

# USO DO ÓLEO DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*) DO SEMIÁRIDO NORDESTINO COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR CATÁLISE ENZIMÁTICA

SOUSA, F. das C.

Francisco das Chagas de Sousa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, *campus* Salgueiro.

[sousafrancisco@rocketmail.com](mailto:sousafrancisco@rocketmail.com)

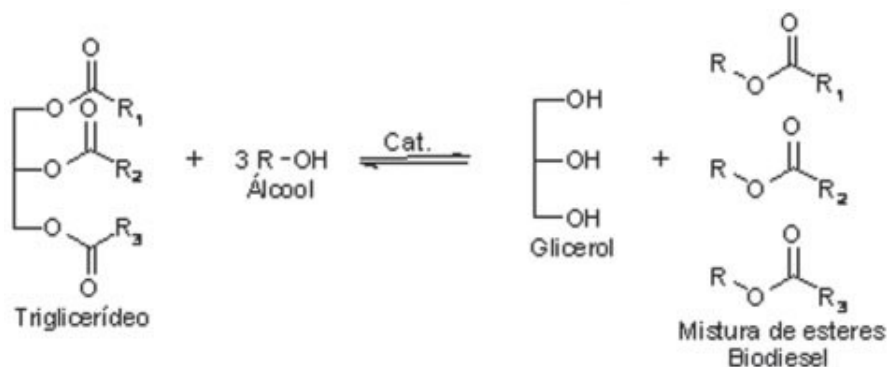
**Resumo do artigo:** Em 2005 o Governo Federal criou o Programa Nacional do Biodiesel para promoção do biodiesel no Brasil. Uma das premissas do programa foi inserção do Semiárido Nordeste na cadeia produtiva do biodiesel por meio do fornecimento da matéria-prima oleaginosa. O pequi (*Caryocar brasiliense*) é fruto típico do Cerrado brasileiro e ocorre também no Semiárido Nordeste, principalmente em regiões do Piauí e Cariri cearense. Seu percentual de óleo varia entre 20%. Sua polpa é muito requerida na culinária. O óleo pode ser utilizado na produção do biodiesel para a promoção da agricultura familiar. Com isso foi realizada uma série de reações enzimáticas usando o óleo da amêndoa do pequi, por meio de reação de interesterificação. A proposta do trabalho consistia em verificar a viabilidade deste óleo na produção do biodiesel. Também era esperado obter um subproduto de maior valor agregado, ao invés de glicerol. As reações foram processadas em erlenmeyers de 15 mL em mesa agitadora de 150 rpm. A mistura reacional apresentava 500 mg do óleo, 1,0 mL de acetato de etila e 50 mg de lipase. As reações foram processadas nos intervalos de 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h e 12 h. Foram testadas duas enzimas, *Candida antarctica* Lipase A (imobilizada) e *Candida rugosa* Lipase (não imobilizada). O melhor rendimento para as reações enzimáticas foram de 20% para a CAL A, e 62% para a CRL.

Palavras-chave: Biodiesel, enzima, semiárido, pequi.

## 1. Introdução

A previsível escassez de petróleo, aliada à consciência ecológica, está levando pesquisadores e toda a comunidade científica, apoiados por órgãos governamentais, a encontrar novas fontes de energia e processos de combustão eficientes e menos poluentes (DRUMM et. al., 2014). Uma fonte alternativa que pode substituir em parte o petróleo e seus derivados é a biomassa. Etanol e biodiesel são exemplos de combustíveis oriundos da biomassa. Entre esses dois combustíveis, o que tem despertado muito interesse nos últimos anos é biodiesel. Biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, que pode ser obtido quimicamente a partir de óleos vegetais (OLIVEIRA; RIBEIRO; PASSOS, 2014). Quimicamente são ésteres de cadeia longa, obtidos por meio de reações

de transesterificação entre óleos vegetais e outro substrato (geralmente um álcool de cadeia curta) na presença de um catalisador. Na **Figura 1** é descrito o método tradicional de produção de biodiesel.



**Figura 1.** Método tradicional na obtenção de biodiesel. Fonte: <http://alunosonline.uol.com.br/quimica/biod>

Este combustível pode ser altamente biodegradável, podendo substituir, sem restrições o diesel proveniente do petróleo. A cadeia do biodiesel constitui-se em ciclo fechado. O CO<sub>2</sub> produzido pela sua queima do combustível retorna como substrato para o crescimento das oleaginosas por meio do processo de fotossíntese (ROCHA et. al., 2015).

Outra contribuição desse combustível é o lado social, já que o Governo Federal, por meio de assistência técnica, e subsídios, pode promover a agricultura familiar. Em 2005, com a colaboração de uma série de ministérios e empresas públicas, o Governo Federal regulamentou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), por meio da lei 11.097 (GALVÃO et. al., 2016). Esse programa foi composto de uma série de premissas entre as quais em destaque, havia a diminuição das emissões de gases poluentes à atmosfera, e o principal, que se trata da geração de renda aos pequenos produtores do Semiárido Nordeste.

Para que esse propósito funcionasse o Governo lançou o Selo de Combustível Social. Esse selo foi criado pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), e eram dados às empresas produtoras de biodiesel que incluíam o pequeno agricultor na cadeia produtiva do biodiesel. Essa inclusão era feita quando o dono da indústria comprava a matéria-prima da agricultura familiar. O Governo Federal instituiu um percentual mínimo de aquisição dessa matéria-prima, que inicialmente correspondia a 50% de toda a matéria-prima obtida (SILVA et. al., 2014). Em troca o

produtor do biodiesel obtinha financiamentos facilitados do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), e compra exclusividade nos leilões de compra do biodiesel produzido.

Esse programa também tinha como característica promover uma diversidade de matéria-prima para a produção do biodiesel. Entretanto, duas oleaginosas foram escolhidas como promotora do desenvolvimento da agricultura familiar no Semiárido Nordeste; a mamona, por ser bastante adaptável ao clima seco e quente da região, além de possuir, entre as oleaginosas, um elevado percentual de óleo; e o dendê, cultura bastante difundida no estado da Bahia, e a oleaginosa que apresenta maior rendimento de óleo por hectare produzido (PINHO e TEIXEIRA, 2013).

Neste trabalho busca-se identificar o óleo da amêndoa de pequi como matéria-prima para a produção de biodiesel por rota alternativa. O óleo da amêndoa de pequi já é bastante difundido como substrato desse combustível, entretanto, rotas alternativas como a utilização de biocatalisadores ainda não apresentam um bom volume de trabalho.

Deve-se entender que o método alcalino para a fabricação do biodiesel apresenta maior rendimento, e menores custos ao produtor. Entretanto, é ambientalmente incorreto e não se encaixa na química verde, nem nos padrões de sustentabilidade. Após a fabricação do biodiesel com catalisador alcalino, a base deve ser retirada, o que necessita de uma grande quantidade de água para a lavagem do biodiesel. Essa água forma um efluente, que contamina rios e cursos d'água. Outro inconveniente associado a essa metodologia é a possível contaminação do combustível. Após a lavagem, um quantitativo da base pode persistir no biodiesel, o que leva a danos nos motores dos automóveis.

Outro diferencial desta metodologia é a não utilização de álcool para a promoção da reação. A metodologia adotada neste trabalho será direcionada tendo como solvente-reagente, acetato de etila. Com isso também é procurado a obtenção de uma alternativa ao glicerol.

## **2. Metodologia**

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Biocatálise e Síntese Orgânica (LABS) Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

## 2.1 Biocatalisadores utilizados

- *Candida rugosa* Lipase, não imobilizada de procedência NOVOZYME;
- *Candida antarctica* Lipase B, imobilizada de procedência NOVOZYME;

## 2.2 Determinação do índice de saponificação do óleo de pequi

Para a determinação do índice de saponificáveis do óleo foi realizada uma reação com 996,8 mg do óleo e 407,8 mg de KOH. A reação foi processada por 1h, em refluxo e agitação magnética a 50° C. Após a reação o excesso de KOH foi titulado com HCl 0,135 mol/L, previamente padronizado, usando indicador fenolftaleína. Os saponificáveis foi calculado a partir do HCl consumido.

## 2.3 Síntese dos padrões majoritários do óleo de pequi

Os dois ácidos majoritários do óleo de pequi são: ácido oléico e palmítico. Para a síntese dos ésteres foi usado 1,0 g de do ácido, 1,5 g de cloreto de tionila e 30 mL de etanol P. A. Para a reação inicialmente o álcool e o ácido foram misturados em balão de fundo redondo em banho de gelo. Posteriormente foi adicionado cloreto de tionila e a reação prosseguiu por 30 min nessas condições. Após esse período permaneceu por mais 1h a temperatura ambiente e 3h em refluxo a 70 °C. Ao final da reação a mistura reacional foi concentrada em sistema de evaporação rotativo, e posteriormente os ésteres foram purificados em coluna de gel de sílica com fase móvel na proporção de 9:1, hexano e acetato de etila.

## 2.4 Reações enzimáticas para a síntese do biodiesel

As reações enzimáticas para as duas lipases seguiram os mesmos procedimentos. 500 mg do óleo, 500 mg da lipase, 1,0 mL de acetato de etila. As reações foram conduzidas em erlenmeyers de 15 mL em mesa agitadora, com 150 rpm. Os tempos reacionais foram de 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h, e 12 h.

## 2.5 Cálculo para determinação de rendimento reacional



2.5.1 Cálculo da massa molecular média dos ácidos graxos (MMA): essa massa é obtida multiplicando a concentração de cada ácido no óleo, **Tabela 1**, pela sua respectiva massa molar e dividindo por 100.

$$\text{MMA} = (35,35 \times 256 + 57,92 \times 282 + 4,23 \times 280 + 2,06 \times 228 + 0,45 \times 284) / 100$$

$$\text{MMA} = 271,65 \text{ g/mol}$$

2.5.2 Cálculo da massa molecular média dos triglicerídeos (MMT): esse valor é obtido multiplicando MMA por 3 e somando a 38 (equivalente a três carbonos e dois hidrogênios).

$$\text{MMT} = 3 \times \text{MMA} + 38 \rightarrow \text{MMT} = 852,9 \text{ g/mol}$$

2.5.3 Massa molar média dos ésteres (MME): esse valor é obtido MMA a 28 (equivalente a dois carbonos e quatro hidrogênios).

## 2.6 Determinação da massa de ácidos graxos nas amostras do óleo de pequi

O índice de saponificação representa a quantidade de moles de hidróxido de potássio necessários para hidrolisar completamente uma amostra de óleo. Para o óleo estudado o índice foi de 165 mg de KOH/g de óleo, que equivale a 2,94 mmol de KOH. Obedecendo-se a relação de 3 mmol de KOH por 1 mmol de triglicerídeo, em 1,0 g de do óleo temos 0,98 mmol de triglicerídeos. Multiplicando-se esse valor por MMT obtemos a massa de triglicerídeos em 1,0 g de óleo, que corresponde 835,9 mg.

Para o cálculo da MMA devemos desconsiderar a massa de glicerol. A relação de triglicerídeo para glicerol é de 1:1, logo a massa de glicerol em 835,9 mg de triglicerídeo é de 90,16 mg. Assim a massa de ácidos é de 745,74 mg. Em 500 mg de óleo, a quantidade de ácidos é de 372,87 mg de ácidos.

Dividindo 372,87 mg por MMA obtemos 1,37 mmol de ácidos graxos na amostra. Para cada reação, a massa dos ésteres obtida foi dividida por MME. Os valores obtidos para cada reação foi comparado ao que que seria o rendimento máximo em mmol de ésteres, no caso 1,37 mmol.

## 3. Resultados e discussões

### 3.1 Saponificação

Na literatura o índice de saponificação para o óleo da amêndoa de pequi é acima de 200 mg de KOH/g de óleo (FACIOLI e GONÇALVES, 1998). O óleo estudado apresentou um índice com valor de 165 mg de KOH/g de óleo. Deve-se levar em conta que o óleo destinado a essa pesquisa não recebeu tratamento prévio que o destinado à produção do biodiesel. Portanto é normal que a amostra tenha uma elevada quantidade de substâncias não saponificáveis, como sólidos, ceras, pigmentos, hidrocarbonetos e álcoois alifáticos.

**Tabela 1.** Constituintes graxos do óleo de pequi estudado

Ácido	Palmítico	Oléico	Linoléico	Mirístico	Estearico
%	44,30	52,92	0,50	0,60	1,64

### 3.2 Síntese dos ésteres majoritários

A síntese dos padrões dos ésteres tem como finalidade servir de referência para as reações enzimáticas, quando estas forem analisadas em Cromatografia em Camada Delgada (CCD), e em Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.

A análise em CCD indicou a ocorrência da reação com base em valores de fator de retenção ( $R_f$ ) das amostras analisadas. Os espectros em Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio confirmaram a formação dos ésteres por apresentar um quarteto na região entre 4,20 e 4,05 ppm. Este quarteto é relacionado com o acoplamento dos hidrogênios metilênicos da hidroxila, com os hidrogênios do grupo metila. Os rendimentos dos padrões são apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Rendimentos dos padrões dos ésteres majoritários do óleo de pequi estudado

Padrões	Palmitato	Oleato
%	61,64	71,18

### 3.3 Rendimento das Reações Enzimáticas

Em todas as reações enzimáticas estudadas houve formação de triacetina, ao contrário dos métodos tradicionais, onde o subproduto é glicerol. A triacetina encontra aplicações nas indústrias de cosméticos e na formulação de embalagens alimentícias (IGLESIAS et. al., 2014). Com uma maior produção do biodiesel é esperado também grande inserção de glicerol no mercado, o que desvaloriza esse produto comercialmente. Uma forma prática de substituir o biodiesel sem acarretar grandes custos de conversão, agrega maior valor ao biodiesel obtido por biocatálise. A presença dessa substância foi confirmada por CCD comparando-a com o padrão já existente. Na **Tabela 3**, encontram-se os valores para as reações enzimáticas com seus respectivos catalisadores e tempos reacionais.

**Tabela 3.** Rendimento das reações enzimáticas.

Biocatalisadores	Tempo Reacional (h)					
	2	4	6	8	10	12
CAL A	10	10	14	16	20	20
CRL	39	40	40	59	62	60
<b>Rendimentos (%)</b>						

O maior rendimento reacional coube à reação catalisada com a lipase não imobilizada *Candida rugosa* Lipase, no tempo reacional de 10 h. Seu rendimento reacional foi de 62%. O melhor tempo de reação para a enzima imobilizada *Candida antarctica* Lipase A também foi de 10 h, mas com resultado inferior à enzima não imobilizada, com apenas 20% de rendimento. Todas as reações foram realizadas a uma temperatura de 50 °C. Essa temperatura foi escolhida por ser amena, e não desnaturar a enzima, e assim permitir que a mesma seja reutilizada. document (1) menciona que essas enzimas “Possuem atividade em uma escala de temperatura que varia desde a ambiente até aproximadamente 70 °C”

Pelo fato de ser imobilizada, e assim o suporte lhe oferecer maior estabilidade, seria esperado um rendimento reacional maior para a CAL A. Em contrapartida a falta de suporte para a

lipase CRL a levaria a uma fácil desestabilização de sua estrutura, e em consequência a um menor rendimento. O tempo reacional de 12 h foi identificado que houve permanência no rendimento reacional para a CAL A, e queda de rendimento na CRL. Portanto é caracterizado como tempo ideal para os sistemas de reação as 10 h.

A falta de suporte imobilizador para a enzima faz com que ela atue melhor sobre o substrato (óleo de pequi), otimizando o rendimento reacional. Entretanto o reuso fica comprometido, já que a enzima entra em contato direto com os reagentes, o que pode inativar a enzima. O uso de acetato de etila nas reações pode amenizar a inativação dos biocatalisadores. Na literatura há registros de inativação de enzimas com uso de álcool, mas nada registrado com a utilização de outros solventes. Apesar de o melhor rendimento reacional ser da ordem de apenas 62%, estudos posteriores e melhores condicionamentos reacionais podem promover melhores reações. A utilização de novos solvente, enzimas imobilizadas em outros suportes, condições de temperaturas diferenciadas.

Deve-se ressaltar também que o óleo de pequi usado nesta pesquisa não passou por nenhum processo de purificação. Dessa forma é possível que rendimentos baixos possam está relacionados a algumas substâncias sólidas tóxicas.

## **Conclusões**

A busca por combustíveis que possam substituir a matriz energética vigente, não passa apenas na qualidade de oferecerem uma nova modalidade energética, mas também que tragam a vantagem de serem renováveis, evitando assim incertezas futuras quanto ao seu uso, e que impulsionem o desenvolvimento social, evitando que os proventos deste sejam concentrados em poucas mãos, e que além de ser sustentável e ambientalmente correto, evite perdas futuras para o meio ambiente.

Por se tratar de uma metodologia ainda em estudo, a produção biocatalítica do biodiesel com o óleo de pequi, usando acetato de etila como solvente ao invés de álcool, é tida como promissora. Os 62% obtidos nesta reação pode ser trabalhado para que se possa obter melhores rendimentos reacionais. Um ponto negativo aqui é a enzima utilizada não ser imobilizada. Isso pode levar a uma inativação da enzima, impedindo que a mesma seja usando em ciclos de produção. Em contrapartida, a enzima imobilizada CAL A, apresentou valores muito baixos, 20% de rendimento o máximo. Da mesma forma que a imobilização ajuda na estabilidade do sítio catalítico da enzima,



pode influenciar num bom desempenho da mesma. Outro resultado positivo foi a obtenção da triacetina, ao invés de glicerol.

Assim pode-se concluir que os resultados para a pesquisa com óleo de pequi usando biocatalisadores foram satisfatórios. Melhoramento do óleo, uso de suporte adequado para a enzima CRL, temperaturas diferentes, podem otimizar os processos biocatalíticos

### **Referências Bibliográficas**

DRUMM, F. C. et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 66 – 78, abr., 2014.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. Modificações por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Revista Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 16 – 19, 1998.

FOGAÇA, J. R. V. **Biodiesel**. Disponível em:< <http://alunosonline.uol.com.br/quimica/biod>>. Acesso em: 01 de out. 2016.

GALVÃO, M. V. et. al. O programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel na agricultura familiar. **Ciência & Tecnologia: Fatec**, Jaboticabal, v. 8, 2016.

IGLESIAS, M. et. al. Uso de subprodutos da síntese de biodiesel: obtenção de triacetina com catálise de líquidos iônicos próticos. **Diálogos & Ciência**, v. 34, p. 17 – 19, 2014.

OLIVEIRA, R. L.; RIBEIRO, V. M.; PASSOS, F. B. Potenciais tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa. **Perspectivas online: exatas & eng**, Campo dos Goytacazes, v. 10, n. 4, p. 12 – 25, 2014.

PINHO, L. de A.; TEIXEIRA, F. L. C. Biodiesel no Brasil: uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção. **Rev. Bras. Adm. Pol.**, v. 8, n. 2, p. 141 – 161, 2013.



ROCHA, A. M. et. al. Prospecção tecnológica de artigos e patentes sobre biodiesel no âmbito do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB). **Revista Inovação Tecnológica**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 04 – 20, jul/dez, 2015.

SILVA, M. S. et. al. Biodiesel e políticas públicas: uma análise crítica do PNPB e das políticas do setor agroenergético no Estado da Bahia. **Revista de Desenvolvimento Econômico**, Salvador, Bahia, ano XVI, n. 30, dez. 2014.

