

PRODUÇÃO VIA ENZIMÁTICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA

C. SILVEIRA¹, A. R. S. KOEPPE², B. SEGUENKA³, A. C. V. SALLA⁴, G. NICOLETTI⁵, W. F. MARTINS⁶, F. N. MELO⁷ e T. E. BERTOLIN⁸.

^{1,5,6} Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

^{2,3,4,8} Universidade Passo Fundo, Departamento de Engenharia de Alimentos e Ciência e Tecnologia em Alimentos

⁷ Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia
E-mail para contato: cam_silveira@hotmail.com

RESUMO – O biodiesel derivado de óleos vegetais ou gordura animal é uma alternativa que pode substituir parcialmente ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A produção de biodiesel via enzimática trás benefícios, tais como: emprego de condições brandas de reação, a facilidade de retirada da glicerina livre, emprego de menor energia de ativação para a hidrólise do triacilglicerol e emprego do etanol na esterificação. O processo de produção de biodiesel via rota enzimática mostra-se vantajoso pela inexistência de rejeito aquoso alcalino ou ácido, por produzir uma menor quantidade de contaminantes e ter bons rendimentos. Objetivou-se realizar a esterificação enzimática do óleo de soja com as enzimas comerciais (Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM), para a formação etilesteres de ácidos graxos. Para avaliação do produto obtido pela catálise enzimática, foram empregadas as metodologias de cromatografia de camada delgada, índice de acidez, densidade e índice de iodo. Os resultados apresentaram-se inferior a densidade do óleo de soja (972,09 kg. m⁻³) o que indica que ocorreu esterificação. O índice de retenção das amostras de biodiesel enzimático foi igual ao índice de retenção da amostra controle (0,83) e diferente do óleo de soja (0,70). As enzimas analisadas podem ser empregadas para catalisar a reação de esterificação de óleo de soja.

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia alternativas, como os biocombustíveis, os quais são produzidos através de matérias primas renováveis vem motivando varias pesquisas que tem como objetivo viabilizar a produção de energias renováveis (Krause, 2008).

O biodiesel consiste em alquil-ésteres de ácidos graxos, sendo produzidos em reações de transesterificação de óleos ou gorduras, na presença de catalisadores químicos ou enzimáticos. O biodiesel derivado de óleos vegetais é uma alternativa ao uso de óleo diesel de origem fóssil, sendo considerado um biocombustível (Krause, 2008).

O Governo brasileiro implementou em 2005 o Programa Nacional de Biodiesel (PNB), que determina a mistura obrigatória de 2 % de biodiesel no diesel, o que gerou uma demanda de consumo de 840 milhões de litros de biodiesel por ano (Brasil, 2005).

As formas de produção de biodiesel são a transesterificação por catálise ácida, básica ou enzimática. A catálise ácida é o método de produção mais empregado, trazendo como vantagens o amplo conhecimento da reação, o que facilita o controle da esterificação. E como principais desvantagens a utilização do metanol que é altamente tóxico e a impossibilidade da utilização do etanol por não permitir a utilização de meios aquosos (Dantas, 2006). A produção de biodiesel via enzimática trás benefícios como a facilidade de retirada da glicerina livre, possibilita a utilização do etanol, visto este conter água, o emprego de menor energia de ativação para a hidrólise do triacilglicerol, e tem como desvantagens o alto custo, pouco conhecimento das condições reacionais. A catálise enzimática, depende de fatores que influenciam na atividade enzimática como o óleo a ser utilizado, condições de agitação necessárias durante o processo de hidrólise e a razão da mistura do álcool a ser empregado na esterificação (Krause, 2008).

As enzimas são catalisadores biológicos que apresentam um alto grau de especificidade por seus substratos (Colen, 2006). As lipases são enzimas que atuam sobre triacilgliceróis, promovendo reações de transesterificação. Neste contexto, objetiva-se a produção de biodiesel a partir de óleo de soja utilizando-se a via enzimática.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de biodiesel utilizada como padrão foi fornecida pela BS-BIOS (Passo Fundo-RS), sendo produzida a partir de óleo de soja por esterificação ácida com ácido sulfúrico e metanol. O biodiesel foi obtido pela esterificação enzimática das gorduras na razão molar óleo:etanol de 1:6. As reações foram incubadas com as preparações de lipases em solução ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$) numa proporção de 10 % (m/m) em relação à massa total do óleo de soja. Os experimentos foram conduzidos a 35°C por um período de 96 h, sob agitação constante de 120 min^{-1} em agitador orbital. Foram realizadas amostragens nos tempos de 48 e 96 h e o produto da esterificação enzimática foi caracterizado através de análises físico-químicas de cromatografia de camada delgada, índice de acidez, densidade e índice de iodo e estes resultados comparados com as especificações do biodiesel segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2004).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam os resultados de densidade, índice de acidez, índice de iodo e cromatografia de camada delgada para o biodiesel obtido através da esterificação enzimática utilizando as enzimas Lipozyme TL IM (T) e a enzima Lipozyme RM IM (R). Ambas estão seguidas do número que representa o tempo, em horas, em que as mesmas estiveram em incubação.

3.1 Densidade

A Tabela 1 demonstra que tanto a enzima T, quanto a enzima R, em ambos os tempos, apresentaram densidade acima do valor obtido para o biodiesel padrão, porém está abaixo da densidade obtida para o óleo de soja que foi de $972,09 \pm 1,51$ indicando que ocorreu esterificação enzimática em todos os experimentos, mesmo que parcial. A densidade obtida para o biodiesel padrão está de acordo com as especificações da ANP, o qual apresenta massa específica a 20 °C de 875 a 900 kg.m^{-3} .

Tabela 1 - Resultados de densidade obtidos na esterificação enzimática de óleo de soja

Amostra	Densidade (kg.m^{-3})
Biodiesel padrão	$876,22 \pm 4,44$
T 48	$909,22 \pm 2,27$
T 96	$910,37 \pm 1,81$
R 48	$909,88 \pm 2,87$
R 96	$910,91 \pm 1,40$

3.2 Índice de acidez

De acordo com a resolução ANP nº42/04, o índice de acidez do biodiesel deve estar no intervalo de até, no máximo, $0,8 \text{ mg NaOH.g}^{-1}$. Os resultados apresentados na Tabela 2, mostram que tanto o biodiesel produzido pela enzima T, quanto o produzido pela enzima R, em todos os tempos, mostraram-se dentro dos padrões brasileiros para biodiesel. Mas, em comparação com o biodiesel padrão, apenas o produzido pela enzima R apresentou resultados comparáveis, sendo de $0,07 \text{ mg NaOH.g}^{-1}$ para a amostra controle e o resultado médio de $0,03 \text{ mg NaOH.g}^{-1}$ para o biodiesel produzido pela enzima R.

Tabela 2 - Resultados de índice de acidez obtidos na esterificação enzimática de óleo de soja

Amostra	Índice de acidez (mg NaOH.g^{-1})
biodiesel padrão	$0,07 \pm 0,0009$
T 48	$0,36 \pm 0,0269$
T 96	$0,34 \pm 0,0192$
R 48	$0,04 \pm 0,0162$
R 96	$0,02 \pm 0,0045$

De acordo com Castro *et al.* (2005), quanto menor o índice de acidez menos ácidos graxos livres estão presentes na amostra, isso para a esterificação significa que os ácidos graxos liberados pela enzima foram esterificados e não se encontram livres para reagir com o titulante.

3.3 Índice de iodo

Os resultados descritos na Tabela 3 mostram que dentre os experimentos não obteve-se um índice de iodo diferente ao do biodiesel padrão, como era esperado. O índice de iodo mede apenas a presença de insaturações e sendo todos os experimentos realizados com a mesma matéria prima de elaboração do biodiesel padrão, o número de insaturações não muda.

Tabela 3 - Resultados de índice de iodo obtidos na esterificação enzimática de óleo de soja

Amostra	Índice de iodo (g I ₂ /100 g)
biodiesel padrão	10,2±0,06
T 48	10,0±0,03
T 96	10,0±0,20
R 48	10,1±0,09
R 96	10,1±0,06

3.4 Cromatografia em camada delgada

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que tanto para o biodiesel obtido pela enzima T, quanto para o biodiesel obtido pela enzima R, os fatores de retenção (Rf) são iguais ao biodiesel padrão. Mas são diferentes do que o Rf da matéria prima óleo de soja. O que indica que ocorreu esterificação em todos os experimentos.

Tabela 4 - Resultados de cromatografia em camada delgada obtidos na esterificação enzimática de óleo de soja

Amostra	Fator de retenção (Rf)
biodiesel padrão	0,83±0,03
óleo de soja	0,70±0,01
T 48	0,82±0,02
T 96	0,81±0,02
R 48	0,81±0,02
R 96	0,80± 0,01

Os resultados obtidos nas análises encontram-se acima do valor de R_f encontrado por Ferrari *et al.* (2005) que foi de 0,70 para biodiesel de óleo neutro de soja, isso pode ocorrer pela variação no volume de aplicação que não é especificado pelo autor.

A separação cromatografia dá-se por partição onde a polaridade da fase móvel interage com as diferentes partes da amostra fazendo com que as partes da amostra se desloquem de forma diferenciada sobre a fase estacionária, Amaral *et al.* (2007).

4. CONCLUSÃO

A esterificação enzimática de óleo de soja ocorreu em todos os experimentos realizados. As enzimas T e R podem ser utilizadas para catalisar a reação de esterificação enzimática de óleo de soja para obtenção de ésteres etílicos. O tempo de reação enzimática pode ser interrompido em 48 h nas condições estudadas.

5. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. *Resolução n 42 de 24 de novembro de 2004*. Disponível em: <<http://www.anp.org.br>>. Acesso em 16 de janeiro de 2010.
- AMARAL, B.A.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M.; GERIS, R.; SANTOS, J.R.M. Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química nova*, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, bem como altera as Leis 9.478 de 06.08.1997, 9.847 de 26.10.1999, 10.636 de 30.12.2002 e dá outras providências. *Diário Oficial da União*. v. 142, n. 10, p. 8, Seção: 1 de 14/01/2005.
- CASTRO, N.F.; VIEIRA, F.C.V.; SILVA, G.S. *Transformação enzimática do óleo de palma visando a obtenção de biodiesel*. Anais do IV Congresso Brasileiro de engenharia Química em iniciação Científica, Feq Unicamp, 2005.
- COLEN, G. *Isolamento e seleção de fungos filamentosos produtores de lipases*. Monografia de pós-graduação em ciências de alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- DANTAS, H.J. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium hisutum)*. Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A., Biodiesel de soja –Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

KRAUSE, R.C. *Desenvolvimento do Processo de produção de Biodiesel de Origem Animal*.
Tese de doutorado em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.