

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MONOACILGLICEROIS ATRAVÉS DA GLICERÓLISE DE ETIL ÉSTERES DERIVADOS DO ÓLEO DE LINHAÇA EM SOLVENTE VERDE

CRISTIANE BARSEWISCH HOBUSS<sup>1</sup>; MARCO AURELIO ZIEMANN DOS SANTOS<sup>2</sup>; CLÁUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA<sup>3</sup>; GRACÉLIE APARECIDA SERPA SCHULZ<sup>4</sup>; DANIELA BIANCHINI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – cb-hobuss@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – marcziemann@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

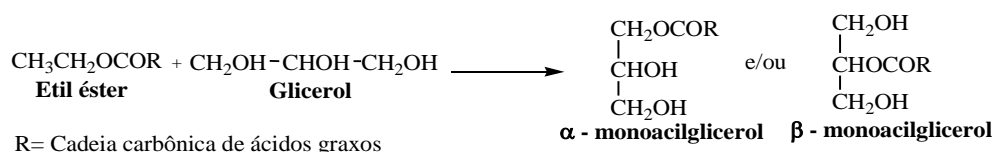
<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – gracelie.serpa@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – daniela.bianchini@ufpel.edu.br

## 1. INTRODUÇÃO

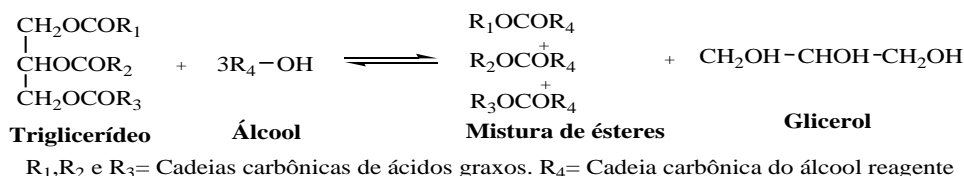
Monoacilglicerol é um típico composto que pertence à classe de lipídios contendo um grupo éster (-COOR) de ácido graxo de cadeia longa e dois grupos hidroxila (-OH). Quase todos os monoacilgliceróis podem ser aplicados na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia. Existem também várias outras aplicações, incluindo agentes lubrificantes, plastificantes e aditivos na fabricação de têxteis. (NITBANI et al. 2015) Os monoacilgliceróis podem ser obtidos a partir da reação de glicerólise do biodiesel, de acordo com a Figura 1.

Figura 1. Reação de glicerólise de etil ésteres.



O biodiesel é uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos, obtido por transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de baixa massa molecular, de acordo com a reação mostrada na Figura 2. É um combustível não tóxico e biodegradável, derivado de fontes renováveis (SCHULZ et al. 2011) como o óleo de linhaça. Este, derivado das sementes da planta do linho, é um ingrediente bioativo não polar com alto teor de ácido  $\alpha$ -linolênico. (JEBRANE et al. 2017). Os álcoois utilizados na transesterificação incluem o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O etanol, no entanto, por ser renovável, apresenta grande potencial para reduzir impactos ambientais e é o candidato ideal para a síntese de um biocombustível totalmente biodegradável. (LOTTERO et al. 2005)

Figura 2. Transesterificação de triglicerídeos.



A metodologia de transesterificação em duas etapas TDSP (*Transesterification Double Step Process*) é descrita como uma transesterificação consecutiva que incorpora as principais características e os princípios das catálises básicas e ácidas. A primeira etapa ocorre com uma catálise básica convencional, e a segunda etapa reacional, ocorre com a adição de ácido

sulfúrico e do álcool quando a mistura reacional apresenta pH entre 12 e 14. (SAMIOS et al. 2009)

O objetivo deste trabalho foi sintetizar monoacilgliceróis através da glicerólise do biodiesel de óleo de linhaça, utilizando catálise básica e solvente não tóxico.

## 2. METODOLOGIA

Figura 3. Transesterificação

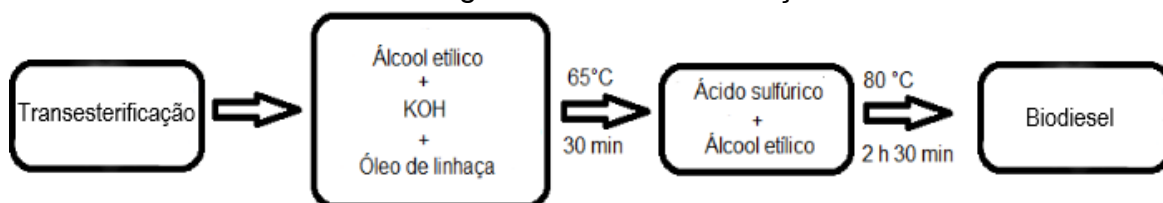
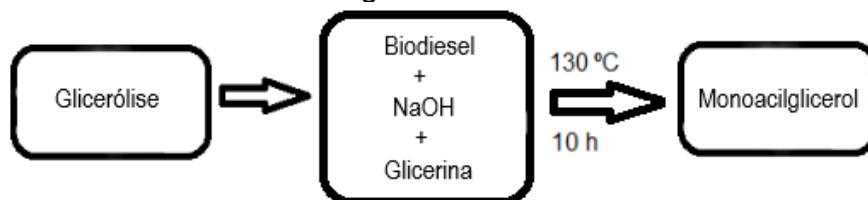


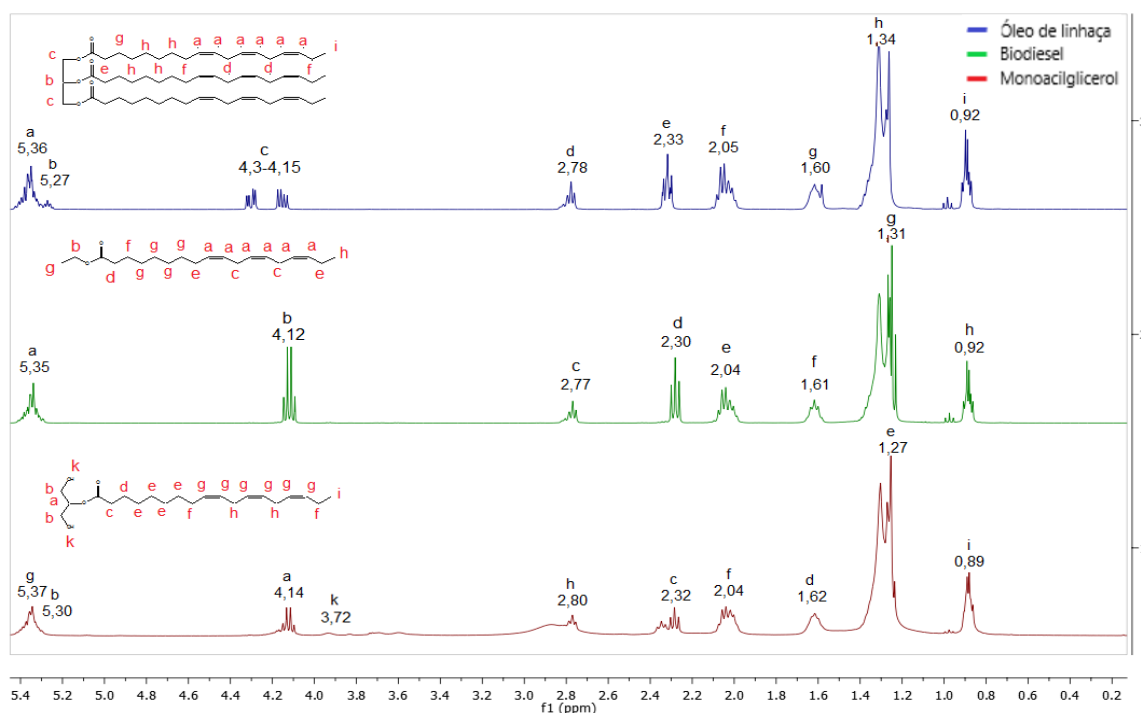
Figura 4. Glicerólise



Para caracterização do biodiesel e do monoacilglicerol obtidos foram utilizadas técnicas como: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) e Cromatografia Gasosa com detector por Ionização em Chama (CG-FID), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Análise Termogravimétrica (TGA).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de linhaça, biodiesel e monoacilglicerol.



Observou-se nos três espectros sinal em torno de 0,9 ppm, equivalente aos átomos de hidrogênio do grupo terminal metil da cadeia de ácido graxo. Em torno de 1,2 até 2,8 ppm, sinais referentes a átomos de hidrogênio internos das cadeias de triacilgliceróis de ácidos graxos e em 5,3 ppm os hidrogênios olefínicos da ligação dupla carbono-carbono.

Em torno de 5,2 ppm, observa-se sinal referente ao fragmento interno de hidrogênio do glicerol nos espectros do óleo de linhaça e do monoacilglicerol.

Observa-se uma diferença entre os espectros do óleo de linhaça que possui sinais entre 4,3 e 4,15 que equivalem ao fragmento externo de átomos de hidrogênio do glicerol e no espectro do biodiesel um quarteto em 4,12 ppm, e a ausência de sinais em aproximadamente 4,3 ppm, confirma que não há monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis residuais indicando que a reação foi completa.

Os dados de integração de alguns dos picos do biodiesel foram utilizados para avaliar a conversão de óleo em ésteres etílicos ( $C_{EE}$ ). O pico que aparece em 4,12 ppm corresponde ao biodiesel e o pico em 2,30 ppm foi escolhido para representar todos os possíveis subprodutos que podem ter sido formados e 2 equivale ao fator de normalização:

$$C_{EE} = \frac{I_{EE-CH_2/2}}{I_{\alpha-CH_2/2}} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Obteve-se um resultado de 96,62%, considerado satisfatório, de acordo com o resultado de Guzzatto (Guzzatto et al. 2012), no qual atingiu uma taxa de conversão em ésteres etílicos superior a 97%.

Os sinais em 3,72 e 4,14 ppm no espectro do produto da glicerólise, são característicos da formação de monoacilglicerol.

Através da comparação entre os cromatogramas obtidos na análise (CG-FID) do biodiesel e do monoacilglicerol, foi possível calcular a conversão dos ésteres etílicos, a seletividade e os respectivos rendimentos para monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG). A análise cromatográfica foi realizada de acordo com o método ASTM D6584 com solução derivatizante BSTFA.

Tabela 1. Resultados obtidos para o produto da glicerólise

	Conversão dos ésteres etílicos (%)	Seletividade (%)			Rendimento (%)		
		MAG	DAG	TAG	MAG	DAG	TAG
<b>Resultados</b>	66	69	29	1	47	19	1

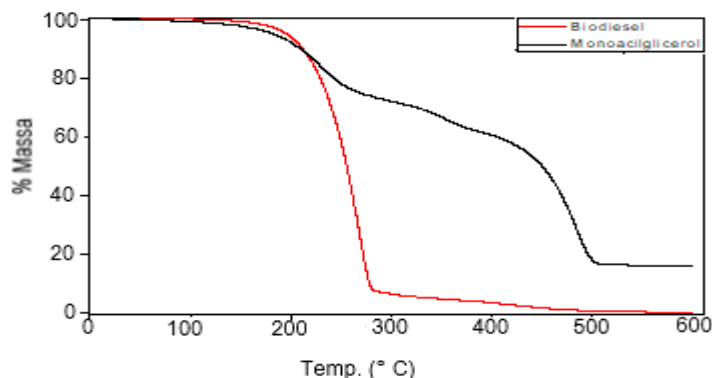
O produto possui a quantidade mínima de monoacilgliceróis necessários para uso como emulsificantes em alimentos, de acordo com a Organização Mundial de saúde.

A análise da amostra por CG-MS permitiu identificar e quantificar os ésteres etílicos presentes no biodiesel. Foram identificados os seguintes ésteres etílicos: Palmitato de etila 9,53%; Linoleato de etila 59,40%; Oleato de etila 26,08%; Estearato de etila 5%.

Na análise termogravimétrica do biodiesel mostra uma perda de quase 89 % de massa em apenas uma etapa, entre 200 e 280 °C, o que pode ser atribuída à degradação da matéria orgânica e uma perda de quase 12 % de massa em um intervalo de temperatura entre 280 e 600 °C, quando ocorre a decomposição quase completa do produto. Já o termograma obtido do monoacilglicerol, quando comparado ao do biodiesel apresenta uma diferença no modo como a matéria orgânica é degradada na amostra. Após a perda de uma quantidade muito pequena de água livre até 150 °C ocorre uma degradação de mais de 80% da

amostra até 500 °C, havendo a degradação dessa matéria orgânica em várias etapas, onde as hidroxilas presentes no monoacilglicerol interferem no mecanismo de degradação da amostra, induzindo uma degradação em temperaturas mais baixas, porém mais lenta.

Figura 6. Curvas do TGA de amostras de biodiesel e monoacilglicerol.



#### 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a metodologia utilizada para síntese de biodiesel é efetiva, pois foi possível obter biodiesel pela utilização do etanol na reação de transesterificação com uma taxa de conversão em ésteres etílicos de 97%. Foi possível também, sintetizar o monoacilglicerol com uma conversão satisfatória de 66%, com alta seletividade para o monoacilgliceróis de 69% e rendimento de 47%. O produto foi obtido e purificado sem uso de solventes tóxicos, apresentando uma quantidade mínima de monoacilgliceróis necessários para uso como emulsificantes em alimentos, de acordo com a Organização Mundial de saúde, através do emprego de uma química verde e sustentável.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q. B.; CADORE, I. R.; SAMIOS, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v.92, p.197–203, 2012.
- JEHRANE, M.; CAI, S.; SANDSTRÖM, C.; TERZIEV, N. The reactivity of linseed and soybean oil with different epoxidation degree towards vinyl acetate and impact of the resulting copolymer on the wood durability. **Express Polymer Letters**, v.11, p.383–95, 2017.
- LOTTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p.5353–63, 2005.
- NITBANI, F. O.; JUMINA; SISWANTA, D.; SOLIKHAH, E. N. Reaction path synthesis of monoacylglycerol from fat and oils. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v.35, p.126–36, 2015.
- SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A transesterification double step process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.4, p.599–605, 2009.
- SCHULZ, G. A. S.; SILVEIRA, K. C.; LIBARDI, D. B.; PERALBA, M. C. R. Synthesis and characterization of mono-acylglycerols through the glycerolysis of methyl esters obtained from linseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.113, p.1533–40, 2011.