

Área: Engenharia de Alimentos

EMPREGO DE TECNOLOGIA ULTRASSÔNICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ENZIMÁTICO.

Robison Paulo Scherer^{1*}; Claudia Mara Trentin Santin¹; Katarine Levandoski¹; Juliana Zanatta¹; 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: rquimico@gmail.com

RESUMO – O objetivo do presente trabalho consistiu na produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente em banho de ultrassom em modos batelada e contínuo. Os experimentos foram realizados nos tempo de 5 a 360 minutos, na razão molar (ácido graxo/ etanol) 1:6, 65 °C, 10% (m/m) de enzima comercial CALB, potências ultrassônicas de 0 e 132 Watts, para o modo batelada e contínuo e vazão de 2,5 mL/min para o modo contínuo de produção de biodiesel. Verificou-se que a potência do ultrassom não interfere na conversão em ésteres etílicos e que o modo contínuo é muito mais eficaz que o modo batelada sendo possível obter conversões de 95% em ésteres em todo o processo reacional.

Palavras-chave: Ácido graxo vegetal; ultrassom; enzimático, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

O uso de energias limpas e renováveis, mais do que uma necessidade, é uma obrigação diante do quadro alarmante apresentado pela Organização das Nações Unidas (ONU) sobre o futuro no Planeta. O biodiesel representa uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável, visando também minimizar os impactos ambientais causados pela emissão de gases poluentes (RAMOS et al., 2011).

O biodiesel produzido a partir de fontes alimentares possui limitações em relação a questões de segurança alimentar não sendo considerado desta forma como uma abordagem sustentável. Caminhos de síntese com base em fontes vegetais não comestíveis e óleos residuais têm sido desenvolvidos, entretanto a grande quantidade de ácidos graxos livres e umidade excessiva presentes nestas fontes requer o uso de um processamento adicional, aumentando o tempo reacional e consumindo muita energia. Desta forma há um amplo espaço disponível para o uso de processos e técnicas com o objetivo de fazer a síntese de biocombustíveis ser economicamente viável, e uma destas abordagens baseia-se na utilização de reatores sonoquímicos (STAVARACHE et al., 2005).

O processo de produção de biodiesel utilizando tecnologia de ultrassom vem como alternativa ao processo convencional que emprega agitação, 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 reacional e a quantidade de reagentes empregada e aumentam o rendimento final da reação (YU et al., 2010).

Desta forma, o presente trabalho visa o estudo da produção de biodiesel utilizando como substrato ácido graxo vegetal e etanol em modos batelada e contínuo, empregando como catalizador a lipase comercial CALB.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nas reações de transesterificação utilizou-se como substrato, ácido graxo vegetal de soja obtido da SGS Agricultura e Indústria LTDA de Ponta Grossa – PR, sem nenhum tratamento prévio, álcool etílico (Merck, 99,9 % de pureza) e a enzima comercial Candida antarctica B (Cal-B), imobilizada (lote: NZL – 102 – IMOB - LC200219-08) adquirida na forma liofilizada da empresa Novozymes Latin América LTDA / 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.

Os experimentos para produção enzimática de biodiesel em modo batelada e contínuo foram realizados em um banho de ultrassom (Unique ultrasonic Cleaner, modelo: USC-1800A, frequência US: 40KHz, potência US: 132W).

2.1 Procedimento experimental

Com bases em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa, o estudo comparativo deste trabalho entre os modos batelada e contínuo, foram realizados utilizando razão molar (ácido graxo/ etanol) 1:6, 10% (m/m) de enzima CALB, em relação à massa total de substratos (ácido graxo + etanol), temperatura 65°C, potências ultrassônicas (0 Watts e 132 Watts) e para o modo contínuo além destas condições experimentais utilizou-se uma vazão de 2,5 mL/min.

Para o modo batelada os experimentos foram realizados em balão de 50 mL conforme Figura 1 (a) e para o modo contínuo o sistema experimental utilizado consistiu num reator de polietileno de alta densidade (com 1/16 mm de diâmetro externo, espessura de 1,1 mm, diâmetro interno de 4,15 mm, comprimento de 2 metros e volume total de 27 mL (Figura 1(b)) com alimentação da mistura reacional carga ácida e álcool etílico (substrato), com uso de aproximadamente 11 g de catalisador, sendo este a enzima comercial Candida antarctica B (CALB).

Figura 1: Unidades experimentais.



(a) Modo Batelada



(b) Modo Contínuo

2.2 Análise da conversão em ésteres etílicos

Neste estudo como a reação de esterificação produz além dos ésteres também água, as amostras coletadas foram analisadas através do método de titulação verificando a conversão dos ácidos graxos produzidos

Este é um método eficiente que substitui, neste caso, a utilização da cromatografia gasosa na quantificação dos ácidos graxos, sem a necessidade de secagem para a completa remoção da água presente na amostra e não necessitando também da evaporação do excesso de álcool remanescente no meio.

A técnica da titulação foi realizada de acordo com a IUPAC 2.201 o AOCS Cd 3d - 63 e consiste na determinação da acidez do meio reacional devido a presença dos ácidos graxos livres. Estes ácidos são capazes de reagir com a solução de hidróxido de potássio e o resultado obtido é expresso em mg KOH/(g) de amostra e normalmente a acidez titulável corresponde ao dobro do percentual do ácido correspondente da amostra.

Este procedimento é realizado com a pesagem de uma alíquota de amostra em um erlenmeyer. Em seguida, adiciona-se 50 mL de uma solução etanol anidro:éter etílico (v/v), homogeneizado e à esta, adiciona-se 3 gotas de indicador fenolftaleína 1% para indicar o ponto de viragem (mudança de cor) na titulação com solução de KOH 0,01 N. Como já mencionado, a amostra não necessita de tratamento prévio por esta técnica, sendo esta, diretamente coletada do reator para ser analisada, sem necessidade de secagem para evaporação da água ou do excesso de solvente.

O índice de acidez é determinado pela equação 1.

$$A = \frac{56,1 * V_{KOH} * N_{KOH}}{M_{amostra}}$$

Onde:

- A = Índice de acidez (mg KOH/g)
- 56,1 = Equivalente grama do KOH
- V_{KOH} = Volume de KOH gasto na titulação (mL)
- N_{KOH} = Normalidade do KOH usado na titulação
- $M_{amostra}$ = Massa de amostra utilizada para titular.

Para determinar a o percentual de conversão do ácido graxo vegetal é necessário determinar a acidez da solução alimentada no reator. Determinando-se a acidez inicial e final (após a reação) é possível determinar a conversão de ácidos graxos, que está diretamente relacionada com o teor em ésteres da mistura. O cálculo para conversão dos ácidos graxos é apresentado na Equação 2.

$$x_{AGL} (\%) = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) * 100$$

- x_{AGL} = Conversão de ácido graxo livre
- A_i = Índice de acidez inicial
- A_f = índice de acidez final.

A acidez no tempo t é calculada pontualmente, de acordo com a cinética realizada, ou seja, assim que a amostra é coletada já é devidamente pesada e titulada evitando a evaporação dos componentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção de biodiesel: modo batelada versus modo contínuo

Nas reações de transesterificação existem dois procedimentos básicos para a síntese de biodiesel, modo batelada e contínuo, que podem ser realizados a temperatura ambiente ou mais elevadas, à pressão atmosférica ou elevada e na presença ou ausência de catalisadores adequados.

No método batelada, as fases de reação e da separação são geralmente efetuadas no mesmo tanque, de modo que requer um maior volume do reator e tempos de reação e separação mais longos (THANH et al., 2010).

O processo contínuo proporciona um menor custo de produção, a qualidade do produto é uniforme, facilita o controle do processo e diminuindo o volume do reator, reduz-se o tempo de retenção necessário para atingir conversões desejadas (VELJKOVIC et al., 2012).

A fim de realizarmos um comparativo entre os dois modos de produção de biodiesel, realizou-se quatro testes conforme apresentados nas Figuras 2 e 3. Através dos mesmos, é possível verificar claramente que a potência ultrassônica não apresenta influência na produção de ésteres etílicos visto que para os dois modos de produção (batelada e contínuo) empregados neste trabalho às conversões foram semelhantes.

Figura 2. Conversão em ésteres em modo batelada.

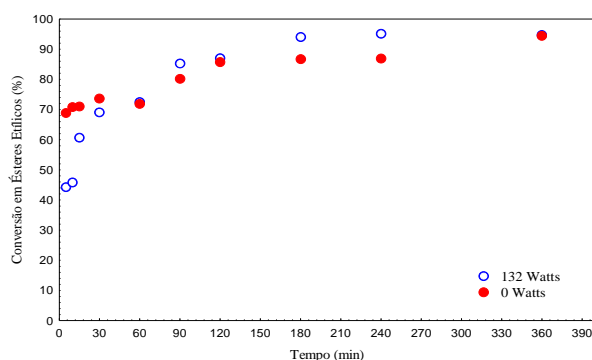
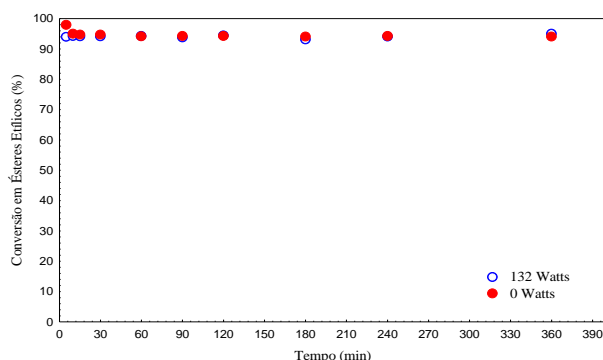


Figura 3. Conversão em ésteres em modo contínuo.



Em relação à atividade enzimática, a atividade inicial da enzima comercial CALB utilizada foi de 1797,40 U/g e as atividades após reações para o modo batelada a 0 Watts e 132 Watts foi respectivamente de 1721,88 U/g e 667,23 U/g, já para o modo contínuo de produção a atividade final foi de 1324,4 U/g e 487,71U/g para as potências de 0 e 132 Watts.

A partir destes resultados percebe-se que ocorreu uma redução da atividade da enzima em ambos os processos utilizados porém para o modo contínuo essa redução foi maior ao utilizarmos a potência do ultrassom.

Ao fazermos uma comparação entre os dois modos verifica-se por meio das Figuras 2 e 3 que o modo contínuo é muito mais eficaz que o modo batelada sendo que para a produção de biodiesel em modo contínuo obtém-se conversões de 95% no decorrer de todo o processo, desde os tempo de 5 minutos até os 360 minutos de reação analisados, já para o modo batelada as conversões variam e só alcançam 94% de conversão em 360 minutos.

AVELLANEDA e SALVADÓ (2011) compararam a transesterificação convencional com a transesterificação em reator tubular contínuo. Neste reator os reagentes (metanol, óleo e hidróxido de potássio) escoavam através de um tubo helicoidal submerso em um banho de aquecimento a 60 °C. O reator possuía cinco tomadas de amostras distribuídas sem uniformidade para permitir a retira de alíquotas em tempos diferentes de reação com o intuito de encontrar o melhor/menor tempo de reação, evitando assim a necessidade de agitação mecânica do sistema.

Os autores estudaram uma maneira de melhorar a qualidade do biodiesel obtido e variaram o sistema helicoidal incorporando um micromix estático, fornecendo a energia sob a forma do ultrassom no banho de aquecimento. O reator produziu biodiesel e glicerina em composições aproximadamente iguais aqueles obtidos no processo em batelada (índice de ácidos graxos 89% no tempo de 75 minutos), mas no processo contínuo (2,5 mL/min) foi observado o mesmo rendimento para um tempo de 13 minutos, aproximadamente 6 vezes mais rápido.

4 CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho percebe-se que a potência do ultrassom não exerce influência sobre a conversão em ésteres etílicos.

Comparando a produção de biodiesel em batelada e em reator contínuo, pode-se concluir que o método contínuo é efetivamente melhor em relação ao batelada, demonstrando que a reação em modo contínuo é estável mantendo conversões na ordem de 95% em todo período de tempo analisado, superando assim todos os demais resultados obtidos neste trabalho..

5 AGRADECIMENTOS

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

6 REFERÊNCIAS

RAMOS, L.P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 3, 385-405, 2011.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 12, 367–372, 2005.

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, 519–525, 2010.

THANH; L.T.; OKITSU; K.; SADANAGA; Y.; TAKENAKA; N.; MAEDA; Y.E.; 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 Technology, v. 101, 5394-5401, 2010.

VELJKOVIĆ, V.B.; AVRAMOVIĆ, J.M.; STAMENKOVIĆ, O.S. **Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, 1193–1209, 2012.

AVELLANEDA, F.; SALVADÓ, J. **Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil**. Fuel Processing Technology, v. 92, 83-91, 2011.