



HIDRÓLISE DO ÓLEO DE CANOLA UTILIZANDO ÁGUA SUBCRÍTICA

Bruna Tais Ferreira de Mello¹, Camila da Silva²

RESUMO: O presente estudo teve por objetivo avaliar o efeito das variáveis temperatura, pressão e razão mássica (óleo:água) na hidrólise do óleo de canola. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular contínuo, utilizando água no estado subcrítico, 50% de *n*-hexano como cossolvente (em relação à massa de óleo) em diferentes tempos de residência. Os estudos cinéticos demonstraram que o teor de ácidos graxos livres (AGLs) aumentou significativamente com o acréscimo de temperatura, pressão e tempo de residência na reação. O aumento da razão mássica óleo:água de 1:1 para 1:2 foi eficiente para a obtenção de maiores teores de AGLs, no entanto, a proporção mássica de 1:3 não ocasionou efeito significativo no teor de AGLs, sendo que possivelmente a reação tenha atingido o equilíbrio. Os resultados relataram ~90% de AGLs alcançados na razão mássica 1:2, 15 MPa, 305 °C e 14,25 minutos de reação.

PALAVRAS-CHAVE: Água subcrítica; Hidrólise; Óleo de canola.

1 INTRODUÇÃO

A produção de ácidos graxos livres (AGLs) por meio da hidrólise de triacilgliceróis desperta interesse na exploração de matérias primas renováveis, tais como os óleos vegetais. Um número significativo de produtos de alto valor agregado exige ácidos graxos como matéria prima, incluindo revestimentos, adesivos, surfactantes, óleos lubrificantes, entre outros (SATYARTHI et al., 2011) e, recentemente tem sido empregados como substratos em reações de esterificação para produção de biodiesel, em um processo chamado de hidroesterificação (MICIC et al., 2015). Esse processo permite o uso de qualquer matéria prima graxa, cujas quais são totalmente transformadas em biodiesel independente da acidez e da umidade que possuem.

Como cerca de 80% do custo de produção do biodiesel é proveniente do custo da matéria prima, a hidroesterificação permite um significativo salto na viabilidade de um projeto para produção de biodiesel. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a advinda da transesterificação, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na mesma.

A reação de hidrólise acontece na fase orgânica por meio de três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários, resultando em uma molécula de ácido graxo em cada etapa e glicerol como subproduto.

Os processos geralmente empregados na reação de hidrólise utilizam catalisadores químicos, que envolve a catálise ácida, geralmente conduzida na presença de ácido sulfúrico e catálise alcalina, utilizando hidróxido de sódio e potássio como catalisadores, estes por sua vez, ocasionam a oxidação e desidratação dos produtos, além destes, resultarem em uma coloração mais escura, necessitando de purificação para remoção da cor e do excesso de catalisador.

Os catalisadores enzimáticos também são frequentemente utilizados nas reações de hidrólise, porém, apresentam velocidade de reação muito lenta, além de possuírem elevado custo e facilidade de inativação das mesmas com o aumento da temperatura (HAMA; KONDO, 2013).

Para evitar os problemas associados ao uso de catalisadores empregados na reação de hidrólise, diversos trabalhos na literatura reportam o uso da água no estado subcrítico como meio reacional em reações de hidrólise de óleos vegetais, visando a utilização dos AGLs para produtos de elevado valor agregado (ALENEZI et al., 2009; ALENEZI et al., 2010; ELLER et al., 2011).

A água no estado subcrítico (10-20 MPa e 270-350 °C) é uma alternativa tecnicamente viável e ecologicamente aceitável, visto que, elimina o uso de catalisadores na reação, devido à elevada miscibilidade da água em óleo à elevadas temperaturas e pressões. À medida que estas variáveis aumentam, verifica-se uma redução da polaridade, a qual é devida à diminuição da constante dielétrica, além disso, a energia cinética da água também aumenta, resultando em um aumento na distância entre as moléculas.

¹Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. Bolsista CAPES. bruna.tf.mello@gmail.com

²Orientadora, Professora Doutora do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Umuarama – PR. camiladasilva.eq@gmail.com



O interesse pela água subcrítica como meio reacional tem aumentado por esta, ser extremamente reativa, além de ser atóxica, não inflamável, não explosiva, quando comparada a água no estado supercrítico (KOCISOVÁ et al., 2006).

Na região subcrítica a constante de ionização da água atinge um valor máximo, que é três vezes maior do que o valor em condições normais. Por conseguinte, a água subcrítica é uma fonte rica de íons H^+ e OH^- , ou seja, pode servir não apenas como um solvente polar, mas também como um catalisador ácido ou básico. Isto oferece grandes perspectivas para a realização de diversas reações catalíticas e hidrólise subcrítica.

Das outras vantagens das reações de hidrólise sem catalisadores sob altas temperaturas e pressões, é que melhoram a fase de separação, a pureza do produto e diminui as limitações de transferência de massa, além de minimizar os custos de produção e evitar a necessidade de remoção do catalisador no produto final, o que é tecnicamente difícil em reações convencionais.

A canola (*Brassica napus* L.) é uma das principais oleaginosas cultivadas em todo o mundo, com rendimento em óleo de 38 a 50%. O óleo de canola ocupa lugar de destaque no setor alimentício, por promover diversos benefícios à saúde, incluindo a redução de colesterol no sangue, as propriedades anti-inflamatórias do sistema imunológico, entre outras, devido à sua composição rica em ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados, tocoferóis e fitoesteróis. Além de possuir um elevado teor de ácido oléico, responsável pela estabilidade de oxidação do óleo, no qual, é considerado desejável para melhorar a sua aplicabilidade para fins alimentícios e industriais. No Brasil óleo de canola é focado principalmente no mercado de alimentos, com pouca utilização para a produção de biodiesel, no entanto, é considerado pelo governo brasileiro como uma alternativa à soja (SANCHES et al., 2014).

Dentro do contexto descrito, o presente estudo teve por objetivo explorar o uso da água subcrítica na hidrólise do óleo de canola, sem o uso de catalisadores na reação. O processo realizado em regime contínuo investigou os efeitos das variáveis operacionais (temperatura, pressão, razão mássica (óleo:água) e tempo de residência) nos teores de AGLs.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Nas reações de hidrólise foram utilizados óleo de canola (Suavit), água deionizada (Millipore, ZICW300UK) e *n*-hexano (Anidrol), ambos sem tratamento prévio. Para análise das amostras, utilizou-se éter etílico, álcool etílico (Anidrol, 95%), hidróxido de sódio (Anidrol, 97%) e indicador fenolftaleína (Nuclear).

Reações de Hidrólise

A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental utilizado na condução das reações em condições pressurizadas, o qual consistia de:

AM - Agitador mecânico. Inserido em frasco contendo a mistura reacional, utilizado para homogeneizar e manter a mesma em agitação permanente durante a reação.

MR - Mistura reacional constituída de óleo vegetal/água ou hidrolisado/álcool etílico em proporções molares determinadas previamente para cada condição reacional.

V1 - Válvula de via única (check-valve). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido.

BH - Bomba de alta pressão de líquidos, com operação a vazão constante ($0,1 \text{ mL min}^{-1}$ a 10 mL min^{-1}) e pressão de trabalho de 0 a 414 bar. A bomba será utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação e manter a pressão do sistema.

R - RLE (reator de leite empacotado) constituído de 60 cm de tubo de aço inox 304 L com 30,5 mm de diâmetro externo e volume de 57 mL.

FM - O reator será acoplado a um forno, com controlador e indicador de temperatura, o qual fornecerá o calor necessário para condução da reação.

TP1, TP2 e TP3 - Termopares de isolamento mineral tipo K. Os termopares estarão acoplados a entrada e saída dos reatores, por conexão tipo T, ligados a um indicador de temperatura (IT).

V2 - válvula para controle da pressão.

PI – Indicador de pressão.

SR - Sistema de resfriamento. Após decorrida a reação, a carga passa por uma banho com água a temperatura ambiente, com o objetivo de cessar a reação e diminuir a temperatura para posterior amostragem.

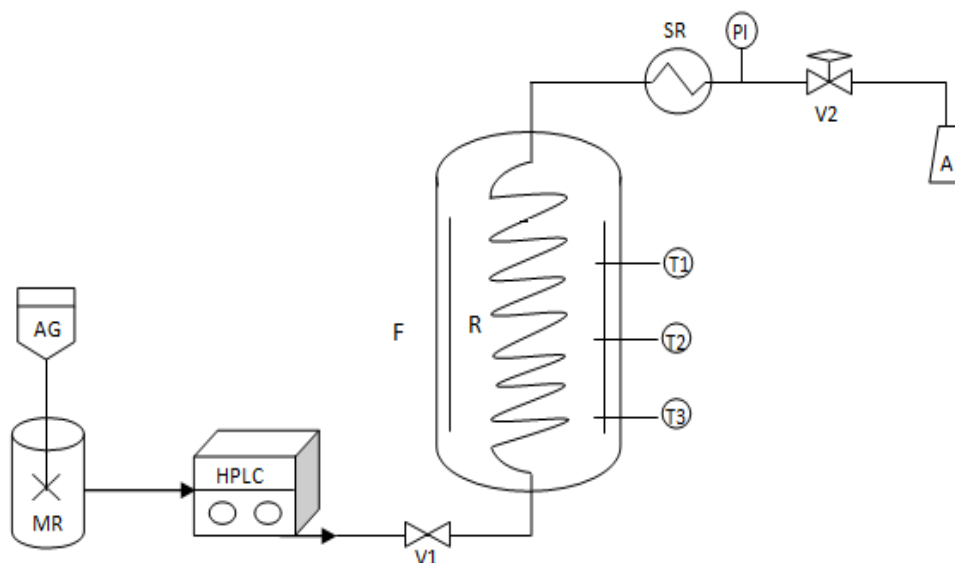


Figura 1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de hidrólise em condições pressurizadas: (MR) mistura reacional, (AG) agitador mecânico, (BH) bomba HPLC, (F) forno, (R) local a ser instalado os reatores a serem testados, (T3) indicador de temperatura na entrada do reator, (T2) indicador de temperatura no meio do reator, (T1) indicador de temperatura na saída do reator (SR) sistema de resfriamento, (V1) válvula de via única, (V2) válvula para controle de pressão e amostragem, (PI) indicador de pressão, (A) amostragem.

O procedimento utilizado refere-se ao bombeamento contínuo dos substratos, por meio de uma bomba de alta pressão de líquidos, constantemente agitados por agitador mecânico, a uma determinada vazão volumétrica de alimentação, até o tempo necessário para preenchimento de todo o sistema reacional.

A temperatura de reação foi monitorada através de três termopares conectados ao reator. Em seguida, o sistema foi pressurizado ajustando a válvula de controle de pressão até obtenção da pressão de reação.

O produto reagido passava por um sistema de resfriamento e posteriormente era coletado em duplicata, depois de decorridos dois tempos de residência da mistura reacional no reator. O tempo de residência foi calculado dividindo-se o volume do reator (57 mL) pela vazão volumétrica de alimentação dos substratos (mL min^{-1}).

Ao final do tempo de reação, as amostras foram levadas à centrífuga (Quimis, Q222E) e submetidas à centrifugação durante 15 minutos a 3500 rpm para remoção do glicerol. Posteriormente, a fase oleosa contendo os AGLs foi transferida para frascos de vidro e levadas a estufa com circulação de ar (Marconi, MA035) a 90 °C até atingir peso constante.

Método Analítico

O percentual de AGLs foi determinado com base no método Ca 5a-40 (AOCS, 1998), que se baseia na titulação ácido-base, na qual foram pesadas 0,5 gramas da amostra, diluídas em 25 mL de solução éter:álcool 1:2 e duas gotas de fenolftaleína, neutralizadas com solução de NaOH ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$).

O teor de AGLs foi determinado conforme a Equação 1:

$$AGLs(\%) = \frac{C \times MM \times v}{(10 \times m)} \quad (1)$$

onde: C corresponde à concentração da solução titulante ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), MM corresponde ao massa molar do AGL predominante na amostra, v corresponde ao volume gasto na titulação (mL) e m corresponde à massa da amostra utilizada para a análise (g).



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Efeito da Temperatura

Foram avaliados os teores de ácidos graxos livres (AGLs) obtidos na hidrólise subcrítica do óleo de canola em função do tempo de residência nas temperaturas de 275, 290 e 305 °C, mantendo fixa a razão mássica óleo:água em 1:1 e pressão de 10 MPa. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para as diferentes temperaturas avaliadas.

Os resultados demonstraram um significativo aumento nos teores de AGLs nas temperaturas de 275 °C a 305 °C, aumentando de ~34% para ~70% o teor de AGLs em 14,25 minutos de reação, respectivamente. Com o acréscimo de temperatura, a miscibilidade da água em óleo aumenta, aumentando assim a velocidade da reação e, como esta ainda não se encontra em equilíbrio, pode-se observar um aumento nos teores de AGLs, obtidos em um curto período de tempo (SATYARTHI et al., 2011).

Tal fato está relacionado ao grupo carboxílico das moléculas de ácidos graxos atuarem tanto como doador, como receptor de hidrogênio a elevadas temperaturas, contribuindo para uma melhor dissolução em água.

Alenezi et al. (2009) estudaram a hidrólise do óleo de girassol em água subcrítica sob fluxo contínuo, razão óleo:água de 1:1, 20 MPa, sem uso de solventes e obtiveram efeito similar ao deste trabalho, com ~60% em AGLs à temperatura de 300 °C em 13 minutos de reação, utilizando 270 °C o teor foi de ~10%.

Os autores explicam que as taxas de reação da hidrólise são mais lentas no início da mesma, e em temperaturas mais baixas esse efeito pode ocorrer com maior frequência devido à baixa solubilidade da água em óleo e, em altas temperaturas há uma maior solubilidade entre as fases, fazendo com que as taxas de reações aumentem.

Kocsisová et al. (2006), investigaram diversas condições operacionais na hidrólise de ésteres de ácidos graxos, sendo a temperatura avaliada na faixa de 280-340 °C e relatada pelos autores como a principal influência no processo de hidrólise, obtendo elevados teores de AGLs a 340 °C, durante 12 minutos e razão 1:2 óleo:água (v/v).

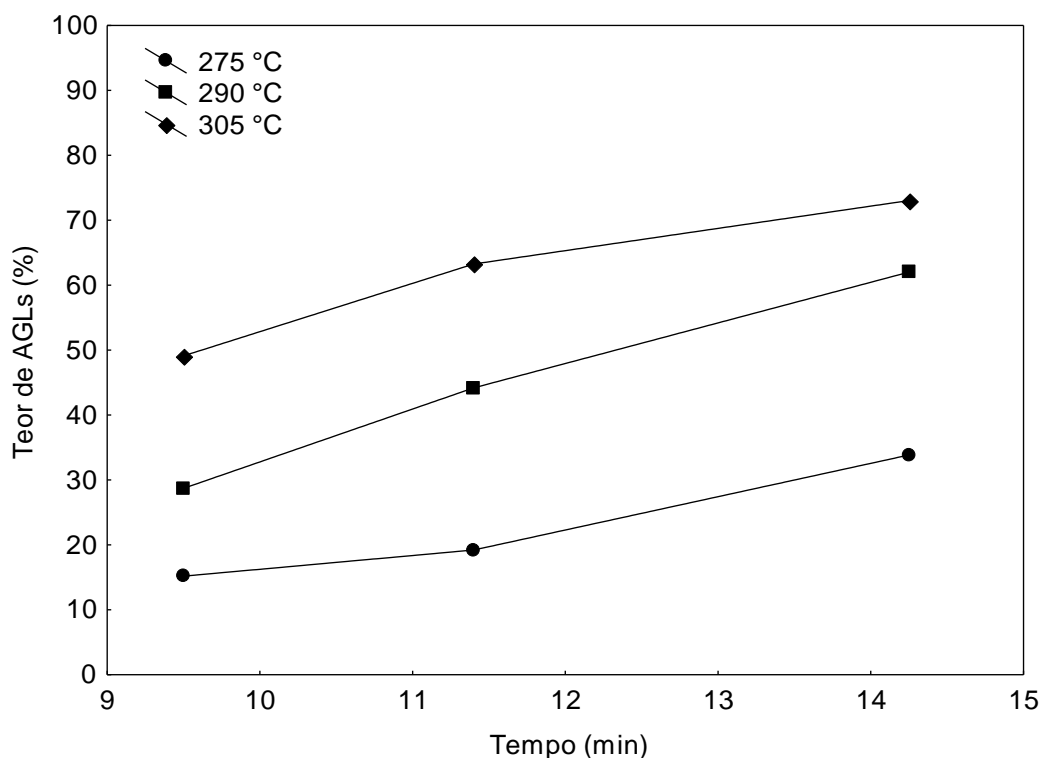


Figura 2 - Efeito da temperatura em função do tempo de residência nos teores de AGLs na hidrólise do óleo de canola em condições pressurizadas.



Observa-se também melhores teores de AGLs com o aumento do tempo de residência. Na melhor temperatura relatada (305 °C), o teor de AGLs aumentou consideravelmente de ~50% em 9,5 minutos para ~73% em 14,25 minutos de reação, sendo que o mesmo efeito também foi constatado para as temperaturas de 275 e 290 °C.

Estudando a hidrólise subcrítica do óleo de Cuphea, Eller et al. (2011) obtiveram resultado semelhante ao deste trabalho, em que 80% de AGLs foram alcançados em 5,7 minutos de reação. Quando a mistura reacional permaneceu reagindo por mais tempo (22,6 minutos) o teor de AGLs relatado pelos autores foi maior (90%), tal efeito está relacionado diretamente com a taxa de fluxo, em que provavelmente, quando esta é mais rápida, o tempo de permanência dos substratos no reator não é suficiente para que a hidrólise ocorra completamente.

Efeito da Pressão

O efeito da pressão sobre os teores de AGLs na hidrólise do óleo de canola, foi investigado entre 10 e 15 MPa, na temperatura de 305 °C, onde os resultados encontram-se na Figura 3.

Como é demonstrado na Figura 3, houve um aumento no percentual de AGLs com o acréscimo da pressão de 10 para 15 MPa, em 14,25 minutos o teor passou de ~73% para ~86%, respectivamente.

Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com o encontrado por Alenezi et al. (2010), em que, estudando a hidrólise contínua do óleo de girassol, obtiveram maiores rendimentos, entre 7 a 15 minutos a 350 °C e razão água:óleo de 1:1 (v:v), alcançado 90% em AGLs e, explicam que acima de 20 MPa a pressão tem menor efeito na reação de hidrólise e não ocasiona efeitos significativos.

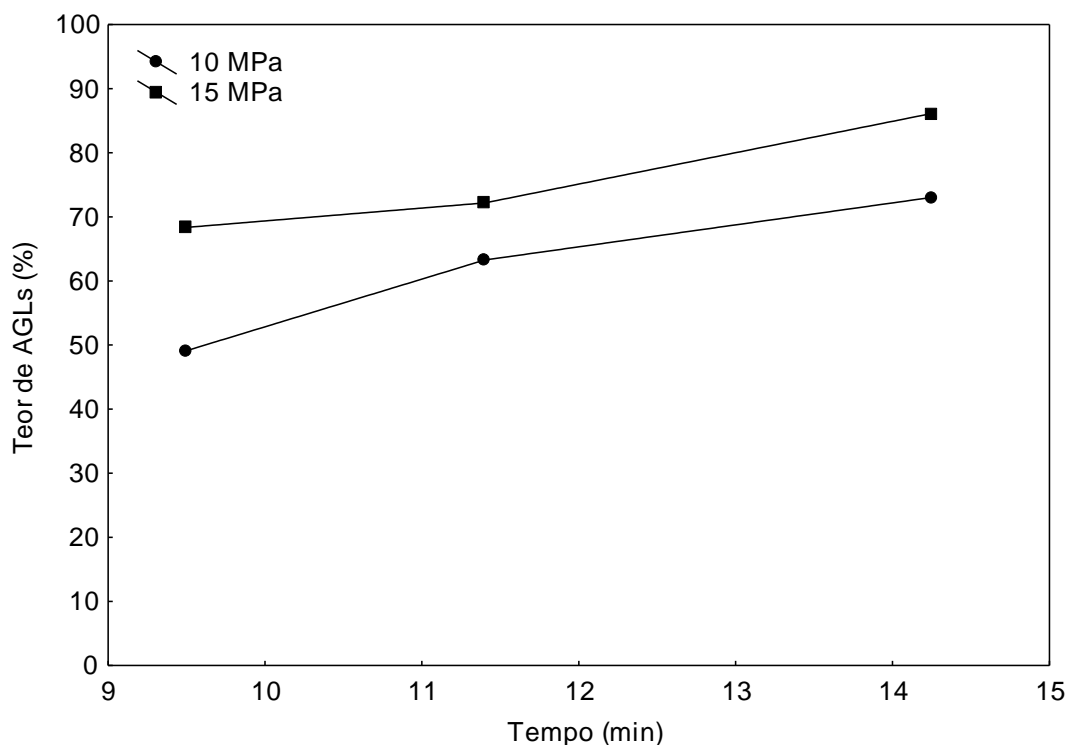


Figura 3 - Efeito da Pressão em função do tempo de residência nos teores de AGLs na hidrólise do óleo de canola em condições pressurizadas.

Efeito da Razão Mássica

O efeito da razão mássica óleo:água foi avaliado na temperatura de 305 °C e pressão de 15 MPa, nas proporções mássicas de 1:1, 1:2 e 1:3 e tempos de residência de 9,5 a 14,25 minutos, sendo os resultados apresentados na Figura 4.

Pode-se observar que na razão mássica 1:1 o teor de AGLs foi de ~68% em 9,5 minutos, aumentando gradativamente com o tempo de residência. Quando a proporção foi elevada à 1:2, houve um aumento significativo nos teores de AGLs para ~90% no maior tempo avaliado. No entanto, o aumento da razão mássica de 1:3 não ocasionou efeito significativo no teor de AGLs, sendo que possivelmente a reação atingiu o equilíbrio.



Micic et al. (2015) avaliaram a hidrólise subcrítica na produção de AGLs para serem utilizados em reações de esterificação, no qual alcançaram um teor de 93% a uma razão molar de 1:20 (óleo:água), 6 MPa, 300 °C em 120 minutos de reação. Com o acréscimo da razão molar em 1:25, os autores não obtiveram aumento significativo na produção de AGLs, sendo que estes mantiveram-se constantes e relatam que a adição excessiva de água na reação pode aumentar a geração de glicerol (subproduto) e inibir a reação.

Ryu et al. (2014), estudando a hidrólise contínua do óleo de soja em água subcrítica sem uso de solvente, obtiveram melhores resultados sob pressão de 12 MPa à 294 °C em 22 minutos com o aumento da razão óleo:água de 0,2 para 2 (v/v) alcançando 67% e 93% de AGLs, respectivamente.

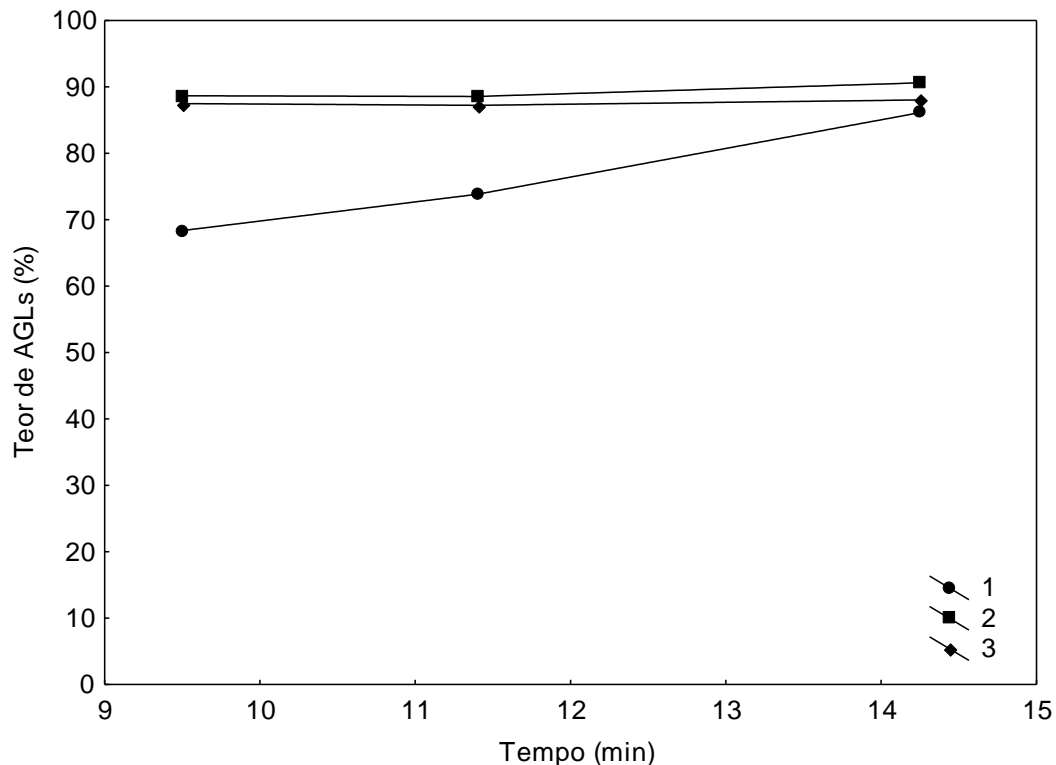


Figura 4 – Efeito da razão mássica (óleo:água) em função do tempo de residência nos teores de AGLs na hidrólise do óleo de canola em condições pressurizadas.

4 CONCLUSÃO

O efeito da temperatura, pressão e razão mássica (óleo:água) foi estudado na hidrólise do óleo de canola, utilizando água no estado subcrítico. Verificou-se que com o aumento da temperatura e pressão, o efeito foi significativo nos teores de AGLs. O aumento na razão mássica ocasionou melhores resultados, porém, quando esta encontrava-se em excesso (1:3), não foram observados efeitos significativos no teor de AGLs, sendo que possivelmente a reação atingiu o equilíbrio.

A partir dos resultados constata-se que ~90% de AGLs puderam ser alcançados em 15 MPa, 305 °C, 14,25 minutos, razão mássica (óleo:água) 1:2 e 50% de *n*-hexano como cossolvente (em relação à massa de óleo). A água no estado subcrítico mostrou-se como uma alternativa eficaz na hidrólise do óleo de canola, visto que, elevados teores de AGLs, puderam ser obtidos sem o emprego de catalisadores na reação.

REFERÊNCIAS

ALENEZI, R.; BAIG, M.; WANG, J.; SANTOS, R.; LEEKE, G. A. Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil for Biodiesel. **Energy Sources Part A**, v. 32, p. 460-468, 2010.

ALENEZI, R.; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 867-873, 2009.



AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices (Method AOCS Ca 5a-40)**. United States: Editora Champaign, 1998.

ELLER, F. J.; TEEL, J. A.; PALMQUIST, D. E. Continuous Hydrolysis of Cuphea Seed Oil in Subcritical Water. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 1455–1461, 2011.

HAMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 386-395, 2013.

KOCSISOVÁ, T.; JUHASZB, J.; CVENGROS, J. Hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 652-658, 2006.

MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIKIĆ, M. D. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 90-100, 2015.

RYU, J. H.; PARK, S. Y.; BAE, S. Y.; SHIN, H. Y. Process Optimization of Fatty Acids Production from Soybean Oil via Continuous Subcritical Water-Mediated Hydrolysis. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, p. 399-405, 2014.

SANCHES, A. C.; GOMES, E. P.; RAMOS, W. B.; MAUAD, M., SANTOS, S.; BISCARO, G. A. Produtividade da canola sob irrigação e doses de adubação nitrogenada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 688-693, 2014.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, p. 427-435, 2011.