



PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE CANOLA E ETANOL EM REATORES BATELADA E LEITO FIXO COM LIPASE IMOBILIZADA

Ricardo Alexandre Quizini Carminatti (PIBIC/CNPq/UEM), João Henrique Dantas (Colaborador), Flávio Faria de Moraes (Orientador), e-mail: ricardo.carminatti@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Engenharia Química/Processos Bioquímicos

Palavras-chave: Ésteres etílicos, lipase, transesterificação

Resumo:

A produção de ésteres etílicos por meio da reação de transesterificação do óleo de soja e etanol foi realizada em reatores batelada e leito fixo com a lipase *Burkholderia cepacia* imobilizada. Os reatores são de vidro, sendo o batelada encamisado e com 50 mL de volume total, enquanto o reator de leito fixo é de tubo de 0,6 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura. No processo em batelada, a temperatura foi de 37 °C, agitação orbital de 180 rpm, carga de biocatalizador imobilizado de 2,5 %, reutilização do biocatalizador por 6 ciclos de 72 horas e adição de etanol em três alíquotas iguais, sendo no início, e após 12 e 24 horas de tempo de reação, de modo que a razão molar óleo:álcool seja 1:3 no início, 1:6 após 12 horas e 1:9 após 24 horas de reação. No processo contínuo a razão molar óleo:álcool foi 1:9, a massa de catalizador foi 10 g, e a vazão de 0,3 g m⁻¹, usando-se as temperaturas de 25, 30, 40, 50 e 60 °C ao longo do ensaio. Os rendimentos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os maiores rendimentos de éster etílico no processo batelada e contínuo foram respectivamente 67,06 e 40,03 %.

Introdução

Uma alternativa à catálise química alcalina na síntese do biodiesel é a utilização de enzima. O processo empregando biocatalisadores tem potencial de superar os problemas da catálise alcalina, pois há baixo consumo de energia (temperatura de reação menor), fácil separação do glicerol, possibilidade de reutilização do catalisador, redução drástica na quantidade de efluentes, não há reações competitivas (processo altamente



específico) e a enzima é biodegradável. Porém, a aplicação do processo enzimático na indústria ainda não é viável, devido ao seu alto custo e baixa estabilidade térmica e operacional do biocatalisador. Uma possibilidade para diminuição de custo é a imobilização da enzima em suportes sólidos, aumentando o seu tempo de uso (EMBRAPA, 2011).

Materiais e métodos

Produção de ésteres etílicos em processo batelada

Na produção de ésteres etílicos em batelada os reatores e condensadores foram mantidos em temperatura de 37 °C e a agitação em 180 rpm constantes. A adição de álcool foi realizada em três alíquotas iguais de aproximadamente 5,60 mL em etapas distintas, uma no início da reação e as outras duas as 12 e 24 horas de reação. Os ensaios foram conduzidos por 72 horas e amostras foram retiradas em tempos pré-determinados

Produção de ésteres etílicos em processo contínuo

Foi adicionado aproximadamente 10 g de enzima imobilizada no reator, lâ de vidro e esferas de vidro foram colocadas nas extremidades do reator para evitar perda do biocatalizador. A temperatura do reator foi mantida constante através de um banho termostatizado. O ensaio foi realizado na razão molar óleo:álcool de 1:9; e temperaturas de 25, 30, 40, 50 e 60 °C em diferentes períodos do ensaio. O escoamento foi ascendente e a vazão utilizada foi de 0,30 g.min⁻¹ de modo a obter-se o maior tempo de residência praticável. Os ensaios foram conduzidos por 187 horas, e em determinados tempos de reação foram retirados 1 mL de amostra no topo do reator. Adicionou-se água destilada nas amostras, a mistura foi centrifugada a uma rotação de 8000 rpm durante 10 min. Retirou-se o sobrenadante e congelou-se a -15°C para posterior análise em cromatográfica líquida de alta eficiência (HOLCAPEK et al., 1999).

Cálculo do Rendimento

O rendimento do componente *i* nas amostras foi calculado como descrito pela equação (1).

$$\% \text{Rendimento}_i = \frac{\text{número de moles do componente } i \text{ formados}}{\text{moles do componente } i \text{ possíveis de serem formados}} \cdot 100 \quad (1)$$

Resultados e Discussão

Produção de ésteres etílicos em processo batelada

A produção de ésteres etílicos em processo batelada foi realizada conforme metodologia proposta. Os resultados estão ilustrados na Figura 1.



Observou-se que, no início de todos os ciclos, o rendimento de ésteres etílicos, monoacilglicerol e diacilglicerol cresce e o triacilglicerol decresce rapidamente até aproximadamente 12 horas de reação, as respectivas taxas de crescimento e decrescimento diminuem até permanecer estável em 36 horas. A adição de alíquotas de etanol nos tempos 12 e 24 horas teve um efeito significativo, após a primeira adição, o rendimento de ésteres etílicos aumentou respectivamente 15,39 e 5,92 % no primeiro e segundo ciclos. Na segunda adição, o rendimento de ésteres etílicos aumentou 7,75; 24,77; 7,52 e 14,26 % no primeiro, terceiro, quarto e sexto ciclo. O rendimento máximo de ésteres foram respectivamente 50,57; 65,62; 67,06; 32,30; 38,69 e 36,80 % no primeiro, segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto ciclos.

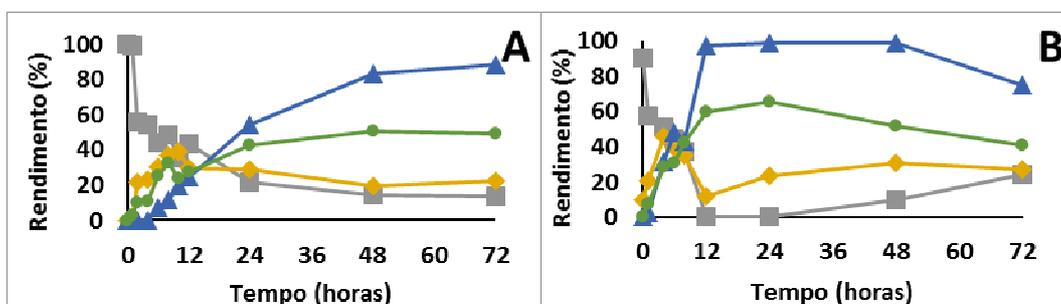


Figura 1 – Curvas da cinética de produção de ésteres etílicos e subprodutos em batelada. A) ciclo 1, B) ciclo 2 Triacilglicerol (□), diacilglicerol (◇), monoacilglicerol (Δ), éster etílico (○).

Produção de ésteres etílicos em reator de leito fixo

A produção de ésteres etílicos em processo contínuo foi realizada conforme metodologia proposta. Os resultados estão ilustrados na Figura 2.

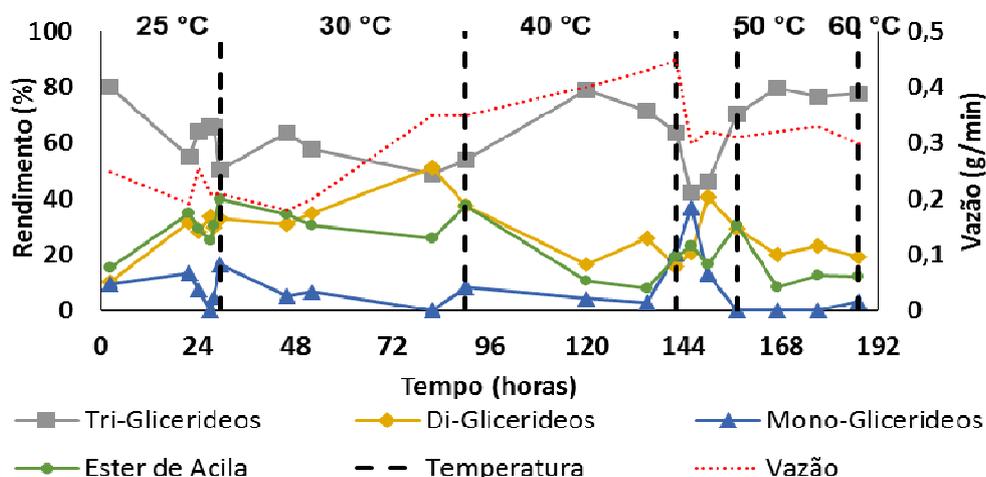


Figura 2 – Curvas da cinética de produção de ésteres etílicos e subprodutos em batelada.



Na Figura 2, observa-se que durante todo o ensaio a vazão variou muito, porém, verifica-se que o rendimento de éster etílico, monoacilglicerol e diacilglicerol são inversamente proporcionais a vazão, e o rendimento em triacilglicerol é proporcional a vazão. Isso é esperado, pois quanto maior a vazão, menor o tempo de residência do substrato no leito catalítico, logo menor é a conversão do triacilglicerol em diacilglicerol, monoacilglicerol e por fim, éster etílico. Em relação à temperatura, não foi possível averiguar com esse ensaio um efeito significativo da temperatura, pois a variação da vazão afetou muito o rendimento. O máximo rendimento de éster etílico alcançado foi 40,03 % em 29,5 horas de reação e a vazão de 0,210 g.min⁻¹.

Conclusões

Na produção de ésteres etílicos em processo batelada observa-se que o biocatalizador imobilizado possui atividade mesmo após 6 ciclos de 72 horas de reação. A adição de etanol em 12 e 24 horas de reação teve impacto significativo no aumento do rendimento para a maioria dos ciclos. Isso demonstra que a adição escalonada de etanol reduz a desativação da enzima e desta forma contribui para a maior formação de produtos. O maior rendimento de éster etílico obtido foi 67,06 % em 72 horas de reação no terceiro ciclo.

Na produção de ésteres etílicos em processo contínuo, percebe-se que os rendimentos sofrem alta influência da vazão do substrato. Isso está de acordo com a teoria cinética para reatores de leito fixo, pois maiores tempos de residência favorece a formação dos produtos. Não foi possível averiguar o efeito da temperatura nesse ensaio devido à alta influência da vazão. O maior rendimento de éster etílico alcançado foi 40,03 % em 29,5 horas de reação e à vazão de 0,210 g min⁻¹.

Agradecimentos

Agradeço o CNPq pelo apoio financeiro, o Professor Flávio Faria de Moraes pela orientação, o doutorando João Henrique Dantas e a equipe do laboratório de tecnologia enzimática da UEM pela ajuda nos experimentos.

Referências

SALUM, T. F. C. Catálise Enzimática Produz Biodiesel Mais Verde. Agroenergia em Revista, Ed. 2, Maio, p. 26-27, 2011. Disponível em: <http://issuu.com/embrapa/docs/revista_agroenergia_ed2>. Acesso em: ago. 2013.

HOLCAPEK, M. et al. **Analytical monitoring of the production of biodiesel by HPLC.** Journal of Chromatography A, v. 858, p.13-31, 1999.