

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO DE DIATOMÁCEAS DO RN PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Paiva, L.C.M; Borges, T.A.; Costa, M.; Souto, C.R.O.; Panosso, R.; Camacho, F.R.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Abstract

This paper describes the results of a solvent extraction of oil from microalgae of the class Bacillariophyceae, Pennatae sub-class, isolated from a Ecological Reserve's reservoir in Serra Negra do Norte-RN. The microalgae static cultivation was maintained in ASM-1 solution with addition of sodium silicate in a light system of (light:dark) to 12:12 hours (artificial light), controlled temperature and continuous aeration. The volume of culture was increased every 3 to 5 days by adding sterilized nutrient solution, until a final volume of 500 mL. The culture was then vacuum filtered in glass-fiber filter and the extraction performed with acetone / hexane (1:4), using a Soxhlet extractor. The results of layer chromatography (TLC) used as a stage setting, of cromatoplasmas silica gel with fluorescent indicator, and as mobile phase, hexane / ethyl acetate (9:1) suggests, after irradiation with UV light 365 nm, the separation of a two components mixture with different rates of retention (Rf). The spectroscopy data (FT-IR and ^1H NMR) shows a similar profile to that of vegetable oils, showing the potential application the oil for biodiesel production.

Keywords: Biodiesel, microalgae RN, solvent extraction, evaluation of oil.

1. Introdução

Devido a sua grande extensão territorial e diversidade de clima/vegetação, o Brasil torna-se um potencial alvo das pesquisas com matrizes energéticas para biocombustíveis.

As principais matérias-primas utilizadas na produção industrial de biodiesel são: a soja, a mamona e o dendê. A soja tem potencial para oferecer todo o óleo necessário mesmo para a mistura dos 5%, porém ela sofre restrições de natureza econômica. A mamona é uma cultura que apresenta viabilidade para dar sustentabilidade aos assentamentos rurais no semi-árido, sendo uma base de uma das cadeias produtivas do semi-árido. Em relação ao dendê, a Agropalma (empresa produtora do Belém/PA) utiliza o óleo que é resíduo do processo de refino (TEIXEIRA et al., 2006).

Vale-se salientar que existem critérios para análise da seleção de matérias-primas para a produção de biodiesel. Estes estão baseados em aspectos relevantes como: grande teor de óleo por área e por período de cultivo; a cultura deve apresentar um balanço energético favorável; o preço da matéria-prima deve ser compatível com a necessidade de fornecer biodiesel com preços equivalentes ao diesel; o subproduto de extração do óleo deve ser aproveitado, sempre que possível, na alimentação humana ou animal; a cultura oleaginosa deve ser parte da rotação de culturas regionais; o biodiesel produzido deve atender as especificações dos motores (TEIXEIRA et al., 2006).

Para melhor atender a esses critérios, focalizam-se nas microalgas uma fonte potencial de biodiesel. Como apresentam várias vantagens em relação aos vegetais superiores, deveriam ser consideradas como possíveis fontes de matéria-prima (TEIXEIRA et al., 2006). Em laboratório, elas superaram, e muito, a produtividade dos grãos de oleaginosas, produzindo, em alguns experimentos, dez vezes mais que o dendê, considerada uma das oleaginosas mais rendosas com 4.400 quilos de óleo bruto por hectare. A cultura de microalgas ainda apresenta alta absorção de gás carbônico, o que alivia a atmosfera já sobrecarregada desse gás, rendendo dividendos no mercado de créditos de carbono. Além disso, a produção não depende de solo fértil, pode ser realizada sobre áreas secas e

demanda menos água para manutenção do que as irrigações das lavouras. Por não disputar terras com a indústria alimentícia, as microalgas ainda arrefecem a polêmica mundial sobre a falta de alimentos, um drama no quais os biocombustíveis figuram como protagonistas (REYNOL, 2008).

Os óleos extraídos de microalgas possuem características físico-químicas e químicas semelhantes aos dos óleos vegetais. Por isto, podem ser consideradas como um ponto positivo para a produção de biodiesel. Entretanto, os dados de laboratório acerca desta produção são limitados e não existe um redimensionamento, assim como não existem muitos dados sobre o cultivo de microalgas para a produção de combustíveis. Desta forma, a discussão sobre a utilização destes microorganismos na produção de combustíveis tem que ser baseada em extrapolações (TEIXEIRA et al., 2006). O óleo acumulado em quase todas as microalgas é composto, principalmente, de triglicerídeos (> 80%). As microalgas crescem extremamente rápidas e muitas são excessivamente ricas em óleo, onde se verifica o dobro de sua biomassa dentro de 24h (MENG et al., 2008).

Neste trabalho descrevemos a avaliação do óleo da diatomácea *Nitzschia pusilla*, através do processo de meio de cultura, extração por solvente pelo método Soxhlet, acompanhamento por cromatografia em camada delgada (CCD) e, por fim, a caracterização estrutural do óleo pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho médio (FT-IR) e a espectrometria de ressonância magnética nuclear do hidrogênio (^1H RMN).

2. Metodologia

Foi usada a diatomácea *Nitzschia pusilla*, isolada do açude da Reserva Ecológica em Serra Negra do Norte-RN e gentilmente cultivada pelo Laboratório de Microbiologia Aquática (LAMAq) – UFRN. O óleo foi extraído por extração com solvente, utilizou-se a mistura de solventes acetona P.A. e hexano P.A(1:4).

2.1. Meio de cultura:

O cultivo estático da microalga foi mantido em meio ASM-1 com adição de silicato de sódio (0,01g/L), em um regime de luz (claro: escuro) de 12:12 horas, iluminação artificial, temperatura controlada (25 a 28°C) e aeração contínua com vazão de 0.7 L/min (litros por minuto). O volume da cultura foi incrementado a cada 3 a 5 dias através da adição de meio de cultivo estéril, até um volume final de 500 mL. A cultura foi então filtrada sob vácuo em filtro de fibra de vidro.

2.2. Extração do óleo:

A extração por solvente do óleo de microalgas foi realizada em um sistema composto por um extrator Soxhlet, usando 200 mL da mistura de solventes acetona/hexano (1:4), e um agitador magnético com temperatura controlada.

2.3. Cromatografia em camada delgada (CCD):

Spots do óleo extraído foram aplicados sobre placas cromatográficas usando como adsorvente sílica gel que, após eluição com a fase móvel hexano/acetato de etila (9:1) e irradiação com luz UV 365 nm, revelou a presença de dois constituintes. Estes dados sugerem que o sistema solvente adotado foi seletivo na etapa de extração.

2.4. Análise por espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (FT-IR e ^1H RMN):

A análise de IV do óleo foi efetuada através da dissolução deste em clorofórmio e posterior deposição de filme fino em pastilhas de KBr. O espectro na faixa de $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$, obtido em espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) da BOMEN, modelo ABB, série MB 104. A análise de ^1H RMN do óleo solubilizado em clorofórmio deuterado foi realizada em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da Varian, modelo Mercury 200.

3. Resultados e Discussão

3.1. Extração do óleo:

A extração de óleo da diatomácea *Nitzschia pusilla* foi realizada por meio de um extrator Soxhlet utilizando-se a mistura de solventes acetona/hexano (1:4), de polaridade intermediária, para extração. De forma a assegurar a remoção dos triglicerídeos, na maior quantidade possível, o processo só cessou após 30 ciclos completos de solvente que, em seguida, foi evaporado fornecendo um óleo de coloração marrom. Resultados, ainda não otimizados, do rendimento em óleo é de aproximadamente 5%.

3.2. Cromatografia em camada delgada (CCD):

Analisando os cromatogramas obtidos, verificou-se a separação de uma mistura em dois componentes com diferentes índices de retenção (R_f). O primeiro, de coloração verde-amarronzada, com R_f 0,054, e o segundo, de coloração verde e R_f 0,382. Os resultados foram eficientes, e possíveis de observar uma boa separação dos constituintes presentes no óleo extraído. Estes dados sugerem que o sistema solvente adotado foi seletivo na etapa de extração.

3.3. Análise espectrofotométrica de IV e ^1H RMN:

Através da análise por espectroscopia na região do infravermelho médio (FT-IR) observa-se um perfil semelhante ao de óleos vegetais e a presença de várias absorções características do estiramento $\text{C}_{(\text{saturado})}\text{-H}$ próximo a 2985 cm^{-1} . Observa-se ainda a presença do estiramento C=O na região próxima a 1835 cm^{-1} , característico de carbonila de ésteres. Uma pequena absorção em aproximadamente 1642 cm^{-1} sugere a presença de insaturação, pelo menos em pequena proporção. A comprovação de cadeias hidrocarbônicas longas pode ser constatada por absorções em 1460 e 1375 cm^{-1} características respectivamente das deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 . A análise de ^1H RMN do óleo, solubilizado em clorofórmio deuterado à temperatura ambiente, comprova os dados observados no IV. Observa-se um conjunto de picos entre $0,90 - 2,40\text{ ppm}$, correspondentes a hidrogênios ligados a carbono saturado e, entre $5,4 - 5,7\text{ ppm}$, hidrogênios ligados a carbono insaturado. Não foi possível, contudo, caracterizar o óleo por RMN ^{13}C porque o espectro resultante não foi conclusivo devido à pequena quantidade de amostra usada para essa análise. O cultivo das microalgas em maior escala, em andamento, possibilitará a determinação de outras propriedades físico-químicas do óleo.

4. Conclusões

Os dados obtidos no presente trabalho permitem aferir que a eficiência da técnica de cultivo empregada na cultura da diatomácea *Nitzschia pusilla*, microalga originária de nossa região. Analisando os cromatogramas obtidos, verificou-se através dos R_f s a eficiência/seletividade na separação dos constituintes da amostra de óleo. Embora não tenha sido possível identificar o rendimento em óleo, os dados de CCD, FTIR e RMN ^1H corroboram a presença de triglicerídeos no óleo extraído da diatomácea. O cultivo em maior escala assim como a filtração a vácuo e/ou a liofilização da massa algal possibilitará não somente uma melhor determinação da qualidade do óleo extraído, como também a avaliação do potencial uso desta microalga.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LAMaQ pela cultura da diatomácea *Nitzschia pusilla* cedida e ao PRH-ANP- pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

MENG, X.; YANG, J.; XU, X.; ZHANG, L.; NIE, Q.; XIAN, M. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy*. p.1-5, 2008.

REYNOL, F. Notícias BR do Brasil. *Ciência e Cultura*. V.60, n.2, p.1-5, 2008.

TEIXEIRA, C.M.; MORALES, M.E.; *Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel*. Disponível em:< www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/.../MicroalgaComo.pdf - > Acesso em: 17 jul. 2008.