

Produção de biodiesel por catálise enzimática em presença de líquidos iônicos.

Daniel Felipe de Freitas¹, Andreia Morandim-Gianetti², Luís Fernando Peffi Ferreira³

^{1,2,3} Departamento de engenharia química, Centro universitário FEI

danielfelipefreitas@gmail.com; LPEFFI@fei.edu.br

Resumo: O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência dos líquidos iônicos: oleato de n-butilamônio e lactato de n-butilamônio na síntese do biodiesel quando utilizados como cossolventes da reação de transesterificação. No presente trabalho o biodiesel foi sintetizado com níveis de pureza próximos a 70%. Estão sendo estudadas possíveis condições para melhoria do processo com os reagentes citados acima.

1. Introdução

De acordo com MOFIJUR, 2017 [1] “a cada ano o consumo de energia aumenta à taxa de 1,1% no setor de transporte, que responde pela maior parcela (63%) do crescimento total do consumo mundial de petróleo e outros combustíveis líquidos de 2010 a 2040”. Devido a isso, as pesquisas por formas menos prejudiciais de produção de energia foram intensificadas, e o biodiesel se mostrou uma ótima alternativa por ser um combustível biodegradável que possui aproximadamente zero teor de enxofre, o que contribui muito com o meio ambiente pela não liberação dióxido de enxofre [2].

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma reação de transesterificação envolvendo um álcool de cadeia curta e um triacilglicerol, presente em óleos vegetais e gorduras animais. Os outros processos utilizados para tal síntese têm como produto um combustível muito viscoso, o que prejudicava o processo de combustão nos motores além de gerar resíduos, como depósitos de carbono. Já se tratando da reação de transesterificação: ocorre a quebra das moléculas do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool de cadeia curta, gerando um produto menos viscoso e com menos resíduos de carbono. [3].

Entretanto, os processos tradicionais de transesterificações, em que se usa como catalisador um ácido ou uma base forte, continham alguns problemas como: a extração do combustível após a reação, o descarte de alguns subprodutos e reagentes alcalinos a interferência de ácidos graxos livres além de um processo de natureza altamente energética.

Portanto, foram usadas enzimas para catalisar a reação. Tais enzimas são muito mais seletivas, sintetizando apenas ésteres alquílicos, além de permitir uma recuperação muito mais simples do glicerol. Estas vantagens aliadas a condições brandas para a síntese do combustível e um rendimento reacional normalmente elevado tornaram tal processo biotecnológico muito mais viável em comparação com seus antecessores [4].

Como última medida para agilizar e potencializar esta reação pode-se acrescentar um líquido iônico, que são eletrólitos, encontrado em estado líquido, formados

exclusivamente por íons. Estes, são diferenciados dos sais fundidos devido ao seu ponto de fusão (inferior a 100°C) [5]. Estes líquidos servem como cossolventes reacionais, diminuindo a concentração de álcool –que influi negativamente com a enzima-. Sua síntese barata, aliada a suas possíveis melhoras no rendimento tornam os líquidos iônicos um grande aliado na produção de biodiesel.

2. Metodologia

2.1. Síntese do biodiesel

Foram pesadas as massas de óleo de soja, etanol e terc-butanol com a finalidade de obter a proporção molar destes mesmos compostos na relação de 1:10:5, respectivamente, condições dadas como ótimas por LIMA (2016) [6]. O terc-butanol foi adicionado com o intuito de permitir a solubilização do etanol no óleo de soja, sendo assim tratado como um co-solvente reacional. Estas emulsões foram preparadas diretamente nos Erlenmeyer utilizados para a síntese do biodiesel, todas as proporções são tomadas para uma base de 10 g do óleo de soja.

Foi-se agitado em condições fixas, a 200 rpm, 60 °C, e por 12 horas os Erlenmeyers com as emulsões preparadas anteriormente, juntos de 0,828g das enzimas Lipozyme 435.

Após o tempo da reação, os produtos foram transferidos para um funil de separação de 60 ml com as enzimas removidas no processo. 5 ml de água foram adicionados aos funis, para separar melhor a fase com glicerina. Com as fases separadas o rendimento foi determinado quantificando a glicerina produzida na reação pelo método descrito por COKS E VAN REDE 1966 [7]

Quanto a síntese do biodiesel com a adição dos líquidos iônicos, na qual a única alteração foi a utilização dos mesmos como cossolventes. Em um ensaio inicial foi-se utilizada a mesma proporção molar de líquidos iônico e relação a utilizada de terc-butanol. Em casos em que os dois cossolventes estavam presentes na mesma amostra, foi se utilizada metade da proporção molar para cada

2.2. Produção dos líquidos iônicos.

Para o presente trabalho foram produzidos dois líquidos iônicos diferentes: o lactato de n-butilamônio e o oleato de n-butilamônio. Ambos os líquidos iônicos têm o mesmo procedimento para sua síntese, mudando apenas seus reagentes. O procedimento utilizado foi de OLIVEIRA et., al 2016.[8] que consistia na agitação a 250 rpm de proporções equimolares de n-butilamônio e

do ácido em questão (ácido láctico ou ácido oleico) durante 3h. Após reação os produtos são armazenados e deixados quiescentes por um dia inteiro. Uma amostra deve ser separada e caracterizada por meio de um espectrômetro de infravermelho e por ressonância magnética nuclear (NMR).

3. Resultados

Com as quantidades indicadas no item 2.1, o rendimento máximo observado para a reação de transesterificação, sem adição dos líquidos iônicos, foi de 68.92%.

Quanto a síntese do biodiesel em presença do líquido iônico, foram obtidos os resultados presentes na tabela 1, no qual o sinal de “+” indica a presença do reagente e o sinal “-” indica a ausência do mesmo.

Tabela 1: Resultados referentes aos ensaios com adição de líquidos iônicos

| Ensaio | Terc-butanol | Lactato de n-butilamônio | Oleato de n-butilamônio | rendimento (%) |
|--------|--------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| 2 | + | + | - | 11,57 ± 0,141 |
| 3 | - | + | - | 189,385 ± 14,270 |
| 4 | + | - | + | 16,185 ± 4,236 |
| 5 | - | - | + | 8,41 ± 0,824 |

Como o intuito destes primeiros ensaios foi o de manter a proporção molar, as quantidades de líquidos iônicos adicionados por amostra se tornaram muito grandes, o que interferiu negativamente nos resultados. Vale salientar que ao método de determinação do rendimento apresentou inúmeras complicações quando feito com o líquido iônico nas amostras, como a dificuldade na separação de fases e aumento da viscosidade dos produtos.

Até o presente momento, não foram feitos os testes de caracterização para os líquidos iônicos pois os mesmos já se encontravam muito próximos de sua data limite para uso. Sendo assim, os testes serão feitos a partir da próxima síntese.

4. Conclusões

Até o presente momento pode-se concluir que as condições adotadas para a síntese do biodiesel sem a presença dos líquidos iônicos estão adequadas. Quanto aos ensaios com a adição do líquido iônico, foi indicada a necessidade de: sintetizar e caracterizar os líquidos iônicos o mais próximo possível de sua data programada para o uso, além de encontrar outros métodos para a determinação do rendimento reacional, já que o usado até agora gerou complicações quando feito para amostras com líquidos iônicos como cossolventes. Uma última necessidade é de encontrar outra proporção de solventes, a fim de maximizar a produção de biodiesel por amostra.

5. Referências

- [1] Mofijur, R., Rasul, et. al. 2017. Effect of small proportion of butanol additive on the performance, emission, and combustion of Australian native first-and second-generation biodiesel in a diesel engine. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 22402-22413
- [2] A. GHUIDE, et. al, *Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis; novel and sustainable approaches*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 1447-1464
- [3] KNOTHE, Gerhard. *Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales*. Revista A&G, 2001.
- [4] BAN, K., et. al. *Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2002.
- [5] VEKARIYA, Rohit L. Review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations. *Journal Of Molecular Liquids*. Ho Chi Minh, 2 dez. 2016. p. 44-60.
- [6] LIMA, Cristiane. *Processo biotecnológico para produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol anidro*, São Bernardo do Campo, 2017
- [7] LV Coks, C Van Rese, *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis*. New York; Academic Press, 1966.
- [8] OLIVEIRA, L. M. C. et al. Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Salvador. *Programa de pós-graduação em engenharia química*. Campos do Jordão: C. Becimat, 2010. p. 2448 - 2454.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pelos recursos disponibilizados para viabilização deste projeto e aos professores Luís F. Peffi e Andreia Morandin por toda disposição e suporte durante todo o projeto.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 02/2019 a 02/2020.