

ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA POR CATÁLISE ENZIMÁTICA

Pedro Uehara Salomão¹ e Adriana Célia Lucarini²

^{1,2}Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI
pedro.salomao@k2pr.com.br e lucarini@fei.edu.br

Resumo: O objetivo deste projeto foi estudar a influência do solvente (etanol hidratado ou anidro), da temperatura e da concentração de enzima na transesterificação do óleo de soja, além da estabilidade da enzima e sua reutilização. Foi possível constatar que o etanol anidro é mais eficiente, a variação da temperatura na faixa de 30 a 60°C não influenciou na transesterificação, o aumento da concentração de enzima aumentou a conversão da reação e após o seu primeiro uso a sua atividade caiu incapacitando o reuso.

1. Introdução

Nos dias de hoje, 80% da energia consumida no mundo provém de fontes fósseis, não renováveis. O óleo diesel, proveniente do petróleo, uma fonte fóssil, tem a sua disponibilidade de acordo com a exploração de novas bacias de petróleo e a melhor utilização das bacias atuais. No caso dos combustíveis derivados do petróleo para fins de transporte, tais como o óleo diesel, gasolina, o GLP e querosene, tem-se que aproximadamente 50% do mercado brasileiro consome o óleo diesel, tornando-o combustível mais importante para o Brasil [1].

Desta forma, surge a opção de se utilizar matérias-primas renováveis para se produzir fontes de energia alternativas e uma das opções é a utilização de óleos e gorduras na reação de transesterificação com alcoois de cadeia curta e um catalisador para a produção de biodiesel [2]. Atualmente, grande parte do biodiesel no Brasil é produzido pela transesterificação do óleo de soja com o metanol e uma catalisador homogêneo básico [3]. Este processo gera problemas ambientais uma vez que é necessária a utilização de uma quantidade excessiva de água para a purificação do produto final. A catálise heterogênea enzimática representa uma alternativa viável na produção de um biodiesel mais puro e com menor número de etapas de purificação, seu inconveniente é o longo tempo de reação e o custo da enzima. Além do exposto, o uso do etanol na transesterificação, como o álcool de cadeia curta no lugar do metanol, pode tornar o biodiesel um combustível ainda mais sustentável.

Levando-se em conta a importância de pesquisas para o desenvolvimento de processos produtivos de biocombustíveis, este projeto visa estudar algumas variáveis que interferem na produção de biodiesel por catálise enzimática heterogênea, utilizando óleo de soja como matéria-prima vegetal, o etanol como álcool de cadeia curta e a enzima lipase Novozyme[®]435 como biocatalisador. O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do tipo de etanol (hidratado ou anidro), da temperatura e da concentração de enzima na reação de

transesterificação etílica e a atividade enzimática da enzima após uma e duas bateladas de reação.

2. Metodologia

Neste projeto foi utilizado a enzima Novozyme[®] 435 como biocatalisador. Foram feitas as transesterificações nas seguintes condições, para o estudo do tipo de solvente: 25g de óleo, 48h de reações, 30°C, 300 rpm, 5% (m/m) enzima/óleo, para o etanol anidro foram utilizados 6,5ml, já para o hidratado foram 6,8ml que correspondem a 4 partes de etanol para 1 de álcool em razão molar. Os testes de temperatura foram realizados nas seguintes condições: 25g de óleo, 48h de reação, 6,5ml de etanol anidro, 5% (m/m) enzima/óleo e 300 rpm, foram testadas as seguintes temperaturas: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C, as enzimas das temperaturas de 30°, 40°C, 50°C e 60°C utilizadas neste teste foram separadas, lavadas e desidratadas e posteriormente foram reutilizadas afim de se estudar a estabilidade das mesmas, os parâmetros deste teste foram: 12,5g de óleo, 48h de reação, 300 rpm, 5% (m/m) enzima/óleo e 3,125ml de etanol anidro. Para o teste de concentração de enzima, foram utilizadas as seguintes condições: 25g de óleo, 30°C, 300 rpm, 48h de reação e 6,5ml de etanol anidro, foram testadas as seguintes concentrações: 0,5, 1, 2,5, 3,5, 4, 5, 6, 7,5, 10 % (m/m) enzima/óleo.

Para os testes de atividade enzimática os parâmetros dos testes foram: 0,03g de enzima, 8,015g de ácido láurico e 2,404g de 1-propanol, 60°C, 20 minutos de reação e 200 rpm, foram testadas enzima nova e as enzimas dos testes de temperatura. A atividade enzimática (PLU) foi calculada com base no número de μ moles de laurato de n-propila formados por minuto de reação por grama de enzima testada. Para se determinar a Atividade Enzimática (PLU) foi utilizada a Equação 1.

$$At = (C_{pl} \cdot V_{aliq} \cdot M_{total} \cdot 10^6) / (m_{aliq} \cdot 242,41 \cdot t \cdot m_{enz}) \quad (1)$$

As análises dos ésteres etílicos formados foram feitas por cromatografia gasosa em um Cromatógrafo Gasoso Shimadzu modelo MDGC/GC-MS2010 com detector FID e coluna HT-5.

3. Resultados

Os dados obtidos dos testes do tipo de solvente estão apresentados na Tabela I e mostram que o etanol anidro apresenta uma melhor conversão frente ao hidratado comercial. O etanol hidratado comercial 92,6°INPM, possui até 7,4% em massa de água, já o etanol anidro possui teor alcoólico mínimo de 99,3°INPM, ou seja, menos que 0,7% em massa de água. Os resultados obtidos confirmam o efeito negativo da água na transesterificação.

Tabela I- Resultados dos testes com etanol anidro e hidratado.

Ensaio	Conversão média
Etanol anidro	79,04% ± 4,29
Etanol hidratado	27,15% ± 0,70

Os experimentos de transesterificação em diferentes temperaturas apresentados na Tabela II mostram que não houve uma variação significativa da conversão da reação, dentro de uma faixa de temperatura de 30°C a 60 °C, porem houve uma queda de conversão acentuada em 70°C, evidenciando a sensibilidade da enzima a temperaturas superiores a 60 °C.

Tabela II- Resultados dos testes de temperatura.

Temperatura (°C)	Conversão X(%)
30°C - primeiro uso	74,4
30°C - segundo uso	33,44
40°C - primeiro uso	74,8
40°C - segundo uso	54,18
50°C - primeiro uso	77,2
50°C - segundo uso	6,67
60°C - primeiro uso	77,2
60°C - segundo uso	6,06
70°C - primeiro uso	33,54

Na Tabela II também são apresentados os resultados do reuso da enzima (segundo uso). Os resultados mostram uma queda de 91% na conversão a 50°C após o primeiro uso da enzima, e todos os resultados mostram elevada queda na conversão após o primeiro uso levando à conclusão que a enzima não apresenta uma boa eficiência depois da exposição ao meio reacional. Estes dados são confirmados pelos resultados de atividade enzimática apresentados na Tabela III, que confirmaram uma queda acentuada da atividade PLU da enzima em todas as temperaturas testadas logo após o primeiro uso e que o valor da atividade PLU se mantém constante no segundo uso. Esta queda deve-se principalmente ao efeito sinérgico de temperatura e solvente polar (etanol) na desnaturação da enzima lipase.

Tabela III - Resultados dos testes de atividade enzimática.

Ensaio	Atividade PLU
Atividade original da enzima	20556,56 ± 1517,162
30°C - primeiro uso	3445,4
30°C - segundo uso	3720,1
40°C - primeiro uso	5257,6
40°C - segundo uso	3563,3
50°C - primeiro uso	5017,8
50°C - segundo uso	4601,0
60°C - primeiro uso	1555,6
60°C - segundo uso	1309,4
70°C - primeiro uso	259,7

No estudo do efeito da porcentagem de catalisador na conversão da transesterificação, verificou-se que o aumento da concentração de enzima se mostrou um fator importante para o aumento da conversão da reação, conforme os dados apresentados na Tabela IV. Estes dados ainda estão em fase de análise, mas os resultados preliminares apontam que a conversão tende a ser mais efetiva acima de 5 % em massa de enzima em relação à massa de óleo.

Tabela IV-Resultados dos testes de concentração da enzima (% m/m enzima/óleo).

Concentração Enzima (%)	Conversão (%)
0,5	22,21
1	28,27
2,5	37,88
3,5	41,26
4	36,71
5	62,55
6	51,35
7,5	54,43
10	76,54

4. Conclusões

Com os dados coletados ao longo do projeto pôde-se concluir: que o etanol anidro apresentou melhores resultados que o etanol hidratado; que dentro de um intervalo de temperatura de 30°C a 60°C não houve uma influência significativa no grau de conversão da transesterificação; que a enzima perdeu grande parte de sua atividade após o seu primeiro uso; e, que o aumento da concentração de enzima é benéfico para a reação, tendendo à uma estabilização acima de 5% de concentração.

5. Referências

- [1] EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016 Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2017.
- [2] G. Knothe et al. Manual de Biodiesel. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
- [3] MMA-Ministério do Meio Ambiente. Diagnóstico da produção do biodiesel no Brasil. Curitiba, 2006.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pelo apoio para a realização desta pesquisa e empréstimo dos equipamentos necessários.

¹Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto PBIC115/18 com vigência de 09/18 a 09/19.