

## PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADOR COMERCIAL ENZIMÁTICO E ÓLEO RESIDUAL USADO EM FRITURAS

Vinicius Heidemann de Souza<sup>1</sup>, Sabrina Moro Villela Pacheco<sup>2</sup> e Américo Cruz Júnior<sup>3</sup>, Agenor Furigo Júnior<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Santa Catarina/Departamento de Química/Câmpus Florianópolis/souzavh@outlook.com

<sup>2</sup>Instituto Federal de Santa Catarina/Câmpus Garopaba/sabrinap@ifsc.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Catarina/Câmpus Universitário/amicocruz2000@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Universidade Federal de Santa Catarina/Câmpus Universitário/agenor@enq.ufsc.br

**Resumo:** Devido à crise planetária ambiental provocada principalmente pela emissão de gases de efeito estufa oriundos da queima de combustíveis fósseis e pelo fato dos mesmos estarem com sua reservas em declínio, várias pesquisas vem sendo realizadas para a obtenção de novas fontes combustíveis. Uma alternativa viável é o uso de biocombustíveis, tais como biodiesel. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade técnica da produção enzimática de biodiesel utilizando como matéria-prima óleos residuais de frituras obtidos de restaurantes de Garopaba-SC. Foram realizados ensaios com três diferentes enzimas comerciais: Novozym 435, Lipozym TL IM e a Lipozym RM IM em diferentes condições de temperatura, razão molar (etanol/ óleo) e percentual do catalisador. Os resultados revelaram que a Novozym 435 foi a mais eficiente para a obtenção de biodiesel, tendo eficiência na temperatura de 35 °C, razão molar de 3:1 e percentual de enzima de 5,5%. O biodiesel obtido foi caracterizado onde foi possível observar que, de modo, o mesmo apresenta-se dentro dos parâmetros estimados pelo Regulamento da ANP.

**Palavras-Chave:** Biodiesel, lipase, óleo residual, transesterificação.

### 1 INTRODUÇÃO

A descoberta de combustíveis fósseis e suas aplicações desencadeou uma exploração exorbitante de suas matérias-primas até o ponto de causar uma crise planetária ambiental que direciona pesquisas ao encontro de novas fontes e meios de produção de energia. Os biocombustíveis são uma alternativa para a substituição dos combustíveis, dizem respeito a combustíveis líquidos ou gasosos que é produzido em sua maioria através de biomassa. (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

O biodiesel trata-se de um biocombustível constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos que podem ser obtidos de óleos vegetais ou gorduras animais. A obtenção deste biocombustível pode ser realizada através de uma reação de transesterificação ou de uma reação de esterificação. Das reações citadas, a mais utilizada para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, pois fornece o glicerol, um coproduto que possui diversas aplicações em vários segmentos industriais. (KNOTHE et al., 2006).

Nas reações de transesterificação a produção de biodiesel forma ésteres alquílicos e glicerol, sendo que a camada deste poliálcool, mais densa que os ésteres, se deposita no fundo do recipiente da reação. O processo se baseia na reação estequiométrica do alquil glicerol com álcool em presença de um catalisador (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). As reações de transesterificação podem ser

conduzidas através do uso de um catalisador ácido ou básico, catalisador enzimático ou fluidos supercríticos (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Embora a transesterificação usando um catalisadores álcalis forneçam elevadas taxas de conversão de triglicérides para os seus correspondentes ésteres em curtos períodos de tempo, a reação possui inúmeros inconvenientes: o elevado custo para a recuperação do glicerol; a necessidade do catalisador ser removido do produto; a produção de resíduos alcalinos que precisam de tratamento; o fato dos ácidos graxos livres e a água prejudicarem a reação. Tais inconvenientes conduziram as pesquisas por novos catalisadores. Nesse contexto, a produção de biodiesel catalisada pelas enzimas lipases vem recebendo atenção especial por eliminar ou reduzir os problemas citados acima, tornando-se uma promissora rota alternativa às tradicionais rotas químicas (ANTCZAK et al., 2009). No caso do biodiesel, sabe-se que, para a produção com elevados rendimentos do mesmo através da catálise enzimática, vários fatores possuem papel importante no processo, tais como o tipo do álcool utilizado, a fonte lipídica, a razão molar entre a fonte lipídica e o álcool, a temperatura, o tipo de solvente orgânico (se utilizado), a quantidade de água e a fonte de lipase.

Um fator importante a ser considerado para a comercialização do biodiesel é o seu custo. Segundo Zhang et al. (2003), o biodiesel possuía um custo aproximado de US\$ 0,5 por litro, enquanto o diesel de petróleo custava aproximadamente US\$ 0,35 por litro. De acordo com os autores, o alto custo do biodiesel é vinculado principalmente a natureza da fonte lipídica. O uso de óleos vegetais de alta qualidade geram um biodiesel com interessantes características energéticas, porém, com elevado custo. Para reduzir os custos do biodiesel novos métodos e materiais de partida vem sendo estudados, tais como óleos vegetais usados em frituras, sebo, efluentes ricos em lipídeos, especialmente das indústrias de laticínios, abatedouros, alimentos enlatados, cervejarias, processamento de óleos comestíveis, aterros sanitários e esgotos domésticos. Dessa forma, dentro do contexto exposto, o presente estudo objetiva analisar a viabilidade técnica de produção de biodiesel a partir do óleo de soja usado em fritura com catalisadores enzimáticos comerciais.

## **2 METODOLOGIA**

O óleo vegetal usado em frituras foi coletado de diversos restaurantes do município de Garopaba SC. O óleo foi filtrado com funil de Büchner para remoção de sólidos

grosseiros e finos. Na sequência, as amostras foram submetidas a caracterização físico-química com base nos seguintes parâmetros: Índice de Acidez (Método: IAL pg. 591); Índice de Iodo (Método: IAL, pg. 597); Índice de Peróxido (Método: IAL, pg. 593); Umidade e voláteis (Método: IAL, pg. 602) e Perfil de Ácidos Graxos (Método: AOAC n. 996.06 e AOCS Ce IF 96). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

A partir dos resultados da caracterização físico-química, foi possível realizar cálculos estequiométricos para a realização da síntese de biodiesel com as seguintes relações em massa (álcool: óleo): 3:1, 6:1 e 9:1. As reações foram conduzidas com o uso de 5% (m/m) de catalisador enzimático. Foi utilizado como solvente álcool etílico PA (Merck) e os seguintes catalisadores adquiridos da Novozymes®: Novozyme 435, Lipozyme RM e Lipozyme TL IM.

A realização das reações de transesterificação foram realizadas para avaliar a influência da Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), Razão molar e Percentual de enzima utilizado. As reações foram estudadas em temperaturas que variam de 35 à 60 ( $^{\circ}\text{C}$ ), razões molares que variaram de 3:1 à 9:1, Percentuais de enzima que variaram de 0,5 à 5,5%.

As reações foram conduzidas em frascos Erlenmeyers de 50 mL em shaker orbital com agitação de 200 rpm por 24 horas. Alíquotas de 1 mL foram retiradas dos frascos após 12, 24 e 48 horas de reação para a análise de ésteres obtidos.

A análise de ésteres foi realizada através de um cromatógrafo à gás com espectrômetro de massas (CG-EM) da marca Shimadzu, modelo 2010, coluna – restek - modelo RTX-5MS. As análises foram realizadas utilizando-se uma rampa de aquecimento iniciada em  $100^{\circ}\text{C}$ , com aumento de  $8^{\circ}\text{C}$  por minuto até  $300^{\circ}\text{C}$ , para a obtenção de uma isoterma de 10 minutos. A temperatura do injetor foi de  $280^{\circ}\text{C}$  com interface e fonte de íons a  $300^{\circ}\text{C}$ , divisor de fluxo (split) 1/50. A injeção de 1  $\mu\text{L}$  de amostra foi feita de modo manual e o gás de arraste utilizado foi nitrogênio.

A amostras de biodiesel obtidas foram caracterizadas físico-quimicamente conforme a Resolução nº4 da ANP de 22/02/2010 na Bioagri Laboratórios Ltda – Piracicaba SP.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados de caracterização do óleo encontram-se ilustrados na Tabela 1.

**Tabela 1-** Resultados da caracterização do óleo.

<b>Parâmetro analisado</b>	<b>Resultado</b>
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,4
Índice de iodo (gL/1000 g)	113,0
Índice de peróxido (mEq/Kg)	17,4
<b>Perfil de ácidos graxos</b>	
Ácido linolêico (C18:2n 6c) (g/100g)	45,82
Ácido Oléico (C18:1n 9c) (g/100g)	29,17
Ácido Palmítico (C16:0) (g/100g)	11,88
Ácido Esteárico (C18:0) (g/100g)	5,50
Ácido Linolênico (C18:3n 3c) (g/100g)	3,73

Os resultados revelaram que o óleo apresentou um baixo índice de acidez, mesmo sendo um óleo residual que habitualmente apresenta valores maiores para este parâmetro. O índice de iodo foi de 133 gL/1000 g, sendo que este valor pode ser atribuído ao fato de dos óleos residuais geralmente apresentarem maiores concentrações de ácidos graxos livres.

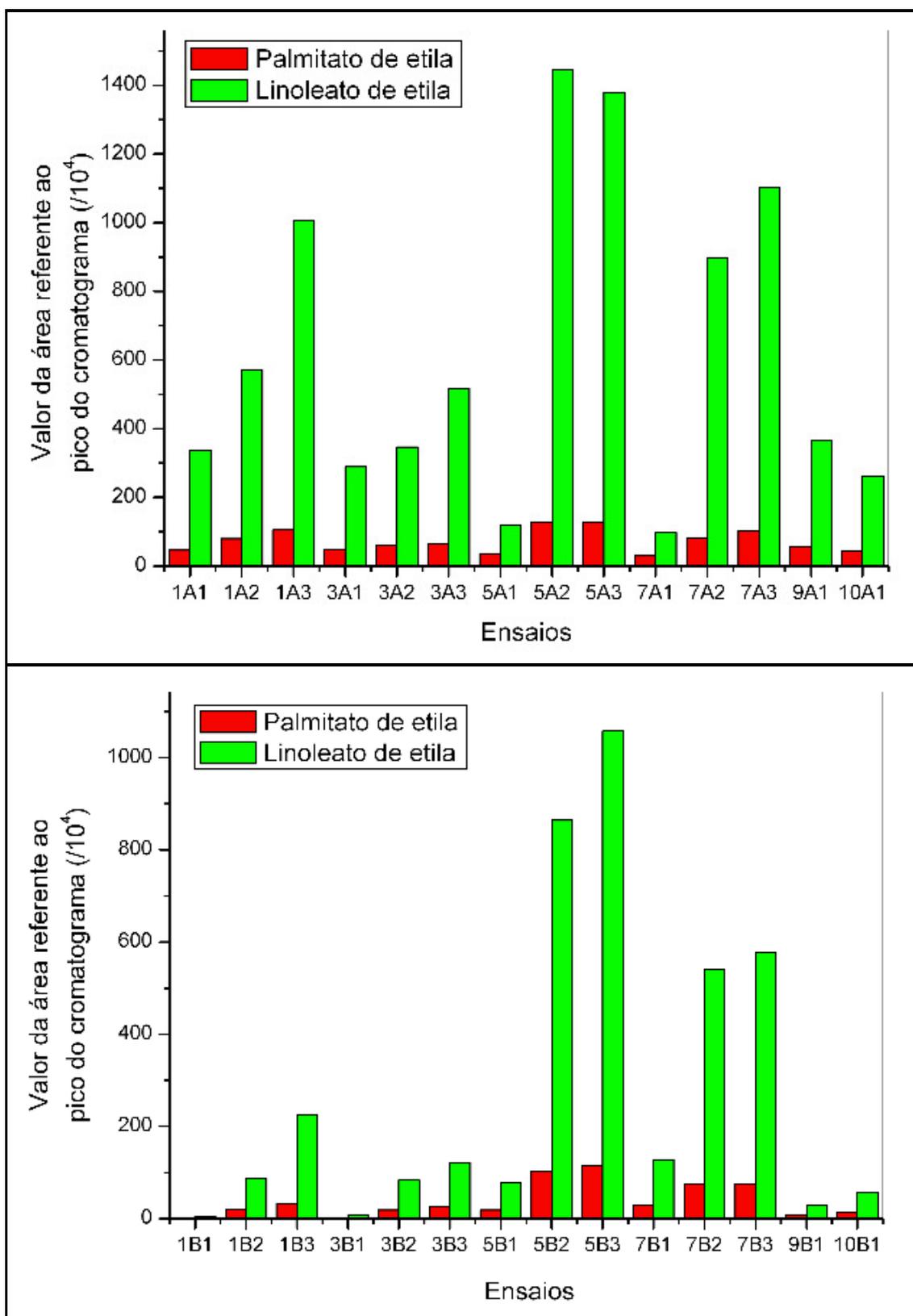
O valor obtido para o índice de peróxido revela que o óleo, apesar de possuir pequenas quantidades de ácidos graxos livres, possui elevado índice de peróxido, que por sua vez, está associada elevada deterioração oxidativa. Tais condições podem ser associadas ao processo de fritura que promove diversas modificações físicas e químicas no óleo.

Quanto ao perfil de ácidos graxos, é possível dizer que os mesmos estão de acordo com os dados apresentados na literatura (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; BARBOZA, BUENO, RUI, 2010).

Através dos ensaios de obtenção de biodiesel, foi verificado que de modo geral, o uso da enzima Novozym 435 permitiu a obtenção dos maiores valores de ésteres, conforme demonstrado na Figura 1.

A Figura 1 ilustra os ensaios com as variáveis codificadas. Os códigos encontram-se ilustrados com um número, uma letra e um segundo número, por exemplo, 1A1. Neste caso, o primeiro número representa o tipo de ensaio (temperatura, razão molar e percentual de enzima), a letra representa o tipo de enzima (A=Novozym 435, B= Lipozym TL IM, C = Lipozym RM IM) e o segundo número representa o tempo no qual a amostra foi retirada (1 = 12 horas, 2 = 24 horas e 3 = 48 horas). A Tabela 2 apresenta a representação da primeira letra relacionada as condições experimentais.

Através dos resultados obtidos foi possível observar que os melhores resultados de produção de ésteres foram adquiridos com o uso da Novozym 435.



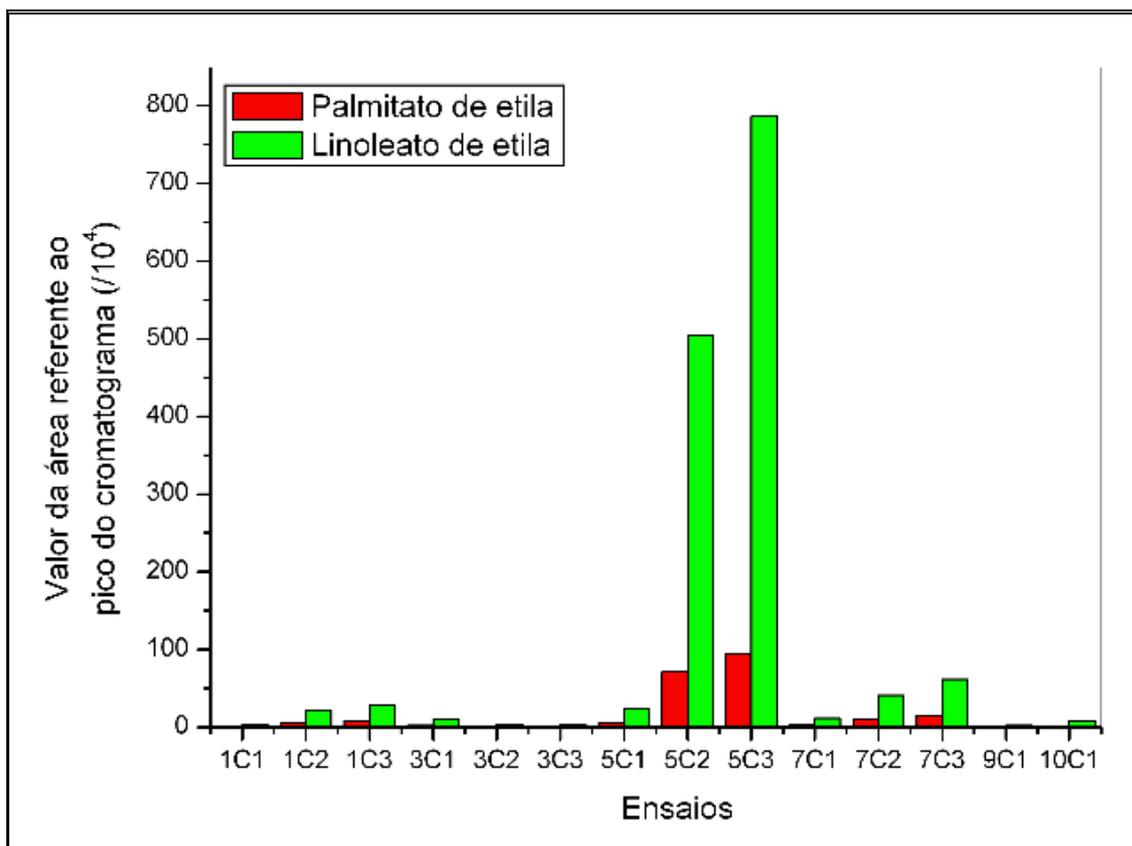


Figura 1 - Resultados das análises cromatográficas.

Também foi observado que os melhores resultados foram obtidos utilizando-se maiores quantidades do catalisador de 5,5%, em temperatura de 35 oC e razão molar de 3:1. Os resultados obtidos para as demais enzimas foram significativamente inferiores se comparados ao uso da Novozym.

Tabela 2 - Ensaio realizados para a produção de biodiesel

Código do ensaio (primeiro número)	Representação (Temperatura °C, Razão molar (álcool: óleo) e Percentual de enzima)
1	35 °C, 3:1, 0,5%
3	35 °C, 9:1, 0,5%
5	35 °C, 3:1, 5,5%
7	35 °C, 9:1, 5,5%
9	60 °C, 9:1, 5,5%
10	47,5 °C, 6:1, 2,75%

A Novozym® 435 trata-se de uma formulação comercial à base do extrato bruto de *Candida antarctica* B. O extrato é preparado por meio do cultivo submerso de uma cepa de *Aspergillus* geneticamente modificada e que, por sua vez, é utilizada para expressar a lipase. Na sequência, o extrato é imobilizado em resina aniônica macroporosa por um processo de adsorção. A resina utilizada nesse processo possui uma área superficial (BET) de 130 m<sup>2</sup>/g, diâmetro médio do poro de 150 Å e volume do poro de 0,5 cm<sup>3</sup>/g (ROSA, 2009). Esses resultados corroboram a outros estudos que mostram

excelentes desempenhos desta enzima frente a outras enzimas comerciais e não comerciais. Um exemplo é o trabalho de Silva e colaboradores (2011) que ilustra o desempenho de diferentes lipases na síntese de biodiesel de óleo de palma, sendo que os resultados ilustram maiores rendimentos da reação de transesterificação obtidas com a Novozym 435.

Ensaio de caracterização do biodiesel foram realizadas e encontram-se ilustradas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Resultados da caracterização do biodiesel obtido com o uso da Novozym 435.

Parâmetros	Unidades	Resultados	Regulamento ANP
Massa específica (20 °C)	kg/m <sup>3</sup>	883,0	850 à 900
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	6,27	3,0 à 6,0
Ponto de fulgor	°C	30,6	limite 100,0
Índice de acidez	mg KOH/g	0,79	0,50
Glicerina total	% massa	0,22	0,25
Glicerina livre	% massa	0,06	0,02
Monoglicérides	% massa	0,35	0,80
Diglicérides	% massa	0,32	0,20
Triglicérides	% massa	0,31	0,20
Ponto de entupimento de filtro à frio	°C	-3	7
Teor de ester	% massa	80,1	96,5
Fósforo	mg/Kg	<1	10

Os resultados da caracterização do biodiesel revelaram que o mesmo obedece na maioria dos parâmetros o regulamento da ANP, revelando a possibilidade real de uso dos óleos residuais como fontes para a obtenção de biodiesel.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados revelaram que o uso da enzima comercial Novozym 435 foi a que acarretou nos melhores valores de obtenção de ésteres. Além disso, esta enzima possibilitou a obtenção de grandes quantidades de ésteres em condições de relativa baixa temperatura (35 °C) e baixo valor de razão molar de 3:1. Esses dados são interessantes do ponto de vista industrial, pois se trata de um método que usa condições brandas de temperatura e baixa quantidade de solventes. O método também não utilizou solvente orgânico e que diminui ainda mais os custos do futuro scale up. Os resultados de caracterização do biodiesel demonstraram que de um modo geral, ele está dentro dos parâmetros exigidos pela ANP e poderia ser comercializado. Por fim, o trabalho ilustra que óleos de baixa qualidade podem ser utilizados para a fabricação de biodiesel,

diminuindo os custos e contribuindo ainda mais para as questões ambientais uma vez que este se trata de um rejeito.

## 5 REFERÊNCIAS

ANTCZAK, Mirosława Szczesna et al. Enzymatic biodiesel synthesis - Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, p. 1-10, 2009.

FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hideo. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

KNOTHE, Gerhard et al. (Ed.). **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

MARCHETTI, J M; MIGUEL, V U; ERRAZU, A F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, n. 11 , p. 1300-1311, nov. 2007.

OLIVEIRA, Flavia C. C.; SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, Wildson L. P. Dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, v. 30, n. 28, p. 2068 2071, maio 2008. Disponível em: <qnesc.sbg.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2009.

ROSA, Clarissa Dalla. **Produção enzimática de biodiesel em modo contínuo em meio pressurizado**. 2009. 136 f. Tese (Doutor) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SANIBAL, Elaine Abrão Asséf; MANCINI FILHO, Jorge. PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS TRANS DE ÓLEO E GORDURA HIDROGENADA DE SOJA NO PROCESSO DE FRITURA. **Ciência e Tecnologia Dos Alimentos**, Campinas, v. 1, n. 24, p.27-31, mar. 2004.

ZHANG, Yen et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, n. 89, p. 1-16, 2003.