

COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NAS MACROALGAS *Gracilaria caudata*, *G. birdiae* E *G. domingensis* OBTIDAS NO MUNICÍPIO DE ICAPUÍ, ESTADO DO CEARÁ

Fatty acid composition in the macroalgae *Gracilaria caudata*, *G. birdiae* and *G. domingensis* obtained at Icapuí county, Ceará State

Luiz Di Souza¹, Carlos Henrique Catunda Pinto², Luiz Gonzaga de Oliveira Matias³, Anne Gabriella Dias Santos⁴, Rosinere Ferreira da Costa Rebouça⁵, Anderson Fernandes Gomes⁶

RESUMO

O presente trabalho apresenta a composição dos ácidos graxos presentes nas macroalgas vermelhas *Gracilaria caudata*, *Gracilaria birdiae* e *Gracilaria domingensis*, que constituem excelentes fontes de matérias-primas para preparação de biocombustíveis. O material analisado foi coletado no município de Icapuí, Estado do Ceará, Nordeste do Brasil, sendo as algas submetidas a lavagem e, em seguida, transferidas em um recipiente térmico para o laboratório de Química da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte em Mossoró-RN, onde foram secadas em estufa por 24 horas e trituradas em um equipamento industrial. A extração dos lipídios foi feita em um extrator de Soxhlet usando hexano como solvente. Os lipídios foram submetidos a uma reação de hidro-esterificação, sendo primeiro uma hidrólise básica e em seguida, uma reação de esterificação com os ácidos graxos utilizando iodo como catalisador, para obtenção dos ésteres etílicos e metílicos. da bibliografia sobre gracilarias obtidos em outras regiões do Brasil.

Palavras-chaves: *Gracilaria*, macroalgas, lipídios, hidro-esterificação, biocombustível.

ABSTRACT

This paper puts forth the composition of fatty acids present in the red seaweeds *Gracilaria caudata*, *Gracilaria birdiae* and *Gracilaria domingensis*, which are meant as an outstanding source of raw materials used in the preparation of biofuels. The analyzed material was collected at Icapuí county, Ceará State, Northeast Brazil, with the macroalgae being submitted to washing and, afterwards, carried in a thermal container over to the laboratory of Chemistry, University of Rio Grande do Norte at Mossoró, where they were dried in an oven for 24 hours, and then ground in an industrial shredder. Lipids were extracted with a Soxhlet device using hexane as a solvent and then subjected to a hydro-esterification reaction coming first a basic hydrolysis and later on the reaction itself with the fatty acids using iodine as a catalyst to yield the methyl and ethyl esters. The products were analyzed into a GC/MS and the results were compared with the literature data on genus *Gracilaria* from other Brazilian regions.

Keywords: *Gracilaria*, macroalgae, lipids, hydro-esterification, biofuel.

¹ Professor do Departamento de Química, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Campus Central, Mossoró-RN.

² Professor do Departamento de Química, Universidade Federal do Mato-Grosso do Sul, Campo Grande-MS.

³ Professor do Departamento de Química, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Campus Central, Mossoró-RN.

⁴ Professor do Departamento de Química, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Campus Central, Mossoró-RN.

⁵ Pesquisadora da Secretaria de Desenvolvimento e Meio Ambiente, Icapuí-CE.

⁶ Professor de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Campus Central, Macau-RN.

INTRODUÇÃO

Na busca por novas fontes de matéria-prima para produção de biodiesel, muitos pesquisadores estão trabalhando com pesquisas voltadas para utilização das microalgas para preparação dos biocombustíveis (e.g., Smith, 2010; Halim, 2012; Martin, 2013; Conceição, 2012; Bux, 2014; Chen, 2013; Pandya, 2013; Gendy, 2013; Khan, 2013; Park, 2013; Dastidar, 2014; Yan, 2014; Zhu, 2014). Existem poucos trabalhos direcionados para utilização das macroalgas (e.g., Aresta, 2005a/b; Tiezzi, 2008; Hossain, 2008; Demirbas, 2009; Shalaby, 2010; Cancela, 2010; Maceiras, 2011 e 2012; Renganathan, 2013; Jung, 2013; Lim, 2013; Renganathan, 2014), mas esse fato não inviabiliza a utilização, pois os esforços estão sendo feitos com a finalidade de encontrar condições ideais e baratas para extração dos lipídios que serão utilizados na síntese do biodiesel ou do bioetanol.

As três macroalgas vermelhas estudadas neste trabalho classificação taxonômica: filo Rodophyta, divisão Rodophyceae, classe Florideophyceae, ordem Gracilariales, gênero *Gracilaria*. Atualmente a principal fonte econômica destas espécies, é a exploração de agar, um ficocolóide de alto valor econômico.

As algas vermelhas são endêmicas de águas tropicais e quentes, mas também podem ser encontradas nas regiões mais frias do mundo, sendo predominantemente marinhas. A cor verde da clorofila *a* é mascarada pelo pigmento acessório ficoeritrina, que fica localizado no cloroplasto, característico deste filo, que lhe atribui a cor vermelha. As algas vermelhas possuem clorofila *a* e *d*, diversos carotenoides e o principal material de reserva é o amido, encontrado no citoplasma (Raven *et al.*, 2007).

No contexto da biocenose de algas marinhas, certamente as espécies aqui estudadas são as que mais necessitam de estudos bioquímicos, uma vez que os critérios morfológicos têm sido insuficientes para a delimitação dos limites de separação entre as espécies. No entanto, nenhuma proposta tem sido feita para este gênero relacionada com a produção ou agregação de biocombustíveis.

O presente trabalho apresenta a composição dos ácidos graxos das macroalgas *Gracilaria caudata*, *Gracilaria birdiae* e *Gracilaria domingensis* e a utilização dos mesmos na preparação do biodiesel.

MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

A espécie rodofícia bentônica *G. caudata* foi coletada diretamente de uma fazenda de cultivo em

mar aberto, em frente à Praia da Barrinha (04°40'05''S; 37°22'21''W), no município de Icapuí, Ceará (Figura 1). As outras duas espécies, *G. birdiae* e *G. domingensis*, foram coletadas diretamente do banco natural (Figura 2).



Figura 1 - Banco de algas marinhas no município de Icapuí-CE (fonte: FBC, 2012).



Figura 2 - Localização do cultivo de algas marinhas no município de Icapuí-CE. (Fonte: FBC, 2012).

Procedimento experimental

As macroalgas foram lavadas com bastante água para remover materiais estranhos, tais como: areia e conchas, e colocadas para secar ao ar livre por 72 horas, sendo esse material triturado em liquidificador e, em seguida, transferido para um erlenmeyer. A extração dos lipídios foi realizada usando-se usando o método de Bligh (1959) por meio da mistura de solventes, diclorometano: metano, 3:1 à temperatura ambiente durante 24 horas; após esse tempo filtrou-se e evaporou-se o solvente a vácuo, obtendo-se os lipídios.

Reação de hidrólise-esterificação

Os lipídios das macroalgas foram submetidos separadamente a uma reação de hidrólise alcalina obtendo-se os respectivos ácidos graxos das macroalgas *G. caudata* (87%), *G. birdiae* (75%) e *G. domingensis* (79%). Em seguida, os ácidos foram esterificados usando metanol /etanol com solvente e iodo sublimado como catalisador, de acordo com o procedimento descrito por Araújo (2011) e Ramalinga (2002). Os ésteres dos ácidos graxos foram obtidos com os seguintes rendimentos: *G. caudata* (92%), *G. birdiae* (87,78%) e *G. domingensis* (92,50%).

Análise do CG/EM dos ésteres dos ácidos graxos

As análises foram realizadas em um sistema cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM) (Shimadzu tipo quádruplo, GCMS-QP5050A), operando-se no modo de impacto de elétrons a 70 eV, equipado com detector de ionização de chama. A injeção foi realizada a 200°C em um a razão de separação 1:10, enquanto a detecção foi realizada a 250°C. A coluna empregada para análise foi uma coluna capilar de sílica. O gás de arraste foi o hélio. A identificação das substâncias foi baseada na composição dos seus tempos de retenção e espectros de massas com aqueles obtidos de amostras autênticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para análise dos ácidos graxos das (três) espécies de algas reve-

laram que o ester metílico do ácido graxo saturado do ácido hexadecanoico (ácido palmítico) foi o componente mais representativo e com elevados teores em *G. birdiae* (51,09%) e *G. domingensis* (36,05%), não foi detectada a presença desse ácido em *G. caudata*, cujos resultados estão descritos na Tabela I.

Esses dados estão de acordo com a literatura (e.g., Vaskovsky *et al.*, 1996; Khotimchenko, 2005; Wen *et al.*, 2006; Pinto, 2010) que mostram o ácido graxo saturado, ácido palmítico como o composto presente em maior quantidade no gênero *Gracilaria*. Os demais resultados obtidos foram superiores aos de (Souza, 2012), que apresentaram os seguintes teores: *G. birdiae* (41,86%), *G. domingensis* (13,46%) e *G. caudata* (21,34%). Os resultados obtidos por Pinto (2012) se mostraram inferiores aos deste trabalho e aos de Souza (2012): *G. birdiae* (10,75%) e *G. domingensis* (29,98%).

O segundo ácido graxo obtido em maior proporção foi o éster etílico do ácido 9-hexadecenoico, que está presente apenas em *G. caudata* com 37,76%, valor superior aos dados obtidos por Souza (2012) e Pinto (2010): *G. caudata* (0,63%), *G. domingensis* (n.d) e *G. birdiae* (n.d.).

Em seguida, temos o éster metílico do ácido mirístico (16,31%) presente apenas na gracilaria *domingensis*. As macroalgas *birdiae* e *domingensis* apresentaram em suas composições os seguintes ácidos graxos: éster metílico do ácido oleico (15,63%), éster metílico do ácido esteárico (13,28%). Não foi detectada a presença desses compostos em *Gracilaria caudata*.

Tabela I - Composição dos ácidos graxos das macroalgas *Gracilaria caudata*, *G. birdiae* e *G. domingensis*, baseada na análise de seus ésteres metílicos e etílicos.

Nome do Composto	Tempo de retenção	<i>G. caudata</i>	<i>G. birdiae</i>	<i>G. domingensis</i>
Ester metílico do ácido mirístico	19,10	n.d.	n.d.	16,31
Ester etílico do ácido tetradecanoico	20,57	8,68	n.d.	n.d.
Éster metílico do ácido pentadecanoico	21,20	n.d.	n.d.	12,14
Ester metílico do ácido hexadecanoico	23,25	n.d.	51,09	36,05
9-hexadecenoato de etila	24,15	6,83	n.d.	n.d.
(9E)-9- hexadecenoato de etila	24,55	37,76	n.d.	n.d.
Ester metílico do ácido 8-octadecenoico	26,55	n.d.	n.d.	13,85
Ester metílico do ácido 9-octadecenoico ou éster metílico do ácido oléico	26,65	n.d.	14,54	15,63
Ester etílico do ácido 9-octadecenoico	27,85	11,15	n.d.	n.d.
Ester metílico do ácido esteárico	27,10	n.d.	10,18	13,28
Ester etílico do ácido linoleico	27,64	10,79	n.d.	n.d.
Ester etílico ácido 5,8,11,14- eicosatetraenoico	28,25	8,27	n.d.	n.d.
Ester etílico do ácido arachidônico	30,40	8,27	n.d.	n.d.

Convenção: n.d. = não-detectado; tempo de retenção: min.

CONCLUSÃO

A composição química dos ésteres totais metílicos e etílicos dos ácidos gordos a partir dos extratos de três espécies de *Gracilaria* mostrou que estas têm perfil muito semelhante. Os ésteres metílicos/etílicos do ácido tetradecanóico, 9-octadecenóico, octadecanóico, ácidos hexadecanóico apresentaram os teores mais elevados, sendo este último o composto principal. Apenas o éster metílico/etílico do ácido oléico está presente nas três macroalgas. Esse estudo sobre as espécies *G. birdiae*, *G. caudata* e *G. dominicensis*, coletadas na costa da Ceará, Nordeste do Brasil, comprova que as macroalgas apresentam uma quantidade apreciável de ácidos graxos que podem ser aproveitados na preparação de biodiesel.

Agradecimentos – Banco do Nordeste do Brasil; Departamento de Química, Universidade Federal do Mato-Grosso do Sul; Departamento de Química, Universidade Federal de Pernambuco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araujo, A.M.M.; Gomes, A. F.; Evangelista, J.P.C.; Matias, L.G.O. ; Souza, A. L. D. & Beatriz, A. Produção e caracterização físico-química de biodiesel via catálise heterogênea utilizando Iodo sublimado. *Química no Brasil*, v.5, p.139-148, 2011.
- Aresta, M.; Dibenedetto, A. & Barberio, G. Utilization of macro-algae for enhanced CO₂ fixation and bio-fuels production: development of a computing software for an LCA study. *Fuel Proces. Technol.*, v.86, p.1679-1693, 2005.
- Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Carone, M.; Colonna, T. & Fragale, C. Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO₂ extraction and thermochemical liquefaction. *Environ. Chem. Lett.*, v.3., p.136-139, 2005.
- Bligh, E.G. & Dyer, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, v.37, p.911-917, 1959.
- Bux, F.; Rawat, I.; Guldhe, A. & Singh, B. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v.29, p.216-245, 2014.
- Cancela, A.; Maceiras, R.; Rodriguez, M.; Sanchez, A. & Urrejola, S., An innovative biodiesel production. *Chem. Engin. Trans.*, v.19, p.97-102, 2010.
- Chen,S.; Dong, T.; Wang, J.; Miao, C. & Zheng, Y., Two-step *in situ* biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. *Biores. Technol.* v.136, p.8-15, 2013.
- Conceição, R.C.; Frasso, C.V.; Silva, S.M.C.; Medeiros, J.L.; Araújo, O.Q.F. & Picardo, M.C. Caracterização computacional e transesterificação de óleos de microalgas: uma abordagem computacional. *Química Nova*, v.35, p.1336-1342, 2012.
- Demirbas, A. Production of biodiesel from algae oils. *Energy Sources*, v.31, p.163-168, 2009.
- Gendy, T.S. & El-Temtamy, S.A., Commercialization potential aspects of microalgae for biofuel production: an overview. *Egyptian J. Petrol.*, v.22, p.43-51, 2013.
- Halim, R.; Danquah, M.K. & Webley, P.A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: a review. *Biotechnol. Advan.*, v.30, p.709-732, 2012.
- Hoeck, V.D.; Man, D.G. & Janhs, H.M.L. *Algae: an Introduction to phycology*. Cambridge University Press, 623 p., Cambridge, 1995.
- Hossain, A.B.M. & Salleh, A. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy. *Amer. J. Biochem. Biotechnol.*, v.4, n.3, p.250-254, 2008.
- Jung, K.A.; Lim, S.R.; Kim, Y. & Park, J.M. Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. *Biores. Technol.*, v.135, p.182-190, 2013.
- Khan, M.B. & Bahadar, A. Progress in energy from microalgae: a review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v.27, p.128-148, 2013.
- Khotimchenko, S.V. Lipids from the marine alga *Gracilaria verrucosa*. *Chem. Nat. Comp.*, v.41, n.3, p.285-288, 2005.
- Maceiras, R.; Cancela, A.; Urrejola, S. & Sanchez, A. Microwave-assisted transesterification of macroalgae. *Energies*, v.5, p.862-871, 2011.
- Maceiras, R.; Rodriguez, M.; Cancela, A.; Urrejola S. & Sanchez, A. Macroalgae: raw material for biodiesel production. *Applied Energy*, v.88, p.3318-3323, 2011.
- Martin, G.J.O; Olmstead, I.L.D.; Hill, D.R.A.; Dias, D.A.; Jayasinghe, N.S.; Callahan, D.L.; Kentish, S.F. & Scales, P.J. A quantitative analysis of microalgal lipids for optimization of biodiesel and omega-3 production. *Biotechnol. Bioeng.*, v.110, n.8, p.2096-2104, 2013.
- Pandya, M.T.; Ghayal, M.S., Microalgae biomass: a renewable source of energy. *Energy Procedia*, v.32, p.242-250, 2013.
- Park, M.S.; Yang, J.W.; Kim, J.; Yoo, G.; Lee, H.; Lim, J.; Kim, K.; Kim, C.W., Methods of downstream pro-

- cessing for the production of biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Advan.*, v.31, p.862-876, 2013.
- Pinto, E.; Colepicolo, P.; Marinho-Soriano, E.; Lopes, N.P. & Guaratini, T., Antioxidant activity and chemical composition of the non polar fraction of *Gracilaria domingensis* (Kützing) Sonder ex Dickie and *Gracilaria birdiae* (Plastino & Oliveira). *Braz. J. Pharmacog.*, v.22, n.4, p.724-729, 2012.
- Pinto, E.; Gressler, V.; Yokoya, N.S.; Fuji, M.T.; Colepicolo, P.; Filho, J.M. & Torres, R.P. Lipid, fatty acid, protein, amino acid and ash contents in four Brazilian red algae species. *Food Chem.*, v.120, p.585-590, 2010.
- Ramalinga, K. & Vijayalashmi, P. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine. *Tetrahedron Letters*, v.43, p.879-882, 2002.
- Renganathan, S.; Suganya, T. & Gadhi, N.N. Production of algal biodiesel from marine macroalgae *Enteromorpha compressa* by two-step process: optimization and kinetic study. *Biores. Technol.*, v.128, p.392-400, 2013.
- Renganathan, S.; Suganya, T. & Kasiran, R. Ultrasound-enhanced rapid *in situ* transesterification of marine macroalgae *Enteromorpha compressa* to biodiesel production. *Biores. Technol.*, v.156, p.283-290, 2014.
- Raven, P.H.; Evert, R.F. & Elchhorn, S.E. *Biologia vegetal - Cap.14*. Editora Guanabara, 6ª edição, Rio de Janeiro, 2007.
- Shalaby, E.A.; Abd El-Moneim, M.R. & Shanab, S.M.M. Enhancement of biodiesel production from different species of algae. *Grasas y Aceites*, v.61, n.4, p.416-422, 2010.
- Smith, A.G.; Scott, S.A.; Davey, M.P.; Dennis, J.S.; Horst, I.; Howe, C.J. & Lea-Smith, D.J. Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Current Opinion in Biotechnology*, v.21, p.277-286, 2010.
- Souza, M.F.V.; Cunha, E.V.L.; Tomaz, A.C.A. & Miranda, G.E.C. Analysis and characterization of methyl esters of fatty acids of some *Gracilaria* species. *Biochem. System. Ecol.*, v.44, p.303-306, 2012.
- Tiezzi, E.; Coppola, F.; Bastianoni, S.; Colacevich, A.; Borghini, F & Focardi, S., Biofuel potential production from the Orbetello lagoon macroalgae: a comparison with sunflowers feedstock. *Biomass and Bioenergy*, v.32, p.619-626, 2008.
- Vaskovsky, V.E.; Khotimchenko, S.V.; Xia, A.B. & Hefang, L. Polar lipids from fatty acids of some marine macrophytes from the Yellow Sea. *Phytochemistry*, v.42, n.5, p.1347-1356, 1996.
- Wen, X.; Peng, C.; Zhou, H.; Lin, Z.; Lin, G.; Chen, S. & Li, P. Nutritional composition and assessment of *Gracilaria lemaneiformis* Bory. *J. Integr. Plant Biol.*, v.48, n.9, p.1047-1053, 2006.
- Zhu, L.D.; Hiltunem, E.; Antila, E.; Zhong, J.J.; Yuan, Z.H. & Wang, Z.M., Microalgal biofuels: flexible bioenergies for sustainable development. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, v.30, p.1035-1046, 2014.