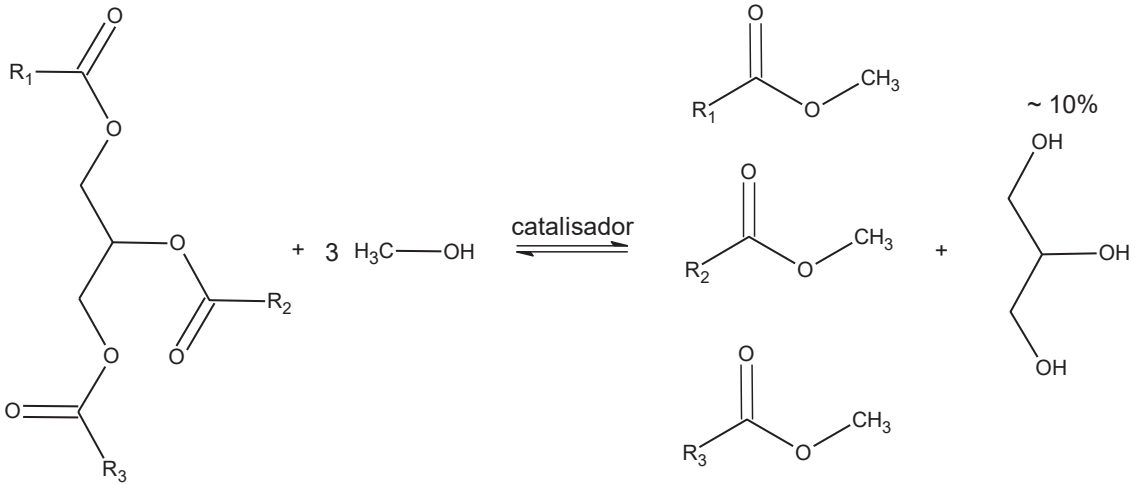
O Balanço Energético Nacional (BEN) com ano base 2015, divulgado pelo Governo Federal, mostra que a produção de biodiesel puro (B100) atingiu em torno de 4 milhões de m³, aproximadamente 15,1% a mais do que no ano de 2014. Tal crescimento se deve à determinações governamentais, como em 2016, a Lei 13.263 estabeleceu que a porcentagem de biodiesel adicionada ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional deveria ser de 8% até março de 2017, de 9% até março de 2018 e de 10% até março de 2019 (BRASIL, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2012; CARVALHO e RIBEIRO, 2012).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel pode ser definido como um "combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido através da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico da Resolução ANP Nº 45, de 25/08/2014" (ANP, 2014).

A transesterificação é atualmente a principal rota de produção do biodiesel e trata-se de uma reação que ocorre entre os triacilgliceróis, principais componentes de óleos e gorduras, com álcoois de cadeia curta, como o etanol ou o metanol, que gera como principal coproduto o glicerol (FIGURA 1) (MOTA e MONTEIRO, 2013; CORDEIRO *et al.*, 2012).

O excesso de glicerol gerado, decorrente da grande expansão da produção de biodiesel, tem levantado questões que envolvem seu armazenamento e utilização, uma vez que os mercados tradicionais do glicerol podem absorver apenas uma parcela do montante produzido, o que gera preocupações com o descarte irregular deste produto que pode ser feito através de sua queima direta, ou dejetos em rios e lagos. É importante para o setor de biodiesel destinar seu principal coproduto para fins mais nobres, pois isso garante o fluxo de produção do biocombustível e agrega valor ao glicerol. Sendo assim, faz-se necessário o estudo de meios para a utilização do glicerol, transformando-o em produtos que tenham maior valor agregado e maior aplicabilidade industrial e comercial (XIAO *et al*, 2013; BEATRIZ, ARAUJO e LIMA, 2010; GONÇALVES, PEREZ e ÂNGELO, 2009).

FIGURA 1 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. R_1, R_2 E R_3 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA.

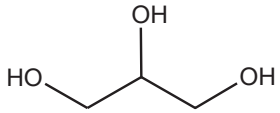


FONTE: (MOTA E MONTEIRO, 2013).

2.2 O GLICEROL

O 1,2,3-propanotriol (FIGURA 2) é um álcool de cadeia curta que apresenta propriedades químicas e físicas (TABELA 1) que o fazem ter diversas aplicações industriais, que envolvem desde o mercado farmacêutico e de cuidados pessoais até a indústria de explosivos (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

FIGURA 2 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLICEROL



FONTE: O autor (2017).

TABELA 1 – PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO GLICEROL

PROPRIEDADES	VALORES
Massa molar	92,09 g mol^{-1}
Ponto de fusão	17,9 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Viscosidade (20 °C)	1,5 Pa s

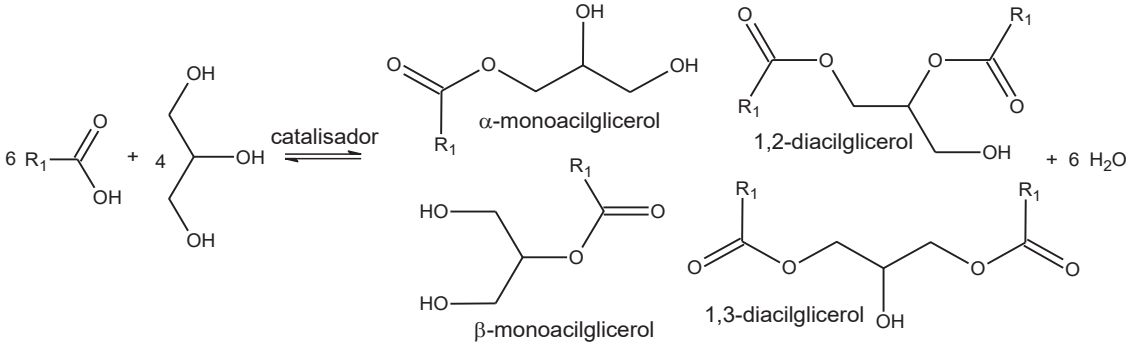
FONTE: Adaptado de Ayoub e Abdullah (2012).

Por ser uma substância higroscópica e apresentar-se na forma de um líquido incolor viscoso, o glicerol é bastante utilizado na síntese de produtos de cuidados pessoal, como hidratantes para a pele e creme dental, aplicação como agente umectante do tabaco, produção de aditivos combustíveis e manufaturas

de polpa e de papel. Além disso, seu sabor adocicado, quando puro, aliado à não toxicidade, permite sua utilização como aditivo na indústria alimentícia (BEHR *et al.*, 2009).

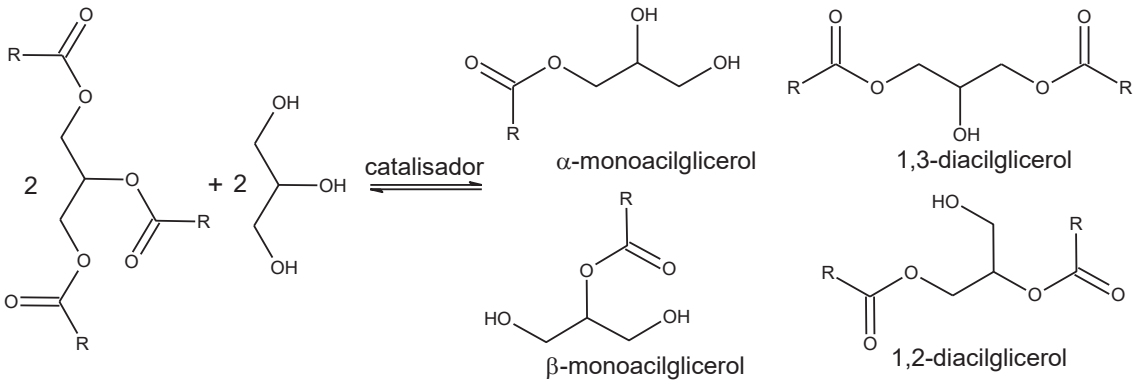
Uma aplicação comum do glicerol é na produção de MAGs e diacilgliceróis
(DAGs) através de reações de esterificação com ácidos graxos (FIGURA 3) ou de transesterificação com triacilgliceróis (TAGs) (FIGURA 4). Os compostos resultantes dessas reações apresentam maior valor comercial em comparação ao glicerol, além da vasta aplicabilidade industrial já citada (CORAZZA e HAMERSKI, 2014).

FIGURA 3 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM GLICEROL, EM QUE R_1 REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA.



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 4 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM GLICEROL EM QUE R REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA.

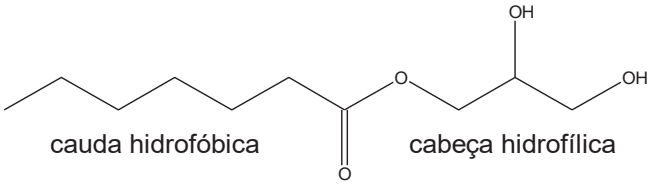


FONTE: O autor (2017).

2.3 MONOACILGLICERÓIS

Os MAGs podem ser utilizados em diversos setores industriais graças às suas propriedades tensoativas, oriundas de uma cadeia carbônica que apresenta uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica (FIGURA 5). Assim, a indústria alimentícia faz o uso desta classe de compostos como agentes espessantes em uma ampla gama de produtos como margarinas, derivados do leite, doces e molhos. Isto porque tais compostos são tensoativos não iônicos e a ingestão destas substâncias não apresenta efeitos prejudiciais ao organismo humano. Enquanto que, na indústria farmacêutica, os MAGs são utilizados como emolientes para emplastos, liberando lentamente a medicação. Já na indústria de cosméticos, podem ser utilizados como agentes texturizantes, dando consistência para cremes e loções (CORAZZA e HAMERSKI, 2014; FREITAS *et al.* 2008).

FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UM *A*-MONOACILGLICEROL COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES POLAR E APOLAR DA CADEIA.



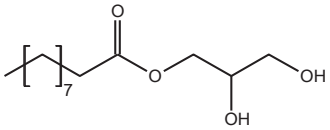
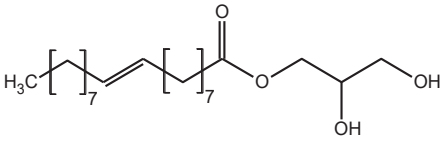
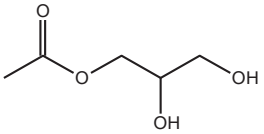
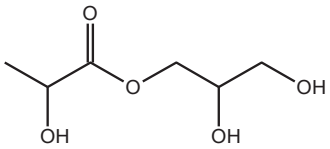
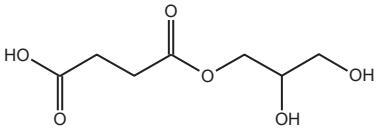
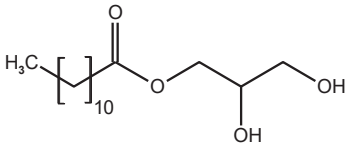
FONTE: O autor (2017).

Os MAGs equivalem a aproximadamente 70% dos emulsificantes utilizados nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Alguns dos MAGs utilizados na indústria e suas principais aplicações são apresentados na TABELA 2 (FREITAS *et al*, 2008).

Dentre os MAGs, a monolaurina (FIGURA 6) recebe bastante destaque. Também conhecida como monolaurato de glicerol ou monolaurato de glicerila, esta substância, que possui fórmula molecular $C_{15}H_{30}O_4$, e massa molar de 274,4 g mol^{-1}, apresenta alta atividade biológica como agente antibacteriano e antiviral (KABARA, 2005). Estudos têm relatado a ação antibiótica deste composto desde 1966 e em 1972, Kabara *et al.* compararam a ação de ácidos carboxílicos de cadeias médias e longas (C_6 à C_{20}) e seus derivados como agentes antimicrobianos. Os autores apontaram a eficiência do uso de ácido láurico no combate a microrganismos gram-positivos e ainda relataram que, entre os ésteres derivados dos ácidos graxos analisados, apenas a monolaurina

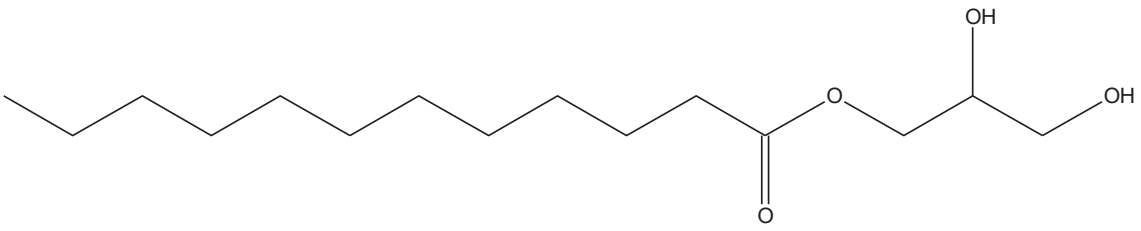
mostrou melhor ação bactericida que o ácido graxo livre correspondente (KABARA *et al.* 1972).

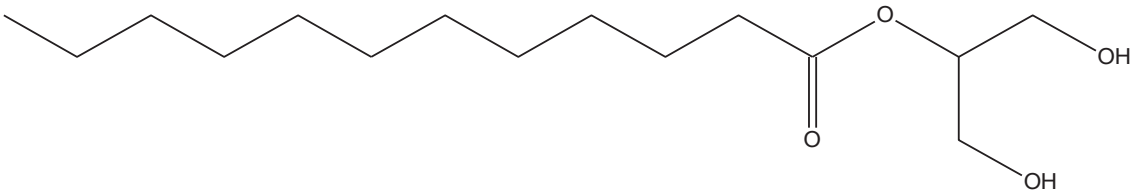
TABELA 2 – EXEMPLOS DE MAGS E SUAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES.

Monoacilgliceróis	Fórmula estrutural	Aplicações
Monocaprina		Utilizada em emulsões para a mucosa bucal como agente antiviral, bacteriano, protozoal e microbiano
Monooleína		Sistemas de liberação de fármacos e emulsificantes
Monoacetato de glicerila		Utilizado no aprimoramento de gorduras como a margarina
Monolactato de glicerila		Agente espessante para a indústria de bolos, sobremesas e cremes industriais
Monosuccinato de glicerila		Agente modificador de massas e emulsificantes para a produção de bolos industriais
Monolaurina		Utilizado como agente antiviral, antibacteriano, antiprotozoal e antimicrobiano, além de ser um dos principais agentes penetrantes para aplicações em membranas mucosas, diminuindo o tempo de início de ação de medicamentos, sem agredir o organismo

FONTE: Adaptado de Freitas et al. (2008).

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DA A-MONOLAURINA E DA B-MONOLAURINA.





FONTE: O autor (2017).

O organismo humano é capaz de sintetizar a monolaurina a partir do ácido láurico, porém a quantidade produzida por esta rota metabólica ainda não foi determinada. Além disso, a obtenção de monolaurina pode ocorrer através da hidrólise de trilaurina pela ação de lipases. Processo que é altamente reversível, sendo assim, a monolaurina (β-MAG) obtida a partir dessa quebra é reconvertida em TAG através de esterificação com os ácidos graxo livres oriundos da hidrólise (KABARA, 2005).

Em crianças no período de amamentação, a fonte destas enzimas é o leite materno, que também é rico em ácido láurico. Já em adultos, a obtenção de ácido láurico pode ser feita através do consumo de óleo de coco, que é comercializado na forma pastosa ou em cápsulas. O óleo de coco é composto, basicamente, por uma mistura de ácidos graxos de cadeia média, e ésteres derivados destas cadeias carbônicas (LIEBERMAN, ENIG e PREUSS, 2006; KABARA, 2005).

A ação como agente antiviral, antimicrobiano, antibacteriano e antiprotozoal da monolaurina, principal MAG natural, ocorre através da interação com a camada lipídica das células dos microrganismos, impedindo a proliferação dos mesmos. Outra aplicação da monolaurina é como agente penetrante em membranas mucosas, proporcionando melhorias no sistema de entrega e ação de medicamentos (FREITAS *et al.* 2009; FREITAS *et al.*, 2008).

As propriedades da monolaurina e suas aplicações industriais atribuem um elevado valor comercial, chegando a custar R$ 1.182,00/g desta substância, valor bastante elevado quando comparado ao ácido láurico, que custa aproximadamente R$ 0,30/g (SIGMA ALDRICH, 2017). Sendo assim, a transformação de ácido láurico em monolaurina através de esterificação com glicerol é muito interessante do ponto de vista econômico. A conversão ocorre, usualmente, na presença de um catalisador biológico (enzimático) ou químico (em meio homogêneo ou heterogêneo).

2.4 CATÁLISE ENZIMÁTICA

A catálise enzimática é uma rota de produção de MAGs que apresenta como vantagens: especificidade e seletividade do produto formado, processos de purificação mais simples quando comparados aos processos químicos, condições amenas de temperatura do meio reacional (40 a 70 °C), o que ocasiona menor demanda de energia, além de poucos problemas com toxicidade. Porém, apresenta tempos de reação elevados, quando comparados aos processos homogêneos convencionais, e exigem investimentos altos, podendo encarecer a produção de MAGs (SANTOS e REZENDE, 2012; FREITAS *et al.*, 2008; NOUREDDINI e MENDIKONDURU, 1997; MCNEILL *et al.*, 1990).

Fregolente *et al.* (2009) descreveram a síntese de MAGs a partir de glicerólise de óleo de soja refinado comercial, utilizando como catalisador a lipase de *Candida antactica B* imobilizada (Novozym 435). As reações foram realizadas em um reator de vidro com capacidade de 1,0 L, à temperatura de 70 °C e sob agitação constante por um período máximo de 24 h. Sendo que os acilgliceróis e ácidos graxos produzidos foram analisados por cromatografia por exclusão de tamanho e a separação e purificação do MAGs, DAGs, AGL e glicerol produzidos foram realizadas por destilação molecular. Este estudo apontou que a utilização de altas concentrações de lipases no meio reacional favoreceu a formação de MAGs, tendo sido obtidos 30 % de monoéster. Apesar de que à formação de ácidos graxos livres no final da reação foi elevada, tornou-se difícil a separação de MAGs e AGL. Após a realização de destilações moleculares consecutivas, os autores obtiveram um produto com concentração de 80 % de MAGs destilados.

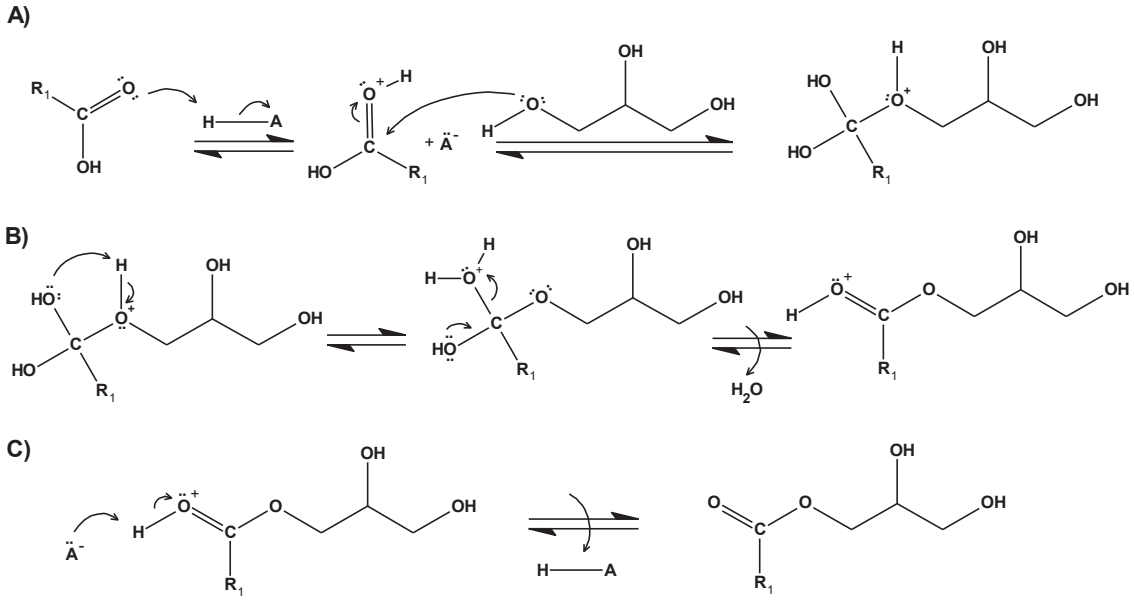
A síntese de MAGs catalisada por enzimas também foi realizada por Pereira, Silva e Langone (2004) que descreveram o processo em que utilizaram a enzima *Lipozyme* IM-20 como catalisador da reação de esterificação do ácido láurico com o glicerol e os compostos produzidos foram analisados por cromatografia em fase gasosa. A análise estatística apresentada pelos autores indicou a concentração de catalisador como o fator mais significativo na síntese de monolaurina, além disso, a temperatura do meio de reação também se mostrou uma variável significativa, porém o aumento da temperatura promoveu uma redução na seletividade na formação de monolaurina. Nas melhores condições foram obtidos 45,5% de monolaurina, 26,8% de dilaurina, 3,1% de trilaurina e 24,6% de ácido graxo não convertido.

2.5 CATÁLISE QUÍMICA HOMOGÊNEA

A reação de esterificação é geralmente conduzida em presença de catalisadores ácidos em meio homogêneo (ácido sulfúrico e ácido *p*-toluenossulfônico por exemplo), porém apresenta baixa seletividade em MAGs. Os ácidos utilizados podem provocar reações secundárias, o que promove a degradação dos ácidos graxos (oxidação, dimerização) ou do glicerol (polimerização, produção de acroleína, oxidação). Ademais, a utilização de tais substâncias pode acarretar em problemas associados à corrosão nas instalações industriais, e somando a isso, a recuperação destes catalisadores, visando a reutilização é um processo difícil (SANTOS e REZENDE, 2012).

A reação de esterificação catalisada por um ácido de Brønsted-Lowry (FIGURA 7) é iniciada pela protonação do oxigênio da carbonila com o próton oriundo do catalisador. Isto reduz a densidade eletrônica do carbono do ácido carboxílico, aumentando a sua eletrofilicidade, o que favorece o ataque nucleofílico pela hidroxila do glicerol e então o intermediário tetraédrico é formado (etapa A). Na etapa B ocorre a reestruturação da ligação C=O, o que libera uma molécula de água e forma um íon oxônio. Posteriormente, a abstração de um próton regenera o catalisador para um novo ciclo de reação e promove a formação de acilglicerol (etapa C) (MCMURRY, 1997).

FIGURA 7 – MECANISMO DE REAÇÃO PARA A ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER COM CATALISADOR ÁCIDO, EM QUE R_1 REPRESENTA GRUPAMENTO ALQUILA, HA É UM ÁCIDO PRÓTICO E A^- A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO UTILIZADO.



FONTE: Adaptado de MCMURRY (1997).

Devido aos problemas já citados, industrialmente, estes compostos são sintetizados através de reações de glicerólise (transesterificação de triacilgliceróis com glicerol) com a ação de catalisadores químicos (hidróxido de sódio, de potássio ou de cálcio) e elevadas temperaturas (210 – 260 °C). Essas reações apresentam, aproximadamente, 50% de seletividade de MAG. Todavia, por conta das condições reacionais, ocorre a formação de produtos indesejados, como por exemplo a acroleína, que atribuem características prejudiciais ao comércio e às aplicações industriais dos ésteres (FREGOLENTE *et al.*, 2009; NOUREDDINI e MENDIKONDURU, 1997).

Os processos de glicerólise utilizados na indústria de alimentos fazem uso de hidróxido de cálcio como catalisador e da adição de ácido fosfórico para suprimir a ação catalítica através da neutralização da base empregada como catalisador. Com a utilização dessas duas substâncias, o produto pode apresentar menos características indesejadas, como aroma de queimado, coloração escura e formação de espumas. Apesar disso, o uso de catalisadores em meio homogêneo apresenta como principais desvantagens a necessidade de uma etapa de neutralização, uma vez que esses são ácidos ou básicos, a grande geração de resíduos e um processo complexo de separação do catalisador (SANTOS e REZENDE, 2012; CORMA *et al.*, 1998).

2.6 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Na busca de alternativas aos processos homogêneos, estudos têm apontado a utilização de catalisadores em meio heterogêneo para a glicerólise. Dentre as vantagens do uso desse tipo de catalisador, destaca-se a facilidade de remoção do catalisador do meio reacional, possibilidade de reutilização do catalisador e diminuição no número de etapas na produção de acilgliceróis (purificação e neutralização). Além disso, são compostos que, normalmente, apresentam toxicidade baixa ou nula, vantagem considerável na utilização desse tipo de catalisador na indústria alimentícia, farmacêutica e em relação às questões ambientais (CORAZZA e HAMERSKI, 2014; MOTA e MONTEIRO, 2013). Dentre os catalisadores em meio heterogêneo, um grupo que apresenta grande potencial é o dos materiais lamelares.

2.7 MATERIAIS LAMELARES

Os materiais lamelares pertencem a uma classe especial de compostos cristalinos, nos quais os cristais são formados por unidades bidimensionais (lamelas) conectadas uma as outras por meio de ligações fracas na direção cristalográfica “c” e ligadas covalentemente ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” (CURSINO, 2014; ARIZAGA, SATYANARAYANA E WYPYCH, 2007). Diferente dos materiais tridimensionais, os compostos lamelares são classificados como bidimensionais, ou seja, crescem preferencialmente ao longo das lamelas (eixos a e b) e morfologicamente, os cristais se apresentam na forma de placas (OLIVEIRA, 2016).

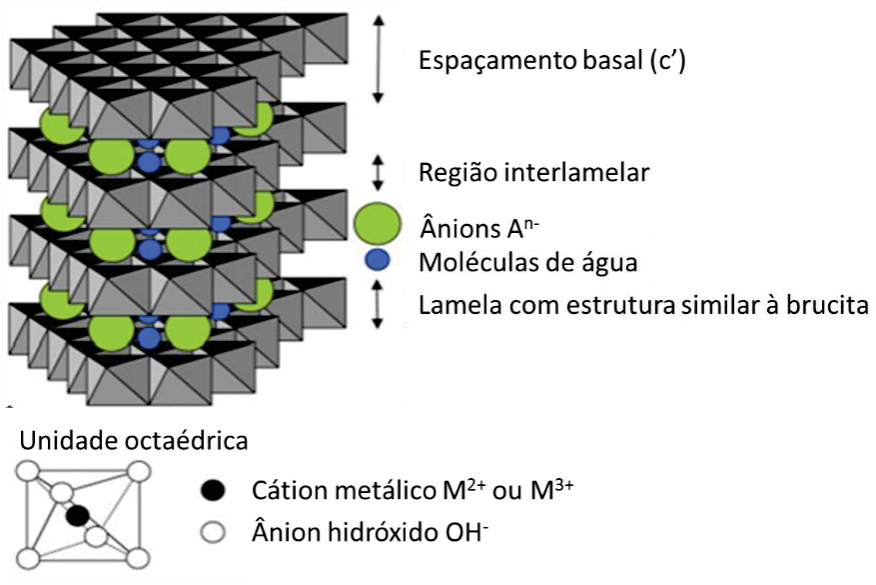
A utilização de materiais lamelares em processos catalíticos tem sido estudada por diversos autores. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresentam características estruturais em que se destaca a presença de dois cátions metálicos, sendo um bivalente e outro trivalente (FIGURA 8). Os HDLs podem ser expressos pela fórmula $[M_{1-x}^{+2}M_x^{+3}(OH)_2]^{+x}X_{x/m}^{-m}\cdot nH_2O$, em que M^{+2} é um cátion metálico bivalente, como Mg^{+2}, Cu^{+2} ou Zn^{+2}, M^{+3} é um cátion metálico trivalente, como Al^{+3}, Cr^{+3} e Fe^{+3} e X^{-m} é um ânion inorgânico ou orgânico intercalado, como CO_3^{-2}, Cl^{-1}, SO_4^{-2}. A estrutura das lamelas se assemelha a estrutura da brucita, ($Mg(OH)_2$), em que cátions Mg^{+2} estão localizados no centro de octaedros que apresentam ânions OH^{-1} em seus vértices (CORAZZA e HAMERSKI, 2014; CORDEIRO 2008; ZHOURI e HAJBI, 1999; CREPALDI e VALIM, 1998).

Cordeiro *et al.* (2012) utilizaram HDLs como catalisadores na síntese de ésteres metílicos a partir de esterificação de ácidos graxos com metanol, e obtiveram conversões acima de 90 % para as melhores condições de reação testadas. Todavia, após as reações, os sólidos recuperados foram convertidos a carboxilatos metálicos, os quais tiveram sua capacidade catalítica testada e apresentaram atividade catalítica similar à dos HDLs inicialmente analisados.

Corazza e Hamerski (2014), utilizaram HDL na obtenção de MAGs e DAGs à partir da reação de esterificação com ácido láurico e glicerol. Os autores sintetizaram e caracterizaram o HDL de Mg-Al-CO_3 pelo método de precipitação sob pH constante, e o utilizaram na reação de esterificação. Os mono, di e triacilgliceróis formados foram analisados por cromatografia em fase líquida.

Dentre os fatores avaliados pelos autores, a temperatura mostrou-se a variável mais significativa para o consumo de glicerol, uma vez que, nas reações realizadas à 180 °C, os autores obtiveram consumo de até 99 % do 1,2,3-propanotriol inserido no meio de reação, enquanto que a 100 °C esse consumo não passou de 25 %. Todavia, o aumento na temperatura acarretou numa diminuição da seletividade para MAG. O mesmo comportamento foi observado para a razão molar, outra variável avaliada pelos autores. As reações processadas com RM 1:1 (ácido láurico:glicerol) apresentaram menor consumo de glicerol, porém maior seletividade para MAG, em relação às outras razões avaliadas (2:1 e 3:1). Ademais, o uso das diferentes cargas de catalisador avaliadas (2, 5 e 8 % m m^{-1}) não apresentou diferença significativa na formação dos produtos.

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HDL E DA UNIDADE OCTAÉDRICA QUE O COMPÕE.



FONTE: adaptado de GOH *et al.* (2008).

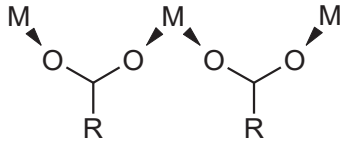
Dentre os materiais lamelares, ainda pode-se citar outra classe de catalisadores: os hidroxissais lamelares (HSLs), representados pela fórmula $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}\cdot nH_2O$, em que M^{2+} é um cátion metálico bivalente e A^{m-} é um ânion intercalado. Entre alguns ânions, encontram-se nitratos (NO_3^-), cloretos (Cl^-) e sulfatos (SO_4^{-2}). Assim como os HDLs esses sólidos também apresentam capacidade de retenção de íons, algumas moléculas orgânicas e água entre suas lamelas (ARIZAGA, SATYANARAYANA E WYPYCH, 2007).

Cordeiro (2008), utilizou hidroxinitrato de zinco para catalisar reações de esterificação e transesterificação na síntese de monoésteres graxos. Todavia, após as reações de esterificação, observou-se, com o isolamento do sólido, que o HSL havia se convertido em carboxilato de zinco. Os autores testaram a capacidade catalítica do carboxilato lamelar produzido, que apresentou alta eficiência na produção de monoésteres alquílicos, obtidos pelas reações de esterificação de ácidos graxos e/ou transesterificação de triacilgliceróis.

2.7.1 Carboxilatos metálicos

Os carboxilatos metálicos possuem um considerável interesse comercial, uma vez que podem ser utilizados como agentes secantes em tintas, anticorrosivos, lubrificantes, emulsificantes, fungicidas, na área de cosméticos e de catálise. Obtidos à partir de ácidos carboxílicos de cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas, esses compostos, também conhecidos como sabões metálicos ou sais de ácidos graxos, quando saturados, obedecem a fórmula $M^{x+}(C_nH_{2n+1}COO)_x$, e apresentam estrutura cristalina derivada da forma como os ânions carboxilatos estão coordenados aos íons metálicos. Essa coordenação pode se dar de forma monodentada, bidentada ou em forma de ponte entre os íons metálicos. No caso dos carboxilatos lamelares, os ânions estão coordenados de forma de uma ponte bidentada entre os centros metálicos, conforme apresentado na FIGURA 9 (LISBOA, 2010; RAO *et al.*, 2004; AKANNI *et al.*, 1992).

FIGURA 9 – COORDENAÇÃO DOS GRUPOS CARBOXILATOS EM FORMA DE PONTE BIDENTADA ENTRE OS SÍTIOS METÁLICOS, EM QUE M REPRESENTA UM CÁTION METÁLICO E R ÂNIONS CARBOXILATOS.

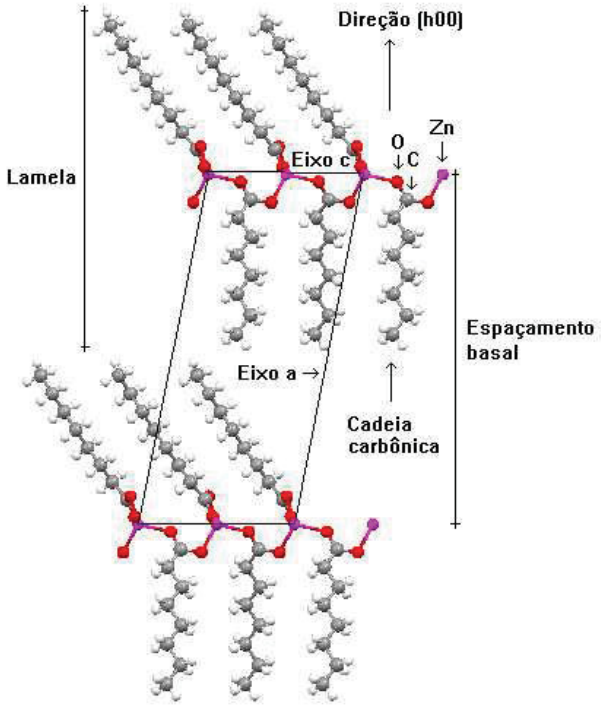


FONTE: Adaptado de LISBOA (2010).

Os carboxilatos de zinco obtidos de cadeias saturadas de ácidos carboxílicos obedecem à fórmula $Zn(C_nH_{2n+1}COO)_2$. O cátion Zn^{2+} ocupa o centro de um tetraedro regular, coordenando com dois grupos carboxilato em forma de ponte bidentada entre os centros metálicos. Ainda, existem outros fatores que afetam a formação dos carboxilatos metálicos, como a presença e a quantidade

de interações de Van de Walls entre as cadeias dos carboxilatos que, segundo Berkesi *et al.* (1995), estão entre os principais fatores que determinam a estrutura destes materiais (FIGURA 10). A estrutura dos carboxilatos de chumbo (II) segue o padrão apresentado para os carboxilatos de zinco, ânions coordenados na forma de ponte bidentada, com o cátion Pb^{2+} ocupando o centro de um tetraedro, e com as cadeias carbônicas com configuração *all-trans* (NELSON e TAYLOR, 2014).

FIGURA 10 – ESTRUTURA DO CARBOXILATO LAMELAR DE ZINCO COM BICAMADA DE ÂNIONS INTERLAMELARES.



FONTE: MARUYAMA, 2010.

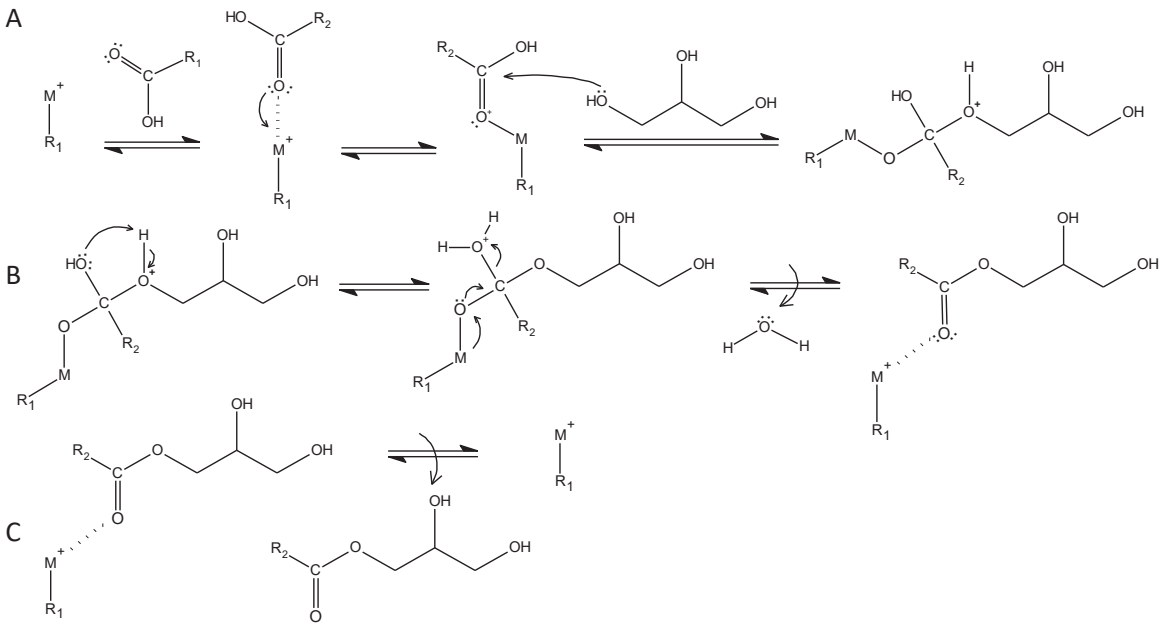
Gerds *et al.* (2012), descreveram a síntese de laurato lamelar de magnésio pelo método de precipitação e apresentaram um modelo da estrutura do carboxilato. Os autores propuseram uma estrutura formada por uma bicamada aniônica na região interlamelar. Para a síntese do laurato, os autores gotejaram uma solução de nitrato de magnésio sobre uma solução de ácido láurico, com pH ajustado para 9,0 por adição de solução de hidróxido de sódio. O sólido resultante foi separado por centrifugação, lavado com etanol e liofilizado. A proposta de uma dupla camada de ânions laurato interlamelares é controversa ao estudo realizado

por Nelson e Taylor (2014), que apontam a formação de bicamadas aniônicas apenas para cadeias carbônicas com até 12 carbonos, sendo formada uma monocamada para os lauratos, por exemplo.

Carboxilatos lamelares podem ser empregados como catalisadores bifuncionais na síntese de monoésteres graxos (RAMOS *et al*, 2015). A elevada atividade catalítica destes compostos se dá através da fusão dos sólidos, que resulta em uma desorganização das cadeias orgânicas e no rompimento de algumas ligações Zn-O, o que maximiza a exposição dos sítios catalíticos do material lamelar (BRUGNAGO, 2011). A proposta para o mecanismo do processo catalítico destas reações é explicada por Yan et al. (2009). O mecanismo proposto para o processo catalítico é apresentado em etapas na FIGURA 11.

Na etapa A do mecanismo da esterificação o oxigênio da carboxila coordena-se ao cátion metálico do carboxilato, resultando em uma estrutura que apresenta o oxônio representado como o principal contribuinte de ressonância. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do oxigênio do glicerol ao carbono carboxílico, sendo formado o intermediário tetraédrico. Na etapa B, uma molécula de água é formada e a liberação do catalisador reestabelece a ligação dupla da carboxila, liberando a molécula de água produzida. Neste processo de liberação ocorre o rompimento da ligação metal-oxigênio e o acilglicerol é produzido, disponibilizando o catalisador para um novo ciclo catalítico (etapa C) (YAN et al, 2009).

FIGURA 11 – PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO DE CARBOXILATOS METÁLICOS, EM QUE M^+ O SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS DO CATALISADOR, R_1 REPRESENTA ÂNIONS CARBOXILATO DO CATALISADOR E R_2 REPRESENTA UM GRUPAMENTO ALQUILA.



FONTE: Adaptado de YAN et al, 2009.

Ramos et al. (2015), utilizaram carboxilatos lamelares de zinco para catalisar as reações de transesterificação e esterificação simultâneas do óleo de palma com alta acidez. Os resultados apresentados pelos autores apontam que os carboxilatos de zinco obtiveram taxas de conversão de esterificação superiores a 90% em 14 das 19 reações analisadas, sendo que duas são testes de reuso do catalisador (94,2% e 93,5% de conversão para o primeiro e o segundo reuso, respectivamente). Os autores, ao analisarem os difratogramas de raios X do catalisador antes e após os usos, ainda observaram que a estrutura lamelar do catalisador era preservada, porém, a composição química do mesmo foi alterada, uma vez que se observou o aumento do espaçamento basal, devido à substituição dos íons laurato por outros íons de maior comprimento de cadeia provenientes do óleo de palma utilizado. Todavia, a atividade catalítica se manteve, mesmo após as alterações.

Lisboa *et al.* (2012), também utilizaram carboxilatos lamelares de metais para catalisar reações de esterificação de ácidos graxos. Os autores sintetizaram lauratos de cobre (II), manganês (II), lantânio (III) e níquel (II) pelo método de precipitação. O planejamento fatorial utilizado pelos autores envolveu o uso dos carboxilatos em condições reacionais que variaram a temperatura, a razão molar álcool:ácido graxo e a carga de catalisador (% em massa). Os resultados apontaram que o aumento da temperatura acarretou em uma maior conversão do ácido graxo em éster. Já, para a razão molar, o aumento da quantidade de álcool

gera uma diminuição do rendimento da reação. Os compostos apresentaram atividades catalíticas similares para a esterificação metílica do ácido láurico, obtendo conversões de aproximadamente 80 e 90% nas melhores condições analisadas. Todavia, apenas o laurato de manganês apresentou atividade catalítica considerável para a esterificação com etanol, apresentando aproximadamente 75% de conversão na melhor condição reacional. Nos testes de reuso dos catalisadores, os carboxilatos de níquel e manganês não foram recuperados. Para o laurato de cobre, o 2º e o 3º ciclo de uso apresentaram rendimento similar ao primeiro uso.

Os carboxilatos metálicos têm sido estudados por alguns autores como potenciais catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos com glicerol. Macierzanka e Szelag (2004) analisaram a capacidade catalítica de carboxilatos de zinco frente às reações de esterificação de ácidos graxos. Os autores testaram 4 carboxilatos nas reações de esterificação dos ácidos láurico, mirístico, palmítico e esteárico com glicerol. O objeto de interesse dos autores foi a produção de MAG, uma vez que, como já tratado anteriormente, estes apresentam propriedades emulsificantes. Os autores averiguaram a atividade dos diferentes catalisadores em condições reacionais específicas. Foram analisadas a temperatura reacional, carga de catalisador, além da especificidade na formação de MAG de cada ácido graxo testado. Os resultados indicaram que a esterificação do ácido láurico com o glicerol, catalisada pelo laurato de zinco, apresentou maior especificidade em relação à formação de MAG em um menor tempo de reação. Porém todos os ácidos graxos tiveram rendimento entre 43 e 47 % na formação de MAG. Ainda, os autores concluíram que a presença dos carboxilatos de zinco forma microemulsões com o glicerol e os ácidos graxos, o que favorece a reação (MACIERZANKA e SZELAG, 2004). Os autores determinaram as melhores condições de uso de carboxilatos de zinco na esterificação, porém não verificaram a possibilidade de recuperação dos sólidos e não testaram a capacidade de reutilização dos mesmos.

As vantagens do uso de catalisadores em fase heterogênea, a atividade catalítica apresentada por carboxilatos lamelares e poucos estudos que relatam o uso destes materiais na obtenção de MAG (MACIERZANKA e SZELAG, 2004), justificam a utilização de lauratos de zinco e de chumbo II na esterificação do ácido láurico com glicerol. Além disso, testes de reuso dos carboxilatos metálicos

na síntese de acilgliceróis não foram encontrados na literatura, sendo esta uma das principais vantagens da utilização da catálise heterogênea.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Síntese da monolaurina a partir da reação de esterificação do ácido láurico com o glicerol utilizando, como catalisadores, os lauratos lamelares de Zn^{2+} ou de Pb^{2+}.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos lauratos lamelares de Zn^{2+} e de Pb^{2+}.
- Caracterização dos materiais lamelares, antes e após o uso como catalisadores, utilizando técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura.
- Síntese da monolaurina pela esterificação de ácido láurico com glicerol PA utilizando lauratos lamelares de Zn^{2+} ou de Pb^{2+} como catalisadores.
- Caracterização dos produtos de reação utilizando cromatografia em camada delgada, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e cromatografia em fase gasosa.
- Determinação das melhores condições de síntese da monolaurina com o auxílio de planejamento fatorial (razão molar ácido láurico:glicerol, temperatura e quantidade mássica de catalisador).
- Realização de testes de reuso dos catalisadores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

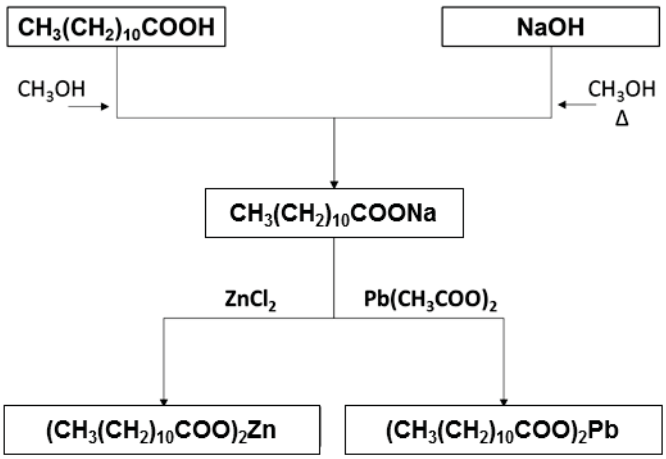
4.1 MATERIAIS

No presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de chumbo II triidratado PA, ácido clorídrico PA, ácido láurico PA, brometo de potássio PA, cloreto de zinco PA, clorofórmio deuterado PA, etanol PA, glicerol PA, hexano PA, hidróxido de sódio PA, metanol PA, propanona PA, solução de fenolftaleína alcoólica em concentração 1% (m v^{-1}), tetraidrofurano PA.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese dos lauratos lamelares, cujo esquema é mostrado na FIGURA 12, foi realizada pelo método de precipitação.

FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO ESQUEMA SIMPLIFICADO DA SÍNTESE DE LAURATO DE Zn^{2+} E Pb^{2+} PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO.



FONTE: Adaptado de LISBOA, 2010.

4.2.1 Laurato de zinco

Foram solubilizados 9,25 g de ácido láurico em 100mL de metanol e, em seguida, a solução ácida foi neutralizada estequiometricamente com a adição de uma solução metanólica de hidróxido de sódio, que fora preparada adicionando-se 1,72 g de NaOH a 150 mL de metanol aquecido a 50 °C. A reação procedeu sob agitação e o pH da solução resultante ficou entre 6 e 7. Neste ínterim, 2,93 g de cloreto de zinco foram solubilizados em 60 mL de água destilada. A solução

aquosa de zinco foi adicionada lentamente (gota a gota) sobre a solução metanólica de laurato de sódio, que continuou sob agitação. Ao final, o sólido resultante foi filtrado (por filtração a vácuo) e lavado 3 vezes com propanona e 3 vezes com água destilada e posto para secar em estufa à 60 °C por 12 h. Após seco, o sólido foi levado para as caracterizações (LISBOA, 2010).

4.2.2 Laurato de chumbo II

A síntese de laurato de chumbo é baseada na do carboxilato de zinco, porém é utilizado o acetato de chumbo II triidratado. Foi solubilizado 0,75 g de ácido láurico em 70 mL de metanol e essa solução foi neutralizada pela adição de uma solução contendo 0,15 g de hidróxido de sódio dissolvido em 30 mL de metanol. Em paralelo, uma solução aquosa de acetato de chumbo II triidratado foi preparada com a adição de 0,67 g do sal em 60 mL de água destilada. A solução aquosa do metal bivalente foi adicionada lentamente (gota a gota) sobre a solução metanólica de laurato de sódio, que estava sob agitação. O sólido produzido foi lavado 3 vezes com uma solução de etanol:hexano (1:1 v v^{-1}) e 3 vezes com água destilada e posto para secar em estufa à 60 °C durante a noite. Após seco, o sólido foi levado para as caracterizações.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LAURATOS LAMELARES

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de raios X foram obtidas em um difratômetro de raios X *Shimadzu* DRX-6000 com radiação Cu Kα (λ = 0,15418 n*m*) operando a 40 kV e 20 mA, disponível no departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A velocidade de varredura é de 1º 2θ min^{-1} de 2 a 60° em 2θ. A distância interplanar basal nos difratogramas foi obtida através dos picos apresentados na região entre 2 e 30° em 2θ, na qual a lei Bragg (Equação 1) se aplica:

$$2\,d\,\mathrm{sen}\theta = m\lambda \qquad \text{Equação 1.}$$

Em que m (número inteiro, 1,2,3...), d (distância interplanar, em nm), λ (comprimento de onda, em nm) e θ (ângulo de Bragg, em °).

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e aquisição de 64 varreduras em um espectrofotômetro Bomem MB Series e FTIR Spectrometer Varian 660-IR (Palo Alto, EUA), disponível no Departamento de Química da UFPR, a partir de pastilhas contendo 1 % de amostra em relação à massa de KBr.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA) foram realizadas em um equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®, disponível no Departamento de Química da UFPR, sob fluxo de oxigênio e nitrogênio, cadinhos de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e na faixa de temperatura de 20 – 1000 °C.

4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em um equipamento NETZSCH – DSC 200 FB Maia, disponível no Departamento de Química da UFPR, em que aproximadamente 10 mg de cada amostra foram pesadas e colocadas em cadinhos de alumínio. A análise calorimétrica foi conduzida em atmosfera de N_2, sob fluxo de 40 mL min^{-1}, com aquecimento à partir de 20 a 170 °C, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min^{-1}. A calibração deste equipamento foi realizada com Indio (PF = 107°C)

4.4 SÍNTESE DE ACILGLICERÓIS

As reações de síntese dos acilgliceróis foram realizadas através da esterificação do ácido láurico com o glicerol, catalisada pelos carboxilatos lamelares de zinco e de chumbo, e foram conduzidas em um reator *Büchiglass*, com volume de 100 mL. Em todos os experimentos, a rotação do rotor de agitação foi fixada em 500 rotações por minuto (rpm).

O tempo de reação foi determinado por estudo cinético sob as condições fixadas: catalisador laurato de zinco, temperatura de 170 °C, razão molar (ácido

láurico/glicerol) 1:1, carga de catalisador 5 % em massa em relação ao ácido láurico. Foram realizados ensaios nos tempos de 30 min, 1 h, 2 h e 4 h.

Através da determinação de tempo ideal de reação, foram realizados experimentos de um planejamento fatorial 2^3, em que as variáveis foram: temperatura, quantidade de catalisador e razão molar (ácido láurico:glicerol), discriminados na TABELA 3.

TABELA 3 – VARIÁVEIS AVALIADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.

Variável	Mínima	Máxima
Temperatura (°C)	140	170
Carga de catalisador (%)	2	5
Razão molar	1:1	3:1

FONTE: O autor (2017).

Os experimentos realizados no planejamento fatorial, aplicado para os dois catalisadores utilizados, podem ser encontrados na TABELA 4, em que o nível (+) representa os maiores valores avaliados e o nível (-) os menores.

TABELA 4 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3.

ENSAIO	TEMPERATURA	CATALISADOR	RAZÃO MOLAR
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9		PC*	
10		PC*	
11		PC*	

*PC corresponde ao ponto central, realizado em triplicata.

Os reagentes e o catalisador foram pesados e transferidos para o vaso de reação, cujo banho de óleo do reator estava pré-aquecido à 60 °C. Após a realização de cada experimento, o catalisador foi separado por centrifugação, em uma centrifuga CIENTEC CT 6000, à uma velocidade de 3.500 rpm, por 5 min. O

sobrenadante foi reservado e os catalisadores foram submetidos às lavagens com etanol:hexano (razão 1:1 vv^{-1}) até se obter um sobrenadante incolor. Após secos em estufa à 60°C por 12 h, os sólidos recuperados foram destinados às caracterizações.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ACILGLICERÓIS SINTETIZADOS

4.5.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

Amostras dos produtos de reação foram submetidas à cromatografia em camada delgada (CCD), em placas de sílica, com fase móvel composta por uma mistura de tolueno, clorofórmio e propanona (razão 7:2:1 vv^{-1}), para proceder a separação e confirmar a presença de mono, di e triacilgliceróis. O preparo das amostras foi realizado pela diluição de 100 mg de amostra em 1 mL da solução de fase móvel, adaptado de Fontana *et al.* (2009).

4.5.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H)

As caracterizações e quantificações dos acilgliceróis foram realizadas através dos núcleos de ^{1}H. Os espectros de RMN de ^{1}H foram adquiridos a temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN Bruker DPX 200 (Billerica, EUA), disponível no Departamento de Química da UFPR, 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 ^{1}H foram processados com o auxílio do programa TOPSPIN aplicando-se inicialmente uma multiplicação exponencial dos FIDs 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 (δ) com o TMS em 0,00 ppm como referência interna e o solvente utilizado foi clorofórmio deuterado.

4.5.3 Cromatografia em fase gasosa (CG)

Para a quantificação de monolaurina nas amostras foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu GC2010 Plus (GC-FID) com injeção automática e detecção por ionização de chama. A coluna cromatográfica utilizada foi da marca Agilent modelo Select Biodiesel (15 m x 0,32mm; 0,10 µm) com volume de injeção

de 1,0 µL e razão de divisão de amostra de 1:10. A temperatura do injetor estava configurada para 380 °C, enquanto a temperatura do detector era 400 °C. Os gases que compuseram o sistema cromatográfico foram: hélio (30,9 mL min^{-1}) como gás de arraste e ar sintético (400,0 mL min^{-1}), hidrogênio (40,0 mL min^{-1}) e nitrogênio (40,0 mL min^{-1}) para compor o sistema de detecção. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C e final de 380 °C. A quantificação dos acilgliceróis foi feita por calibração externa utilizando padrão de monolaurina e o ácido láurico em concentrações variando entre 50 e 1000 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 (R^2). Todos os padrões utilizados foram da marca Sigma Aldrich em nível de pureza analítica para cromatografia. Tanto as amostras quanto os padrões foram derivatizados com *n*-metil-*n*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida, também da marca Sigma Aldrich. A reação de derivatização foi realizada com auxílio da norma EN 14105:2011 e consistiu no preparo de 500 µL de solução do produto para cada um dos experimentos, em uma concentração de 1000 ppm. Às soluções, armazenadas em Vials, foram adicionados 100 µL do derivatizante. Os Vials foram vedados e levados a banho de imersão à 60 °C por 20 minutos. Após este processo, as amostras, já derivatizadas, foram destinadas à análise cromatográfica.

4.5.3.1 Quantificação de ácido láurico consumido e seletividade em monolaurina

A determinação da quantidade de ácido láurico consumido no meio de reação (% AGC) foi realizada com o auxílio da Equação 2. Os valores de porcentagem de ácido graxo inicial (% AGI) foram calculados pela média das massas utilizadas nos ensaios que utilizaram as diferentes razões molares estudadas e estão listados na TABELA 5. Os valores de porcentagem de ácido graxo livre (% AGL) foram determinados através de análise cromatográfica.

$$\% \text{ AGC} = 100 - \frac{\% \text{ AGL} \times 100}{\% \text{ AGI}} \qquad \text{Equação 2.}$$

Em que % AGC é a quantidade porcentual de ácido graxo consumido na esterificação, % AGI é a porcentagem de ácido graxo livre no meio reacional antes da reação e % AGL é a porcentagem de ácido graxo livre no meio de reação após a esterificação, determinada por cromatografia.

TABELA 5 – VALORES CALCULADOS PARA A PORCENTAGEM DE ÁCIDO GRAXO LIVRE NO SISTEMA ANTES DO INÍCIO DA REAÇÃO, DE ACORDO COM A RM (ÁCIDO LÁURICO:GLICEROL) UTILIZADA.

RAZÃO MOLAR	AGI (%)
1:1	68,5
2:1	81,3
3:1	86,7

FONTE: O autor (2017).

Os valores de % AGL foram estimados com o auxílio da curva de calibração obtida por injeção de ácido láurico com concentrações entre 62,5 e 1500 partes por milhão (ppm), da qual foi possível determinar a equação para o cálculo desta concentração (Equação 3). O valor de R^2 para este modelo foi de 0,9693, o que sugere a sua credibilidade.

$$y = 976{,}16\ C_{AGL} - 140009 \qquad \text{Equação 3.}$$

Em que C_{AGL} é a concentração, em ppm, de ácido graxo nas amostras avaliadas e y é o valor da integração da área do pico obtido para o ácido láurico nos cromatogramas.

Os valores de % MAG foram estimados com o auxílio da curva de calibração obtida por injeção, no CG, de padrão derivatizado de monolaurina com concentrações entre 62,5 e 1000 ppm, da qual foi possível determinar a equação para o cálculo desta concentração (Equação 4). O valor de R^2 para este modelo foi de 0,975, o que sugere a sua credibilidade. A seletividade para monolaurina foi calculada em relação aos acilgliceróis formados, ou seja, desconsiderando a % AGL nos produtos (Equação 5).

$$y = 943{,}6\ C_{MAG} - 103143 \qquad \text{Equação 4.}$$

Em que C_{MAG} é a concentração, em ppm, do MAG nas amostras avaliadas e y é o valor da integração da área do pico obtido para a monolaurina nos cromatogramas.

$$\% \text{ MAG} = \left(\frac{C_{MAG}}{C_A - C_{AGL}}\right) \times 100 \qquad \text{Equação 5.}$$

Em que % MAG é o valor da porcentagem de monolaurina em relação aos acilgliceróis formados, C_{MAG} é a concentração, em ppm, de monolaurina, C_A é a concentração da solução mãe, em ppm, C_{AGL} é a concentração, em ppm, de ácido láurico livre nas amostras avaliadas.

4.6 TESTES DE REUSO

Os testes de reuso dos lauratos lamelares foram realizados após os sólidos serem recuperados e lavados com etanol:hexano (razão 1:1 v v^{-1}) até se obter um sobrenadante incolor. As reações foram procedidas nas melhores condições encontradas para cada um dos planejamentos fatoriais, porém com temperatura fixada em 140 °C. Após o reuso, os carboxilatos foram novamente lavados, como descrito no item 4.4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização dos sólidos catalíticos produzidos e nas análises dos produtos das reações de esterificação, bem como os resultados dos testes de reuso dos catalisadores e a caracterização após os reusos são apresentados nos itens a seguir. Também são apresentadas as discussões envolvendo a seletividade para cada catalisador e as melhores condições de obtenção de monolaurina.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

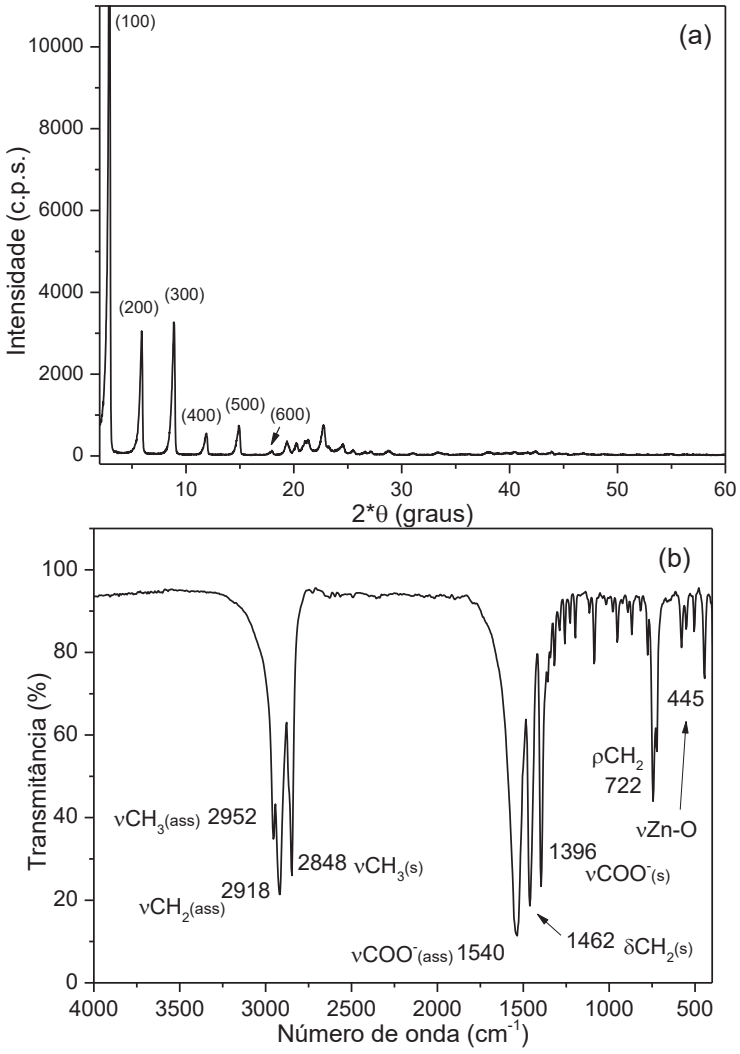
5.1.1 Laurato de Zinco

A partir do difratograma de raios X do laurato de zinco (FIGURA 13a), é possível observar a presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (*h*00), caracterizando a estrutura lamelar de carboxilatos. Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 18º (em 2θ). O espaçamento basal calculado pela lei de Bragg para esta amostra foi de 29,7 Å. Na região entre 18 e 25° (em 2θ), são observados picos que podem ser atribuídos à desorganização estrutural dos ânions laurato intercalados entre as lamelas, que causam o espalhamento da radiação. Não há indícios da presença de óxido de zinco na amostra, uma vez que os picos referentes a este composto apareceriam no difratograma na região acima de 30° (em 2θ) (RAMOS et al, 2015; LISBOA, 2010).

O espectro do IVTF (FIGURA 13b) apresenta deformações axiais comuns das ligações C–H de CH_3 e de CH_2 em cadeias alifáticas, bandas na região entre 3000 e 2840 cm^{-1}, além da banda característica da deformação angular destas mesmas ligações em 1463 cm^{-1}, e das ligações C–O dos íons carboxilato (1540 e 1396 cm^{-1}), além da banda em 722 cm^{-1}, atribuída às deformações angulares assimétricas dos grupamentos CH_2. Os desdobramentos apresentados na região entre 1550 e 1390 cm^{-1} são característicos para a ligação que ocorre entre o ânion carboxilato e o zinco (OTERO et al, 2014).

A diferença entre as bandas ($\Delta\nu$) referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo COO^- (1540 e 1398 cm^{-1}, respectivamente) indica que os ânions carboxilatos estão coordenados de forma de ponte bidentada entre os íons metálicos. Não é encontrada a banda referente ao estiramento da ligação C=O, na região de 1700 cm^{-1}, o que indica que não há ácido láurico não reagido na amostra analisada. Também não são encontradas as bandas referentes à deformação angular no plano de C–O–H (1378 cm^{-1}), o que indica que não há a presença de hidróxidos do metal na amostra (NELSON e TAYLOR, 2014; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2010; LISBOA, 2010; NAKAMOTO, 2009; CORDEIRO, 2008).

FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (b) DO LAURATO DE ZINCO.



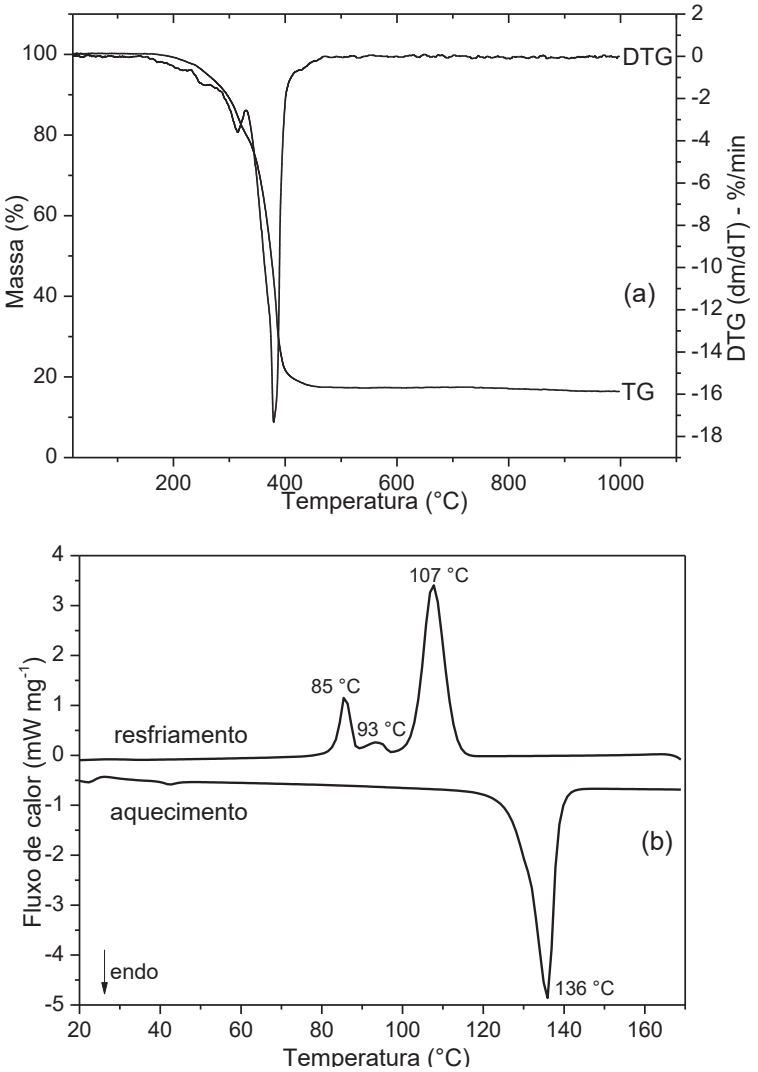
FONTE: O autor (2017).

A análise termogravimétrica (TGA) mostra processos característicos da classe de compostos a qual pertence o laurato de zinco (AKANNI et al, 1992). Na curva de TG (FIGURA 14a) é possível perceber que não houve variação de massa até a análise atingir a temperatura de 160 °C, o que sugere que o composto está anidro. A ausência de água está de acordo com o resultado da análise do IVFT, que não apresentou nenhuma banda referente à presença da ligação O-H de moléculas de água. Através da curva de TGA foi possível observar uma perda de massa acentuada entre 222 e 428°C, oriunda do processo de oxidação dos resíduos de evaporação gerados durante a decomposição térmica do composto. A curva de DTG indica que este fenômeno ocorre em duas etapas principais, sendo elas em 314 e 380 °C. Além disso, é possível averiguar a composição mássica do laurato de zinco, uma vez que, em teoria, a porcentagem mássica de óxido de zinco esperada na decomposição do carboxilato é de 17,56 % e na análise, o resultado obtido para essa composição foi de 18,45 %, sendo próximo do valor calculado, o que indica um alto grau de pureza do material. A decomposição do ZnL ocorre entre 200 e 470 °C, quando a massa do produto resultante da decomposição, óxido de zinco, mantêm-se constante até a temperatura máxima de aquecimento (1000 °C).

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), mostraram um comportamento esperado para o ZnL uma vez que o ponto de fusão observado na curva de aquecimento foi 136 °C (FIGURA 14b) e, na literatura, é citado que este composto apresenta faixa de ponto de fusão entre 133 e 137 °C (TAYLOR e ELLIS, 2008). Todavia, o pico não apresenta uma gaussiana perfeita, indicando uma sobreposição de picos em 130 °C. Isso ocorre devido ao aumento da temperatura, que rompe as interações de van der Waals entre os grupamentos alquila, o que permite a rotação das ligações dos grupos metilênicos da cadeia.

No resfriamento do carboxilato, o resultado da análise apresenta três picos em temperaturas distintas (85, 93 e 107 °C). Tal comportamento é explicado por Nelson e Taylor (2014), e deve-se às transições entre fases mesomórficas dos carboxilatos, que se comportam como um cristal líquido

FIGURA 14 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (a) E CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (b) DO LAURATO DE ZINCO.



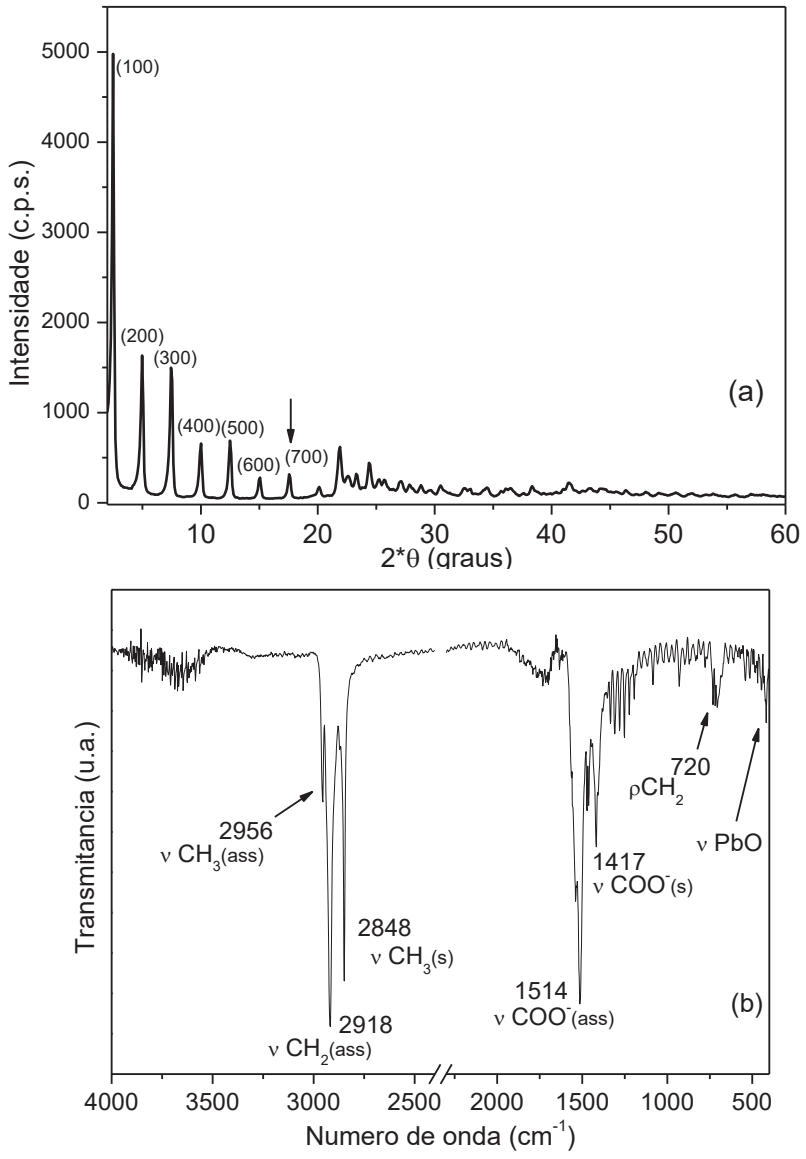
FONTE: O autor (2017).

5.1.2 Laurato de Chumbo

A análise do difratograma de raios X do laurato de chumbo II (FIGURA 15a) apresenta picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (*h*00), o que demonstra que o composto possui uma estrutura lamelar. Ao utilizar o programa *Chystallographica Seach Match* (Versão 2.1.1.1) foi possível indexar o difratograma em relação ao banco de dados do programa (PDF Number – 9-712). O espaçamento basal calculado para esta

estrutura lamelar é de 35,1 Å, sendo próximo do reportado pelo software supracitado (35,39 Å). A análise do difratograma ainda permite concluir que não há contaminação do material lamelar com óxido de chumbo, cujo difratograma apresenta picos entre a região compreendida entre 28 e 60° (em 2θ) (LISBOA, 2010; STILLMAN, ROBINS e SKYLLAS-KAZACOS, 1984).

FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (b) DO LAURATO DE CHUMBO II.



FONTE: O autor (2017).

Assim como no laurato de zinco, o espetro de IVTF do laurato de chumbo II (FIGURA 15b) apresenta as deformações axiais características de cadeias carbônicas alifáticas, que compõem o ânion laurato, bandas em 2956 e 2848 cm-

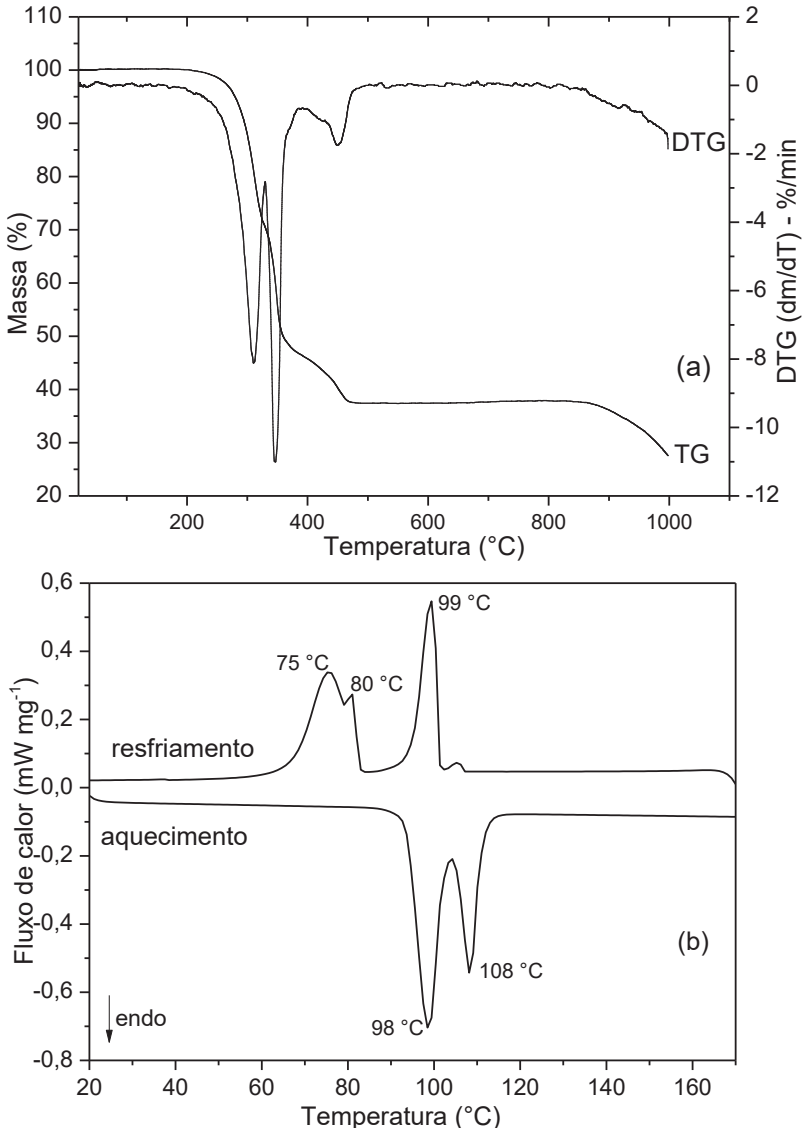
^{1}, referentes ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, para a ligação C–H do grupo CH_3. Também é possível identificar uma banda em 2918 cm^{-1}, que é vibração relativa ao estiramento assimétrico da ligação C–H do grupamento CH_2. A variação da distância entre as bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico ($\Delta\nu$) do ânion COO^-, aproximadamente 100 cm^{-1}, sugere que, também para o laurato de chumbo II, os ânions carboxilatos estão coordenados em forma de ponte bidentada aos íons Pb^{+2} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2010; LISBOA, 2010).

O resultado das análises térmicas (TGA/DTG) para o laurato de chumbo II (FIGURA 16a) seguiu o padrão esperado para esta classe de materiais, assim como ocorrido para o carboxilato de zinco. Por ser um composto hidrofóbico, não é possível observar variação na massa do composto até 194 °C, quando se inicia a decomposição do carboxilato analisado. As curvas de TGA/DTG mostram que a decomposição termina em 477 °C, tendo três eventos térmicos relacionados à uma grande perda de massa (312, 346 e 449 °C), possivelmente oriundos da oxidação da matéria orgânica do material analisado. Após 480 °C, a quantidade de massa se mantém estável, correspondendo à aproximadamente 37,4% da massa de laurato de chumbo II utilizada para a análise. Tal porcentagem aproxima-se da porcentagem mássica calculada de óxido de chumbo II, que é de 36,9%. Todavia, analisando a curva de TGA é possível observar que a partir de 860 °C, uma nova perda de massa ocorre, possivelmente oriunda da sublimação do óxido de chumbo II, que ocorre em temperatura de 880 °C.

As curvas de DSC do laurato de chumbo II apresentam características esperadas para fusão e cristalização do sólido (FIGURA 16b). A curva de aquecimento apresenta dois fenômenos endotérmicos, o primeiro, em 98 °C, pode ser referente à transição entre as fases cristalinas do carboxilato e o segundo, em 108 °C, possivelmente representa a fusão isotrópica dos cristais. No resfriamento do laurato de chumbo II, assim como no carboxilato de zinco, a cristalização ocorre em eventos diferentes, possivelmente decorrentes da formação de diferentes fases mesomórficas dos cristais (NELSON e TAYLOR, 2014).

A caraterização indicou que os catalisadores foram sintetizados corretamente, o que possibilitou o seu emprego nas reações de esterificação.

FIGURA 16 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (a) E CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (b) DO LAURATO DE CHUMBO II.



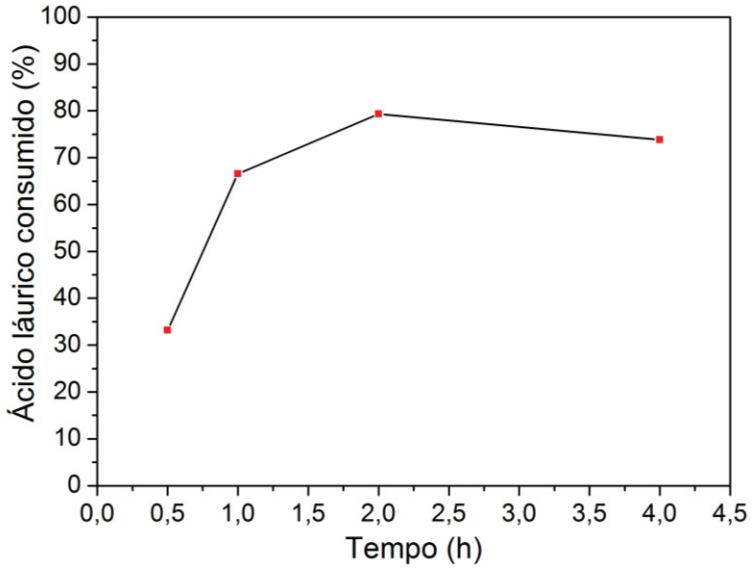
FONTE: O autor (2017).

Uma observação importante gerada através da interpretação das curvas de análise térmica dos dois materiais é que o uso como catalisador é possível até temperaturas de cerca de 200°C, onde o material é estável. Em todos os casos do uso como catalisador, como é o caso dos experimentos realizados nesse trabalho, o material se encontra no estado fundido no meio reacional. Sendo assim, as os sólidos sintetizados foram utilizados nas reações de esterificação.

5.2 SÍNTESE DOS ACILGLICERÓIS

Foram realizadas reações com diferentes tempos para verificar o consumo de ácido láurico do meio de reação. A análise foi realizada com o ZnL, sob a temperatura de 170 °C, utilizando-se 5 % em massa de catalisador e com RM (ácido láurico:glicerol) de 1:1. Tais condições foram escolhidas com base no trabalho de Macierzanka e Szelag (2004). Os resultados obtidos indicaram que a partir de 2 h o consumo de ácido láurico manteve-se constante (FIGURA 17). Além disso, os autores indicam que neste tempo a seletividade de monolaurina é máxima para as reações de esterificação do ácido láurico com o glicerol.

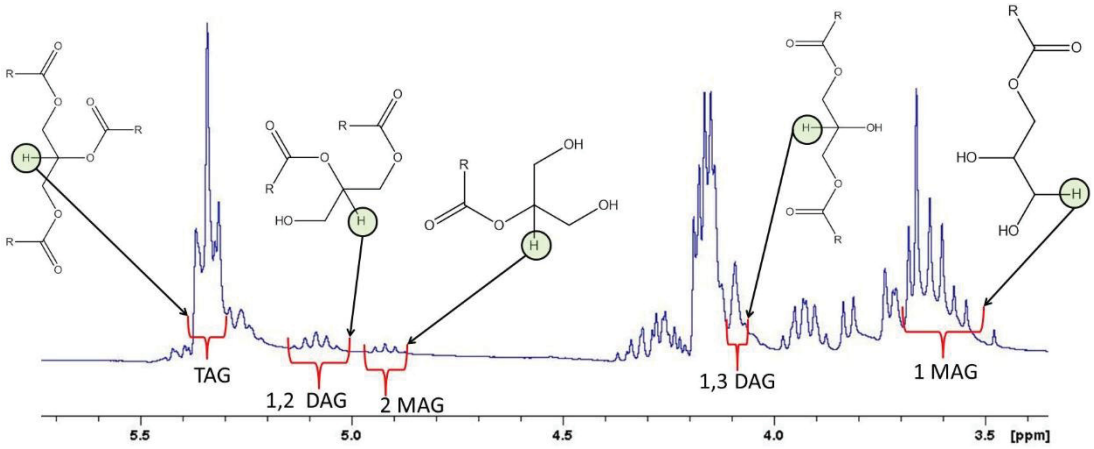
FIGURA 17 – MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO NOS TEMPOS ENTRE 0,5 E 4 H. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: T = 170 °C, CATALISADOR: LAURATO DE ZINCO, % CAT.: 5 %, RAZÃO MOLAR (ÁCIDO LÁURICO:GLICEROL) 1:1.



FONTE: O autor (2017).

Para analisar a formação de MAG, DAG e TAG, foram empregados os deslocamentos químicos dos espectros de RMN ^{1}H referentes aos acilgliceróis produzidos pela esterificação (FIGURA 18), definidos com base no trabalho de Jin *et al.* (2007). Os valores dos deslocamentos químicos selecionados para cada acilglicerol analisado são apresentados na TABELA 6.

FIGURA 18 – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE UMA AMOSTRA DE MONOACILGLICERÓIS, DIACILGLICERÓIS E TRIACILGLICERÓIS.



FONTE: O autor (2017).

TABELA 6 – DESLOCAMENTO QUÍMICO REFERENTE AOS MAG, DAG E TAG.

COMPONENTE	Δ (ppm)	MASSA MOLAR TEÓRICA (g mol^{-1})
TAG	5,15-5,22	638,9
1,2 DAG	5,06-5,2	456,6
1,3 DAG	4,0-4,06	
1 MAG	3,5-3,66	274,3
2 MAG	4,9-5,0	

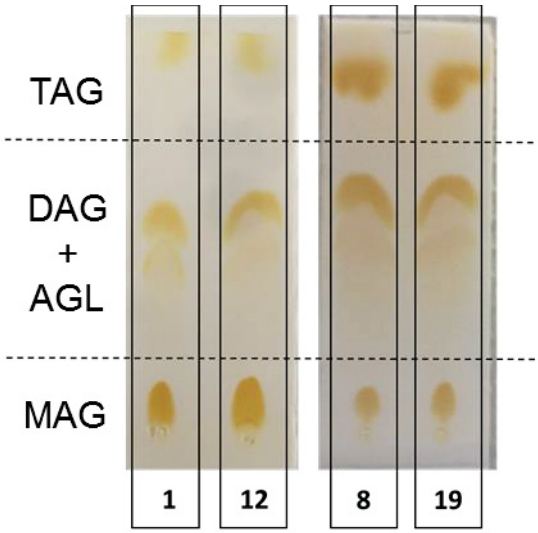
FONTE: O autor (2017).

Os valores obtidos pela interpretação dos espectros de RMN ^{1}H (Anexo I) foram utilizados inicialmente para indicar a presença dos acilgliceróis produzidos. Todavia, a quantificação realizada por essa técnica não foi apresentada, pois os valores obtidos divergem dos resultados das análises cromatográficas deste trabalho, e de resultados apresentados na literatura para a seletividade de MAG em reações de esterificação catalisada por carboxilatos lamelares (MACIERZANCA e SZELAG, 2004). Ainda, nas análises dos espectros obtidos foi possível observar a sobreposição de sinais nas regiões dos deslocamentos químicos dos acilgliceróis, indicados por Jin et al. (2007).

A CCD também foi utilizada para análises qualitativas de formação de MAG, DAG e TAG, e indicam a presença dos três acilgliceróis nas amostras testadas: amostras 1 e 8, para as reações realizadas com ZnL, e 12 e 19, para as amostras com PbL. Em todas as amostras analisadas, foi possível observar a

presença de bandas de MAG, TAG e uma banda mista de DAG + AGL (FIGURA 19). Os valores de RF encontrados para as corridas realizadas são condizentes aos apresentados por Fontana *et al.* (2009).

FIGURA 19 – RESULTADOS OBSERVADOS PARA A ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA REALIZADA COM AS AMOSTRAS 1, 12, 8 E 19 (TABELA 7), EM QUE TAG É TRIACILGLICEROL, DAG É DIACILGLICEROL, AGL É ÁCIDO GRAXO LIVRE E MAG É MONOACILGLICEROL.



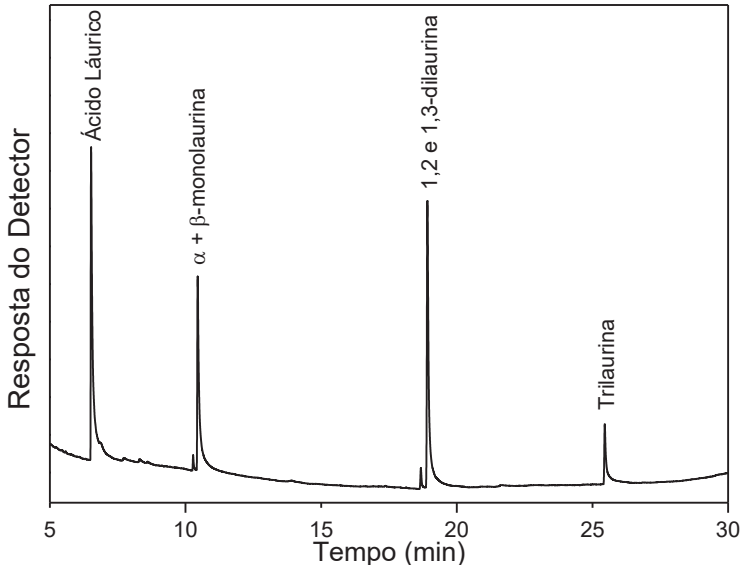
.FONTE: O autor (2017).

O perfil dos cromatogramas obtidos pela análise dos produtos do planejamento fatorial é apresentado na FIGURA 20. É possível observar que os tempos de retenção (t_R) para o ácido láurico, monolaurina, dilaurina e trilaurina foram, aproximadamente, 6,5, 10,5, 18,9 e 25,4 min, respectivamente.

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser algo inconveniente, e para contornar este problema e obter uma boa estimativa dos erros, faz-se necessária a inclusão de um experimento no centro do planejamento fatorial, em que o valor médio de todas as variáveis seja empregado (PERALTA-ZAMORA *et al*, 2005). Os ensaios 9, 10 e 11 e 20, 21 e 22 (TABELA 7) representam os pontos centrais do planejamento fatorial aplicado para as reações catalisadas por laurato de zinco e de chumbo, respectivamente.

Os ensaios 23 e 24 apresentam os dados das reações de conversão térmica para as temperaturas de 140 e 170 °C, respectivamente, ou seja, a esterificação do ácido láurico com o glicerol sem a presença de catalisador. Os resultados mostram que a ausência dos carboxilatos metálicos acarreta em menores valores de conversão do ácido, o que sugere que o uso dos lauratos é essencial para a reação.

FIGURA 20 – PERFIL CROMATOGRÁFICO OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ATRAVÉS DA INJEÇÃO DA AMOSTRA DA REAÇÃO 4 (TABELA 7).



FONTE: O autor (2017).

Além da obtenção dos valores para a conversão térmica, a conversão de AGL também foi avaliada nos períodos de aquecimento e resfriamento do reator, para cada temperatura estudada (140 e 170 °C). Os valores obtidos (Anexo II) indicaram que, para as reações submetidas a uma temperatura de 140 °C, a conversão do tempo morto não foi significativa, tendo sido obtidos valores que condizem com a conversão térmica. Porém, nas reações realizadas a 170 °C, as conversões observadas no tempo de aquecimento do reator, 44 % para o ZnL e 40 % para o PbL, sugerem que parte do consumo de ácido láurico nas reações ocorreu durante o tempo de aquecimento/resfriamento.

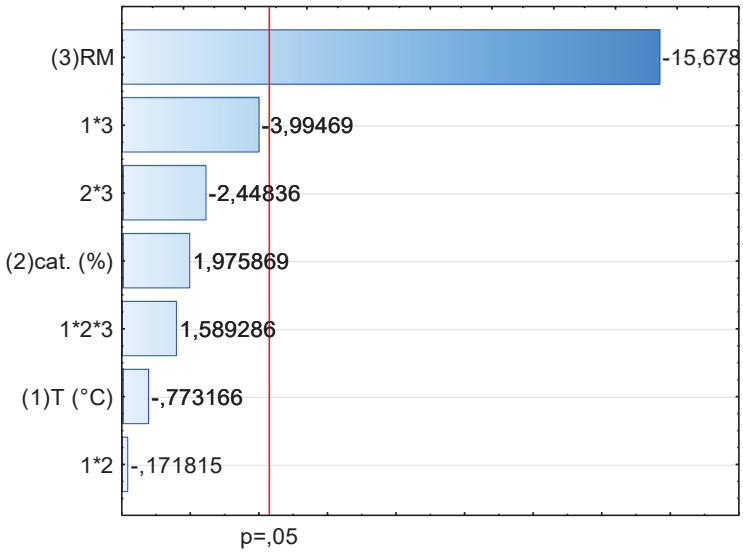
O gráfico de efeito estimado padronizado que apresenta a significância das variáveis do planejamento fatorial do ZnL para a seletividade de monolaurina (FIGURA 21) é mostrado a seguir e as discussões sobre cada variável analisada separadamente são apresentadas na sequência.

TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O GLICEROL CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO (ZnL) E LAURATO DE CHUMBO II (PbL).

AMOSTRA	CAT.	T (°C)[3]	% CAT.	RM	AGC (%)[1]	MAG (%)[2]	DAG+TAG (%)[2]
1	ZnL	140	2	1:1	69,0	33,0	67,0
2	ZnL	140	2	3:1	67,4	24,1	75,9
3	ZnL	140	5	1:1	70,2	40,2	59,8
4	ZnL	140	5	3:1	73,5	21,9	78,1
5	ZnL	170	2	1:1	56,7	38,8	61,2
6	ZnL	170	2	3:1	73,7	16,9	83,1
7	ZnL	170	5	1:1	74,3	41,9	58,1
8	ZnL	170	5	3:1	70,9	18,0	82,0
9[4]	ZnL	155	3,5	2:1	69,4[a]	28,2[b]	71,8
10[4]	ZnL	155	3,5	2:1	73,4[a]	25,4[b]	74,6
11[4]	ZnL	155	3,5	2:1	74,8[a]	25,3[b]	74,7
12	PbL	140	2	1:1	60,6	41,3	58,7
13	PbL	140	2	3:1	51,9	31,2	68,8
14	PbL	140	5	1:1	62,4	49,7	50,3
15	PbL	140	5	3:1	58,4	24,8	75,2
16	PbL	170	2	1:1	72,0	53,7	46,3
17	PbL	170	2	3:1	72,0	19,0	81,0
18	PbL	170	5	1:1	75,6	29,1	70,9
19	PbL	170	5	3:1	67,8	19,7	80,3
20[4]	PbL	155	3,5	2:1	62,3[c]	38,5[d]	61,5
21[4]	PbL	155	3,5	2:1	68,1[c]	29,7[d]	70,3
22[4]	PbL	155	3,5	2:1	71,0[c]	24,4[d]	75,6
23	-	140	0	2:1	26,4	44,4	55,6
24	-	170	0	2:1	31,9	54,1	45,9

Obs.: [1] A conversão expressa corresponde à diferença do total de ácidos graxos livres em relação à quantidade inicial, e é determinada com o auxílio da análise dos cromatogramas obtidos. [2] A porcentagem de mono e di + trilaurina presente foi determinada por cromatografia em fase gasosa, e representa a seletividade [3] Variação da temperatura de ± 2 °C. [4] Pontos centrais do planejamento fatorial. [a] Erro padrão calculado para % AGC com ZnL = 0,76. [b] Erro padrão calculado para % MAG com ZnL = 0,45. [c] Erro padrão calculado para % AGC com PbL = 2,56. [d] Erro padrão calculado para % MAG com PbL = 1,73.

FIGURA 21 - EFEITO ESTIMADO PADRONIZADO PARA A SELETIVIDADE PARA MONOLAURINA NAS REAÇÕES CATALISADAS COM LAURATO DE ZINCO.



FONTE: O autor (2017).

Através da análise do gráfico de efeito estimado padronizado para as reações catalisadas com ZnL é possível determinar que a variação da razão molar não possui interferência significativa no consumo de ácido láurico das reações. Todavia, para a seletividade em monolaurina, a razão molar é uma variável significativa, uma vez que o aumento da quantidade de ácido láurico no meio de reação diminui a seletividade para monolaurina formada. Isso ocorre, pois, como existem mais moléculas do ácido, a esterificação ocorrerá em mais de uma hidroxila do glicerol, obtendo-se um produto com maior quantidade de dilaurina ou trilaurina. A interferência da razão molar na seletividade é observada por Macierzanca e Szelag (2004), e também por Corazza e Hamerski (2014).

Através da análise dos resultados da esterificação catalisada pelo ZnL é possível observar que a temperatura não foi uma variável significativa na formação dos produtos. Na comparação entre o consumo de ácido láurico das reações realizadas a 140 °C com o consumo das reações conduzidas a 170 °C, observa-se que não existe variação padrão, o que indica que a temperatura, de forma isolada, não tem interferência na ação do ZnL. A seletividade para monolaurina também não foi afetada pela temperatura em que a reação foi realizada, o que está em desacordo com o que é apresentado por Macierzanca e Szelag (2004), que associam o aumento na temperatura a um aumento na formação de MAG.

A carga de catalisador também não foi uma variável significativa para este modelo, uma vez que o consumo de ácido láurico foi em média 5 pontos percentuais (pp) superior para as reações realizadas com 5 % (m m^{-1}) de catalisador, em relação as reações realizadas com 2 % (m m^{-1}). Sendo assim, não se justifica a utilização de maior massa de ZnL. A seletividade para monolaurina também não sofre interferência dessa variável, tendo valores semelhantes ou muito próximos quando a massa de laurato de zinco é aumentada.

As análises dos dados estatísticos para a conversão de ácido láurico e seletividade de monolaurina nas reações catalisadas pelo ZnL indicaram que, no que diz respeito ao consumo de ácido, o modelo não se ajustou bem aos resultados. Todavia, os resultados da análise para seletividade permitiram propor uma equação que explica o comportamento do planejamento fatorial (Equação 6). O valor de R^2 foi de 0,96662, o que corrobora na afirmação que este modelo pode ser utilizado para predizer resultados, como é indicado pela Tabela ANOVA deste modelo (TABELA 8).

$$\% MAG = - 52,98 * T + 16,10 * (cat) + 40,53 * (RM) - 0,09 * T * (cat) - 0,30 * T * (RM) - 7,3 * (RM) * (cat) + 0,04 * T * (cat) * (RM) + 90,42$$

Equação 6.

Em que % MAG é a seletividade de monolaurina, T = 155 °C, temperatura mantida fixa no valor do ponto central para a elaboração da equação, cat. representa a porcentagem (m m^{-1}) de ZnL utilizado e RM representa a razão molar (ácido láurico:glicerol) utilizada.

Como pode ser observado na Tabela ANOVA, o F de Fisher calculado para a regressão foi maior que o F de Fisher tabelado, ademais, o F de Fisher calculado para a falta de ajuste foi menor que o tabelado, o que indica a validade deste modelo para a predição de resultados.

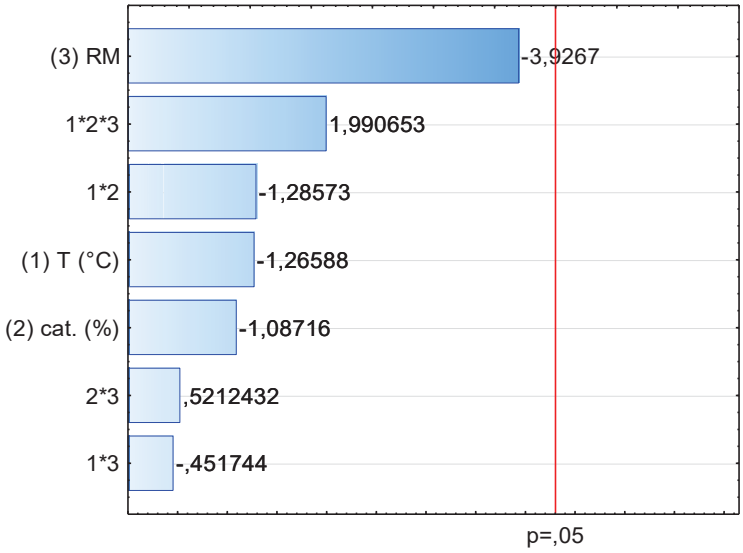
TABELA 8 – TABELA ANOVA PARA A SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DAS REAÇÕES CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F_{tab}
Regressão	744,740	6	124,1233	14,47989	8,94
Resíduos	25,716	3	8,572121		
Falta de ajuste	20,296	1	20,29636	7,48943	19,00
Erro puro	5,420	2	2,71		
Total	770,456				

Em que: SQ = soma de quadrados, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática, F = F de Fisher, F_{tab} = F de Fisher tabelado.

Para as reações realizadas com o PbL, os resultados indicam que um aumento da temperatura acarreta em um maior consumo de ácido láurico no meio de reação. Nas reações realizadas a 170 °C, a conversão é, em média, 10,6 pp maior que nos ensaios realizados a 140 °C. Todavia, a variação na temperatura do reator não pareceu ter influenciado na seletividade para monolaurina. Ademais, o gráfico de efeito estimado padronizado para o PbL (FIGURA 22) não indica a significância desta variável para o modelo analisado.

FIGURA 22 - EFEITO ESTIMADO PADRONIZADO PARA A SELETIVIDADE PARA MONOLAURINA NAS REAÇÕES CATALISADAS COM LAURATO DE CHUMBO II.



FONTE: O autor (2017).

As diferentes razões molares utilizadas para o PbL apresentaram uma interferência maior do que para o ZnL, discutido anteriormente. Para esse carboxilato, o aumento no consumo de ácido graxo foi em média 10,3 pp superior para as reações realizadas com RM 3:1, o que indica que o aumento da RM acarreta em um aumento no consumo de ácido graxo. Todavia, o aumento da RM

promove uma diminuição na seletividade de monolaurina, uma vez que as reações realizadas com RM 1:1 foram, em média, 19,8 pp maiores que as realizadas com a RM 3:1. As demais variáveis e as interações de segunda e terceira ordem não foram significativas estatisticamente.

A análise estatística para a conversão de ácido graxo das reações catalisadas pelo PbL indica que o modelo não se ajustou bem aos resultados observados. Todavia, em relação à seletividade de monolaurina, a análise dos dados estatísticos possibilitou propor uma equação que explique o comportamento do planejamento fatorial (Equação 7). O valor de R^2 foi de 0,91308, o que indica que os valores observados se aproximam dos valores preditos.

$$\% \text{ MAG} = - 3,5 + 18,73 * (\text{cat}) - 1,19 * (\text{RM}) - 0,14 * T * (\text{cat}) - 0,08 * T * (\text{RM}) + 0,87 * (\text{RM}) * (\text{cat}) + 68,63$$

Equação 7.

Em que % MAG é a seletividade de monolaurina, T = 155 °C, temperatura mantida fixa no valor do ponto central para a elaboração da equação, cat. representa a porcentagem (m m^{-1}) de PbL utilizado e RM representa a razão molar (ácido láurico:glicerol) utilizada.

A Tabela ANOVA para a seletividade de monolaurina para o PbL (TABELA 9) indica a possibilidade de utilização deste modelo para predizer os resultados, uma vez que, assim como para o ZnL o F de Fisher calculado para a regressão foi maior que o F de Fisher tabelado, e o F de Fisher calculado para a falta de ajuste foi menor que o tabelado.

TABELA 9 – TABELA ANOVA PARA A SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DAS REAÇÕES CATALISADAS POR LAURATO DE CHUMBO II..

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F_{tab}
Regressão	1232,319	6	205,3865	5,252713	8,94
Resíduos	117,303	3	39,10102		
Falta de ajuste	15,856	1	15,8564	0,312606	18,51
Erro puro	101,447	2	50,72333		
Total	1349,622	12	112,4685		

Em que: SQ = soma de quadrados, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática, F = F de Fisher, F_{tab} = F de Fisher tabelado.

Considerando o consumo de ácido graxo no meio reacional, a atividade catalítica do ZnL é maior em quase todas as condições do planejamento fatorial, isso se deve, possivelmente, ao fato de o Zn^{2+} ser um ácido de Lewis mais forte que o Pb^{2+}. Todavia, por ser um catalisador mais ativo, o ZnL promove mais de uma esterificação com a mesma molécula de glicerol, produzindo di ou trilaurina em maior quantidade, sendo menos seletivo para monolaurina que o PbL.
Ainda, baseando-se na teoria *Hard and Soft Acids and Bases (HSBA),* apresentada por Pearson em 1963, temos que ambos os metais utilizados neste trabalho são considerados intermediários em relação à dureza e ou moleza. Todavia, por ter um raio iônico menor, o cátion Zn^{2+} apresenta menor polarizabilidade, além de uma densidade de carga maior, o que o torna mais duro que o cátion Pb^{2+}. Em relação à base, o grupamento carboxílico é classificado, por esta teoria, como uma base dura. Ainda de acordo com a teoria HSAB, ácidos duros reagem mais facilmente com bases duras, bem como ácidos moles reagem com bases moles (Pearson, 1963). Neste sentido, os resultados obtidos neste trabalho condizem com a teoria, pois a atividade catalítica do ZnL foi maior na esterificação do ácido láurico com o glicerol.

5.3 TESTES DE REUSO DO CATALISADOR

Os resultados obtidos nos testes de reuso dos dois carboxilatos utilizados são apresentados na TABELA 10. As análises sugerem que ambos os catalisadores apresentaram atividade catalítica nas reações procedidas em todas as condições testadas, todavia, os resultados da caracterização dos sólidos recuperados indicam a decomposição do PbL, como apresentado no item 5.4.2.

Para o primeiro ciclo de reações catalisadas pelo ZnL que foram realizadas na temperatura de 170 °C, as porcentagens de massa de catalisador recuperadas mantiveram-se em média 66 % em relação à massa inicial. Já para o segundo ciclo não foi possível recuperar quantidade mássica significativa, o que inviabilizou a continuação dos testes de reuso para este material. Todavia, as condições para as reações realizadas na temperatura de 140 °C possibilitaram maior recuperação do ZnL em relação a 170 °C. No primeiro ciclo de reações, as porcentagens de massa de catalisador recuperadas foram em média 82 %. Para o segundo ciclo, também se observou a capacidade de reestruturação do ZnL,

todavia a recuperação foi de 68 % da massa utilizada, o que indica que o sólido catalítico é menos reestruturado. Após o terceiro ciclo de uso a porcentagem de ZnL recuperada foi de apenas 28 %, ocasionando a interrupção dos testes de reuso a 140 °C.

TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O GLICEROL CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO (ZnL) OU POR LAURATO DE CHUMBO II (PbL).

Ciclo de uso	Cat.	T (°C)[3]	% Cat.	RM	AGC (%)[1]	ML (%)[2]	DL+TL (%)[2]
1º	ZnL	140	2	1:1	69,0	33,0	67,0
2º	ZnL	140	2	1:1	66,1	32,5	67,5
3º	ZnL	140	2	1:1	49,7	24,1	75,9
1º	ZnL	170	2	1:1	56,7	38,8	61,2
2º	ZnL	170	2	1:1	68,3	40,9	59,1
1º	PbL	140	2	1:1	60,6	41,3	58,7
2º	PbL	140	2	1:1	46,6	54,1	45,9
1º	PbL	170	2	1:1	72,0	53,7	46,3
2º	PbL	170	2	1:1	75,2	44,0	56,0

Obs.: [1] A conversão expressa corresponde à diferença do total de ácidos graxos livres em relação à quantidade inicial, e é determinada com o auxílio da análise dos cromatogramas obtidos. [2] A porcentagem de mono e di + trilaurina presente foi determinada por cromatografia em fase gasosa, e representa a seletividade [3] Variação da temperatura de ± 2 °C.

Nas reações do primeiro ciclo procedidas com o PbL, a porcentagem de recuperação foi em média 68 % independente da temperatura utilizada, o que indica que o ZnL apresentou maior capacidade de reestruturação após o uso. Ademais, no segundo ciclo de reações a massa de PbL recuperada foi suficiente apenas para a sua caracterização por IVFT.

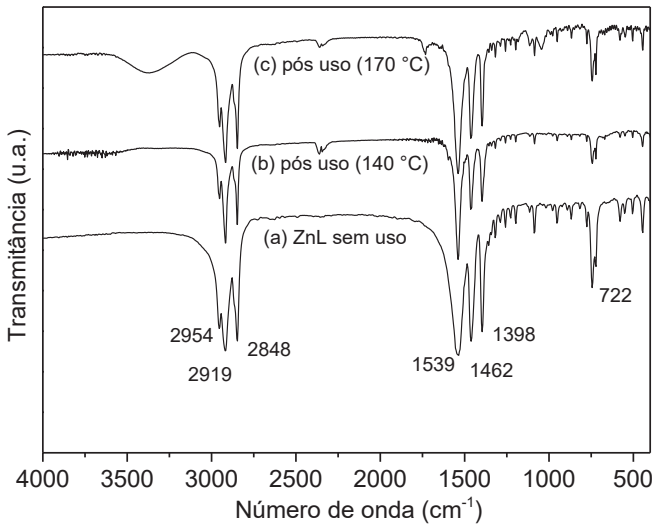
Na TABELA 10 foi possível observar uma diminuição de 16 pp na esterificação catalisada pelo ZnL entre o 2º e o 3º ciclo de uso. Isto pode ser devido ao envenenamento catalítico causado por algum componente presente no meio de reação. Ainda, observou-se que para ambos os catalisadores, o reuso realizado a 170 °C apresenta maior conversão de ácido láurico, todavia, a massa de catalisadores recuperados foi insignificante. Este dado indica que a degradação do carboxilatos metálicos no meio de reação pode ter exposto os sítios catalíticos, aumentando a capacidade de esterificação dos sólidos.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS O USO

5.4.1 Laurato de Zinco (ZnL)

Os espectros de IVFT (FIGURA 23) do ZnL após uso não apresentaram alterações em relação ao espectro deste mesmo carboxilato antes do uso na reação de esterificação. As bandas características de carbonos metílicos e metilênicos em cadeias alifáticas, já anteriormente citadas, permanecem presentes no espectro dos carboxilatos, independente da temperatura utilizada na esterificação. Todavia, na amostra recuperada após reação à 170 °C, pode ter ocorrido contaminação com ácido graxo, indicada por uma pequena banda na região de 1750 cm^{-1}, proveniente da deformação axial da C=O de carboxila, e de uma banda larga na região de 3300 cm^{-1}, da deformação axial de O–H em ligação hidrogênio intermolecular.

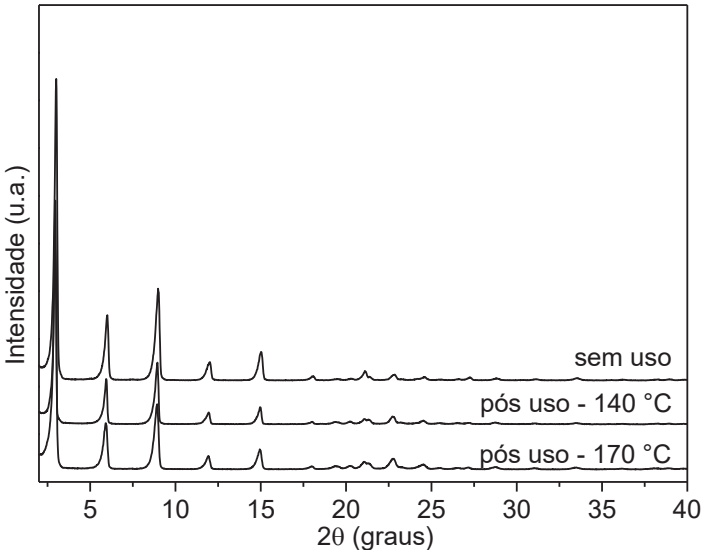
FIGURA 23 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C (b) E 170 °C (c).



FONTE: O autor (2017).

Além disso, a comparação entre os difratogramas de raios X dos carboxilatos de zinco utilizados (FIGURA 24) mostram que, independente da temperatura que o catalisador foi submetido, o espaçamento basal, indicado pelos picos basais observado na região entre 2° e 20° de 2θ, permaneceu o mesmo, indicando que não houve nenhuma alteração na estrutura lamelar ZnL.

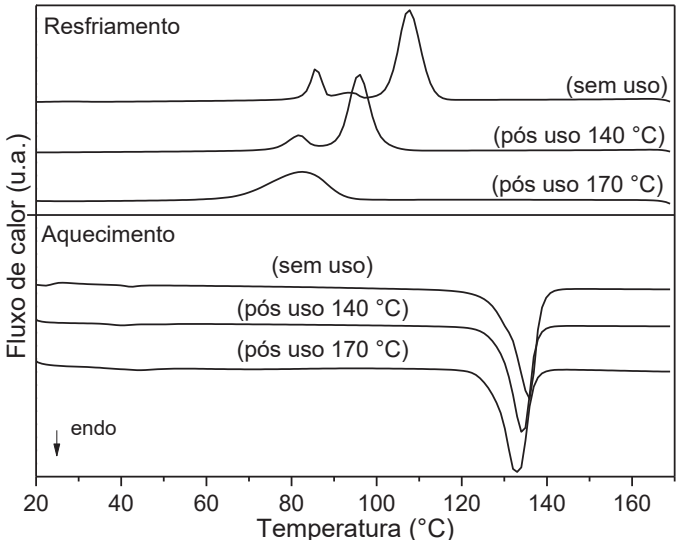
FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE ZINCO ANTES E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C E 170 °C.



FONTE: O autor (2017).

As análises das curvas de DSC (FIGURA 25) mostram que o catalisador apresentou mudanças na cristalização depois de ter sido utilizado nas diferentes temperaturas dos experimentos. Todavia, os espectros de IVFT e os difratogramas de DRX não apresentam alteração na composição estrutural, sendo assim, acredita-se que esta variação é devida ao lento equilíbrio molecular durante o processo de reorganização das cadeias carbônicas, quando retornam para seu estado inicial de organização (NELSON e TAYLOR, 2014, ROBERTS e FRIBERG, 1968).

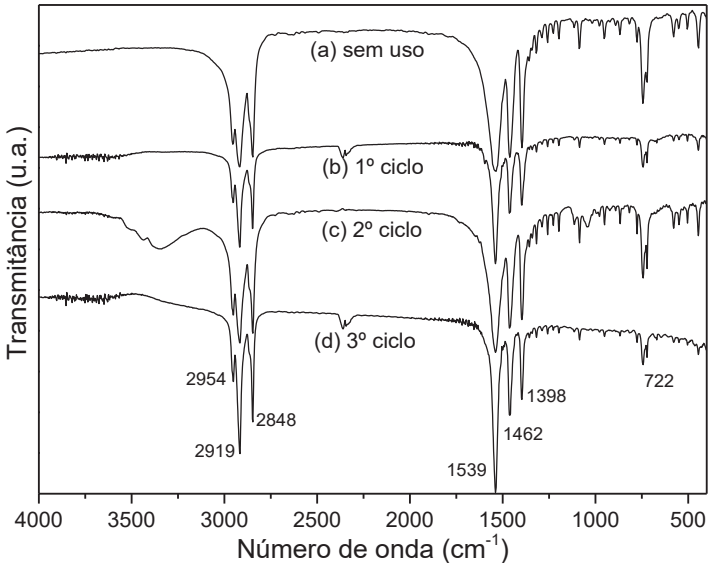
FIGURA 25 – CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA PARA O LAURATO DE ZINCO ANTES E APÓS O USO A 140 OU 170 °C.



FONTE: O autor (2017).

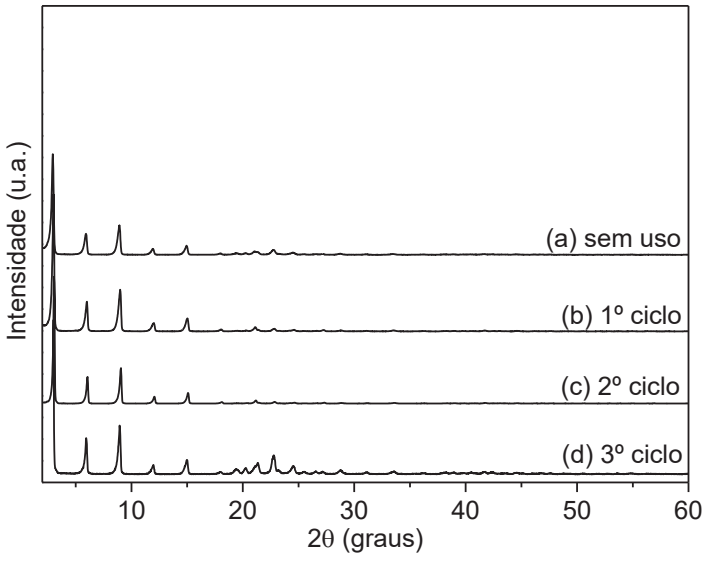
Os testes de reuso do ZnL realizados à 140 °C indicam a capacidade de recuperação e reutilização deste carboxilato mesmo após 3 ciclos de uso. A análise dos espectros de IVFT (FIGURA 26) e dos difratogramas de raios X (FIGURA 27) do ZnL indicam que o carboxilato mantem sua composição e estrutura lamelar, todavia, a dificuldade na separação do catalisador limitou os testes a três ciclos de uso.

FIGURA 26 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER PARA O LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS O 1º CICLO DE USO (b), APÓS O 2º CICLO DE USO (c) E APÓS O 3º CICLO DE USO (d) À 140 °C.



FONTE: O autor (2017).

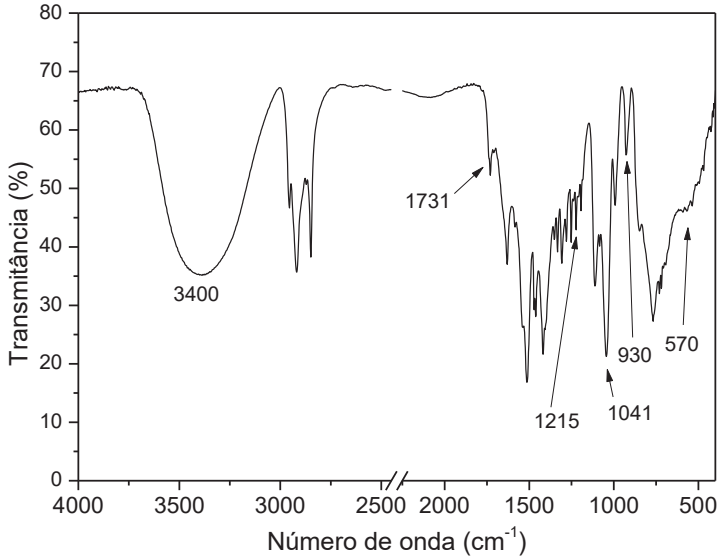
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O LAURATO DE ZINCO ANTES DO USO (a), APÓS O 1º CICLO DE USO (b), APÓS O 2º CICLO DE USO (c) E APÓS O 3º CICLO DE USO (d) À 140 °C.



FONTE: O autor (2017).

Foram realizados testes de reuso com o ZnL à 170 °C, porém a análise do espectro de IVFT (FIGURA 28) do material recuperado indicou a degradação do carboxilato, uma vez que é possível observar o surgimento de uma banda em 570 cm^{-1}, o que sugere a formação de óxido de zinco, além de uma redução significativa das bandas referentes aos ânions carboxilatos (KAZEMINEZHAD *et al*., 2013). Apesar dessa hipótese, picos relativos ao ZnO não foram observados por difração de raios X. Além disso, o espectro indica a possível formação de hidróxido de zinco, observado pela presença de uma banda na região de 930 cm^{-1}, oriunda da ligação Zn–OH (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA *et al*., 2012). A presença de glicerol também é evidenciada na amostra analisada pela existência de uma banda larga em 3400 cm^{-1}, referente ao estiramento da ligação O–H, além das bandas de ligação C–O de álcool primário (1041 cm^{-1}) e de álcool secundário (1215 cm^{-1}) (MEDEIROS *et al.*, 2010). A banda em 1731 cm^{-1}, referente ao estiramento da ligação C=O, indica ainda a presença de ácido láurico na massa de amostra analisada. Ademais, a degradação deste material impossibilitou a recuperação de quantidade suficiente de sólido para realizar análises de DRX.

FIGURA 28 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE ZINCO APÓS O 2° CICLO DE USO À 170 °C.



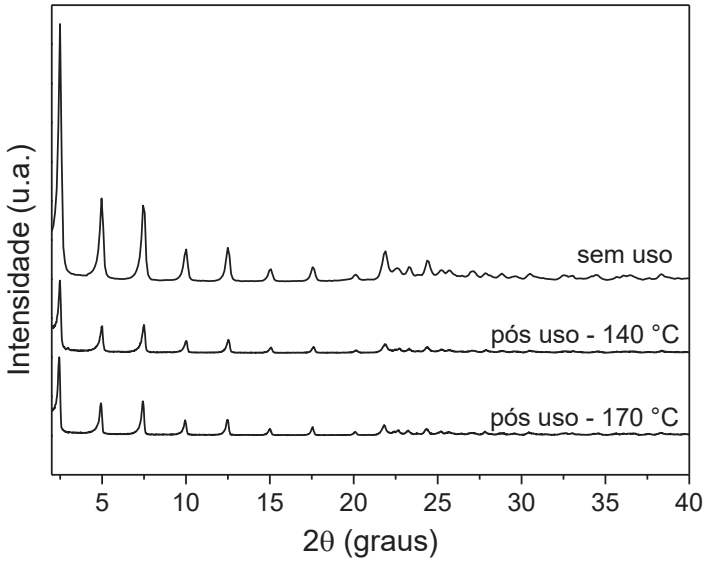
FONTE: O autor (2017).

5.4.2. Laurato de Chumbo (PbL)

A comparação entre os difratogramas de raios X dos carboxilatos de chumbo II utilizados (FIGURA 29) mostram que o catalisador não sofre alteração

no espaçamento basal, independente da temperatura que o catalisador foi submetido, indicando que, assim como para o carboxilato de zinco, provavelmente, não houve nenhuma alteração na sua estrutura.

FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE CHUMBO II ANTES E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C E 170 °C.



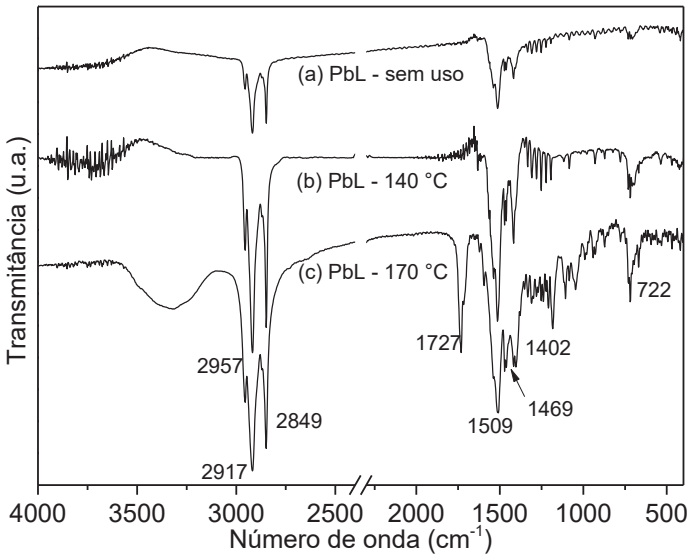
FONTE: O autor (2017).

Os espectros de IVFT (FIGURA 30) do PbL apresentam algumas alterações na composição dos catalisadores após o uso na esterificação. As bandas características das ligações C–H de carbonos metílicos e metilênicos em cadeias alifáticas permanecem presentes no difratograma, todavia, uma banda larga entre 3500 e 3000 cm^{-1}, possivelmente proveniente do estiramento da ligação O-H, e uma banda em 1727 cm^{-1}, causada pela presença do grupamento C=O, indicam a presença de ácido láurico na massa de amostra analisada, proveniente do processo de lavagem do catalisador, que, aparentemente, não foi suficiente para remover todo o ácido graxo preso nas regiões interlamelares do PbL (WEN et al, 2016).

As curvas de DSC para o PbL (FIGURA 31) indicam que não houve alteração significativa no comportamento do catalisador sem uso e após ter sido utilizado à 140 °C. Os perfis apresentaram as diferentes temperaturas de fusão e de cristalização provenientes dos diferentes estados mesomórficos, característicos de cristais líquidos (NELSON e TAYLOR, 2014). Todavia, as curvas de aquecimento e resfriamento do catalisador à 170 °C apresentou diferença na temperatura relativa aos processos de fusão e cristalização. Tal

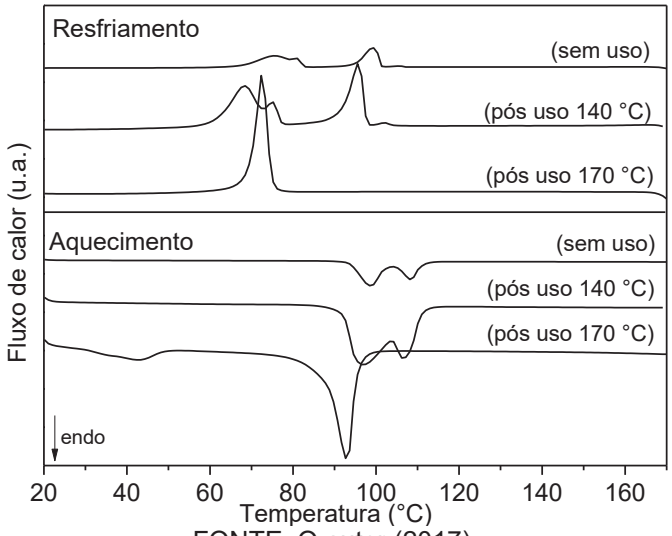
variação pode ter sido gerada pela presença de contaminantes no carboxilato lavado. Os fenômenos endotérmicos em temperaturas inferiores à 50 °C, sugerem a presença de contaminantes (MAG, DAG, TAG ou ácido graxo) que apresentam pontos de fusão nessa faixa de temperatura, o que pode ter alterado os processos de fusão e cristalização do carboxilato analisado.

FIGURA 30 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE CHUMBO II ANTES (a) E APÓS A ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO À TEMPERATURA DE 140 °C (b) E DE 170 °C (c).



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 31 – CURVAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA PARA O LAURATO DE CHUMBO II ANTES E APÓS O USO À 140 E 170 °C.

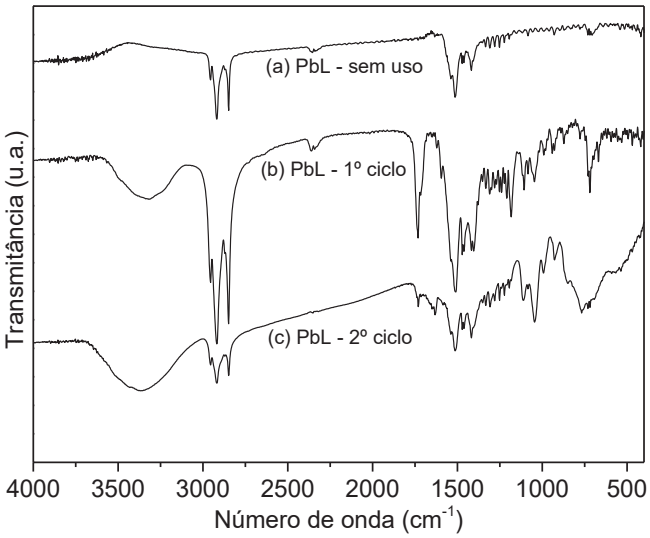


FONTE: O autor (2017).

Foram realizados testes de reuso para o PbL a 140 °C e a 170 °C, porém este catalisador não apresentou capacidade de recuperação após o segundo ciclo de utilização. O espectro de IVFT dos sólidos recuperados (FIGURA 32) indicam

a degradação do PbL, já que é possível observar bandas mais intensas na região entre 800 e 550 cm^{-1}, características de vibrações metal-oxigênio, possivelmente oriundas da ligação Pb–O dos óxidos formados (SENVAITIENE, *et al.* 2007). A oxidação do PbL já foi observada nos ensaios realizados a 170 °C para o primeiro uso, o que já indicava uma dificuldade na reutilização deste composto. Não foi possível analisar os sólidos por difração de raios X, uma vez que não foi recuperada quantidade suficiente para a realização da análise.

FIGURA 32 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO LAURATO DE CHUMBO II: (a) SEM USO, (b) APÓS 1º CICLO DE USO À 170 °C E (c) APÓS 2° CICLO DE USO À 170 °C.



FONTE: O autor (2017).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do laurato de zinco e do laurato de chumbo II foram realizadas e os resultados das análises: difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura, foram comparáveis aos da literatura. Isso permitiu a utilização dos sólidos na catálise das reações de esterificação do ácido láurico com o glicerol.

O planejamento fatorial utilizado para a síntese de monolaurina foi utilizado para o laurato de zinco e para o laurato de chumbo II. Os resultados permitiram encontrar as melhores condições de reação para cada catalisador,

dentro da região experimental estudada. Ademais, os carboxilatos metálicos sintetizados neste trabalho apresentaram atividade catalítica similar a outros catalisadores relatados na literatura, tanto na conversão de ácido láurico quanto em relação à seletividade de monolaurina.

Os testes de reuso dos carboxilatos metálicos indicaram a possibilidade de recuperação e utilização de ambos os catalisadores em um novo ciclo catalítico. Tanto o laurato de zinco, quanto o de chumbo II, apresentaram valores de conversão similares nos dois primeiros ciclos de uso.

As análises dos catalisadores após os ciclos de reuso indicaram que apenas o laurato de zinco manteve a sua estrutura, sendo este utilizado por 3 ciclos de reação, quando realizadas a 140 °C. Em contrapartida, na reação de reuso realizada a 170 °C, o consumo de ácido láurico divergiu do observado no primeiro uso do carboxilato de zinco. Todavia, as análises do laurato de chumbo II após os testes de reuso, tanto a 140 °C quanto a 170 °C, indicaram que este não manteve a sua estrutura lamelar, o que pode ser atribuído à oxidação do sólido.

O estudo realizado demostrou a possibilidade de produção de monolaurina com a utilização do laurato lamelar de zinco ou de chumbo II em reações de esterificação de ácido láurico com glicerol. Sendo assim, o principal coproduto da indústria do biodiesel pode ser melhor aproveitado. Ademais, este trabalho indica a possibilidade de reutilização destes sólidos na reação estudada, o que é uma grande vantagem, já que reduz custos de processos industriais.

7 REFERÊNCIAS

AKANNI, M. S.; OKOH, E. K.; BURROWS, H. D.; ELLIS, H. A. The thermal behavior of divalent and higher valent metal soaps: a review. **Thermochimica Acta**, 208, 1-41, 1992.

ANP - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=478>. Acesso em: 30/03/2015.
ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, p.1134-1162, 2007.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 16, p. 2671 – 2686. 2012.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova.** São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319. 2011.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chem**. 2008, v.10, p.13 –30.

BERKESI, O.; KATONA, T.; DREVENI, I.; ANDOR, J. A.; MINK, J. Temperature-dependent Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry of zinc carboxylates. **Vibracional Spectroscopy**, v. 8, p. 167 – 174. 1995.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional** – Relatório Final (2016). Distrito Federal.

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 13 de janeiro de 2005.

LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 23 de março de 2016.

CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

CORAZZA, M.; HAMERSKI, F. LDH-catalyzed esterification of lauric acid with glycerol in solvent-free system. **Applied Catalysis A: General**. Vol. 475, p. 242 – 248. 2014.

CORDEIRO, C. S. **Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)Esterificação (M)Etílica**. Curitiba, 2008. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MARANGONI, R.; WYPYCH, F. LDHs instability in esterification reactions and their conversion to catalytically active layered carboxylates. **Catalysis Letters**. Vol. 142, p. 763 – 770. 2012.

CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J. Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. **Journal of Catalysis**. Vol. 173, p. 315 – 321. 1998.

CURSINO, A. C. T. Compostos Lamelares Intercalados com Surfactantes e Adsolubilizados com Moléculas Orgânicas Neutras Possuindo Função de Protetor Solar. Curitiba, 2014. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) Programa de Pós-Graduação em Química- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300 – 311. 1998.

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**, Vol. 47, p. 844-846. 2009.

FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R.; FILHO, R. M.; BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**. Vol. 32, No. 6, p. 1539 – 1543. 2009.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**. Vol. 31, No. 6, p. 1514 – 1521. 2008.

FREITAS, L.; SANTOS, J. C.; BARCZA, M. V.; CASTRO, H. F. Alternativa potencial para aproveitamento do glicerol gerado na produção de biodiesel: síntese enzimática de monolaurina por esterificação. **Química Nova**. Vol. 32, No. 9, p. 2277 – 2281. 2009.

GERDS, N.; KATIYAR, V.; KOCH, C. B.; RISBO, J.; PLACKETT, D.; HANSEN, H. C. B. SYNTHESIS and characterization of laurate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide prepared by coprecipitation. **Applied Clay Science**. Vol. 65-66, p. 143 – 151. 2012.

GOH, K.; LIM, T.; Z. D. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, p. 1343 – 1368. 2008.

GONÇALVES, P. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. **Second International Workshop: Advances in Cleaner Production**. Resumos. 2009.

JIN, F.; KAWASAKI, K.; KISHIDA, H.; TOHJI, K.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. Fuel. Vol. 86, p. 1201-1207. 2007.

KABARA, J. Pharmacological effects of coconut oil vs. monoglycerides. **Health & Nutrition**, v. 16, n. 6, p. 386-387. 2005.

KABARA, J. J.; SWIECZWOSKI, D. M.; CONLEY, A. J.; TRUANT, J. P. Fatty Acids and Derivatives as Antimicrobial Agents. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 2, n. 1, p. 23-28, 1972.

KAZEMINEZHAD, I.; SADOLLAHKHANI, A.; FARBOD, M. Synthesis of ZnO nanoparticles and flower-like nanoestructures using nonsono- and sono-electrooxidation methods. **Materials Letters**, v. 92, p. 29-32, 2013.

KOLODZIEJCAK-RADZIMSKA, A.; MARKIEWICZ, E.; JESIONOWSKI, T. Structural Chacaterization of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Preciptation Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 12, p. 1-10, 2012.

LACERDA, C. V.; SOUZA, R. O. L.; ESSAYEM, N.; GONZALEZ, W. A. Reaproveitamento do glicerol residual do processo de produção de biodiesel utilizando catalisador à base de HPA suportado em ácido nióbico para a obtenção de aditivos. **Revista Virtual de Química**. Vol. 6, n. 5, 1332 – 1352. 2014.

LIEBERMAN, S.; ENIG, M. G.; PREUSS, H. G. A Review of Monolaurin and Lauric Acid: Natural Virucidal and Bactericidal Agents. **Alternative & Complementary Therapies**, p. 310-314, 2006.

LISBOA, F. S. **Laurato de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel.** Curitiba, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

LISBOA, F. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** Vol. 23, No. 1, p. 46 – 56. 2012.

MACIERZANKA, A.; SZELAG, H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** Vol. 43, p. 7744 – 7753. 2004.

MARUYAMA S. A. **Benzoatos lamelares como catalisadores heterogêneos para a produção de benzoato de metila**. Dissertação (Mestrado em Engenharia

e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2010.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, v. 2, 4ª ed. LTC. 1997.

MCNEILL, G. P.; SHIMIZU, S.; YAMANE, T. Solid phase enzymatic glycerolysis of beef tallow resulting in a high yield of monoglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Vol. 67, No. 9, p. 779 – 783. 1990.

MEDEIROS, M. A; REZENDE, J. C.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M. Influência da Temperatura e da Natureza do Catalisador na Polimerização do Glicerol. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 188-193, 2010.

MIRANDA, D. S., SILVA, R. G.; ALMEIDA, L. B. Impactos ambientais da exploração e produção de petróleo na Bacia de Campo – RJ. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobrás e IF Fluminense**. v.1., p. 133 – 138. Rio de Janeiro. (2010)

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**. Vol 36, No 10. p. 1483-1490. 2013.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (6th ed.)**, John Wiley & sons, New York. 2009.

NELSON, P. N.; TAYLOR, R. A. Theories and experimental investigations of the structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates. **Applied Petrochemical Research.** Vol. 4, p. 253-285. 2014.

NEPEL, A.; ZATTA, L.; WYPYCH, F.; BARISON, A. Determinação da eficiência das reações de trans(esterificação) para produção de biodiesel por RMN de ^{1}H. In: XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2012, São Carlos. XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Minicurso em RMN, p. 146-147. 2012.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Vol. 74, No. 4, p. 419-425. 1997.

OLIVEIRA, H. B. **Síntese, caracterização de hidroxissais de Zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2016.

OTERO, V.; SANCHES, D.; MONTAGNER, C.; VILARIGUES, M.; CARLYLE, L.; LOPES, J. A.; MELO, M. J. Characterization of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1197-1206, 2014.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**. v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106-110, 2005.

PEREIRA, C. C. B.; SILVA, M. A. P.; LANGONE, M. A. P. Enzymatic Synthesis of Monolaurin. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113–116, p. 433 – 445, 2004.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385 – 405, 2011.

RAMOS, L. P.; BRUGNANO, R. J.; DA SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova.** Vol. 38, n. 1, p. 46-54. 2015.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal Carboxylares with Open Architectures. **Angewandte Chemie International edition**, 43, 1466-1496. 2004.

ROBERTS, K.; FRIBERG, S. Phase transitions of adsorbed carboxylic acids on zinc oxide and of zinc soaps. Infrarcd and X-ray diffraction investigations. **Polymere**, n. 2, v. 230 p. 230 – 357, 1969.

SANTOS, N. B. L.; REZENDE. M. J. C. Produção de monoacilgliceróis: rotas e catalisadores. **Revista Virtual de Química**. Vol. 4, No. 2, p. 118 – 129, 2012.

SENVAITIENE, J.; SMIRNOVA, J.; BEGANSKIENE, A.; KAREIVA, A. XRD and FTIR Characterisation of Lead Oxide-Based Pigments and Glazes. **Acta Chimica Slovenica.** v. 54, p. 185-193, 2007.

SIGMA-ALDRICH. 1-Lauroyl-rac-glycerol. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m1765?lang=pt&region=B> Acesso em: 19 de mar. 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. LTC. 2010.

STILLMAN, R.; ROBINS, R.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Quatitative x-ray diffraction analysis of α-PbO/β-PbO in lead-acid battery primary oxide. **Journal of Power Sources**. Vol. 13, p. 171 – 180. 1984.

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zin(II) n-alkanoate. **Spectrochimia Acta Part A**, v. 68, p. 99 – 107. 2007.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. Guarapuava, 2013. (Dissertação de mestrado). – Programa de Pós-graduação em Bioenergia, universidade Estadual do Centro-Oeste.

XIAO, Y., XIAO, G., VARMA, A. A Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14291−14296, 2013.

YAN, S.; STEVEZ, O.; SALLEY, K. Y.; SIMON, NG. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 353, p. 203 – 212. 2009.

ZHOURI, E. HAJBI A. Preparation and Characterization of a new lamellar double hydroxide [CdCrCl]. **Annales de Chimie Science des Matériaux.** Vol. 24, p. 57-62. 1999.

ANEXO 1 – Resultados obtidos através da interpretação dos espectros de RMN ^{1}H para a seletividade de monolaurina

TABELA 1 - RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O GLICEROL CATALISADAS POR LAURATO DE ZINCO (ZnL) E LAURATO DE CHUMBO II (PbL).

Amostra	Cat.	T (°C)[3]	% Cat.	RM	MAG (%)[2]	DAG + TAG (%)[2]
1	ZnL	140	2	1:1	77	25
2	ZnL	140	2	3:1	64	36
3	ZnL	140	5	1:1	76	24
4	ZnL	140	5	3:1	68	32
5	ZnL	170	2	1:1	74	26
6	ZnL	170	2	3:1	50	50
7	ZnL	170	5	1:1	79	21
8	ZnL	170	5	3:1	42	58
9[3]	ZnL	155	3,5	2:1	57	43
10[3]	ZnL	155	3,5	2:1	64	36
11[3]	ZnL	155	3,5	2:1	56	44
12	PbL	140	2	1:1	85	15
13	PbL	140	2	3:1	68	32
14	PbL	140	5	1:1	65	35
15	PbL	140	5	3:1	61	39
16	PbL	170	2	1:1	85	15
17	PbL	170	2	3:1	51	49
18	PbL	170	5	1:1	73	27
19	PbL	170	5	3:1	57	43
20[3]	PbL	155	3,5	2:1	64	36
21[3]	PbL	155	3,5	2:1	66	34
22[3]	PbL	155	3,5	2:1	68	32

Obs: [1] A porcentagem de mono, di e trilaurina presente foi determinada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H). [2] Variação da temperatura de ± 2 °C. [3] Pontos Centrais do Planejamento Fatorial.

ANEXO 2 – Dados apresentados do consumo de ácido láurico no tempo de aquecimento/resfriamento do reator

TABELA 1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO NO TEMPO MORTO (AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO DO REATOR.

Cat.	T (°C)[1]	% Cat.	RM	Tempo	% AGC [2]
ZnL	140	3,5	2:1	27	9
ZnL	170	3,5	2:1	38	43
PbL	140	3,5	2:1	28	2
PbL	170	3,5	2:1	40	39

Obs: [1] Variação da temperatura de ± 2 °C. [2] A conversão expressa corresponde à diferença do total de ácidos graxos livres em relação à quantidade inicial, e é determinada com o auxílio da norma AOCS Ca-5a-40.