



AVALIAÇÃO DOS SOLVENTES HEXANO E CLOROFÓRMIO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* DE *Chlorella vulgaris*

*Elias Trevisan*¹; *Miguel Leal Neto*²; *Paula Moro*²; *Silvio O. Hoshino*³; *Pedro A. Arroyo*⁴.

RESUMO: A necessidade de novas fontes de energia para suprir o aumento da demanda mundial, de maneira que se possa manter a busca por conforto da população crescente do planeta tem levado ao resgate de soluções esquecidas. Mas que por estarem além do seu tempo não tiveram aceitação. As microalgas possuem um grande potencial por seu rápido crescimento e alto teor de lipídios os quais podem superar as espécies de plantas vegetais hoje em cultivo. Para uma produção viável é necessário uma extração eficiente e que de preferência não seja dependente de compostos derivados do petróleo. Neste trabalho foi utilizado hexano e clorofórmio como solvente nas reações de transesterificação/esterificação *in situ*, com temperaturas das reações sendo mantidas em 75 e 90 °C. As reações ocorreram durante 150 minutos, demonstrando ser o hexano o melhor solvente para se usar com ambas as temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustíveis; Bioenergia; Biomassa; Transesterificação *in situ*.

1 INTRODUÇÃO

Neste contexto, o uso da microalga para a produção de biodiesel vem sendo estudada em todo o mundo por apresentar características que podem contribuir para o fornecimento de biocombustíveis, das quais se destacam a alta produtividade por área, rápido crescimento, utilização de efluentes agrícolas, doméstico e industrial, área menor de cultivo e, além disso, pela cultura também não competir com áreas destinadas ao cultivo de alimentos e pastagens (CHISTI, 2007).

O conceito de transesterificação *in situ* tem recebido atenção devido às vantagens que oferece, principalmente, pela substancial redução do tempo e economia de solventes no processo (LEWIS et al., 2000). Ainda assim, a matéria-prima pode representar de 70 a 80% do custo final do biocombustível (SHI; BAO, 2008).

O uso da transesterificação *in situ* utilizando catálise ácida homogênea não é um processo novo na produção de biodiesel de óleo de biomassa, o qual já foi demonstrado por Harrington e D'Arcy-Evans (1985) com girassol. Utilizando este método os autores conseguiram aumentar em 20% o rendimento em biodiesel em relação aos métodos convencionais, devido ao acesso que o meio ácido tem ao óleo na biomassa.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso dos solventes hexano e clorofórmio, em temperaturas de 75 e 90 °C nas reações de transesterificação *in situ* com microalga *Chlorella vulgaris*.

¹ Mestre em Bioenergia. Doutorando em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná. eliastrevisan@yahoo.com.br

² Acadêmico do Curso de Bioquímica da Universidade Estadual Maringá – UEM, Maringá – Paraná. miguellealneto@gmail.com, paulla_moro@hotmail.com

³ Acadêmico do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná. Silvio.90@hotmail.com

⁴ Orientador, Professor Doutor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – Paraná. Arroyo@deq.uem.br

2 MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação de ésteres foi realizada por transesterificação/esterificação ácida in situ metodologia proposta por Lewis et al. (2000). Primeiramente, pesaram-se 20mg de biomassa seca e dispostos em tubos de ensaio com capacidade de 10mL, providos de tampa. Em seguida foi adicionado 3mL de solução Etanol, Ácido Clorídrico e Clorofórmio na proporção 10:1:1 (v/v/v), a seguir foi tampado e agitado manualmente para que ocorresse a suspensão da biomassa, colocando imediatamente no banho a 75 e 90° C, sendo mantida as mesmas por 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Ao final dos tempos iniciais pré-estipulados, se retirou do banho os tubos e se resfriou rapidamente até temperatura ambiente. Em seguida se adicionou 1mL de água desionizada e 2mL de solução Hexano:Clorofórmio na proporção 4:1 (v/v) para que ocorresse a separação de fases, sendo a que a solução sobrenadante foi coletada e disposta em outro tubo, sendo repetido este procedimento por três vezes, após o qual foi colocado em uma estufa para a evaporação dos ésteres que em seguida foi diluído os ésteres produzidos em uma solução hexano e éster metílico tricosanóico de concentração conhecida, a qual foi utilizado como padrão interno para as análises cromatográficas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas apresentada na Figura 1 mostram que as reações in situ utilizando hexano, em temperatura de 75 °C conduziram a rendimentos mais altos em ésteres etílicos, em que foi utilizado o hexano como solvente. As maiores conversões foram determinadas a partir de 60 minutos de reação com 94,7 mg de éster por g de biomassa se estabilizando a partir deste ponto. Enquanto que o uso de clorofórmio como solvente resultou em uma média de ésteres produzidos de 75 mg de éster por g de biomassa e reduzindo a partir deste ponto. Estes valores são compatíveis com os relatado na literatura, que tem demonstrado que temperaturas de reação maiores resultam em maiores conversões (WAHLEN et al., 2011).

A Figura 2 mostra os valores alcançados com o uso de Hexano e clorofórmio a 90 °C. O uso de hexano atingiu uma média de 106,8 mg de éster por g de biomassa, com tendência de aumento em seu rendimento. Enquanto que o uso do clorofórmio não apresentou resultados significativos mostrando rendimentos em ésteres etílicos menores, ficando abaixo de 30 mg de ésteres/g de biomassa seca. Ao contrário do que ocorreu com o uso de hexano, isto pode estar associado à presença de uma fração maior do clorofórmio na forma de vapor, dificultando a extração dos lipídeos.

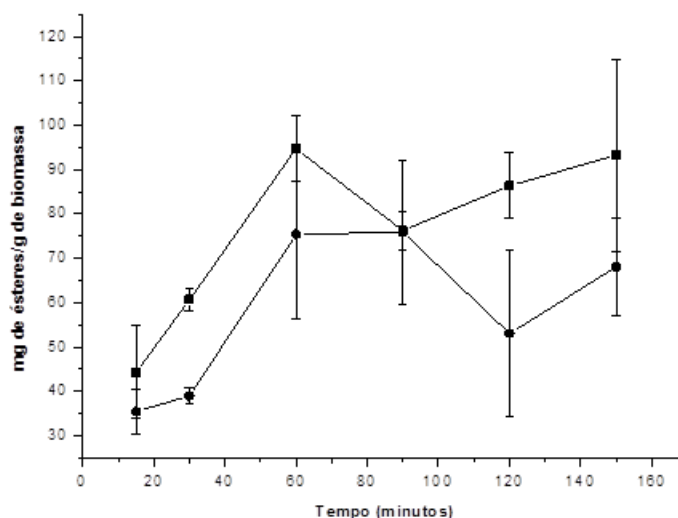


Figura 1: Valores de ésteres produzidos a partir de biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* utilizando os solventes Hexano (■) e Clorofórmio (●), com temperatura de 75 °C.

Segundo Ehimen et al. (2010), a utilização de temperaturas elevadas, juntamente com pressões elevadas, acima do ponto de ebulição dos solventes propicia que ocorra uma maior miscibilidade deste com os lipídeos totais presentes na biomassa, implicando uma redução do tempo de reação na obtenção de ésteres. Entretanto, para as temperaturas próximas ou abaixo do ponto de ebulição do solvente, o rendimento em ésteres é baixo, demonstrando que a atuação da fase rápida da reação é limitada pela temperatura de reação. Como mostrado na Figura 1 até os 60 minutos de reação é verificado a presença da fase rápida. No entanto, para reações em 90 °C esta característica não se identificou para o solvente hexano e do clorofórmio, possivelmente por estar em tempo menor há 15 minutos e por se manter na fase gasosa.

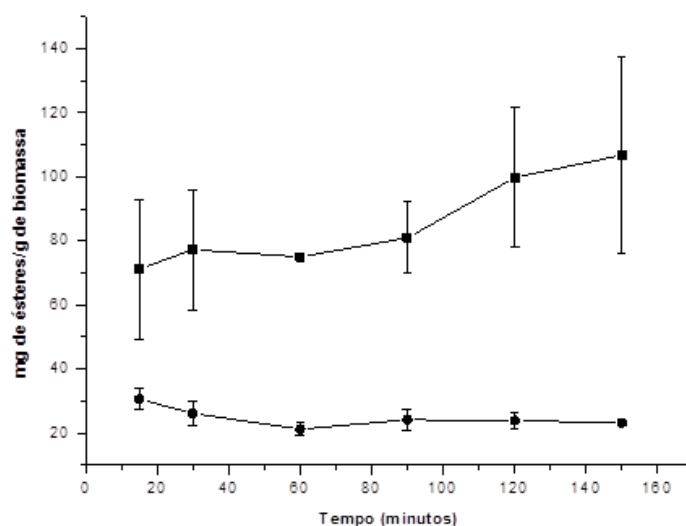


Figura 2: Valores de ésteres produzidos a partir de biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* utilizando os solventes Hexano (■) e Clorofórmio (●), com temperatura de 90 °C.

4 CONCLUSÃO

As reações in situ da microalga utilizando solvente hexano mostram o rendimento mais altos em ésteres etílicos para as temperaturas de 75 e 90 °C. Os resultados mais expressivos para o clorofórmio ocorreram em temperaturas de 75 °C, com um rendimento de 75,4 mg de éster por g de biomassa, com 60 minutos de reação, e após este período se estabilizou. E 107 mg de éster por g de biomassa quando utilizado o solvente hexano.

REFERÊNCIAS

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294-208, 2007.

EHIMEN, E. A.; SUN, Z. F.; CARRINGTON, C. G. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. **Fuel**, v. 89, p. 677–684, 2010.

LEWIS, T.; NICHOLSB, P. D.; MCMEEKINA, T. A. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, p. 107–116, 2000.

SHI, H.; BAO, Z. Direction preparation of biodiesel from rapeseed oil leached by twophase solvente extraction. **Bioresource technology**, v. 99, p.9025-9028, 2008.

WAHLEN, B. D.; WILLIS, R. M.; SEEFELDT, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2724–2730, 2011.