

## INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE BABAÇU COM ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA VISANDO A OBTENÇÃO DE BIODIESEL

*URIOSTE, D. e CASTRO, H. F*

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena,  
Caixa Postal 116, 12606-970, Lorena, SP.

E-mail: [urioste@dequi.fauenquil.br](mailto:urioste@dequi.fauenquil.br) Fax: 12-31595063

**Palavras-chave:** biodiesel, interesterificação, óleo de babaçu, lipase imobilizada.

**Área do Conhecimento:** III – Engenharias

### INTRODUÇÃO

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro, não só pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e como também gerando energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo [6].

Vários países vêm investindo pesado na produção e viabilização comercial do biodiesel, por meio de unidades de produção com diferentes capacidades, distribuídas particularmente na Europa (França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia e Suécia), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão) [3 e 4]. As pesquisas no Brasil também estão avançando gradativamente. A Instituição ao Programa Nacional de Óleos Vegetais (OVEG I) realizou testes com óleos vegetais de composição química e grau de insaturação variados [5].

Recentemente foi testado, em frota de transporte coletivo da cidade de Curitiba, a utilização do biodiesel de óleo de soja [5]. Ressalta-se ainda o programa "BIOCOMBUSTÍVEIS", em fase de desenvolvimento na COPPE/UFRJ (Rio de Janeiro) visando à obtenção do biodiesel a partir de óleo de soja de frituras por via química [2].

Dentre as matérias-primas mais utilizadas figuram os óleos de soja, babaçu, mamona e dendê e alguns tipos de óleos de fritura, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições industriais [2].

Historicamente, relata-se que o próprio Rudolf Diesel desenvolveu pesquisas utilizando óleos vegetais em seus motores. Apesar de favorável energeticamente, o uso direto desse produto em motores é problemático devido à sua alta viscosidade (11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, o que impede a sua queima completamente, formando depósitos nos bicos injetores dos motores. Deve-se considerar também, que a decomposição do glicerol produz acroleína (substância altamente tóxica).

Visando reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como: diluição; microemulsão com metanol ou etanol; decomposição térmica; craqueamento catalítico; e reação de interesterificação com álcool.

Entre essas, a interesterificação é a melhor escolha. Os ésteres de ácidos graxos obtidos são conhecidos como biodiesel e apresentam características físicas semelhantes às do óleo diesel, podendo ser utilizados em motores do ciclo diesel sem nenhuma modificação [2 e 9].

A interesterificação de óleos e gorduras pelo processo químico, embora seja

simples, rápido e com alto rendimento, apresenta algumas desvantagens. A primeira refere-se ao catalisador (ácido ou base), que, ao final do processo, permanece misturado com o principal subproduto da reação, que é a glicerina, dificultando sua separação e purificação [8, 9].

Utilizando o processo enzimático, essas dificuldades podem ser minimizadas e existirá a possibilidade de obter-se tanto biodiesel como glicerina, com maior grau de pureza e possibilidade de reutilização do biocatalisador. Uma segunda desvantagem do processo químico está relacionada com o tipo de álcool utilizado, produto obtido através de biomassas e, dessa maneira, o processo se torna totalmente independente do petróleo [7].

A busca de novas alternativas para produção de energia deve ser considerada e avaliada. Assim, a investigação do uso de lipases imobilizadas para produção de biodiesel é de relevante importância, considerando-se o crescimento da utilização desse biocombustível em âmbito mundial, não somente pelo aspecto de meio ambiente, mas, principalmente, por se tratar de uma fonte de energia renovável [8, 9].

O presente trabalho tem por objetivo estudar a reação de interesterificação do óleo de babaçu para sua utilização como combustível alternativo ao diesel convencional, utilizando lipase como biocatalisador.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

O óleo de babaçu foi fornecido pela Cognis (São Paulo, Brasil) tendo a seguinte composição em ácidos graxos (em w/v): 3,5% octanóico, 4,5% decanóico, 44,7% láurico 17,5% mirístico, 9,7% palmítico, 3,1% esteárico, 15,2% oleico e 1,8% linoleico. Como álcoois foram utilizados: etanol (99,5%, Vetec), propanol (99,5%, Reagen) e butanol (Merck, 99%). O alto nível de água originalmente presente no substrato foi reduzido por técnicas de desidratação com sais inorgânicos e peneiras moleculares, conforme descrito anteriormente.

Todos experimentos foram realizados com uma preparação comercial de lipase (Lipozyme IM20, 24 BIU/g) gentilmente doada pela Novozymes (Dinamarca). Lipozyme IM20 é uma lipase de *Rhizomucor miehei* imobilizada por adsorção em uma resina de troca aniônica macroporosa (tamanho de partícula de 0.2 a 0.6 mm). Essa preparação de lipase é classificada como 1,3-específica e termo-estável, podendo ser usada em temperaturas entre 30°C e 70°C. No entanto, para estender a estabilidade operacional é recomendado trabalhar em temperaturas na faixa de 40-60°C. O posicionamento específico desta lipase por ácidos graxos depende dos substratos usados. Essa preparação de lipase pode ser usada em meio livre de solvente ou na presença de solventes biocompatíveis. Outros reagentes foram adquiridos da Nuclear.

### Reações de Interesterificação

As reações foram conduzidas em reatores fechados de 50 mL contendo 20 gramas de substrato composto por álcool e óleo de babaçu, sem adição de solventes numa razão álcool: óleo igual a 3. As misturas foram incubadas com Lipozyme numa proporção fixa de 7% em relação à massa total do substrato no meio reacional. Os experimentos foram realizados a 50°C, sob agitação constante de 150 rpm, durante um período total de 72 h. Amostras foram retiradas em intervalos periódicos para quantificação do consumo de álcool, glicerol formado e teor de água.

### Correção de evaporação dos álcoois

Considerando que os álcoois testados são de cadeia curta e voláteis, é necessário considerar sua evaporação durante o percurso da reação, até mesmo em reatores fechados acoplados com condensadores. Assim, a taxa de evaporação foi calculada para cada álcool testado. Uma massa de 0,2 g de Lipozyme foi colocada em 50 mL de uma solução de acetona e etanol (1:1, v:v) para desnaturação da enzima. Em seguida, o biocatalisador inativo foi adicionado ao sistema contendo álcool e óleo, sob as mesmas condições usadas nas reações de interesterificação. Foram retiradas alíquotas e o teor de álcool

analisado por cromatografia de fase gasosa. Experimentos foram realizados em duplicata e foi considerado o álcool como único composto que sofreu evaporação.

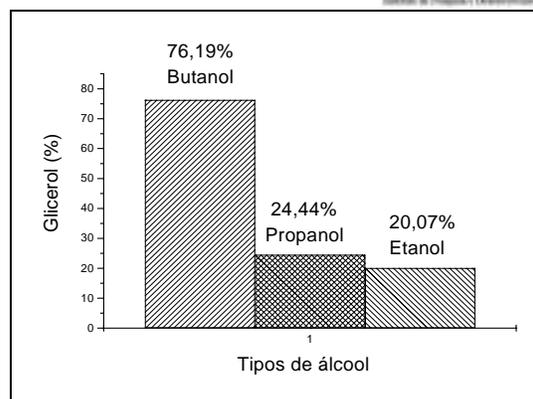
### Métodos Analíticos

A concentração de água na fase líquida foi medida em um titulador automático Karl Fisher (Modelo Mettler DL 18). As concentrações dos álcoois foram determinadas por cromatografia de fase gasosa, utilizando-se uma coluna empacotada (6ft S# DEGS WHP 80/100 mesh, HP), operando numa temperatura entre 60 a 75°C e adotando hexanol/ butanol como padrão interno e heptano/ hexano com solvente. A concentração do glicerol liberado como sub-produto da interesterificação foi determinada pelo método descrito por COCKS E VAN REDE (1966). O princípio do método consiste na reação do glicerol com periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>) em solução aquosa ácida para produzir formaldeído e ácido fórmico, este último foi utilizado como medida do glicerol.

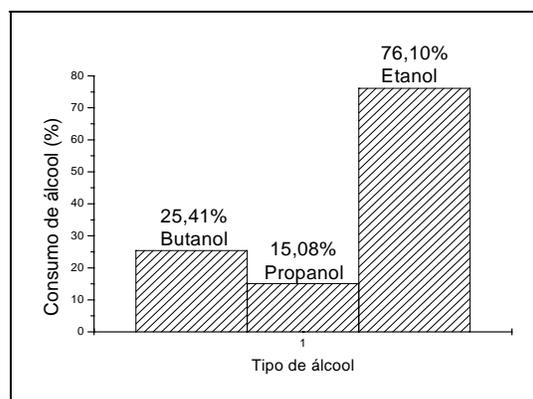
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência do tamanho da cadeia dos álcoois (etanol, propanol e butanol) na reação de interesterificação do óleo de babaçu, em termos de formação de glicerol e consumo de álcool é mostrada nas Figuras 1, 2. Na Tabela 1 são apresentados os teores de água no meio reacional.

Entre os três álcoois testados, os rendimentos mais elevados foram obtidos para o sistema óleo e butanol, provavelmente devido a formação de uma mistura homogênea e menor polaridade, favorecendo a conversão do óleo de babaçu em butiratos de ácidos graxos (biodiesel).



**Figura 1.** Formação de glicerol na reação de interesterificação enzimática do óleo de babaçu com diferentes álcoois.

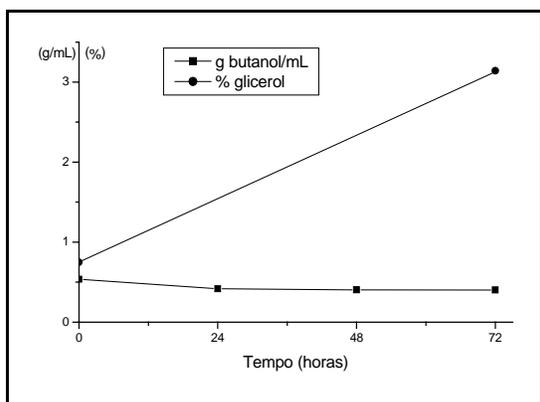


**Figura 2:** Consumo dos álcoois na reação de interesterificação enzimática com óleo de babaçu.

**Tabela 1.** Teor de água durante a reação de interesterificação enzimática do óleo de babaçu com diferentes álcoois.

Tempo (horas)	Concentração (ppm)		
	Etanol	Propanol	Butanol
0	79,20	51,07	167,70
72	108,87	52,43	97,70

No sistema reacional óleo: butanol a concentração de glicerol formado (2,395 g/L) correspondeu a um rendimento de 76,10% e a porcentagem de butanol consumido (25,41%) foi coerente com a razão mássica álcool: óleo (3:1) utilizado no processo.

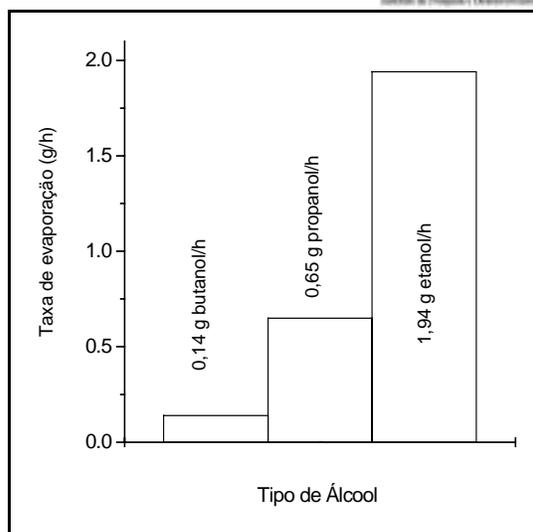


**Figura 4.** Formação de glicerol e consumo de álcool na reação de interesterificação enzimática do óleo de babaçu com o butanol

Para os sistemas propanol: óleo e etanol: óleo, a formação do glicerol foi significativamente reduzida para níveis de 24,44 e 20,07%, respectivamente. Além disso, nesses sistemas, não foram constatadas equivalências nas porcentagens dos álcoois consumidos. Esses dados sugerem que a temperatura reacional de 50°C, mesmo com utilização de condensadores, pode ter favorecido uma elevada taxa de evaporação desses álcoois.

Esse efeito foi verificado por meio da determinação da taxa de evaporação dos três álcoois empregando um sistema operacional similar ao utilizado para reação de interesterificação. Entretanto, nesse caso foi utilizada a enzima na sua forma inativa.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3 e indicam que a menor taxa de evaporação foi obtida para o sistema óleo: butanol (0,14 g butanol/h), provavelmente devido tamanho da cadeia e a temperatura de ebulição (90°C).



**Figura 5.** Taxa de evaporação dos álcoois na reação de interesterificação a 50°C por 72h.

Por outro lado, os álcoois propanol e etanol apresentaram na mesma temperatura elevadas taxas de evaporação, em torno de 0,65 g propanol/h e 1,94 g etanol/h, restringindo, desta forma, a utilização desses álcoois na reação de interesse na temperatura selecionada.

## CONCLUSÕES

Estudos mercadológicos indicam em futuro próximo, um cenário promissor na substituição dos produtos petroquímicos pelos oleoquímicos, em função das seguintes vantagens: i) biodiesel é mais seguro do que o diesel de petróleo; ii) o ponto de combustão do biodiesel na sua forma pura é maior que 300 F contra 125 F do diesel comum; iii) equipamentos a biodiesel são, portanto, mais seguros; iv) a exaustão do biodiesel é menos ofensiva; v) o uso do biodiesel resulta numa notável redução dos odores, o que é um benefício real em espaços confinados; vi) tem odor semelhante ao cheiro de batatas fritas; vii) não foram noticiados casos de irritação nos olhos; viii) como o biodiesel é oxigenado, apresenta uma combustão mais completa; ix) biodiesel não requer armazenamento especial; x) biodiesel na sua forma natural pode ser armazenado em qualquer lugar onde o petróleo é armazenado, e pelo fato de ter maior ponto de fusão é ainda mais seguro seu transporte;

xi) biodiesel funciona em motores convencionais; xii) biodiesel requer modificações mínimas para operar em motores já existentes; xiii) é renovável, contribuindo para a redução do dióxido de carbono; xiv) biodiesel pode ser usado puro ou misturado em qualquer quantidade com diesel de petróleo; xv) aumenta a vida útil dos motores por ser mais lubrificante; e xvi) biodiesel é biodegradável e não tóxico.

Nos testes realizados, o sistema butanol: óleo de babaçu foi que apresentou melhor rendimento e menor taxa de evaporação na reação de interesterificação (76,19% de glicerol e 0,14 g butanol/h), sendo selecionado para um estudo mais detalhado, incluindo a determinação da influência da temperatura, massa de lipase imobilizada e razão molar entre óleo e álcool no rendimento da reação.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho de Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e CAPES pelo apoio financeiro recebido.

### REFERÊNCIAS

1. COKS, L.V., VAN REDE, C. In: *Laboratory handbook for oils and fats analysis*, 1<sup>st</sup> ed., Academy Press, London, 1966.
2. COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P., Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, 23, 4, 531-537, 2000.
3. HERRERA, C. G.; Fatty-acid methyl-esters as diesel fuel - economic, ecological and energetic implications. *Grasas y Aceites* 46 (2): 121-129 mar-apr 1995.
4. MITTELBAACH, M.; In: Commercialization of biodiesel: Producing a Quality Fuel; Conference Proceedings; Boise, Idaho, USA; 09 a 10 de julho, 1997; p. 125

5. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, MIC; Óleos vegetais  $\frac{3}{4}$  experiência de uso automotivo desenvolvida pelo programa OVEG I; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

6. 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.

7. NASCIMENTO, M. G. E COSTA NETO, P. R. Uso de carvão ativo e bauxita para imobilização de lipase *Candida cylindracea*; 22a. Reunião Anual da SBQ; 1999. V.1.(FQ-054).

8. NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P.R; MAZZUCO, L.M., Biotransformação de óleos e gorduras, *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 17, 28-31, 2001.

9. SCHUCHARDDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review, *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 9, 1, 199-210, 1998.