

Catálise Enzimática: uma estratégia promissora na produção de biodiesel

Gileno dos Santos de Sousa¹

Gisele Alves Borges²

Samir D'Aquino Carvalho³

Edson Ferreira Silva⁴

Resumo

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, que é uma fonte esgotável. Neste contexto, a busca por combustíveis renováveis tem sido impulsionada. Diferentes rotas catalíticas vêm sendo estudadas na busca por uma produção de biodiesel mais eficiente e econômica. Atualmente, os tipos de catalisadores mais utilizados são ácidos e bases. Contudo, essas catálises geram dificuldades durante o processo: Na catálise ácida, se o produto final tiver contaminação de catalisadores ácidos, os mesmos podem atacar partes metálicas do motor, causando corrosão. E na catálise básica, se o óleo vegetal contiver ácidos graxos livres, irá formar sabões durante a reação e, conseqüentemente, a purificação do produto final vai ser mais difícil. Com isso, a via catalítica heterogênea enzimática surge como uma opção rentável e interessante, visto que pode possibilitar a reutilização do catalisador em uma reação posterior. A catálise enzimática permite a recuperação do glicerol, a transesterificação de glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a transesterificação total dos ácidos graxos livres e o uso de condições brandas no processo. Desta forma, esse trabalho visa a salientar a catálise enzimática como uma alternativa promissora para produção de biodiesel no futuro.

Palavras-chave: Biodiesel; Catálise Enzimática; Lipase; Química Verde.

Abstract

Much of the energy consumed in the world comes from oil, which is an exhaustible resource. In this context, the search for renewable fuels has been driven. Different catalytic routes have been studied in the search for a more efficient and economical production of biodiesel. Currently, the most used types of catalysts are acids and bases. However, these catalysts lead to difficulties during the process: In the acid catalysis, if the product is contaminated catalysts acids, they can attack the metal parts of the engine, causing corrosion. The basic catalysis, the vegetable oil contains free

¹ Discente do curso de Química da Universidade Unigranrio

² Discente do curso de Química da Universidade Unigranrio

³ Pesquisador de Ciências da Saúde de Farmanguinhos / FIOCRUZ

⁴ Professor doutor, docente da Universidade Unigranrio; Tecnologista em Saúde Pública – FIOCRUZ. E-mail: eferreira.ferreira8@gmail.com

fatty acids, soaps will form during the reaction and therefore the final product purification will be more difficult. Thus, the heterogeneous catalytic enzymatic pathway appears as a cost-effective and attractive option, since it may allow reuse of the catalyst in a subsequent reaction. The enzymatic catalysis allows the recovery of glycerol, transesterification of glycerides with high content of fatty acids, total transesterification of free fatty acids and the use of mild conditions in the process. Thus, this paper aims to highlight the enzyme catalysis as a promising alternative for biodiesel production in the future.

Introdução

As preocupações com o meio ambiente relacionadas à crise do petróleo têm motivado a comunidade científica a buscar fontes renováveis de energia. No mundo, as principais fontes de energia consumidas provêm do petróleo, do carvão e do gás natural. No entanto, estas fontes são esgotáveis, além de liberarem gases poluentes durante a combustão e contribuírem para a geração de ácido sulfúrico na atmosfera devido ao teor de enxofre, ocasionando as chuvas ácidas (SANTOS; PINTO, 2009).

O diesel tem sido escolhido para aplicações pesadas na agricultura, na construção civil, na indústria e no transporte rodoviário por mais de 50 anos. Sua popularidade histórica pode ser atribuída à sua capacidade de utilizar uma fração do petróleo bruto que tinha sido anteriormente identificada como resíduo do refino da gasolina. Mais tarde, a durabilidade, capacidade de fornecer alto torque e consumo eficiente do combustível foram os fatores mais determinantes para a sua aplicação. A demanda atual brasileira de diesel gira em torno de 30 milhões ton/ano, sendo aproximadamente 20% deste montante obtido no mercado externo. Diante deste panorama, o biodiesel aparece como fonte alternativa para substituir o óleo diesel, pois é advindo de fonte renovável e possui semelhanças nas propriedades físico-químicas. Além disso, não requerem modificações nos motores a diesel e apresentam alto rendimento energético. O biodiesel é considerado um combustível biodegradável e não tóxico, logo se pode afirmar que utilizá-lo é ambientalmente correto. Além disso, não possui enxofre nem substâncias aromáticas, reduzindo o teor de emissões de gases poluentes. Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos, podendo ser produzido através de uma reação de transesterificação (Figura 1), a partir de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador de características ácidas ou básicas (SCHWAB

et al., 1987). As bases empregadas na catálise do processo de transesterificação incluem NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos como metóxido de sódio e butóxido de sódio. A transesterificação alcalina ocorre, aproximadamente, 4000 vezes mais rápida do que a ácida, e é mais empregada comercialmente. No caso da transesterificação alcalina, os glicerídeos e o álcool devem ser anidros, pois a presença de água favorece a reação de saponificação dos ácidos com o sal formando sabões. O sabão consome o catalisador reduzindo a eficiência catalítica e aumentando a viscosidade. As consequências são a formação de gel e a dificuldade de separação do glicerol (KNOTHE et al., 2006).

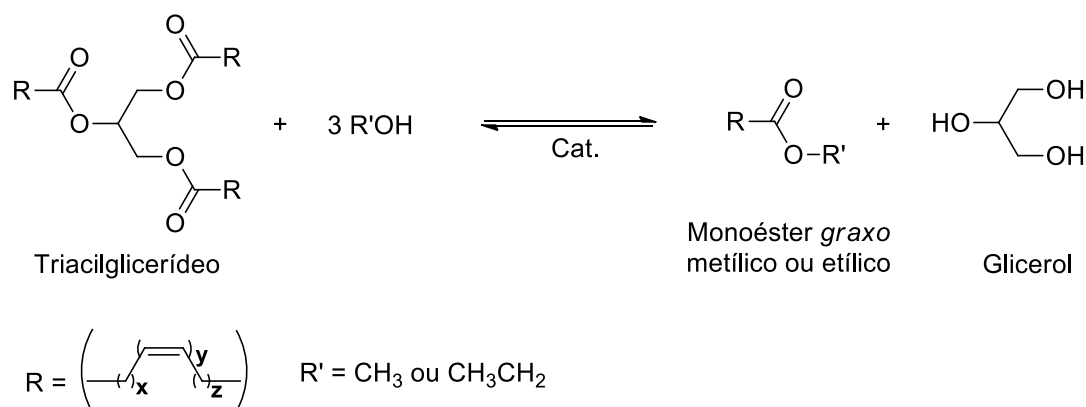


Figura 1: Reação geral de transesterificação para a obtenção de biodiesel.

Embora essa rota seja simples, rápida e com alto rendimento, apresenta algumas desvantagens, como: alto gasto energético, baixa recuperação do glicerol, a obrigatoriedade da retirada do catalisador e a necessidade do tratamento da água alcalina residual, Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre processos de catálises ácida e básica para produção de biodiesel de óleos vegetais por transesterificação (SILVA, 2011)

Parâmetros	Método de Catálise Básica	Método de Catálise Ácida
Temperatura de reação (K)	303-338	338

Tempo de reação (h)	1-6	69
Rendimento de ésteres metílicos (% m/m)	96	90
Remoção de	Metanol, catalisador	Metanol, catalisador
Purificação	Glicerol, sabões	Glicerol
Ácidos gordos livres	Produtos de saponificação	Ésteres metílicos, água

Uma outra alternativa interessante para a preparação do biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com um álcool, na presença de uma lipase (catálise enzimática) para a produção do biodiesel (DABDOUB; BRONZEL, 2009). Este trabalho tem como objetivo descrever as vias catalíticas aplicadas ao processo de produção industrial do biodiesel e corroborar a perspectiva da catálise enzimática ser um artifício aprazível e proficiente, Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre a catálise alcalina e a catálise enzimática para produção de biodiesel.

Parâmetros	Método de Catálise Básica	Método de Catálise Enzimática
Temperatura de reação (°C)	60-70	30-40
Ácidos gordos livres no óleo não refinado	Produtos saponificados	Ésteres metílicos
Água na matéria-prima	Interferência na reação	Sem influência
Rendimentos de ésteres metílicos	Alto	Médio

Catálise Enzimática

Segundo a literatura, o uso da catálise enzimática na transesterificação dos óleos vegetais se mostra muito atrativa por aumentar a velocidade da reação de 10^8 a 10^{12}

vezes; por ser muito seletiva; pelo uso em condições amenas de temperatura e pressão, Figura 2.

Seu grande potencial biotecnológico tem como base as seguintes características: alta estabilidade em solventes orgânicos; ausência de cofatores; altamente específica, entre outros.

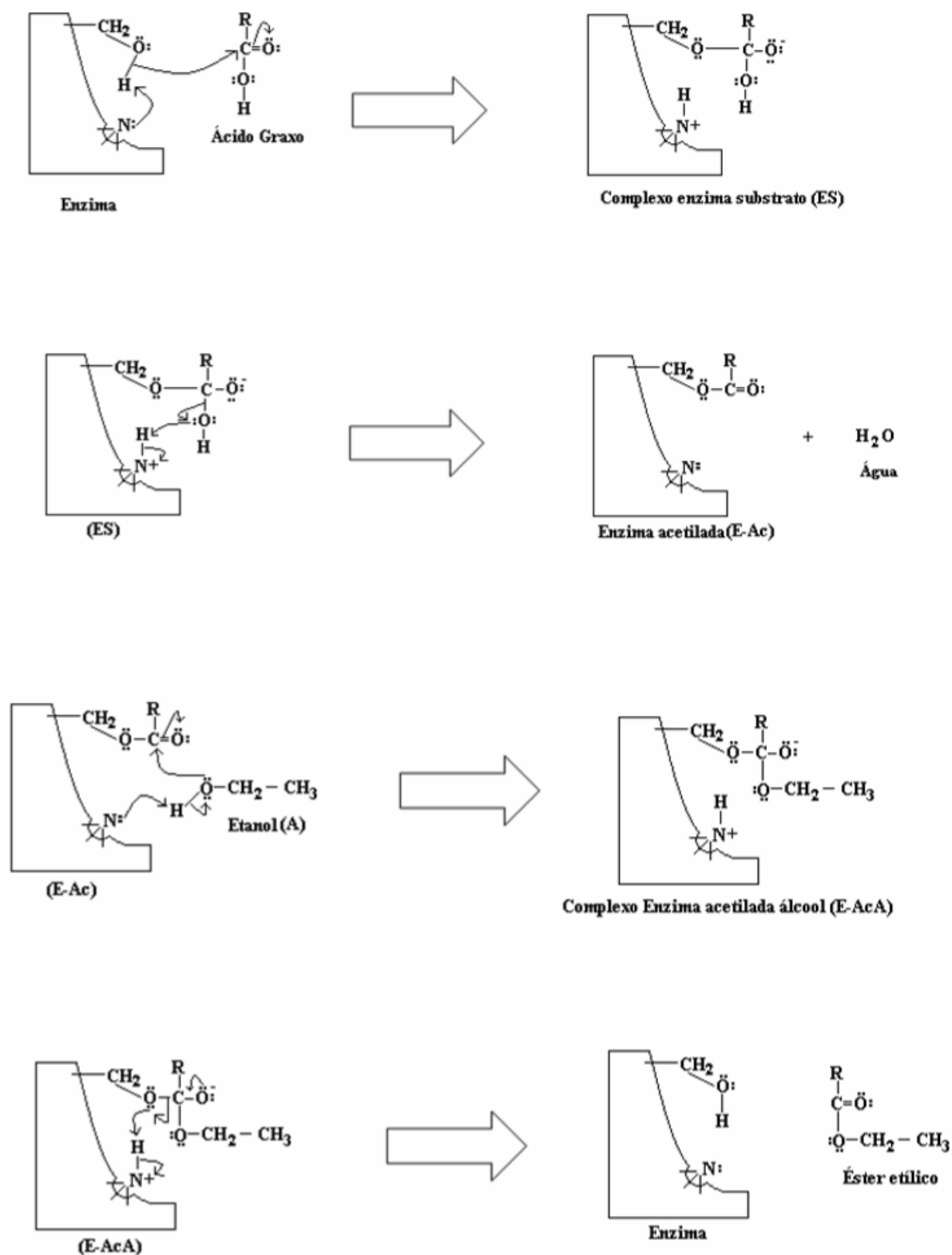


Figura 2: Mecanismo de esterificação enzimática com etanol (MEDEIROS et. al., 2013)

Lipases

As lipases são encontradas em animais, plantas e microrganismos, desempenhando um papel fundamental no metabolismo de óleos e gorduras. Lipases participam da deposição, transferência e metabolismo de lipídios (VILLENEUVE et al., 2000). As Lipases hidrolisam ligações éster contidos nos triglicerídeos, produzindo ácidos graxos e o glicerol. As Lipases atuam catalisando estas reações na interface lipídeo-água. Estão presentes em diversos organismos, tais como animais, plantas, fungos e bactérias e apresentam geralmente massa molecular variando entre 20 a 75 KDa, dependendo da procedência. Possuem atividade em uma escala de temperatura que varia desde a ambiente até aproximadamente 70°C, e pH na faixa entre 4 a 9. Entre as características comuns encontradas nos membros da família das lipases, podemos observar que todos conservam o resíduo serina (Ser) no sítio ativo, no qual atua como um nucleófilo essencial para a catálise. Acredita-se que a tríade do sítio ativo das lipases é composta pelos aminoácidos serina (Ser), Histidina (His) e ácido aspártico (Asp) ou ácido glutâmico (Glu) (PEREIRA, 2013).

Lipases podem participar, como catalisadores, em várias reações industrialmente importantes, como: esterificação e transesterificação (SHAH et al., 2003; SHARMA & CHAND, 2001). Elas também são utilizadas como catalisadores em processamento de alimentos, detergentes, fármacos, papel, cosméticos e indústrias de síntese química (SHAH *et al.*, 2003; SHARMA & CHAND, 2001; GUPTA *et al.*, 2004). As lipases oriundas de fungos e bactérias são fáceis de produzir em quantidades em massa por causa da sua natureza extracelular (GUPTA et al., 2004; GHALY *et al.*, 2010). As provenientes de outras fontes possuem propriedades diferentes, mas também apresentam uma grande eficiência catalítica (BAJAJ et al., 2010). Lipases podem converter efetivamente triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, atraindo assim o interesse no campo de produção de biodiesel. Por isso, pesquisadores propuseram lipases como uma alternativa mais verde para catalisadores químicos convencionais na preparação deste biocombustível. O rendimento da reação de preparação do biodiesel depende de vários fatores, como fonte de lipase, técnica de aplicação de lipase, temperatura, solvente e a razão molar entre álcool e a triglicerídeo.

Vantagens do Uso da Catálise Enzimática

O processo químico para a obtenção do biodiesel, apesar de ser simples e rápido, possui algumas desvantagens. No final da reação, o catalisador permanece misturado como subproduto (glicerina), fazendo com que a separação e purificação sejam complexas. Em contrapartida, o processo enzimático não possui tais dificuldades, fazendo com que o produto final tenha maior pureza e possibilidade de aproveitamento do biocatalisador (NASCIMENTO et al., 2001).

Medeiros e colaboradores (2013) enumeram algumas das vantagens do uso da catálise enzimática (Tabelas 3), sendo elas:

- ✓ De forma geral as reações por catálise enzimáticas são limpas;
- ✓ O catalisador pode ser reutilizado;
- ✓ Apresenta somente como rejeito da reação de transesterificação a água e o glicerol;
- ✓ Não possui as dificuldades tecnológicas apresentadas na catálise ácida e básica;
- ✓ Não há corrosão nos equipamentos durante o processo;
- ✓ O catalisador é ecologicamente correto;
- ✓ As reações que ocorrem no processo, não requerem, de forma geral, condições especiais como atmosfera inerte;
- ✓ Os biocatalisadores não são tóxicos;
- ✓ Existem diversas fontes de obtenção dos biocatalisadores.

Tabela 3. Principais vantagens e desvantagens dos processos químico e enzimático para a produção de biodiesel.

Processos	Vantagens	Desvantagens
Químico	Simplicidade	Dificuldade de separação do catalisador
	Alto rendimento	Impossibilidade de reutilização do catalisador
	Curto tempo de reação	Dificuldade de utilização de etanol hidratado

		Obtenção de produtos com menor grau de pureza	
Enzimático	Facilidade na separação do catalisador		
	Obtenção de produtos com maior grau de pureza	de com de	<p>Maior tempo de reação</p> <p>Custo das enzimas</p> <p>Médio rendimento</p>
	Possibilidade de utilizar o etano hidratado na reação	de etano na	

O principal potencial biotecnológico da catálise enzimática inclui a alta estabilidade das enzimas em solventes orgânicos, não requererem a presença de cofatores, além de possuir alta especificidade pelo substrato e ainda exibem alta enantiosseletividade (CASTRO et al., 2004).

Os gastos de energia são reduzidos, o tratamento de resíduos são mais baixos e raramente ocorrem reações colaterais que levam ao desperdício, sendo assim, tal processo tem despertado grande interesse da comunidade científica, visto que muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos (MEDEIROS et al., 2013).

Nesse sentido, o uso de enzimas apresenta-se com uma alternativa promissora, Tabela 3, que atende aos apelos atuais da Química Verde, reduzindo o impacto ambiental pela minimização dos resíduos gerados nos processos químicos convencionais, fornecendo maiores rendimentos, obtendo produtos biodegradáveis com menor consumo de energia (COSTA FILHO, 2008).

Conclusão

As questões relativas ao uso e geração de energia são, cada vez mais, assunto de muitos debates, controvérsias, crises e preocupações. Com o aumento crescente

da população mundial e, em consequência, das necessidades de transportes, a queima de combustíveis fósseis aumentou significativamente a emissão de gases poluentes. Devido a esse fato, estudos recentes apontam o aumento da temperatura global, derretimento das calotas polares, extinção de algumas espécies, diminuição do pH das chuvas, alteração de correntes marinhas e o surgimento e agravamento de doenças respiratórias. Uma das propostas de solução para essa grave crise energética mundial é a busca de fontes renováveis de energias, sendo uma das principais a utilização do biodiesel como substituto do diesel de petróleo.

Tendo em vista o cenário descrito acima, o presente trabalho apresentou os aspectos gerais do biodiesel, detalhando claramente os processos de catálise ácida, básica e enzimática na produção desse biocombustível. Levando em consideração as peculiaridades e deficiências de cada um dos processos, nesse parâmetro a catálise enzimática se destaca, pois, de forma geral, suas reações são ecologicamente corretas, atendendo assim com eficiência as presentes necessidades.

É importante ressaltar que ainda é preciso que haja grandes avanços na pesquisa de enzimas que propiciem um grande potencial de rendimento e aprimoramentos no processo de catálise.

Agradecimentos.

UNIGRANRIO/FUNADESP

Referências bibliográficas

BAJAJ, A.; LOHAN, P.; JHA, P.N.; MEHROTRA, R. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. *J. Mol. Catal. B*, v.62, p.9-14, 2010.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p.146-156, 2004.

COSTA FILHO, E. H. Estudo da Produção Enzimática de Biodiesel Utilizando Óleo Residual de Etanol. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ceará, 2008. 105 f.

DABDOUD, M.J. & BRONZEL, J.L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*. v. 32, n. 3, p.776-792, 2009.

GHALY, A. E.; DAVE, D.; BROOKS, M. S.; BUDGE, S. Production of biodiesel by enzymatic transesterification: review. *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, v.2, p.54-76, 2010.

GUPTA, R.; GUPTA, N.; RATHI, P. Bacterial lipase: na overview of production, purification and biochemical properties. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.64, p.763-781, 2004.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. 1ª ed. São Paulo, Editora Blucher, 2006, p.1-340.

MEDEIROS, G. A.; GONÇALVES, S. B.; RODRIGUES, D. S.; NETO, B. A. D. Enzimas e Líquidos Iônicos: Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p.74-94, 2013.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de Óleos e Gorduras. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*. N.19, p.28-31, 2001.

PEREIRA, J. E. S. Síntese de Biodiesel a partir do Farelo de Arroz Via Catálise Enzimática. *Dissertação de Mestrado*. PUCRS, Porto Alegre, 2013, 116f.

SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*, v.31, n.1, p.58-62, 2009.

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

SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N. Enzymatic transesterification for biodiesel production. *Indian J. Biochem. Biophys.*, v.40, p.392-399, 2003.

SHARMA, R.; CHIST, Y.; CHAND, U. Production, purification, characterization, and applications of lipases. *Biotechnol. Adv.*, v.19, p.627-662, 2001.

SILVA, R. F. M. Produção de Biodiesel por Catálise Enzimática a partir de Óleo de Cardo. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011, 76f.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J.M.; GRAILLE, J.; HAAS, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *J. Mol. Cat. B: Enzyme*, v.9, p.113-148, 2000.