



## X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

### CINÉTICA DA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS CATALISADA PELA LIPASE DE *THERMOMYCES LANUGINOSUS*

HARTH<sup>\*1</sup>, M. L.; SOSTER<sup>\*1</sup>, E. F.; EHLERT<sup>\*1</sup>, C. V. G.; DANTAS<sup>2</sup>, J. H.; ZANIN<sup>3</sup>, G. M.

<sup>1</sup> Aluno do DEQ/UEM    <sup>2</sup> Doutorando do DEQ/UEM    <sup>3</sup> Professora do DEQ/UEM  
Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá  
Endereço – UEM, Av. Colombo, 5790, Jd. Universitário, Maringá – PR, CEP 87020-900  
email: gisella@deq.uem.br

**RESUMO** - Por exigir menores gastos enérgicos, meios reacionais menos agressivos e apresentar menor ocorrência de reações paralelas, a produção de ésteres etílicos por meio de reações de transesterificações catalisada por enzimas a partir de fontes renováveis tem se mostrado a alternativa mais viável para substituir o diesel de petróleo. No entanto, o custo e instabilidade das enzimas são as maiores dificuldades desta rota. Visando superar essas dificuldades, foi proposto um modelo matemático fenomenológico que descreve a cinética da reação de produção de ésteres etílicos a partir do óleo de canola utilizando lipases de *Thermomyces lanuginosus* em meio livre de cossolventes. Para a validação deste modelo, foi desenvolvido um algoritmo computacional, no software MATLAB<sup>®</sup> 7.0, para ajustar o modelo aos dados experimentais. Os resultados mostraram que houve um bom ajuste dos dados experimentais, a função objetivo possui valor inferior a 0,1000. Os dados ainda indicam que o modelo ajusta muito bem aos dados experimentais relativos ao consumo de triacilglicerídeos e a produção de ésteres, porém os dados de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos possuem um leve distanciamento dos dados experimentais.

**Palavras chave:** modelo, biodiesel, lipase.

### INTRODUÇÃO

O esgotamento dos recursos petrolíferos e os crescentes problemas ambientais recorrentes do uso de combustíveis fósseis incitaram a busca por novas matrizes energéticas. Dentre estas matrizes, o biodiesel se destaca nos países em desenvolvimento (Meher *et al.*, 2006).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis definiu, na resolução ANP 42, de 24 de

novembro de 2004, que o biodiesel brasileiro deve ser constituído de ésteres que possuem um agrupamento alquila em sua estrutura. A melhor rota para produção de tais ésteres é através da reação de transesterificação usando óleos de vegetais e álcoois de cadeia curta (Karaosmanoglu *et al.*, 1996). Isso é mais adequado à realidade brasileira, por ser um grande produtor de etanol, assim os ésteres etílicos possuem maior expressão no biodiesel brasileiro.

\*Bolsista CNPq

Segundo Balat e Balat (2010), a transesterificação é uma classe de reações reversíveis em que um éster juntamente com um álcool, geralmente de cadeia curta, são convertidos em outro éster e glicerol. Essa reação é catalisada por meio de ácidos, bases e biocatalisadores, sendo a última rota de produção menos empregada industrialmente.

As catálises ácida e básica apresentam altos níveis de conversão, mas demandam níveis energéticos elevados para superar a energia de ativação, a remoção do glicerol e catalisador é difícil de ser realizada (Balat e Balat, 2010; Maleki *et al.*, 2013).

O emprego de biocatalisadores, em especial de enzimas do tipo lipase, superam todos esses problemas e ainda reduzem a ocorrência de reações paralelas. No entanto, esta alternativa também apresenta alguns problemas, como a dificuldade de reutilização do biocatalisador quando na forma livre e a inibições enzimáticas causadas pelo excesso de álcool e glicerol no meio (Maleki *et al.*, 2013).

Recentemente, estudos têm sido conduzidos com o objetivo de determinar as condições ótimas da produção de ésteres etílicos usando a lipase. Para compreender tais condições é necessário conhecer e entender a cinética desta reação. O uso de ferramentas computacionais tem se mostrado uma boa alternativa para essa avaliação (Cheirsilp *et al.*, 2008).

O presente trabalho possui o objetivo de elaborar um modelo fenomenológico para a cinética da produção de ésteres etílicos usando como biocatalisador a lipase de *Thermomyces lanuginosus*.

## METODOLOGIA

### Procedimento experimental

Para os ensaios para a síntese de ésteres etílicos utilizou-se óleo de canola e álcool etílico como reagentes, na proporção molar de 1:12, respectivamente. Também, foram adicionados 10% (m/m) de lipase de *Thermomyces lanuginosus*. Buscando evitar inibições enzimáticas resultantes do excesso de álcool no meio, foram realizadas 3 injeções deste reagente durante a reação: a primeira foi feita no início da reação; a segunda, 12 horas

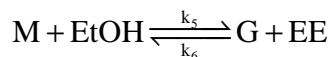
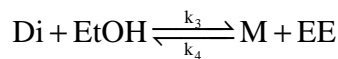
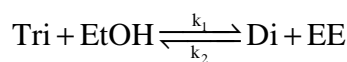
depois; e a terceira, após 24 horas do início da reação.

As reações foram conduzidas em batelada em reatores de 30 e 50 mL acoplados, durante 72 horas. Com o objetivo de evitar a evaporação do álcool etílico, foram acoplados condensadores aos reatores. Manteve-se o sistema a temperatura de 40°C e agitação constantes, com o emprego de banhos termostatizados com controle de temperatura e agitadores magnéticos. Amostras foram retiradas em tempos pré-determinados.

Utilizando cromatografia líquida de alta performance, as amostras retiradas foram analisadas com a finalidade de identificar e quantificar os triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ésteres etílicos.

### Modelagem

O modelo fenomenológico é constituído por três reações em série, de caráter reversível, para a síntese dos ésteres etílicos (EE). Inicialmente, assume-se uma reação elementar de conversão de triacilglicerol (Tri) e etanol (EtOH) em diacilglicerol (Di) e EE. Em seguida, a conversão de Di e EtOH em monoacilglicerol (M) e, também, em EE. Por fim, era realizada a síntese de glicerol (G) e EE a partir de M e EtOH. Considerando  $k_1$ ,  $k_3$  e  $k_5$  as constantes de velocidade diretas e  $k_2$ ,  $k_4$  e  $k_6$  são as constantes de velocidade reversa, é possível representar as etapas descritas na forma de equações de reações químicas.



Assim é possível escrever as seguintes equações diferenciais.

$$\frac{d[\text{Tri}]}{dt} = -k_1[\text{Tri}][\text{EtOH}] + k_2[\text{Di}][\text{EE}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Di}]}{dt} = k_1[\text{Tri}][\text{EtOH}] - k_2[\text{Di}][\text{EE}] + k_3[\text{Di}][\text{EtOH}] - k_4[\text{M}][\text{EE}] \quad (2)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_3[Di][EtOH] - k_4[M][EE] +$$

$$-k_5[M][EtOH] + k_6[EE][G] \quad (3)$$

$$\frac{d[EE]}{dt} = k_1[Tri][EtOH] - k_2[Di][EE] +$$

$$+k_3[Di][EtOH] - k_4[M][EE] +$$

$$+k_5[M][EtOH] - k_6[EE][G] \quad (4)$$

$$\frac{d[EtOH]}{dt} = -k_1[Tri][EtOH] + k_2[Di][EE] +$$

$$-k_3[Di][EtOH] + k_4[M][EE] +$$

$$-k_5[M][EtOH] + k_6[EE][G] \quad (5)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_5[M][EtOH] - k_6[G][EE] \quad (6)$$

### Estimação dos parâmetros cinéticos

Para a estimação dos parâmetros do modelo proposto adaptou-se a metodologia descrita por Shu *et al.* (2011). Para tal, foi desenvolvido um algoritmo no programa MATLAB<sup>®</sup> 7.0 que visava o ajuste dos dados experimentais ao modelo por meio da minimização da função objetivo:

$$S = \sum_i \left\{ \left[ \sum_{t=0}^t (y_i(t)_{\text{exp}} - y_i(t)_{\text{calc}}) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} / N \quad (7)$$

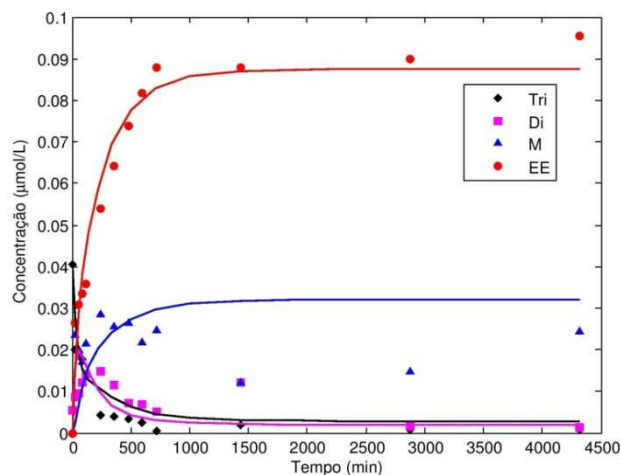
em que  $y_i(t)_{\text{exp}}$  e  $y_i(t)_{\text{calc}}$ , são a concentração experimental do componente  $i$  e a concentração calculada pelo algoritmo do componente  $i$  no tempo  $t$ , respectivamente; e  $N$ , o número de concentrações experimentais obtidas.

Para completa solução do algoritmo foi então utilizada a sub-rotina *fminsearch* da biblioteca do programa MATLAB<sup>®</sup> 7.0 para minimizar a função objetivo descrita pela equação (7). Essa equação é primeiramente alimentada com valores das constantes  $k_1$  até  $k_6$  utilizando referências bibliográficas semelhantes. Assim, o sistema de equações diferenciais dado pelas Equações 1 a 6 do modelo foi resolvido pelo método de Euler em conjunto com a regra do trapézio usando a função *ode23tb*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia descrita anteriormente foram obtidas as curvas para as concentrações de Tri, Di, M e EE em função do tempo. Na Figura 1 tem-se a representação da resposta ao modelo fenomenológico e os dados experimentais, respectivamente representados pelas linhas sólidas e em símbolos espaçados.

Analizando a resposta do modelo presente na Figura 1, observa-se que tanto o consumo de triacilglicerol como a produção de éster foi rápida, sendo que em 600 minutos, ambas curvas dão indícios de que o equilíbrio químico está sendo atingido. Infere-se também que, em um momento inicial, ocorre a produção de diacilglicerol para, logo em seguida, ser consumido rapidamente, conforme era esperado por se tratar de um intermediário de reação. Tal característica esperada de um intermediário reacional não foi observada para o monoacilglicerol (notou-se apenas a produção deste).

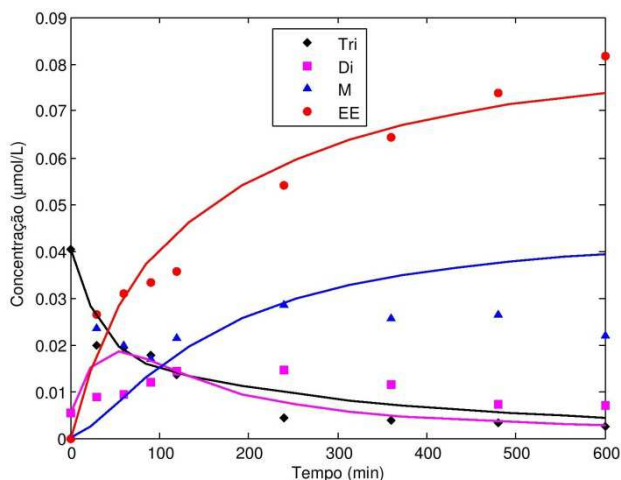


**Figura 1 - Curvas de concentração de triacilglicerol (Tri), diacilglicerol (Di), monoacilglicerol (M) e éster etílico (EE) em função do tempo.**

Os resultados apresentados pelo modelo fenomenológico proposto neste trabalho apresentou um bom ajuste tanto para as concentrações de triacilgliceróis como para os ésteres. O modelo também descreveu, satisfatoriamente, a curva de diacilgliceróis, sendo que foi observado uma previsão antecipada em relação ao foi verificado experimentalmente. Houve também uma

tendência no ajuste dos dados experimentais nos períodos iniciais dos monoacilgliceróis, sendo, no entanto, observada divergência dos resultados experimentais e os apresentados pelo modelo ao longo do curso reacional. Isto pode estar sugerindo que as etapas de conversão de diacilglicerol em monoacilglicerol e do mesmo em ésteres não sejam regidas por reações elementares, conforme as prerrogativas do modelo proposto. Mas, também é importante lembrar, que nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência, a quantificação dos compostos de monoacilgliceróis era a mais ineficiente, pois as bases dos picos referentes a esses compostos eram muito largas, gerando imprecisões nas análises quantitativas para essa espécie, por contrariar os princípios de uma boa separação exigida para uma correta quantificação dos dados experimentais.

Para evitar a inibição enzimática e outros efeitos deletérios causados pelo álcool excesso molares de álcool no meio reacional, foram feitas três injeções de etanol em períodos diferentes (0, 12 e 24h). Como essa peculiaridade do sistema foi difícil de ser simulada pelo modelo, tentou-se verificar o mesmo ajuste dos parâmetros cinéticos para os dados entre as primeira e segunda injeções, ou seja, de zero a 600 minutos. Foram obtidas as curvas de concentrações do modelo que estão representados na Figura 2. Da mesma forma, estão dispostas estas curvas, representadas pelas linhas sólidas, e os pontos experimentais, representados pelos símbolos.



**Figura 2 – Perfis de concentração de triacilglicerol (Tri), diacilglicerol (Di), monoacilglicerol (M) e éster etílico (EE) em função do tempo de zero a 600 minutos.**

Comparando as Figura 1 e Figura 2, nota-se que as curvas apresentam tendências semelhantes, inclusive na previsão antecipada do comportamento experimental da concentração de diacilglicerol. Isso demonstra a versatilidade do modelo proposto. Esse se ajusta bem aos dados independentes da peculiaridade do modelo.

O algoritmo utilizado para o ajuste dos parâmetros retorna, também, as constantes de velocidade, tanto diretas como reversas. Na Tabela 1, são mostrados os valores dessas constantes tanto para os ajustes de todos os pontos (completo) como dos mesmos entre zero a 600 minutos (truncado), nesse último caso, evitando a influência da segunda injeção de álcool.

**Tabela 1 – Constantes de velocidades obtidas pelo ajuste dos parâmetros.**

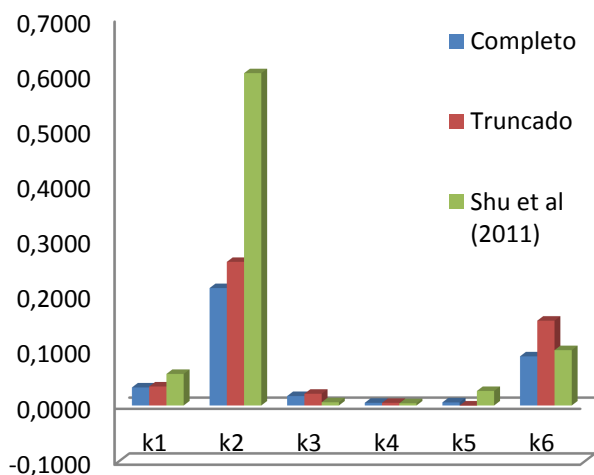
	Ajuste Completo	Ajuste Truncado
$k_1$	0,0323	0,0340
$k_2$	0,2125	0,2598
$k_3$	0,0169	0,0210
$k_4$	0,0048	0,0047
$k_5$	0,0055	-0,0005
$k_6$	0,0880	0,1519

Analizando a Tabela 1, as constantes obtidas para os ajustes completo e truncado foram semelhantes, com exceção das constantes  $k_5$  e  $k_6$ , confirmando a versatilidade do algoritmo e modelo proposto. Ainda para estes modelos, a maior constante direta obtida foi a  $k_1$ , ou seja, a etapa rápida é a conversão de triacilgliceróis em diacilgliceróis. No entanto, a sua constante reversa equivalente é aproximadamente, 7 vezes maior.

Para o ajuste completo, a menor constante direta obtida foi a  $k_5$ , fazendo, dessa forma, a etapa determinante do modelo proposto para a conversão de triacilgliceróis em ésteres. A constante  $k_4$  é aproximadamente 5 vezes mais que  $k_3$ , dizendo que a reação direta de produção de monoacilglicerol a partir de diacilglicerol é mais veloz que a sua reversa. Além disso, como a constante  $k_5$  também possui valor baixo, há indícios de existir acúmulo de monoacilgliceróis no meio reacional.

Comparando as constantes do ajuste completo com as obtidas por Shu *et al.* (2011), todas possuem ordens de grandeza semelhantes, exceto a constante  $k_2$ , como pode ser verificado na Figura 3.

No ajuste truncado, foi obtida uma constante cujo valor é negativo, o que não possui significado físico. A partir desta inconsistência é possível inferir que existem mais de uma reação envolvendo as etapas de conversão de diacilglicerol em monoacilglicerol e do último em ésteres. Esta constante representa uma combinação das constantes que descrevem essa etapa da reação. Tal conclusão corrobora a suposição feita anteriormente, de que o fenômeno que rege o processo pode não ser representado por etapas de reações não elementares.

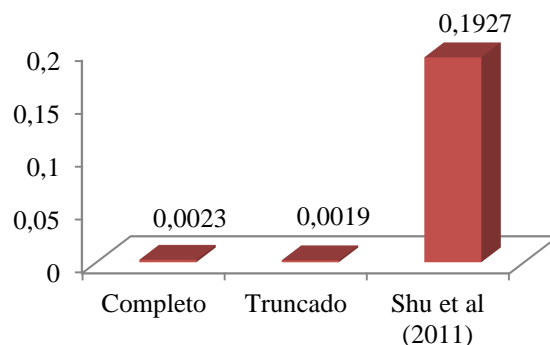


**Figura 3 – Comparação entre os valores das constantes de velocidade de reação.**

O algoritmo desenvolvido para o ajuste dos parâmetros também responde o valor da função objetivo para cada ajuste feito. No gráfico de barras da Figura 4 estão dispostos tais valores obtidos para os ajustes completo e truncado, além do encontrado por (Shu *et al.*, 2011).

Apesar do ajuste não satisfatório de alguns valores experimentais, o valor da função objetivo para o ajuste completo foi baixo. Foi observado o mesmo para o ajuste truncando, sendo este menor que o anterior. Comparando estes valores com o obtido por Shu *et al* (2011), vê-se que eles são aproximadamente 100 vezes menores. Este

fato confirma a eficácia do algoritmo utilizado para ajustar os parâmetros.



**Figura 4 - Gráfico de barras das constantes obtidas.**

A Equação 4 traz a lei de velocidade para os ésteres. Nela, observa-se a presença de todos parâmetros cinéticos que foram minimizados, ao mesmo tempo, que nas leis de velocidades do triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol (dadas pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente) apenas algumas constantes estão presente. Isto torna expressão para a concentração dos ésteres mais sensíveis do que as expressões para as demais espécies, explicando o bom ajuste dos pontos experimentais ao modelo.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que, para o modelo proposto, o consumo de triacilglicerol, assim como, a produção de éster é muito rápida e existe uma produção inicial seguida do consumo de diacilglicerol, conforme era esperado. Também foi observada apenas a produção de monoacilgliceróis, o que não condiz com os resultados experimentais. Foi notado o bom ajuste dos resultados experimentais das concentrações de triacilglicerol e éster, e, também, da tendência da concentração de diacilglicerol, em detrimento do não ajuste do monoacilglicerol, indicando reações não-elementares. Tais conclusões anteriores são válidas tanto para o ajuste completo, como o truncado.

É importante lembrar, através das constantes, que a etapa rápida do modelo é a conversão de triacilgliceróis em diacilgliceróis, enquanto que a etapa lenta seria a conversão de monoacilgliceróis em

ésteres. As constantes obtidas possuíam ordem de grandeza semelhante a constantes encontradas em referências. Foram determinados valores baixos para a função objetivo calculado.

## **REFERÊNCIAS**

- BALAT, M.; BALAT, H. (2010) "Progress in biodiesel processing." *Applied Energy*, 87, 1815-1835
- CHEIRSILP, B.; H-KITTIKUN, A.; LIMKATANYU, S. (2008) "Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase." *Biochemical Engineering Journal*, 42, 261-269.
- KARAOŞMANOĞLU, F.; CIGIZOĞLU, K. B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S. (1996) "Investigation of the refining step of biodiesel production." *Energy & Fuels*, 10, 890-895
- MALEKI, E.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. (2013) "Castor oil - a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters." *Fuel Processing Technology*, 112, 129-132.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. (2006) "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review." *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.
- SHU, Q.; GAO, L.; LIAO, Y.; WANG, J. (2011) "Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst." *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 163-168.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pela bolsa e auxílio financeiro para realização da pesquisa.