



Não mais que uma promessa

Apesar dos avanços em relação a métodos de estabilização, os catalisadores enzimáticos ainda estão longe de apresentar a competitividade econômica exigida pelo mercado



Hoje, a maior parte do custo dos fabricantes de biodiesel – cerca de 80% – é matéria-prima. Tamanho peso deve-se ao fato de que os óleos e gorduras usadas na fabricação do biocombustível precisam ter um alto grau de pureza, de preferência com teores mínimos de água e ácidos graxos. Um pouquinho a mais de impureza durante a transesterificação – a reação entre óleo e álcool que resulta no biodiesel – e o catalisador químico usado para acelerar o processo dará origem a uma reação química paralela conhecida como saponificação. Nela, o catalisador reage com ácidos graxos, convertendo parte dos ésteres que poderiam virar biodiesel em sais (sabão). Isso não somente diminui o rendimento da reação, como, posteriormente, dificulta o processo de purificação do biocombustível. Daí a necessidade de o produtor investir numa matéria-prima de alta qualidade com o menor teor de acidez possível. O resultado é um biodiesel mais caro.

Uma das soluções que vêm sendo estudadas por pesquisadores do mundo inteiro para resolver essa equação desfavorável seria o

uso de outro tipo de catalisador, capaz de processar matérias-primas de menor qualidade com alta eficácia. Na verdade, a substância em si já existe, e na própria natureza. Trata-se das enzimas, compostos existentes nos organismos vivos cuja função primária é catalisar reações químicas.

Dentre as enzimas mais apreciadas pelos estudiosos que vislumbram sua utilização na produção do biodiesel estão as lipases. "As lipases são catalisadores que têm como função hidrolisar óleos e gorduras", define Paulo Suarez, professor do Instituto de Química e diretor do Centro de Apoio e Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília (UnB). Traduzindo para a linguagem leiga, elas dissolvem a gordura, permitindo aos organismos metabolizar energia. Dentro de uma usina de biodiesel, elas poderiam fazer coisa parecida durante o processo de transesterificação, dispensando o produtor da exigência de trabalhar com materiais livres de ácidos graxos.

Os catalisadores enzimáticos eliminam o problema da presença de gordura no processo de transesterificação, mas não o da água.

"Continua-se não podendo ter água no meio, já que a principal função da enzima na natureza é fazer hidrólise. Se tiver água, elas pegam o óleo e a gordura e, em vez de produzir biodiesel, vão fazer ácido graxo", alerta Suarez.

Busca pela estabilidade

Os catalisadores enzimáticos carregam um forte apelo sustentável, já que são biodegradáveis e, portanto, têm menos impacto sobre o meio ambiente. "Há também uma redução de efluentes, pois não é necessário ficar 'lavando' o biodiesel diversas vezes para retirar o catalisador químico [leia reportagem sobre o assunto nesta mesma edição de BiodieselBR]. Além disso, as enzimas podem atuar em temperaturas mais baixas, o que diminui o consumo de energia", salienta Thaís Salum, pesquisadora da Embrapa Agroenergia que está coordenando um estudo acerca do tema.

A pesquisadora da Embrapa observa que, ao contrário dos catalisadores químicos, as enzimas podem ser recuperadas – desde que consigam ser estabilizadas. É

sobre esse desafio que boa parte das iniciativas dedicadas ao estudo de biocatalisadores têm se debruçado.

"Há um problema de tolerância em relação ao álcool. As enzimas tornam-se instáveis em sua presença e acabam se decompondo", explica Suarez.

Segundo o professor de química da UnB, a principal – e mais bem-sucedida – estratégia utilizada por pesquisadores para contornar esse impasse tem sido comprimir as enzimas em suportes sólidos. "A enzima é como um novelo de lã. Uma proteína enorme que é enrolada, para que num determinado momento ocorra o que denominamos de 'sítio ativo', local onde a reação acontece. Se desenrolar, ela perde o sítio ativo", explica Suarez. "Então, o que os pesquisadores têm feito é pegar essa proteína enroladinha e prendê-la num suporte a fim de evitar que o álcool a degrade."

Entre os que estão apostando

na compressão de enzimas como via para obter sua estabilização encontra-se um grupo de pesquisadores do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC) – agência vinculada ao governo espanhol – da Universidade Politécnica de Valência e da Universidade da Calábria. No semestre passado, eles anunciaram uma conquista que ouriçou o mundo científico. O grupo encapsulou enzimas no interior de nanoesferas inseridas dentro de um material feito de sílica porosa inorgânica. Essa combinação conseguiu isolar e proteger as frágeis moléculas, que continuaram ativas por até cinco ciclos de reação, resultando num rendimento superior ao obtido com a adição de enzimas livres.

Cerca de um ano antes, um grupo de pesquisadores ligados ao Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) – órgão de pesquisas do governo francês – desenvolveu uma matriz celular,

também feita de sílica, que confina as lipases por períodos prolongados, facilitando seu transporte e manuseio durante os processos industriais. As matrizes obtidas pela equipe francesa permitem ainda o uso de enzimas menos puras, o que pode contribuir para a redução dos custos do processo.

Entretanto, os pesquisadores do CNRS também perceberam que o uso das matrizes inviabilizava a produção do biodiesel por processo contínuo. Como solução, criaram um método de produção de um novo biocatalisador que funcionaria dentro da própria coluna de produção das usinas. Com isso, seria possível manter estáveis os níveis de enzimas por períodos de até dois meses, viabilizando um fluxo constante de produção de biodiesel.

Pisca-pisca

Outro caminho está sendo testado por quatro grupos de pesquisa ligados ao Conselho Nacional de Investigações Científicas e Técnica (Conicet), principal órgão de fomento à ciência e à tecnologia do governo argentino. Eles estão estudando a fotoimobilização, um método que usa a luz para conseguir os mesmos resultados. "A nossa abordagem de fotoimobilização baseia-se na geração de grupos de radicais livres em alguns resíduos de aminoácidos tanto de enzimas como de nanofibras, de modo que são esses mesmos centros reativos que produzem a ligação química que imobiliza a enzima", esclarece Claudio Borsarelli, pesquisador da Universidad Nacional de Santiago del Estero (Argentina) envolvido no projeto. O uso da luz também evita a adição de produtos químicos tóxicos, necessários em outras rotas que vêm sendo pesquisadas.



No momento, a maioria das pesquisas ainda está na fase de bancada

De acordo com Borsarelli, trata-se de um processo em que a luz é irradiada por poucos segundos, na forma "liga-desliga", de maneira a consumir pequenas quantidades de reagentes. Isso não só reduz drasticamente a toxicidade e permite controlar de forma mais eficaz a imobilização das enzimas como ainda facilita a remoção do produto final. "Os resultados em relação ao desempenho e à estabilidade da enzima biocatalisadora foram tão promissores que o Conicet solicitou patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial argentino", informa.

Já no Brasil, o grupo de pesquisadores da Embrapa Agroenergia engajado no projeto "Desenvolvimento de processo de produção de biodiesel por rota enzimática" vislumbra outra solução para garantir a estabilidade. "Um dos objetivos do nosso estudo é procurar enzimas mais estáveis a solventes, ao álcool e altas temperaturas, variáveis que fazem a proteína perder sua formação tridimensional de maneira a não conseguir mais catalisar a reação", revela Thaís, coordenadora do projeto.

No berçário

Resolver o intrincado desafio da estabilidade é o passaporte para garantir a participação dos catalisadores enzimáticos na cadeia de produção do biodiesel, já que o problema "custo" está diretamente associado a essa questão.

"Ainda que os catalisadores enzimáticos continuem a apresentar um custo elevado de aquisição para o produtor de biodiesel, se as enzimas puderem ser recuperadas e reaproveitadas mais vezes, sem perder a atividade, esse custo inicial acaba sendo diluído", expõe Suarez. "Para tanto é preciso pri-



Embrapa desenvolve pesquisas sobre a atividade de diferentes enzimas

meiramente superar o desafio de estabilizar as enzimas. Sem isso, não há como recuperar nem reaproveitar as proteínas", relembra.

Além desse grande nó a ser desatado, existem outros fatores que respaldam o entendimento, quase unânime, de que ainda serão necessários muitos anos para que os biocatalisadores se tornem baratos o suficiente para que seu uso pela indústria do biodiesel faça sentido. Entre eles está o estágio incipiente em que se encontra a maior parte das pesquisas voltadas ao assunto. Em geral, são iniciativas alavancadas há poucos anos. Embora já apresentem significativos avanços, ainda não oferecem a margem de segurança necessária para se falar em aplicação em larga escala. "O que ouvi de mais promissor nesses últimos anos foi agora, quando estive em um congresso em Montreal, no Canadá. Durante uma palestra, anunciou-se que uma grande planta industrial de enzimas entrará em operação", conta o professor Suarez. "Mas de concreto mesmo, por enquanto, não há nada."

Os pesquisadores do Conicet informam que no momento o foco do trabalho está voltado à solução de problemas relacionados com o alto custo da tecnologia. "Estamos

desenvolvendo uma estratégia para a produção e concepção do biocatalisador por meio de matérias-primas de baixo custo disponíveis na região", comenta Borsarelli. Questionado sobre qual a probabilidade dessa tecnologia estar disponível para aplicação em larga escala em curto prazo, o pesquisador argentino diz que é difícil apontar uma estimativa e que torce para que essa façanha aconteça dentro de pouco tempo. Outros entrevistados ouvidos por *BiodieselBR* para esta reportagem também preferiram não arriscar previsões acerca da maturidade econômica dos catalisadores enzimáticos.

Investimentos recentes feitos por duas gigantes do setor químico, a Basf e a Evonik, na construção de novas fábricas de metilato de sódio – principal catalisador químico utilizado pela indústria de biodiesel – parecem indicar que a atual geração de catalisadores ainda tem um bom caminho pela frente antes de que o panorama do segmento mude. Mas como bem observa Suarez, "para a ciência não existe o impossível". Partindo dessa premissa, é prudente não ignorar o ímpeto de pesquisadores em frustrar prognósticos. ■