

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O ÓLEO DE SOJA E O ÓLEO DE MACAÚBA NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS EM MODO CONTÍNUO

C. M. T. SANTIN¹, D. de OLIVEIRA¹ e J. V. de OLIVEIRA¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: claudiatrentin06@yahoo.com.br

RESUMO – O emprego de ultrassom apresenta-se como uma alternativa aos processos de produção de ésteres etílicos. As cavitações geradas pelo sistema aumentam a miscibilidade entre os reagentes e reduzem o tempo de reação. O objetivo deste trabalho foi o estudo comparativo da produção de ésteres etílicos através do processo de transesterificação do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do óleo de soja marca (Soya), utilizando o modo contínuo catalisador enzimático e empregando sistema de ultrassom em meio livre de solvente orgânico. O sistema experimental utilizado consistiu num reator de polietileno de alta densidade com 1/16 in de diâmetro externo, comprimento de 2m e volume de 27,05mL, empacotado com o catalisador enzimático *Novozym 435* e submerso em banho de ultrassom. Foi estudado o efeito da potência do ultrassom para a faixa de 0 e 100W, 65°C, razão molar (óleo/etanol) 1:6 e vazão de alimentação de substrato de 0,5mL/min. Ao final o óleo de macaúba apresenta um melhor desempenho do que o óleo de soja.

1. INTRODUÇÃO

A síntese de biodiesel tornou-se um assunto atualmente de grande interesse comercial, devido à sua compatibilidade com o diesel do petróleo e seu menor impacto ambiental. As principais vantagens da utilização de biodiesel é que ele é biodegradável, pode ser utilizado sem modificar os motores atuais, e produz emissões de gases menos prejudiciais. Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres de alquila de ácidos gordos de cadeia longa e é normalmente produzido a partir de recursos biológicos, tais como óleos vegetais, gorduras animais (THANH *et al.*, 2010) ou ainda os óleos de cozinha usados (ISSARIYAKUL *et al.*, 2008). Neste sentido, devido à baixa miscibilidade mútua dos substratos, a aplicação de irradiação ultrassônica pode ser um meio viável para ultrapassar as limitações de transferência de massa, e melhorar as taxas de reação.

A literatura apresenta vários trabalhos sobre a produção de biodiesel por meio de irradiação de ultrassom (THANH *et al.*, 2010), mas poucos relatos recentes, foram encontrados sobre a transesterificação catalisada por enzima através da técnica de ultrassom (YU *et al.*, 2010). De fato, tal como mencionado por Yu *et al.* (2010) pouca pesquisa tem sido feita até à data sobre a produção de biodiesel catalisada por lipase através de irradiação ultrassom e, portanto, a demonstração da utilidade

técnica continua a ser uma preocupação premente. Além disso, como a síntese enzimática de biodiesel é muito mais lenta do que a transesterificação catalisada alcalina, a irradiação de ultrassom parece ser um método adequado para aumentar a velocidade de reação, tornando possível a produção de biodiesel mais verde através de um catalisador biológico.

O processo enzimático para a produção de biodiesel pode resultar em rendimento elevado de ésteres e provou ser mais tolerante à presença de um elevado teor de água e de ácidos gordos livres, o que permite o uso de vários tipos de óleos vegetais, mesmo os óleos usados (YU *et al.*, 2010; BATISTELLA *et al.*, 2012) e gorduras de origem animal (MARULANDA *et al.*, 2010). O uso de matérias-primas mais baratas, tais como óleos usados, óleos vegetais crus e álcool retificado para a produção de biodiesel por meio deste processo alternativo é muito importante para a competitividade econômica do biocombustível e do processo.

No Brasil cerca de 80 % do biodiesel é produzido a partir de óleo de soja (MME / EPE, 2012). O preço atual do óleo de soja é cerca de US\$ 1100 por tonelada, enquanto o preço do óleo de macaúba varia de US\$ 600 a US\$ 800 por tonelada (ALICEWEB, 2013). Este cenário pode favorecer a utilização de processos enzimáticos e de matérias-primas renováveis inteiramente para a obtenção de um biocombustível acessível.

Com base nos aspectos acima indicado, este trabalho tem como objetivo investigar o potencial do óleo de macaúba como fonte para a produção de ésteres etílicos por meio da transesterificação empregando catalise enzimática em sistema livre de solvente, assistido por ultrassom e comparar os resultados obtidos com os resultados utilizando óleo de soja refinado como substrato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Nas reações de transesterificação utilizou-se como substratos o óleo de soja comercial (Marca Soya) e o óleo do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart) obtido da unidade de beneficiamento coco de macaúba (Associação Comunitária dos Pequenos Produtores Rurais de Riacho D'Antas e Adjacências – COOPER RIACHÃO – Montes Claros-MG), ambos os óleo sem nenhum tratamento prévio, álcool etílico (Merck, 99,9 % de pureza) e a enzima comercial *Novozym 435*, com atividade inicial de 47,9 U/g, produzida a partir da lipase de *Candida antarctica*, imobilizada em resina acrílica macro porosa de troca iônica, pela Novozymes Brasil/ Araucária-PR.

Para a determinação da atividade enzimática os seguintes reagentes/ solventes foram utilizados: acetona P.A ACS (Vetec, 99,5%), álcool etílico (Merck, 99,9 % de pureza) e hexano (Nuclear, P.A). Ácido láurico (Vetec, 98% CG) e álcool n-propílico normal (Nuclear, P.A 99,5%) foram utilizados como substratos para dosagem da atividade de esterificação das lipases.

2.2 Aparato e procedimento experimental

Os experimentos para produção enzimática de ésteres etílicos foram realizados num reator de polietileno de alta densidade com 1/16 in de diâmetro externo, espessura de 1,1 mm, diâmetro interno de 4,15mm, comprimento de 2 metros e volume de 27,05mL com alimentação da mistura reacional de óleo de soja/ óleo de macaúba e álcool etílico (substrato), com uso de aproximadamente 11 g de catalisador, sendo este a enzima *Novozym 435*, um banho de ultrassom (Unique ultraSonic cleaner, modelo: USC-180A, frequência US: 40KHz, potência US: 154W).

O procedimento experimental consistiu no empacotamento do reator com a enzima *Novozym 435* sob a ação de um agitador magnético, a fim de realizar um empacotamento mais eficiente, conforme Dalla Rosa *et al.* (2009). Após acoplou-se o reator ao sistema reacional e imergiu-o no banho de ultrassom já a condicionado na temperatura e potência ser realizado o experimento, iniciou-se o bombeamento contínuo dos substratos óleo de soja/ óleo de macaúba e álcool etílico, previamente homogeneizados sob a mesma agitação durante a reação por um agitador mecânico (Marca Fisatom, Modelo 712) inserido no frasco contendo a mistura reacional, a uma dada razão molar (óleo:álcool) e vazão volumétrica de alimentação do substrato, até o completo preenchimento do sistema reacional, usando uma bomba de alta pressão para líquidos (HPLC) Digital Série III (Marca Acuflyow). A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação e manter a pressão do sistema.

As condições experimentais utilizadas neste trabalho, foram razão molar (óleo/etanol) 1:6, vazão de alimentação de substrato 0,5 mL/min, temperatura 65 °C e potência ultrassônica de 0 e 154 Watts, estas condições foram estabelecidas com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo.

Quantificação dos ésteres etílicos: Para a quantificação de ésteres de ácidos graxos as amostras foram previamente preparadas, transferindo-se 250 mg das mesmas para um balão volumétrico de 10 mL completando o volume até o menisco do mesmo com n-heptano. Após, transferia-se uma alíquota de 50 µL desta solução para um balão volumétrico de 1mL e adicionava-se 50 µL do padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0) (Sigma- Aldrich, 99,9%) na concentração de 5000 mg/L e completava-se o volume com n-heptano. As amostras de cada experimento foram preparadas em triplicata.

A solução foi então injetada (1 µL) em um cromatógrafo gasoso (GC) (Shimadzu 2010), com injetor automático (Split) e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar Rtx-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2003), do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna foi 120 °C permanecendo por 1 minuto, seguido pelo aquecimento de 15 °C/min até 180 °C permanecendo por 2 minutos, e novamente aquecendo 5°C/min até 250 °C permanecendo assim por mais 2 minutos. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste e a temperatura do injetor e detector foram de 250 °C e a taxa de split de 1:50. Possibilitando a determinação da conversão de triglicerídeos para ésteres etílicos da reação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais: os ácidos graxos.

De acordo com Gonzalez (2012), o óleo de macaúba apresenta as seguintes características físico-química detalhadas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1- Características físico-química do óleo de macaúba

Características físico-química	Valores \pm desvio
Teor de água (%)	$0,94 \pm 0,16$
Índice de acidez (mg KOH.g-1)	$114,42 \pm 0,4$
Índice de peróxido (meq de peróxido kg-1)	$4,4 \pm 4.10^{-2}$
Densidade (g.cm-3 a 25 °C)	$0,9273 \pm 6,84.10^{-4}$
Índice de saponificação (*)	$204,20 \pm 2,9$

* mg KOH requerido para saponificar 1 g de óleo

Fonte: Gonzalez, 2012.

Gonzalez (2012), realizou a determinação qualitativa das classes lipídicas por cromatografia de camada delgada do óleo de macaúba, conforme Figura 28 e observou que na primeira coluna da Figura apresentam-se os padrões para monoglicerídeo (MAG), diglicerídeo (DAG), triglicerídeo (TAG), ácidos graxos livres (AGL), ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e ceras. A segunda coluna apresentam-se os resultados da presença ou ausência dessas classes lipídicas no óleo de macaúba. Em conformidade com Gonzalez, 2012 para esse óleo verifica-se a presença de monoglicerídeo, diglicerídeo, triglicerídeo e ácidos graxos livres e a ausência de éster de ácidos graxos e ceras. Para o óleo de macaúba observa-se uma maior intensidade na mancha de ácidos graxos livres, que sugere uma maior quantidade desses compostos, coerente com o valor elevado de acidez encontrado no óleo.

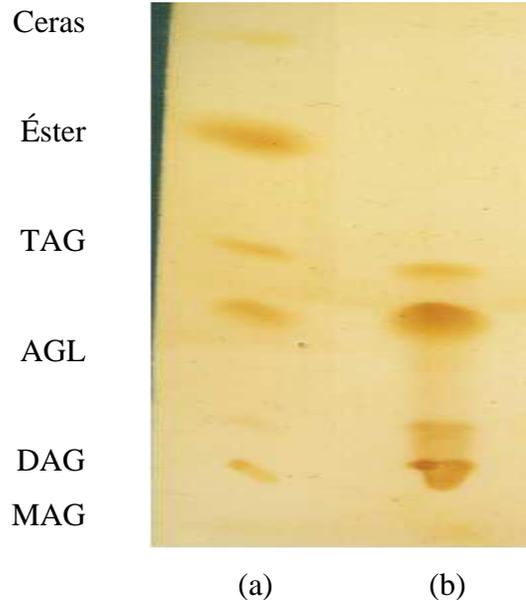


Figura 1- Identificação das classes lipídicas do óleo de macaúba por cromatografia de camada delgada: (a) padrão e (b) óleo de macaúba.

Fonte: Gonzalez (2012).

Fortes e Baugh (2004) determinaram a composição de ácidos graxos presentes no óleo da polpa de macaúba e verificaram que o ácido oléico (18:1) está presente em maior concentração – 52,82 %, seguido do ácido palmítico (16:0) com 22,3 %, esteárico (18:0) com 5,75 %, palmitoléico (16:1) com 5,28 % e linoléico (18:2) com 4,69 %, os outros ácidos graxos determinados pelos autores possuíam concentrações menores que 3%.

O óleo pode sofrer várias alterações onde ocorre a formação de polímeros, dímeros, triglicéridos oxidado, etc. (RUIZ-MÉNDEZ *et al.*, 2008). Conforme Gonzalez (2012), esses compostos formados não podem ser convertidos em ésteres, implicando em um decréscimo real do rendimento da reação. A partir do método de conversão quantitativa com BF₃, Gonzalez, 2012 verificou o valor máximo de conteúdo de ésteres no óleo, ou seja, o valor de convertibilidade máxima para o óleo, que no caso do óleo de macaúba foi de 75,04 %.

Na transesterificação do óleo de macaúba em etanol avaliou-se o efeito da potência do ultrassom, e comparou-se com a transesterificação do óleo de soja em etanol. Para a potência a faixa de estudo foi de 0 e 100 Watts, 65 °C, razão molar (óleo/etanol) 1:6 e vazão de alimentação de substrato de 0,5mL/min.

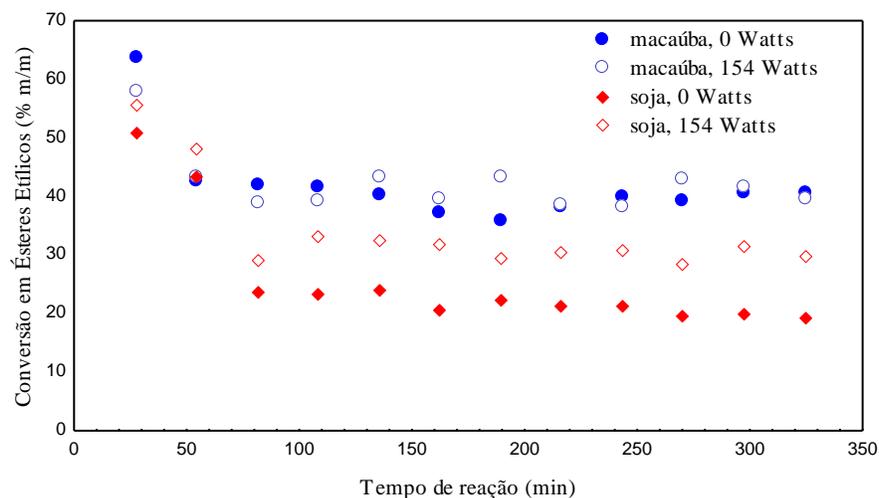


Figura 2 - Conversão de triglicerídeos do óleo de macaúba e do óleo de soja em ésteres etílicos. Razão molar (óleo/etanol) 1:6, vazão de alimentação de substrato 0,5 mL/min, 65°C, potência ultrassônica de 0 e 154 Watts.

Conforme dados apresentados pela Figura 2, verifica-se que a potência ultrassônica não exerce influência sobre conversão em ésteres etílicos quando utilizou-se o óleo de macaúba, pois levando em consideração a convertibilidade máxima do óleo de macaúba utilizado de 75,04%, verifica-se para os tempos de reação de 27, 54, 81 e 108 minutos, potência de 0 Watts, para o óleo de macaúba conversões de 63,73; 42,87; 42,24 e 41,85% em ésteres etílicos sendo que está conversão se mantém em torno de 40% até o final da reação, estes resultados representam uma conversão de cerca de 85% em 27 minutos, isto é, se o óleo convertesse 100%. Para 154 Watts de potência, verifica-se conversões na ordem de 58,11; 43,46; 39; 39,3% em ésteres etílicos. Já para o óleo de soja pode-se observar claramente que a potência ultrassônica exerce influência na conversão, visto que para 0 Watts obtêm-se uma conversão de 51,06; 43,46 e 23,84% em ésteres para os tempos de reação de 27, 54 e 81 minutos, sendo que a conversão se mantém até o final da reação na ordem de conversão de 20% em ésteres, para 154 Watts de potência ultrassônica obtêm-se 55,60; 48,39 e 29,18% em ésteres e a conversão também se mantém ao longo da reação em torno de 30% de conversão de triglicerídeos em ésteres. Desta forma ao realizar uma comparação entre os dois óleos (soja e macaúba), constata-se que o óleo de macaúba apresenta um melhor desempenho apesar de seu alto teor de acidez.

A Tabela 2 abaixo apresenta os valores da atividade enzimática obtida ao final de cada reação de transesterificação do óleo de soja e macaúba, para a razão molar (óleo/etanol) 1:6 e 65°C.

Tabela 2 - Atividade de esterificação enzimática ao final da reação de transesterificação

Potência (Watts)	Razão molar (1:6)	Atividade Enzimática (U/g)
0	Óleo de soja/ etanol	53,65
154	Óleo de soja/ etanol	44,33
0	Óleo de macaúba/ etanol	46,31
154	Óleo de macaúba/ etanol	41,17

Conforme Tabela 2, a comparação dos resultados entre a atividade do biocatalisador na ausência e na presença de potencia ultrassônica mostrou que a atividade enzimática é aumentada na ausência de irradiação ultrassônica.

Nogueira *et al.* (2010), investigou o efeito da irradiação por microondas na taxa de transesterificação do óleo de macaúba com etanol catalisada pelas enzimas, *Novozyme 435* (*Candida antarctica*) e *Lipozyme IM* (*Mucor miehei*). As variáveis experimentais foram temperatura (30 a 40°C), tempo de reação (5 a 15 min) e concentração de enzima (2,5 a 7,5% m/m). Para isso misturou de 10 g de óleo de macaúba com 5 g de etanol (1:9 razão molar) numa placa de agitação durante 10 min. Os reagentes misturados com o catalisador foram então transferidos para vasos de reator de microondas (Synthos-Anton Paar) para iniciar a reação, esta foi realizada nas condições com a máxima velocidade de agitação disponível no reator. No final da reação, a mistura foi filtrada para remoção do catalisador. Nogueira *et al.* (2010), observou conversões de 45,2% para a enzima *Novozym 435*, para as condições de 30 °C, 2,5% m/m concentração de enzima e 15 min de reação e de 35,8% para a *Lipozyme IM* a 40 °C, 7,5% m/m de enzima e 5 minutos de reação, o tempo de reação apresentou um efeito significativo na redução da atividade catalítica da enzima, que foi interpretada em termos de desativação da enzima devido a exposição a microondas.

4. CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho conclui-se que o óleo de macaúba apresentou melhor conversão em ésteres etílicos 63,7% em um tempo reacional relativamente curto de 27 minutos e o uso do ultrassom no processo de produção enzimática de ésteres etílicos em sistema livre de solvente não contribuiu para o aumento das conversões em ésteres etílicos quando utilizado o óleo de macaúba visto que para o tempo reacional de 54 min e potências de 0 W e 154 W obteve-se 42,8% e 43,4% em ésteres, porém para o óleo de soja a irradiação ultrassônica apresentou efeitos sendo que se observou um aumento nas conversões de 43% para 48% para as mesmas condições destacadas a cima, porém a irradiação ultrassônica afeta o biocatalizador reduzindo sua atividade enzimática.

As diferenças de comportamento de ambos os óleos (soja e macaúba) é devido às características físico-químicas principalmente a devido à acidez dos óleos. Diante dos dados obtidos verifica-se que o óleo de macaúba apresenta maior potencial para a produção de biodiesel além de ser um óleo não comestível não afetando assim a matriz energética alimentícia.

5. REFERÊNCIAS

- Análise das Informações do Comércio Exterior (ALICEweb), Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC-Brasil), (2013) Import/Export 1997-2013, Retrieved April 24, 2013 from <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/index/home#>>.
- BATISTELLA L.; LERIN L.A.; BRUGNEROTTO P.; DANIELLI A.S.; TRENTIN C.M.; POPIOLSKI A.; TREICHEL H.; OLIVEIRA J.V.; OLIVEIRA D. Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system. *Ultrason Sonochem.*, v. 19, p. 452, 2012.
- DALLA ROSA, C.; MORANDIM, M.B.; NINOW, J.L.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, J.V. Continuous lipase-catalyzed production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed fluids. *Bioresource Technol.*, v. 100, p. 5818–5826, 2009.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from macauba fruit. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 72, p. 103-111, 2004.
- HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M.; RAMOS M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., Pulp and Kernel Oils: Characterization and Fatty Acid Composition. *Braz. J. Food Technol.*, v. 8, p. 256-259, 2005.
- GONZALES, L. S. Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e em etanol supercrítico. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2012.
- ISSARIYAKUL T.; KULKARNI M.G.; MEHER L.C.; DALAI A.K.; BAKHSHI N.N. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil, *Chem. Eng. J.*, v. 140, p. 77, 2008.
- MARULANDA V.F.; ANISTESCU G.; TAVLARIDES L.L. Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification, *Energy & Fuels*, v. 24, p. 253, 2010.
- NOGUEIRA, B. M.; CARRETONI, C.; CRUZ, R.; FREITAS, S.; MELO, P. A.; FÉLIX-COSTA, R.; PINTO, J. C.; NELE, M. Microwave activation of enzymatic catalysts for biodiesel production. *J. Mol. Catal. B: Enzym*, v. 67, p. 117–121, 2010.
- RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M. C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas y aceites*. v. 59. n.1, p. 45-50, 2008.
- STANDARD UNE-EN 14103. Fat and oil oil derivatives: Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. *Asociación Española de Normalización y Certificación*, Madrid, 2003.
- THANH L.T.; OKITSU K.; SADANAGA Y.; TAKENAKA N.; MAEDA Y.; BANDOW H. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresource Technol.*, v. 101, p. 5394, 2010.
- YU, D.; TIAN, L.; WU, H.; WANG, S.; WANG, Y.; MA, D.; FANG, X. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by *Novozym 435*. *Process. Biochem.*, v. 45, p. 519–525, 2010.