

**Diego Defferrari\* (IC) e Dimitrios Samios (PQ)**

E-mail: diegodefferrari@gmail.com

Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, Instituto de Química,

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91500-970, Porto Alegre-RS

## Introdução

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente vem crescendo e com isso, o interesse da comunidade científica nos estudos de produção de ésteres de ácidos graxos, tanto em sua característica como combustível, denominado biodiesel, quanto para uso alimentício também cresceu. As constatações relatadas neste trabalho podem levar ao questionamento dos benefícios dos ésteres produzidos pela indústria de alimentos, pois a existência, em elevadas concentrações, dos isômeros *trans* nas cadeias dos referidos ésteres os torna contra-indicado para consumo humano.

O interesse na qualificação e quantificação desses isômeros não é de relevância somente para áreas médicas e relacionadas, mas também é de interesse para a área de combustíveis, já que fatores como ponto de fusão e resistência a oxidação estão diretamente ligados às estruturas químicas dos biocombustíveis.

O presente estudo avalia a produção de ésteres de ácidos graxos utilizando catálise básica e ácida em processos de esterificação, transesterificação e hidrólise, pois, de acordo com os estudos realizados, a mesma não somente atua como agente esterificante, transesterificante e hidrolisante, mas também como agente isomerizante.

## Procedimento Experimental

Para a produção do oleato e elaidato de metila (mistura de isômeros) utilizou-se a reação de esterificação pela metodologia de Fisher, sendo essa, modificada para ácidos graxos. A modificação consiste em utilizar um secante inerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, peneira molecular) ao invés do próprio ácido sulfúrico concentrado (que cumpre papel de catalisador e de secante). Em um balão de reação foi adicionado 5 mL de metanol P.A., 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado, 10 mL de ácido oléico P.A. e 1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. A reação foi feita sob refluxo e agitação constante por 2 h. Após a equalização de temperatura, o conteúdo do balão de reação foi filtrado e transferido para uma pêra de separação. A fase orgânica foi extraída com éter etílico e lavada com uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  10% w/w até pH neutro. A fase orgânica foi seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentrada em evaporador rotatório. Os produtos obtidos foram analisados por técnicas de  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ , FTIR e DSC.

Os isômeros do octadec-9-enoato de metila foram purificados por cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e ciclohexano como eluente para o elaidato de metila. Para a retirada do oleato de metila foi utilizado etanol absoluto como agente de dessorção. As duas alíquotas foram concentradas em evaporador rotatório, redissolvidas em éter de petróleo e secas sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. As alíquotas foram filtradas em funil de vidro sinterizado com  $\text{MgSO}_4$  anidro e novamente concentradas em evaporador rotatório. Os compostos foram acondicionados em atmosfera inerte.

Amostras de biodiesel metílico e etílico de óleos de oliva, girassol, soja, linhaça e de fritura foram produzidas utilizando a metodologia TDSP. Os produtos obtidos foram caracterizados por técnicas de  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$  e FTIR.

As frações apolares do biodiesel foram separados por cromatografia em coluna utilizando sílica como fase estacionária e ciclohexano como eluente para os compostos com maior caráter *trans*. Para a retirada dos compostos com maior caráter *cis* foi utilizado etanol absoluto como agente de dessorção. As alíquotas foram secas sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentradas em evaporador rotatório. Os produtos obtidos foram caracterizados por técnicas de  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ , FTIR e DSC.

## Resultados e Discussões

As amostras de oleato e elaidato de metila sintetizados foram analisados por técnicas espectroscópicas e térmicas. As análises de  $^1\text{H-RMN}$  e  $^{13}\text{C-RMN}$  comprovaram as estruturas sintetizadas, porém mostraram-se ineficientes na caracterização dos isômeros do octadec-9-enoato de metila.

A análise de FTIR, além da comprovação da formação do grupo funcional éster na molécula, elucidou a conformação da ligação dupla nas amostras. A figura 1 mostra os espectros de FTIR do oleato e elaidato de metila sobrepostos, evidenciando a banda de deformação angular da ligação C-H dos carbonos  $\text{sp}^2$  ( $1005$  a  $970\text{ cm}^{-1}$ ).

Os pontos de fusão das duas amostras foram determinados por DSC. Em decorrência de seu melhor empacotamento no estado sólido, isômeros *trans* apresentam pontos de fusão mais elevados do que seus equivalentes *cis*.

Com base nas amostras de oleato e elaidato de metila, utilizadas como referência, foi possível determinar qualitativamente a existência de ligações duplas *trans* em ésteres etílicos e metílicos derivados de óleos vegetais, quando os mesmos são expostos às reações de esterificação, transesterificação e hidrólise.

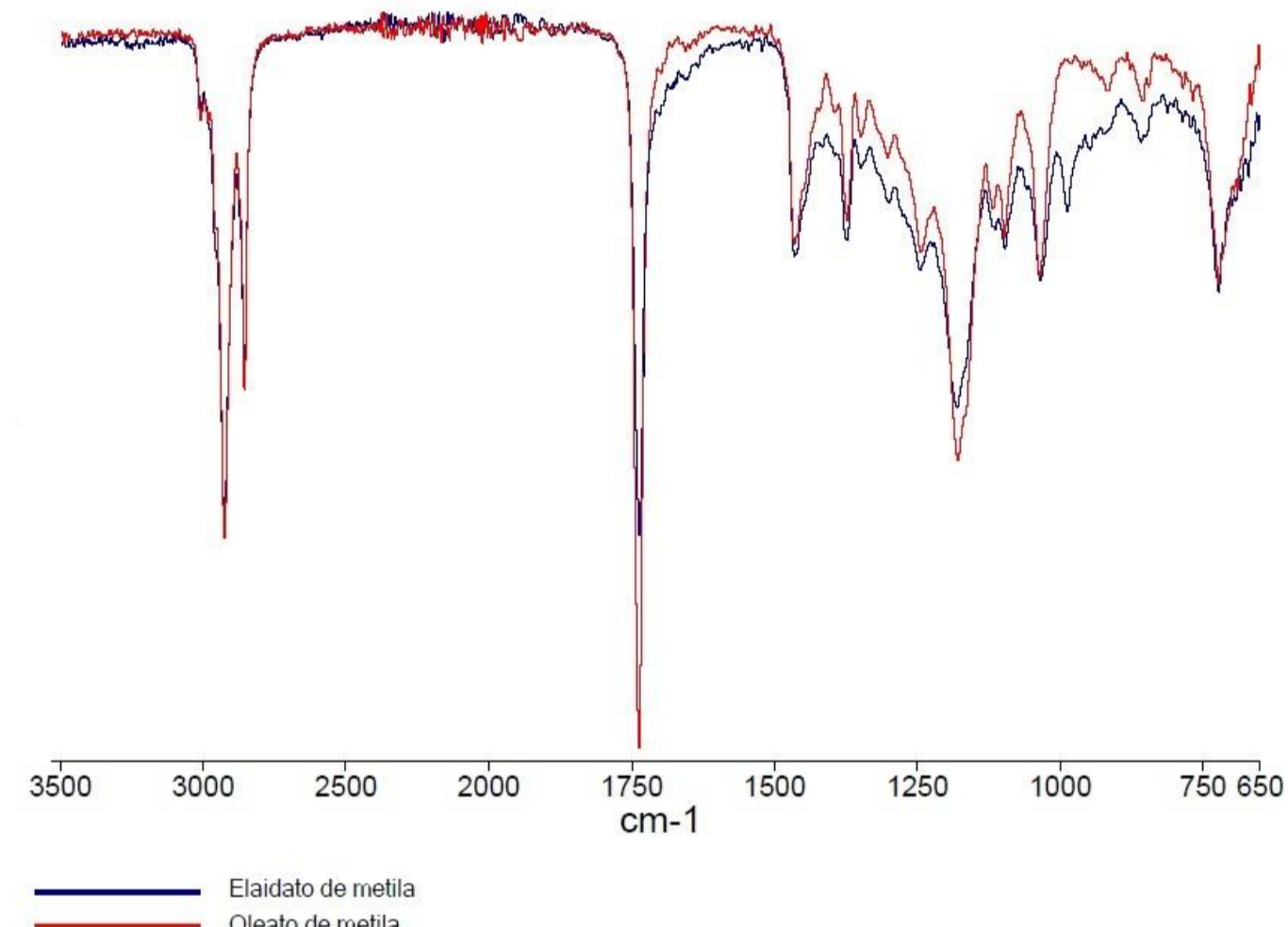


Figura 1. Espectros de FTIR sobrepostos dos dois isômeros do octadec-9-enoato de metila

## Conclusões

O presente estudo de comparação dos isômeros de ésteres de ácidos graxos comprovou a existência de isômeros *trans*, mesmo que nos produtos de partida os mesmos não estivessem presentes.

A compreensão dos mecanismos de isomerização, bem como os produtos gerados está fortemente ligada com a química dos biocombustíveis e com a utilização dos produtos de 2ª geração dos mesmos para fins farmacêuticos e alimentícios.

## Agradecimentos

Ao CNPq e PROPESQ - UFRGS pelo apoio financeiro.

## Referências

- Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D.D. e Dalcin, F.M. *Fuel Process. Tech.* **2009**, *90*, 599.
- Guzatto, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q. B.; Cadore, I. R.; Samios, D. *Fuel. Article in Press.*
- Kramera, J. K.G.; Fellner, V.; Dugana, M. E.R.; Sauera, F. D.; Mossobab, M. M. e Yurawecz, M. P. *Lipids.* **2007**, *32*, 11.
- Ferreri, C.; Costantino, C.; Perrotta, L.; Landi, L.; Mulazzani, Q. G. e Chatgialiloglu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4459.