

Área: Engenharia de Alimentos

BIODIESEL: SOJA *VERSUS* MACAÚBA

**Claudia Mara Trentin Santin^{1*}; Robison Paulo Scherer¹; Simone Michelin¹;
Clarissa Dalla Rosa¹; Débora Oliveira²; José Vladimir Oliveira²**

¹Departamento de Engenharia de Alimentos, URI – Campus de Erechim, CEP: 99700-000, Erechim, RS, Brasil

²Departamento de Engenharia de Alimentos, UFSC, CEP:88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

*E-mail: claudiatrentin06@yahoo.com.br

RESUMO – O objetivo do presente trabalho é avaliar a produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente em banho de ultrassom em modo batelada empregando como substrato alcoólico o etanol e como substratos lipídicos o óleo de soja e o óleo do fruto da macaúba. Foi realizado um planejamento de experimentos tipo Plackett&Burman com 12 ensaios e ponto central em triplicata para o óleo de soja e um planejamento 2^{4-1} para o óleo de macaúba. Após estabelecer a melhor condição experimental para cada sistema reacional, realizou-se um estudo cinético para ambos os óleos nos intervalos de tempo de 15 a 360 minutos. As conversões máximas em ésteres etílicos obtidas foram de 87,9% para o óleo de soja no tempo de 240 minutos e 75,2% para o óleo do fruto da macaúba em 30 minutos de reação.

Palavras-chave: Óleo de soja; óleo de macaúba; ultrassom; biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

O processo de produção enzimática de biodiesel utilizando ultrassom vem como alternativa ao processo convencional de produção empregando-se agitação mecânica, uma vez que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultrassom, aumentam a miscibilidade entre os reagentes, fornecem energia necessária para a reação, reduzem o tempo de reação e a quantidade de reagentes e aumentam o rendimento e a seletividade da reação (YU et al., 2010).

O presente trabalho busca avaliar a tecnologia de produção de biodiesel enzimático em sistema livre de solvente orgânico em banho de ultrassom utilizando dois óleos vegetais (soja e macaúba) e a enzima comercial Novozym 435 em modo batelada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nas reações de transesterificação utilizou-se como substratos o óleo de soja comercial (Marca Soya) e o óleo do fruto da macaúba (*Acrocomiaaculeata* (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), 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 fermentação submersa de *Candidaantarctica*, imobilizada em resina acrílica macroporosa de troca iônica, pela Novozymes Brasil/ Araucária-PR.

2.1 Procedimento experimental

Os experimentos para produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente orgânico foram realizados em um banho de ultrassom (UniqueUltraSonicCleaner, modelo: USC-1800A, frequência de 40 KHZ, potência de 132 W), utilizando os óleos de soja e macaúba.

Para o óleo de soja realizou-se um delineamento de Plackett&Burman (PB-12) com 12 ensaios, apresentando ponto central em triplicata, onde foi avaliada a influência de cinco variáveis: temperatura; razão molar (óleo/etanol); concentração da enzima Novozym 435 (m/m em relação aos substratos); potência de ultrassom e concentração de água (m/m em relação aos substratos), mantendo-se fixo o tempo de reação em 1hora. As variáveis estudadas e os respectivos níveis são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no planejamento Plackett&Burman para produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente orgânico e em banho de ultrassom.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C), T	40	55	70
Razão molar óleo:etanol, O:E	1: 3	1:6.5	1:10
Concentração de enzima (% m/m), [E]	5	12.5	20
Concentração de água (% m/m), [H ₂ O]	0	5	10
Potência ultrassônica (Watts), P	52,80	92,40	132

Para o óleo do fruto da macaúba realizou-se um planejamento experimental 2^{4+1} de 11 ensaios com triplicata do ponto central, onde foi avaliada a influência de quatro variáveis: temperatura; razão molar óleo/etanol; concentração da enzima Novozym 435 (m/m em relação aos substratos) e potência do ultrassom(%), mantendo-se fixo o tempo de reação em 90 minutos.

Tabela 2. Variáveis e níveis estudados no planejamento 2^{4-1} para produção enzimática de biodiesel de óleo do fruto de macaúba em sistema livre de solvente e em banho de ultrassom.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C), T	40	55	70
Razão molar óleo:etanol, O:E	1:3	1:6.5	1:10
Concentração de enzima (% m/m), [E]	5	12.5	20
Potência ultrassônica(Watts), P	52,80	92,40	132

Os resultados foram analisados usando o software Statistica® 7.0 Statsoft Inc.

2.2 Quantificação dos ésteres etílicos

Para a quantificação de ésteres de ácidos graxos produzidos, foi realizada 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. Ar sintético e nitrogênio eram utilizados como gás de arraste e a temperatura do injetor e detector foi fixada em 250 °C e a taxa de split de 1:50. Este procedimento permitiu a determinação da conversão de triglicerídeos para ésteres etílicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a matriz do planejamento de experimentos e as respostas em termos de conversão de triglicerídeos para ésteres etílicos. A partir desta tabela pode-se verificar que o rendimento mais elevado foi obtido no experimento 1 (75,15%), correspondendo à temperatura mais elevada (70 °C), razão molar entre os substratos de 1:3, 20% (m/m) de enzima e 52,80 W de potência de ultrassom.

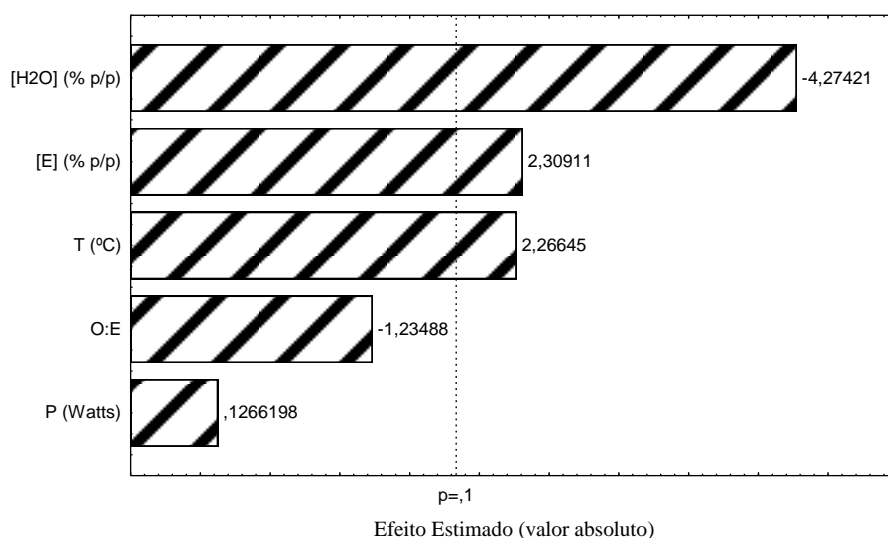
Os dados obtidos na Tabela 3 foram tratados estatisticamente e o efeito das variáveis sobre o rendimento em ésteres pòde ser determinado. Os resultados são apresentados na forma de Gráfico de Pareto (Figura 2). De acordo com esta figura pode-se observar que as variáveis concentração de água e razão molar apresentaram efeito significativo negativo, e as variáveis temperatura e concentração de enzima apresentaram efeito significativo positivo, considerando 90% de confiança. Por outro lado, a variável potência ultrassônica não apresentou influência significativa na conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos.

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial do tipo Plackett&Burman com 12 ensaios (PB-12) referente ao óleo de soja com a resposta em termos de teor em ésteres etílicos (% , m/m).

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar óleo/etanol	Concentração de enzima (%m/m)	Potência de ultrassom (%)	Conversão em ésteres (%)
1	70	1:3	20	40	68,38
2	70	1:10	5	40	0,38
3	40	1:10	20	100	38,51
4	70	1:3	20	40	6,59
5	70	1:10	5	100	0,49
6	70	1:10	20	100	34,60
7	40	1:10	20	40	0,30
8	40	1:3	20	100	1,83
9	40	1:3	5	100	0,35
10	70	1:3	5	100	31,51
11	40	1:10	5	40	5,73
12	40	1:3	5	40	11,74
13	55	1:6,5	12,5	70	5,26
14	55	1:6,5	12,5	70	2,74
15	55	1:6,5	12,5	70	3,00

Os dados obtidos na Tabela 3 foram tratados estatisticamente e o efeito das variáveis sobre o rendimento em ésteres pôde ser determinado. Os resultados são apresentados na forma de Gráfico de Pareto (Figura 1).

Figura 1: Gráfico de Pareto para a produção enzimática de biodiesel de soja utilizando Novozym 435 em sistema livre de solvente em banho de ultrassom em função das variáveis independentes.



Conforme a Figura 1 pode-se observar que as variáveis, concentração de água e razão molar apresentaram efeito significativo negativo, e as variáveis, temperatura e concentração de enzima apresentaram

efeito significativo positivo, considerando 90% de confiança. Por outro lado, a variável, potência ultrassônica não apresentaram influência significativa na conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos.

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior, para a transesterificação enzimática do óleo de soja em banho de ultrassom, realizou-se um planejamento de experimentos 2^{4-1} com 11 ensaios, e triplicata do ponto central, afim de avaliar o efeito das variáveis, temperatura, razão molar óleo: etanol, concentração de enzima e potência de ultrassom na produção enzimática de biodiesel utilizando como substrato o óleo do fruto de macaúba e como catalisador a enzima Novozym 435, mantendo-se fixo o tempo de 90 minutos de reação.

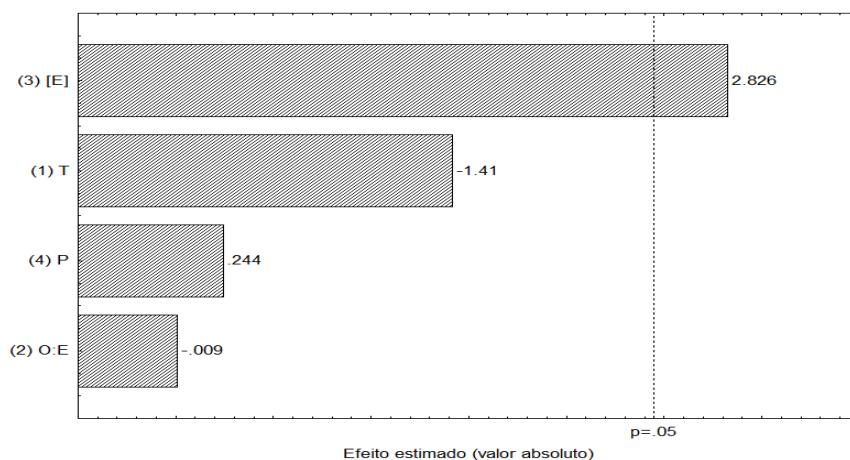
A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento de experimentos e as respostas em termos de conversão em ésteres etílicos. A partir desta tabela pode-se verificar que o rendimento mais elevado foi obtido no experimento 7 (48,73%), correspondendo à temperatura de 40 °C, razão molar entre os substratos de 1:10, 20% (m/m) de enzima e 52,80 W de potência de ultrassom. Os resultados também demonstram boa reprodutibilidade do ponto central com conversões entre 46,8 e 48,7%. Entretanto, analisando os resultados obtidos, percebe-se que não há uma diferença considerável no rendimento em ésteres etílicos obtidos a partir do experimento 5, quando concentrações de enzima acima de 5% foram utilizadas.

Tabela 4. Matriz do planejamento fatorial 2^{4-1} com 11 ensaios apresentando a resposta em termos de rendimento em ésteres etílicos (% , m/m), em sistema livre de solvente em banho de ultrassom, utilizando óleo de macaúba e etanol como substratos e Novozym435 como catalisador.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar óleo/etanol	Concentração de enzima (%m/m)	Potência de ultrassom (%)	Conversão em ésteres (%)
1	40	1:3	5	40	38,58
2	70	1:3	5	100	38,48
3	40	1:10	5	100	42,02
4	70	1:10	5	40	35,65
5	40	1:3	20	100	47,08
6	70	1:3	20	40	45,01
7	40	1:10	20	40	48,73
8	70	1:10	20	100	42,81
9	55	1:6,5	12,5	70	46,81
10	55	1:6,5	12,5	70	47,36
11	55	1:6,5	12,5	70	48,76

Os dados obtidos na Tabela 4 foram tratados estatisticamente e o efeito das variáveis sobre o rendimento em ésteres pôde ser determinado. Os resultados são apresentados na forma de Gráfico de Pareto (Figura 2).

Figura 2. Gráfico de Pareto para a produção enzimática de biodiesel utilizando óleo do fruto de macaúba e a lipase *Novozym 435* em sistema livre de solvente em banho de ultrassom em função das variáveis independentes.



Conforme apresentado Figura 3 pode-se observar que variável concentração de enzima apresentou efeito significativo positivo, considerando 95% de confiança. As demais variáveis, temperatura, razão molar e potência ultrassônica não apresentaram influência significativa no rendimento em ésteres.

Ao compararmos ambos os óleos investigados pode-se verificar que o óleo de soja apresentou 75,15% de conversão em biodiesel para razão molar (óleo de soja/etanol) 1:3, 70 °C e 20% (p/p) de enzima, enquanto que para o óleo de macaúba a conversão máxima foi de 48,73% para razão molar (óleo de macaúba/etanol) 1:10, 40 °C e 20% (p/p) de enzima.

4 CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho conclui-se que o uso do ultrassom no processo de produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente propiciou altas conversões em um tempo relativamente curto para o óleo do fruto de macaúba com conversões de 68,42% em tempo reacional de 60 minutos. Devido as características físico-químicas dos óleos o óleo de soja conduziu a melhores conversões. Ambos os óleos (macaúba e soja) agregados ao emprego da tecnologia de ultrassom e uso de catalise enzimática apresentaram significativo potencial para a produção de biocombustíveis.

5 AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro, e a URI-Campus de Erechim pela infra estrutura.

6 REFERÊNCIAS

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 Biochemistry, v. 45, pp. 519–525, 2010.