

Estudo da produção de biodiesel por catálise enzimática utilizando hexano como cossolvente.

Thais Mingatos de Toledo¹, Maristhela Passoni de Araújo Marin²
^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI
 e-mail: thais.mingatos@gmail.com¹, marimari@fei.edu.br²

Resumo: No presente trabalho é estudado a produção de biodiesel via catálise enzimática na presença de cossolvente. Para a reação foi utilizado óleo de soja, metanol, a enzima imobilizada Novozyme 435® e hexano. Neste cenário, manteve-se a temperatura em 30°C e razão volumétrica óleo/cossolvente 1:4, obteve-se 22% de conversão.

1. Introdução

Ao se considerar os derivados do petróleo, o óleo diesel é o combustível mais importante do mercado brasileiro com participação de quase 50%, sendo esse proveniente de uma fonte não renovável. O biodiesel, atualmente, é usado em mistura com o diesel de petróleo e sua participação no mercado de transportes é de 3,3% enquanto o diesel é de 43,9% (EPE EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

Para a produção de biodiesel, a catálise enzimática com enzima imobilizada representa uma promissora rota heterogênea de catálise (AVHAD; MARCHETTI, 2015), produzindo uma glicerina de alta pureza que se separa com facilidade do catalisador quando comparada com a rota usual, que utiliza uma base como catalisador homogêneo.

Levando-se em conta a importância do setor de biocombustíveis e a necessidade crescente de desenvolvimento de novas formas de geração de energia, este trabalho propõe estudar a produção de biodiesel de óleo de soja e metanol por catálise heterogênea enzimática utilizando a lipase imobilizada da levedura *Candida antarctica*, comercializada como Novozyme® 435, na presença de hexano como cossolvente.

2. Metodologia

Primeiramente caracterizou-se a matéria prima de acordo com seu índice de acidez (*IA*) e de saponificação (*IS*). A determinação do *IA* foi realizada com base na metodologia da AOCS (1998a) ensaio 5a-40 e calculado utilizando a equação 1. Para o *IS*, seguiu-se a AOCS (1998b) ensaio 3b-76 e utilizou-se a equação 2.

$$IA = \frac{(C_{KOH} \times M_{KOH} \times V_{Tit} \times f_{KOH})}{m_{amostra}} \quad (1)$$

Sendo:

C_{KOH} : concentração da solução alcoólica de hidróxido de potássio em mol/L; M_{KOH} : Massa molar do hidróxido de potássio em g/mol; V_{Tit} : Volume utilizado para titular a solução em mL; f_{KOH} : fator de correção da solução de hidróxido de potássio; $m_{amostra}$: massa da amostra de óleo em gramas.

$$IS = \frac{(V_B - V_{Tit}) \times C_{HCl} \times M_{KOH} \times f_{HCl}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Sendo:

IS: índice de Saponificação em mg de KOH/g amostra; V_B : Volume gasto para titular a amostra em branco em mL; V_{Tit} : Volume gasto para titular as amostras em mL; C_{HCl} : Concentração da solução de HCl em mol/L; M_{KOH} : Massa molar de hidróxido de potássio em g/mol; f_{HCl} : Fator de correção da solução de HCl; $m_{amostra}$: massa de óleo pesada em gramas.

A determinação dos *IA* e *IS* permite estimar o teor de ácidos graxos livres e a massa molar média do óleo, equação 3, necessária para calcular a quantidade de metanol e de catalisador.

$$M_{\text{óleo}} = \frac{3000 \times M_{KOH}}{(IS - IA)} \quad (3)$$

Sendo:

$M_{\text{óleo}}$: massa molar média do óleo de soja em g/mol; M_{KOH} : massa molar do hidróxido de potássio em g/mol; *IS*: índice de saponificação; *IA*: índice de acidez.

Para determinação do ponto de miscibilidade, no qual a mistura passa a ser homogênea adicionou-se em um Erlenmeyer 10 g de óleo, 1,818 mL de álcool metílico e com o auxílio de uma pipeta graduada adicionou-se lentamente gotas de hexano até a formação de uma única fase límpida.

O diagrama ternário líquido-líquido que representa o equilíbrio do sistema em estudo (metanol-hexano-óleo) foi construído com o software ASPENPlus®. Para isso utilizou-se o modelo termodinâmico UNIFAC modificado e o banco de dados APV100 Biodiesel. A fase óleo foi considerada como sendo trilinoleína, por ser o ácido graxo de maior quantidade no óleo de soja (55% em massa).

Para a transesterificação enzimática utilizou-se um Erlenmeyer de 125 mL com boca esmerilhada e com tampa. Adicionou-se 10 g de óleo, metanol a uma razão molar de 4:1 (metanol: óleo) e massa de enzima proporcional à 5% em relação à massa de óleo (SILVA, 2018). O volume de cossolvente foi variado com base no ponto de miscibilidade definido e as quantidades usadas são indicadas na tabela 1.

A mistura reacional foi deixada em um shaker com controle de temperatura a 30°C, agitação de 300 rpm e 48 horas. A conversão da reação foi determinada pela quantificação dos ésteres metílicos formados por Cromatografia Gasosa em um Cromatógrafo Gasoso Shimadzu modelo MDGC/GC-MS2010 com detector FID e coluna HT-5.

3. Resultados

Seguindo a metodologia descrita, determinou-se um *IA* de 0,607 mg KOH/ g de óleo, utilizando a equação 1. Com a equação 2, chegou-se a um *IS* de 187,736 mg de KOH/ g de óleo. Com os índices *IA* e *IS* e fazendo uso

da equação 3 determinou-se uma massa molar média de 899,059 g/mol.

O ponto de miscibilidade observado apresenta composição molar de 0,155 mol de hexano, 0,0126 mol de óleo e 0,0448 mol de metanol.

A fim de estudar a influência do cossolvente na reação de transesterificação enzimática, variou-se o volume de hexano adicionado ao meio reacional (tabela 1) com base no ponto de miscibilidade, correspondente ao ponto B.

Tabela 1 - Volume de hexano adicionado.

Nomenclatura	Volume hexano (mL)
O	0
A	10,2
B	20,4
C	21,4
D	43,2

O diagrama ternário obtido é apresentado na figura 1, indicando em cada lado a composição molar de cada componente presente no sistema, bem como a localização dos pontos A, B, C, D que representam as misturas reacionais indicadas na tabela 1.

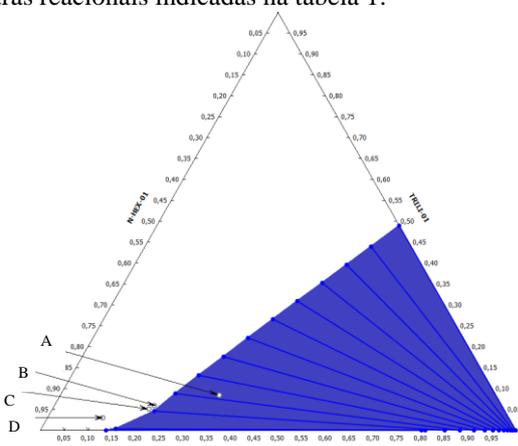


Figura 1 - Diagrama ternário hexano-metanol-trilinoína.

O gráfico apresentado na figura 2, mostra os resultados da conversão em biodiesel do estudo com a variação da razão volumétrica óleo: cossolvente, de acordo com a tabela 1:



Figura 2 - Resultados experimentais das conversões com a adição de diferentes volumes de cossolvente.

É possível observar analisando a figura 2 que com o aumento do volume de cossolvente tem-se um aumento na conversão da reação de transesterificação. Contudo, esta melhora é sutil, sendo que o ponto D apresenta conversão 4,58% maior que o ponto B.

Dessa maneira, além da influência direta do cossolvente e do álcool metílico, que podem desnaturar a enzima quando em contato prolongado, tem-se outros fatores impossibilitando a eficácia da atividade catalítica da enzima.

Fatores observados durante os experimentos, como a formação de aglomerados das enzimas no meio reacional e a absorção de glicerina, afetam negativamente a reação de transesterificação, uma vez que nestas condições a área superficial disponível diminui devido ao encapsulamento da enzima o que resulta no bloqueio de sítios ativos das enzimas o que, consequentemente, limita a conversão da reação de transesterificação metílica.

4. Conclusões

Neste projeto estudou-se a produção de biodiesel via catálise enzimática na presença de cossolvente. Observou-se que quanto maior o volume de hexano adicionado ao meio reacional a conversão melhora, uma vez que o hexano promove o contato da fase metanol com a fase óleo, devido a miscibilidade. Porém, a conversão máxima obtida de 22% indica que há fatores limitando significativamente a capacidade enzimática do catalisador no decorrer da reação de transesterificação.

5. Referências

- AOCS. Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society: method ca 5a-40 free fatty acids. 5 ed. Illinois: American Oil Chemists Society, 1998a.
- AOCS. Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society: method ca 3b-76 free fatty acids. 5 ed. Illinois: American Oil Chemists Society, 1998b.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 696-718, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>>. Acesso em: 20 de novembro de 2017.
- EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016 Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2017. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese%20do%20Relatório%20Final_2017_Web.pdf>. Acesso em: 1 de dezembro de 2017.
- SILVA, M. S. R. Estudo da produção de biodiesel via catálise enzimática. 2018. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pelo empréstimo de equipamentos e infraestrutura para a realização deste projeto.

¹ Aluna de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 08/18 a 09/19.