



USO DE POLIURETANO ASSOCIADO A LIPASES NÃO COMERCIAIS EM REATOR TUBULAR COMO FORMA DE EMPACOTAMENTO E IMOBILIZAÇÃO SIMULTÂNEOS VISLUMBRANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

LIANE CARMEN RUSZCZYK^{1,2*}, LUIZ F. KLEIN³, CLARISSA DALLA ROSA^{2,4}

1 Introdução.

O processo mais conhecido e usado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação, que consiste na conversão do óleo ou gordura em moléculas menores de ésteres de ácido graxo a partir de um agente transesterificante (metanol ou etanol) e um catalisador (ácido, básico ou enzimático). Na transesterificação via catálise enzimática, as lipases catalisam a hidrólise de triglicerídeos, e da mesma maneira os di- e monoglicerídeos, os ácidos graxos formados reagem com o álcool gerando ésteres monoalquílicos (GAMBA, 2009).

A imobilização de enzimas, aplicada comercialmente, apresenta algumas vantagens sobre a utilização de enzimas na forma livre, como por exemplo, facilidade de separação dos produtos, facilidade de recuperação do biocatalisador, processo operado continuamente, custos com manejo de materiais são minimizados, entre outras (NYARI, 2017).

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de uso de um reator para a produção de biodiesel via catálise enzimática, a partir de óleo de soja refinado, utilizando como catalisador uma lipase imobilizada em poliuretano.

3 Materiais e Métodos

3.1. Planejamento Experimental

Com base no trabalho de Lago (2017), e utilizando a metodologia de Planejamento Experimental, foram definidas as condições de razão molar óleo:etanol e teor de água, afim de determinar a atividade enzimática inicial, ácidos graxos livres (AGL), e análise de ésteres.

¹Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, **Bolsista**, contato: lianersk@hotmail.com

²Grupo de Estudos e Pesquisa em Agroenergia.

³Graduando em Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim.

⁴Doutora em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientador**.



Deste modo, para cada ensaio foi preparado um meio reacional contendo óleo e etanol na razão molar 1:6 e 10% de água sobre o volume total. Este meio reacional foi mantido à agitação e temperatura constantes de 70°C por 10 horas, onde a cada tempo pré-determinado foi coletada uma amostra.

3.2. Cálculos preliminares e montagem do aparato experimental do reator

A unidade experimental utilizada para produção de biodiesel etílico, a partir de óleo de soja com a lipase, foi montada baseada em cálculos para volume do reator, porosidade do leito e tempo de residência. Após isso uma coluna de vidro, uma mangueira de silicone e uma bomba dosadora de líquidos (DMC 100 MS Tecnopon) foram utilizadas na construção da unidade experimental.

3.3. Determinação da atividade enzimática

A atividade enzimática inicial foi determinada segundo metodologia adaptada dos procedimentos descritos por Nyari (2017). O meio reacional foi preparado contendo 0,1 g da enzima imobilizada em poliuretano (concentração de 3,5%), 0,7 g de álcool etílico e 4,3g de ácido oleico:álcool. Alíquotas de 500 µL foram retiradas do meio, onde eram adicionados 15 mL de solução acetona:etanol (relação volumétrica de 1:1) para cessar a reação e então iniciava-se a titulação com hidróxido de Sódio (NaOH) 0,05 M até pH 11.

3.4. Determinação de ácidos graxos livres (AGL)

A determinação de Ácidos Graxos Livres (AGL) foi adaptada a partir das técnicas apresentadas por Freire et al. (1997). Portanto, uma alíquota de 500µL do meio reacional foi coletada e para cessar a reação adicionou-se 50mL de éter:acetona 1:1 (v:v), esta então foi titulada com NaOH 0,02N até pH 11.

3.5. Determinação de ésteres etílicos

A determinação dos ésteres produzidos foi realizada através de metodologia descrita pela Norma Européia (NE) 14103. Após coletar as amostras nos frascos, estes eram colocados na estufa a 105°, provocando a evaporação do etanol não reagido. Uma alíquota de 0,0250 g da amostra foi então transferida para um balão volumétrico de 5 mL e adicionado 1mL de padrão interno de heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 10mg/ml. A amostra foi agitada e transferida para os vials, dando sequência à análise cromatográfica.

4 Resultados e Discussão

4.1. Cálculos preliminares e montagem do reator

Após a realização dos cálculos preliminares, obteve-se um valor de volume do reator de 35mL, porosidade do leito $\varepsilon L = 0,286$ e tempo de residência $\tau = 1,64min$. A vazão utilizada no experimento foi à mínima vazão de trabalho da bomba de líquido (6,07mL/min). A quantidade de enzima colocada no interior do reator foi de 1g.

4.2. Reações de transesterificação

Após a realização dos ensaios, obteve-se um valor de atividade enzimática inicial de 278,66 U/g. Para a concentração de ácidos graxos livres verificou-se que a triplicata dos ensaios apresentaram resultados similares. Com relação à análise de ésteres, foram realizados testes somente para os maiores tempos de reação do primeiro ensaio, como forma de indicar a potencialidade de conversão em ésteres de um sistema nunca antes investigado. Estes resultados estão apresentados na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1. Resultados de ácidos graxos e conversão em ésteres para o Ensaio 1.

Tempo de reação	Razão molar	Enzima (%)	AGL ($\mu\text{mol/mL}$)	Conversão em ésteres (%)
0 min	1:6	3,5	64,94	-
5 min	1:6	3,5	53,48	-
30 min	1:6	3,5	64,94	-
1 hora	1:6	3,5	76,4	-
2 horas	1:6	3,5	76,4	-
4 horas	1:6	3,5	68,76	-
6 horas	1:6	3,5	72,58	7,37
8 horas	1:6	3,5	68,76	6,01
10 horas	1:6	3,5	57,3	2,88

Observando-se a Tabela 1, nota-se que ocorreram variações na concentração de ácidos graxos ao longo do tempo de reação e também uma pequena conversão em ésteres, o que indica que enzima está agindo, porém não em suas melhores condições. Essa baixa conversão de ésteres, pode ser explicada pelo fato de não ter acontecido um bom aquecimento do reator, onde a temperatura do meio reacional observada variou muito até entrar em contato com a enzima imobilizada dentro da coluna.

Outro fator que pode ter influenciado no resultado é o contato entre a enzima imobilizada e o substrato. Para Nyari (2017), nos sistemas com enzima imobilizada existem



algumas limitações de transferência de massa que podem reduzir a velocidade das reações, pelas limitações de difusão e transferência de substratos e produtos através dos poros e membranas do suporte de poliuretano. Deste modo, quando a enzima está na forma livre o contato entre enzima e substrato é mais fácil, o que garante que a reação de transesterificação ocorra. Além disso, a quantidade de enzima que compõe o meio reacional na forma imobilizada é menor, pois é formado por enzima e poliuretano, enquanto na forma livre é apenas a enzima.

5 Conclusão

Neste trabalho estudou-se a aplicação de um reator tubular visando a produção de biodiesel via catálise enzimática, utilizando como catalisador uma lipase imobilizada em poliuretano. Porém, os resultados alcançados não foram satisfatórios do ponto de vista de rendimento de ésteres. Sugere-se então uma melhora no sistema contínuo empregado, principalmente no que tange a equalização da temperatura ao longo do leito reacional, e a realização de novos testes com diferentes parâmetros, buscando a otimização do processo.

Referências

- EN 14103:2003; Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl esters content, Bruxelas, 2011.
- FREIRE, D. M. G. et al. Lipase Production by a new promising strain of *Penicillium restrictum*. *Rev. De Microbiol.*, v. 28, p. 6 – 12, 1997.
- GAMBA, Muriell. Produção de Biodiesel Através de Catálise Enzimática em Líquido Iônico. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- LAGO, M. Avaliação de lipases frente a imobilização em poliuretano (PU) visando a produção de ésteres etílicos. Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2017.
- NYARI, N. L. D. Aplicação da lipase de *Candida antarctica* in situ em poliuretano em reações de síntese de ésteres em sistema livre de solvente. 2013. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2017.

Palavras-chave: enzimas; transesterificação; ésteres.

Financiamento

UFFS