



MODELAGEM DA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS USANDO LIPASE IMOBILIZADA

Matheus Lopes Harth (PIBIC/CNPq/UEM), João Henrique Dantas, Patrícia Tenalia Marchini (PIBITI/UEM), Flávio Faria de Moraes (Coorientador), Gisella Maria Zanin (Orientadora), e-mail: gisella@deq.uem.br.

Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Química

Engenharia Química processos bioquímicos: Processos Bioquímicos

Palavras-chave: lipase, imobilização, modelo.

Resumo:

Modelos fenomenológicos são ferramentas cruciais para compreender a síntese de ésteres etílicos usando lipases imobilizadas como biocatalisador. Neste trabalho, desenvolveu-se um modelo que compreendia a inibição por etanol. Verificou-se um ajuste de boa qualidade dos pontos experimentais.

Introdução

O uso de simulação de dados reais para a validação de modelos fenomenológicos é uma importante ferramenta para o avanço das pesquisas. Ela permite encontrar parâmetros que se ajustam a modelos, de modo que resultados inerentes de grandes esforços laboratoriais podem ser obtidos com mais rapidez e precisão. Desta forma, ela pode direcionar as pesquisas para caminhos mais promissores (GOFFERJE et al., 2014).

Materiais e métodos

Desenvolveu-se um modelo fenomenológico para conversão de triacilgliceróis em ésteres etílicos, representado pelas equações (1) a (4), considerando a inibição por excesso de etanol no meio.



em que Tri representa triacilglicerol; Di, diacilglicerol; M, monoacilglicerol; EtOH, etanol; EE, éster etílico; G, glicerol; Ez, enzima; e o símbolo “ \cdot ”, a



formação de complexos substratos-enzima ou produtos-enzima). Assumindo que todas as reações são elementares, usando a hipótese do estado pseudo-estacionário e realizando manipulações algébricas, foram obtidas as velocidades de reações para todas as espécies envolvidas.

Para obter as concentrações experimentais das espécies, foram realizados ensaios usando óleo de canola e etanol como substratos e enzimas lipase de *Burkholderia cepacia*. Estes ensaios foram conduzidos em reatores batelada isotérmicos (40°C) com condensadores acoplados e agitação constante durante 72h. Para evitar a inibição pelo etanol, este substrato foi adicionado em três etapas: a primeira no início da reação; a segunda, 12h depois; e a terceira, 24h após o início do ensaio.

Para validação dos modelos, foram ajustados os valores experimentais a equações diferenciais. Supôs-se que o meio reacional se comportava como reator batelada, portanto, segundo Fogler (2002), a derivada da concentração desta espécie em relação ao tempo é igual à sua velocidade de reação. O ajuste foi feito usando um algoritmo desenvolvido em MATLAB[®] 7.0, cujo objetivo era minimizar a função-objetivo:

$$S = \sum_i \sum_{t=0}^t \sqrt{[y_i(t)_{\text{exp}} - y_i(t)_{\text{teo}}]^2} / N \quad (5)$$

em que $y_i(t)_{\text{exp}}$ e $y_i(t)_{\text{teo}}$ são as concentrações experimentais e calculadas pelo algoritmo do componente i no tempo t , respectivamente; e N , o número de pontos experimentais. Os valores teóricos foram calculados por meio da função *ode23s* da biblioteca do programa, com tolerância de 10^{-6} .

Resultados e Discussão

Na Figura 1a encontram-se reproduzidas as concentrações experimentais de triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol e éster etílico (representadas pelos símbolos) juntamente com as respostas do modelo fenomenológico (representadas pelas linhas cheias). A partir dos dados experimentais, nota-se que o consumo de triacilglicerol e a produção de ésteres ocorrem rapidamente até 500min, sendo que, após este momento, as velocidades caem consideravelmente. Com relação à concentração experimental de diacilglicerol, percebe-se que ela aumenta até atingir um ponto de máximo em 600min e diminuiu até o final da reação, sugerindo que ele se comporta como um intermediário de reação. Já a concentração de monoacilglicerol permanece próxima a zero até 250min. Depois disso, ela só aumenta até o final da reação. Tal comportamento é considerado atípico, uma vez que esta substância é considerada um intermediário de reação.



Analisando as respostas do modelo desenvolvido, nota-se que houve um bom ajuste para todas as espécies estudadas, conseguindo descrever os valores experimentais, inclusive o comportamento do monoacilglicerol.

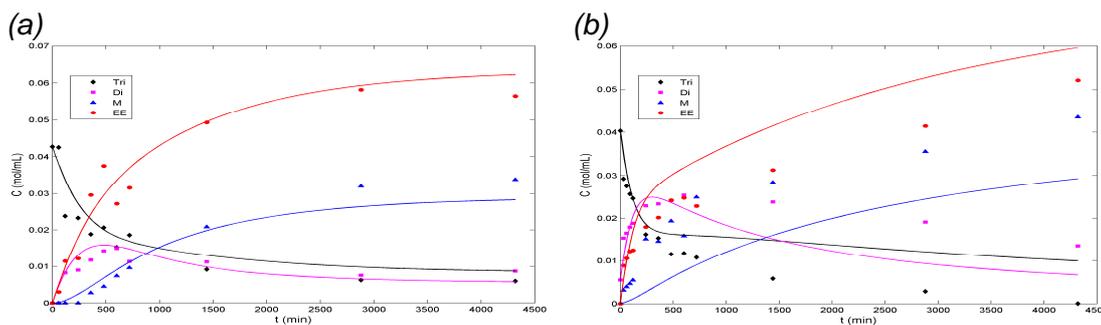


Figura 1 – Perfis de concentração de triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol e ésteres etílicos para enzima (a) imobilizada e (b) livre.

Para comparar a influência da imobilização na simulação, ajustou-se um conjunto de dados obtidos em condições laboratoriais semelhantes, porém utilizando enzimas livres. Na Figura 1b, encontram-se os valores experimentais, bem como a resposta do modelo. Nela, nota-se que as concentrações experimentais possuem a mesma tendência observada anteriormente. Vale destacar que a concentração final de todas as substâncias são maiores ao usar enzimas imobilizadas. Porém, a maior diferença entre os dois experimentos é observada na resposta do modelo. No ensaio de enzimas livres, nota-se que o modelo superestima os valores experimentais para triacilglicerol e ésteres, assim como ele subestima diacilglicerol e monoacilglicerol, remetendo à ideia de que a qualidade do ajuste do ensaio anterior é muito superior ao outro.

O algoritmo desenvolvido também responde os valores calculados para os parâmetros do modelo, C_i e K_i , dispostos na Tabela 1. Analisando-a, observou-se que, em ambos os ensaios, os valores de C_1 são maiores que C_3 , ou seja, a velocidade de conversão de triacilglicerol em diacilglicerol é maior que a conversão do último em monoacilglicerol. Nota-se também que C_5 é igual a zero. Tais observações remetem ao acúmulo de monoacilglicerol, explicando seu comportamento crescente. Isto pode ser nocivo, já que esta substância pode atuar como inibidor (GOFFERJE et al., 2014).

Comparando os valores entre os ensaios, constatou-se que, para a enzima imobilizada, C_1 e C_2 são menores (ou seja, a conversão de triacilglicerol em diacilglicerol ocorre mais lentamente) enquanto C_3 e C_4 são maiores (logo, diacilglicerol converte-se mais rapidamente que monoacilglicerol). Tais fatos explicam o motivo das concentrações de tais espécies serem menores. É provável que C_1 seja menor para a enzima imobilizada por existir



resistências difusionais impedindo que a molécula atinja o sítio catalítico. Nota-se, também, que a razão entre C_3 e C_4 é mais próxima de 1 para o caso da enzima imobilizada do que a livre, ou seja, no primeiro o meio reacional atinge o equilíbrio químico com maior rapidez que o segundo.

Tabela 1 – Valores de C_i e K_i para os ensaios de enzimas livre e imobilizada.

i	C_i (mL/s.mol)		K_i (mL ² /mol ²)	
	Imobilizada	Livre	Imobilizada	Livre
1	0,0058	0,0147	0,5044	0,5157
2	0,0441	0,1079	0,4970	0,5001
3	0,0038	0,0018	0,4903	0,5515
4	0,0036	0,0006	0,4927	0,5005
5	0,0000	0,0000	0,4832	0,7933
6	2,4522	1,0627	0,4940	0,4997
7	-	-	0,5404	0,6273

Destaca-se, ainda na Tabela 1, que os parâmetros Q_i são quase iguais para ambos os ensaios, o que já era esperado, visto que eles são referentes a concentração de enzima. No entanto, deve-se ressaltar que Q_7 (que é referente à inibição pelo etanol) é maior para a enzima livre. Logo, os efeitos desta inibição são mitigados ao se utilizar enzimas imobilizadas.

Conclusões

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que os dados experimentais usando enzimas imobilizadas se ajustaram bem ao modelo desenvolvido. O mesmo não foi observado usando enzimas livre. Observou-se acúmulo de monoacilglicerol no meio reacional. Além disso, existem indícios de que a imobilização mitiga os efeitos da inibição pelo etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências

GOFFERJE, G. *et al.* Kinetics of enzymatic esterification of glycerol and free fatty acids in crude *Jatropha* oil by immobilized lipase from *Rhizomucor miehei*. **Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic**, Amsterdam, v. 107, p. 1-7, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos Científicos Editora S.A., 2002.