

TRANSFORMAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE PALMA VISANDO A OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Silva, G.S.¹, Vieira, F.C. V.² e Castro, H.F.³

¹ Bolsista de Iniciação Científica FAPESP/ FAENQUIL, ² Bolsista de Iniciação Científica CNPq/ FAENQUIL, ³ Orientadora (DEQUI/ FAENQUIL)

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química de Lorena
Caixa Postal 116, 12.600-970, Lorena-SP.

¹e-mail: gssilva@alunos.fauenquil.br

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de interesterificação enzimática do óleo de palma com álcoois de cadeia curta em meio isento de solventes visando à obtenção de biodiesel. A preparação comercial de lipase imobilizada Lipozyme IM²⁰ foi usada como parâmetro referencial para uma preparação experimental de lipase de pâncreas de porco imobilizada em híbrido de polissiloxano-álcool polivinílico (LPP-POS/ PVA). O sistema reacional óleo-butanol foi o mais adequado para atuação de ambas preparações enzimáticas, com rendimentos similares da ordem de 58,1%. Para os outros sistemas reacionais, a lipase pancreática foi mais efetiva que a Lipozyme, tendo alcançado um rendimento global da ordem de 12,9% e 3,5% para o sistema óleo-etanol e 30,9% e 13,7% para o sistema óleo-propanol, empregando LPP-POS/ PVA e Lipozyme, respectivamente. Estes resultados sugerem que a preparação de LPP-POS/ PVA pode ser uma alternativa de baixo custo e eficiente na produção enzimática do biodiesel a partir do óleo de palma.

INTRODUÇÃO

Atualmente, muito se discute sobre a importância de buscar novas rotas alternativas de energia, já que há previsões de escassez do petróleo. Nesse aspecto, os óleos vegetais têm atraído a atenção como fonte renovável em potencial para produção de biodiesel como combustível alternativo ao diesel de petróleo (Costa Neto *et al.*, 2000; Ramos *et al.*, 2003; Macedo e Macedo, 2004).

O biodiesel é um combustível renovável formado por monoésteres de ácidos graxos não tóxicos e biodegradáveis, sendo uma alternativa

ao petrodiesel, apresentando vantagens ambientais, econômicas e sociais (Ramos *et al.*, 2003). O biodiesel reduz significativamente a emissão de gases, como partículas de carbono e monóxidos de carbono, (Felizardo, 2003); possibilita a redução de importações de petróleo e diesel refinado, além de gerar trabalho, principalmente no setor primário, pelo cultivo de oleaginosas (Costa Neto *et al.*, 2000). Dentre as matérias primas com potencial para obtenção de biodiesel, destaca-se o óleo de palma, por ser o segundo óleo mais abundante no mundo e por ser a palma caracterizada pela

produtividade superior entre todas as oleaginosas (Kuen Soon, 2001).

Para utilização dos óleos vegetais em motores de combustão, é necessário efetuar modificações na molécula do triglicerídeo, devido a sua elevada viscosidade, entre as quais destaca-se a interesterificação química ou enzimática (Nascimento *et al.*, 2001).

A síntese de biodiesel por interesterificação enzimática de óleos vegetais significa oportunidade concreta de recuperação do catalisador, elimina os problemas de separação, índice de acidez e teor de sódio verificados no processo anterior. Além disso, é uma alternativa que atende aos apelos atuais da Química Verde, reduzindo o impacto ambiental pela minimização dos resíduos gerados no processo (Macedo e Macedo, 2004).

Neste trabalho, uma preparação experimental de lipase imobilizada com elevada atividade e eficiência comprovada em reações de síntese em meio orgânico, lipase pancreática imobilizada em partículas de polissiloxano álcool polivinílico (Paula *et al.*, 2005), foi testada na síntese de mono-aquil ésteres (biodiesel). O desempenho do processo foi comparado com o obtido por uma preparação de lipase disponível comercialmente (Lipozyme IM²⁰), empregando as mesmas condições operacionais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como matéria-prima foi utilizado óleo de palma, gentilmente fornecido pela AGROPALMA (Pará, Brasil) tendo a seguinte composição em ácidos graxos (em m/v): 0,1% láurico, 1,2% mirístico, 46,8% palmítico, 3,8% esteárico, 37,6% oléico e 10% linoleico. As preparações de lipase

imobilizada: Lipase Pancreática (LPP, pâncreas de porco, Tipo II, Sigma) imobilizada em suporte híbrido de polissiloxano álcool polivinílico (POS-PVA) e Lipozyme IM²⁰, obtida da Novozymes (PR), foram testadas como biocatalisadores. Etanol (Nuclear), propanol (Reagen) e butanol (Merck), foram testados como agentes acilantes. Todos os demais reagentes foram de grau analítico.

Métodos

Imobilização da lipase pancreática em suporte-híbrido (POS-PVA)

O composto híbrido de polissiloxano-álcool polivinílico foi sintetizado e ativado com glutaraldeído, conforme metodologia descrita por Bruno *et al.* (2005). O suporte ativado foi utilizado para imobilizar a lipase pancreática, empregando polietilenoglicol como agente estabilizante. O sistema imobilizado obtido tinha atividade hidrolítica média de 582 U/mg.

Reação de interesterificação via enzimática

As reações foram conduzidas em reatores fechados de 50 mL, acoplados a condensadores, contendo 12,0 g de substrato composto por óleo de palma e álcool, sem adição de solventes, numa razão molar fixa óleo e álcool de 1:10. As reações foram incubadas com as preparações de lipase numa proporção de 10% (m/m) em relação à massa total de reagentes. Os experimentos foram conduzidos por um período máximo de 96 h, a 40-50°C, sob agitação constante (150 rpm). Amostras foram retiradas em intervalos de tempo periódicos para quantificação do consumo de álcool e monoésteres formados, por cromatografia de fase gasosa (Varian CG, Modelo 3800), adotando metodologia estabelecida

por URIOSTE (2004). O rendimento da reação de interesterificação foi calculado de acordo com a equação 1.

$$Y(\%) = \frac{P_m}{P_{AG}} \times 100 \quad (1)$$

Em que: Y = Rendimento global da reação de interesterificação (%); P_M = Porcentagem de monoéster formado (%); P_{AG} = Porcentagem do ácido graxo presente no óleo de palma (%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de formação dos ésteres de ácidos graxos em função do tempo de reação a partir do óleo de palma em sistemas contendo etanol, propanol e butanol, para cada preparação de lipase testada (lipase pancreática imobilizada em polissiloxano-álcool polivinílico LPP-POS/ PVA e Lipozyme) é mostrado nas Figuras 1 e 2 (a-c), respectivamente.

Verifica-se que as velocidades de reação foram fortemente influenciadas pela preparação de lipase e do álcool testado.

As reações catalisadas pela LPP-POS/ PVA foram mais rápidas do que aquelas catalisadas pela Lipozyme, sendo ainda observada uma tendência de reversibilidade de reação para todos os sistemas reacionais, exceto em meios constituídos de óleo de palma e butanol.

De uma maneira geral, para os três álcoois testados houve formação de todos os monoésteres de ácidos graxos presentes no óleo de palma em concentrações diretamente proporcionais ao tamanho da cadeia do álcool, ou seja, quanto maior o tamanho da cadeia do álcool maior a concentração dos diversos monoésteres.

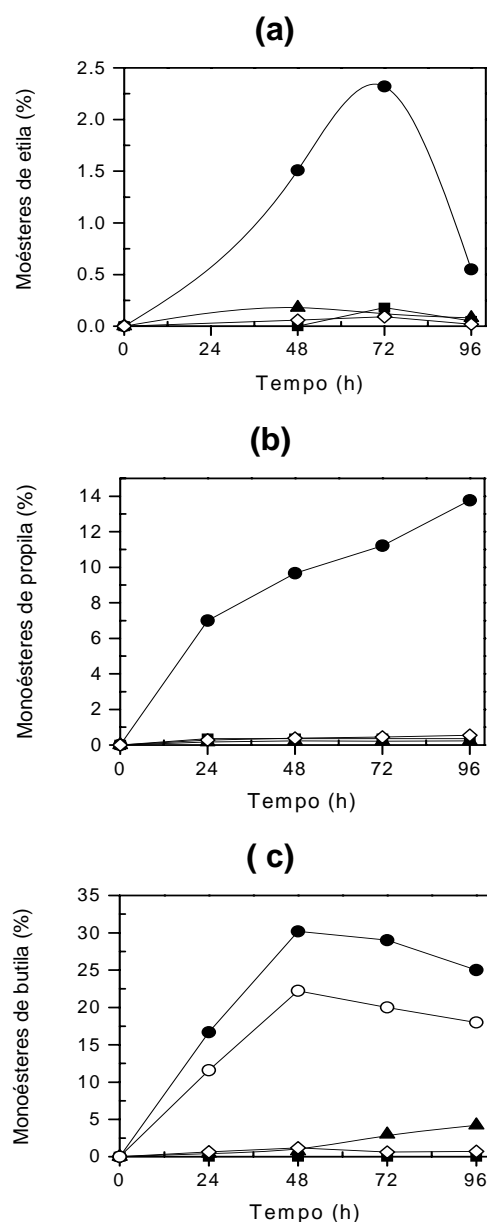


Figura 1: Formação de monoésteres na reação de interesterificação enzimática do óleo de palma com etanol (a), propanol (b) e butanol (c), empregando Lipozyme.

Símbolos: C12 (■); C14 (▲); C16 (●); C18 (◇)
e C18:1 (○).

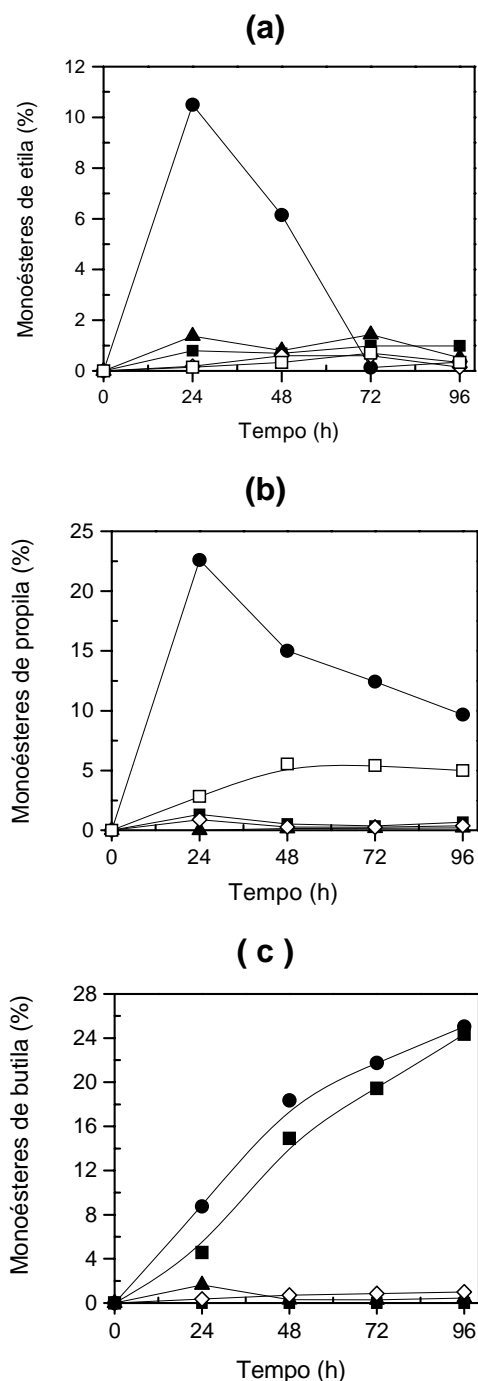


Figura 2: Formação de monoésteres na reação de interesterificação enzimática do óleo de palma com etanol (a), propanol (b) e butanol (c), empregando LPP-POS/ PVA. Símbolos C12 (■); C14 (▲); C16 (●) C18 (◇) e C18:1 (○).

O sistema reacional óleo-butanol foi o mais adequado para

atuação das enzimas, com rendimentos similares da ordem de 58,1%. Isso pode ser explicado devido à baixa polaridade desse álcool ($\log P=0,80$), permitindo uma completa homogeneização do meio reacional. Conseqüentemente, menores rendimentos foram obtidos para os sistemas constituídos de óleo-etanol e óleo-propanol, cujos álcoois são extremamente polares e com alto poder desidratante ($\log P < 0$), o que pode também ter provocado a inibição das preparações de lipase.

Destaca-se, entretanto que esse efeito de inibição foi mais acentuado para as reações conduzidas com a enzima Lipozyme, uma preparação imobilizada em resina de troca iônica com caráter hidrofílico, sendo mais suscetível aos fenômenos de partição que causam a modificação do estado original de hidratação enzimática e um aparente desequilíbrio entre a taxa de conversão e disponibilidade do álcool no meio reacional (Castro e Anderson, 1995).

As reações catalisadas pela LPP-POS/PVA apresentaram rendimentos superiores, provavelmente, devido, a menor afinidade do suporte POS/ PVA em adsorver água do meio reacional.

Isto pode ser melhor observado nas Figuras 3 e 4, que ilustram os rendimentos globais das reações de interesterificação para ambas preparações de lipases.

Os rendimentos foram calculados, conforme descrito na equação 1, tomando por base a formação dos diversos monoésteres em relação a proporção em ácidos graxos contidos no óleo de palma. Para efeito de comparação, a distribuição dos ácidos graxos, originalmente presentes no óleo de palma (antes da reação de

interesterificação), está também representada nessas figuras.

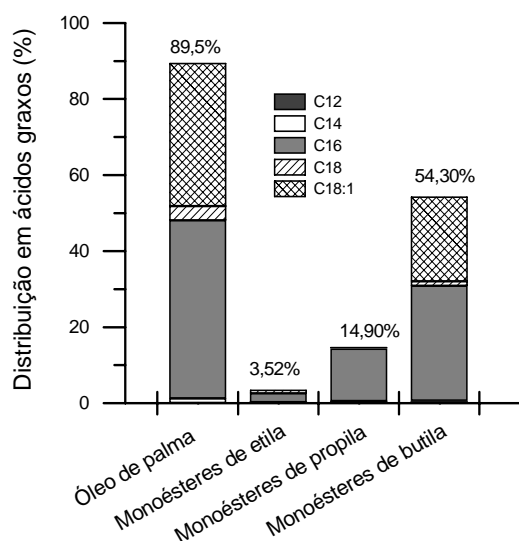


Figura 3. Rendimento global da formação dos monoésteres de etila, propila e butila catalisada pela Lipozyme.

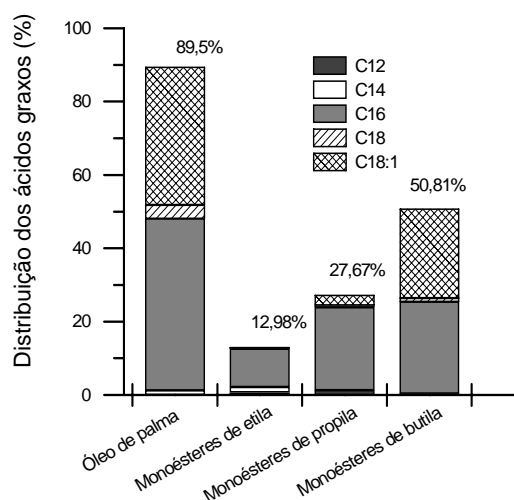


Figura 4. Rendimento global das reações de interesterificação do óleo de palma e diversos álcoois catalisada pela LPP-POS/ PVA.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que a lipase pancreática imobilizada em polissiloxano álcool polivinílico, foi bastante eficaz na produção do

biodiesel. O rendimento apresentado foi superior ao apresentado pela lipase comercial Lipozyme IM²⁰, para os sistemas reacionais óleo-etanol e óleo-propanol e similar para o sistema óleo-butanol, sendo este último o sistema que forneceu os rendimentos mais elevados. Desta forma, LPP imobilizada poderá representar uma alternativa técnica e econômica, por se tratar de uma enzima de baixo custo, para utilização na reação de interesterificação de óleos vegetais visando à obtenção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- BRUNO, L. M.; COELHO, J. S.; MELO, E. H. M.; LIMA-FILHO, J. L. (2005), "Characterization of *Mucor miehei* lipase immobilized on polysiloxane-polyvinyl alcohol magnetic particles", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 21, p. 189-192.
- CASTRO, H. F.; ANDERSON, W. A. (1995), "Fine chemicals by biotransformation using lipases". *Química Nova*, v.18, p. 544-554.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2000), "Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras". *Química Nova*, v. 23, p. 531-537.
- FELIZARDO, P. M. G. (2003). "Produção de biodiesel a partir de óleos usados de frituras" (Monografia) – Centro de Informação de Resíduos – Instituto Superior Técnico – Departamento de Engenharia Química – Lisboa – Portugal.

KUEN SOON, T. (2001), "An overview of the Asean oleochemical market". *Malasyan Oil Science and Technology*, v. 10, p. 59-71.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. (2004), "Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais". *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*, n. 32, p. 38-46.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. (2001), "Biotransformação de óleos e gorduras". *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*, v. 17, p. 28-31.

PAULA, A.V.; BARBOZA, J. C. S.; CASTRO, H.F. (2005), "Estudo da influência do solvente, carboidrato e ácido graxo na síntese enzimática de ésteres de açúcares". *Química Nova*, v.28, p. 792-796.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A K.; WILHELM, H. M. (2003). Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*, v. 26, p. 28-37.

URIOSTE, D. (2004). Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL, Lorena-SP, 107 p.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido da FAPESP e CNPq.