

Obtenção de biodiesel através de duas metodologias de derivatização da biomassa da macroalga *Palisada furcata* via ultrassom

Carolina Elicker¹, Chayane Porto², Marco Aurélio Ziemann dos Santos², Camila Paes Nunes², Claudio Martin Pereira de Pereira^{1,2}

¹ Centro de Desenvolvimento Tecnológico/ Universidade Federal de Pelotas
(carolinaelicker@yahoo.com.br)

² Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e Alimentos/ Universidade Federal de Pelotas
(cha-porto@hotmail.com; marcsantoss@gmail.com; camilinhahnunes@gmail.com;
claudiochemistry@gmail.com)

Resumo

Este trabalho descreve a obtenção de biodiesel da macroalga *Palisada furcata* através de duas metodologias de transformação de ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos, adaptadas para ultrassom. Os ácidos graxos foram extraídos de 1 g de biomassa seca com 20 mL de hexano, e o extrato submetido a duas diferentes metodologias de derivatização: empregando trifluoreto de boro (BF₃) 20% em metanol (MSP) e utilizando 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) 25% em metanol (SL). A análise do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa demonstrou que a derivatização MSP demonstrou-se eficiente para ácidos graxos saturados, enquanto a metodologia SL obteve uma melhor resposta de ácidos graxos insaturados. Em ambos os casos, os principais ácidos graxos identificados o palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2).

Palavras-chave: Biodiesel. *Palisada furcata*. Cromatografia gasosa. Ultrassom.

Área Temática: Biocombustíveis

Biodiesel production through two derivatization methodologies of *Palisada furcata* biomass on ultrasound

Abstract

*This paper describes the production of biodiesel from macroalgae *Palisada furcata* through two transformation methodologies of fatty acids in methyl esters fatty acids, adapted to ultrasound. Fatty acids were extracted from 1 g of dry biomass with 20 mL of hexane, and the extract was subjected to two different derivatization methods: using boron trifluoride (BF₃) in methanol 20% (MSP) and using 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) 25% methanol (SL). The analysis of the fatty acid profile by gas chromatography demonstrated that the derivatization MSP was effective in saturated fatty acids, while the methodology SL had a better response to unsaturated fatty acids. In both cases, the major fatty acids identified the main fatty acids identified were palmitic acid (C16:0), oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2).*

*Key words: Biodiesel. *Palisada furcata*. Gas chromatography. Ultrasound.*

Theme Area: Biofuels.

1 Introdução

A utilização de biodiesel como combustível alternativo para motores do ciclo diesel pode ser realizada devido a semelhança com o diesel de petróleo em algumas características como o número cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação e lubricidade, apesar das diferentes constituições químicas (FAGUNDES, 2011; KNOTHE et al., 2006). Além disso, ele representa vantagens sobre os combustíveis de petróleo no que diz respeito a questões ambientais, sendo virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos, possuir menores índices de emissão de partículas, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono, além de ter caráter não tóxico e ser biodegradável (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

Quaisquer matrizes ricas em lipídeos (inclusive gorduras animais) podem, em tese, ser utilizadas para produzir o combustível (LOURENÇO, 2006), contudo, nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel, por apresentar propriedades não ideais, que seriam transferidas para o biocombustível (RAMOS, et al. 2003). Pesquisas recentes indicam que a produção de biodiesel a partir de algas poderá mudar radicalmente o mercado de combustíveis. Com potencial de produção de óleo muito superior por área equivalente de cultivo do que as culturas tradicionais produzidas em terra e utilizadas na produção do biodiesel, estes seres despertaram o interesse mundial. Enquanto a soja produz de 0,2 a 0,4 toneladas de óleo por hectare, o pinhão-mansão produz de 1 a 6 toneladas de óleo por hectare e o dendê, de 3 a 6 toneladas de óleo por hectare, alguns, mais otimistas, afirmam que com um hectare de algas pode-se produzir 237 mil litros de biocombustível; outros, mais contidos, informam que em uma superfície equivalente a um hectare semeado com estes organismos pode-se produzir 100.000 litros de óleo (DEFANTI et al., 2011).

A produção de biodiesel se dá através de vários processos e um deles é um processo químico chamado transesterificação, que consiste de uma série de reações químicas sucessivas em que os triglicerídeos são convertidos em ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Este processo ocorre na presença de um álcool de cadeia curta, para garantir fácil separação, e é catalisado por uma base ou ácido forte (SINGH e SINGH, 2010). Apesar de consolidada, vários estudos vem investigando metodologias alternativas à transesterificação para obtenção de biodiesel de alta qualidade através de reações mais eficientes, taxas maiores de conversão e menores tempos de reação.

Uma das técnicas que atualmente tem chamado a atenção devido a sua aplicação como alternativa sustentável na execução de reações químicas é a sonoquímica (HOBUSS, 2012). A produção de ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação (NEUENFELDT, 2010; SUSLICK, 1989; VERONESE, 2004), em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (SUSLICK, 1989). Entre as principais vantagens do método, destacam-se: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagente; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais e simplificação de alguns sistemas reacionais (implicando na redução de custos) (BARBOZA e SERRA, 1992).

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi a síntese de biodiesel do óleo da macroalga *Palisada furcata* por derivatização com catálise ácida e básica assistida por ultrassom.

2 Metodologia

A macroalga *Palisada furcata*, coletada no litoral da Paraíba, foi previamente seca e triturada em moinho de facas tipo Willey (Biothec) modelo B-602. A extração dos ácidos graxos de 1 g de biomassa seca foi feita adicionando-se 20 mL de hexano, e o meio reacional foi levado a ultrassom marca SONICS modelo VCX-500 com frequência total de 50/60 Hz e frequência ultrassônica de 20 kHz, onde sonicou-se por 30 min na amplitude 30%. Posteriormente, foram filtradas e secas em rotaevaporador rotativo Büchi, com bomba de vácuo modelo V-700 e resfriador de destilação modelo B-741. Os ácidos graxos extraídos foram submetidos a duas diferentes metodologias de derivatização (processo que converte ácidos graxos em ésteres de ácidos graxos – biodiesel) descritas a seguir:

- i) Metcalfe, Schmitz e Pelka (1966) (MSP), modificada para ultrassom, onde, aos ácidos graxos extraídos, foram acrescentados 27 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol e o meio sonicado em ultrassom por 2 min a amplitude de 30%, sendo após adicionados 33 mL de trifluoreto de boro (BF_3) 20% em metanol e sonicado por mais 2 min, na mesma amplitude. As extrações dos ésteres foi feita em funil de separação com 15 mL de hexano e 35 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), onde a fase aquosa foi descartada e a fase orgânica seca em sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e evaporada em rotaevaporador; e
- ii) Schuchardt e Lopes (1988) (SL), modificada para ultrassom, onde aos resíduos previamente extraídos foi adicionado 2 mL de 1,1,3,3-tetrametilguanidina em metanol (1:4) (TMG). O meio reacional foi sonicado em ultrassom por 2 min em amplitude de 30%. Após o período de sonicação, o extrato formado foi extraído com 40 mL de hexano e 100 mL solução saturada de NaCl. A fase aquosa foi separada e descartada, sendo a fase orgânica seca com Na_2SO_4 anidro e evaporada em rotaevaporador.

A análise dos ésteres de ácidos graxos das amostras foi feita em duplicata por cromatografia gasosa, em equipamento marca Shimadzu, modelo GC-2010, equipado com injetor split/splitless, detector por ionização em chama (FID), autoinjeter AOC-20i e coluna RTX-WAX 30m x 0,25mm x 0,25 μm (Restek Corporation). As condições operacionais para as análises de perfil lipídico foram: hidrogênio como gás carreador na vazão de 1,2 mL/min, modo split 1:25, volume injetado de amostra 1 μL ; temperatura inicial do forno 100°C, seguindo a 7°C/min até 200°C, após, rampa de 5°C/min até 202,6°C por um período de 2 min, subindo 5°C/min até 230°C, ficando constante nesta temperatura por 10 min; temperatura do injetor e detector ambas 250°C. O tempo total de corrida foi 34,29 min. A análise qualitativa e quantitativa dos ésteres de ácidos graxos foi utilizando o método por comparação ao padrão interno (nonadecanoato de metila 2 mg.mL^{-1} em hexano), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum, sendo os resultados expressos em percentagem do composto em biomassa seca.

3 Resultados e discussões

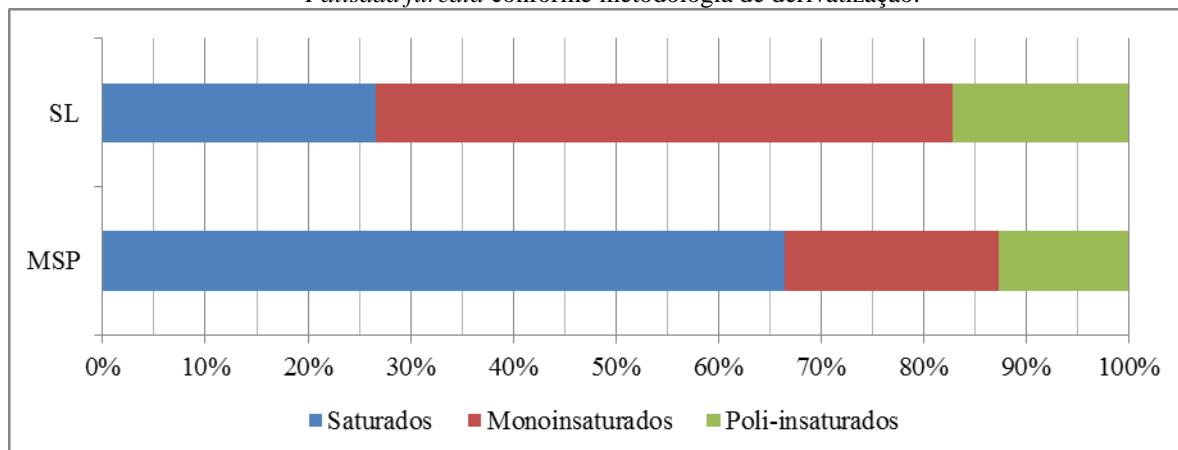
A composição de ésteres de ácidos graxos da macroalga *Palisada furcata*, derivatizada segundo as metodologias MSP e SL, pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1 – Perfil de ácidos graxos da macroalga *Palisada furcata* conforme metodologia de derivatização.

<i>Palisada furcata</i>		
	MSP	SL
<u>Ácidos graxos saturados</u>		
C10:0	ND	0,11±0,00
C12:0	0,71±0,03	0,14±0,00
C14:0	6,00±0,03	1,36±0,04
C15:0	1,03±0,16	0,05±0,00
C16:0	51,67±0,63	23,68±0,39
C17:0	1,22±0,01	0,24±0,01
C18:0	5,11±0,05	0,74±0,01
C20:0	ND	0,14±0,00
C22:0	0,71±0,05	0,10±0,01
Σ saturados	66,45±0,41	26,55±0,45
<u>Ácidos graxos monosaturados</u>		
C16:1	3,39±0,00	3,83±0,05
C17:1	0,39±0,01	0,09±0,00
C18:1	17,06±0,16	52,00±0,71
C20:1	ND	0,19±0,01
C24:1	ND	0,23±0,01
Σ monoinsaturados	20,83±0,15	56,33±0,64
<u>Ácidos graxos poliinsaturados</u>		
C18:2	5,24±0,03	15,97±0,20
C18:3	0,70±0,00	0,74±0,01
C20:4	3,28±0,00	0,19±0,01
C20:5	1,87±0,02	0,11±0,00
C22:2	1,63±0,30	ND
C22:6	ND	0,11±0,01
Σ poli-insaturados	12,71±0,25	17,11±0,19
Σ insaturados totais	33,55±0,40	73,45±0,45

Observa-se que a composição de ésteres de ácidos graxos variou conforme a metodologia de derivatização empregada. Ao utilizar a metodologia MSP, se obteve uma grande percentagem de ácidos graxos saturados, sobretudo ácido palmítico (C16:0). Dentre os monoinsaturados destaca-se o ácido oleico (C18:1), e dentre os poli-insaturados não aparece nenhum ácido graxo em grande quantidade, cabendo, no entanto, destacar a presença dos ácidos araquidônico (C20:4), EPA (C20:5) e DHA (C22:6), alguns dos chamados ácidos graxos poli-insaturados essenciais, pois sua ingestão é associada a diversos benefícios à saúde. A metodologia SL proporcionou uma maior parcela de ácidos graxos insaturados, destacando-se dentre os monoinsaturados o ácido oleico (C18:1), e dentre os poli-insaturados o ácido linoleico (C18:2). O principal representante dos ácidos graxos saturados, para esta condição de derivatização, é o ácido palmítico (C16:0).

A diferença nas percentagens de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados de acordo com a metodologia derivatizante pode ser mais bem visualizada na figura 1.

Figura 1 - Distribuição de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados da macroalga *Palisada furcata* conforme metodologia de derivatização.

Na análise dos resultados, a derivatização MSP demonstrou-se eficiente para AG saturados, enquanto a metodologia SL obteve uma melhor resposta de ácidos graxos insaturados. A variação dos resultados encontrados nas derivatizações ácida e básica está diretamente relacionada ao teor de acidez da amostra, o que reflete numa melhor afinidade da amostra ao meio ácido ou básico (MILINSK et al., 2008), aos tempos de reação, que podem ter sido insuficientes para a conversão total dos ácidos graxos em ésteres de ácidos graxos, a posição em que os ácidos graxos se encontram no triacilglicerol (sn-1 e sn-3) pode ter contribuído para os rendimentos de extração, pois o ataque poderia acontecer mais facilmente, e ainda podem ter sofrido impedimento devido ao tamanho da molécula da tetrametilguanidina, no caso da derivatização SL, o que dificulta interações com a matriz (MILINSK, 2007). Todavia, sabe-se que a presença de água, ácidos graxos livres e uso de quantidades inadequadas de álcool (metanol), são alguns dos muitos fatores interferentes que poderiam resultar em conversões incompletas, mudanças na composição e formação de compostos erroneamente identificados como ácidos graxos, prejudicando diretamente a quantificação de ésteres de ácidos graxos por cromatografia gasosa (BRONDZ, 2002; MILINSK, 2007; SHANTA, 1992).

Através de especificações normativas determina-se que o biodiesel deve ser composto por ésteres de cadeias hidrocarbônicas entre C12 e C22 (ASTM PS 121), sendo os teores de ácido linolênico (C18:3) limitados a no máximo 12% e poli-insaturados com mais de 4 duplas ligações a no máximo 1% (EN 14214). *Palisada furcata*, conforme se verifica nos resultados apresentados, atende às especificações quanto ao tamanho da cadeia carbônica na derivatização MSP, já a derivatização SL apresentou ácido cáprico (C10:0) e ácido nervônico (24:1), porém em quantidades não significativas. Cabe salientar que a obediência à condição do tamanho da cadeia carbônica contribui para o atendimento à especificação de 90 a 95% do limite do ponto de ebulição estar abaixo de 360°C, portanto ésteres de ácidos graxos com cadeias maiores ou menores que a especificação não excluem totalmente esta fonte de ácidos graxos, apenas faz necessário estudos para a determinação do ponto de ebulição do biodiesel produzido a partir dela.

Com relação ao grau de insaturações dos ácidos graxos de *Palisada furcata* as duas metodologias de derivatização adequaram-se quanto aos teores de C18:3, porém as especificações quanto aos teores de poli-insaturados com 4 ou mais ligações duplas não são satisfeitas em MSP. A importância da determinação deste parâmetro se dá em função de várias características relativas à presença de insaturações nas moléculas do biodiesel produzido. Sabe-se que ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeias hidrocarbônicas saturadas de C16 (palmítico) e C18 (esteárico) tem uma tendência maior a se solidificarem a

baixa temperatura do que as cadeias de até 18 carbonos com uma ou mais insaturações podendo, portanto, tornar o biodiesel impróprio para o uso em climas frios. Todavia, essa característica não elimina a possibilidade de uso dos ésteres com cadeias serem utilizados na produção de biodiesel, mas limita seu uso em forma pura ou em misturas maiores que B20 apenas a climas tropicais (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009). Em contrapartida, a presença de teores elevados de ácido linolênico (C18:3) ou ácidos graxos com 4 ou mais insaturações no óleo resultará em uma tendência muito elevada a se oxidarem, o que pode tornar o biodiesel impróprio (KNOTHE, 2006).

Sendo assim, considerou-se a metodologia SL ideal para produção de ésteres de ácidos graxos da macroalga *Palisada furcata*, contudo, não se pode eliminar completamente a possibilidade de utilização da metodologia MSP, tendo em vista que um balanceamento entre ácidos graxos saturados e insaturados poderia resultar em características ideais para este biocombustível. Ademais, é desejável que, aliado a determinação do perfil de ácidos graxos, façam-se estudos acerca das propriedades físico-químicas do biodiesel produzido a partir desta macroalga.

4 Referências

BARBOZA, J. C. S., SERRA, A. A. Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química. **Química Nova** v.15, n.4, 1992.

Biodiesel Standard; **ASTM PS 121**, USA, 1999.

Biodiesel Standard; **EN 14214**, European Standard Organization, 2003.

BRONDZ, I.; **Anal. Chim. Acta** v. 465, n. 1, 2002.

DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, 776-792, 2009.

DEFANTI, L. S., SIQUEIRA, N. S., LINHARES, P. C. Produção de biocombustíveis a partir de algas fotossintetizantes. **Bolsista de valor: Revista de divulgação do projeto Universidade Petrobrás e IF Fluminense**. v. 1, p. 11-21, 2010.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja**. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. 2011.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

HOBUSS, C. B. ; VENZKE, D. ; PACHECO, B. S. ; SOUZA, A. ; SANTOS, M. A. Z. ; MOURA, S. ; QUINA, F. H. ; FIAMETTI, K. G. ; OLIVEIRA, J. V. ; PEREIRA, C. M. P. Ultrasound-assisted synthesis of aliphatic acid esters at room temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p.387-389, 2012.

KNOTHE, G. J.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** v.83, n.823, 2006.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas – princípios e aplicações**. Ed. RIMA, 1ª ed., 2006.

METCALFE, L. D; SCHMITZ, A. A; PELKA, J. R. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. **Anal. Chem.** n.38, p.514–515, 1966.

MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.

MILINSK, M. C. MATSUSHITA, M., VESENTAINER, J. V., DE OLIVEIRA, C. C., DE SOUZA, N. E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 1475-1483, 2008.

NEUENFELDT, P. D.; DUVAL, A. R.; DRAWANZ, B. B.; ROSALES, P. F.; GOMES, C. R. B.; PEREIRA, C. M. P. de; CUNICO, W., Efficient sonochemical synthesis of thiazolidinones from Piperonilamine, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p.65-67, 2010.

RAMOS, L. P., KUCEK, K. T., DOMINGOS, A. K., WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, 31ª ed, 2003.

SCHUCHARDT, U.; LOPES, O. C. Tetramethylguanidine catalysed transesterification of fats and oils: A new method for rapid determination of their composition. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, n.12, p.1940-1941, 1988.

SHANTA, N. C.; NAPOLITANO, G. E.; **J. Chromatogr.** v.624, n.37, 1992.

SINGH, S. P., SINGH, D. Biodiesel production through the use of diferente sources and characterization of oils and their esters as the sbstitute of diesel: A review. **Renewable and Susteainable Energy Reviews**, v.14, n.1, p.200-216, 2010.

SUSLICK, K. S.; *Scientific American* 1989, 2, 80. In: MARTINES, M. A. U., DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JUNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v.23, n.2, 2000.