



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

ESTUDO DA ATIVIDADE DE PRODUÇÃO DE ESTER DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO E CANOLA UTILIZANDO LIPASE

EHLEERT¹, C.V.G.; SOSTER^{*1}, E. F.; HARTH^{*1}, M. L.; DANTAS², J. H.; ZANIN³, G. M.

¹ Discente do DEQ/UEM, ² Doutorando do DEQ/UEM, ³ Docente do DEQ/UEM

Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá.
Endereço: – UEM, Av. Colombo, 5790, Jd. Universitário, Maringá – PR, CEP 87020-900
e-mail: gisella@deq.uem.br

RESUMO - Os ésteres etílicos são uma fonte de energia alternativa ao produzido a partir de óleos vegetais, gorduras ou resíduos industriais. As desvantagens de se utilizar catalisadores químicos podem ser superadas pelo emprego de enzima lipase. A lipase de *Burkholderia cepacia* (BC) possuem atividade catalítica capaz de realizar a reação de transesterificação que pode ser usada na produção de éster a partir de óleos vegetais e álcool etílico. Para a análise e descrição dos resultados desse trabalho foi utilizado um planejamento fatorial. Nossos resultados mostraram que houve produção de ésteres etílicos para ambos os óleos e a superfície de resposta mostrou que a variável razão molar era a mais influente para o óleo de nabo forrageiro, já para o óleo de canola razão molar, quantidade de enzima e a relação entre elas tem maior influência, em menor intensidade a temperatura também influencia.

Palavras chave: planejamento fatorial, superfície de resposta, ésteres etílicos.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma alternativa para substituir, em parte, o diesel de petróleo. Pois, além de poder reduzir as emissões de dióxido de carbono ainda pode gerar empregos e contribuir para o desenvolvimento da região onde será produzido. Para que esta substituição ocorra esse combustível tem que ser tecnicamente viável, competitivo ao mercado, ambientalmente aceitável e facilmente disponível em todo o território nacional (Demirbas, A. 2009).

A reação de transesterificação, ou biodiesel, por rota química é preferencialmente

utilizada nas indústrias, principalmente pela facilidade do meio reacional propiciar alta conversão, em um curto tempo. Esta rota pode tanto utilizar catalisador ácido quanto básico, dependendo da matéria prima empregada (Moreira, *et. al.* 2007).

Uma alternativa à transesterificação química é a rota bioquímica, que utiliza as enzimas lipolíticas como catalisadores para a produção dos ésteres. As vantagens desta rota são os menores gastos energéticos, por necessidade de utilização de meios reacionais em temperaturas mais baixas, maior variedade de matéria-prima - incluindo óleo com alto teor ácido. A separação e purificação do

biodiesel torna-se mais eficiente com o emprego de enzimas e atende aos apelos de uma química ambientalmente mais amigável (Zhang, Weng, Xu, e Mao, 2011). Podem-se encontrar diversas aplicações em setores industriais para essas enzimas.

Para determinar o potencial da lipase para a produção de éster a atividade enzimática foi utilizada como variável de resposta do planejamento fatorial em que as variáveis: temperatura, quantidade de enzima e razão molar foram analisadas a fim de obter-se a maximização da variável de respostas.

MATERIAL E MÉTODOS

A enzima lipase de *Burkholderia cepacia* foi adquirida da SigmaCo, St. Louis, O, EUA. Etanol absoluto P.A. empregado foi a marca Cinética, Brasil. O óleo de canola foi comprado em um mercado local.

Os ensaios para a síntese de ésteres etílicos, foram conduzidos em reatores de 30mL mantidos a temperatura e agitação constantes. Amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência utilizando o método de gradiente combinado linear aquoso-orgânico/não aquoso (HOLCAPEK, JANDERA; PROKES, 1999). O delineamento fatorial 2^3 investigou a influência das variáveis: temperatura de reação (40°, 50° e 60° °C), a quantidade de enzima (5; 7,5 e 10 % de enzima em relação à quantidade total de óleo na reação) e a razão molar óleo:álcool (1:6; 1:9 e 1:12). Os dados foram analisados utilizando a ferramenta de análise de delineamentos fatoriais do software Statistica 7.0®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz do planejamento 2^3 com repetição do ponto central está descrita na Tabela 1 e demonstram todas as configurações de experimentos realizados para determinação dos efeitos importantes para a atividade de produção de éster.

Tabela 1: Matriz do planejamento 2^3

Experimento	Temperatura (°C)	Razão Molar (álcool:óleo)	Quantidade de Enzima (%)
1	40	01:06	5%
	(-1)	(-1)	(-1)
2	60	01:06	5%
	(+1)	(-1)	(-1)
3	40	01:12	5%
	(-1)	(+1)	(-1)
4	60	01:12	5%
	(+1)	(+1)	(-1)
5	40	01:06	10%
	(-1)	(-1)	(+1)
6	60	01:06	10%
	(+1)	(-1)	(+1)
7	40	01:12	10%
	(-1)	(+1)	(+1)
8	60	01:12	10%
	(+1)	(+1)	(+1)
9	50	01:09	7,50%
	0	0	0
10	50	01:09	7,50%
	0	0	0
11	50	01:09	7,50%
	0	0	0
12	50	01:09	7,50%
	0	0	0

Óleo de Canola

Pela Figura 1 é possível verificar rápida produção de éster nos primeiros minutos de reação e depois esses valores vão alcançando o estado de equilíbrio, em que a concentração permanece constante. É possível verificar também que o experimento 8 e 9 apresentaram as melhores condições para maior rendimento ao final da reação. Sendo a condição do experimento 9 mais favorável, devido à redução dos gastos energéticos, quantidade de reagente e enzima.

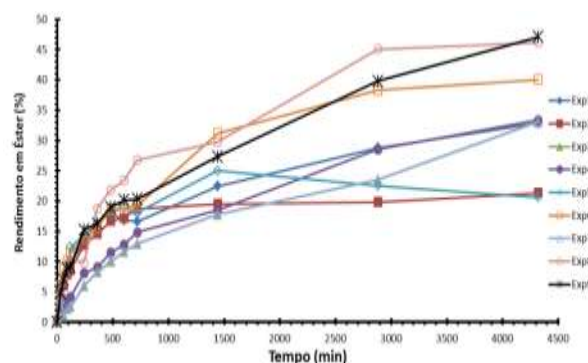


Figura 1: Rendimento de éster do óleo de canola em função do tempo para todas as condições experimentais.

Para a atividade de produção de éster as condições experimentais que obtiveram os melhores resultados foram as condições

experimentais 1 e 2, como mostrado na Figura 2. Assim como verificado na Tabela 1, a condição experimental 1 é mais vantajosa. Além da maior atividade possui uma redução no gasto energético, pois a temperatura é menor.

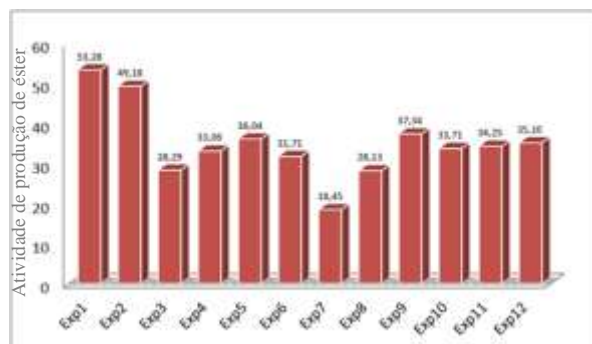


Figura 2: Atividade de produção de éster (%) em função das condições experimentais para óleo de Canola

Tabela 2: Análise de Variância da estimativa dos efeitos padronizados para a atividade de produção de éster do óleo de Canola.

	Soma Quadrática	Gráus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc}	p-valor
Temperatura (°C)	34,265	1	34,26	9,18	0,04
Razão Molar (álcool:óleo)	334,721	1	334,72	89,71	0,00
Quantidade de Enzima (%)	449,958	1	449,96	120,89	0,00
Temperatura (°C) x Razão Molar (álcool:óleo)	19,082	1	19,08	5,11	0,09
Temperatura (°C) x Quantidade de Enzima (%)	28,934	1	28,93	7,75	0,05
Razão Molar (álcool:óleo) x Quantidade de Enzima (%)	116,080	1	116,08	31,11	0,01
Temperatura (°C) x Razão Molar (álcool:óleo) x Quantidade de Enzima (%)	3,622	1	3,62	0,97	0,38
Erro	14,924	4	3,73		
Total SS	1001,586	11			

Na Tabela 2 é descrito a análise de variância para atividade de produção de éster do óleo de canola pela enzima *Burkholderia cepacia*. Para o caso de atividade de produção de éster foi possível verificar que todos os efeitos, com intervalo de confiança de 95%, são significativos, com exceção do efeito de interação da temperatura com razão molar (álcool:óleo) e da interação das três variáveis. Os efeitos quantidade de enzima e razão molar demonstra forte influência na variável de resposta atividade de produção de éster, já que o p-valor associado a essas variáveis é muito pequeno.

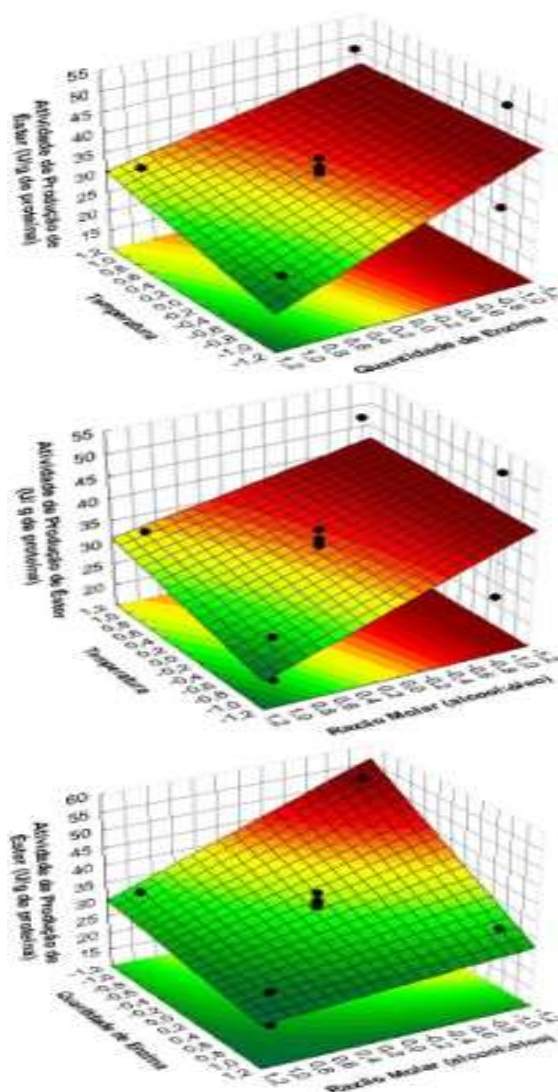


Figura 3: Superfícies de resposta para atividade de produção de Éster do óleo de Canola pela enzima *Burkholderia cepacia* em função das variáveis. a) temperatura e razão molar, b) quantidade de enzima e temperatura, c) razão molar e quantidade de enzima.

Na Figura 3 é mostrado os valores das atividades de produção de éster em função das variáveis codificadas e as condições experimentais em que a variável de resposta é mais alta.

Óleo de Nabo

Na Figura 4 a produção de éster do óleo de nabo forrageiro pela *Burkholderia cepacia* apresentou aumento do rendimento até 72 horas, indicando que não houve estabilização na produção indicando que a enzima permaneceu ativa. E a condição experimental que apresentou maior rendimento foi a 8.

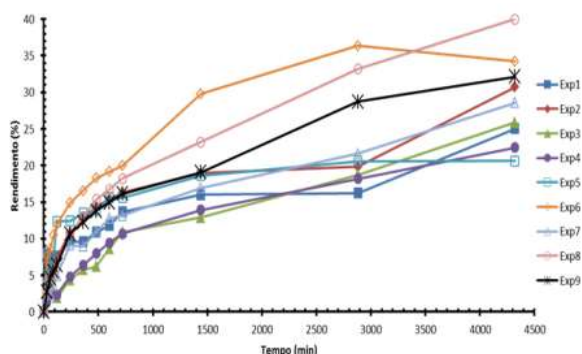


Figura 4: Rendimento de éster do óleo de Nabo Forrageiro em função do tempo e

Para a atividade de produção de éster as condições experimentais que obtiveram melhores resultados foram as condições experimentais 2 e 6, como mostrado na Figura 6.

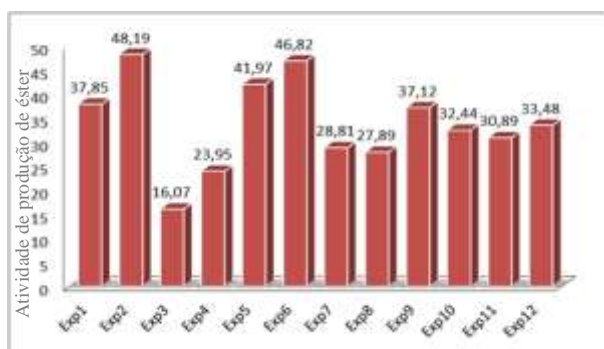


Figura 5: Atividade de produção de éster em função dos experimentos para óleo de Nabo Forrageiro.

Na Tabela 3 é descrito a análise de variância para atividade de produção de éster do óleo de Nabo Forrageiro pela enzima *Burkholderia cepacia*. Para o caso de atividade de produção de éster foi possível verificar que todos os variáveis quando analisadas individualmente, com intervalo de confiança de 95%, são significativas. É interessante notar que o p-valor associado razão molar é muito pequeno demonstrando ser a variável que mais influencia na variável de resposta

Tabela 3: Análise de Variância da estimativa dos efeitos padronizados para a atividade de produção de éster do óleo de Nabo Forrageiro

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc	P-valor
Temperatura (°C)	81,32	1	81,32	13,35	0,01
Razão Molar (alcoól:óleo)	782,55	1	782,55	165,97	0,00
Quantidade de Enzima (%)	47,25	1	47,25	10,29	0,02
Temperatura (°C) x Razão Molar (alcoól:óleo)	8,47	1	8,47	1,84	0,23
Temperatura (°C) x Quantidade de Enzima (%)	25,54	1	25,54	5,55	0,06
Razão Molar (alcoól:óleo) x Quantidade de Enzima (%)	24,25	1	24,25	5,28	0,07
Temperatura (°C) x Razão Molar (alcoól:óleo) x Quantidade de Enzima (%)	22,57	5	4,51		
Erro	952,95	11			
Total SS	1145,93	11			

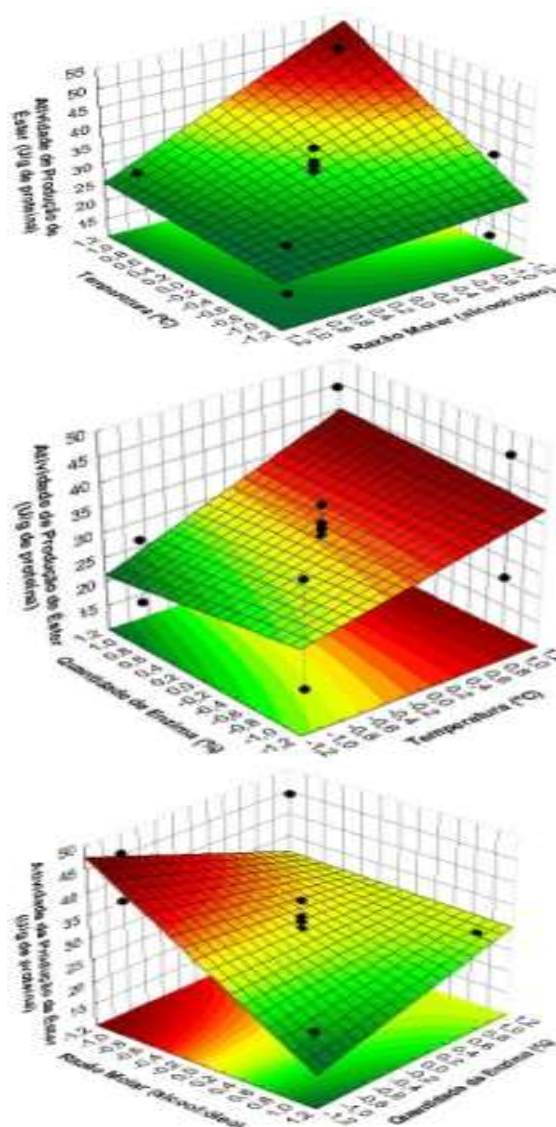


Figura 6: Superfícies de resposta para atividade de produção de éster do óleo de Nabo Forrageiro pela enzima *Burkholderia cepacia* em função das variáveis. a) temperatura e razão molar, b) quantidade de enzima e temperatura, c) razão molar e quantidade de enzima.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá pela estrutura fornecida para a realização da pesquisa no laboratório, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Araucária por serem agências de fomento das bolsas de IC envolvidas neste projeto.

Na Figura 6 é mostrado os valores das atividades de produção de éster em função das variáveis codificadas e as condições experimentais em que se tem a maior variável de resposta

CONCLUSÃO

Tanto para óleo de nabo forrageiro quanto para o de canola houve rápida produção de éster nos primeiros minutos de reação pela lipase de *Burkholderia cepacia*, sendo que para o primeiro houve redução na velocidade de produção no final do experimento e para o outro não. Para o óleo de canola, a variável que mais influenciou a atividade foi a quantidade de enzima e razão molar, pela superfície de resposta entre essas duas variáveis foi possível observar a maior atividade (próximo a 60U/g de proteína) obtida quando se tem menor razão molar (1:6) e menor quantidade de enzima (5%), e também a menor influência da temperatura quando tem interação dela com os outros fatores. Já para o óleo de nabo forrageiro o p-valor associado a razão molar foi o menor, com o maior rendimento obtido (próximo a 55U/g de proteína) quando se tem maior temperatura (40°C) e menor razão molar (1:6), ou quando a quantidade de enzima e razão molar são as menores (5% e 1:6 respectivamente).

REFERÊNCIAS

- DEMIRBAS, A (2009), Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v.50, p. 14–34.
- MOREIRA, A.B.R., *et. al.* (2007), Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on Silica–PVA Composite. *Energy Fuels*, v. 21 (6), p. 3689–3694.
- ZHANG, B., WENG, Y., XU, H., MAO, Z. (2011), Enzyme Immobilization for biodiesel production. *App Microbio Biotechnol.* doi: 10.1007/s00253-011-3672-x