

HIDRÓLISE DO ÓLEO DE CRAMBE UTILIZANDO AGITADOR ORBITAL

D. MOLINARI¹, E. RAIZER¹, J. A AWADALLAK¹, R. L. S. CANEVESI¹, T. O. REINEHR¹, L. C. PAVAN¹, E. A. SILVA¹

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

RESUMO – Os combustíveis no Brasil têm sido produzidos em grandes escalas, gerando empregos e promovendo crescimento econômico e segurança energética. Biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo, feito a partir de fontes renováveis tais como, óleos vegetais e gorduras de origem animal que reagem com um álcool na presença de catalisadores. A hidroesterificação é uma das rotas de produção de biodiesel e que tem sido muito investigada, consistindo em uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. Estas reações quando realizadas com catalisadores heterogêneos, necessitam de altas temperaturas e pressões para ocorrer, o que pode ser contornado com o uso de enzimas como catalisador, as quais utilizam condições mais brandas. O crambe é uma oleaginosa que possui condições agrônomicas favoráveis e uma considerável fonte de óleo não comestível. Este trabalho teve como objetivo investigar a reação de hidrólise enzimática do óleo de crambe, visando a produção de ácidos graxos livres, empregando a lipase Lecitase Ultra (*Fosfolipase A1*), em reator batelada com agitação orbital. Um planejamento de delineamento central do composto rotacional (DCCR) foi empregado para estudar os efeitos das variáveis, temperatura, fração água/óleo (A/O) e fração de enzima/substrato (E/S, onde, S = massa de total de água e óleo), no rendimento da reação que foi acompanhada a partir da análise de acidez. O rendimento foi de 65,36%, durante 12 horas de reação à 50 °C.

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento das fontes de energia não renováveis, como petróleo e o carvão, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. Como exemplo tem-se o biodiesel, um combustível não fóssil, renovável, atóxico, o qual pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores de ciclo diesel (GAMA et al., 2010). A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. (ANP, 2014). O processo mais comum de obtenção de biodiesel é a transesterificação, que se refere a uma reação química catalisada, envolvendo óleo vegetal e um álcool para se obter ésteres alquílicos de ácidos graxos como produto (isto é, o biodiesel) e o glicerol como subproduto (ZHANG et al., 2003). Geralmente na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo (GAMA et al., 2010).

Recentemente vem sendo estudado também o processo de hidroesterificação, que envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação. A hidrólise consiste em

uma reação química entre a gordura, ou o óleo, com a água, gerando glicerina e ácidos graxos livres, aumentando proposadamente a acidez da matéria-prima. Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool, que “neutraliza” a acidez presente. O biodiesel produzido por hidroestricificação é gerado com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem, que geram efluentes e elevados consumo de compostos químicos. Na reação, também é possível obter como subproduto a água, que retorna para o processo de hidrólise (ENCARNAÇÃO, 2008).

Entre os processos, a hidrólise enzimática apresenta vantagens econômicas e técnicas, pois pode ser realizada em condições amenas (20 a 40°C e pressão atmosférica), levando a um menor gasto energético em comparação aos processos físico-químicos (RITTNER, 1996). A enzima líquida comercial, Lecitase Ultra (Fosfolipase A1) é postulada para as posições 1,3 nos triglicerídeos, devido à sua especificidade (WANG et al., 2010).

Uma das formas de reduzir a dependência de óleo comestível para fazer biodiesel é usar óleos vegetais não comestíveis (LUQUE & MELERO, 2012). O crambe (*Crambe abyssinica*) possui potencial considerável como fonte de óleo para a produção de biodiesel, demonstrando bom rendimento e produção de óleo por hectare por ano (MACHADO et al., 2011). Um aspecto importante é que o óleo de crambe, devido a sua alta concentração de ácido erúico, substitui derivados de petróleo na fabricação de muitos produtos e como ele é um produto renovável, tem a seu favor um grande apelo ambiental que valoriza o produto (PITOL et al., 2012).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a reação de hidrólise enzimática do óleo de crambe em reator batelada com agitação orbital, assim como a influencia de algumas variáveis do processo, utilizando a lipase Lecitase Ultra (Fosfolipase A1).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de crambe utilizado como substrato da hidrólise nesse trabalho foi fornecido pela Fundação MS®. A enzima líquida comercial Lecitase Ultra, utilizada como catalisador enzimático, foi gentilmente cedida por LNF® Latino Americana. Álcool Etilico (Chemco®), Éter etílico (Anidrol®) e NaOH (Synth®), foram utilizados para determinação da acidez. Como indicador da solução de titulação, foi utilizada uma solução de fenolftaleína (Synth®).

O aparelho de agitação orbital (TECNAL TE-421) foi utilizado na reação de hidrólise para a mistura dos reagentes, contidos em erlenmeyers de 50 mL. A separação de fases foi realizada em uma centrífuga (Parsec® CT-0603).

2.2 Métodos

Reações de hidrólise: As reações de hidrólise enzimática do óleo de crambe conduzidas em um aparelho de agitação orbital do tipo shaker a 180 rpm, foram realizadas com o intuito de analisar a influência das variáveis, temperatura, fração mássica de água /óleo e fração mássica de enzima/substrato exercem sobre a acidez. As quantidades de reagentes utilizados foram de 10 g de óleo fixados e massas variáveis de água deionizada e de enzima, determinada de acordo com o planejamento experimental, assim como a temperatura. Ao término de cada tempo de reação, as amostras foram retiradas do aparelho e aquecidas até uma temperatura de cerca de 100 °C em um aparelho de micro ondas com o intuito de

desativar a enzima, interrompendo a reação e diminuindo a viscosidade do meio. A amostra era então centrifugada (Centrifuga PARSEC CT-0603) a 3 g durante 5 minutos, com o intuito de separar a fase aquosa contendo a enzima e o óleo para posterior análise de acidez.

Quantificação da Acidez: A quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo de crambe foi determinada por titulação com uma solução de NaOH 0,05 M. Aproximadamente 1 g de amostra foi diluída em 25 ml de solução isovolumétrica de álcool etílico e éter etílico com uma gota de fenolftaleína. A solução foi então titulada sob vigorosa agitação até que houvesse mudança de coloração para rosa, indicando a neutralização da acidez. A Equação (01) demonstra o cálculo da acidez:

$$Acidez (m\%) = 100 \cdot \frac{Vol. M_{NaOH} \cdot PM_{AGL}}{pa} \quad (01)$$

A massa molecular do AGL foi calculada como a média ponderada pela fração molar das massas moleculares dos ácidos graxos constituintes do óleo de crambe.

Planejamento experimental: Um planejamento experimental composto central rotacional 23 com triplicata no ponto central foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis independentes: temperatura (°C), fração água/óleo (m%) e fração enzima/substrato (m%) sobre a variável dependente: quantidade de ácidos graxos livres (AGL) em relação à massa total do produto final (%).

Foram utilizados 17 tratamentos, sendo 8 fatoriais (combinações entre os níveis -1 e +1); 6 axiais (uma variável no nível $\pm 1,68$ e duas no nível 0); 3 centrais (todas variáveis no nível 0). Na Tabela 1 encontram-se os níveis da variáveis do planejamento experimental.

Tabela 1- Níveis de variáveis no planejamento experimental

Variáveis codificadas	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura (°C)	56,7	30	40	50	23,2
Fração água/óleo (m%)	3,2	10	20	30	36,8
Fração enzima/substrato (m%)	0,49	1,50	3,00	4,50	5,50

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

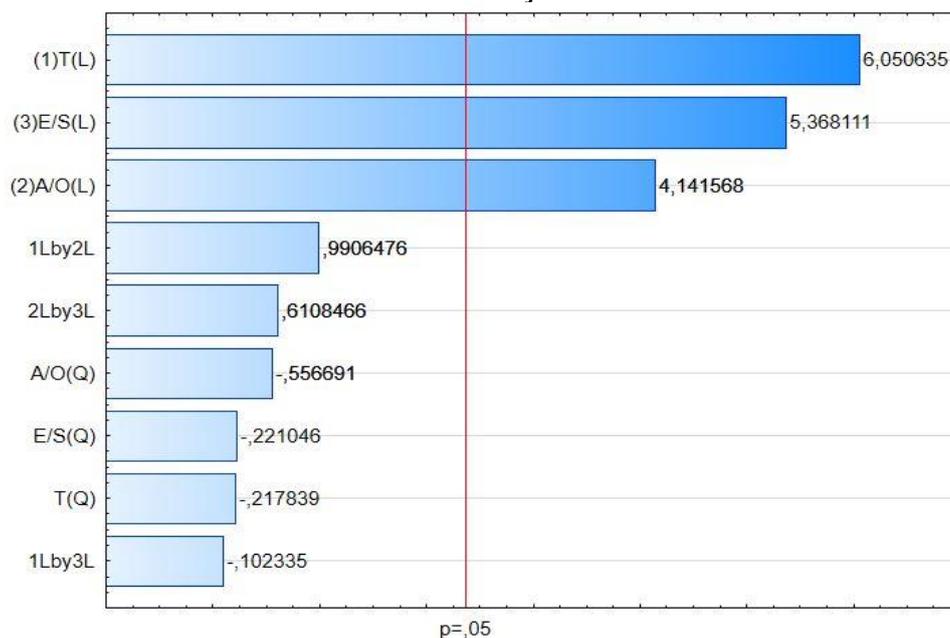
A acidez das reações de hidrólise enzimática do óleo de crambe foi analisada por meio de um processo de titulação. A Tabela 2 apresenta os resultados do planejamento para a hidrólise enzimática do óleo de crambe utilizando reator batelada com agitação orbital a uma rotação fixa em 180 rpm.

Tabela 2- DCCR e acidez experimental para agitador orbital

Ensaio	Temperatura (°C)	A/O (m%)	E/S (m%)	Acidez (%)
1	30	10,0	1,50	39,18
2	30	10,0	4,50	45,66
3	30	30,0	1,50	40,46
4	30	30,0	4,50	50,30
5	40	20,0	3,00	50,47
6	40	20,0	3,00	50,73
7	40	20,0	3,00	51,21
8	50	10,0	1,50	50,03
9	50	10,0	4,50	56,49
10	50	30,0	1,50	56,47
11	50	30,0	4,50	65,36
12	23,2	20,0	3,00	42,19
13	56,7	20,0	3,00	55,36
14	40	3,2	3,00	38,93
15	40	36,8	3,00	56,81
16	40	20,0	0,49	38,43
17	40	20,0	5,50	59,16

Para um período de 12 horas de reação o maior rendimento encontrado, que está apresentado em negrito na tabela acima, foi de 65% de ácidos graxos, na condição de temperatura de 50°C e quantidades de reagentes de 30% de fração água/óleo e 4,50% de fração enzima/substrato, com massa de óleo fixada em 10 g.

Figura 1 - Diagrama de pareto para a produção de AGL, sob um intervalo de 95% de confiança.



É possível observar no diagrama de pareto que a nível de significância de 95%, os efeitos temperatura, fração enzima/substrato e fração água/óleo se mostraram relevantes (p -valor $<0,05$).

A verificação da validade do modelo foi realizada pela análise do teste F. Quando $F_{calc} > F_{tab}$ o modelo é válido e se ajusta bem aos dados experimentais. A Tabela 4 mostra a análise da variância para o delineamento bem como o valor de F_{tab} . Para um intervalo de confiança de 95%, tem-se o valor tabelado de F: $F_{tab}(9;7;0,05)=3,68$.

Tabela 4- Análise de variância

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	946,494	9,00	105,166	9,36	3,68
Resíduos	78,614	7,00	11,2306		
Total	1025,108	16,00			

Como F_{calc} é maior que o F_{tab} a nível de 5%, o modelo é válido e se ajusta bem aos dados experimentais. O coeficiente de regressão encontrado foi de 0,92331, o que significa que a conversão em ácidos graxos como função do teor de água, enzima e temperatura, pode ser bem explicada pelo modelo apresentado pela Equação (05).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a hidrólise enzimática do óleo de crambe em reator batelada com agitação orbital e foi avaliado os efeitos das variáveis temperatura, fração água/óleo e enzima/substrato, no rendimento da reação.

Foi constatado com o uso do agitador orbital que o melhor rendimento (65,36%) foi obtido em condições maiores de temperatura (50°C) e quantidades maiores de reagentes (30% de fração água/óleo e 4,50% de fração enzima/substrato) para um período de 12 horas. Constatando a importância de se estudar a hidrólise do óleo de crambe bruto a partir do uso de agitadores que trazem altas conversões, viabilizando o seu uso para a produção de biodiesel pela rota de hidroesterificação.

5. NOMENCLATURA

Acidez = Fração mássica de AGL na amostra

AGL = Ácido(s) Graxo(s) Livre(s)

Calc = Calculado

Tab = Tabelado

M_{NaOH} = Molaridade da solução de NaOH (mol l⁻¹)

pa = Peso da amostra de óleo (g)

PM_{AGL} = Peso molecular médio dos AGL presentes no óleo (g mol⁻¹)

Vol = Volume da solução de NaOH utilizado na titulação (l)

6. REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel: Introdução, 2014. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 26 de Março de 2015.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. *Diss. Mestrado em Tec. de Proc. Quím. e Bioq.* Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.
- GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol Via catálise homogênea e heterogênea. *Quím. Nova.* Rio de Janeiro: PubliSBQ, 2010. v. 33, n. 9, p. 1859-1862.
- LUQUE, R.; MELERO, J. A. Advances in biodiesel production: Processes and Technologies. Spain: *Woodhead Publishing*, 2012. p. 1- 8.
- MACHADO, M. F.; BRASIL, A. N.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, D. L. Estudo do Crambe (Crambe Abyssinica) como fonte de óleo para produção de biodiesel. *ENERBIO.* Itaúna-MG: Núcleo de Pesq. e Desenv.em Café, Depart. de Eng. Quím., UFMG, 2011.
- RITTNER, H. Óleo de palma: Processamento e utilização. São Paulo, 1ªed. P. 311-320, 1996.
- PITOL, C.; ROSCOE, R.; ERBES, E. J.; ROMEIRO, T. S.; SANTOS, J. F. Cultura do Crambe: Resultados e Experimentação. *Tec. e Prod.: Milho Safrinha e Cult.de Inverno* 2012. Maracaju-MS: Fundação MS, 2012.
- WANG, W.; ZHAO, M.; SONG, K.; WANG, L.; TANG, S.; RILEY, W. W. Partial hydrolysis of soybean oil by phospholipase (Lecitase Ultra). *Food Chem.* China: Elsevier, 2010. v. 121, n. 4, p. 1066-1072.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology.* Ottawa-Canadá: Elsevier, 2003. v. 89, p. 1-16.