



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciência
Instituto de Química

Sergio Patronelli de Carvalho

**Obtenção de biodiesel por transesterificação enzimática de
óleo de soja com etanol empregando t-butanol como solvente**

**Rio de Janeiro
2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sergio Patronelli de Carvalho

Obtenção de biodiesel por transesterificação enzimática de óleo de soja com etanol empregando t-butanol como solvente

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente.

Orientadoras:

Prof^a. Dr^a. Marta Antunes Pereira Langone

Prof^a. Dr^a. Fátima Maria Zanon Zotin

Rio de Janeiro
2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

C331 Carvalho, Sergio Patronelli de
Obtenção de biodiesel por transesterificação enzimática de
óleo de soja com etanol empregando t-butanol como solvente/
Sergio Patronelli de Carvalho. – 2008.
99 f.

Orientador: Marta Antunes Pereira Langone.
Orientador: Fátima Maria Zanon Zotin.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biodiesel – Teses. 2. Lipase – Teses. 3. Solventes
orgânicos – Teses. 4. Alcoólise – Teses. 5. Óleo de soja –
Teses. I. Langone, Marta Antunes Pereira. II. Zotin, Fátima
Maria Zanon. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química. IV. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese.

Assinatura

Data

Sergio Patronelli de Carvalho

Obtenção de biodiesel por transesterificação enzimática de óleo de soja com etanol empregando t-butanol como solvente

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente.

Aprovado em _____

Banca Examinadora:

Prof^a. Marta Antunes Pereira Langone (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Fátima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Cláudia de Oliveira Veloso
Instituto de Química – UERJ

Prof. Fábio Merçon
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Mônica Antunes Pereira da Silva
Escola de Química – UFRJ

Rio de Janeiro
2008

DEDICATÓRIA

À minha esposa pelo apoio e compreensão e para a minha filha, para que sirva como uma semente que possa germinar incentivos e oportunidades em seu aprendizado.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela compreensão e apoio nos momentos que não pudemos estar juntos em função da dedicação a este trabalho.

Às minhas orientadoras, Marta Antunes Pereira Langone e Fátima Maria Zanon Zotin pela dedicação, incentivo e interesse.

Aos professores Marco Antônio Augusto da Costa e a Cristiane Assumpção pela oportunidade e apoio.

Agradecimentos a Steven Rumsey, Luis Alessandro Mereles Volpato e Raquel Bonati da Bunge Alimentos pelas oportunidades que me proporcionaram para enfim concluir este trabalho.

À equipe do laboratório de Pesquisa & Desenvolvimento da Bunge Alimentos, especialmente a Tatiane Roth, Mônica Regina, Fábio Francisco e Carmélia Santos que ajudaram nas análises e disponibilizaram o laboratório para os meus experimentos.

Aos colegas da UERJ Igor Nascentes e Otávio Luis Bernardes que auxiliaram nas análises laboratoriais e com informações, colaborando para a conclusão deste trabalho.

Você ganha força, coragem e confiança através de cada experiência em que você realmente pára e encara o medo de frente.

Eleanor Roosevelt

RESUMO

CARVALHO, Sergio Patronelli. *Obtenção de biodiesel por transesterificação enzimática de óleo de soja com etanol empregando t-butanol como solvente*, 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Neste estudo foi investigada a alcoólise enzimática do óleo de soja com etanol, utilizando t-butanol como solvente e enzimas imobilizadas Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435 como catalisadores. As reações foram realizadas em um reator batelada fechado acoplado a um condensador e com constante agitação. Foram avaliadas a influência do t-butanol, do tipo de enzima utilizada, da razão molar álcool/óleo e da temperatura no rendimento em biodiesel. A etanólise do óleo de soja por sucessivas adições de álcool foi investigada e as melhores condições foram obtidas em presença de t-butanol, razão molar etanol/óleo igual a 3, temperatura de 50°C e 5% (m/m) de Novozym 435. Nas reações conduzidas em presença de t-butanol não foram observadas diferenças significativas entre a adição direta e a escalonada do álcool. Os efeitos da adição de álcool só foram observados na ausência de t-butanol. O rendimento máximo em ésteres etílicos atingido foi cerca de 66% após 4h de reação com Novozym 435 na presença de solvente.

Palavras-chave: Biodiesel. Lipase. Solventes orgânicos. Alcoólise. Óleo de soja.

ABSTRACT

In this research, the enzymatic alcoholysis of soybean oil was investigated by using commercial immobilized lipases: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM and Novozym 435 as catalysts. The reactions were carried out in a closed batch reactor with constant stirring and coupled with condenser. The influence of t-butanol, type of enzyme, molar ratio (alcohol/soybean oil) and temperature on biodiesel yield were evaluated. The ethanolysis of soybean oil by stepwise additions of ethanol was also investigated. The best conditions were obtained in t-butanol presence with ethanol/oil molar ratio of 3, temperature of 50°C and 5 wt.% Novozym 435. For the reactions carried out with t-butanol, the effects of stepwise alcohol addition were not observed, but it was realized in t-butanol absence. The maximum biodiesel yield achieved was 66% after 4h of reaction with Novozym 435 in t-butanol system.

Keywords: Biodiesel. Lipase. Organic solvents. Alcoholysis. Soybean oil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Etapas da reação de transesterificação.....	25
Figura 1.2	Diagrama de blocos do processo de transesterificação.....	27
Figura 1.3	Efeito da razão molar metanol/ óleo sobre o grau de conversão em metiléster.....	38
Figura 1.4	Efeito da concentração do t-butanol sobre o grau de conversão em metiléster.....	40
Figura 1.5	Efeito da temperatura na taxa inicial [mol L ⁻¹ (g enzima ⁻¹) min ⁻¹] da produção de linoleato de metila.....	43
Figura 3.1	Mini reator.....	48
Figura 3.2	Rotavapor.....	49
Figura 4.1	Efeito do tipo de enzima no rendimento em ésteres alquílicos obtidos após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão estequiométrica dos reagentes), catalisada por lipases comerciais imobilizadas a 3% m/m, a 50°C, com adição escalonada do etanol (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação.....	63
Figura 4.2	Efeito da concentração da enzima comercial Lipozyme RM IM (% m/m) no rendimento em ésteres após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3) a 50°C.....	64
Figura 4.3	Efeito da concentração da enzima comercial Lipozyme TL IM (% m/m) no rendimento em ésteres após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3) a 50°C.....	65
Figura 4.4	Efeito da temperatura no rendimento em biodiesel obtido após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação), catalisada por Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM (3% m/m).	67

Figura 4.5	Efeito da adição direta e escalonada do etanol e do uso de t-butanol 30% m/m como solvente no rendimento dos ésteres alquílicos (5% m/m de Novozym 435), na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol, empregando razão óleo/etanol de 3 : 1, a 50°C.....	68
Figura 4.6	Efeito da razão etanol/óleo (R=3 e R=6) e adição de t-butanol 30% m/m como solvente no rendimento dos ésteres alquílicos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, empregando Novozym a 5% m/m, a 50°C.....	71
Figura 4.7	Efeito da adição de mistura de lipases no rendimento em ésteres, em mini reator na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool, a 50°C, na ausência de t-butanol.....	72
Figura 4.8	Efeito da mistura de lipases comerciais imobilizadas no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3) a 50°C, após 4h de reação.....	74
Figura 4.9	Efeito da forma de adição de álcool (escalonada ou direta) no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3) empregando mistura de lipases comerciais imobilizadas a 5% m/m (1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM), a 50°C e t-butanol (30% m/m)	75
Figura 4.10	Efeito da razão molar na presença de t-butanol (30% m/m) no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/ óleo igual a 3 e a 6, com adição escalonada) a 50°C, empregando a mistura de lipases comerciais imobilizadas a 5% m/m (1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Propriedades e sua importância para um biodiesel de qualidade	20
Tabela 1.2	Propriedades complementares e sua importância para um biodiesel de qualidade	21
Tabela 1.3	Valores médios do biodiesel e do diesel N ^o 2	23
Tabela 1.4	Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais	28
Tabela 1.5	Comparação das rotas metílica e etílica	29
Tabela 1.6	Solventes usados em ordem crescente de compatibilidade com o sistema reacional em estudo	41
Tabela 1.7	Efeito da vazão na produção de éster metílico em reator contínuo	44
Tabela 3.1	Equipamentos utilizados na transesterificação entre óleo de soja com etanol usando Lipozyme TL IM, RM-IM e Novozym 435	47
Tabela 4.1	Composição em ácidos graxos do óleo de soja desodorizado	59
Tabela A.1	Especificação do biodiesel	86
Tabela B.1	Composição química de gorduras e óleos láuricos típicos	89
Tabela B.2	Composição química de óleos vegetais típicos	89
Tabela C.1	Conteúdo típico de gomas de alguns óleos	93
Tabela C.2	Composição dos fosfatídeos (sem o óleo) para óleo de soja	94
Tabela C.3	Composição de ácidos graxos de óleo de soja	97

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Biodiesel – Definição	18
1.2	Propriedades e especificação do biodiesel	18
1.3	Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel	21
1.4	A questão das emissões resultantes da queima do biodiesel	23
1.5	Obtenção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo vegetais com álcool	25
1.5.1	<u>Processo industrial</u>	26
1.5.1.1	Catalisadores empregados na transesterificação.....	30
2	OBJETIVOS	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Materiais	46
3.1.1	<u>Reagentes</u>	46
3.1.2	<u>Enzima</u>	46
3.1.3	<u>Equipamentos</u>	46
3.1.3.1	Mini reator.....	47
3.1.3.2	Reator rotavapor.....	48
3.2	Métodos e procedimentos experimentais	49
3.2.1	<u>Determinação da atividade</u>	49
3.2.2	<u>Produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja com etanol utilizando lipases</u>	50
3.2.2.1	Reações de transesterificação usando lipases em micro reator.....	50
3.2.2.2	Reações de transesterificação usando lipases em rotavapor.....	51
3.2.2.3	Experimentos realizados.....	52
3.2.3	<u>Análise cromatográfica</u>	54
3.2.4	<u>Determinação do índice de iodo</u>	55
3.2.5	<u>Determinação da quantidade de água</u>	56
3.2.6	<u>Determinação da acidez e do índice de acidez</u>	57
3.2.7	<u>Determinação da composição de ácidos graxos em óleos e gorduras</u>	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

4.1	Caracterização do óleo de soja	58
4.1.1	<u>Composição química</u>	58
4.1.2	<u>Índice de iodo</u>	59
4.1.3	<u>Teor de umidade</u>	60
4.1.4	<u>Índice de acidez e acidez</u>	61
4.2	Caracterização dos biocatalisadores	62
4.3	Produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja com etanol utilizando lipases	62
4.3.1	<u>Efeito do tipo de lipase</u>	62
4.3.2	<u>Efeito da concentração de enzima</u>	64
4.3.3	<u>Efeito da temperatura</u>	66
4.3.4	<u>Efeito da presença de solvente e da adição escalonada do álcool</u>	67
4.3.5	<u>Efeito da variação da razão molar etanol: óleo de soja</u>	69
4.3.6	<u>Efeito da mistura de enzimas</u>	72
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
5.1	Conclusões	78
5.2	Sugestões	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICES	86

INTRODUÇÃO

No Brasil, já existem estudos que tratam da seleção da oleaginosa mais promissora para a produção de biodiesel, avaliando a viabilidade produtiva e focando em parâmetros como: a porcentagem de óleo na oleaginosa, meses de colheita, rendimento em óleo (t/ha), produtividade média kg/ha, custos de produção e preços dos óleos. Dentre as principais culturas, a soja apresenta-se como a de maior potencial (FERUCCIO e DA SILVA, 2006).

A soja apresenta algumas vantagens como: a larga cadeia industrial de produção do óleo grau alimentício. O país é o segundo maior produtor mundial de soja (grãos), sendo responsável por aproximadamente 24% da oferta global do produto (FAO, 2005).

O complexo soja é responsável por 21% de tudo o que é exportado pelo agro negócio brasileiro, demonstrando a importância que a soja tem para um balanço positivo no saldo da balança comercial. O complexo soja é formado por soja em grãos, óleo de soja bruto, óleo de soja refinado e farelo de soja. De toda a soja exportada, 56,4% encontra-se como grão; 30,2% como farelo de soja; 10,8% como óleo de soja bruto; e 2,6% como óleo de soja refinado. Nota-se que mais de 50% da exportação é de matéria-prima, deixando com isso de se agregar valor ao produto e, como consequência, está se perdendo em faturamento (<http://www.agrural.com.br>).

No entanto, a restrição ao uso da soja na produção de biodiesel tem relação com o baixo conteúdo de óleos em seus grãos. A soja possui um teor de óleo que varia de 18 a 22% (teor médio de 20%), enquanto outros grãos apresentam teores acima de 40% como é o caso da colza, do amendoim e da mamona (<http://www.agrural.com.br>).

O rendimento de óleo por hectare da cultura da soja, considerando um teor médio de 20%, dependerá do rendimento de grãos por área, e será de 400 a 800 kg numa lavoura que produz de 2.000 a 4.000 kg/ha, respectivamente.

Dois aspectos fundamentais que devem ser considerados na utilização da soja na produção de biodiesel são a logística e a tributação. A logística deverá levar em conta a região e a localização das indústrias esmagadoras e produtoras de biodiesel e a distância do mercado consumidor. A tributação do biodiesel proveniente de soja, segundo as regras atuais, é de R\$ 0,07/litro, se proveniente de agricultura familiar, e de R\$ 0,22 se proveniente de agricultura intensiva. Tal tributação pode representar

desvantagem competitiva para o biodiesel frente ao diesel de petróleo (<http://www.agrural.com.br>).

Finalmente, considerando que a soja responde por 90% da produção de óleo vegetal no Brasil, o complexo deverá impulsionar a indústria de biodiesel redirecionando parte dos grãos exportados para a indústria esmagadora, agregando desta forma valor ao produto, seja este exportado na forma de biodiesel ou do farelo resultante do processamento dos grãos. Em resumo, a soja será uma das principais culturas na produção de biodiesel ajudando a estruturar essa indústria, podendo vir a ser substituída por outras oleaginosas mais viáveis em termos de rendimento em óleo durante o processo de estabelecimento deste novo mercado (<http://www.agrural.com.br>).

O uso direto de óleos vegetais como combustíveis não é recomendado em função de características como: alta viscosidade (10 a 20 vezes mais alta que a do diesel), alta temperatura de evaporação e por formarem depósitos nos injetores devido à combustão incompleta. Por isso, diversas alternativas têm sido consideradas para viabilizar o uso de óleos vegetais para fins carburantes, como: diluição, microemulsões; pirólise; craqueamento catalítico e transesterificação.

Dentre todas elas, a transesterificação aparece como a melhor escolha, pois as características dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito semelhantes as do diesel de petróleo e o processo de obtenção é relativamente simples. Além disso, os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos podem ser queimados diretamente nos motores a diesel sem a necessidade de adaptações (ao menos para misturas até B5), com formação mínima de depósitos no sistema de injeção.

A transesterificação enzimática surge como uma proposta alternativa centrada numa visão sustentável. Biocatalisadores são menos agressivos ao meio ambiente e quando imobilizados, podem ser reutilizados e não geram poluentes. O grande desafio, no entanto, é incrementar o rendimento do processo de produção de biodiesel empregando esses catalisadores, viabilizando o processo enzimático em larga escala.

Existem estudos na literatura que relatam o aumento da vida útil da enzima na transesterificação mediante a utilização de solventes orgânicos como o hexano, éter de petróleo e o t-butanol na reação de obtenção do biodiesel. Esses solventes seriam apenas facilitadores, ou seja, não participariam da reação. Por apresentarem

pontos de ebulição bem menores que o do produto de interesse, seriam facilmente removidos ao final da reação e reutilizados nas reações subseqüentes.

O presente trabalho visa estudar alternativas para aumentar a vida útil dos biocatalisadores na obtenção de biodiesel a partir de matérias primas abundantes em território nacional (etanol e óleo de soja), avaliando concomitantemente a sinergia da mistura de biocatalisadores, a otimização das condições de processo e, principalmente, o efeito do t-butanol no aumento do rendimento das enzimas imobilizadas na obtenção de biodiesel.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biodiesel - Definição

No Brasil, ficou estabelecido pela resolução ANP N° 7 de 19/03/2008 que o biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico ANP N°1/2008.

Biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos de enxofre e aromáticos, o biodiesel pode ser obtido por fontes domésticas como óleos residuais de frituras e culinária. Possui características similares ao diesel convencional, podendo ser utilizado em veículos sem necessidade de adaptações e seu uso pode ser integral ou através de misturas com o próprio diesel de petróleo (<http://www.biodiesel.org>).

1.2 Propriedades e especificação do biodiesel

Para um combustível ser viável tecnicamente, fatores como a combustibilidade, a compatibilidade ao uso/manuseio e a qualidade das emissões são determinantes.

A combustibilidade é a eficiência na produção de energia mecânica a partir da facilidade da combustão de uma substância. Para motores a diesel, está intimamente relacionada com o poder calorífico, com o índice cetano, com a viscosidade cinemática e com a tensão superficial.

A compatibilidade ao uso de biodiesel nos motores a diesel convencionais está associado ao tempo de vida útil do motor e de suas respectivas peças, visto que para um motor a diesel, o combustível serve também como lubrificante. A lubrificidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial (PARENTE, 2003). A compatibilidade ao manuseio do mesmo é um fator relacionado ao transporte, distribuição e armazenamento. Pontos de fluidez e fulgor, além da toxidez e da corrosividade são determinantes. A análise das emissões geradas a partir de sua utilização é fundamental, pois está diretamente associada à preservação ambiental, à qualidade do ar, à manutenção da vida em nosso planeta. A ausência de compostos sulfurados e de hidrocarbonetos aromáticos, tidos como importantes causadores de impactos ambientais, já indica emissões menos

importantes em termos de CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos) e particulados resultantes da queima de biodiesel em comparação ao diesel tradicional.

As Tabelas 1.1 e 1.2 apresentam a importância de algumas propriedades no estabelecimento de um biodiesel de qualidade.

Na Europa a normalização dos padrões para biodiesel é estabelecida pelas Normas DIN 14214 e nos Estados Unidos pelas Normas ASTM D-6751 (PARENTE, 2003). No Brasil, ficou estabelecida pelo artigo 1º no regulamento técnico ANP (ANP N° 1/2008). Foi definido que o biodiesel deverá ser adicionado na proporção de 3%, em volume, no óleo diesel tradicional, a partir de 1º de julho de 2008. No Apêndice A encontra-se a especificação atual do biodiesel (Resolução ANP N° 7 de 19.3.2008, DOU 20.3.2008).

Tabela 1.1 Propriedades e sua importância para um biodiesel de qualidade

Propriedade	Importância
Viscosidade	É uma medida da fricção interna ou resistência ao escoamento. Controla as características de injeção e circulação do combustível, podendo atingir valores elevados, prejudicando a atomização do spray de combustível e comprometendo o funcionamento preciso do sistema de injeção.
Ponto de <i>Flash</i> ou de Fulgor	É a temperatura de ignição do combustível, quando exposto a uma chama ou faísca. O biodiesel apresenta um índice superior ao óleo diesel mineral, o que o torna mais seguro, sobretudo no transporte, armazenamento e manuseio.
Ponto de Névoa e de Fluidez	Refletem a performance do mesmo em clima frio. O primeiro é a temperatura que o fluido começa a ficar turvo e não escoar livremente; o último, o fluido pára de escoar, causando obstrução de linhas, filtro, bomba e sistema de injeção. Esses parâmetros variam conforme a matéria prima utilizada na fabricação do biodiesel.
Número de Cetano (NC)	É um indicativo das características de ignição do combustível. O índice mede a facilidade da ignição nas condições de operação do motor. Quanto maior for o NC melhor será o desempenho da combustão, a estabilidade, gerando menores ruídos e emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não convertidos. O NC é calculado através da interpolação do desempenho de dois compostos: o hexadecano, que apresenta um NC igual a 100, e o heptametilnonano, cujo NC é igual a 15. A escala também mostra que cadeias de hidrocarbonetos lineares e saturadas tem NC mais elevado que cadeias ramificadas ou aromáticas com mesmo peso molecular e número de átomos de carbono. O biodiesel tem um NC superior ao do óleo diesel mineral, o que resulta em uma maior eficiência na combustão.
Poder Calorífico	É a relação da quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa. O biodiesel possui um poder calorífico 5% menor que o óleo diesel mineral, entretanto sua combustão é mais completa, o que representa um consumo de combustível equivalente.
Teor de Enxofre	O biodiesel é praticamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante prejudiciais ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. O teor de enxofre deve ser controlado para minimizar a corrosão e o desgaste, já que é corrosivo e provoca problemas físicos ao motor.

Fonte: DERMIBAS, 2006; MEHER, 2006; PARENTE, 2003

Tabela 1.2 Propriedades complementares e sua importância para um biodiesel de qualidade

Propriedade	Importância
Índice de Acidez	É especificado para garantir as propriedades peculiares de envelhecimento do combustível e, ainda, permitir um bom processamento.
Corrosividade	Tendência em promover a corrosão. A corrosividade do biodiesel neutro é nula, mas sob acidez elevada, o biodiesel apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação direta entre esse parâmetro e o número de acidez.
Água e Sedimentos, Cinzas e Glicerina Total e Livre	São indicadores de processamento de lavagem e separação. São tratados como impurezas no biodiesel e teores acima da especificação comprometem o funcionamento e a durabilidade do motor.
Resíduo de carbono	É um indicativo da tendência do combustível a formar depósitos, porque mostra a alta correlação com a presença de ácidos graxos livres, glicerídios, sabões, polímeros, ácidos graxos insaturados e impurezas inorgânicas.
Teor de álcool	Causa a deterioração acelerada de selos de borracha e gaxetas

Fonte: DERMIBAS, 2006; MEHER, 2006; PARENTE, 2003

1.3 Vantagens e Desvantagens da Utilização do Biodiesel

• Vantagens

Segundo Bozbas (2008), enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes vantagens em relação ao óleo diesel mineral:

- (a) Prolonga a vida útil do motor e reduz a necessidade de manutenção (o biodiesel tem melhores propriedades lubrificantes que o diesel de petróleo);
- (b) É menos tóxico e mais biodegradável;
- (c) Reduz a descarga de emissões gasosas (embora em algumas circunstâncias possa aumentar outras, como o teor de NO_x);
- (d) É eficiente, limpo, é uma energia alternativa 100% natural. Pode ser usado em motores a diesel sem que seja necessária qualquer conversão e ainda oferecendo a mesma performance do motor;
- (e) É virtualmente livre de enxofre e aromáticos, visto que são características típicas de combustíveis fósseis;

- (f) Tem alto número de cetano. Seu NC é geralmente maior que o do óleo diesel mineral. Quanto mais longas as cadeias dos ácidos graxos e mais saturadas forem suas moléculas maior o NC. O biodiesel produzido a partir de gorduras animais tem um NC maior que o produzido a partir de óleos vegetais (DERMIBAS,2006);
- (g) Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%. Os átomos de oxigênio presentes nas moléculas do biodiesel favorecem a completa combustão e, conseqüentemente, maior liberação de energia (RAMADHAS, 2005);
- (h) Possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional. Pequenas quantidades de biodiesel misturado ao óleo diesel mineral podem definitivamente melhorar o ponto de fulgor, conferindo à mistura maior segurança na estocagem e no transporte (RAMADHAS, 2005);
- (i) Possibilita a diminuição da miséria no campo, com inclusão social de milhares de famílias na cultura de oleaginosas, voltadas para a produção do biodiesel (PARENTE, 2003).

•**Desvantagens**

As desvantagens técnicas do biodiesel em relação ao diesel fóssil incluem problemas com o congelamento do combustível em clima frio, a redução da densidade energética e a degradação pela estocagem por longos períodos. Um problema adicional verificado nos veículos que utilizam pela primeira vez o biodiesel, mesmo quando misturado ao diesel mineral, é a remoção do depósito de hidrocarbonetos, que se acumula no fundo dos tanques de combustível. O biodiesel remove a deposição, causando constantes obstruções nos filtros de combustível dos veículos. Entretanto, uma manutenção inicial nos filtros pode reduzir tal transtorno (BOZBAS, 2008). Pode-se destacar também que o biodiesel:

- (a) Possui maior viscosidade, mas em níveis praticamente irrelevantes, não prejudicando a atomização do combustível no sistema de injeção (BOZBAS, 2008);
- (b) Apresenta menor capacidade calorífica. A quantidade de O₂ na cadeia diminui a capacidade calorífica, mas em contrapartida, melhora a ignição e a combustão (BOZBAS, 2008);
- (c) Acarreta maiores emissões de NO_x (NABI *et al.*, 2006);
- (d) Tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (RAMOS, 1999). Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um

custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento.

Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, de forma a se ter ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não podendo conter traços de glicerina, de catalisador, álcool ou solventes.

A Tabela 1.3 apresenta valores médios comparativos entre o biodiesel e o diesel de petróleo.

Tabela 1.3 Valores médios do biodiesel e do diesel N°2

Propriedade	Biodiesel	Diesel N°2
Peso Específico (kg/L)	0.87 – 0.89	0.84 – 0.86
Calor de Combustão (MJ/kg)	39.3-39.8	45.3 –46.7
Ponto de Fulgor (K)	408 -423	325 - 350
Ponto de Névoa (K)	262 - 289	256 -265
Ponto de Orvalho (K)	258 - 286	237 -243
Viscosidade Cinemática (313K)	3,7 – 5,8	1,9 – 3,8
Cinzas (%p/p)	0.002 – 0.01	0.06 – 0.1
Enxofre (%p/p)	0.0000 –0.00024	0.04 – 0.1
Número de Cetano	46 -70	47 – 55

Fonte: BOZBAS, 2008

1.4 A questão das emissões resultantes da queima do biodiesel

Ramadhas *et al.*, 2005 observaram que as descargas de emissões gasosas são afetadas pelo uso do biodiesel. Material particulado, hidrocarbonetos oriundos da queima incompleta, monóxido de carbono e teores de enxofre são significativamente inferiores em descargas gasosas tendo o biodiesel como combustível (NABI, 2005). Entretanto, um aumento dos níveis de NO_x é revelado com a utilização do biodiesel. Atualmente, observa-se um esforço crescente por parte dos pesquisadores na compreensão das características de motores movidos a biodiesel associadas à tecnologia de produção desse combustível (RAMADHAS, 2005).

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário pesado oferece grandes vantagens para o meio ambiente, principalmente em grandes centros urbanos, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do óleo diesel (LAURINDO, 1998) .

Ramadhas *et al.*, 2005 mostraram que as emissões de CO e CO₂, compostos de enxofre e material particulado foram inferiores às do diesel convencional. No entanto, os níveis de emissões de gases nitrogenados foram maiores para diferentes tipos de biodiesel (SOMMAVILLA, 1998).

A emissão de hidrocarbonetos proveniente da utilização do biodiesel de óleo de soja é, de um modo geral, inferior à do diesel convencional. Por exemplo, em motores turbinados que utilizam trocadores de calor para aquecer o ar de admissão em baixas cargas, foi observada uma redução nominal de 40%. Também, ao se comparar as emissões de fumaça provenientes do óleo diesel convencional e vegetal transesterificado, verificou-se nitidamente que os menores índices corresponderam ao uso de óleo transesterificado, principalmente acima de 4000 rpm. Esse comportamento, demonstrado para biodiesel de piqui, foi também observado para biodiesel de outras matérias-primas. Já no caso da combustão do biodiesel, acredita-se que a emissão de aldeídos possa atingir valores 5-10 vezes maiores que os obtidos na combustão do diesel (MIC, 1985)

O odor proveniente da queima dos ésteres de óleo vegetal, sensivelmente diferente daquele do óleo diesel, tem sido considerado como aceitável por algumas pessoas, mas pouco agradável para outras. Por outro lado, a ausência de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina os odores típicos desses, além de minimizar efeitos deletérios ao catalisador, se presente.

Foi testada em Curitiba – PR, em 1998, a utilização do biodiesel de óleo de soja na frota de transporte coletivo da cidade. O biodiesel, que teria sido doado pela "American Soybean Association", foi misturado ao diesel convencional na proporção de 20%, com o propósito de verificar a eficiência desse combustível na redução da poluição ambiental. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes montadoras durante três meses consecutivos e, ao final dos trabalhos, constatou-se uma redução média de fumaça em torno de 35% (ZAGONEL, 1999).

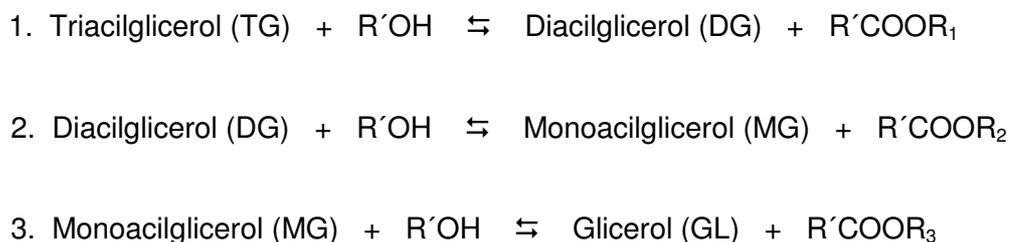
Os testes realizados em Curitiba foram também acompanhados por uma pesquisa de opinião pública, diretamente orientada, em abordagem não induzida, à identificação dos possíveis benefícios que o biodiesel pudesse ter causado na qualidade do ar em terminais de transporte coletivo do município, particularmente nos períodos de pico. Dos 390 usuários que responderam ao questionário, 55% declararam que a poluição do ar diminuiu nos terminais, enquanto que 58% responderam que o mau cheiro no terminal também havia diminuído (SOMMAVILLA,

1998). Tais resultados foram considerados bastante expressivos, considerando-se que apenas 20% dos ônibus que circulavam no terminal estavam abastecidos com a mistura B20.

1.5 Obtenção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo vegetais com álcool

Óleos vegetais podem ser usados como combustíveis alternativos, no entanto são extremamente viscosos, atingindo valores de 10 a 20 vezes mais elevados que o diesel convencional (DERMIBAS, 2006). A transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta surgiu com o propósito de reduzir a viscosidade inicial dos óleos vegetais, tornando-os próprios para uso como combustível e é a principal rota para a produção de biodiesel.

Transesterificação ou alcoólise é a reação química entre triglicerídeos e álcool em presença de catalisador para produzir ésteres alquílicos que constituem o biodiesel. A longa e ramificada cadeia de moléculas dos triglicerídeos são transformadas em ésteres e glicerol. O processo de transesterificação consiste na seqüência de três reações consecutivas e reversíveis que são a conversão de triglicerídeos a diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos a monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são convertidos em glicerol e éster (alquiléster), este último apresenta propriedades comparáveis ao diesel de petróleo (RAMADHAS, 2005). A Figura 1.1 apresenta as três etapas da reação.



Fonte: FUKUDA, KONDO e NODA, 2001; BARNWAL e SHARMA, 2005

Figura 1.1 Etapas da reação de transesterificação

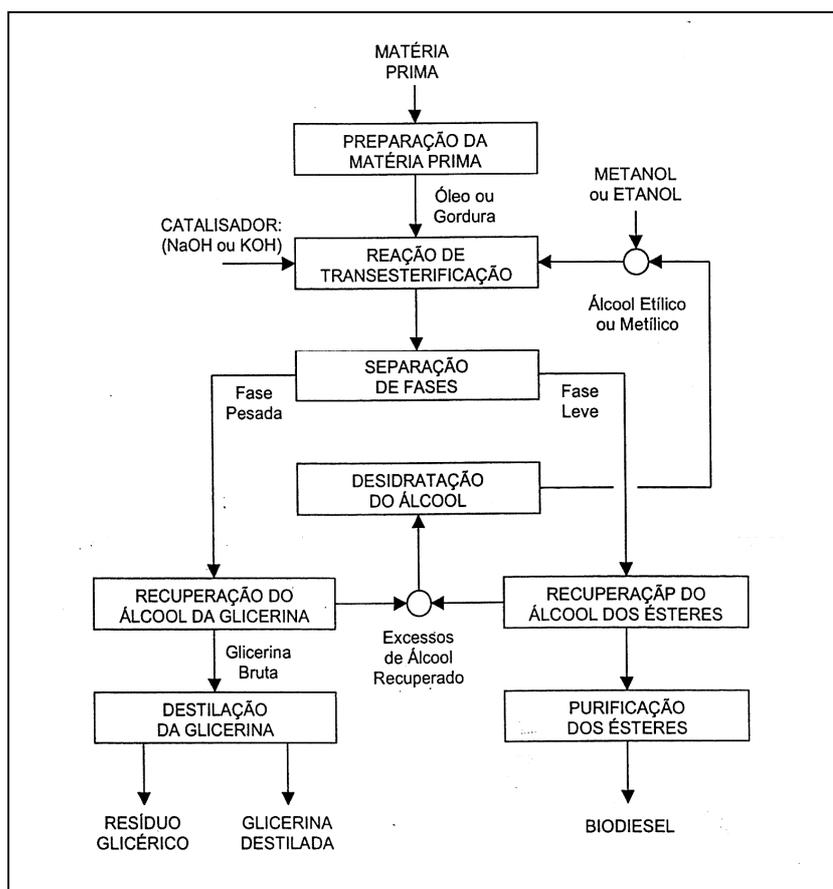
A transesterificação é uma reação de equilíbrio, na qual uma grande quantidade de álcool deve ser usada para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos. As variáveis mais importantes que influenciam a conversão e a velocidade

da reação de transesterificação para a produção de biodiesel são: a razão molar óleo/álcool, a temperatura de reação, a velocidade de agitação e a presença de impurezas.

Um catalisador é freqüentemente utilizado para aumentar a velocidade e o rendimento da reação. A transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos como heterogêneos. Nos homogêneos, estão incluídos os ácidos e as bases. As bases mais usadas são os hidróxidos de sódio ou de potássio e o metóxido de sódio. Já os catalisadores ácidos mais conhecidos são o ácido sulfúrico e o sulfônico. Finalmente, nos catalisadores heterogêneos incluem-se as enzimas imobilizadas, os silicatos de titânio, metais alcalinos terrosos, as resinas de troca iônica, as zeólitas, entre outros (MEHER, 2006; VICENTE, 2004).

1.5.1. Processo Industrial

O método mais utilizado industrialmente para a fabricação de ésteres, normalmente metílicos, é a transesterificação de óleos vegetais com metanol em excesso, empregando um catalisador normalmente inorgânico e homogêneo. A Figura 1.2 apresenta um diagrama geral do processo de transesterificação de óleos e gorduras para a obtenção do biodiesel:



Fonte: PARENTE, 2003

Figura 1.2 Diagrama de blocos do processo de transesterificação

- **Preparação da Matéria Prima**

O objetivo desta etapa do processo é ajustar as propriedades da matéria prima para se obter a máxima conversão na reação de transesterificação.

Os óleos vegetais consistem de 90 a 98% em triglicerídeos, de 1 a 5% em ácidos graxos livres e de pequenas quantidades de mono- e diglicerídeos (BARNWAL, 2005). Podem ser extraídos de sementes ou de frutos de plantas oleaginosas.

Em se tratando da catálise básica, o óleo ou gordura deve ter níveis mínimos de acidez e de umidade para uma reação efetiva, o que é possível submetendo-o à neutralização com soda cáustica, lavagem e finalmente a desumidificação, por aquecimento e vácuo (PARENTE, 2003).

A origem dos óleos vegetais se reflete basicamente na composição e na natureza dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Assim, os óleos de

espécies vegetais diferentes apresentam composição em ácidos graxos e propriedades distintas (VIEIRA, 2005). A Tabela 1.4 mostra a composição química típica de alguns dos principais óleos vegetais. O Apêndice B apresenta a composição de outros óleos comerciais.

Tabela 1.4 Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais

Ácido graxo	Tipo de óleo vegetal			
	Soja	Colza	Algodão	Girassol
Palmítico (C16:0)	11,75	3,49	11,67	6,8
Esteárico (C18:0)	3,15	0,85	0,89	3,23
Oléico (C18:1)	23,26	64,4	13,27	18,93
Linoléico (C18:2)	55,53	22,3	57,51	73,73
Linolênico (C18:3)	6,31	8,23	0	0

Fonte: RAMADHAS, 2005

Óleos que apresentam elevados teores de ácido linoleico (C18:2) e/ou linolênico (C18:3), caso do óleo de girassol e do óleo de soja, apresentam conseqüentemente elevados índices de iodo e portanto, podem incidir na reprovação do biodiesel se avaliado pela Norma DIN 14214 da União Européia, que determina valores inferiores a 120g I₂/100g. Justifica-se a especificação da União Européia em função da maior disponibilidade do óleo de colza naquela região. A Norma DIN 14214 especifica o índice de iodo mais como uma forma de caracterizar o biodiesel produzido na Europa do que restringir a obtenção do biocombustível a partir de outras fontes vegetais. Recentemente esta Norma sofreu uma revisão, na qual a especificação para o índice de iodo passou de 115g I₂/100g para 120g I₂/100g (VICENTE, 2004).

Normalmente, a rota metélica é mais vantajosa que a etélica, bastando comparar os dados econômicos apresentados na Tabela 1.5 (PARENTE, 2003).

Além desses dados, o uso do metanol é mais vantajoso, visto que permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação com etanol é complicada porque requer um álcool livre de água, assim como um óleo com baixa quantidade de água a fim de se obter a separação do glicerol. O fato do etanol formar uma mistura azeotrópica com a água dificulta a sua separação para retorno ao processo. O metanol é mais usado em vários países também em função do menor preço. No Brasil, a importância do álcool etélico no mercado energético é bem conhecida, além da vantagem de se usar o etanol anidro, uma vez que já é produzido em grande escala para ser adicionado à gasolina (PARENTE, 2003)

Tabela 1.5 Comparação das Rotas Metílica e Etílica

Quantidades e condições usuais médias aproximadas	Rotas de processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1000 litros de biodiesel.	90 Kg	130 Kg
Preço médio do álcool (US\$/ Kg) no mercado internacional	190	360
Excesso recomendado de álcool recuperável por destilação após reação.	100%	650%
Temperatura recomendada de reação.	60°C	85°C
Tempo de reação.	45 min	90 min

Fonte: PARENTE, 2003

- **Separação das Fases**

Os ésteres produzidos na transesterificação podem ser separados por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta com excessos de álcool, catalisador (KOH ou NaOH), água e de impurezas oriundas da matéria prima. A fase mais leve é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, de acordo com a natureza do álcool utilizado e impurezas oriundas do óleo vegetal (PARENTE, 2003; BARNWAL & SHARMA, 2005).

- **Recuperação do Álcool da Glicerina**

A fase mais pesada, contendo água e álcool (metanol ou etanol), é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta os constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Os excessos residuais de álcool, por apresentarem quantidades significativas de água são separados por destilação. Para a separação do metanol da água, o processo é simples, uma vez que não ocorre o fenômeno de azeotropia, que ocorre com o etanol e ainda, o metanol possui grande volatilidade relativa. O etanol, além de formar azeótropo com a água, possui um ponto de ebulição elevado, dificultando a separação (PARENTE, 2003).

- **Purificação dos Ésteres**

Os ésteres deverão ser lavados, centrifugados e desumidificados posteriormente. O biodiesel formado deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para motores do ciclo diesel (APÊNDICE A).

- **Destilação da Glicerina**

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um subproduto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização do produto purificado. A purificação é feita por destilação à vácuo, resultando em um produto límpido e transparente.

1.5.1.1 Catalisadores Empregados na Transesterificação

Poucos estudos encontrados na literatura tratam da obtenção de biodiesel sem o uso de catalisadores. Isso ocorre pois, nesses casos, há sempre a necessidade de se operar a altas temperaturas e pressões para aumentar o rendimento do processo, o que inviabiliza a industrialização (MA *et al.*, 1999).

Os catalisadores empregados no processo de transesterificação de triglicerídeos podem ser homogêneos ou heterogêneos e são classificados como alcalinos, ácidos e enzimáticos.

➤ **Homogêneos**

Dentre os catalisadores homogêneos estão incluídos os ácidos e as bases. Os catalisadores básicos são mais comuns, visto que o processo é mais rápido e as condições de reação são moderadas (FREEDMAN *et al.*, 1984). A reação de transesterificação em meio alcalino é cerca de 4000 vezes mais rápida que a catalisada por ácidos (FUKUDA, 2001). Dentre os alcalinos, os mais efetivos são o hidróxido de sódio, o metóxido de sódio, o hidróxido de potássio e o metóxido de potássio (MA *et al.*, 1999). A eficiência dos metóxidos, de sódio ou de potássio, é maior que a dos respectivos hidróxidos, pois os últimos reagem com o álcool e formam água, favorecendo a formação de sabões, mas ainda assim são os catalisadores mais usados por serem mais baratos.

Assim, no processo de metanólise alcalina, normalmente são usados como catalisadores o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, ambos em concentrações

que variam de 0,4 a 2% (m/m) em relação ao óleo. Óleos brutos ou refinados com 1% desses catalisadores, separadamente, resultaram em excelentes conversões (TOMASEVIC *et al.*, 2003). Entretanto a utilização desses catalisadores na transesterificação de óleos vegetais com teor de acidez significativo produz sabões, devido à neutralização desses ácidos graxos livres presentes no óleo, aumentando a viscosidade do meio e podendo formar um gel. A presença de umidade e CO_2 também compromete a conversão. Essas reações bilaterais consomem catalisador, diminuem o rendimento na produção de biodiesel e dificultam as etapas subsequentes de separação e purificação.

A neutralização de ácidos graxos livres pode ser evitada através do uso de óleos vegetais com teores inferiores a 0,5% de ácido graxo livre. No entanto, as matérias primas mais baratas têm elevados teores de ácidos graxos livres. Foi observado que a reação de saponificação somente ocorre quando o catalisador é o hidróxido de sódio ou de potássio, pois eles contêm o grupo hidroxila (OH) necessário para esta reação. Já os metóxidos básicos têm o íon hidroxila somente como uma impureza e, neste caso, não produzem sabões através da saponificação dos triglicerídeos (FREEDMAN *et al.*, 1984) .

Do mesmo modo, a formação de sabões também pode ser evitada pelo uso de catalisadores ácidos que promovem a reação de esterificação dos ácidos graxos livres para produzir os respectivos ésteres metílicos, aumentando o rendimento do biodiesel; todavia, a transesterificação ácida é muito mais lenta que a básica e, além disso, necessita de condições mais enérgicas de temperatura e pressão (FREEDMAN *et al.*, 1984; SCHWAB *et al.*, 1987).

Dos catalisadores ácidos mais efetivos usados na transesterificação, estão incluídos os ácidos: sulfúrico, fosfórico, clorídrico ou sulfônico. Embora cineticamente desfavorável, a catálise ácida é mais apropriada para a conversão de óleos com elevados teores de ácidos graxos livres e umidade (FUKUDA, 2001).

Estudos sobre a utilização de catalisadores ácidos alternativos têm apresentado bons resultados, trazendo muitas opções para obtenção de alquilésteres. Soriano *et al.* (2008) estudaram a transesterificação do óleo de canola com metanol, na presença de tetrahydrofurano (THF) como solvente, através da catálise homogênea com ácidos de Lewis (AlCl_3 ou ZnCl_2). Seus experimentos revelaram que o AlCl_3 catalisou tanto a reação de esterificação dos ácidos graxos livres de cadeia longa quanto a reação de transesterificação dos triglicerídeos com o metanol. Os rendimentos de processo

variaram com o tempo de reação, razão molar etanol/ óleo, temperatura e a presença de THF como solvente. A condição ótima de reação que revelou 98% de conversão em metilésteres foi: razão molar metanol/ óleo igual a 24, temperatura de 110°C, 18 horas, 5% de AlCl_3 e razão volumétrica THF/ metanol igual a 1,25. Esse processo catalítico se mostrou como uma alternativa promissora para obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais de baixo valor agregado (elevados teores de ácidos graxos livres) e, portanto, mais baratos.

Uma outra desvantagem da utilização de catalisadores ácidos homogêneos é o custo dos equipamentos, que devem ser produzidos com material inoxidável para prevenir a corrosão.

➤ **Heterogêneos**

Recentemente tem sido observado um grande desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, principalmente porque a catálise heterogênea simplifica e economiza muito no pós-tratamento dos produtos (separação e purificação). Ao mesmo tempo, catalisadores heterogêneos não produzem sabões através da neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos. Entretanto são necessárias condições extremas de reação para se atingir rendimentos e tempos de reação favoráveis comparados ao uso de catalisadores alcalinos (VICENTE *et al.*, 1998).

O uso de catalisadores heterogêneos oferece uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, sobretudo na aplicação industrial, pois viabiliza o processo contínuo e reduz custos de separação, de purificação e de tratamento de efluentes, além de não serem corrosivos. Entretanto, alguns desses catalisadores são de alto custo (ex.: alcóxidos de titânio), tóxicos (metais pesados) e podem ter redução de sua atividade em presença de água (metais de transição). Alguns óxidos de metais, como estanho, cálcio, magnésio e zinco, são catalisadores conhecidos, mas atuam, na verdade, de acordo com um mecanismo homogêneo e geram sabões ou gliceratos de metais (VICENTE *et al.*, 1998).

Bournay *et al.* (2005) estudaram um processo contínuo de transesterificação empregando um catalisador heterogêneo que consistiu de uma mistura de óxidos de zinco e alumínio que promovem a reação de transesterificação sem perda de catalisador. A reação foi realizada em temperatura e pressão maiores do que as utilizadas em processos catalíticos homogêneos, com um excesso de metanol que

foi vaporizado e reciclado, retornando ao processo com metanol virgem. A conversão química requerida para produzir biodiesel dentro das especificações européias foi alcançada em dois estágios sucessivos de reação e separação do glicerol, de maneira a alterar o equilíbrio da metanólise.

A seção catalítica incluiu dois reatores de leito fixo, alimentados com óleo vegetal e metanol a uma dada proporção. Excesso de metanol foi removido de cada reator por evaporação parcial. Na seqüência, ésteres e glicerol foram separados em um decantador. O glicerol remanescente foi coletado e o metanol residual foi removido por evaporação. Para obter biodiesel em conformidade com as normas européias, os últimos traços de metanol e glicerol devem ser removidos. A purificação do éster metílico foi realizada em um segundo decantador, no qual o metanol remanescente é vaporizado sob vácuo, seguido de uma purificação final em um absorvedor para remover o glicerol solúvel no meio (Bournay et al., 2005).

Shu *et al.* (2007) estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol empregando zeólita modificada com La^{3+} . A zeólita beta foi preparada pelo método de troca iônica e usada para sintetizar o éter metílico. O $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ foi usado como precursor na incorporação do íon La^{3+} no interior da zeólita beta. A transesterificação foi conduzida em um reator batelada. Os resultados dos experimentos mostraram que a La/zeólita beta apresentou um rendimento superior e uma estabilidade maior em relação a zeólita beta convencional na produção de biodiesel. A condição ótima de processo empregada foi: razão molar metanol/ óleo igual a 14,5; temperatura de 60°C , por 4 horas e razão molar catalisador/ óleo igual a 0,011. O resultado foi uma conversão de 48,9% dos triglicerídeos em biodiesel contra 38% através do uso da zeólita beta como catalisador sob as mesmas condições de processo.

Zircônia sulfatada (SO_4/ZrO_2), zircônia com tungstênio (WO_3/ZrO_2) e óxido de estanho sulfatado (SO_4/SnO_2) foram estudados por Futura *et al.* (2004) para a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e metanol. As reações foram conduzidas de forma contínua em um reator de leito fixo contendo 4,0 gramas do catalisador previamente calcinado, sob temperatura variável entre 200 e 300°C , razão molar metanol/óleo igual a 40. A alimentação do leito foi realizada de forma independente, sendo ajustada uma vazão mássica de $4,4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ para o metanol e de $3,0 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ para o óleo de soja. O experimento realizado com (WO_3/ZrO_2) apresentou

uma conversão de 90% dos triglicerídeos em éter metílico, porém em temperaturas superiores a 250°C.

➤ **Enzimáticos**

Embora a transesterificação química, utilizando catalisadores alcalinos homogêneos, permita altos níveis de conversão de triglicerídeos em seus correspondentes ésteres metílicos em tempos reduzidos, ela também apresenta várias desvantagens, tais como: necessidade de matérias primas isentas ou com níveis reduzidos de umidade (< 0,10%) e ácidos graxos livres (preferencialmente abaixo de 0,5%), dificuldade na recuperação do glicerol, necessidade de remoção dos catalisadores ácidos ou alcalinos e necessidade de tratamento dos efluentes gerados e a interferência na reação, mediante a presença de água e ácidos graxos livres na matéria-prima (FUKUDA *et al.*, 2001)

Como alternativa à utilização de catalisadores químicos, vem sendo estudados processos de obtenção de biodiesel catalisados por enzimas, mais especificamente, lipases. As enzimas são proteínas capazes de aumentar a velocidade de reações termodinamicamente favorecidas através da diminuição da energia de ativação. São catalisadores biológicos extraídos de microorganismos, plantas e animais e utilizados em diversas aplicações industriais. Apresentam algumas vantagens importantes em relação aos catalisadores químicos, como o alto grau de especificidade, a capacidade de catalisar importantes reações em condições mais brandas de temperatura e de pressão, com menor número de reações laterais e, conseqüentemente, com altas conversões em produto e alta seletividade.

As enzimas exibem suas propriedades catalíticas de forma completa, somente quando estas apresentam uma estrutura conformacional estritamente definida, que depende das interações que se estabelecem entre elas e o meio que as cercam. Esta estrutura conformacional da molécula de enzima em solução está determinada pelas interações complexas que se estabelecem no interior da proteína, como também em sua superfície, tais como: pontes de hidrogênio, pontes de dissulfeto, forças de Van der Waals, interações eletrostáticas e hidrofóbicas (ILLANES, 1994).

As lipases são enzimas classificadas como triacilglicerol éster hidrolases (E.C. 3.1.1.3) e possuem função biológica de catalisar a hidrólise de ésteres, especialmente triglicerídeos de longa cadeia, para produzir ácidos graxos livres, di- e

monoglicerídeos e glicerol. As lipases também são capazes de catalisar a reação reversa de esterificação, de transesterificação (acidólise, interesterificação e alcoólise) e de aminólise em solventes orgânicos anidros, sistemas bifásicos e em soluções de micelas. O equilíbrio entre a reação direta (hidrólise) e as reações reversas (síntese) é controlado pela atividade da água na mistura reacional (VILLENEUVE *et al.*, 2000).

A especificidade é uma característica importante das lipases. Aproximadamente quatro classes de especificidades podem ser definidas (VAN DER PADT, 1993 *apud* LANGONE, 1998):

1. Especificidade em relação à classe de lipídeo, ao tipo de éster, como por exemplo, tri-, di- ou monoglicerídeo, colesterol éster, metil éster, entre outros.
2. Regioespecificidade que representa a especificidade em relação à posição da ligação éster numa molécula.
3. Especificidade em relação ao resíduo de ácido graxo, na qual a lipase é específica em relação ao comprimento da cadeia ou em relação à presença de dupla ligação nessa cadeia.
4. Estereoespecificidade que representa a habilidade da lipase em discriminar estereoisômeros, catalisando apenas a hidrólise ou a esterificação de um dos dois estereoisômeros.

As lipases podem ser não específicas ou apresentar dois tipos de especificidade em relação à posição da ligação éster na molécula de triglicerídeo: tipo sn-1,3 ou tipo sn-2. As lipases não específicas hidrolisam igualmente todas as três posições da ligação éster da molécula de triglicerídeo. A especificidade do tipo sn-1,3 está associada à liberação preferencial dos resíduos de ácidos graxos das posições terminais da estrutura do glicerol, enquanto que a especificidade do tipo sn-2 refere-se à liberação preferencial do resíduo de ácido graxo do átomo de carbono central.

O controle da quantidade de água nos sistemas reacionais empregando lipases é muito importante, porque esses processos são baseados na manipulação da constante de equilíbrio de reações termodinamicamente reversíveis onde há a participação da água.

Em meios não aquosos, a água representa um papel crucial de manutenção da atividade catalítica. As propriedades físico-químicas exibidas por uma enzima são direta ou indiretamente dependentes do papel da água nas interações não

covalentes (eletrostáticas, pontes de hidrogênio, Van der Waals e hidrofóbicas), as quais ajudam manter a estrutura conformacional cataliticamente ativa da enzima (ILLANES, 1994).

A água presente em meio orgânico pode estar dissolvida no solvente, ligada à enzima ou ao suporte da enzima imobilizada. A expressão da atividade catalítica enzimática não é possível de ser obtida em solventes orgânicos totalmente anidros, o que indica que é necessária alguma quantidade de água para que a catálise enzimática ocorra (ILLANES, 1994).

Quando as reações catalisadas por lipases são realizadas na presença de solvente orgânico, ele pode afetar a catálise enzimática em três modos diferentes. No primeiro modo, o solvente orgânico pode causar inibição ou desativação pela interação direta com a enzima. Neste caso, o solvente altera a conformação nativa da proteína através do rompimento das interações hidrofóbicas e das pontes de hidrogênio, o que reduz a atividade e a estabilidade da enzima. Este é o maior problema apresentado pelas enzimas solúveis em sistemas bifásicos e sistemas aquosos com concentrações baixas de solventes miscíveis em água.

No segundo modo, o solvente orgânico afeta a catálise enzimática através da interação com os substratos ou produtos da reação provocando a redução da atividade catalítica. Finalmente, o solvente orgânico pode interagir diretamente com a água essencial nas vizinhanças da enzima. Embora esta interação não possa afetar diretamente a enzima, ela causa conseqüências importantes para catálise enzimática (ILLANES, 1994).

Os solventes mais nocivos às enzimas são aqueles altamente polares e mais hidrofílicos (que têm afinidade pela água), pois são capazes de solubilizar grandes quantidades de água e de remover a camada de água essencial que envolve as enzimas, causando desativação e perda da atividade catalítica. Os solventes apolares e os solventes hidrofóbicos (que não têm afinidade pela água) apresentam uma menor capacidade de remover ou deformar a camada de água essencial às enzimas e provavelmente causam menor desativação.

A produção de biodiesel utilizando lipases apresenta como vantagens:

- As reações podem ser realizadas em baixas temperaturas (normalmente, abaixo de 60°C, e em algumas vezes, à temperatura ambiente);
- Proporcionam altos rendimentos em ésteres;

- Os valores da razão álcool/óleo são, de preferência, próximos ao valor estequiométrico, uma vez que o álcool pode causar inativação da enzima, o que implica em minimização das etapas de separação do álcool;
- A remoção do biocatalisador do meio reacional envolve apenas uma etapa de filtração;
- Catalisam as reações de transesterificação tanto em sistemas aquosos como não-aquosos (FUKUDA, 2001);
- Realizam simultaneamente as reações de transesterificação como a de esterificação e, portanto, podem ser utilizados em presença de altos teores de ácidos graxos;
- O glicerol pode ser facilmente removido sem qualquer processo complexo.

Com relação às desvantagens, a maior delas está no fato de, em geral, seu custo de produção ser significativamente superior ao da catálise alcalina, devido ao custo do biocatalisador.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre produção de biodiesel abordam a influência de alguns parâmetros na reação de transesterificação enzimática, tais como: razão molar álcool/óleo, tipo de lipase, tipo de álcool, temperatura, uso de solvente, dentre outros.

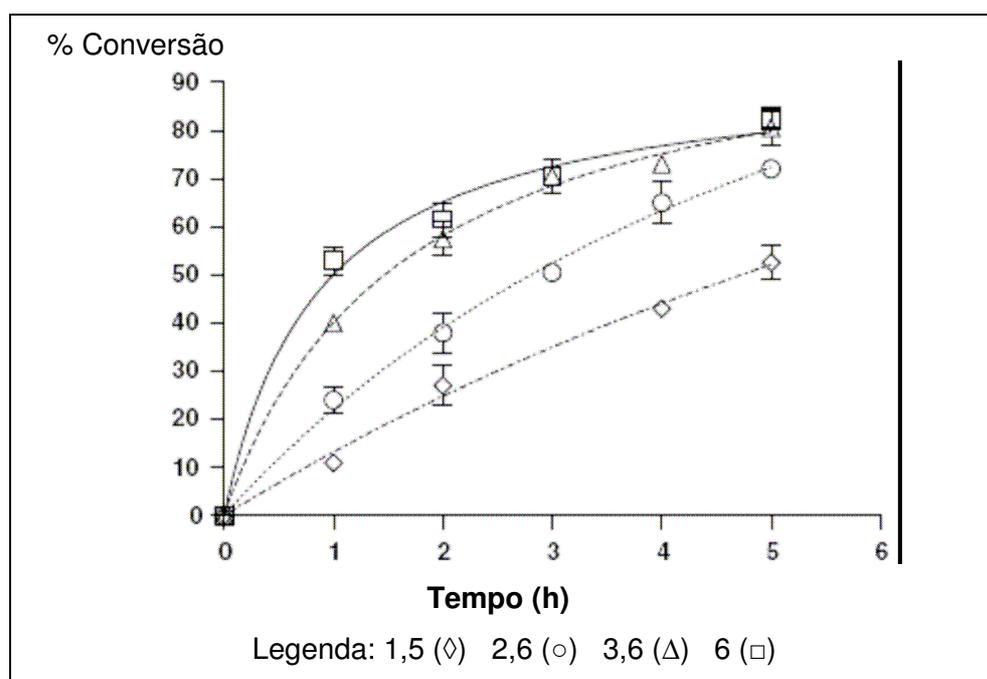
- Efeito da razão molar álcool/óleo

A razão molar de álcool em relação ao triglicerídeo é um dos principais fatores que afetam o rendimento em ésteres. A razão estequiométrica requer 3 mols do álcool para um mol do triglicerídeo para gerar 3 mols de éster alquílico e um mol de glicerina. Entretanto, dois aspectos devem ser analisados e avaliados experimentalmente quando possível. O primeiro está no fato da transesterificação ser uma reação de equilíbrio e, portanto, um excesso de álcool desloca o equilíbrio para a formação de produtos. Por outro lado, a enzima é sensível ao teor de álcool no meio, o que limita a utilização de grandes razões álcool/óleo.

Baseado no conceito de estequiometria ótima de reação, Soumanou & Bornscheuer (2003a) investigaram o efeito da razão molar álcool/óleo, a metanólise de óleo de girassol usando 10% (m/m) de lipase imobilizada na temperatura de 40°C e velocidade de agitação de 200 rpm. Os resultados obtidos mostraram que

conversões acima de 90% foram alcançadas usando a lipase imobilizada de *Pseudomonas fluorescens* (AK), com uma razão molar metanol/óleo de 4,5:1, entretanto as lipases imobilizadas de *Rhizomucor miehei* (RM) e *Thermomyces lanuginosa* (TL) apresentaram maiores conversões com razões molares metanol/óleo 3:1.

Royon *et al.* (2007) estudaram os efeitos da razão molar álcool/ óleo na transesterificação do óleo de algodão com metanol em um reator batelada em presença de t-butanol (12 mL), com 5 horas de reação, 300mg de enzima imobilizada Novozym 435, 18g de óleo à temperatura de 50°C. As razões molares metanol/ óleo testadas foram: 1,5; 2,6; 3,6 e 6; conforme a Figura 1.3. De acordo com esse estudo, foi concluído que a razão molar de 3,6 apresentou o maior rendimento ao final da reação (5h).



Fonte: ROYON *et al.*, 2007

Figura 1.3 Efeito da razão molar metanol/ óleo sobre o grau de conversão em metiléster

- Efeito da forma de adição do álcool

Segundo Shimada *et al.* (2002), normalmente as lipases atuam de forma eficiente quando a mistura é homogênea, ou seja, as substâncias são solúveis entre si. Dessa forma, quando se tem álcool insolúvel no sistema, por exemplo, formando gotas na fase oleosa, ocorre a inativação da lipase devido ao contato da enzima com a fase orgânica polar imiscível formada (álcool), uma vez que álcoois mais polares

apresentam menor solubilidade no óleo. Uma vez inativada a enzima, não há como recuperá-la, configurando um processo irreversível. Os autores investigaram a solubilidade de álcoois em óleos vegetais. Os álcoois com número de carbono maior que três foram completamente dissolvidos em triglicerídeos nas quantidades estequiométricas, porém a solubilidade de metanol e de etanol foi 1/2 e 2/3 da quantidade estequiométrica, respectivamente. Para evitar a desativação da lipase, a adição de metanol foi feita em três etapas sucessivas, atingindo uma conversão final de 97,3% após 48 horas.

Ratificando este conceito, Hernández-Martín e Otero, 2008 verificaram a interferência da forma de adição do álcool no rendimento da reação de transesterificação. Algumas enzimas são desativadas quando expostas à elevadas concentrações de álcool e, portanto, várias medidas para contornar este problema têm sido adotadas, dentre elas, a alcoólise escalonada, isto é, a adição do álcool em etapas, ao invés de uma única adição no início da reação.

Hernández-Martín e Otero (2008) sugerem que o volume ideal de álcool (etanol) vai depender tanto do tipo de enzima imobilizada empregada como de sua quantidade no meio reacional, sinalizando dessa forma, a importância no estudo de tais efeitos.

Bernardes *et al.* (2007) também verificaram que a adição escalonada do álcool aumentou o rendimento em biodiesel na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol empregando lipase comercial imobilizada Lipozyme RM IM. Os autores, no entanto, obtiveram rendimentos baixos em biodiesel quando o álcool empregado foi o metanol, mesmo com a adição escalonada do álcool. A utilização de etanol permitiu a obtenção de maiores rendimentos (~60%) após 8 horas da reação conduzida com Lipozyme a 7% m/m, à 40°C e utilizando a razão estequiométrica dos reagentes (3:1).

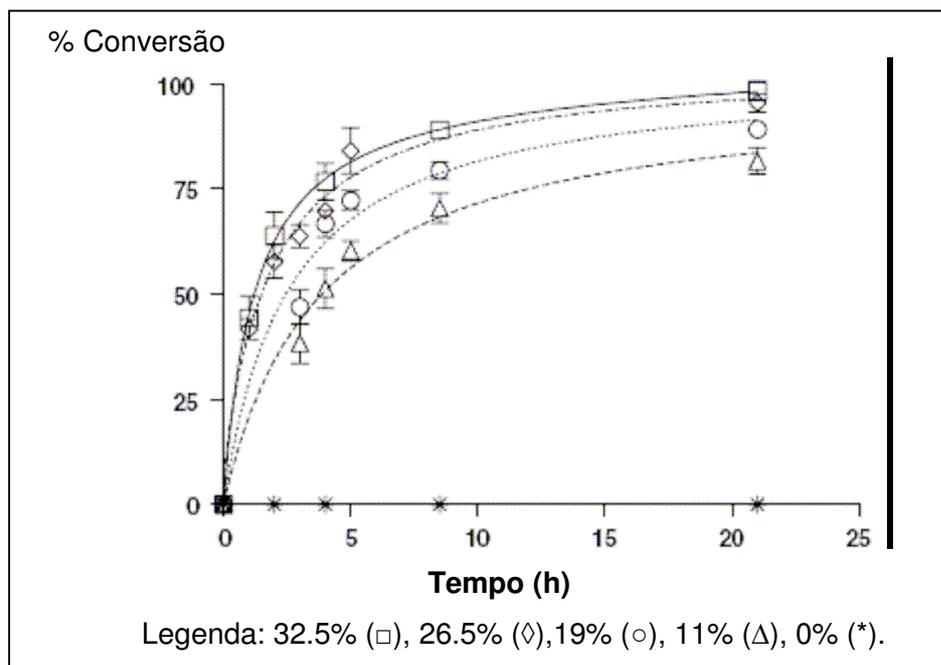
Soumanou & Bornscheuer (2003b) estudaram o efeito da adição escalonada do metanol na transesterificação de óleo de girassol usando lipases comerciais imobilizadas Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM a 10% (m/m) respectivamente, em sistemas livres de solventes a temperatura de 40°C e agitação magnética de 200 rpm. As reações foram iniciadas com razões molares: metanol/óleo iguais a 1 e após 5 e 10 h, 1 mol de metanol foi adicionado a cada sistema. Ao final de 30 horas, o resultado obtido foi a conversão de 80% em ésteres metílicos utilizando a Lipozyme RM IM e 60% utilizando a Lipozyme TL IM. Os ensaios anteriores foram realizados

também com a adição direta de metanol em vez da escalonada e razão molar: metanol/óleo também igual a 3 e os resultados alcançados foram conversões em torno de 40% e 30% considerando a Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM respectivamente.

- Efeito da utilização de um solvente

A utilização de solvente é uma opção que vem sendo estudada como forma de tornar o meio reacional homogêneo na reação de transesterificação de óleo com álcool. Royon *et al.* (2007) investigaram a obtenção de biodiesel, em reator batelada, a partir da metanólise de óleo de algodão, usando a lipase *Candida antarctica* como catalisador e t-butanol como solvente. Foi verificado que o t-butanol elimina o efeito inibidor que o metanol, não dissolvido no óleo, causa sobre a enzima no processo de transesterificação.

A Figura 1.4 ilustra o efeito da concentração de t-butanol na conversão do óleo de algodão e metanol em metiléster testada por Royon *et al.* (2006). Nesse estudo, verifica-se que as concentrações de 26,5% e 32,5% (em relação ao volume total dos reagentes) apresentaram os melhores resultados. Os experimentos foram realizados com as seguintes condições reacionais: razão metanol/óleo igual a 6, temperatura de 50°C, 18g de óleo de algodão, 300 mg de enzima imobilizada Novozym 435.



Fonte: ROYON *et al.*, 2007

Figura 1.4 Efeito da concentração do t-butanol sobre o grau de conversão em metiléster

Nie *et al.*, 2006 estudaram o efeito de solventes orgânicos na metanólise contínua de óleos para saladas, utilizando lipase de *Candida* sp. imobilizada em membrana têxtil. Foram testados solventes orgânicos com diferentes valores de $\log P$ para selecionar sua adequação na síntese de ácidos graxos em metiléster. Era esperado que solventes apolares tivessem um desempenho superior aos polares, visto que é conhecido que solventes orgânicos com $\log P$ (onde P é definido como a partição de um dado solvente entre água e octanol-1 num sistema bifásico) menor que 2 geralmente não são considerados adequados para biocatalisadores. Isto porque eles podem retirar a água essencial presente como uma fina camada ao redor da lipase que garante a conformação ativa da enzima. Solventes apolares como o hexano ($\log P = 3,5$) não são capazes de retirar água das enzimas, o que preserva a atividade catalítica. A Tabela 1.6 apresenta os solventes usados nos experimentos, acompanhados dos rendimentos em ésteres obtidos. O maior rendimento alcançado (96%) foi observado em presença de n-hexano, seguido por n-heptano e ciclohexano (94%). Em presença de um solvente polar, acetona, o rendimento foi de apenas 40%. Esses fatos reforçam o conceito de que solventes polares não são adequados para biocatalisadores.

Tabela 1.6 Solventes usados em ordem crescente de compatibilidade com o sistema reacional em estudo.

Solvente	Log P	Rendimento
Acetona	-0.24	40
Benzeno	2.0	63
Clorofórmio	2.0	83
Tolueno	2.5	85
Éter de petróleo	≈3	93
Ciclohexano	3.2	94
n-Hexano	3.5	96
n-Heptano	4.0	94

Fonte: NIE *et al.*, 2006

Soumanou & Bornscheuer (2003b) estudaram a influência de solventes orgânicos na metanólise de óleo de girassol usando lipases imobilizadas Lipozyme TL, Lipozyme RM IM e Amano AK. Foi verificado através desse estudo que a atividade das lipases imobilizadas está diretamente relacionada ao uso de solventes não-polares, resultando em conversões superiores a 60% em ésteres. Entretanto,

quando foi utilizado um solvente polar como a acetona, foi detectada uma baixa conversão em ésteres ($\approx 5\%$)

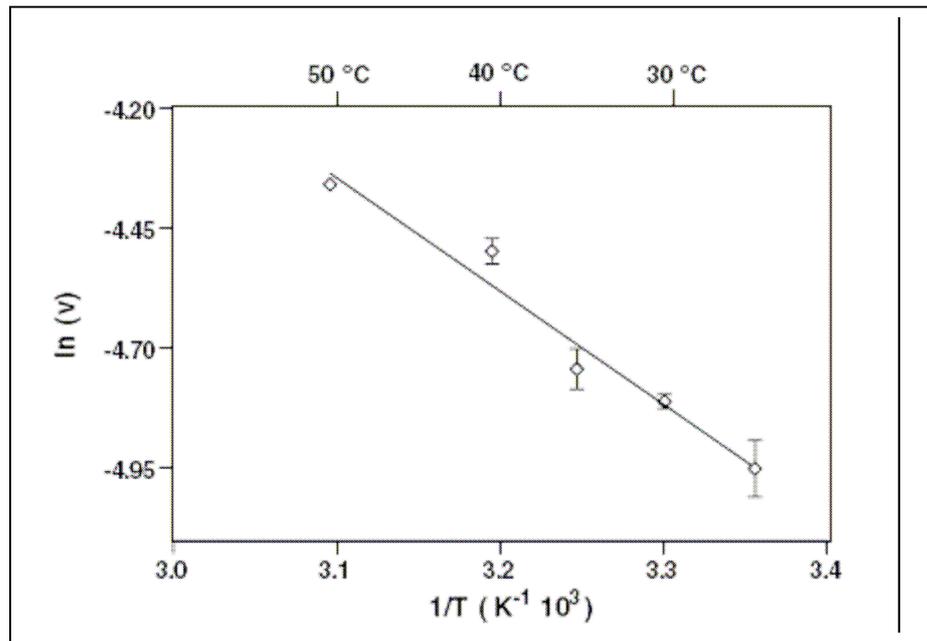
- Efeito da temperatura

A temperatura é outro parâmetro capaz de afetar a alcoólise de óleos vegetais usando lipases imobilizadas devido à possibilidade de desnaturação da enzima e de perda dos reagentes por volatilização. O efeito da temperatura sobre a síntese de biodiesel foi investigado por Köse *et al.* (2002) durante a reação de metanólise de óleo de semente de algodão na razão molar óleo/metanol de 1:4 usando lipase imobilizada de *Candida antarctica* a 30% (m/m) nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C. Após 7 horas de reação, o maior rendimento em ésteres metílicos foi de 91,5% na temperatura de 50°C.

Para efeito de comparação, no estudo da transesterificação de óleo de soja refinado com metanol (razão molar de 1:6) e utilizando 1% de NaOH, foram avaliadas três temperaturas, 32, 45 e 60°C. Após 10 minutos, o rendimento em ésteres foi de 64, 87 e 94% para temperaturas de 32, 45 e 60°C, respectivamente. Após 60 minutos de reação os valores encontrados foram praticamente os mesmos. A temperatura influenciou claramente a taxa de reação e o rendimento dos ésteres (MA *et al.*, 1999).

O efeito da temperatura foi investigado durante a alcoólise de trioleína (TO) com n-propanol catalisada pela lipase imobilizada de *Pseudomonas fluorescens*, na razão molar TO/n-propanol de 1:3 e nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. As maiores conversões em ésteres propílicos foram obtidas nas temperaturas de 50 e 60°C em 5 horas de reação. A atividade enzimática decrescia na temperatura de 70°C, apesar da estabilidade térmica da enzima aumentar devido à imobilização (ISO *et al.*, 2001).

Royon *et al.* (2007) investigaram o efeito da temperatura sobre a taxa de reação, na transesterificação do óleo de algodão com metanol em um reator batelada, utilizando t-butanol com solvente (12mL), com 5 horas de reação, 300g de enzima imobilizada Novozym 435, 18g de óleo nas temperaturas de 30, 40 e 50°C e concluiu que o maior poder catalítico da enzima testada foi a 50°C. A Figura 1.5 representa a relação da temperatura com a produção de metiléster.



Fonte: ROYON *et al.*, 2007

Figura 1.5 Efeito da temperatura na taxa inicial [mol L⁻¹(g enzima⁻¹) min⁻¹] da produção de linoleato de metila.

Os resultados mostrados na Figura 1.5 foram usados para determinar o efeito da temperatura na taxa de reação, onde v é a taxa inicial da reação expressa em mol de linoleato de metila L⁻¹ (g de enzima)⁻¹ min⁻¹. Como o $\log v_i$ *versus* T^{-1} gera uma gráfico linear, uma energia de ativação de 19 ± 2 kJ/mol foi calculada e representa a reação:



Entretanto, esta é a energia de ativação global porque TAG é a mistura de substratos e isto não pode ser apontado para qualquer taxa constante porque o mecanismo da reação ainda não foi determinado.

A produção de biodiesel empregando lipases em sistema contínuo também vem investigada. Royon *et al.* (2007) investigaram o efeito da vazão sobre o grau de conversão do óleo em éster metílico, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.7. A estabilidade operacional da lipase foi testada com a razão molar metanol/ óleo igual a 6, concentração de t-butanol igual a 32,5%v/v, vazão molar de 9,6 mL.h⁻¹ (g enzima)⁻¹, gerando uma conversão de óleo de 95%. Isto corresponde a produtividade em éster metílico de 4g. h⁻¹ (g enzima)⁻¹. O sistema foi operado por 500 horas sem perda apreciável na conversão de substrato, cujo valor se manteve a

95% durante todo o experimento. Esse resultado é essencial para viabilizar a aplicação prática do processo enzimático, visto que o custo da enzima é alto, logo, sua otimização operacional representa uma redução no custo de produção de biodiesel.

Tabela 1.7 Efeito da vazão na produção de éster metílico em reator contínuo

Vazão [ml h⁻¹(α enzima)⁻¹]	Conversão Me^a(%)
9.6	95 ^b
12	74
14	60
18	53

Fonte: ROYON *et al.*, 2007

^a ME: Linoleato de metila + Oleato de metila + Palmitato de metila

^b Desvio padrão de ME foi menor que 2%

Dos resultados apresentados pode-se concluir que o uso de t-butanol como solvente na produção enzimática de biodiesel a partir do óleo de algodão tem as seguintes vantagens:

- a) Na presença desse solvente altas taxas de reação e rendimento foram atingidas. A quantidade de enzima requerida para catalisar a reação por períodos razoáveis de tempo é mais baixa que em outros sistemas;
- b) Processo simples - apenas uma única etapa para fabricar biodiesel de maneira contínua;
- c) Não necessita etapa de regeneração de catalisador para a reutilização da lipase e a lipase apresenta alta estabilidade operacional a temperatura de até 50°C.

Na alcoólise de óleos vegetais usando lipases imobilizadas, a concentração enzimática afeta a conversão e a taxa da reação. Na metanólise de óleo de semente de algodão catalisada pela lipase imobilizada de *Candida antarctica*, Köse *et al.* (2002) investigaram o efeito da concentração de enzima, onde foram utilizadas diferentes quantidades de lipase a 10%, 20%, 30% e 40% (m/m) baseadas no peso de óleo. As reações foram conduzidas a temperatura de 40°C e empregando a razão molar óleo/metanol de 1:3. Os resultados obtidos mostraram que o rendimento em ésteres metílicos aumentava com o aumento da concentração de enzima, sendo que o maior rendimento em ésteres metílicos após 7 horas foi 83,6% utilizando a concentração de enzima de 30% (m/m).

2 OBJETIVOS

Estudar a transesterificação de óleo de soja com etanol, na presença e ausência de t-butanol, empregando lipase comercial imobilizada.

- Objetivos específicos:

- Investigar o efeito do tipo de enzima comercial imobilizada (Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435) no rendimento em biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol;
- Avaliar os efeitos dos seguintes parâmetros na síntese de ésteres etílicos: razão molar óleo de soja/etanol, forma de adição do etanol, temperatura de reação e concentração da enzima;
- Investigar o efeito da utilização de t-butanol como solvente para a reação de transesterificação enzimática no rendimento em biodiesel;
- Estudar a utilização de mistura de lipases comerciais no rendimento em biodiesel obtido na transesterificação de óleo de soja com etanol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

O heptadecanoato de metila foi fornecido pela Sigma Co. (St. Louis, MO, USA) com pureza de 95%. Etanol 96% P.A., t-butanol P.A foram obtidos da Merck (SP, Brasil) e o óleo de soja desodorizado da marca Soya foi doado pela Bunge Alimentos (Gaspar, Brasil).

3.1.2 Enzima

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes lipases imobilizadas: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435, comercializadas no Brasil e cedidas pela empresa Novozymes®, localizada em Araucária, PR.

A Lipozyme TL IM é uma lipase 1,3 específica do microorganismo *Thermomyces lanuginosus*, estando imobilizada em sílica granulada. Apresenta diâmetro de partícula entre 0,3 e 1 mm, massa específica de 540 kg/m³ e teor de umidade de 5% (m/m). A Novozym 435 encontra-se na forma imobilizada em resina poliacrílica, obtida a partir do microorganismo *Candida antarctica*. Possui tamanho de partícula entre 0,3 e 0,9 mm, massa específica 430 kg/ m³ e apresenta teor de umidade entre 2 e 3% m/m. A Lipozyme RM-IM, é uma lipase 1,3 específica do microorganismo *Rhizomucor miehei*, imobilizada em resina macroporosa de troca iônica, com tamanho de partícula variando entre 0,2 e 0,6 mm, massa específica de 350-450 kg/m³ e teor de umidade entre 3 e 4% m/m.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste estudo estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Equipamentos utilizados na transesterificação entre óleo de soja com etanol usando Lipozyme TL IM, RM-IM e Novozym 435

EQUIPAMENTOS
Balão de evaporação com junta marca BUCHI, 29/32
Balão receptor com junta marca BUCHI P/N 000425
Balança analítica digital BL210S
Banho termostático BUCHI B-481
Banho termostático HAAKE DC10
Bomba de vácuo QUIMIS
Cromatógrafo à gás VARIAN modelo CP – 3380
Coluna capilar 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm marca CP WAX 52 CB
Placa de aquecimento CORNING PC 420
Rotavapor a vácuo marca BUCHI, R-134
Titulador automático Mettler DL 25
Titulador Mettler DL 18 Karl Fisher

3.1.3.1 Mini reator

As reações de transesterificação entre óleo e álcool foram realizadas em reator batelada fechado de 15 mL, com agitação magnética constante, acoplado a um condensador para evitar perda do álcool por evaporação, como pode ser verificado na Figura 3.1. A água que circula no condensador foi resfriada com o auxílio de um banho termostático. A temperatura do meio reacional foi mantida constante através da circulação de etileno glicol pela camisa do reator, proveniente de um banho termostático (HAAKE DC10). O progresso da reação foi acompanhado através da retirada de amostras em duplicata, que foram diluídas em hexano e analisadas por cromatografia em fase gasosa.



Fonte: VIEIRA, 2005

Figura 3.1 Mini reator

3.1.3.2 Reator rotavapor

As reações de transesterificação foram realizadas em um sistema batelada fechado de capacidade de 500 mL, utilizando um rotavapor marca BUCHI, R-134. Este equipamento apresenta um banho termostático, um condensador, um motor com rotação variável (rpm) e um reator (balão de fundo redondo), que acoplado ao motor e imerso no banho, permite o controle da agitação e da temperatura do meio reacional. O condensador era abastecido com água à temperatura de 20 a 25°C e em sua extremidade inferior foi acoplado um balão coletor de modo a monitorar perdas de solvente e/ ou etanol durante a reação. O sistema utilizado e o detalhe do reator (Rotavapor) estão apresentados na Figura 3.2.

As reações de transesterificação foram realizadas em dois sistemas distintos. O primeiro, admite o uso de porções pequenas de substrato e coadjuvantes, utilizando agitação magnética e placa de aquecimento. O segundo, apresenta maior capacidade mássica, agitação e aquecimento diferenciados (rotação/ banho) e, nesse contexto, foi possível estudar e comparar os efeitos difusionais entre os dois sistemas e as implicações dessas variáveis no rendimento da transesterificação.



Figura 3.2 Rotavapor

3.2 Métodos e procedimentos experimentais

3.2.1 Determinação da atividade

A determinação da atividade enzimática das lipases comerciais imobilizadas foi determinada pelo consumo de ácido oléico na reação de esterificação com o butanol empregando razão molar ácido oléico/butanol igual a 1,0, a 45°C e concentração de enzima de 3,0% (m/m), conforme o método descrito por Dias *et al.* (2006). Uma unidade de atividade de esterificação foi definida como a quantidade de enzima que consome 1 μmol de ácido oléico por minuto (U.I.), nas condições citadas. No procedimento de determinação da atividade enzimática, 30 mmols de ácido oléico e 30 mmols de butanol foram adicionados em um reator aberto de capacidade de 20 mL, provido de agitação magnética e conectado a um banho termostático. A reação de esterificação foi iniciada após a adição de 0,3 g da enzima ao meio reacional. Alíquotas de 100 mL, em duplicata, foram retiradas do meio reacional no tempo zero e após 15 minutos de reação, e foram diluídas em 20 mL de acetona/etanol 1:1. A quantidade de ácido oléico consumido foi determinada nas soluções de alíquotas por

titulação contra NaOH 0,04 mol/L, utilizando um titulador automático (Metler DL 25). Uma unidade de atividade foi definida como a quantidade de enzima que conduz ao consumo de 1 mmol de ácido oléico por minuto nas condições experimentais descritas. A equação 1 descreve o cálculo da atividade enzimática de esterificação.

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times V_a \times 1000}{t \times m \times V_{mr}} \quad (1)$$

Onde:

- A = atividade enzimática em unidades por grama de enzima (U/g ou mmol/min.g);
 V_1 = volume, em mL, de NaOH consumido na titulação da amostra retirada no tempo zero de reação;
 V_2 = volume, em mL, de NaOH consumido na titulação da amostra retirada no após 15 minutos de reação;
 M = concentração, em mol.L⁻¹, da solução de NaOH;
 t = tempo, em minutos, de reação;
 m = massa, em gramas, de preparação enzimática utilizada na reação;
 V_a = volume, em mL, da solução de amostra;
 V_{mr} = volume, em mL, da solução do meio reacional;

3.2.2 Produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja com etanol utilizando lipases.

3.2.2.1 Reações de transesterificação usando lipases em mini reator

O meio reacional consistiu da mistura de óleo de soja comercial (razão molar igual a 3) e biocatalisador (Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435). O etanol foi adicionado de forma escalonada: 1/3 em 0h; 1/3 em 30 min e 1/3 em 60 min de reação. A síntese de ésteres alquílicos foi avaliada em função da temperatura reacional (40, 50, 60 e 70°C), da concentração enzimática (1, 3, 5 e 7% m/m) e da mistura de enzimas (Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM).

A partir do momento no qual o banho termostático atingia a temperatura desejada, adicionava-se o volume de óleo de soja comercial e a enzima previamente pesada. Por agitação magnética, misturava-se a enzima ao óleo de soja e a seguir, adicionava-se o volume de álcool desejado.

Em alguns experimentos a adição de álcool e de enzima foi efetuada de modo escalonado. Neste caso, tanto o volume de álcool como a massa de preparação

enzimática não foram inteiramente adicionados no instante inicial. Quando realizada em etapas, tais adições eram efetuadas com iguais porções, distribuídas ao longo do período reacional, de acordo com o objetivo do experimento.

3.2.2.2 Reações de transesterificação usando lipases em rotavapor.

O acompanhamento do rendimento das reações de transesterificação era realizado através da retirada de amostras de 20 mL (em duplicata), após a sedimentação por decantação da enzima do meio reacional (que ocorria em aproximadamente em 5 minutos) e posterior evaporação do t-butanol (que ocorria em cerca de 20 minutos), em diferentes tempos de reação (em $t=1h$, $t=2h$, $t=3h$ e $t=4h$), que foram analisadas por cromatografia em fase gasosa.

Os ensaios foram realizados com 150,0 g de óleo de soja, 76 ou 84 g de t-butanol (30% m/m em relação ao somatório das massas da fase líquida, isto é, óleo de soja + etanol + t-butanol), 7,5 g de enzima (5% m/m de em relação a massa de óleo) pura ou em misturas entre as Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435. Foram utilizadas 27g de etanol (razão molar etanol/óleo = 3) ou 54g (razão molar etanol/óleo = 6). A adição de etanol foi realizada em uma única etapa ou de forma escalonada. Nessa última, eram adicionados 1/3 do etanol em $t=0$, 1/3 em $t=80$ min e 1/3 em $t=160$ minutos.

Todas as reações foram conduzidas por um período de 4 horas, temperatura constante e igual a 50°C , rotação igual a 150 rpm e pressão atmosférica. Esclarece-se que na retirada das amostras o rotavapor era desligado e o balão, removido do sistema, mantido em repouso para promover a decantação da enzima para em seguida, retirar uma alíquota da camada superior com auxílio de uma pipeta descartável. Após a retirada da amostra o sistema era restabelecido em sua condição normal de operação.

3.2.2.3 Experimentos realizados

Na obtenção de biodiesel por etanolise enzimática foram estudados os efeitos dos seguintes parâmetros no rendimento do processo:

- Tipo e concentração de enzima;
- Temperatura;
- Efeito da mistura de enzimas comerciais;
- Utilização de t-butanol como solvente;
- Razão molar: etanol/ óleo;
- Adição direta e escalonada de etanol;

Tipo e concentração de enzima

Foram avaliadas as reações de transesterificação do óleo de soja com etanol após 4 horas, empregando razão molar etanol/ óleo igual a três, variando os tipos de lipases comerciais imobilizadas: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435 a concentrações individuais fixas em 3% m/m, temperatura igual a 50°C e adição escalonada do etanol (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação).

Mantidas as variáveis: tempo, razão molar (etanol/ óleo), modo de adição do etanol e temperatura, as lipases: Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM foram testadas em concentrações individuais de 1, 3, 5 e 7% m/m respectivamente.

Temperatura

Foram mantidas as condições reacionais: tempo, razão molar (etanol/ óleo) e modo de adição do etanol. No estudo da influência da temperatura, foi comparado o desempenho individual das enzimas Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM (3% m/m) na etanolise, empregando temperaturas iguais a 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Efeito da mistura de enzimas comerciais

Foi investigado o efeito da mistura de lipases no rendimento em ésteres. Mantidos: tempo, temperatura, razão molar (etanol/ óleo), modo de adição do etanol, variou-se apenas a adição dos catalisadores; que foram empregados na seguinte configuração:

- A) 1,5% Lipozyme RM IM e 1,5% Lipozyme TL IM;
- B) 1,5% Lipozyme RM IM em $t = 0h$ e 1,5% Lipozyme TL IM em $t = 0,5h$;

- C) 1,5% Lipozyme TL IM em $t = 0h$ e 1,5% Lipozyme RM IM em $t = 0,5h$;
- D) 3,0% Lipozyme RM IM;
- E) 3,0% Lipozyme TL IM

Mantendo-se os parâmetros: tempo, temperatura, razão molar (etanol/ óleo), modo de adição do etanol e variando-se apenas a concentração de lipase no meio, em um sistema com a mistura de enzimas Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM, foram testadas as seguintes condições:

- A) 3% de lipase (sendo 1% Lipozyme RM IM e 2% Lipozyme TL IM);
- B) 5% de lipase (sendo 1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM);
- C) 7% de lipase (sendo 1% Lipozyme RM IM e 6% Lipozyme TL IM)

Utilização de t-butanol como solvente

Foi investigado o efeito da adição de t-butanol (30% m/m) como solvente orgânico no rendimento dos ésteres nas seguintes condições reacionais: tempo total de 4 horas (monitoramento a cada hora), temperatura igual a 50°C, utilizando 5% m/m de enzima imobilizada Novozym 435 e razão molar etanol/ óleo igual a 3.

Razão molar: etanol/ óleo

O estudo do efeito da razão molar sobre o rendimento dos ésteres foi realizado nas seguintes condições reacionais: tempo total de 4 horas (monitoramento a cada hora), temperatura igual a 50°C, 5% m/m de enzima imobilizada, das quais 4% m/m era Lipozyme TL IM e 1% m/m Lipozyme RM IM. Foi utilizado t-butanol (30% m/m) como solvente orgânico e variou-se a razão molar etanol/ óleo com $R=3$ e $R=6$.

Adição direta e escalonada de etanol

Mantidas as condições reacionais anteriores, entretanto, fixando a razão molar etanol/óleo em 3, foi investigado o efeito da adição direta e escalonada sobre o rendimento dos ésteres, na etanólise usando 5% m/m de enzima imobilizada, das quais 4% m/m era Lipozyme TL IM e 1% m/m Lipozyme RM IM.

Da mesma forma foi avaliado o efeito do modo de adição do etanol, utilizando 5% m/m de Novozym 435 em substituição à mistura de enzimas usadas no experimento anterior.

3.2.3 Análise cromatográfica

O método cromatográfico para cálculo da concentração de ésteres alquílicos foi adaptado da norma indicada pelo Comitê de Padronização Europeu (Draft prEN 14103, 2001). Alíquotas de 50 mL, em duplicata, do meio reacional, foram diluídas 10 vezes em hexano contendo heptadecanoato de metila (padrão interno). Em seguida, 2,0 mL da amostra diluída foram injetados no cromatógrafo a gás equipado com uma coluna CP WAX 52 CB (30m x 0,25mm x 0,25µm) e detector de ionização de chama (DIC), em sistema de injeção split com razão de 1:20. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 280°C. A pressão do gás de arraste (H₂) no sistema foi de 12 psi. A temperatura inicial do forno foi, inicialmente, mantida a 200°C por 4,5 min e, em seguida, aumentada a 210°C a uma taxa de 20°C/min e mantida por 30 segundos nesta temperatura. A seguir, a temperatura foi aumentada a 220°C, utilizando a mesma taxa de aquecimento, e mantida por 30 segundos. Finalmente, a temperatura do forno foi elevada a 260°C através da mesma taxa de aquecimento e mantida por 4,5 minutos. Um computador equipado com o software Star Workstation 6.2 foi conectado ao cromatógrafo a gás através do módulo de interface (Star 800) para integrar automaticamente os picos obtidos.

O cálculo utilizado para a determinação do rendimento em ésteres obtido em cada reação segue o critério indicado pela norma. A soma das áreas dos ésteres na amostra (previamente pesada) é comparada com a área de uma massa conhecida de padrão, dentro da faixa de resposta linear do detector para o heptadecanoato de metila (padrão) e calculado o conteúdo percentual em massa dos ésteres obtidos na reação (biodiesel) – Equação 2.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \times V_{PI}}{M_{am}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

ΣA = área total dos picos dos ésteres;

A_{PI} = área do pico do padrão interno;

C_{PI} = concentração, em mg/mL, do padrão de heptadecanoato de metila em hexano;

V_{PI} = volume, em mL, da solução de padrão interno utilizada para dissolver a amostra;

M_{am} = massa, em mg, da amostra pesada;

3.2.4 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é utilizado para a determinação da insaturação de óleos e gorduras. O método empregado usa a sistemática para a determinação do índice de iodo em amostras de óleos, gorduras e fases oleosas de margarinas, maioneses e similares, e emulsificantes. Indicado para uso em óleos e gorduras normais, com índice de iodo variando entre 18 e 165, que não contenham sistemas conjugados de ligações químicas entre carbonos. Este método de ensaio prescreve o método segundo a AOCS Cd 1-92 com adaptações

Na determinação do índice de iodo foram utilizadas: solução de ácido acético-ciclohexano 1:1, solução de iodeto de potássio 10%, solução de Wijs, solução aquosa indicadora de amido $(C_6H_{10}O_5)_n$, solução padronizada de tiosulfato 0,1 mol/L $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$.

O experimento consistiu em inicialmente se dissolver uma amostra do óleo refinado de soja em 15 mL da solução de ácido acético-ciclohexano 1:1 e, sob agitação, adicionar 25 mL de solução de WIJS. Seguindo o procedimento rápido, foi adicionado 10 mL de acetato de mercúrio 2,5%; o tempo de estocagem nesse caso é reduzido a 3 min. Em seguida, adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio 10%, seguido de 100 mL de água destilada. Titulou-se com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L sob agitação vigorosa, até viragem para cor amarelo pálido. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido e prosseguiu-se a titulação até viragem de cor azul para incolor. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco, sob as mesmas condições.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(B-A) \cdot C \cdot 12,69}{P}$$

Onde:

B = volume de tiosulfato de sódio gasto para titular o branco (mL)

A = volume de tiosulfato de sódio gasto para titular a amostra (mL)

C = Concentração do tiosulfato de sódio (mol/L)

P = massa da amostra (g)

3.2.5 Determinação da quantidade de água

O objetivo do método visa estabelecer a sistemática para a determinação do conteúdo real de água, em amostras de óleo e gordura, por titulação com o reagente Karl Fischer.

Aplica-se a óleos e gorduras desde que:

- não reajam com o reagente Karl Fischer;
- sejam solúveis em reagentes puros, ou seja, que não contenham impurezas que levem a reações secundárias;
- contenham pequenas quantidades de água.

Foram utilizados os reagentes: mistura clorofórmio/ metanol 1:4, reagente Karl Fischer P.A. sem piridina. O equipamento utilizado foi um Karl-Fischer (Metler DL18). O método consistiu em, inicialmente, pesar com o auxílio de uma seringa, uma amostra de óleo, transferindo-a para o titulador. Foi adicionada a solução de clorofórmio/metanol sob agitação magnética e procedeu-se à titulação com o reagente de Karl-Fischer. O ponto final da titulação foi determinado pela variação brusca na corrente elétrica. O experimento foi repetido 3 vezes e tirado um valor médio das três titulações.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{V_3 \cdot F}{(P_1 - P_2) \cdot 1000}$$

Onde:

P_1 = massa da seringa com a amostra (g)

P_2 = massa da seringa sem a amostra (g)

V_3 = volume titulado pelo aparelho (mL)

F = fator de calibração do reagente Karl Fischer, obtido por;

$$F = \frac{V_1 \cdot 100}{V_2}$$

Onde:

V_1 = volume de água injetado no aparelho (μL)

V_2 = volume titulado (mL)

3.2.6 Determinação da acidez e do índice de acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presente no óleo. Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 0,5 mol/L e fenolftaleína 1%.

Pesou-se com precisão, cerca de 1 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 75 mL de álcool etílico neutralizado quente e aqueceu-se a amostra com o álcool neutralizado até completa dissolução. Essa solução foi titulada com hidróxido de sódio 0,5 mol/L até viragem para cor rosada, que persistiu por 30s.

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot C \cdot 56,10}{P}$$

Onde:

V = volume gasto de hidróxido de sódio (mL)

C = Concentração de hidróxido de sódio (mol/L)

P = massa da amostra (g)

A porcentagem de acidez em ácido oleico foi obtida através da relação:

$$\text{Acidez (\% Ácido Oleico)} = \frac{V \cdot C \cdot 28,2}{P}$$

3.2.7 Determinação da composição de ácidos graxos em óleos e gorduras

O método consiste na determinação da composição de ácidos graxos através de cromatografia em fase gasosa em amostras de óleos e gorduras vegetais e animais pela AOCS Ce 1f-96 e AOCS Ce 1H-05.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector tipo ionização de chama (FID) com injetor automático. Coluna BPX70 – 120m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária. Como padrão de referência foi utilizado um óleo de composição conhecida.

Condições cromatográficas: As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C e a temperatura do forno a 205 °C. A pressão na cabeça da coluna foi de aproximadamente 27,13 psi.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscou-se neste capítulo, apresentar os resultados encontrados na caracterização das matérias primas utilizadas no estudo da obtenção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja catalisada por lipases e a influência de diversas variáveis no rendimento do processo como: tipo, concentração e misturas das lipases Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435, temperatura, presença de t-butanol, forma de adição do etanol e a razão molar: etanol/ óleo.

Através dos resultados experimentais obtidos e dados da literatura e de mercado foi possível reunir elementos que fomentassem as vantagens em produzir biodiesel a partir de óleo de soja e etanol. O uso do t-butanol pode ser uma alternativa de relevância na redução de custo das lipases e assim, tornar o processo enzimático competitivo em relação ao químico.

Neste trabalho foi utilizado o óleo de soja Soya produzido pela Bunge Alimentos e reservado o mesmo lote para a realização de todos os estudos. O óleo foi caracterizado em relação à sua composição química, índice de iodo, teor de umidade, acidez e índice de acidez, e são apresentados no tópico a seguir:

4.1 Caracterização do óleo de soja

4.1.1 Composição química

A composição química em relação aos ácidos graxos presentes no óleo de soja foi determinada por cromatografia em fase gasosa (item 3.2.7) e está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composição em ácidos graxos do óleo de soja desodorizado

Ácido graxo (%)	Nº de átomos de carbono	Nº de insaturações	Composição (%)
Ácido láurico	12	0	0,1
Ácido palmítico	16	0	11,3
Ácido palmitoleico	16	1	0,1
Ácido esteárico	18	0	4,3
Ácido oléico	18	1	25,8
Ácido linoléico	18	2	52,1
Ácido linolênico	18	3	5,1
Ácido araquídico	20	0	0,7
Ácido behênico	22	0	0,3
Ácido linelaídico	18	2	0,2
Ácidos graxos saturados	-	-	16,7
Ácidos graxos monoinsaturados	-	-	25,9
Ácidos graxos poliinsaturados	-	-	57,2

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1, pode-se observar a predominância do ácido linoléico 52,1%, seguida pelo ácido oléico 25% e ácido palmítico 11,3%, típicas do óleo de soja. Características como o tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes em algumas propriedades do biodiesel. Sabe-se que quanto menor o número de insaturações nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma combustão de melhor qualidade, ou seja, a que ocorre através de uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa do combustível. Porém, também caracteriza uma elevação no ponto de névoa e de entupimento, o que é problemático para regiões de clima frio. Por outro lado, um número elevado de insaturações gera um combustível com problemas de estabilidade, sujeito a oxidação, degradação e polimerizações, principalmente durante a armazenagem. Assim, os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os poli-insaturados (linoleico, linolênico) possuem alguns inconvenientes. Assim, o ideal é que se tenha predominância de monoinsaturados em sua composição.

4.1.2 Índice de iodo

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo ou da gordura. Estudos mostram que quanto maior for o grau de insaturação do biodiesel, menor será a

estabilidade oxidativa, o que prejudicaria aplicações industriais do biodiesel (KNOTHE, 2003).

O índice de iodo do óleo de soja foi determinado (item 3.2.4) e o valor encontrado foi de 131,9 g I₂/ 100g. Este resultado está de acordo com a legislação (Instrução Normativa Nº 49 de 22 de dezembro de 2006 - Anexo I) do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária que estabelece o índice de iodo (Wijs) entre 124 a 139 para o óleo de soja.

4.1.3 Teor de umidade

O teor de umidade do óleo de soja foi determinado por titulação potenciométrica (item 3.2.5) e o valor obtido foi de 0,02%. Esse teor também está de acordo com a Instrução Normativa Nº 49 de 22 de dezembro de 2006 - Anexo I, que estabelece o valor máximo de umidade e voláteis para óleo refinado de soja menor ou igual a 0,1%.

A quantidade de água no meio reacional é um parâmetro importante para as reações catalisadas por lipases. Sabe-se que a atividade de uma enzima em um meio não aquoso é afetada pelo conteúdo de água do mesmo. A ativação da enzima envolve a exposição e a reestruturação do sítio ativo pelas mudanças conformacionais da molécula da lipase, que necessita de uma interface óleo-água (NOUREDDINI, 2005). A atividade da lipase depende geralmente da disponibilidade de área interfacial. Com o aumento da adição de água, a quantidade disponível para formar gotículas de óleo-água aumenta, aumentando também a disponibilidade de área interfacial. Segundo Iso *et al.* (2001), a atividade de uma enzima é maior quando existe um teor ótimo de água no meio. Eles estudaram a transesterificação da trioleína usando álcoois de cadeia curta e variaram o teor de água nesse sistema entre 0 e 1%. Foi observado que a atividade da enzima passa por um máximo em 0,3% de água. A atividade obtida nessas condições foi 17% maior que a obtida na ausência completa de água. Por outro lado, teores superiores a 0,7% já apresentaram resultados de conversão inferiores ao obtido no meio isento de água. Água em excesso pode alterar o microambiente da enzima imobilizada comprometendo sua atividade e estabilidade. A quantidade ótima de água está relacionada à maximização da atividade enzimática e minimização da hidrólise dos óleos que proporciona aumento de acidez e formação de sabões, além de prejudicar a atividade catalítica (NOUREDDINI, 2005; FUKUDA, 2006).

Dizge *et al.* (2008) estudaram o efeito da água na transesterificação de óleo de canola e alcançaram a atividade ótima da lipase usando teores de água em torno de 0,5% m/m. Ao contrário da catálise básica, que necessita utilizar reagentes anidros, a lipase é capaz de catalisar a reação de transesterificação na presença de 4-30% de água no meio inicial, ficando praticamente inativa na ausência desta (CANAKEI & VAN GERPEN, 2001). No entanto, o excesso de água gera uma agregação das moléculas de lipase, o que causa sua inativação. Devido a isso, em processos de esterificação são muito usados adsorventes como sílica gel para a remoção do excesso de água do sistema reacional (LI WANG, 2006).

Neste trabalho, o teor de umidade encontrado no óleo de soja é baixo, mas considerado aceitável para ser usado na transesterificação enzimática porque no meio reacional reagentes com umidade superior são utilizados, por exemplo, o etanol (umidade de, aproximadamente, 4%) (KING, 2004). No cômputo final o teor de umidade do meio alcançou o valor de aproximadamente 0,6% m/m, o que está próximo dos valores ótimos obtidos por Iso *et al.* (2001).

4.1.4 Índice de acidez e acidez

O índice de acidez e a acidez foram determinados para o óleo de soja (item 3.2.6) e os valores encontrados foram iguais a 0,08 mg KOH/g de amostra e 0,04% (ácido oléico), respectivamente. Estes resultados mostram que o óleo de soja utilizado apresenta baixa concentração de ácidos graxos livres e mais uma vez atende à Instrução Normativa N^o 49 de 22 de dezembro de 2006 - Anexo I, para óleo de soja tipo I (menor que 0,20 mg KOH/g). A presença de baixos teores de ácidos graxos livres é desejável para o processo enzimático, mas não influencia no rendimento; ao contrário da catálise básica, onde ocorre a neutralização dos ácidos graxos livres pelo NaOH por exemplo (catalisador básico) formando sabões que atuam como um emulsificante no meio, prejudicando a separação entre o glicerol e o éster. Como o catalisador disponível para a transesterificação fica em concentração reduzida, há queda de rendimento na formação do produto de interesse – o biodiesel (CANAKEI & VAN GERPEN, 2001).

4.2 Caracterização dos biocatalisadores

A atividade de esterificação das enzimas comerciais Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435 foi determinada pelo consumo de ácido oléico na reação de esterificação com butanol, empregando razão molar ácido oléico/butanol igual a 1 e 3% (m/m) de enzima, a 45 °C. Uma unidade de atividade de esterificação foi definida como a quantidade de enzima que consome 1 μmol de ácido oléico por minuto. Nessas condições, as atividades da Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435 foram de 1510, 454, 2960 (μmol de ácido/min.g enzima), respectivamente. Esses resultados representam os potenciais de catálise das lipases utilizadas nos experimentos conduzidos neste trabalho em reações de esterificação e servem como base de dados para suportar eventuais questionamentos sobre os resultados obtidos no presente estudo.

4.3 Produção de biodiesel por transesterificação de óleo de soja com etanol utilizando lipases

4.3.1 Efeito do tipo de lipase

Considerando que na reação de etanolise, pelo menos três mols de etanol são necessários para a conversão completa do óleo de soja nos seus correspondentes ésteres etílicos (biodiesel), optou-se por realizar a análise da influência do tipo de lipase empregando razão molar álcool/óleo de 3:1, com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação) em mini reator (Fig.2.1), a 50°C, com teor de lípase igual a 3% m/m em relação à massa de óleo. O efeito desse parâmetro será melhor analisado no item 4.3.4.

Os resultados podem ser observados na Figura 4.1, onde se verifica um rendimento muito semelhante entre as enzimas testadas.

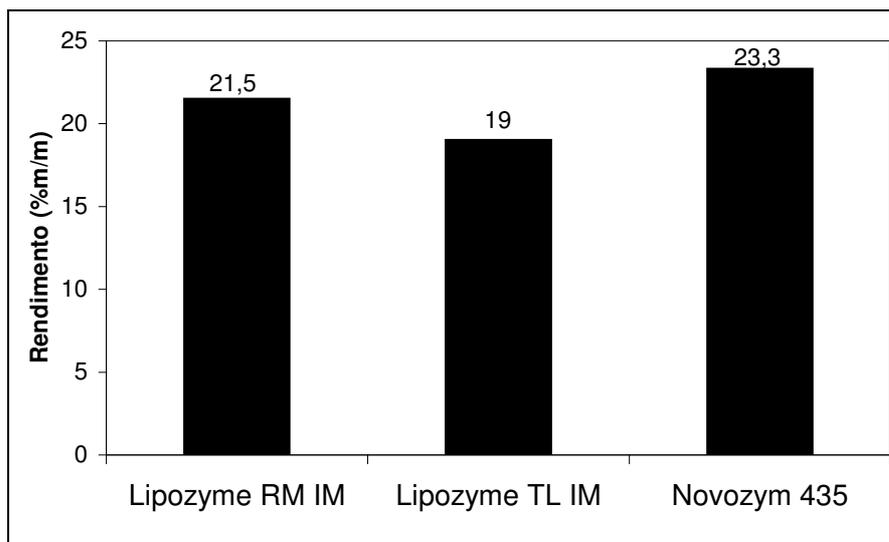


Figura 4.1 Efeito do tipo de enzima no rendimento em ésteres alquílicos obtidos após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão estequiométrica dos reagentes), catalisada por lipases comerciais imobilizadas a 3% m/m, a 50°C, com adição escalonada do etanol (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação)

O tipo de lipase também foi investigado na etanólise de óleo de soja por Hernández-Martín e Otero (2008) que empregaram diferentes teores de enzima bem como diferentes razões molares de etanol/total de resíduos de ácidos graxos. Em geral, para a mesma quantidade de biocatalisador, a reação catalisada pela Lipozyme TL IM foi mais rápida do que a conduzida com Novozym 435. No entanto, a Novozym 435, na proporção de 50% m/m (base: óleo), levou a 100% de conversão em 7 h, para uma razão molar etanol/resíduos de ácido graxo entre 4,5 e 9. A conversão máxima obtida com a Lipozyme TL foi de 84%. Uma comparação com os dados obtidos neste trabalho mostra a mesma tendência, ou seja, após 4 h de reação foram obtidos melhores resultados com a Novozym 435 ($\approx 24\%$ de rendimento) comparado com a Lipozyme TL IM ($\approx 19\%$ de rendimento). A diferença nos níveis de rendimento observados entre o artigo da literatura e os resultados aqui obtidos provavelmente se justifica em função da concentração de enzima utilizada: 50% m/m (conversão de 100%) no trabalho de Hernández-Martín e Otero (2008) e 3% m/m neste trabalho.

4.3.2 Efeito da concentração de enzima

O efeito do teor de enzima na produção de biodiesel foi estudado a 50 °C, onde as seguintes concentrações foram testadas, 1, 3, 5 e 7 % m/m de enzima Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM em relação à massa de óleo de soja, em mini reator, empregando razão molar álcool/óleo de 3:1, com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação). Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 4.2 e 4.3. Com o aumento da concentração da preparação enzimática, observou-se o aumento do rendimento em ésteres, como esperado, para as duas lipases testadas. O máximo rendimento alcançado nessas condições, após 4 horas de reação, foi de 50,7% empregando 7% de Lipozyme RM IM e 49,1% para 7% de Lipozyme TL IM, ou seja, valores próximos. Em função da experiência em trabalhos anteriores verificou-se que concentrações de lipases superiores a 7% m/m, nas condições aplicadas nesse estudo, não resultariam em uma melhora significativa de rendimento, o que justifica a concentração máxima utilizada neste trabalho.

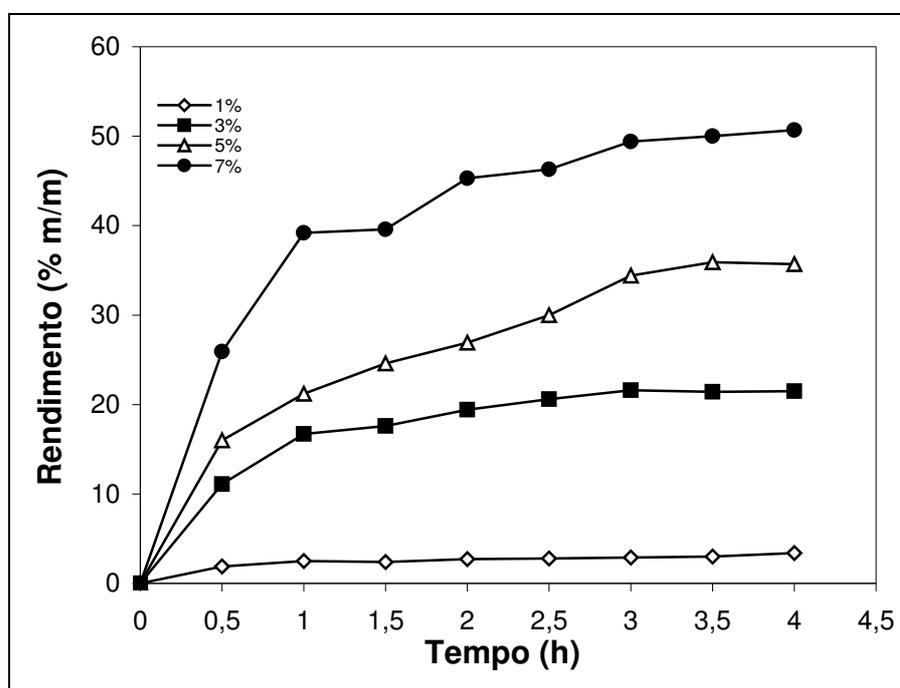


Figura 4.2 Efeito da concentração da enzima comercial Lipozyme RM IM (% m/m) no rendimento em ésteres após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação), a 50°C.

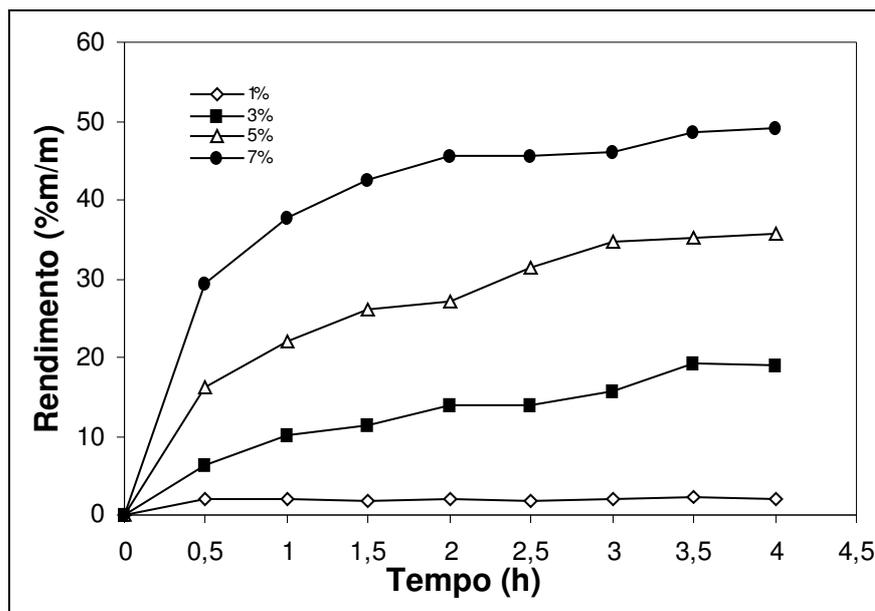


Figura 4.3 Efeito da concentração da enzima comercial Lipozyme TL IM (% m/m) no rendimento em ésteres após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação), a 50°C.

Com a finalidade de investigar os efeitos da concentração de enzimas na produção de biodiesel através da etanolise de óleo de girassol, Hernández-Martín e Otero (2008) obtiveram cerca de 80% de conversão dos resíduos de ácidos graxos, após 7 horas de reação a 25°C, empregando Lipozyme TL IM e Novozym 435 a 17,5 % m/m, com razão molar álcool/resíduos de ácidos graxos igual a 1 e a 4,5, respectivamente. Como a Lipozyme TL IM é geralmente considerada uma lipase sn-1(3)-regioespecífica, o fato de obter conversões acima de 66% indica que algum grau de migração dos grupos acil ocorre durante a reação. No entanto, parece que a regioespecificidade dessa lipase impede a obtenção de conversões maiores do que 80%. Já a Novozym 435, permitiu conversões quantitativas quando empregada em teores de 50% m/m.

Du, Xu e Liu (2003) obtiveram rendimento em biodiesel acima de 90% na reação de metanolise de óleo de soja (razão molar metanol/óleo=3), com adição escalonada do álcool a 40°C, após 50 horas de reação, com 10% m/m de Lipozyme TL IM. Segundo os autores, a reação dificilmente procede quando apenas 4% m/m de lipase é utilizada, indicando que a migração acil poderia estar relacionada à quantidade de lipase. Experimentos suplementares mostraram que a sílica gel,

ingrediente envolvido na imobilização da enzima, é o principal fator que acelera a migração acil e permite a obtenção de maiores rendimentos.

Apesar das aparentes vantagens, a utilização de quantidades maiores de lipase no meio reacional, a nosso ver, deve ser profundamente avaliada para não comprometer a comparação entre esses sistemas uma vez que a hidrodinâmica do meio é completamente modificada pelo aumento significativo de sólidos e pode implicar em limitações difusionais significativas.

4.3.3 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura do meio reacional na síntese de biodiesel foi estudado nas reações catalisadas por Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM, na ausência de t-butanol, e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.4. Verifica-se que para ambas as enzimas a temperatura ótima foi de 50°C. Os menores rendimentos observados com o aumento da temperatura (60 e 70°C) são justificados pelo processo de desnaturação da enzima.

Hernández-Martín e Otero (2008) investigaram o efeito da temperatura (25, 35, 50 e 60°C) na etanolise do óleo de girassol, utilizando Novozym 435, Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM. Os autores observaram que as conversões obtidas após 1 hora de reação aumentaram com o aumento da temperatura na faixa de 25-60°C, para as três lipases testadas. No entanto, as conversões obtidas após 24 horas de reação diminuíram nos experimentos empregando Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM, com o aumento da temperatura. A temperatura ótima foi 25°C (ou menos) para ambas as enzimas. Maiores conversões com o aumento da temperatura foram obtidas nas reações conduzidas com Novozym 435. Segundo os autores, essa diferença observada para as três lipases testadas é devido à maior propensão da Lipozyme TL IM e da Lipozyme RM IM à desativação na presença de um álcool nucleofílico (etanol).

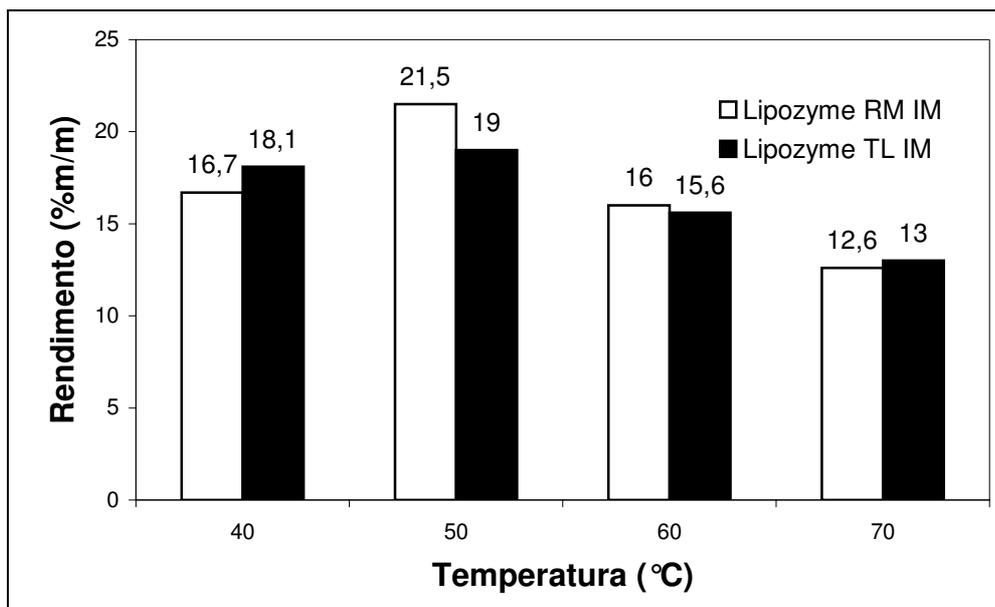


Figura 4.4 Efeito da temperatura no rendimento em biodiesel obtido após 4 horas de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool (1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação), catalisada por Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM (3% m/m).

4.3.4 Efeito da presença de solvente e da adição escalonada do álcool

A adição de solventes na alcoólise enzimática já foi objeto de muitos estudos e o principal objetivo concentra-se na preservação das propriedades catalíticas da enzima por um período mais longo; buscando nesse sentido, a redução de custos de processo e, portanto, a viabilização do processo enzimático na fabricação do biodiesel.

A importância da adição de um solvente no meio reacional está na solubilização do subproduto da reação – a glicerina no meio - impedindo-a de aderir na superfície porosa da matriz enzimática e promover rapidamente a inativação da mesma. O solvente ainda auxilia na solubilização do álcool de cadeia curta com o óleo, otimizando a interação dos reagentes na obtenção do produto de interesse. As vantagens do uso do t-butanol estão no fato de ser um solvente não-tóxico, apresentar um custo relativamente baixo e não ser reconhecido pelas lipases como substrato, pois as mesmas não atuam em álcool terciário (ROYON, 2007).

Sobre o uso de solventes, além do t-butanol, Foglia *et al.* (1998) citam estudos sobre a alcoólise enzimática de triglicerídeos utilizando éter de petróleo, hexano e gasolina, mas como a solubilidade do metanol e glicerol nesses solventes é baixa, os problemas persistiram. Este fato pode ser comprovado nos testes

conduzidos por Bernardes *et al.* (2007) que verificou uma baixa conversão em metil e etilésteres após a transesterificação de óleo de soja com metanol e etanol, respectivamente, utilizando como solvente, o hexano na concentração de 50% (m/m) a temperatura de 40°C por 8 horas. Nos ensaios foram estudadas as variações nas razões molares álcool/óleo, na concentração de enzima Lipozyme RM IM e na presença ou ausência de hexano como solvente.

Neste trabalho foi avaliado o efeito do t-butanol na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, na temperatura de 50°C e tempo reacional de 4 horas em rotavapor. Foi usada uma razão etanol/óleo de 3:1 e 5% m/m de lipase imobilizada (Novozym 435) em relação à massa de óleo de soja. O álcool foi adicionado de duas formas ao reator: única (ou direta), onde toda a quantidade de álcool foi adicionada no início da reação; e escalonada, onde 1/3 da quantidade de álcool foi adicionada no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação) A Figura 4.5 apresenta o rendimento em função do tempo.

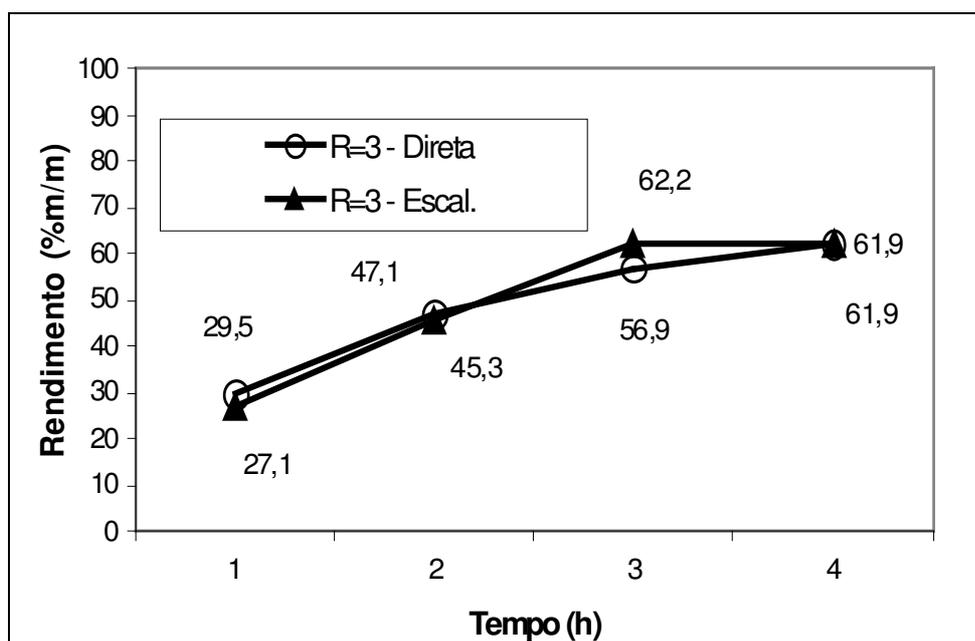


Figura 4.5 Efeito da adição direta e escalonada do etanol e do uso de t-butanol 30%*m/m* como solvente no rendimento dos ésteres alquílicos (5% *m/m* de Novozym 435), na reação de transesterificação de óleo de soja com etanol, empregando razão molar etanol/óleo de 3:1, a 50°C

Sobre o uso da adição escalonada de álcool onde o etanol foi introduzido em três etapas: 1/3 no tempo 0, 1/3 após 80 minutos e 1/3 após 120 minutos de reação, com o intuito de minimizar o efeito normalmente negativo do etanol nas reações de

transesterificação, observa-se pela Figura 4.5 que esse artifício aparentemente não resultou em um aumento no rendimento na presença de t-butanol .

Segundo Hernandez-Martím e Otero (2008), esse procedimento é particularmente estratégico quando se utiliza Lipozyme TL IM uma vez que essa enzima sofre desativação significativa na presença de álcoois de baixo peso molecular. Segundo esses autores, a enzima comercial Novozym 435 é mais resistente ao álcool que a Lipozyme TL IM e a Lipozyme RM IM.

Royon *et al.* (2007) estudaram o efeito da concentração do t-butanol na conversão do óleo de algodão em metiléster que pode ser verificado na Figura 4.6. A razão metanol/ óleo utilizada foi igual a 6, temperatura de reação igual a 50°C, 18g de óleo de algodão, 300 mg de enzima imobilizada Novozym 435 e concentração de t-butanol variada (0; 11; 19; 26,5; 32,5 em % v/v em relação ao óleo).

De acordo com o estudo citado anteriormente, dentre as concentrações de t-butanol testadas, as que apresentaram melhores conversões do óleo de algodão em metiléster foram as de 26,5 e 32,5% v/v, respectivamente. Por esse motivo, decidiu-se adotar no presente estudo, uma concentração próxima a esses valores.

Iso *et al.* (2001) encontraram um aumento considerável no rendimento da metanólise da trioleína com a utilização do 1,4 dioxano como solvente, entretanto, era necessária uma alta proporção desse solvente (90%) para se obter uma conversão satisfatória. Assim como o 1,4 dioxano no estudo anteriormente citado, o t-butanol neste trabalho teve o papel de reduzir os efeitos inibitórios que a glicerina exerce na superfície das lipases, o solvente solubiliza a glicerina no meio reacional, deixando o catalisador com seus sítios ativos livres para a interação com o substrato.

4.3.5 Efeito da variação da razão molar etanol: óleo de soja

Conforme discutido anteriormente, álcoois de cadeia curta (metanol e etanol) podem inativar seriamente a lipase. Shimada *et al.* (2002) mostraram que altas razões etanol/óleo promovem a desativação da lipase devido ao contato da enzima com uma fase orgânica polar imiscível formada pela solubilidade incompleta do álcool, bem como do glicerol, no óleo.

Pela estequiometria da reação, 3 mols de álcool são utilizados para a conversão de 1 mol de óleo. No entanto, a reação de transesterificação é reversível,

e um aumento na quantidade de um dos reagentes proporcionará um maior rendimento em ésteres.

Royon *et al.* (2007) estudaram também o efeito da razão molar álcool/óleo sobre o grau de conversão do óleo de algodão em metiléster e concluíram que a presença de metanol em excesso ($R=6$) contribuiu pouco para aumentar o rendimento do processo quando comparado com a razão $R=3,6$; principalmente quando se avalia em tempos superiores a 4 horas de reação onde a rendimento atingido foi cerca de 80% nas razões $R=6$ e $R=3,6$.

Tendo em conta esse cenário, este trabalho também se preocupou com a análise do efeito da variação da razão molar etanol: óleo de soja usando a lipase mais promissora do estudo, ou seja, a Novozym 435. Foram utilizadas razões de 3:1 e 6:1 e avaliado o seu efeito no rendimento em ésteres etílicos, mantendo em 5% m/m a concentração de lipase imobilizada (Novozym 435) em relação à massa de óleo de soja, a temperatura em 50°C em um tempo de 4 horas de reação em presença de t-butanol 30% m/m como solvente (reação conduzida em rotavapor). Foi utilizada a adição escalonada de etanol nesse experimento, sendo introduzido ao meio reacional: 1/3 no tempo 0, 1/3 após 80 minutos e 1/3 após 120 minutos, representado na Fig.4.6.

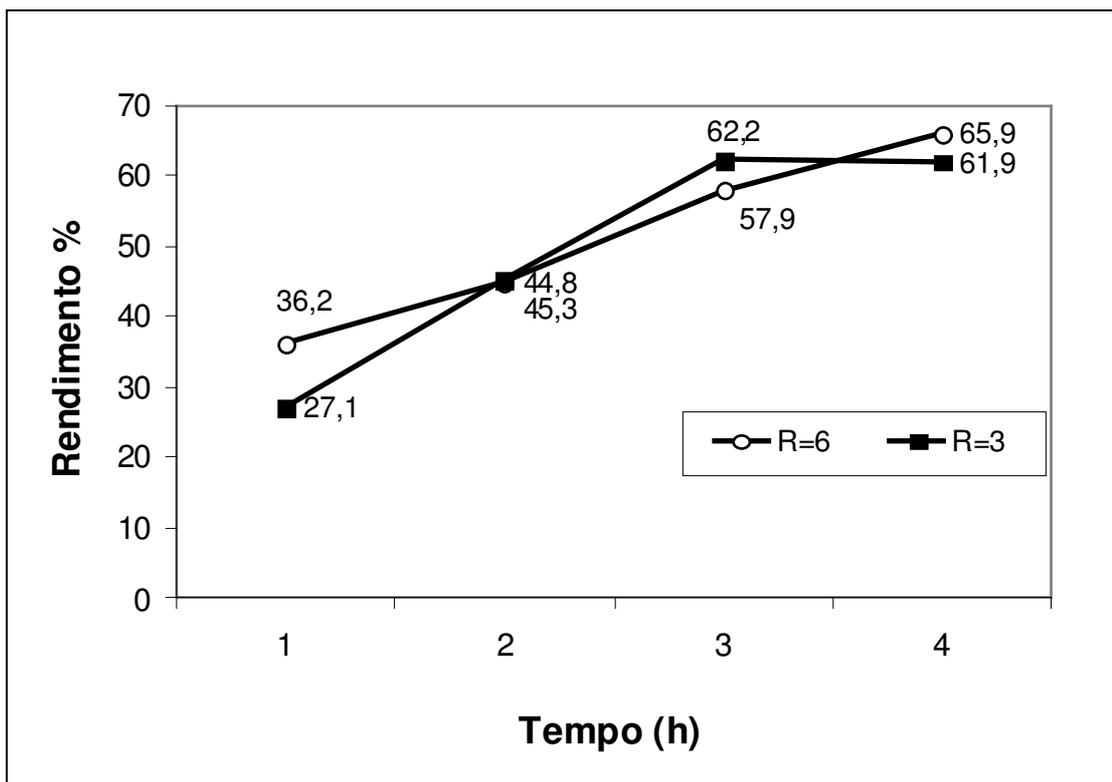


Figura 4.6 Efeito da razão etanol/óleo (R=3 e R=6) e adição de t-butanol 30% m/m como solvente no rendimento dos ésteres alquílicos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, empregando Novozym a 5% m/m, a 50°C

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.6, observa-se que não houve um efeito significativo no rendimento com o aumento da concentração de etanol no meio quando se utilizou a enzima Novozym 435 em presença do t-butanol.

Esses resultados estão de acordo com os de Hernandez-Martín e Otero (2008), que confirmam uma maior resistência ao álcool por parte da enzima Novozym 435. Eles observaram uma significativa redução nas taxas de reação nos experimentos empregando Lipozyme TL IM quando a razão de álcool/ resíduos de ácidos graxos aumentou de 1 para 4,5. Conversões iniciais (após 1 hora) muito menores foram obtidas com Lipozyme RM IM, para razões iguais a 4,5, quando comparadas às obtidas para as outras duas enzimas comerciais. Ou seja, dependendo do tipo de enzima o álcool pode exercer um efeito prejudicial mais intenso, aspecto esse que deve ser necessariamente considerado quando se trabalha com baixos teores de enzima no meio.

4.3.6 Efeito da mistura de enzimas

Uma das principais desvantagens associadas à produção de biodiesel por via enzimática é o custo das lipases e a Novozym 435 atualmente, apresenta um custo muito superior ao das Lipozymes. Considerando que lipases obtidas de diferentes microorganismos podem exibir diferentes seletividades em relação ao substrato, diferentes capacidades catalíticas e custos diferenciados, foi investigada se a adição concomitante das lipases Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM, no início ou após 30 minutos de reação, em diferentes concentrações, resultaria em um aumento na produção de ésteres etílicos. Os resultados obtidos neste trabalho foram realizados em mini reator e estão ilustrados na Figura 4.7.

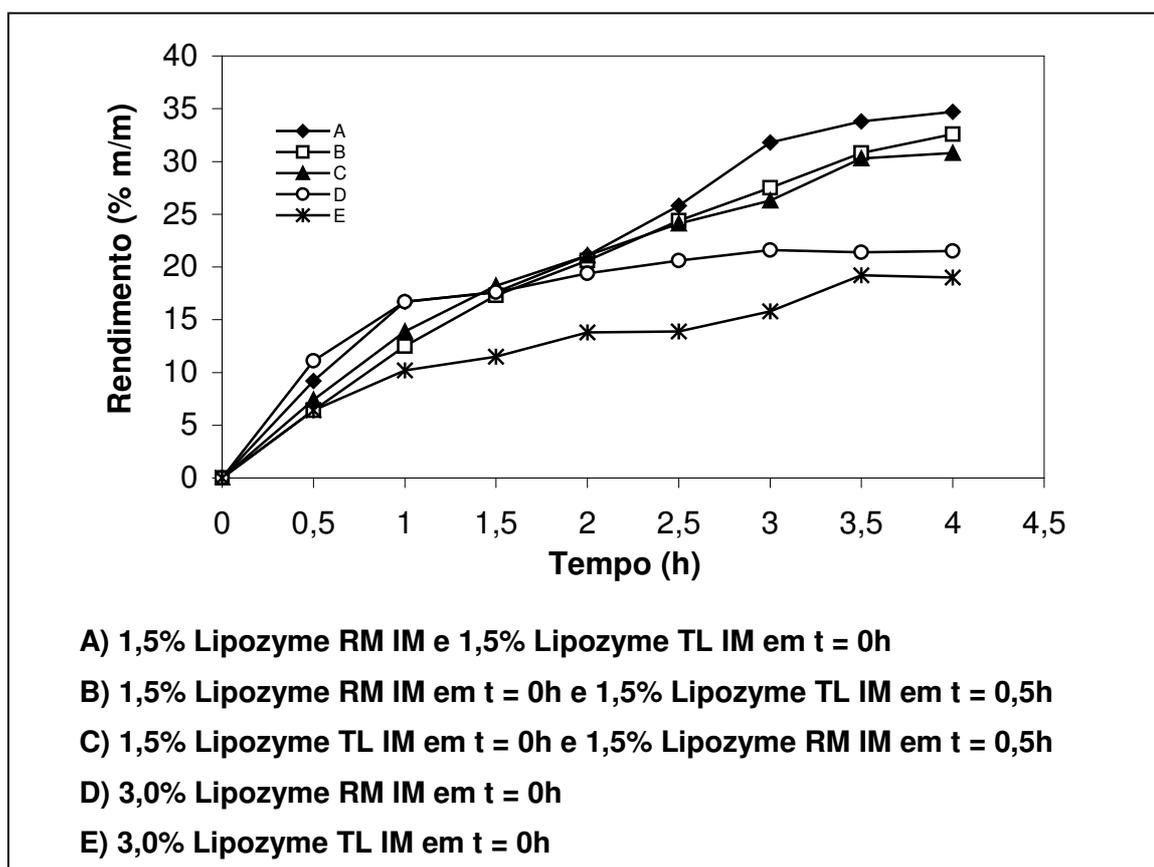


Figura 4.7 Efeito da adição de mistura de lipases no rendimento em ésteres, em mini reator na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3), com adição escalonada do álcool, a 50°C, na ausência de t-butanol.

Observa-se, a partir da Figura 4.7, que a mistura de enzimas aumentou o rendimento do processo para tempos superiores a 2h, porém a adição das

preparações enzimáticas ao mesmo tempo (no início da reação) ou após 30 minutos não gerou resultado significativamente diferente.

Considerando os resultados obtidos na Figura 4.7, observa-se que há um efeito sinérgico quando se efetua a mistura das enzimas Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM, ou seja, o rendimento final da mistura é quase duas vezes superior ao das enzimas individuais, o que pode ser interessante economicamente, visto que o custo da Lipozyme RM IM é cerca de 4 vezes maior que o da Lipozyme TL IM. A mistura das enzimas em teores de 1,5 % cada proporcionou um rendimento de 35% contra um rendimento de aproximadamente 20% se fosse utilizada 3% m/m da Lipozyme RM IM.

Desta forma, em seguida, testou-se, em mini reator, a mistura das preparações enzimáticas comerciais mantendo-se constante a concentração de Lipozyme RM IM (1% m/m) e variando-se a concentração de Lipozyme TL IM. Na Figura 4.8 também são apresentados os rendimentos obtidos nas reações conduzidas em mini reator, com uma única lipase (Lipozyme RM IM ou TL IM) para efeito de comparação. Pode-se verificar que, para as concentrações testadas, a mistura de enzimas resultou em rendimentos superiores em relação à adição de uma única lipase, para as concentrações de 3 e 5% m/m. Os maiores rendimentos foram obtidos para a mistura 1% de Lipozyme RM IM com 4% de Lipozyme TL IM. No entanto, uma análise mais minuciosa mostra que apesar de se constatar o efeito de sinergia para os teores de 3 e 5%, obtém-se o mesmo rendimento usando a Lipozyme TL IM pura mas em maior concentração. Por exemplo, para a situação com 3 % de enzima, representado na Fig. 4.7; obtém-se com a mistura 1,5% Lipozyme TL IM com 1,5% de Lipozyme RM IM um rendimento de 35%. Esse mesmo rendimento pode ser obtido usando 5% de Lipozyme TL IM (Fig.4.8), o que pode ser mais interessante economicamente em função do alto custo da Lipozyme RM IM. Assim, o uso da mistura é função direta do valor relativo entre as duas enzimas. Um aspecto que deve ser analisado é a questão da reutilização da enzima, ou seja, como a mistura das enzimas responderia a variações na temperatura, na razão etanol / óleo e na presença de solvente, entre outros. Dependendo desses resultados, a análise econômica pode se modificar e justificar o uso da mistura.

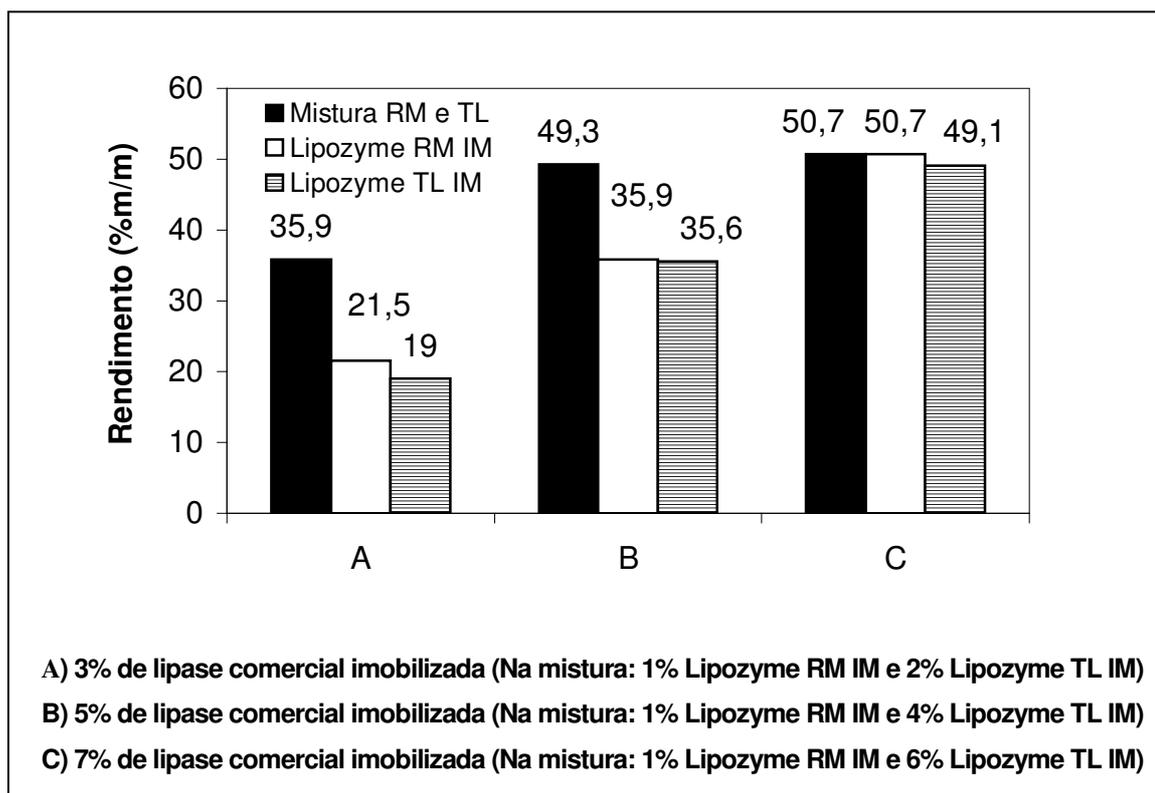


Figura 4.8 Efeito da mistura de lipases comerciais imobilizadas no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (adição escalonada, 1/3 no tempo 0, 1/3 após 30 minutos e 1/3 após 60 minutos de reação, e razão molar etanol/óleo igual a 3) a 50°C, após 4h de reação

Com base no discutido, foram realizados novos experimentos para se avaliar a questão do uso do solvente, da adição escalonada e da razão molar etanol/ óleo nas reações empregando o uso da mistura de enzimas. Testou-se a utilização do solvente t-butanol 30% m/m em relação à massa de óleo na reação de produção de biodiesel utilizando a mistura de enzimas na concentração de 5% m/m, composta por 1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM. Foi empregada a razão molar etanol/ óleo igual a 3, com adição direta e escalonada do álcool da seguinte forma: 1/3 no tempo 0, 1/3 após 80 minutos e 1/3 após 120 minutos de reação em rotavapor.

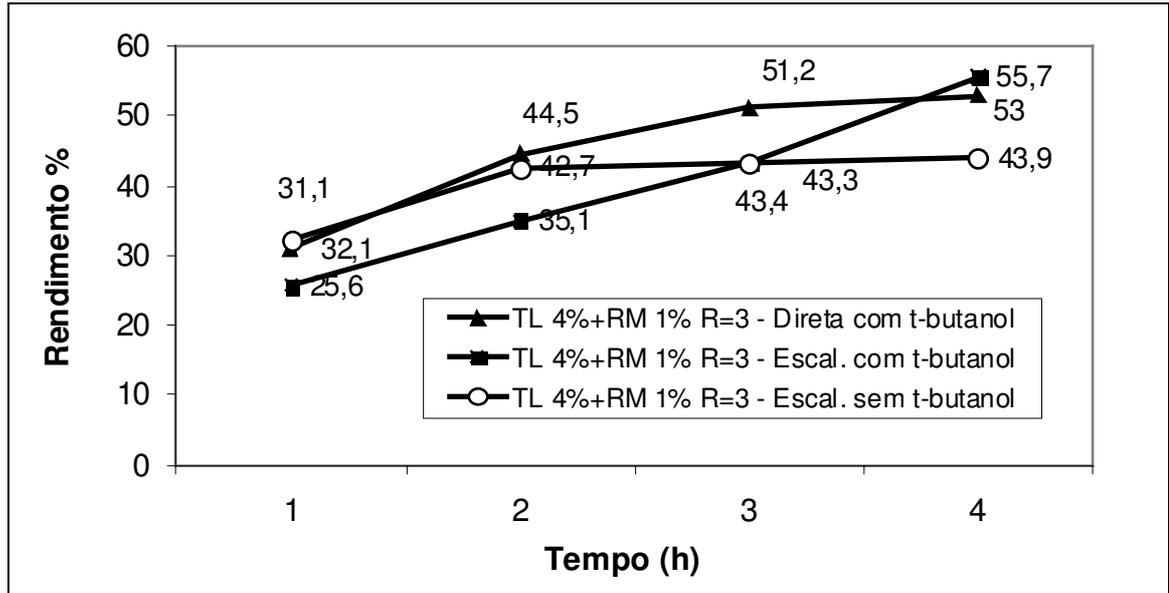


Figura 4.9 Efeito da forma de adição de álcool (escalonada ou direta) no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/óleo igual a 3) empregando mistura de lipases comerciais imobilizadas a 5% m/m (1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM), a 50°C e t-butanol (30% m/m)

Pela Fig. 4.9, pode-se avaliar dois parâmetros distintos: o primeiro, está relacionado à adição do etanol (direta ou escalonada) em presença de t-butanol. Na adição direta, a maior oferta de etanol (substrato), desloca o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres, porém, ao final de 4 horas de reação, o rendimento estabiliza em 53%. Na adição escalonada do etanol, o rendimento inicial é menor que na adição direta, porém ao final de 4 horas, verifica-se uma tendência de aumento do rendimento dos ésteres (55,7%).

O segundo parâmetro a avaliar, está relacionado à presença ou ausência do t-butanol no meio reacional. Após 2 horas de reação, na ausência de t-butanol, o rendimento se mantém praticamente constante e igual a 42,7%. Já na presença de t-butanol, o rendimento chega aos 35,1% com 2 horas de reação, atinge 43,3% em 3 horas e com 4 horas supera os 55%. Verifica-se assim que a presença do t-butanol reduz a cinética da reação, mas mantém o catalisador ativo por um período maior quando comparado a um sistema com ausência de t-butanol. Por isso, constatamos que, seria importante avaliar em estudos futuros, as condições de reação aqui mencionadas com o t-butanol, aumentando-se, no entanto, o tempo de reação (superior a 4 horas), a fim de verificar o ponto de estabilização do rendimento.

Na etanólise em rotavapor, em presença de t-butanol, testou-se a influência da razão molar etanol/óleo no rendimento dos ésteres, conforme representado na Fig. 4.10.

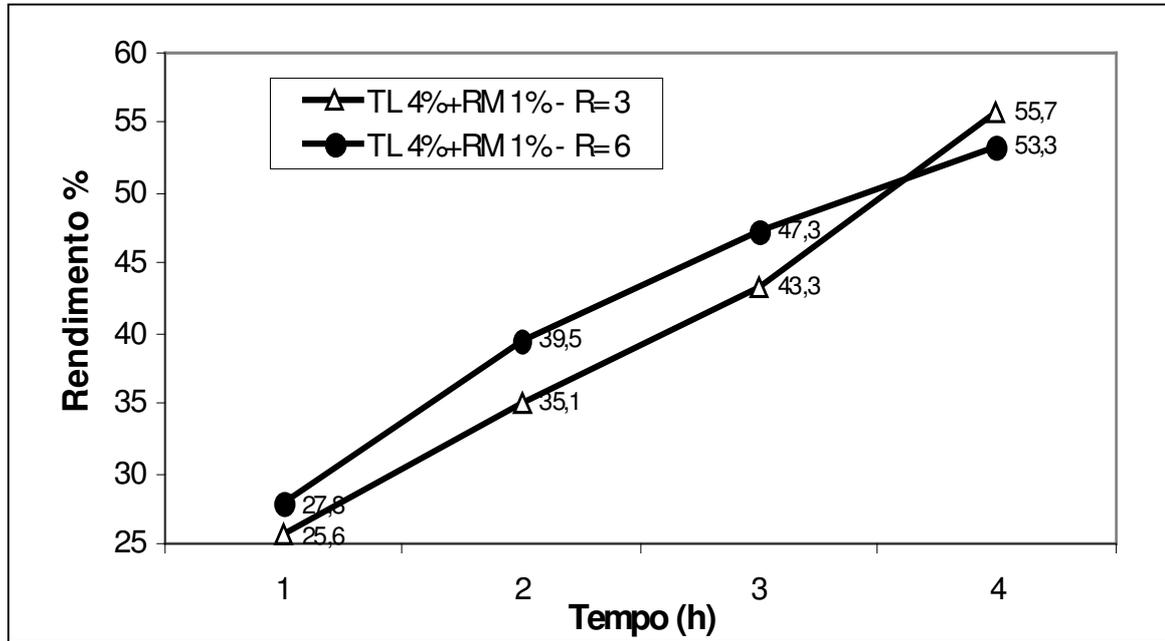


Figura 4.10 Efeito da razão molar na presença de t-butanol (30% m/m) no rendimento em ésteres obtido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol (razão molar etanol/ óleo igual a 3 e a 6, com adição escalonada) a 50°C, empregando a mistura de lipases comerciais imobilizadas a 5% m/m (1% Lipozyme RM IM e 4% Lipozyme TL IM).

Observou-se, pelos resultados ilustrados na Figura 4.10, que o excesso de etanol (R=6) favoreceu ligeiramente o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos (ésteres etílicos e glicerol) para tempos de reação de até 3 horas. De 3 a 4 horas de reação, observou-se uma tendência de redução no rendimento. Na transesterificação enzimática de óleo de soja com álcoois de cadeias curtas (1 a 3 átomos de carbono), há uma tendência à redução no rendimento dos ésteres, quando se aumenta a razão molar: álcool/ óleo, devido à inativação das lipases pelo álcool em excesso no sistema. Com a utilização do t-butanol, o mesmo funciona como um emulsificante no sistema, permitindo uma maior solubilidade do etanol no óleo e, portanto, a oferta de álcool livre é menor, e por isso o tempo de vida útil da lipase aumenta. Com R=3, para tempos inferiores a 3 horas, o rendimento é inferior a R=6 porque a influência do excesso de reagente com R=6 desloca o equilíbrio para a formação de produtos; porém para tempos superiores a 3 horas há uma tendência ascendente no rendimento de R=3, superando R=6. Essa

tendência pode ser explicada pelo fato da taxa de inativação das lipases estudadas ser maior com R=6 que com R=3 e, por isso, as curvas se cruzam e a vida útil das enzimas com R=3 é superior a obtida com R=6. Desse estudo, comprova-se o efeito protetor do t-butanol sobre a ação do etanol para as lipases empregadas. No entanto, é importante a realização de experimentos em tempos de reação maiores de forma a efetivamente se concluir sobre a ação de maiores concentrações de etanol nesse sistema.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A lipase comercial Novozym 435 apresentou maior rendimento entre as enzimas testadas na transesterificação de óleo de soja e etanol em sistemas com e sem t-butanol.

As concentrações das lipases: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozym 435 no meio estão diretamente relacionadas ao rendimento dos ésteres etílicos. Entretanto, quantidades muito elevadas podem comprometer a comparação entre os sistemas, uma vez que a hidrodinâmica do meio é modificada pela concentração de sólidos, podendo ocasionar limitações difusionais significativas.

Temperaturas superiores a 50°C na etanólise com as enzimas estudadas Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM, resultaram em um menor rendimento em função da desnaturação das lipases.

O uso de t-butanol apresentou-se como uma alternativa interessante, pois minimizou a desnaturação da enzima. No entanto, foram necessários períodos mais longos de reação, pois a cinética da transesterificação fica mais lenta. Esse aspecto deve ser avaliado tendo em conta que o rendimento final dos ésteres em períodos superiores a 4 horas tende a ser maior que o rendimento alcançado sem a presença do t-butanol.

Não foram verificadas diferenças significativas de rendimento nas sínteses envolvendo adição direta e escalonada de etanol em proporções estequiométricas ou em excesso, na presença do t-butanol. Isso evidencia o efeito protetor que o solvente (t-butanol) cria sobre a lipase, seja pela solubilidade do etanol ou do subproduto - glicerol – no meio.

O efeito sinérgico verificado entre as enzimas Lipozyme TL IM e Lipozyme RM IM é um ponto que deve ser melhor explorado, pois representa um caminho para redução de custos e otimização de sistemas.

A transesterificação por via enzimática demonstrou ser uma alternativa viável. No entanto, este processo ainda requer maiores esforços no sentido de melhorar a sua produtividade, principalmente quando comparada com os processos alcalinos e ácidos. O elevado custo das enzimas comerciais também deve inspirar o desenvolvimento de novos biocatalisadores com menores custos.

5.2 Sugestões

- Investigar o efeito do tempo de reação nas reações de transesterificação do óleo de soja com etanol, conduzidas com a mistura de lipases comerciais na presença de t-butanol.
- Realizar as reações de transesterificação do óleo de soja com o álcool butanol, ao invés de etanol, e comparar com os rendimentos obtidos nas reações conduzidas com t-butanol.
- Testar o efeito da razão molar de etanol/óleo na reação de transesterificação empregando misturas de enzimas, na ausência do t-butanol.
- Caracterizar as lipases comerciais imobilizadas em relação à sua atividade de transesterificação, desenvolvendo outra reação modelo para cálculo da atividade.
- Testar a reutilização do biocatalisador (mistura de lipases) nas reações de transesterificação de óleo de soja com etanol empregando t-butanol.
- Realizar um amplo estudo sobre a mistura de lipases e todos os parâmetros que afetam seu desempenho, comparando-os com os valores obtidos com as lipases individuais.
- Estudar o efeito da temperatura e da concentração de enzima nas reações de transesterificação de óleo de soja com etanol empregando Novozym 435.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRURAL: Commodities agrícolas. Site de informações do mercado agrícola mundial. Disponível em: <<http://www.agrural.com.br>>. Acesso em: 4 maio 2007.

BARNWAL, B.; SHARMA, M. P. Prospect of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & sustainable energy reviews*, v.9, p. 363– 378, 2005.

BERNARDES, O.L.; BEVILAQUA, J.V.; LEAL, M.C.M.; FREIRE, D.M.G.; LANGONE, M. A. P. Biodiesel Fuel Production by the Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Immobilized Lipase. *Appl. Biochem. And Biotech.*, v. 136, p.105, 2007.

BILICH, Feruccio e DA SILVA, Ricardo. Análise da produção de biodiesel utilizando multicritério. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2006.

BIODIESEL .The Official Site of National Biodiesel Board. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources/definitions>>. Acesso em: 14 mar 2007.

BIODIESELBR.COM. Site sobre biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em 13 mai 2007

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, v. 106, p.190–192, 2005.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 524-552, 2008.

CANAKEI, M.; VAN GERPAN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural Engineers*, v.44, p. 1429-1436, 2001.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*. v. 47, p. 2271-2282, 2006.

DIAS, P. T. C.; SILVA, M. A. P.; LANGONE, M. A. P. In: ANAIS DO XX SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, Gramado, 2006.

DIZGE, N.; KESKINLE, B. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 1274-1278, 2008.

DORSA, Renato. Tecnologia de Processamento de óleos, gorduras vegetais e derivados. Manual de treinamento interno da Westfalia Separator do Brasil Ltda, p.4-28.

DU, W; XU, Y; LIU, D. Lipase-catalysed transesterification of soya bean oil for biodiesel production during continuous batch operation. *Biotechnology and Applied Biochemistry* , v.38, p.103–106, 2003.

FAO HOME. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Site de informações do mercado agrícola mundial. Disponível em: < <http://www.fao.org>>. Acesso em: 6 outubro 2005.

FOGLIA, T.; NELSON, L.; MARMER, W. *Production of biodiesel, lubricants and fuel and lubricant additives*. US patent 5.713.965, 1998.

FREEDMAN, B; PRIDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of American oil Chemistry Society*, v.61, n.10, p. 1638-1643, 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Jornal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

FUKUDA, H.;HAMA, S.; TAMALAMPUDI, S.; FUKUMIZU, T.; MIURA, K.; YAMAJI, H.; *et al.* Lipaze localization in *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles for use as whole-cell biocatalysts in biodeisel-fuel production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.101, n. 4, p 328-333, 2006.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, v. 5, p.721–723, 2004.

HERNANDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C. Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel:Novozymâ 435 and Lipozymeâ TL IM. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 277–286, 2008.

ILLANES, A. *Biotecnologia de Enzimas*. Ediciones Universitarias de Valparaíso de la Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 1994.

ISO M, CHEN B, EGUCHI M, KUDO T, SHRESTHA S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*; v.16, p.53–58, 2001.

KING, Jerry W. Critical fluid technology for the processing of lipid-related natural products. *C. R. Chimie.*, v. 7, p. 647–659, 2004.

KÖSE, Ö; TÜTER, M.; AKSOY, H. A. Immobilized *Candida Antarctica* lipasecatalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent free medium. *Bioresource Technology*, v.83, p.125–129, 2002.

LANGONE, M. A. P. *Síntese de triacilglicerols catalisada por lipase*. 1998. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia pelo Programa de Engenharia Química/COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LAURINDO, J. C. In: ANAIS DO CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS. Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado e Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 1998, p.22.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, MIC. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO ABASTECIMENTO E DA REFORMA AGRÁRIA – Instrução Normativa Nº 49 de 22 de dezembro de 2006 - Anexo I.

NIE, K.; XIE, F.; WANG, F.; TAN, T. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 43, p. 142-147, 2006.

NABI, N.; AKHTER, S.; SHAHADAT, Z. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 372–378, 2006.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R.S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 769-777, 2005.

PARENTE, E. J. de Sá. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio. 68 p.,2003.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*. v. 84, p. 335–340, 2005.

RAMOS, L. P. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR; 1999, p. 233.

ROYON, D.; DAZ, M.; ELLENRIEDER, G.; LOCATELLI, S. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 648-653, 2007.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SHIMADA, Y., WATANABE, Y., SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzym*, v. 17, p.133–142, 2002.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La⁺³. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 2159-2165, 2007.

SOMMAVILLA, C.A. In: *Pesquisa de Opinião: Passageiros de veículos que utilizam biodisel*. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba; Prefeitura Municipal de Curitiba, PR, 1998.

SOUMANOU, M. M.; BOURNSCHEUER, U. T. Lipase-catalyzed alcoholysis of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 105, p. 656–660, 2003a.

SOUMANOU, M. M.; BOURNSCHEUER, U. T. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil *Enzyme and Microbial Technology*, v. 33, p. 97– 103, 2003b.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil *Fuel. Process Technol*, v.81, p.1–6, 2003.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v.8, p. 29–35, 1998.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297–305, 2004.

VIEIRA, A. P. A. *Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando lipase imobilizada e zeólitas*. 2005. 188f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

VILLENEUVE, P., MUDERHWA, J. M., GRAILLE, J., HAAS, M. J. Review: Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.9, p. 113 –148, 2000.

WANG, Li; DU, Wei; LIU, Dehua; LI, Lilin; DAÍ, Ningmei. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in *tert*-butanol system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 43, p. 29–32, 2006.

ZAGONEL, G.; COSTA NETO, P. R.; RAMOS, L. P. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina; PR, 1999, p.342.

APÊNDICES

APÊNDICE A: Especificação do Biodiesel

Tabela A.1 Especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	LII (1)
Massa específica a 20° C	ka/m ³	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3.0-6.0
Teor de Água. máx. (2)	ma/ka	500
Contaminação Total. máx.	ma/ka	24
Ponto de fulgor. mín. (3)	°C	100.0
Teor de éster. mín	% massa	96.5
Resíduo de carbono (6)	% massa	0.050
Cinzas sulfatadas. máx.	% massa	0.020
Enxofre total. máx.	ma/ka	50
Sódio + Potássio. máx.	ma/ka	5
Cálcio + Magnésio. máx.	ma/ka	5
Fósforo. máx.	ma/ka	10
Corrosividade ao cobre. 3h a 50 °C. máx.	-	1
Número de Cetano (7)	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio. máx.	°C	19 (9)
Índice de acidez. máx.	ma KOH/a	0.50
Glicerol livre. máx.	% massa	0.02
Glicerol total. máx.	% massa	0.25
Mono. di. triacilglicerol (7)	% massa	Anotar
Metanol ou Etanol. máx.	% massa	0.20
Índice de lodo (7)	a/100a	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C. mín.(2)	h	6

Fonte: Resolução ANP N° 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

- a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

É importante salientar que algumas características para o biodiesel requeridas nas normas, sob o ponto de vista prático e objetivo são inócuas, servindo apenas para conferir os fatores de identidade do produto. Seria desnecessária a determinação do teor de enxofre, se não fossem as possibilidades de adulterações ou contaminações de alguns tipos de matérias primas, como os óleos residuais de frituras e de esgotos, pois o óleo vegetal jamais contém enxofre. Seria também dispensável a determinação da viscosidade cinemática do biodiesel, independentemente das matérias primas de origem, que se enquadram na faixa de viscosidade dos óleos diesel oferecidos no mercado, e além disso, a lubricidade de qualquer biodiesel supera, em muito, a lubricidade do óleo diesel. Da mesma forma, o número de cetano do biodiesel, independentemente da matéria prima de origem, sempre maior que 60, é muito superior ao índice de cetano dos melhores óleos diesel oferecidos no mercado, em média ao redor de 48 (PARENTE, 2003).

O valor da temperatura equivalente para destilar 90% do produto é um teste válido para o óleo diesel de petróleo, cujas características dependem da distribuição dos hidrocarbonetos no produto. Para o biodiesel, chega a ser até impossível a realização desse teste, uma vez que em temperaturas elevadas o produto se polimeriza ou se decompõe, invalidando os resultados (PARENTE, 2003).

O estabelecimento do Ponto de Névoa, no Brasil, não se justifica uma vez que o país não é submetido a temperaturas ambientais que possam solidificar o biodiesel (PARENTE, 2003).

APÊNDICE B: Composição química de alguns óleos e gorduras vegetais

Tabela B.1 Composição química de gorduras e óleos láuricos típicos.

Ácido graxo	Tipo de óleo vegetal			
	Babaçu	Coco	Ataléia	Tucum
Capróico (C6:0)	0,4	0,5	0,3	0,2
Caprílico (C8:0)	5,3	8,0	8,7	2,9
Cáprico (C10:0)	5,9	6,4	7,2	2,3
Undecanóico (C11:0)	-	-	0,1	-
Láurico (C12:0)	44,2	48,5	47,3	51,8
Mirístico (C14:0)	15,8	17,6	16,2	22,0
Palmítico (C16:0)	8,6	8,4	7,7	6,8
Esteárico (C18:0)	2,9	2,5	3,2	2,3
Oléico (C18:1)	15,1	6,5	8,3	9,3
Linoléico (C18:2)	1,7	1,5	1,0	2,4
Araquídico (C20:0)	0,1	0,1	-	-

Fonte:VIEIRA, 2005

Tabela B.2 Composição química de óleos vegetais típicos.

Ácido graxo	Tipo de óleo vegetal			
	Milho	Amendoim	Açafrão	Palma
Láurico (C12:0)	-	-	-	0,1
Mirístico (C14:0)	-	0,1	0,1	1,0
Palmítico (C16:0)	12,2	11,6	6,5	42,8
Palmitoléico (C16:1)	0,1	0,2	-	-
Margárico (C17:0)	-	0,1	-	-
Esteárico (C18:0)	2,2	3,1	2,4	4,5
Oléico (C18:1)	27,5	46,5	13,1	40,5
Linoléico (C18:2)	57,0	31,4	77,7	10,1
Linolênico (C18:3)	0,9	-	-	0,4
Araquídico (C20:0)	0,1	1,5	0,2	-
Gadoléico (C20:1)	-	1,4	-	-
Eicosadienóico (C20:2)	-	0,1	-	-
Beênico (C22:0)	-	3,0	-	-
Lignocérico (C24:0)	-	1,0	-	-

Fonte:LANGONE, 1998 e MA, 1999

APÊNDICE C: Matéria Prima - Processo de Obtenção do Óleo de Soja

Como o presente trabalho trata da utilização de óleo vegetal de soja para a produção local de biocombustíveis alternativos, apresenta-se a seguir um resumo sobre as principais etapas da produção industrial do referido óleo.

C.1 O Processo de Extração

As sementes oleaginosas são constituídas por uma parte fibrosa e outra oleosa. Na soja, a fibra constitui cerca de 80%, e a parte oleosa 20%. Além disso, o grão de soja tem parcela de umidade de 12 a 15%.

A unidade de extração é constituída de:

C.1.1 Recebimento / Secagem / Estocagem:

Visto que a colheita de grãos é sazonal, com época determinada pelo clima da região produtora, todo o produto a ser trabalhado no ano é recebido e armazenado durante um curto período do ano. Para que o produto não sofra deterioração, deve ser seco até uma umidade pré-determinada, para ser armazenado sob condições controladas (para a soja: 12%). A secagem é feita normalmente em secadores verticais tipo cascata, com utilização de gás quente de combustão.

C.1.2 Pré-limpeza:

Dependendo das impurezas presentes na semente, torna-se necessária a pré-limpeza antes da armazenagem, a fim de proteger os equipamentos da ação erosiva de areia e pedras, e eliminar contaminantes que possam prejudicar a qualidade do produto e remover os grãos quebrados para evitar aquecimento decorrente da oxidação.

C.1.3 Preparação:

A preparação da semente para a extração pode variar bastante em função da matéria-prima. Vamos descrever o processo utilizado para soja em vista da relevância atual desta matéria-prima. A soja passa inicialmente por moinhos quebradores (similares aos utilizados para moagem de trigo), onde é reduzida, na primeira passagem a 1/2 grão, e na segunda passagem a 1/4 de grão. A seguir, a soja quebrada passa por uma peneira com aspiração, onde são separados os finos

(pó) e a casca (por aspiração). O grão partido é posteriormente aquecido até 60°C e em seguida, laminado em lâminas com espessura de 0,2 mm. Este material já pode ser enviado à etapa de extração.

Para melhorar a capacidade de extração por solvente, é utilizada a técnica de expandir a massa laminada. Isto é feito com a utilização de um expensor de grão, baseado no equipamento da Andersen (desenvolvido inicialmente para gemem de milho). O equipamento consta basicamente de uma rosca extrusora com injeção de vapor. Esta rosca comprime a massa laminada contra uma placa perfurada, promovendo uma compactação seguida de expansão, transformando os flocos em pellets esponjosos. Esta massa tem maior densidade aparente e maior capacidade de percolação, aumentando a capacidade do extrator. A massa é seca e resfriada até a temperatura de 50°C.

C.1.4. Extração Propriamente Dita:

C.1.4.1. Extração por solvente

A extração por solvente é composta das seguintes unidades:

- Unidade de extração de óleo com solvente (hexano);
- Unidade de evaporação do solvente da miscela (= óleo + solvente);
- Unidade de remoção do solvente do farelo;
- Unidade de condensação de hexano;
- Unidades complementares.

Unidade de Extração

Atualmente as unidades de extração trabalham todas de forma contínua. Constam basicamente de uma tela filtrante sob a qual é depositada a massa, chuveiros de hexano/miscela sob a parte superior, e receptor inferior para coleta da miscela. Os mais comuns atualmente são do tipo esteira contínua, com ou sem caçambas (De Smet, Lurgi, Crown), ou do tipo Rotocel/carrossel (EMI, Krupp-Extrationstecnik). Para melhorar a extração, a miscela segue em contra corrente com a massa, ou seja, a miscela mais concentrada lava a massa com maior teor de óleo. A miscela com baixa concentração lava a massa com menor teor de óleo,

sendo que a massa à saída do extrator é lavada com hexano pura. O farelo não deve conter mais que 1% de óleo após a extração.

Unidade de Evaporação:

A miscela concentrada passa pela unidade de evaporação, onde é feita a separação do óleo do hexano. É constituída de evaporadores tubulares verticais aquecidos a vapor.

Unidade de Remoção do Solvente do Farelo:

Essa unidade tem por finalidade eliminar todo o hexano absorvido pelo farelo, tostar o farelo de forma a diminuir sua atividade ureática (presença de fatores tóxicos, como os inibidores da tripsina), e finalmente resfriá-lo, estabilizando sua umidade (na faixa de 12%). É composto por diversos estágios sobrepostos, por onde o farelo passa em fluxo descendente. Os estágios são dotados de camisa de vapor e fundos duplos, nas etapas de dessolventização e tostagem; e camisa de resfriamento, na etapa final, além da injeção de vapor vivo / ar frio respectivamente. A passagem entre estágios é feita através de bocais, e a movimentação interna por eixo dotado de raspadores em todos os estágios. O processo é controlado de forma a evitar que o excesso de temperatura prejudique a qualidade do farelo, diminuindo o índice de proteína dispersável (IPD).

Unidade de Condensação de Hexano

Compõe-se de condensadores tubulares resfriados à água (ou a ar), que tem por função recuperar o hexano evaporado nos estágios de evaporação e dessolventização. O consumo de hexano não deve superar 1 L/tonelada de soja.

C.2 O Processamento da Soja através de Pré-prensagem

O método clássico de extração direta por solvente utiliza moinhos quebradores de eixo flutuante e moinhos laminadores para o pré-tratamento da soja antes da extração. Adicionalmente *expanders* (tecnologia de expansão da massa de soja) são integrados ao processo de pré-tratamento de forma a obter-se um aumento de capacidade de produção na planta. A aplicação de *expander* melhora a percolação do material no extrator e reduz a retenção de hexano após a extração; porém um aumento no óleo residual no farelo foi observado em particular quando o

tempo de extração é reduzido. Uma redução do tempo de extração usualmente significa que o tempo de drenagem é também reduzido o que pode ocasionar uma maior retenção de hexano. Além disso, vapor direto que é injetado no *expander* deve ser condensado e subseqüentemente eliminado. Isto requer considerável consumo de energia e custos, que devem ser avaliados. Alto conteúdo de água na extração resulta em alto conteúdo de óleo no farelo.

C.3 Degomagem: diferentes processos

A maior parte dos óleos contém fosfolipídeos, também conhecidos como fosfatídeos ou simplesmente gomas. Estes fosfatídeos são excelentes agentes emulsificantes e também aumentam as perdas durante o processo de refino. Os fosfatídeos também estão ligados com parte dos metais existentes no óleo bruto. Por esta razão, ambos os constituintes, gomas e metais, são responsáveis pela baixa estabilidade dos óleos desodorizados ou refinados fisicamente. Os diferentes tipos de óleos e gorduras contêm quantidades variáveis de fosfolipídeos. Alguns óleos com seus conteúdos típicos de gomas são listados na Tabela C.1. Quando da determinação do conteúdo de fosfatídeos, é analisado o conteúdo de fósforo no óleo e expresso em ppm. Este valor multiplicado pelo fator 25,4 nos dá o conteúdo de fosfatídeos no óleo. Este fator é derivado da relação entre o peso específico do fósforo e dos fosfatídeos. A composição típica dos fosfatídeos do óleo de soja bruto é mostrada na Tabela C.2.

Tabela C.1 Conteúdo típico de gomas de alguns óleos

Tipo de óleo	Fosfatídeos (ppm P)
Óleo de soja	700 - 1000
Óleo de colsa	450 - 500
Óleo de milho	250 - 300
Óleo de girassol	300 - 1000
Óleo de arroz	450 - 700
Óleo de palma	20 - 30

Fonte: DORSA. R. - Manual de treinamento interno da Westfalia Separator do Brasil Ltda

Tabela C.2 Composição dos fosfatídeos (sem o óleo) para óleo de soja

Fosfolípídeo		Porcentagem
Fosfaditil colina	(PC)	22
Fosfaditil etanolamina	(PE)	23
Fosfaditil serina	(PS)	2
Fosfaditil inositol	(PI)	20
Ácido fosfatídeo	(PA)	5
Fitoglicolípídeos	(PGL)	13
Outros fosfolípídeos		15

Fonte: DORSA. R. - Manual de treinamento interno da Westfalia Separator do Brasil Ltda

Os fosfatídeos hidratáveis podem ser facilmente removidos pela adição de um volume de água equivalente ao volume de gomas. As gomas hidratáveis são insolúveis no óleo e podem ser separadas. Os fosfatídeos não hidratáveis são sais de ferro, sódio e magnésio do ácido fosfático e somente podem ser condicionados a uma fase hidratável e, portanto insolúvel no óleo, por tratamento com um ácido concentrado. O conteúdo de gomas não hidratáveis é muito diferente nos diversos óleos e também depende da qualidade das sementes das quais o óleo foi extraído. O conteúdo de fosfatídeos não hidratáveis cresce, por exemplo, durante a estocagem nas sementes danificadas ou úmidas. Dependendo do método de refino aplicado, diferentes métodos de degomagem são utilizados. O refino físico, em particular, requer quase 100% de remoção dos fosfatídeos. Por este motivo, alguns processos, bastante complicados foram desenvolvidos.

Degomagem com água

A degomagem com água é a forma mais simples de redução de fosfatídeos. Entretanto, apenas as gomas hidratáveis podem ser removidas por este método. Se o óleo for a seguir refinado quimicamente, este processo é normalmente adequado, pois os fosfatídeos não hidratáveis são removidos com a borra durante a neutralização dos ácidos graxos livres com soda cáustica. Complementarmente, a degomagem com água deve sempre ser aplicada se a lecitina deve ser recuperada o que é o caso normal do óleo de soja.

Degomagem ácida

Como mencionado anteriormente, somente os fosfatídeos hidratáveis podem ser removidos com instalações de degomagem com água. Se quisermos remover também gomas não hidratáveis, estas devem ser condicionadas para uma forma hidratável. Isto significa que os complexos metal/fosfatídeo são cindidos através de ácidos em sais metálicos insolúveis em óleo e ácido fosfatídico. O ácido fosfórico demonstrou ser a melhor alternativa entre os vários ácidos. Deve-se ressaltar que somente ácido fosfórico recuperado termicamente é usado, pois contém menor quantidade de cloretos e, portanto é menos corrosivo. Ácido clorídrico e ácido sulfúrico são comparativamente mais agressivos e causam reações secundárias indesejáveis no óleo. Se for utilizado ácido cítrico para a degomagem, as gomas separadas podem ser utilizadas como lecitina em certas condições.

Degomagem ácida simples

O processo de degomagem ácida simples é somente aplicado atualmente para óleos que tem conteúdo de fosfatídeos relativamente baixo, porém contém outras impurezas, como pigmentos coloridos, proteínas, etc. Óleo de palma, óleo de côco, palmiste e oliva são os que pertencem a esta categoria, porém, gorduras animais também são representadas. Antes do refino físico ou hidrólise, estes produtos devem ser degomados com ácido, e lavados de forma a serem processados economicamente no estágio subsequente de branqueamento. Dependendo do produto e requerimentos, este tratamento pode reduzir o consumo de terra de branqueamento em até 30% o que significa um rápido retorno do investimento.

É de conhecimento geral que os custos de operação de plantas de branqueamento são altos tanto devido ao custo de aquisição das terras como o custo para dispor do material exaurido. É também demonstrado que a estabilidade à oxidação de óleos pré-tratados desta forma é substancialmente melhor do que os degomados via seca.

O óleo bruto é inicialmente aquecido a 80 - 90°C com vapor saturado e, a seguir adiciona-se 0,1 a 0,3% em volume de ácido fosfórico concentrado, usualmente a 75%. Após intensiva mistura do ácido com o óleo em um misturador centrífugo, segue-se um tempo de reação de cerca de 5 minutos. Então, adiciona-se ao óleo 2 a 5 % de água quente com posterior mistura intensa em um segundo

misturado centrífugo. Óleos e gorduras com um conteúdo baixo de fósforo podem ser alimentados diretamente ao separador centrífugo; no caso de óleos com um conteúdo alto de fosfatídeos, é recomendado incorporar-se um tanque de residência com cerca de 20 minutos de tempo de retenção e agitação, após a adição da água. A centrífuga utilizada na separação das gomas deve ser preferivelmente uma centrífuga auto limpante, pois os sólidos do óleo bruto e os produtos precipitados pelo ácido (por exemplo, proteínas) podem rapidamente bloquear os tambores dos separadores de parede fixa.

Antes da estocagem ou de processamentos subsequentes, o óleo degomado deve ser seco a vácuo. A disposição das gomas ácidas deve ser discutida para cada caso individual. Em alguns casos, é possível adicionar-se ao farelo, isto é, o destinado à ração animal, se a planta for equipada com uma instalação de extração e a legislação específica assim o permitir. O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), como mostra a Tabela C.3.

Estes ácidos graxos, cujas proporções relativas são mantidas constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

C.4 Neutralização - Refino Convencional

Este processo consiste em neutralizar os ácidos graxos livres (F.F.A. *Free Fat Acids*) que existem no óleo, utilizando soda cáustica diluída em água. A soda cáustica diluída em água, denominada lixívia, é utilizada normalmente na concentração que varia de 10 a 24 %, dependendo do tipo de óleo, da quantidade de ácidos graxos livres nele contidos, da cor e de outros elementos a serem tratados pela soda caustica. Antes da utilização da lixívia para neutralização, é indicado o uso de um ácido ou de diversos, combinados. O uso do ácido fosfórico é o normal, mas pode ser usado também o láctico, bórico, cítrico, tartárico, entre outros. A finalidade dos ácidos é permitir a hidratação dos fosfatídeos normalmente não hidratáveis, quebrar as ligações de fósforo com magnésio e cálcio, oxidar metais dissolvidos, como o ferro e cobre, e agir sobre pigmentos em conjunto com a lixívia. O aquecimento deve ser controlado e programado adequadamente, porque as reações

dos produtos químicos com os componentes de óleo são diferentes nas distintas faixas de temperatura, principalmente com a lixívia. Para que a reação da lixívia com os ácidos graxos seja mais lenta e tenha condições de reagir melhor com fosfatídeos, pigmentos e outros, é aconselhável dosar a lixívia no óleo frio e aquecer a mistura, evitando, assim, a reação de saponificação rápida dos ácidos graxos, consumindo a solução cáustica, sem que a mesma tenha tempo suficiente de reagir nos outros componentes do óleo que precisam ser eliminados.

Tabela C.3 Composição de Ácidos Graxos de Óleo de Soja

Nº de carbonos	Ácidos Graxos	Concentração (%)
C12:0	Láurico	0,1 (Max.)
C14:0	Mirístico	0,2 (Max.)
C16:0	Palmítico	9,9 - 12,2
C16:1 (9)	Palmitoleico	Traços – 0,2
C18:0	Esteárico	3 – 5,4
C18:1 (9)	Oleico	17,7 - 26
C18:2 (9,12)	Linoleico	49,7 – 56,9
C18:3 (9,12, 15)	Linolênico	5,5 – 9,5
C20:0	Araquídico	0,2 – 0,5
C20:1 (5)	Gadoleico	0,1 – 0,3
C22:0	Behênico	0,3 – 0,7
C22:1	Erúcico	0,3 (Max.)
C24:0	Lignocérico	0,4 (Max.)

Fonte: [http:// www.biodieselecooleo.com.br](http://www.biodieselecooleo.com.br)

Dessa forma, além de melhorar a qualidade do óleo, é possível neutralizar com menor excesso de lixívia, economizando soda cáustica, reduzindo as perdas de refino e economizando terras de branqueamento. Após o tratamento com o ácido e com o álcali, procede-se à centrifugação que separa os sabões do óleo, que sofre um processo de lavagem para eliminar os sabões remanescentes. O normal é realizar duas lavagens, tendo-se, assim, condições de obter um óleo sem sabões. Se a intenção for usar o branqueamento, uma boa lavagem é o suficiente. As águas de lavagem, em condições normais, representam 200 a 300 litros por tonelada de óleo, mas esse consumo pode ser reduzido para a faixa de 30 a 50 litros, Para isso, a água da segunda lavagem recebe uma dosagem de ácido cítrico ou tartárico em torno de 50 a 100 ppm e é reutilizada em circuito fechado nesta lavagem, recebendo uma renovação de 30 a 50 litros por tonelada de óleo processado. O excesso de água da segunda lavagem é usado na recirculação da água na primeira lavagem,

cujo circuito de água é similar ao da segunda lavagem, sendo o excesso de água descartado. Nesta etapa não se adiciona mais ácido. Nessas condições de trabalho, emulsões de óleo na água são praticamente inexistentes. Este tratamento baixa ainda mais os teores de cálcio, magnésio e fósforo no óleo e reduz os sabões a zero. Caso seja feito um branqueamento com 0,05 a 0,1% de terra de branqueamento, a cor vermelha nos óleos de soja, de girassol, de milho, de canola, de gergelim e de outros fica inferior a 0,6 em 5 ¼ Lovibond, após desodorização. O tratamento dos efluentes torna-se fácil.

C.5 Branqueamento

Este processo consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais na estabilidade, ou criar problemas e dificuldades na desodorização e hidrogenação. O processo permite corrigir eventuais falhas no processo de tratamento anterior como: preparação das oleaginosas, extração do óleo, degomagem, neutralização e lavagem, e facilita a desodorização. São retirados, com a terra, no processo de branqueamento, fosfatídeos, sabões, metais dissolvidos, pigmentos, clorofila, produtos oxidados, etc. Às vezes, a terra de branqueamento recebe complementos como carvão ativado, ácidos ou álcalis, dependendo da qualidade da terra, do óleo a tratar e do seu destino. Óleos que seguem ao consumo em seu estado como tal, podem muitas vezes dispensar o branqueamento, desde que se tenha uma boa neutralização, com pré-tratamento ácido e lavagens, corretamente aplicados e uma boa desodorização.

C.6 Desodorização – Desacidificação

Nesta etapa de refino, óleos e gorduras já pré-tratados, dependendo da sua qualidade e procedência por degomagem, neutralização, branqueamento são desodorizados e desacidificados. Óleos com altos teores de ácidos graxos livres (FFA) e baixos teores de fósforo, são desacidificados, ao mesmo tempo em que são desodorizados (refino físico). Estes óleos normalmente não são neutralizados com soda cáustica em sua etapa de refino inicial, mas são degomados em fase úmida com ácidos por centrífuga ou são tratados diretamente com terra no branqueamento. Óleos normalmente submetidos ao refino físico são: os óleos de dendê, de palma, gorduras de coco, de cacau, óleo de arroz, de amendoim e, eventualmente, outros

óleos como de milho, de cártamo, de girassol e de soja, porém estes últimos devem ter analisadas as vantagens e desvantagens cuidadosamente.

Os equipamentos para desodorização e desacidificação (refino físico) são os mesmos; o que varia basicamente é a temperatura do processo, isto é, para o refino físico a temperatura poderá ser um pouco mais alta ou igual a da desodorização e o tempo de retenção será mais prolongado, variando este de 20% a 100% a mais, dependendo da quantidade dos ácidos graxos livres a serem destilados e o residual final que se pretende atingir. Neste processo o óleo aquecido a 235 ou 275°C, dependendo do tipo de óleo, sob um vácuo de 0,5 a 1,5 mbar, recebendo injeção de vapor vivo ligeiramente superaquecido, 1 a 2,5 kg por tonelada de óleo. O óleo pode permanecer sobre estas condições de 45 minutos a duas horas, dependendo se é só desodorização ou também desacidificação. Após concluída esta etapa, o óleo é resfriado e retorna novamente ao vácuo com 60 a 90°C, recebe mais uma injeção direta de vapor. Este processo de desodorização, fria, final, atribui ao óleo paladar e odor extremamente suave e neutro. Segue o óleo, então, aos filtros de polimento, cujos meios filtrantes são discos de papel, sendo dosado na saída nitrogênio para saturar o óleo por excesso. O óleo com nitrogênio segue a uma coluna de retenção onde se completa a saturação, seguindo o óleo, então, aos tanques onde o excesso de nitrogênio cria uma atmosfera inerte, protegendo o óleo da oxidação atmosférica.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)