



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL
DA LUSOFONIA AFRO-BRASILEIRA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIA E AMBIENTE – PGEA**

DÉBORA CRISTINA LIMA FERREIRA

**EXTRAÇÃO DA PAPAÍNA A PARTIR DA CASCA DO MAMÃO (*Carica papaya*) E
SUA IMOBILIZAÇÃO EM ESFERAS DE HIDROGEL PARA SÍNTESE DE
ÉSTERES DE INTERESSE ENERGÉTICO**

REDENÇÃO - CE

2021

DÉBORA CRISTINA LIMA FERREIRA

**EXTRAÇÃO DA PAPAÍNA A PARTIR DA CASCA DO MAMÃO (*Carica papaya*) E
SUA IMOBILIZAÇÃO EM ESFERAS DE HIDROGEL PARA SÍNTESE DE
ÉSTERES DE INTERESSE ENERGÉTICO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Ambiente, na Universidade Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, UNILAB – Campus Auroras

Orientador: Prof. Dr. Aluísio Marques da Fonseca.

REDENÇÃO - CE

2021

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Ferreira, Debora Cristina Lima.

F383e

Extração da papaína a partir da casca do mamão carica papaya e sua imobilização em esferas de hidrogel para síntese de ésteres de interesse energético / Debora Cristina Lima Ferreira. - Redenção, 2021.

58f: il.

Dissertação - Curso de Mestrado Acadêmico em Energia e Ambiente, Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Aluisio Marques da Fonseca.

1. Extrato enzimático. 2. Ácidos graxos. 3. Biodiesel. I.
Título

CE/UF/BSCA

CDD 664

DÉBORA CRISTINA LIMA FERREIRA

**EXTRAÇÃO DA PAPAÍNA A PARTIR DA CASCA DO MAMÃO (*Carica papaya*) E
SUA IMOBILIZAÇÃO EM ESFERAS DE HIDROGEL PARA SÍNTESE DE
ÉSTERES DE INTERESSE ENERGÉTICO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Ambiente, na Universidade Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, UNILAB – Campus Auroras.

Aprovado em: 13/12/2021.

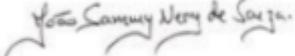
BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Aluisio Marques da Fonseca (Orientador)

Universidade Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, UNILAB


Prof.^a Dra. Ada Amélia Sanders Lopes

Universidade Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, UNILAB


Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza

Universidade Federal do Piauí – UFPI


Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos

Universidade Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, UNILAB

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela concretização deste sonho;

Ao Prof. Dr. Aluísio Marques da Fonseca, pela orientação, pelo inestimável apoio e pelos grandes ensinamentos;

A banca pela contribuição e disponibilidade de cada avaliador.

A todos os professores do mestrado em Energia e Ambiente da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira, pela troca de experiência e aprendizado mútuo.

Ao CNPQ e a Capes, pela bolsa concedida, a qual facilitou a realização dessa caminhada.

Aos colegas do laboratório de orgânica, pela colaboração na dissertação desenvolvida;

Aos meus pais Clarice Paz Ferreira e José Antônio Ferreira da Costa, pelo suporte durante a realização deste trabalho;

Ao meu esposo Ronaldo Abreu dos Santos por todo amor, atenção e incentivo para a finalização desta etapa;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito”.
(Charles Chaplin)

RESUMO

Com a evolução da sociedade moderna e a crescente demanda mundial de energia, surge a necessidade do desenvolvimento de novas fontes de energias que possa suprir a demanda e provocar menor impacto ambiental significativo. Os biocombustíveis apresentam-se como uma alternativa competitiva e viável se comparados aos combustíveis não renováveis, pois utiliza em sua composição matéria-prima de fontes de origem animal e vegetal, além de ser biodegradável. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar ésteres por esterificação e transesterificação, utilizando o derivado catalítico formado pelo extrato enzimático obtido a partir das cascas do mamão (*carica papaya*) imobilizado em esferas de hidrogel e caracterizar o óleo fixo extraído da semente do mamão para posterior utilização em produção de biodiesel. Os mamões utilizados na pesquisa foram adquiridos na Central de Abastecimento do Ceará (CEASA) situado na Av. Mendel Steinbruch, s/n (á 40 metros de altitude, 03° 52' 36" S e 38° 37' 32" W), Maracanaú/CE, os frutos seriam destinados ao aterro sanitário. A metodologia empregada na pesquisa (seleção, lavagem, desidratação das sementes, imobilização do extrato enzimático nas esferas de hidrogel, extração do óleo fixo e a produção do biodiesel), ocorreu no Laboratório de química orgânica da Universidade Internacional de Integração da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB), os espectros de RNM (¹H e ¹³C) foram realizados no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), localizado na Universidade Federal do Ceará (UFC). Os resultados obtidos a partir das cascas do mamão papaya foram: o extrato enzimático pode ser facilmente extraído e imobilizado nas esferas de hidrogel que poderão ser utilizadas como biocatalisador na produção de ésteres de interesse energético. Com relação aos resultados referente a obtenção do óleo fixo e biodiesel produzido a partir do óleo das sementes de mamão papaya temos: o índice de acidez foi analisado e obtido os valores de rendimento de 40,20% (rota enzimática) e 37,20% (rota química), pH igual a 5,55, índice de refração 1,4534, viscosidade cinemática a 40°C, 3,35 mm²/s e massa específica a 20°C, 0,86g/cm³. Baseado no RMN temos que: O óleo de mamão carica papaya apresentou capacidade de 90,40% de conversão em biodiesel e apontou presença de derivados de ácidos graxos. Conclui-se que, o óleo da semente do mamão *carica papaya* possui potencial promissor para a sua utilização como matéria-prima para a produção de biocombustíveis.

Palavras Chave: Extrato enzimático, ácidos graxos, transesterificação, biodiesel.

ABSTRACT

With the evolution of modern society and the growing world demand for energy, there is a need to develop new sources of energy that can meet the demand and cause less significant environmental impact. Biofuels are a competitive and viable alternative compared to non-renewable fuels, as they use raw material from animal and vegetable sources in their composition, in addition to being biodegradable. The present work aims to synthesize esters by esterification and transesterification, using the catalytic derivative formed by the enzymatic extract obtained from papaya husks (*carica papaya*) immobilized in hydrogel spheres and to characterize the fixed oil extracted from papaya seed for further use in biodiesel production. The papayas used in the research were purchased at the Ceara Supply Center (CEASA) located at Av. Mendel Steinbruch, s/n (altitude 40 meters, 03° 52' 36" S and 38° 37' 32" W), Maracanaú/CE, the fruits would be sent to the landfill. The methodology used in the research (selection, washing, dehydration of the seeds, immobilization of the enzymatic extract in the hydrogel spheres, extraction of fixed oil and the production of biodiesel) took place at the Organic Chemistry Laboratory of the International University of Integration of Afro-Brazilian Lusofonia (UNILAB), the NMR spectra (¹H and ¹³C) were performed at the Northeastern Center for the Application and Use of Nuclear Magnetic Resonance (CENAUREMN), located at the Federal University of Ceará (UFC). The results obtained from papaya peels were: the enzymatic extract can be easily extracted and immobilized in hydrogel spheres that can be used as a biocatalyst in the production of esters of energetic interest. Regarding the results regarding the obtainment of fixed oil and biodiesel produced from the oil of papaya seeds, we have: the acidity index was analyzed and yield values of 40.20% (enzymatic route) and 37.20% were obtained (chemical route), pH equal to 5.55, refractive index 1.4534, kinematic viscosity at 40°C, 3.35 mm²/s and specific mass at 20°C, 0.86g/cm³. Based on the NMR we have that: The papaya oil *carica papaya* had a capacity of 90.40% of conversion into biodiesel and showed the presence of fatty acid derivatives. It is concluded that the oil from the seed of papaya *carica papaya* has promising potential for its use as a raw material for the production of biofuels.

Key Words: Enzyme extract, fatty acids, transesterification, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.0: Mecanismo enzima-substrato ou chave-fechadura	17
Figura 3.1: Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa .	19
Figura 3.2: Potencialidade brasileira para a produção de oleaginosas	23
Figura 3.3: Estrutura terciária da papaína	24
Figura 3.4: Estrutura terciária da papaína com destaque a tríade catalítica, cisteína-25, histidina-159 e aspartato-158.....	24
Figura 3.5: Esquema dos métodos de imobilização das enzimas.	25
Figura 3.6: Imobilização de lipase por adsorção hidrofóbica.	26
Figura 3.7: Ilustração da partícula de PSA seca e após a sua expansão em água.	28
Figura 3.8: Estruturas do poliacrilato de sódio e da poliacrilamida.....	29
Figura 4.0: Imersão das cascas de mamão em água deionizada.	31
Figura 4.1: Transferência do extrato enzimático para água deionizada	32
Figura 4.2: Imobilização do extrato enzimático em esfera de hidrogel.....	32
Figura 4.3: Desidratação das esferas em chapa aquecedora.....	32
Figura 4.4: Esferas de hidrogel desidratadas com extrato enzimático imobilizado no suporte.	33
Figura 4.5: Processo de imobilização do extrato enzimático	33
Figura 4.6: Sistema de filtração a vácuo.....	34
Figura 4.7: Sistema de evaporação rotativa	35
Figura 4.8: Demonstração do ponto de viragem	37
Figura 4.9: Refratômetro ATAGO	38
Figura 4.10: PHmetro Digimed DM-22.....	39
Figura 4.11: Hidratação das microesferas de hidrogel - Tempo x Peso.....	40
Figura 4.12: Hidratação das microesferas de hidrogel - Tempo x Tamanho.....	40
Figura 4.13: Tamanho das esferas de hidrogel - Inatura x Imobilizada.....	41
Figura 4.14: Peso das esferas de hidrogel - Inatura x Imobilizada.....	41
Figura 5.0: Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamão carica papaya.....	46
Figura 5.1: Espectro de RMN de ^1H do biodiesel do óleo de mamão carica papaya.	47
Figura 5.2: Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel do óleo de mamão carica papaya.....	47
Figura 5.3: Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de mamão carica papaya	48

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.0: Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte.....	20
Gráfico 3.1: Participação das Fontes na Capacidade Instalada	20
Gráfico 3.2: Capacidade instalada de geração elétrica por fonte -Biomassa.....	20

SIGLAS E ABREVIações

ANP – Agência Nacional do Petróleo

AOCS - Association Official Analytical Chemists

AR - Atividade Recuperada

BEM - Balanço Energético Nacional

CEASA – Central de Abastecimento do Ceará

CENAUREMN - Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear

CIGE - Capacidade Instalada de Geração Elétrica por Fonte

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

FE - Fator de Estabilidade

OIEEF - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte

PFCI - Participação das Fontes na Capacidade Instalada

PI – Proteína Imobilizada

PSAs - Polímeros Superabsorventes

RI - Rendimento de Imobilização

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

UFC – Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1. Biocatálise	16
3.2. Uso de Biomassa	17
3.3. Fontes de Energias Alternativas	21
3.4. Biodiesel por Material Vegetal	22
3.5. Mamão (<i>Carica Papaya</i>)	23
3.6. Métodos de Imobilização da Enzima	25
3.6.1. Adsorção.....	26
3.6.2. Ligação Covalente.....	26
3.6.3. Encapsulamento.....	27
3.7. Polímeros Superabsorventes.....	28
3.8. Determinação de Rendimento por Índice de Acidez	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. Material	30
4.1.1. Cascas, Substratos e Esferas de Hidrogel	30
4.1.2. Reagentes	30
4.2. Métodos	30
4.2.1. Assepsia das Cascas dos Mamões	30
4.2.2. Imobilização do Extrato Enzimático em Hidrogel	31
4.2.3. Extração do Óleo Fixo da Semente do Mamão.....	33
4.2.4. Análise Físico-Química do Óleo de Mamão	35
4.2.4.1. Índice de Acidez – Rota Química.....	35
4.2.4.2. Índice de Acidez – Rota Enzimática	36
4.2.4.3. Índice de Refração	37
4.2.4.4. Potencial Hidrogeniônico (pH)	38
4.3. Morfologia das Microesferas de Hidrogel	39
4.4. Obtenção do Biodiesel do Óleo Fixo do Mamão Papaya.....	42
4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

5.1. Extração e Imobilização do Extrato Enzimático em Esferas de Hidrogel	43
5.2. Índice de Acidez do Óleo da Semente de Mamão Carica Papaya.	44
5.3. Índice de Refração	44
5.4. Potencial Hidrogeniônico.....	44
5.5. Morfologia das Microesferas de Hidrogel	44
5.6. Obtenção de Biodiesel de Mamão	45
5.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H e ¹³ C do Óleo de Mamão Carica Papaya.	45
6. CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia é suprida por meio de fontes derivadas dos recursos fósseis, a maioria destas são fontes petroquímicas, carvão e gás natural, com ressalva a hidroeletricidade e a energia nuclear, todas são fontes finitas que por base nos consumos atuais que poderão ser extintas (GIELEN et al., 2019).

Os combustíveis possuem função essencial na economia industrial de um país (ASGHAR, 2008). Estes são responsáveis pelo crescimento econômico, pois são utilizados nos transportes de bens industriais e agrícolas, ambos os segmentos crescem simultaneamente (PATTERSON, GAVIN; SUTHERLAND, EUAN; DEDICOAT, CHRIS; HOLLIDAY, STEVE; TAVARES, 2013). Junto com a grande demanda de energia oriundos das indústrias cresce um grande problema, a poluição gerada a partir da queima de combustíveis fósseis (PERERA, 2018). Partindo desta problemática que surge a necessidade da utilização de fontes de energias renováveis que ocasionem menor impacto significativo ao meio ambiente (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Os biocombustíveis surgem como uma alternativa tecnicamente mais viável e economicamente competitivo, eles proporcionarão o equilíbrio entre desenvolvimento econômico e o meio ambiente (GOMIERO, 2015). O biodiesel torna-se uma alternativa viável, pois utiliza como matéria prima óleos de origem vegetal e gordura animal (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000), são empregados nesse processo álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de catalisador homogêneo, heterogêneo ou enzimático. E quando comparado aos combustíveis fósseis, este não é tóxico, é biodegradável além de possuir baixa emissão de poluentes (AZEVEDO e LIMA, 2016).

Os biocatalisadores possuem a capacidade de reduzir a energia de ativação de uma reação química interferindo no aumento da velocidade reacional (NETO; DE ANDRADE, 2013). As enzimas pertencem ao grupo dos biocatalisadores indispensáveis para o bom funcionamento dos organismos, estas catalisam certas reações químicas que sem a sua existência dificilmente ocorreriam (MÄNTSÄLÄ; NIEMI, 2009).

As lipases (glicerol éster hidrolases) são biocatalisadores que tem como função biológica catalisar hidrólise de gorduras e óleos, liberando ácidos graxos

livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre (RAMOS et al., 2011). Catalisam reações diversas como a esterificação, transesterificação (interesterificação, alcóolises e acidólises), aminólise (síntese de amidas) e lactonização (PAQUES e MACEDO, 2006).

As lipases são encontradas facilmente na natureza, podem ser adquiridas a partir de fontes de origem animal (pancreática, hepática e gástrica), vegetal (caule, folha, látex e frutos) e microbiana (bactérias, fungos e leveduras) (KUMAR et al., 2005). Destacam-se na área industrial as lipases microbianas devido a propriedade enzimática, estabilidade, temperatura, pH e sua eficiência no processo de produção (JAEGER e EGGERT, 2002).

Este trabalho tem como objetivo, buscar alternativas para o resíduo sólido urbano produzido a partir do descarte de mamão (*carica papaya*) na Ceasa/CE. A casca do mamão será empregada na produção de um composto enzimático que será imobilizado em esferas de hidrogel que poderão ser utilizados como biocatalizador. Das sementes do mamão será extraído o óleo fixo, este óleo será caracterizado e poderá ser utilizado como uma possível matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Os resultados das análises físico-químicas realizadas (pH, índice de acidez, índice de refração e espectro de ressonância magnética) Foram comparados com os parâmetros catalogados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Sintetizar ésteres por esterificação e transesterificação utilizando o derivado catalítico formado pelo extrato enzimático obtido a partir das cascas do mamão (*carica papaya*) imobilizado em esferas de hidrogel e caracterizar o óleo fixo extraído da semente do mamão para posterior utilização em produção de biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter extratos enzimáticos a partir das cascas do mamão;
- Caracterizar o extrato enzimático obtido;
- Imobilizar o extrato enzimático em esferas de hidrogel para formar um derivado catalítico;
- Avaliar os parâmetros de imobilização no sistema extrato enzimático – hidrogel;
- Avaliar os parâmetros físico-químicos do óleo fixo extraído a partir das sementes do mamão (*carica papaya*).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biocatálise

A biocatálise é comumente conhecida como catalise enzimática ou biotransformação, que nada mais é que o emprego de enzimas diversas para a catalisação de reações químicas (WU et al., 2021).

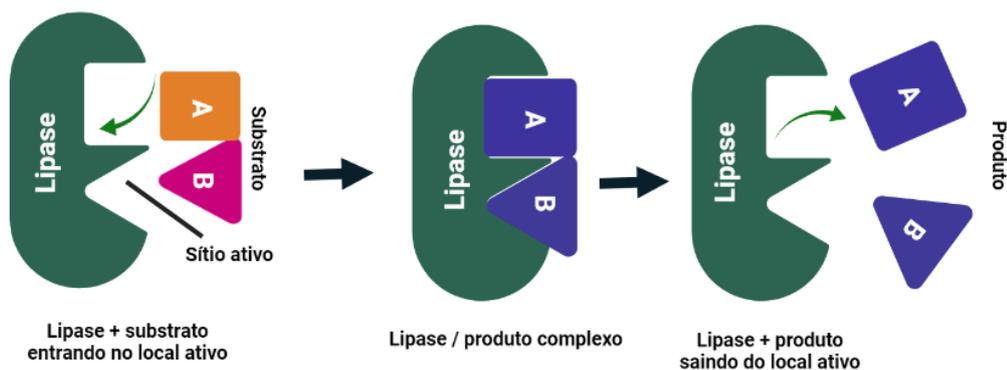
A área da biocatálise encontra-se em constante evolução, pois possibilita multidisciplinaridade entre diversas áreas (NESTL et al., 2014). Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas visando a evolução e aplicação dos catalisadores na área industrial (CHATURVEDI; DAVE; SHAH, 2012). Os biocatalisadores biológicos disponíveis atualmente apresentam algumas restrições para sua utilização na área industrial, sendo este um enorme desafio (NESTL; NEBEL; HAUER, 2011).

O emprego de enzimas isoladas vem apresentando diversas vantagens em comparação os catalizadores tradicionais (MONTEIRO; DO NASCIMENTO SILVA, 2009). As enzimas operam sob condições brandas de temperatura e pH, proporcionando maiores taxas em reações catalisadas e baixas concentrações (LUZIA et al., 2019).

A enzima combina-se a um substrato formando uma estrutura intermediária que se dissocia facilmente formando um produto e podendo ser regenerado a enzima. Esta combinação formada a partir de uma enzima e um substrato é conhecida como complexo enzima-substrato ou chave fechadura (ELLIS et al., 2019).

O mecanismo chave-fechadura foi apresentado pelo químico alemão Hermann Fischer em 1894, ficou conhecido por esse nome devido ao seu formato específico. As enzimas possuem sítios ativos específicos onde ocorre o encaixe do substrato, acontecendo a formação do produto (DANYLOVA; KOMISARENKO, 2018).

Figura 3.0 - Mecanismo enzima-substrato ou chave-fechadura



Fonte: Autor (2021).

3.2. Uso de Biomassa

A biomassa é constituída de matéria orgânica de origem animal ou vegetal que é utilizada na produção de energia (PEREA-MORENO; SAMERÓN-MANZANO; PEREA-MORENO, 2019).

As principais fontes de biomassa para a transformação em energia elétrica são: lenha, resíduos florestais, resíduos agrícolas, excrementos de animais dentre outros materiais orgânicos (ALATZAS et al., 2019).

Nesse contexto o Ministério de Minas e Energia – MME define biomassa como:

Biomassa, destinada ao aproveitamento energético, é uma fonte primária de energia, não fóssil, que consiste em matéria orgânica de origem animal ou vegetal. A biomassa contém energia armazenada sob a forma de energia química. Em relação a sua origem, as biomassas para fins energéticos podem ser classificadas nas categorias de biomassa energética florestal, seus produtos e subprodutos ou resíduos; biomassa energética da agropecuária, as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e rejeitos urbanos (MME, 2018, p.127).

A biomassa possui inúmeras vantagens, dentre elas destacam-se: o baixo custo de produção, ser uma energia renovável, gera um baixo índice de poluentes, contribuir com a redução do efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global (STEEVES; OURIQUES, 2016).

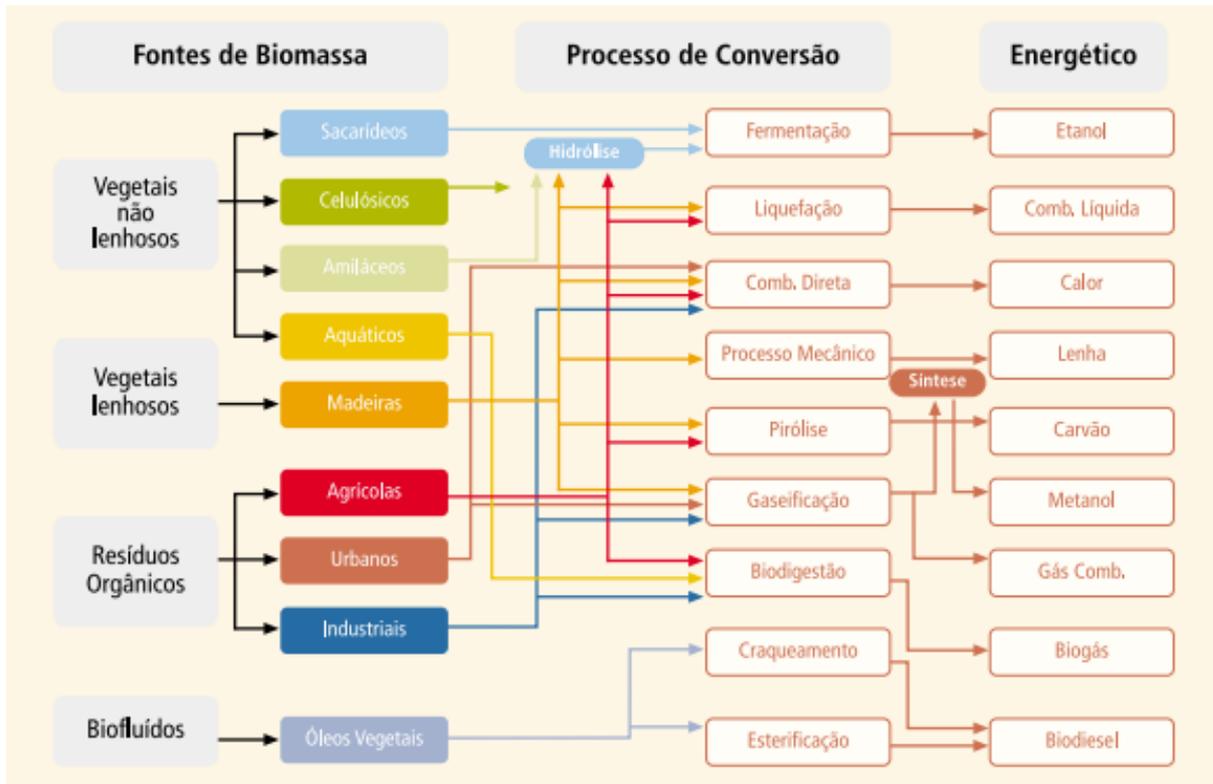
Em contrapartidas temos como pontos negativos: Desflorestação, dificuldade no armazenamento e transporte de biomassa sólida, além de possuir o poder calórico menor se comparado com os demais combustíveis, erosão e perda de nutrientes do solo (POPP et al., 2014).

Diante do cenário surge a necessidade de produção e distribuição de energias alternativas e a biomassa ressurge com uma alternativa tendo em vista que a biomassa já vem sendo utilizada para a geração de energia desde dos primórdios da humanidade (BAUEN et al., 2009).

Logo, a biomassa sobrepular como uma alternativa para a redução do consumo dos combustíveis fósseis e a diversificação da matriz energética mundial (LARSSON, 2009). As fontes energéticas utilizadas atualmente são finitas e estima-se que com a exaustão das fontes não renováveis possa ocorrer a ascensão da biomassa (SPEIRS; MCGLADE; SLADE, 2015). A biomassa tornou-se atraente por ser uma fonte renovável, combustível e ter um enorme potencial de abastecimento de calor e energia para a área industrial (ERICSSON; WERNER, 2016).

A biomassa é transformada em energia por meio de diferentes processos e o emprego de diversas tecnologias (Figura 3.1), dentre estes destacam-se os processos termoquímicos (por meio de calor) e biológicos (fermentação e digestão anaeróbica) (ADAMS et al., 2018).

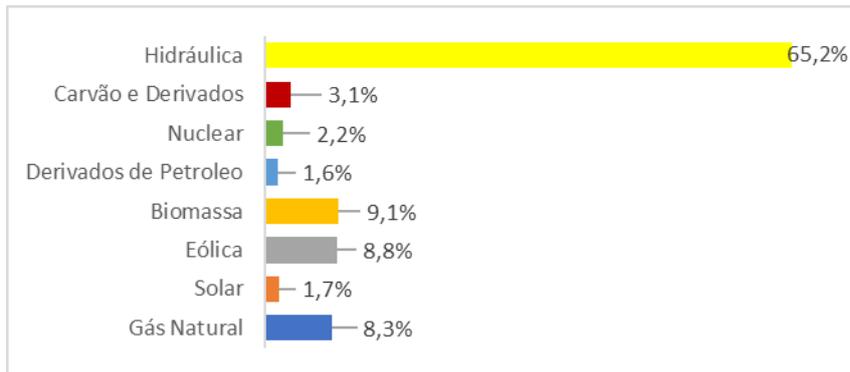
Figura 3.1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa



Fonte: ANEEL (2008).

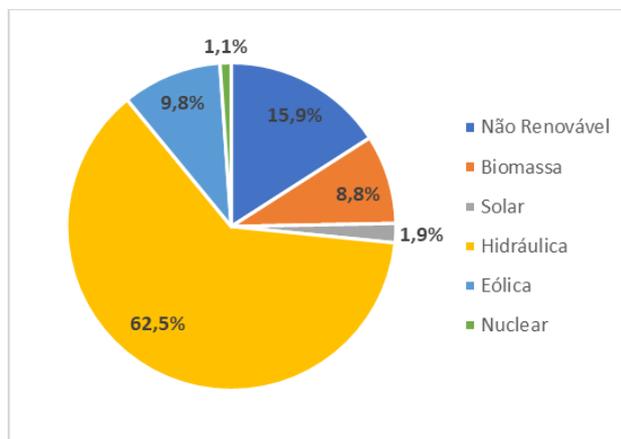
No Brasil, a biomassa ganha destaque pelo seu baixo nível de emissão de gás carbônico. Em 2020, a biomassa foi responsável por 9,1% (Gráfico 3.0) da Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte - OIEEF (estão inclusos: lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações) e 8,8% da Participação das Fontes na Capacidade Instalada – PFCI (Gráfico 3.1) e Capacidade Instalada de Geração Elétrica por Fonte - CIGE de 15.306MW (Gráfico 3.2), é possível identificar que no decorrer dos anos a CIGE tem aumentado gradativamente (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2021)

Gráfico 3.0 - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte



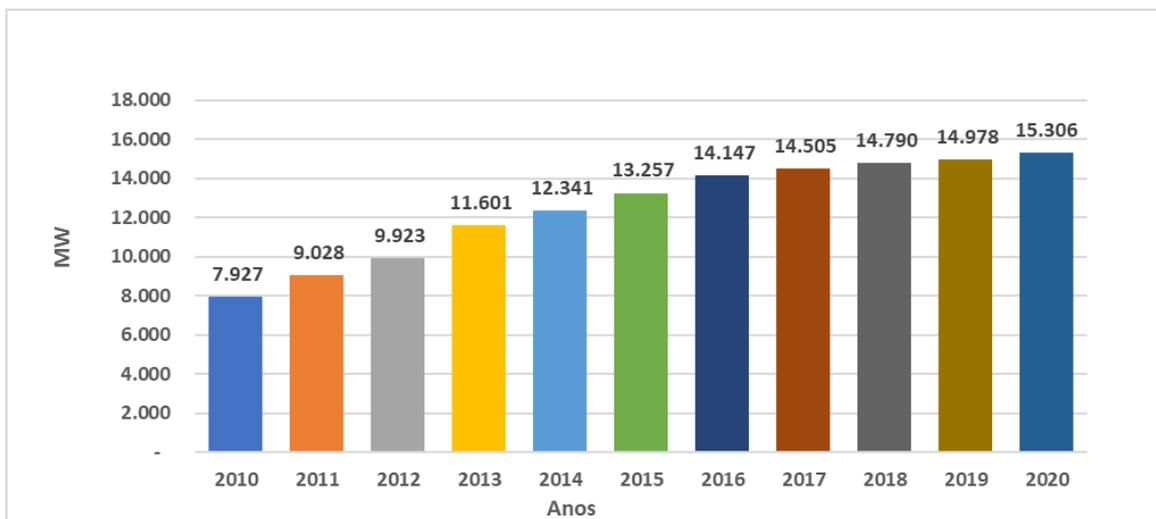
Fonte: adaptado de EPE (2021).

Gráfico 3.1 - Participação das Fontes na Capacidade Instalada



Fonte: adaptado de EPE (2021).

Gráfico 3.2 - Capacidade instalada de geração elétrica por fonte - Biomassa



Fonte: adaptado de EPE (2021).

No Brasil, a produção de energia elétrica gerada a partir da biomassa pode ser vista como uma forma alternativa de produção de energia sustentável tendo em vista, que com o passar dos anos a geração de energia tem se ampliado, se compararmos os anos de 2010 e 2020 a quantidade de Megawatts praticamente dobrou (Gráfico 3.2).

3.3. Fontes de Energias Alternativas

As fontes de energias alternativas são opções energéticas produzidas a partir de fontes naturais e possuem impacto ambiental não (OMER, 2014). As energias alternativas surgem como uma promessa para substituir das fontes de energias convencionais, pois não empregam combustíveis fósseis e nem os seus derivados na produção de energia (CEMIG, 2012). Tendo em vista que as fontes energéticas atuais lançam diversos poluentes no meio ambiente (dentre eles o dióxido de carbono) contribuindo diretamente para o agravamento do efeito estufa e o aquecimento global (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2019).

Embora estejam disponíveis na natureza em abundância e ocasionem menores impactos ao meio ambiente, as energias alternativas são pouco utilizadas porque necessitam de investimentos tecnológicos para viabilizar o seu uso (EDENHOFER et al., 2011).

Dentre as fontes de energias alternativas destacam-se: a energia solar (Sol), energia eólica (vento) e a energia hidroelétrica (água) (GALDINO et al., 2009).

A energia solar conquista espaço no mercado de energias por apresentar um bom custo-benefício (GIELEN et al., 2019). É uma fonte de energia alternativa considerada abundante em especial nas regiões tropicais. É limpa e renovável e possui um grande potencial de produção (FRANCO et al., 2017).

Gerada a partir das forças dos ventos, a energia eólica utiliza para a captação de energia, hélice que são instaladas em torres que a partir do movimento dos ventos é gerada uma força motriz que é convertida em energia elétrica através da utilização de aerogeradores (HERNÁNDEZ LÓPEZ; BELTRÁN SAN SEGUNDO, 2017).

A energia hidrelétrica é a energia gerada pelo movimento da água em contato com as turbinas que são instaladas nas represas que através de geradores transformam energia mecânica em energia elétrica, neste tipo de captação não existem desperdícios (BERMANN, 2007).

3.4. Biodiesel por Material Vegetal

O biodiesel pode ser produzido a partir das mais variadas matérias-primas (ROMANO; SORICHETTI, 2011). Dentre as matérias-primas temos: os óleos vegetais, gordura animal e ou produtos residuais (PINTO et al., 2005).

A matéria prima é determinada baseada em alguns fatores, como, a viabilidade econômica, os custos de produção, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível (SCHRIJVERS et al., 2019). A escolha da matéria prima pode variar de acordo com fatores geográficos e climáticos (SEETHO et al., 2014).

Atualmente, a matéria prima em evidência para a produção em escala comercial de biodiesel tanto a nível mundial como no Brasil, são as fontes vegetais: óleo de soja (61%), e as de fontes animais: sebo bovino (10,3%) (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2021).

No Brasil o cultivo das oleaginosas desacatam-se devido a sua extensa área geográfica e ao clima tropical e subtropical, essas características possibilitam uma maior variedade de matérias primas ao longo do território nacional que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel (GAO et al., 2011).

Observa-se que, o Brasil apresenta maior potencialidade de produção de biodiesel produzido a partir da soja, mesmo com todos os incentivos governamentais a participação das demais oleaginosas ainda é bem pequena (LIMA; SKUTSCH; DE MEDEIROS COSTA, 2011). Na Figura 3.2, podemos visualizar a potencialidade brasileira para produção de oleaginosas.

Figura 3.2 - Potencialidade brasileira para a produção de oleaginosas



Fonte: FRANCO (2010).

Ao redor do mundo são utilizadas as mais diversas espécies de oleaginosas, por exemplo, na União Europeia utiliza óleo de colza e girassol, em países tropicais predominam o óleo de palma e no Estados Unidos a soja prepondera (LUDWIG et al., 2011). Vale salientar que os subsídios do governo podem afetar significativamente na determinação da matéria-prima (ASIA, 2018).

3.5. Mamão (*Carica Papaya*)

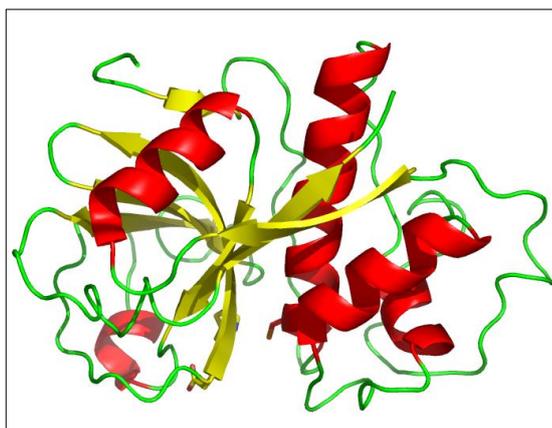
Segundo SERRANO e CATTANEO (2010), o mamoeiro (*Carica papaya* L.) está presente em quase todos os países da América Tropical, é um dos frutos mais consumidos in natura e/ou industrializado.

O Brasil ocupa o ranking mundial como o segundo maior produtor de mamão, com uma produção de 1.157.696 t/ano exportando principalmente para o mercado europeu (EMBRAPA, 2013).

O mamão é uma rica fonte de açúcares, cálcio, pró-vitamina A, vitamina C, potássio e β -caroteno. No latex do fruto verde, são encontrados elevados teores da enzima papaína, que é utilizada como matéria-prima nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Da planta são extraídas ainda a carpaína, um ativador cardíaco (TORRES, 2010).

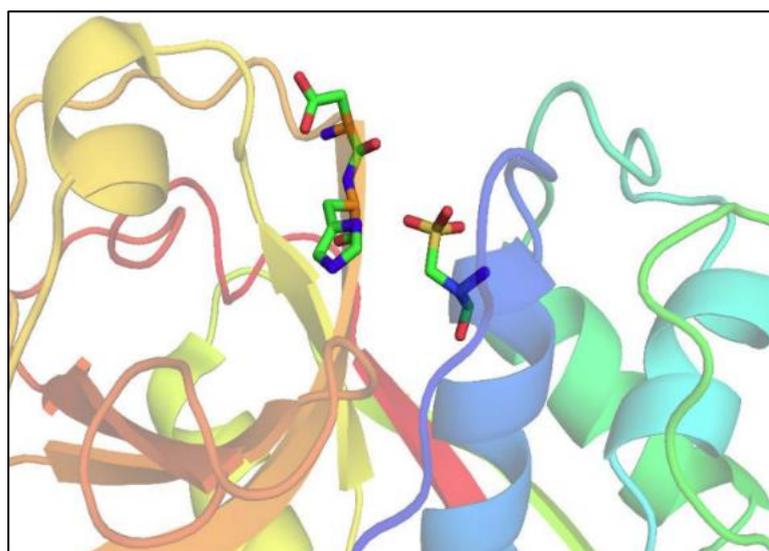
A enzima papaína (cisteína protease) é obtida a partir do latex que é extraído do fruto verde, das folhas e do tronco do mamoeiro (EMBRAPA , 2013). A atividade catalítica da papaína está relacionada a sua estrutura tridimensional (Figura 4.3) e ao resíduos do sítio catalítico como a cisteína-25, histidina-159 e aspartato-158 (Figura 3.4) que é denominado tríade catalítica, que é responsável pela ação enzimática da papaína (BORELLA et al., 2016).

Figura 3.3 - Estrutura terciária da papaína



Fonte: Protein Data Bank (2021).

Figura 3.4 - Estrutura terciária da papaína com destaque a tríade catalítica, cisteína-25, histidina-159 e aspartato-158.



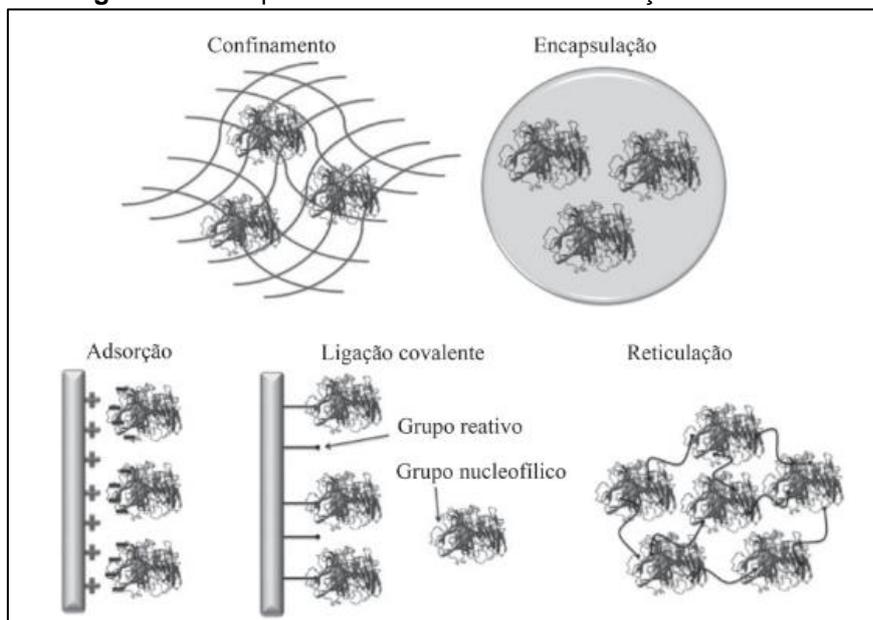
Fonte: PDB ID:9PAP (2021).

3.6. Métodos de Imobilização da Enzima

Segundo RESENDE (2017), as enzimas podem ser imobilizadas por diferentes métodos, tais como: encapsulação em membranas poliméricas; confinamento em matrizes poliméricas; adsorção em materiais insolúveis hidrofóbicos ou em resinas de troca iônica; encapsulação; ligação covalente a uma matriz insolúvel ou por reticulação (Figura 3.5).

A escolha do método ou suporte de imobilização é baseado nas diferentes características físico-químicas de cada enzima, especificações de processos catalíticos, capacidade de regeneração e inativação, custo do processo de imobilização e as propriedades diferentes dos substratos e produtos (MOHAMAD et al., 2015).

Figura 3.5 - Esquema dos métodos de imobilização das enzimas.



Fonte: RESENDE (2017).

Fundamentado nos parâmetros de concentração de proteína imobilizada (PI), atividade recuperada (AR), fator de estabilidade (FE) e no rendimento de imobilização (RI) é possível ser determinada a eficiência de um protocolo de imobilização (HOMAEI et al., 2013).

Durante o processo de imobilização, deve ser observado algumas questões como: a perda da atividade catalítica, as mudanças conformacionais, os efeitos difusionais e o custo da imobilização (BRENA; POMBO; VIERA, 2013). Dentre os métodos de imobilização de enzima destacam-se: adsorção, ligação covalente e o encapsulamento (TAMER; OMER; HASSAN, 2016).

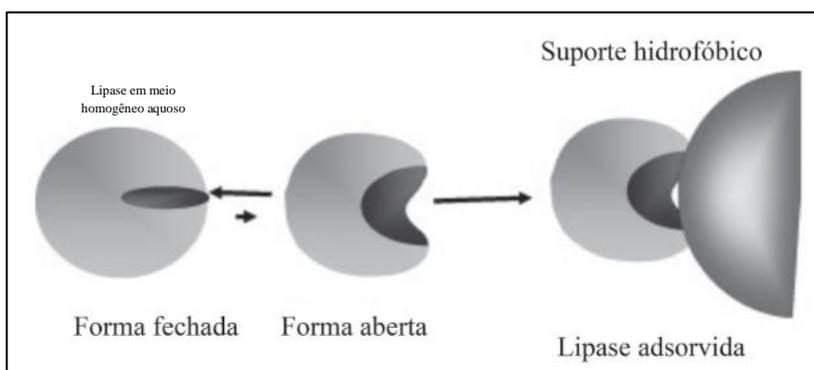
3.6.1. Adsorção

A adsorção é um dos métodos mais empregado para a imobilização de enzimas, devido ao seu baixo custo e fácil preparação. As enzimas são imobilizadas principalmente em suporte sólido por meio de ligações fracas, tais como as forças de Van der Waals (CACICEDO et al., 2019).

As principais vantagens do método de imobilização por adsorção estão associadas a facilidade de utilização da técnica, ao seu baixo custo e a possibilidade de reutilização do suporte (DATTA; CHRISTENA; RAJARAM, 2013).

A técnica de adsorção é empregada na imobilização de enzimas e biomoléculas. Dentre as enzimas a mais conhecida é a lipase, pois possuem predisposição para adsorver-se em superfície hidrofóbica (Figura 3.6) e reconhece como substrato naturais os óleos e gorduras (PEILOW; MISBAH, 2003).

Figura 3.6 - Imobilização de lipases por adsorção hidrofóbica.



Fonte: Adaptado de RESENDE (2017).

3.6.2. Ligação Covalente

A imobilização da enzima a partir da formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais presentes na superfície do suporte e a enzima (Figura 4.5) é um dos métodos de imobilização mais estudados e atrativos na perspectiva industrial (BRAGA, 2012). Este método emprega diversos tipos de ligações possibilitando a imobilização de uma enzima por meio de grupos superficiais reativos (SANTOS, 2014).

Os aminoácidos mais utilizados na formação da ligação covalente da enzima com o suporte são: lisina, cisteína, tirosina, histidina, metionina, triptofano, arginina, ácido aspártico e glutâmico (DAMODARAN, 2017).

Resende (2017), relata que o número de ligações covalentes entre o suporte e a enzima depende da densidade dos grupos reativos por unidade de área do suporte, da reatividade dos grupos funcionais tanto da enzima quanto do suporte e do estado de protonação, bem como da especificidade dos grupos ativos do suporte.

Dentre as principais vantagens do emprego deste método de imobilização temos: maior estabilidade da ligação; maior resistência a desativação por solventes orgânicos, pH e temperatura; a enzima não ser dissolvida no suporte; fácil manipulação do derivado possibilitando modificações das propriedades catalíticas (FERRAZ, 2014).

3.6.3. Encapsulamento

A imobilização de enzima por encapsulamento ou confinamento, consiste em aprisionar uma enzima em cavidades interna de uma matriz sólida porosa, microcápsula e/ou em um polímero insolúvel (Figura 3.5). Criando assim uma cela artificial delimitada por uma membrana porosa (DALLA-VECCHIA; NASCIMENTO; SOLDI, 2004).

No encapsulamento a enzima é preservada, visto que, a rede polimérica formada confina a enzima em microporos, impossibilitando o contato direto com o meio reacional reduzindo os efeitos de inativação (CARDOSO et al., 2019).

Dentre as vantagens destacam-se: o fato de que a enzima não entrar em contato diretamente com o meio reacional evitando que ela se desnature, além de ser considerado um método muito fácil e poder ser utilizado com os mais variados tipos de proteína com qualquer grau de purificação (MESQUITA et al., 2018).

Como desvantagens, temos: a dificuldade de controle do tamanho dos poros da matriz porosa e a inativação da enzima causada por precursores utilizado na etapa de polimerização (FURLANI et al., 2020).

3.7. Polímeros Superabsorventes

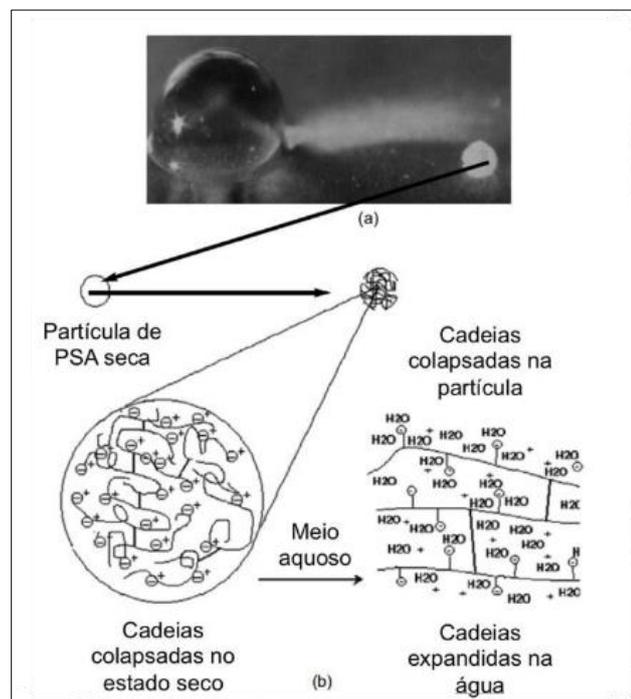
Segundo NESTLE et al., (2009), os polímeros superabsorventes são materiais poliméricos sintéticos que possuem capacidade de absorver e reter uma grande quantidade de solução aquosa, além de ser capaz de expandir até 100.000 vezes sua própria massa.

Os polímeros superabsorventes necessitam de uma baixa densidade das ligações cruzadas para que seja possível a absorção de água ou solução aquosa e uma alta capacidade de expansão (MIGNON et al., 2019).

Os PSAs são polieletrólitos reticulados que incham quando entram em contato com água ou solução aquosa, convertendo-se em hidrogel (Figura 3.7). São conhecidos comercialmente como poliacrilato de sódio, hidrogel ou hidropolímeros, é comumente comercializado na forma seca e granular, seu tamanho pode variar de 100 a 1000 μm (MANZANO et al., 2021).

Os PSAs são empregados na fabricação de diversos produtos, 95% de sua produção é utilizado principalmente na fabricação de fraldas para bebê e os outros 5% restantes são utilizados em produtos médicos, farmacêuticos, têxteis, tratamento de água, agrícola e na construção civil (ZOHURIAAN-MEHR; KABIRI, 2008).

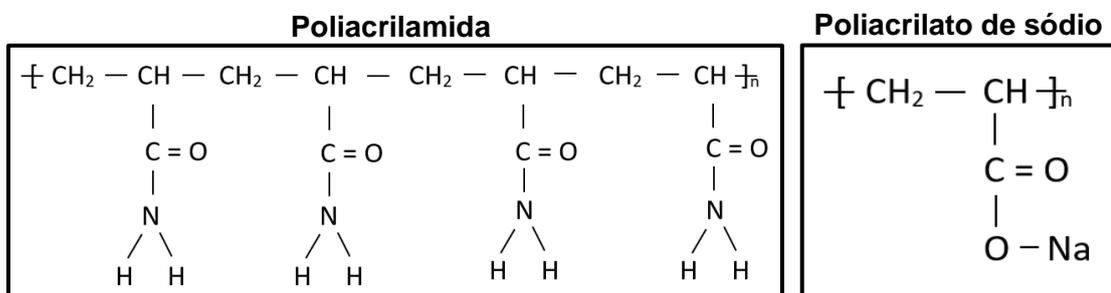
Figura 3.7 - Ilustração da partícula de PSA seca e após a sua expansão em água.



Fonte: MANZANO et al., (2021).

Os PSAs mais utilizados no mercado são o poliacrilamida (absorve água a partir da formação de pontes de hidrogênio) e o poliacrilato de sódio (absorve água por pressão osmótica, fazendo com que ocorra o equilíbrio do íon sódio no meio interno e externo ao polímero) (MARCONATO; FRANCHETTI, 2002).

Figura 3.8 - Estruturas do poliacrilato de sódio e da poliacrilamida.



Fonte: Autor (2021).

3.8. Determinação de Rendimento por Índice de Acidez.

O índice de acidez é determinado como a quantidade de massa de hidróxido de potássio em miligramas necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presente em 1 grama de amostra de óleo ou gordura em análise (DIJKSTRA, 2015). A amostra é titulada por uma solução padrão alcalina, utilizando a solução de fenolftaleína como indicador (TUBINO; ARICETTI, 2013).

O índice de acidez está diretamente relacionado com o grau de conservação do óleo e gorduras (FLORES et al., 2019). No processo de decomposição do óleo a concentração dos íons de hidrogênio são quase sempre alterados (FRENA et al., 2014).

A decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e/ou exposição a luz (MEIRA et al., 2014). A deterioração dos óleos e gorduras normalmente são responsáveis pela formação dos ácidos graxos livres provenientes da hidrólise dos triacilgliceróis (ALMEIDA et al., 2019).

O índice de acidez indica a quantidade dos ácidos graxos livres formados, os valores são expressos em gramas do ácido graxo predominante por 100g de amostra (REZENDE; ROCHA; PASA, 2019).

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados durante o processo de extração e imobilização do extrato enzimático, assim como da extração e caracterização do óleo fixo da semente do mamão papaya.

4.1. Material

4.1.1. Cascas, Substratos e Esferas de Hidrogel

Foram utilizados como matéria-prima neste trabalho mamão (*Carica papaya*) adquiridos na Central de Abastecimento do Ceará (CEASA) situada na Av. Mendel Steinbruch, s/n (à 40 metros de altitude, 03° 52' 36" S e 38° 37' 32" W), no município de Maracanaú/CE. Do látex presente na casca do mamão foi extraído a enzima papaína e das sementes foram extraído o óleo fixo.

A estrutura empregada para a imobilização do extrato enzimático foram as esferas de hidrogel da marca RAINBOW PEARL com 2-4mm de diâmetro que foram adquiridas na Leroy Merlim localizada na Av. Sebastião de Abreu nº 600 - Edson Queiroz, Fortaleza – CE.

4.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados durante os experimentos foram: Hexano (C₆H₁₄), Etanol (C₂H₅OH), Éter etílico ((C₂H₅)₂O), Fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄), Hidróxido de Sódio (NaOH), Hipoclorito de Sódio (NaClO), Álcool Etílico, Metanol (CH₃OH), Sulfato de Sódio Anidro (Na₂SO₄), Papel de Filtro (qualitativo 80g). Os reagentes empregados nas análises apresentam um alto teor de pureza.

4.2. Métodos

4.2.1. Assepsia das Cascas dos Mamões

De acordo com as orientação de SAMADI et al., (2009), os mamões foram lavados com detergente e água corrente, em seguida foram retiradas

superficialmente as cascas dos mamões. Para a desinfecção das cascas estas foram emergidas em uma solução de água destilada e Hipoclorito de Sódio 2% por 15 minutos. Em seguida, as cascas foram lavadas com água destilada em abundância e secas em temperatura ambiente ($\pm 30^{\circ}\text{C}$). Após este processo foi adicionado em um bécker 85g das cascas e 500mL de água destilada e deixada em repouso por 24h armazenada em refrigerador ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) (Figura 4.0).

Figura 4.0 - Imersão das cascas de mamão em água deionizada.



Fonte: Autor (2021).

4.2.2. Imobilização do Extrato Enzimático em Hidrogel

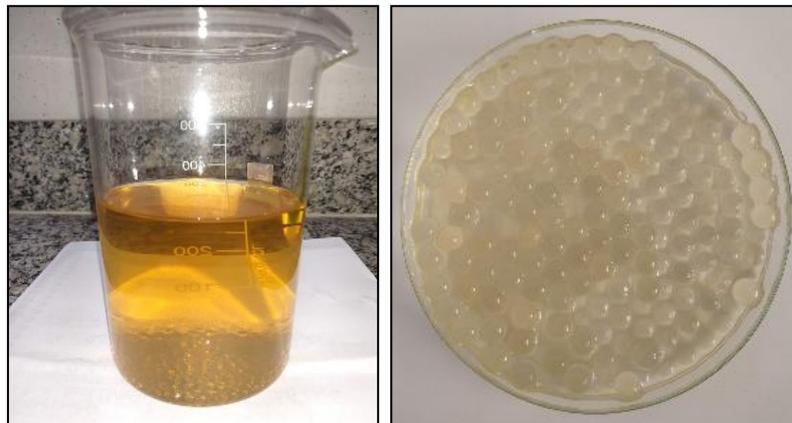
Etapa adaptada do trabalho de OLIVEIRA (2016), após as cascas ficarem em imersão por 24h, foi realizado o processo de peneiramento para que fosse retirada todas as cascas existentes (a água deionizada apresentou uma coloração amarelada que indica presença de um extrato enzimático) (Figura 4.1), os resíduos (casca de mamão) gerados foram descartados. Após este processo 90 esferas de hidrogel (0,9659g) foram adicionadas a solução e permaneceram em repouso por 24h (Figura 4.2). Depois de 24h as esferas de hidrogel foram retiradas cuidadosamente da solução e colocada em uma placa de Petri e levada para a chapa aquecedora a 45°C por 90 minutos para que as esferas fossem desidratadas e assumisse o tamanho inicial (Figura 4.3), foi possível observar que as microesferas apresentaram uma coloração amarelada e um peso final (1,2269g) superior ao peso inicial (Figura 4.4). Após a desidratação, as microesferas de hidrogel foram armazenadas em refrigeração ($\pm 5^{\circ}\text{C}$). A figura 4.5 nos permite visualizar como ocorreu o processo de imobilização do extrato enzimático.

Figura 4.1 - Transferência do extrato enzimático para água deionizada.



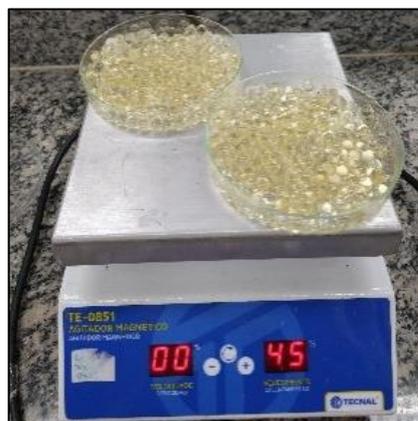
Fonte: Autor (2021).

Figura 4.2 - Imobilização do extrato enzimático em esfera de hidrogel.



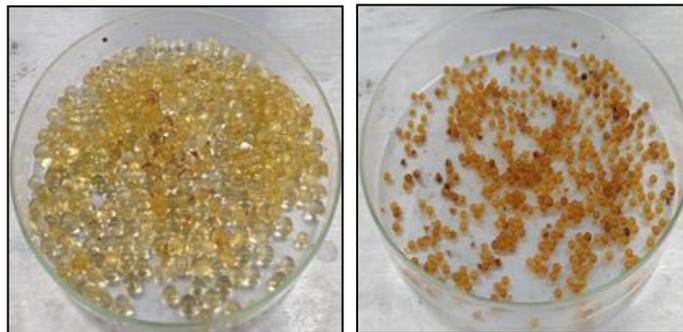
Fonte: Autor (2021).

Figura 4.3 - Desidratação das esferas em chapa aquecedora



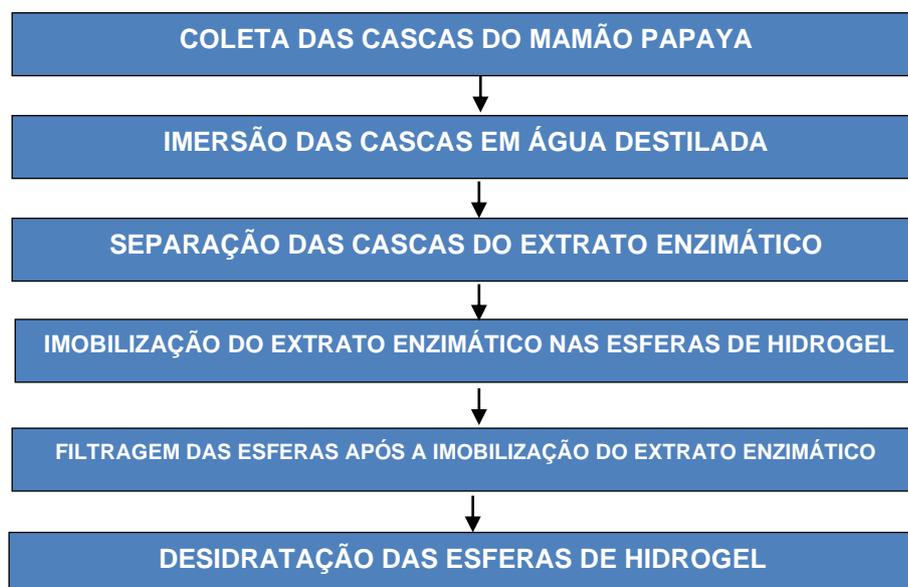
Fonte: Autor (2021).

Figura 4.4 - Esferas de hidrogel desidratadas com extrato enzimático imobilizado no suporte.



Fonte: Autor (2021).

Figura 4.5 - Processo de imobilização do extrato enzimático



Fonte: Autor (2021).

4.2.3. Extração do Óleo Fixo da Semente do Mamão

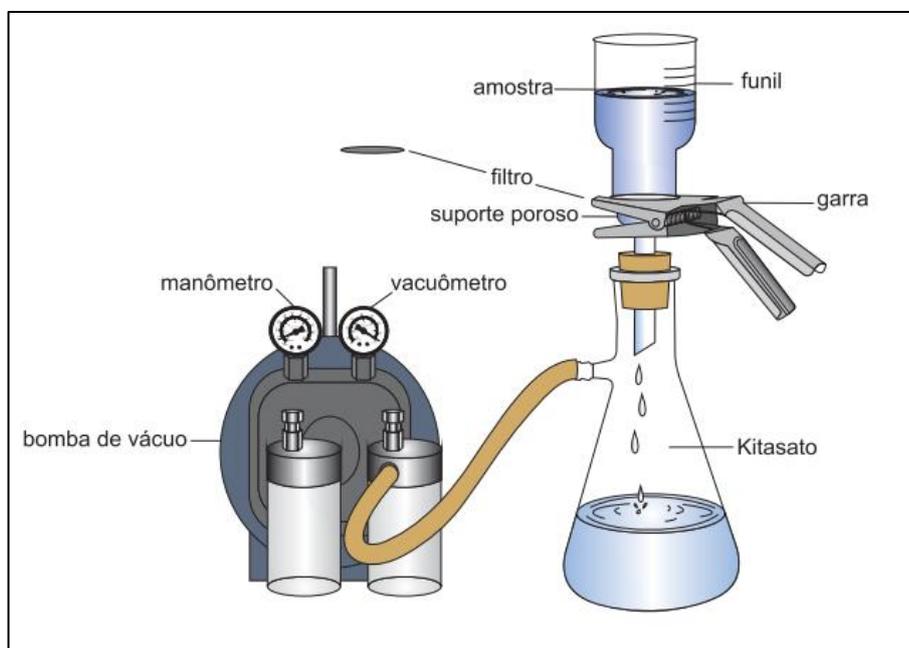
Preparação da matéria prima foi realizada a retirada das sementes dos mamões e colocado para desidratar na estufa a 38°C esta etapa teve duração de 5 dias, após a desidratação das sementes estas foram trituradas (1155,08g) e imergidas por 24h no solvente orgânico apolar (Hexano P.A) em um recipiente de vidro devidamente tampado. Decorrido o tempo as sementes passaram pelo processo de filtração a vácuo (Figura 4.6) para extração total do solvente (este processo foi realizado por 3 dias consecutivos para que fosse extraído a maior

quantidade de óleo das sementes), após a extração os resíduos (semente de mamão) foram descartados. Metodologia adaptada de (DUARTE, 2019).

Extração do Óleo, o hexano foi colocado no evaporador rotativo, a temperatura de 60°C e rotação de 30rpm, para que houvesse a separação do óleo do mamão, do solvente orgânico hexano (esse processo é necessário para que o solvente utilizado seja extraído). O óleo foi deixado na capela por 24h a fim de evaporar resquício de solvente decorrente do processo de extração. Metodologia adaptada de TARGINO (2016).

A figura 4.7, proporciona a visualização do processo de separação do óleo fixo da semente de mamão papaya do solvente orgânico (hexano) através do evaporador rotativo.

Figura 4.6 - Sistema de filtração a vácuo.



Fonte: (PORTZ; PAIVA; MANZOLLI, 2009).

Figura 4.7 - Sistema de evaporação rotativa.



Fonte: Autor (2021).

4.2.4. Análise Físico-Química do Óleo de Mamão

4.2.4.1. Índice de Acidez – Rota Química

O índice de acidez indica a degradação provocada pelas reações hidrofílicas ao óleo, conseqüentemente está análise proporciona a identificação da qualidade e o estado de conservação do óleo. Fatores como obtenção, manuseio e conservação tanto das sementes como do óleo podem interferir no teor de acidez da amostra (LUTZ, 2008).

O índice de acidez foi determinado de acordo com o método da Association Official Analytical Chemists – AOCS Cd 3d-63 (1988), que utiliza o NaOH 0,1 mol/L como titulante e fenolftaleína como indicador.

Afim de identificar o índice de acidez do óleo fixo do mamão a partir da rota química, foi realizado o procedimento a seguir: em um erlenmeyer de 125mL foi pesado 0,2091g de óleo de mamão papaya, adicionou-se 5mL de solução de éter etílico e etanol e 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1%. Titulou-se com

hidróxido de sódio 0,1N até o ponto de viragem (aparecimento da cor rosa). As análises foram realizadas em triplicata.

Após o procedimento o índice de acidez foi calculado a partir do peso da massa do substrato e do volume consumido do titulante. O índice de acidez pode ser calculado utilizando a equação 1:

$$I.A \left(\frac{mg\ KOH}{g} \right) = \frac{V_g * f * M * 5,61}{P_a} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

I.A = índice de acidez.

V_g = volume gasto na titulação de hidróxido de sódio de 0,1 M.

f = fator de correção de solução NaOH em 0,1, M.

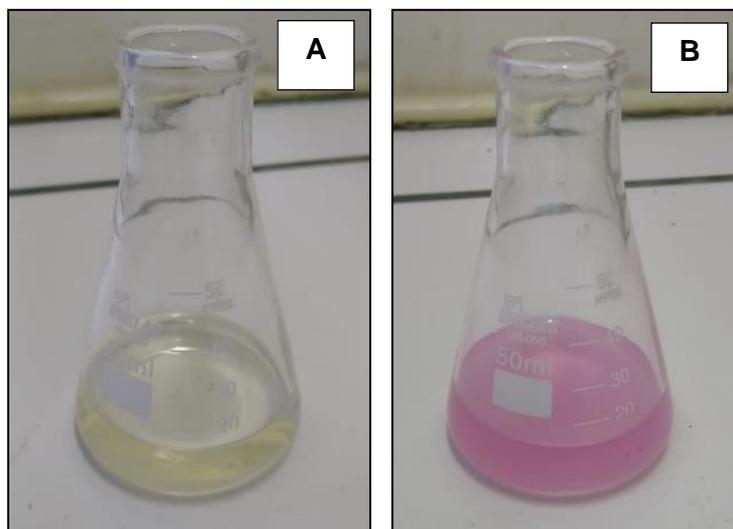
5,61 = massa referente a solução de KOH 0,1mol⁻¹.

P_a = massa da amostra em gramas.

4.2.4.2. Índice de Acidez – Rota Enzimática

O índice de acidez por rota enzimática foi determinado utilizando o método oficial Cd 3d-63 da AOCS (1988). Em um erlenmeyer de 125mL foi pesando 0,1507g do óleo de mamão papaya, adicionado 20mL de etanol e 12 esferas de hidrogel (que contém o extrato enzimático imobilizado anteriormente, ver item 5.2.2). O erlenmeyer foi colocado em uma centrífuga a temperatura de 40°C e rotação de 150rpm por um período de 48h. Decorrido as 48h foi retirada as esferas de hidrogel e adicionado 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1% e titulado com a solução de hidróxido de sódio 0,1N até o ponto de viragem (coloração rosa). Após a obtenção do volume consumido do titulante foi realizado o cálculo do índice de acidez utilizando a equação mencionada anteriormente, ver equação 1. Na figura 5.8, é possível visualizar a amostra antes e depois do ponto de viragem.

Figura 4.8 - Demonstração do ponto de viragem



(A) Amostra antes do ponto de viragem; (B) Amostra após o ponto de viragem.

Fonte: Autor (2021).

4.2.4.3. Índice de Refração

De acordo com JORGE et al., (2005), o índice de refração mede o grau de saturação dos óleos e gorduras através da relação entre a velocidade da luz no ar e na substância analisada, através do refratômetro. Fatores como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico afetam diretamente no índice de refração. As análises do índice de refração foram realizadas conforme a norma AOCS Cc 7 – 25 e utilizado o equipamento da Marca ATAGO (Figura 4.9).

Após a calibração (de acordo com as instruções do fabricante) e estabilização da temperatura ($\pm 20^{\circ}\text{C}$), foi realizado a limpeza do equipamento com álcool etílico. Em seguida foi utilizado a água deionizada como amostra branco para zerar o equipamento, com um papel macio foi enxugado a lente do refratômetro e adicionado sobre a lente a amostra do óleo fixo de mamão para que fosse realizada a leitura. Após a leitura a amostra apresentou o resultado de 65,2% Brix, foi utilizado a tabela de conversão do fabricante no qual converte %Brix em Índice de Refração, obtemos o valor de 1,4534. A análise do índice de refração foi realizada em triplicata. Foi utilizada a metodologia adaptada de (CARVALHO, 2017).

Figura 4.9 – Refratômetro ATAGO



Fonte: ATAGO Brasil (2021).

4.2.4.4. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH), indica o índice de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um determinado meio, podendo variar em uma escala de 0 a 14. Os valores de pH inferiores a 7 são consideradas substâncias ácidas, com pH 7 são substâncias neutras e valores de pH superiores a 7 são substâncias básicas (PORTZ; PAIVA; MANZOLLI, 2009).

Na análise de pH foi utilizado o equipamento da marca DIGIMED DM-22 (Figura 4.10). A calibração do equipamento foi realizada com as soluções tampão de pH 2,0, pH 7,0 e pH 10,0 (de acordo com as instruções do fabricante). Após a conclusão da calibração foi feita a limpeza do eletrodo com água deionizada e para secar o eletrodo usou-se papel macio. Em seguida, a amostra de óleo fixo de mamão foi homogeneizada e o eletrodo foi introduzido na amostra para que fosse feita a leitura. Depois de alguns minutos a leitura estabilizou e foi possível identificar que o óleo fixo de mamão possui o pH 5,55.

Figura 4.10 – PHmetro Digimed DM-22



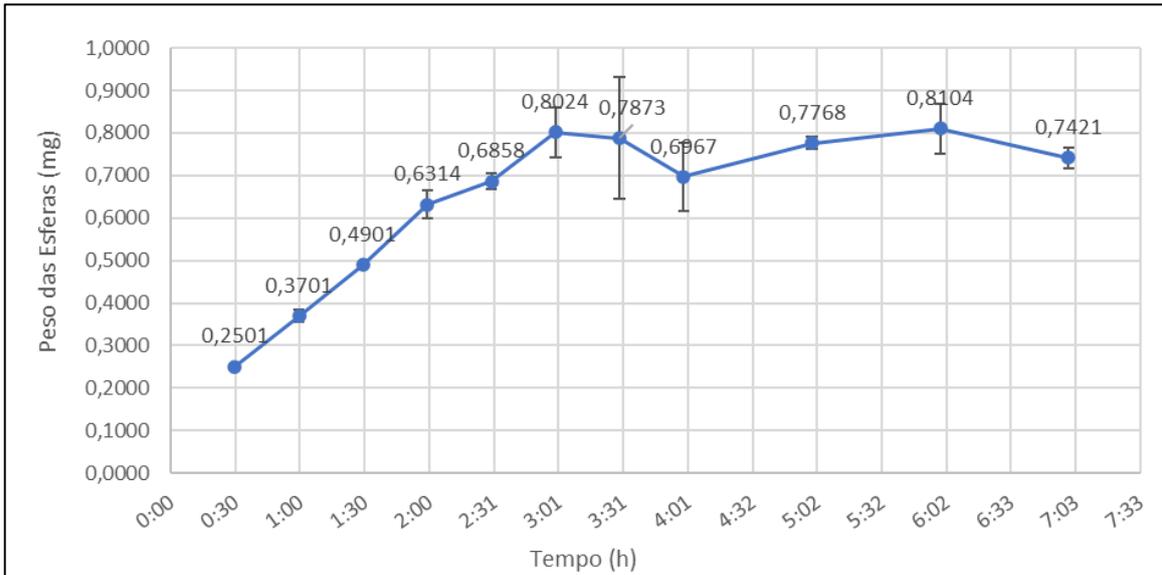
Fonte: Digimed (2021).

4.3. Morfologia das Microesferas de Hidrogel

O estudo da morfologia foi realizado a partir da hidratação das esferas de hidrogel com água deionizada. A análise iniciou-se com a identificação dos 24 recipientes (foi anotado o intervalo de tempo variando a cada 30min, totalizando 12h) e a medição do volume de água deionizada (100mL) para cada recipiente. Em cada recipiente devidamente identificado foi adicionado 10 unidades de esferas de hidrogel totalizando 240 esferas. Após ter decorrido o tempo de 30 minutos da adição das esferas no primeiro recipiente, foi realizado o peneiramento cuidadosamente para que fosse retirada da água (o processo foi repetido até a conclusão dos 24 recipientes). Utilizando a balança analítica foi efetuada a pesagem das esferas (Figura 4.11) e aferiu-se o tamanho das esferas com paquímetro (Figura 4.12). Metodologia adaptada de OLIVEIRA, (2016).

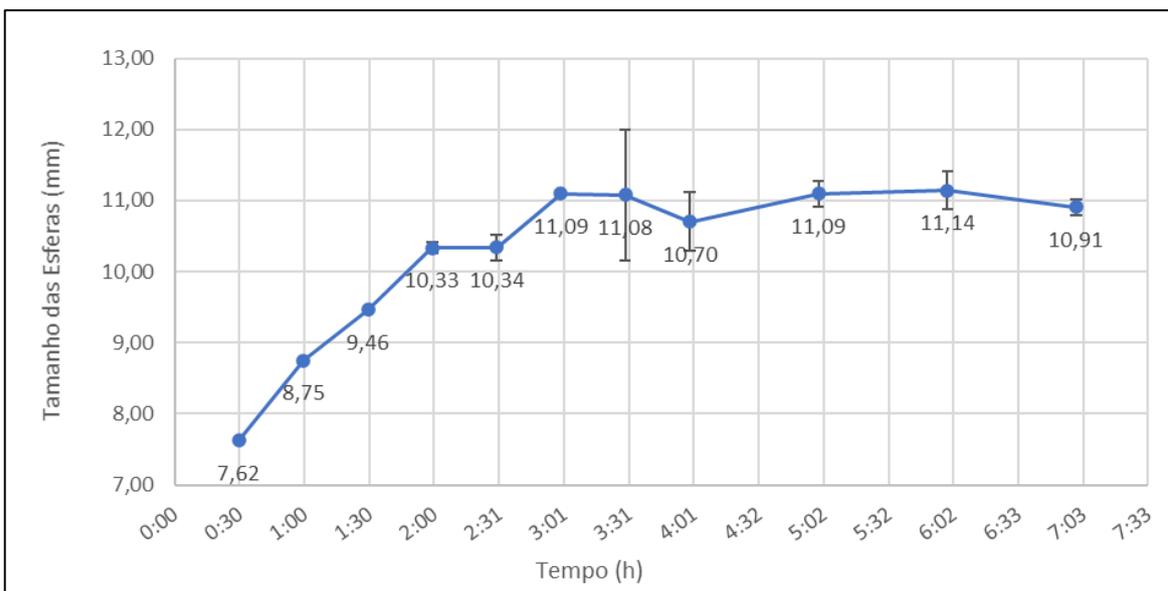
Foi realizada ainda a pesagem (Figura 4.13) e medição (Figura 4.14) das esferas de hidrogel antes e após a imobilização do extrato enzimático. Foi utilizada nessa etapa 5 unidades de microesferas de hidrogel inatura e 5 unidades após a imobilização. Metodologia adaptada de MARDER et al., (2008).

Figura 4.11 – Hidratação das Microesferas de Hidrogel – Tempo x Peso



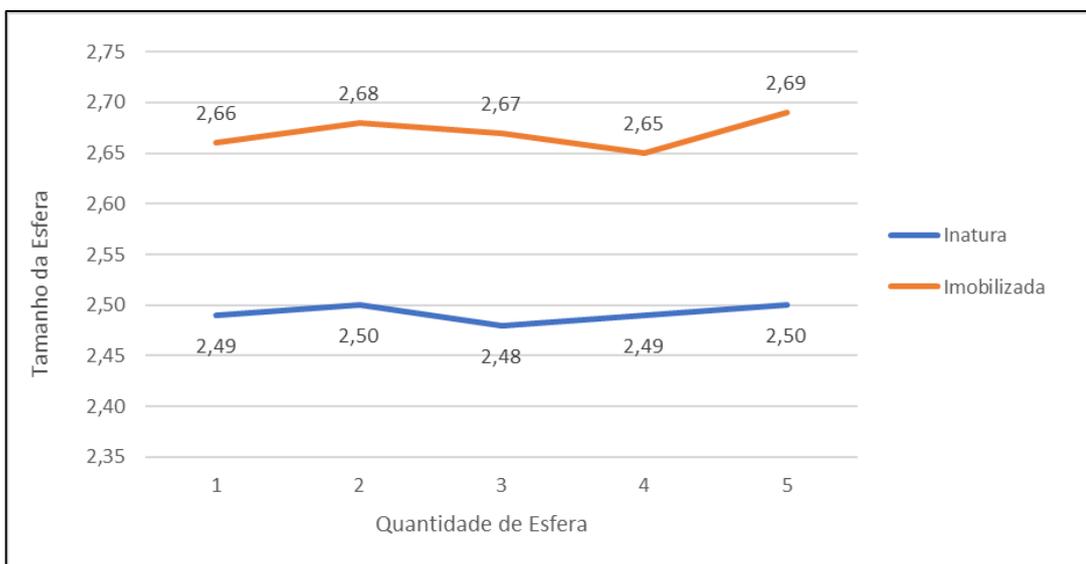
Fonte: Autor (2021).

Figura 4.12 – Hidratação das Microesferas de Hidrogel – Tempo x Tamanho



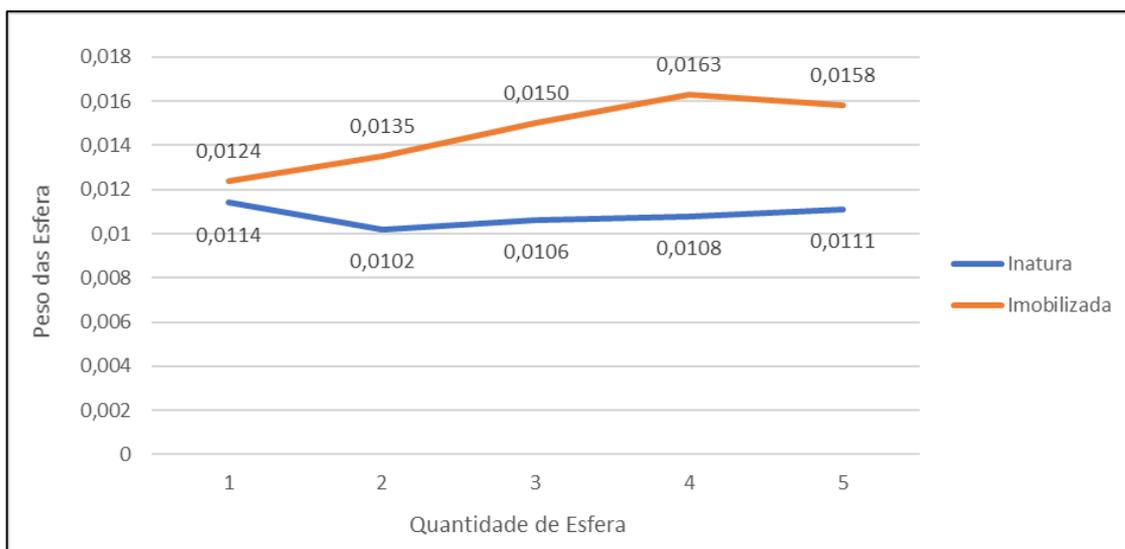
Fonte: Autor (2021).

Figura 4.13 – Tamanho das Microesferas de Hidrogel – Inatura X Imobilizada



Fonte: Autor (2021).

Figura 4.14 – Peso das Microesferas de Hidrogel – Inatura X Imobilizada



Fonte: Autor (2021).

4.4. Obtenção do Biodiesel do Óleo Fixo do Mamão Papaya

O método empregado para obter o biodiesel a partir do óleo fixo do mamão papaya foi a transesterificação por catálise básica, como catalisador foi utilizado o Hidróxido de Sódio (NaOH).

Adicionou-se em bécker 50mL do óleo fixo do mamão, o mesmo foi aquecido em banho maria até atingir a temperatura de 60°C, quando o óleo atingiu a temperatura mencionada foi acionada 10mL da solução de metóxido de potássio (3g KOH + 10mL de Metanol), com o auxílio de um agitador e barra magnética a amostra agitada por 30 minutos. Decorrido o tempo, a amostra foi transferida para um funil de decantação e aguardou cerca de 20 minutos para que houvesse a separação entre as fases Éster (fase superior) e Glicerol (parte inferior). O glicerol foi retirado do funil de decantação e armazenado.

No processo de lavagem do éster foi utilizado 20mL de água aquecida a temperatura de 90°C, o processo foi repetido por três vezes e levou cerca de 10 minutos cada lavagem. Transferiu-se a fase éster para um bécker e com o auxílio de um agitador e barra magnética a amostra agitada por 10 minutos a temperatura de 100°C. Decorrido o tempo, a amostra foi deixada em descanso enquanto o funil era preparado para o processo de filtração.

No processo de filtração, foi colocado um pedaço de algodão na parte inferior do funil e em seguida o algodão foi coberto com o sal sulfato de sódio anidro (o sal irá retirar a água presente na amostra), transferiu-se a amostra para o funil, após alguns minutos a filtração foi concluída.

Após o processo de filtração, uma alíquota da amostra foi adicionada a uma placa de Petri e feito o teste de queima, o éster apresentou reação de combustão e odor característicos de biodiesel. Metodologia adaptada de OLIVEIRA, (2019).

4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Segundo LENS e HEMMINGA (1998), a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica baseada nas propriedades magnéticas dos núcleos atômicos. Esta técnica permite estudar uma grande variedade de núcleos atômicos entre eles destacam-se os isótopos: ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{19}F , ^{31}P , que quando são

expostos a um campo magnético forte são capazes de absorver a energia da radiação eletromagnética.

Os espectros de RNM (^1H e ^{13}C) foram realizados no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), localizado na Universidade Federal do Ceará (UFC), foi utilizado o espectrômetro Brucker® modelo DPX (frequência 500MHz). Para a obtenção dos espectros e dissolução da amostra foi empregado o solvente deuterado Clorofórmio. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em parte por milhão (ppm) e referenciados nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C pelo sinal de hidrogênio pertencente à fração não deuterada do solvente clorofórmio em $\delta\text{H } 7,27$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

5.1. Extração e Imobilização do Extrato Enzimático em Esferas de Hidrogel

Na figura 4.1, é possível observar que apenas com imersão das cascas do mamão papaya em água deionizada é suficiente para que haja a transferência do extrato enzimático. Isso pode ser identificado através do aspecto físico da água que passa a ter uma coloração “amarelada”.

A imobilização do extrato enzimático em hidrogel é realizada mediante a imersão das esferas no extrato enzimático bruto extraído das cascas do mamão papaya. Pode-se notar que as esferas triplicaram de tamanho e apresentaram tonalidade “bege” (Figura 4.2).

Decorrido o tempo de desidratação, pode-se constatar que as esferas retornaram praticamente ao seu tamanho in natura, havendo apenas uma pequena alteração do tamanho e coloração alaranjada, que indica a imobilização do extrato enzimático no suporte (Figura 4.4).

5.2. Índice de Acidez do Óleo da Semente de Mamão Carica Papaya.

O índice de acidez que foi determinado a partir da rota enzimática no qual foi utilizado as esferas de hidrogel contendo o extrato enzimático imobilizado e o óleo bruto de mamão papaya obteve um índice de acidez com rendimento de 40,2% sendo maior do que o índice de acidez obtido a partir da rota química que obteve rendimento de 37,2%. A análise de cada amostra foi realizada em triplicata, a mesma temperatura e com o mesmo tempo de armazenamento.

Baseado nos resultados obtidos podemos dizer que as esferas de hidrogel podem ser utilizados como suporte, pois foram capazes de armazenar e imobilizar o extrato enzimático no seu interior, podendo assim, ser utilizadas como biocatalisador na produção de ésteres de interesse energético.

5.3. Índice de Refração

O resultado encontrado referente ao índice de refração a temperatura $\pm 20^{\circ}\text{C}$ para o óleo fixo extraído da semente de mamão papaya foi de 65,2% Brix, utilizando a tabela de conversão fornecida pelo fabricante no qual converte %Brix em Índice de Refração, obtemos o valor de $1,4534 \pm 0,01$.

5.4. Potencial Hidrogeniônico

O Potencial Hidrogeniônico a $\pm 30^{\circ}\text{C}$ obtida do óleo fixo da semente de mamão carica papaya foi de $\text{pH} = 5,55$ apresentando assim um caráter ácido.

5.5. Morfologia das Microesferas de Hidrogel

As esferas de hidrogel hidratadas com água deionizada apresentaram diâmetro inicial em média de 7,62mm e média de peso inicial de 0,2501mg. Decorrido 3 (três) horas de imersão, as esferas de hidrogel atingiram o equilíbrio e os valores observados foram: diâmetro médio final 11,09mm e peso final médio de 0,8024mg.

As esferas de hidrogel inatura apresentam diâmetro médio de 2,49mm e peso médio de 0,0108mg. Após a hidratação das esferas com o extrato enzimático e

serem desidratadas em chapa aquecedora, as esferas apresentaram diâmetro médio de 2,67mm e peso médio 0,0146mg.

5.6. Obtenção de Biodiesel de Mamão

Diante das análises realizadas no biodiesel produzido a partir do óleo fixo de mamão carica papaya, este apresentou características que se enquadram dentro das normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo. Diante dos estudos realizados por OLIVEIRA (2019), os resultados obtidos para a massa específica ($0,88\text{g/cm}^3$ e $0,86\text{g/cm}^3$ a 20°C) e viscosidade ($3,35\text{mm}^2/\text{s}$) estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação.

5.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C do Óleo de Mamão Carica Papaya.

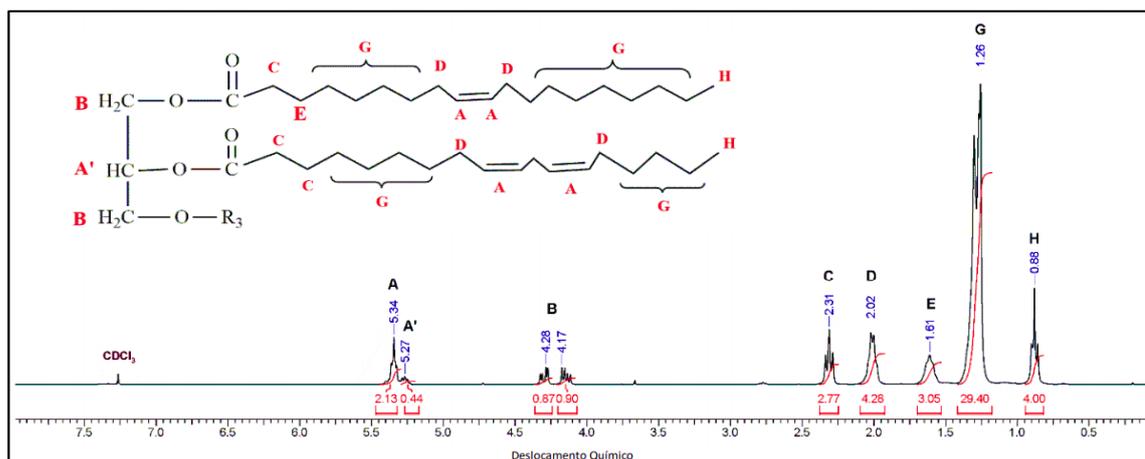
A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica empregada na identificação e determinação de estruturas de compostos orgânicos. Esta técnica foi aplicada na análise dados do óleo do mamão papaya. A seguir podemos analisar as estruturas de espectros de ressonância magnética nuclear.

Na figura 5.0, podemos visualizar o espectro de RMN do átomo de Hidrogênio (^1H) dos ésteres metílicos do óleo de mamão papaya. No pico H é possível observa a supressão em torno de 0,5 e 1,0 ppm que está relacionado a prótons de alcanos primários, característica do H ligado ao um carbono sp^3 em ponta de cadeia. No pico G, a supressão ocorre em torno de 1,0 a 1,5 ppm relacionados aos alcanos secundários presentes na estrutura, já o pico E ocorre em supressão em torno de 1,5 a 1,7 ppm e está relacionada ao alcano secundário que sofre influência dos elétrons livres do O presente no carbono vizinho. O pico D nota-se a supressão de 1,9 a 2,2 ppm está relacionado ao grupo metila ligado a um alqueno presente na estrutura. No pico C ocorre a supressão de 2,2 a 2,3 ppm estão relacionados ao alcanos ligados diretamente ao grupo de função éster. No pico B, temos a movimentação do multipeto de 4,1 a 4,3 ppm que está associado a metoxila da função éster ($-\text{OCH}_3$), e caracteriza a conversão dos triglicerídeos do óleo de mamão papaya em ésteres metílicos, comprovando assim a reação de

transesterificação. O pico A' é um pico pouco aparente que ocorre na frequência de 5,2 a 5,3 ppm e o pico A ocorre na frequência 5,3 a 5,5 ppm característicos de H ligados a alcenos.

Pode-se comprovar que o óleo de mamão papaya apresentou 90,4% de conversão em biodiesel, este cálculo foi realizado utilizando a equação que associa as integrais dos ésteres metílicos e metilenos adjacentes em carbonila.

Figura 5.0 - Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamão carica papaya.

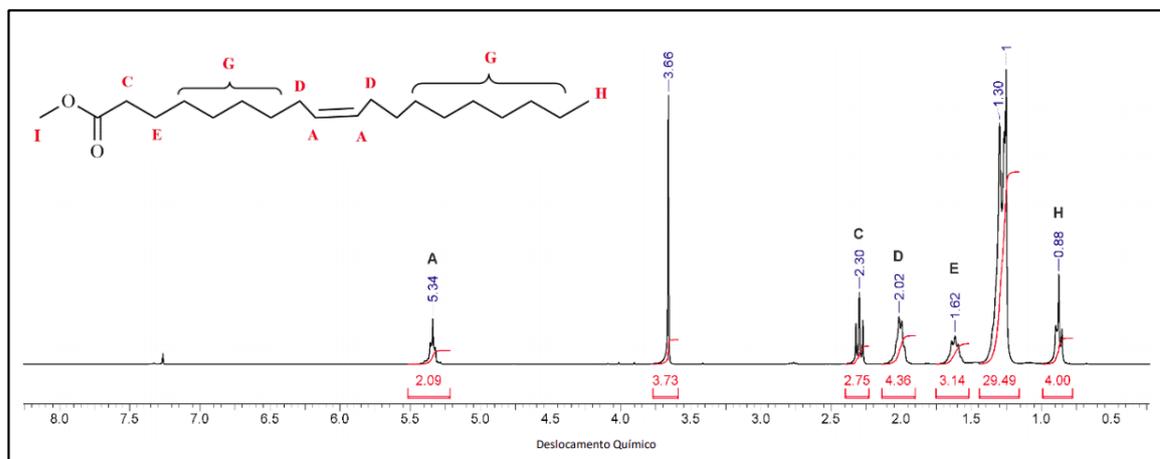


Fonte: Oliveira (2019).

Na figura 5.1, podemos visualizar o espectro de RMN do átomo de Hidrogênio (^1H) dos ésteres metílicos do óleo de mamão papaya. No pico H é possível observar a supressão em torno de 0,6 e 1,0 ppm que está relacionado a prótons de alcanos primários, característica do H ligado a um carbono sp^3 em ponta de cadeia. No pico G, a supressão ocorre em torno de 1,1 a 1,5 ppm relacionados aos alcanos secundários presentes na estrutura, já o pico E ocorre em supressão em torno de 1,6 a 1,7 ppm e está relacionada ao alcano secundário que sofre influência dos elétrons livres do O presente no carbono vizinho. O pico D nota-se a supressão de 2,0 a 2,1 ppm está relacionado ao grupo metila ligado a um alqueno presente na estrutura. No pico C ocorre a supressão de 2,3 a 2,5 ppm estão relacionados ao alcanos ligados diretamente ao grupo de função éster. No pico I, temos a movimentação de um pico único em uma frequência 3,5 a 3,8 ppm que está associado ao H da função ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), e caracteriza a conversão em ácido graxo no óleo de mamão papaya em ésteres metílicos, comprovando assim a

reação de transesterificação. O pico A ocorre na frequência 5,3 a 5,5 ppm característicos de H ligados a alcenos.

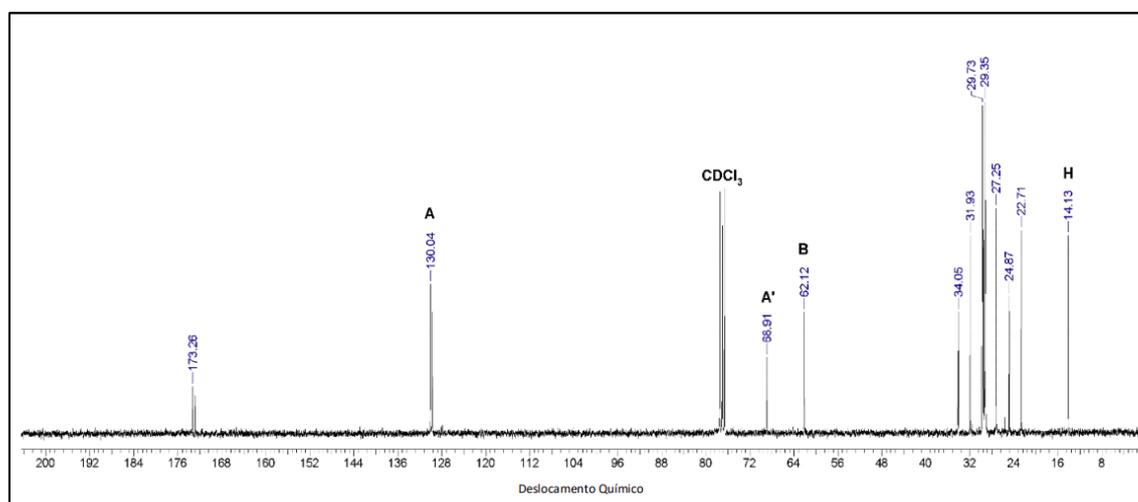
Figura 5.1 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel do óleo de mamão carica papaya.



Fonte: Oliveira (2019).

Nos espectros de RMN de Carbono (^{13}C) apresentado na figura 5.2, podemos identificar característica de ésteres derivados dos triglicerídicos. No pico H, temos, $\delta = 14,0$ ppm que comprova a presença de ácidos graxos de cadeias terminais. No pico G, obtivemos $\delta = 22 - 34$ ppm que caracteriza carbonos de grupos CH_2 internos. Nos picos $\delta = 62,12$ ppm, $\delta = 68,91$ e $\delta = 130,04$ ppm que correspondem a metila terminal do grupo éster. Temos ainda o pico $\delta = 173,26$ correspondente a carbonila presente na estrutura.

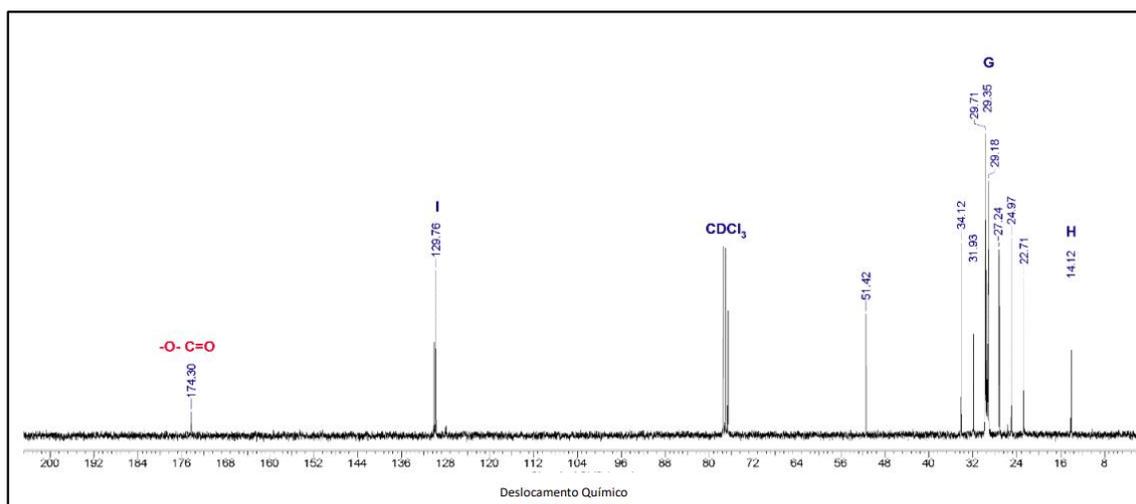
Figura 5.2 - Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel do óleo de mamão carica papaya.



Fonte: Oliveira (2019).

Nos espectros de RMN de Carbono (^{13}C) apresentado na figura 5.3, podemos identificar característica de ésteres derivados de ácidos graxos. No pico H, temos, $\delta = 14,0$ ppm que comprova a presença de ácidos graxos de cadeias terminais. No pico G, obtivemos $\delta = 22 - 34$ ppm que caracteriza carbonos de grupos CH_2 internos. Temos ainda os picos $\delta = 129,76$ ppm e $\delta = 174,30$ ppm que correspondem a metila terminal do grupo éster.

Figura 5.3 - Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de mamão carica papaya.



Fonte: Oliveira (2019).

6. CONCLUSÃO

A reutilização dos resíduos sólidos surge como uma alternativa para a crescente demanda de resíduos que são enviados para os aterros sanitários, o aproveitamento agrega valor ao resíduo que seria descartado. Neste estudo foi utilizado as cascas e sementes de mamão carica papaya que foram descartados e provavelmente seria destinado ao aterro sanitário, o que era considerado resíduo tornou-se matéria-prima, foi extraído das cascas o extrato enzimático e das sementes o óleo fixo.

A imobilização do extrato enzimático nas esferas de hidrogel se mostrou eficiente, não foi necessário a utilização de tecnologia para a fixação do extrato no suporte, apenas a imersão do polímero no meio líquido foi suficiente.

O óleo fixo extraído da semente de mamão papaya apresentou um índice de acidez com rendimento de 40,2%, este valor foi obtido a partir da rota enzimática no qual utilizou as esferas de hidrogel como catalizador.

O pH apresentou caráter ácido e o índice de refração encontra-se dentro dos parâmetros catalogados pela ANP.

Baseado nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear, foi possível identificar a conversão de triglicerídeos do óleo extraído das sementes de mamão em ésteres metílicos, comprovando assim a reação de transesterificação.

O óleo de mamão carica papaya apresentou capacidade de 90,4% de conversão em biodiesel. Além de apontar a presença de derivados de ácidos graxos.

Em resumo, os resultados das análises foram satisfatórios, as esferas de hidrogel mostraram-se eficiente pois podem ser empregadas como biocatalisador na produção de ésteres de interesse comercial. O biodiesel produzido a partir do óleo fixo do mamão papaya apresentou resultados promissores.

REFERÊNCIAS

ADAMS, P. et al. **Biomass Conversion Technologies. Report to NNFCC.** [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

ALATZAS, S. et al. Biomass potential from agricultural waste for energetic utilization in Greece. **Energies**, v. 12, n. 6, 2019.

ALMEIDA, D. T. DE et al. Effects of different storage conditions on the oxidative stability of crude and refined palm oil, olein and stearin (*Elaeis guineensis*). **Food Science and Technology**, v. 39, n. June, p. 211–217, 2019.

ASGHAR, Z. ENERGY–GDP RELATIONSHIP A CAUSAL ANALYSIS FOR THE FIVE COUNTRIES OF SOUTH ASIA. **Econpapers.Repec.Org**, v. 8, p. 44, 2008.

ASIA, S. Oilseeds and oilseed products. p. 127–138, 2018.

AZEVEDO, A.; LIMA, B. Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional. **Web of Science**, v. 2016, p. 77–100, 2016.

BAUEN, A. et al. Bioenergy – a Sustainable. **Structure**, p. 1–108, 2009.

BERMANN, C. Impasses and controversies of hydroelectricity. **Estudos avançados**, v. 21, n. 59, p. 139–153, 2007.

BORELLA, J. C. et al. Avaliação Da Estabilidade E Da Atividade Enzimática De Soluções De Papaína Utilizadas No Desbridamento E Cicatrização De Feridas. **Infarma - Ciências Farmacêuticas**, v. 28, n. 3, p. 179–184, 2016.

BRAGA, A. R. C. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ENZIMA β -GALACTOSIDASE SUBMETIDA A DIFERENTES PROCESSOS: PURIFICAÇÃO, IMOBILIZAÇÃO E ALTAS PRESSÕES. 2012.

BRENA, B.; POMBO, P. G.; VIERA, F. B. Immobilization of Enzymes: A Literature Survey. **Immobilization of Enzymes and Cells**, v. 1051, p. 1–375, 2013.

CACICEDO, M. L. et al. **Immobilized enzymes and their applications**, p. 169–200, 2019.

CARDOSO, F. DE S. N. et al. Study of the parameters used in the encapsulation of commercial pectinase in calcium alginate and its effect on its catalytic activity. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 247–252, 2019.

CARVALHO, A. C. D. O. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS PUROS E ADULTERADOS. v. 53, n. 4, p. 130, 2017.

CEMIG. **Alternativas Energéticas: Uma Visão Cemig**. 2012.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N.; SHAH, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 307–325, 2012.

DALLA-VECCHIA, R.; NASCIMENTO, M. D. G.; SOLDI, V. Synthetic applications of immobilized lipases in polymers. **Quimica Nova**, v. 27, n. 4, p. 623–630, 2004.

DAMODARAN, S. Amino acids, peptides, and proteins. **Fennema's Food Chemistry**, p. 235–356, 2017.

DANYLOVA, T. V.; KOMISARENKO, S. V. Scientific investigations of the nobel prize winner emil fischer as a launching pad for the development of biochemistry: A brief overview. **Ukrainian Biochemical Journal**, v. 90, n. 4, p. 135–142, 2018.

DATTA, S.; CHRISTENA, L. R.; RAJARAM, Y. R. S. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials. **3 Biotech**, v. 3, n. 1, p. 1–9, 2013.

DIJKSTRA, A. J. **Vegetable Oils: Composition and Analysis**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015.

DUARTE, G. S. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO DE SEMENTE DE MAMÃO (Carica Papaya) COMO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS. v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019.

EDENHOFER, O. et al. **IPCC, 2011: Summary for Policymakers. In: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation**, 2011.

ELLIS, G. A. et al. Artificial Multienzyme Scaffolds: Pursuing in Vitro Substrate Channeling with an Overview of Current Progress. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 12, p. 10812–10869, 2019.

EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA. Mamão: O produtor pergunta, a Embrapa responde. v. 369, n. 1, p. 1689–1699, 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. Balanço energético nacional. 2021.

ERICSSON, K.; WERNER, S. The introduction and expansion of biomass use in Swedish district heating systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 57–65, 2016.

FERRAZ, L. I. R. APLICAÇÃO DE LIPASES NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE INTERESSE. 2014.

FLORES, M. et al. Avocado oil: Characteristics, properties, and applications. **Molecules**, v. 24, n. 11, p. 1–21, 2019.

FRANCO, A. et al. A review of sustainable energy access and technologies for healthcare facilities in the Global South. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 22, p. 92–105, 2017.

FRANCO, L. Nova moeda no campo. **Globo Rural**, 2010.

FRENA, M. et al. Photochemical degradation of diesel oil in water: A comparative study of different photochemical oxidation processes and their degradation by-products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1372–1379, 2014.

FURLANI, I. L. et al. Enzyme immobilization: Concepts and effects on proteolysis. **Quimica Nova**, v. 43, n. 4, p. 463–473, 2020.

GALDINO, M. et al. O Contexto das Energias Renováveis no Brasil. **Revista da DIRENG**, p. 17–25, 2009.

GAO, Y. et al. A global analysis of deforestation due to biofuel development. **Center For International Forestry Research**, p. 68, 2011.

GIELEN, D. et al. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, v. 24, n. June 2018, p. 38–50, 2019.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. v. 21, n. 59, p. 61–76, 2007.

GOMIERO, T. Are biofuels an effective and viable energy strategy for industrialized societies? A reasoned overview of potentials and limits. **Sustainability (Switzerland)**, v. 7, n. 7, p. 8491–8521, 2015.

HERNÁNDEZ LÓPEZ, L.; BELTRÁN SAN SEGUNDO, H. Renewable energy for local development: Transnational case studies. **Renewable energy for local development: Transnational case studies**, 2017.

HOMAEI, A. A. et al. Enzyme immobilization: An update. **Journal of Chemical Biology**, v. 6, n. 4, p. 185–205, 2013.

JAEGER, K. E.; EGGERT, T. Lipases for biotechnology. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 13, n. 4, p. 390–397, 2002.

JORGE, N. et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947–951, 2005.

KUMAR, S. et al. Production, purification, and characterization of lipase from thermophilic and alkaliphilic *Bacillus coagulans* BTS-3. **Protein Expression and Purification**, v. 41, n. 1, p. 38–44, 2005.

LARSSON, M. **Global Energy Transformation**, 2009.

LENS, P. N. L.; HEMMINGA, M. A. . Nuclear magnetic resonance in environmental engineering: Principles and applications. **Biodegradation**, v. 9, n. 6, p. 393–409, 1998.

LIMA, M.; SKUTSCH, M.; DE MEDEIROS COSTA, G. Deforestation and the social impacts of soy for biodiesel: Perspectives of farmers in the south Brazilian Amazon. **Ecology and Society**, v. 16, n. 4, 2011.

LUDWIG, F. et al. **Water use of oil crops: current water use and future outlooks**, 2011.

LUTZ, I. A. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, p. 1-1020,

2008.

LUZIA, C. et al. Design of immobilized enzyme biocatalyst: Drawbacks and opportunities. v. 42, n. 7, p. 768–783, 2019.

MÄNTSÄLÄ, P.; NIEMI, J. Enzymes: The Biological Catalysts of Life. **Physiology and Maintenance**, v. II, p. 1–9, 2009.

MANZANO, M. A. R. et al. Mecanismo de atuação dos Polímeros Superabsorventes como agentes de cura interna para mitigar a retração autógena em Concretos de Alta Resistência (CAR) – Estado da Arte. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. . Polímeros Superabsorventes e as Fraldas Descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 42–44, 2002.

MARDER, F. et al. Produção de biodiesel por biocatálise utilizando método alternativo de imobilização da lipase em hidrogel. **Tecno-Lógica**, v. 12, p. 56–64, 2008.

MEIRA, M. et al. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel. **Corrosion Reviews**, v. 32, n. 3–4, p. 143–161, 2014.

MESQUITA, M. V. N. et al. Enzymatic immobilizations in polymeric matrixes. **Informative Geum Bulletin**, v. 9, n. 2, p. 38–50, 2018.

MIGNON, A. et al. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and ‘smart’ derivatives. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 165–178, 2019.

MME. Balanço Energético Nacional 2018. p. 292, 2018.

MOHAMAD, N. R. et al. An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 29, n. 2, p. 205–220, 2015.

MONTEIRO, V. N.; DO NASCIMENTO SILVA, R. Processos Químicos. **Revista**

científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, v. 3, n. 5, p. 9–23, 2009.

NESTL, B. M. et al. New generation of biocatalysts for organic synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 12, p. 3070–3095, 2014.

NESTL, B. M.; NEBEL, B. A.; HAUER, B. Recent progress in industrial biocatalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 15, n. 2, p. 187–193, 2011.

NESTLE, N. et al. Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent polymer studied by NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 1–2, p. 51–57, 2009.

NETO, S. A.; DE ANDRADE, A. R. New energy sources: The enzymatic biofuel cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 1891–1912, 2013.

OLIVEIRA, M. M. D. EXTRAÇÃO DA BROMELINA A PARTIR DA CASCA DO ABACAXI (*Ananas comosus*) E SUA IMOBILIZAÇÃO EM ESFERAS DE HIDROGEL PARA SÍNTESE DE ÉSTERES DE INTERESSE ENERGÉTICO. 2016.

OLIVEIRA, S. J. D. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA SEMENTE DO MAMÃO (*Carica papaya*) POR MEIO DE CATÁLISE ALCALINA HOMOGÊNEA. 2019a.

OLIVEIRA, S. J. D. . PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA SEMENTE DO MAMÃO (*Carica papaya*) POR MEIO DE CATÁLISE ALCALINA HOMOGÊNEA. 2019b.

OMER, A. M. Energy use and environmental impacts: A general review. **Advances in Energy Research**, v. 17, n. 2009, p. 1–38, 2014.

PAQUES, F. W.; MACEDO, G. A. LIPASES DE LÁTEX VEGETAIS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES INDUSTRIAIS. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 93–99, 2006.

PATTERSON, GAVIN; SUTHERLAND, EUAN; DEDICOAT, CHRIS; HOLLIDAY, STEVE; TAVARES, C. TOWARDS THE CIRCULAR ECONOMY. **Folia Oecologica**, v. 1, n. 2, p. 201–205, 2013.

PEILOW, A. D.; MISBAH, M. M. A. Immobilization of Lipase Enzymes and Their Application in the Interesterification of Oils and Fats. **Enzymes in Nonaqueous Solvents**, v. 15, p. 627–649, 2003.

PEREA-MORENO, M. A.; SAMERÓN-MANZANO, E.; PEREA-MORENO, A. J. Biomass as renewable energy: Worldwide research trends. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 3, 2019.

PERERA, F. Pollution from fossil-fuel combustion is the leading environmental threat to global pediatric health and equity: Solutions exist. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, 2018.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.

POPP, J. et al. The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 559–578, 2014.

PORTZ, L.; PAIVA, M.; MANZOLLI, R. P.. OCEANOGRAFIA QUÍMICA. 2009.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RESENDE, R. R. Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4**, 2017.

REZENDE, D. B. DE; ROCHA, M. P. O. DE; PASA, V. M. D. Re-esterification of macauba acid oil using glycerol for acidity reduction and biodiesel production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 1195–1204, 2019.

ROMANO, S. D.; SORICHETTI, P. A. Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterization. **Green Energy and Technology**, v. 29, 2011.

SAMADI, N. et al. Efficacy of detergents and fresh produce disinfectants against microorganisms associated with mixed raw vegetables. **Journal of Food Protection**, v. 72, n. 7, p. 1486–1490, 2009.

SANTOS, B. L. DOS. Imobilização de lipase por diferentes técnicas para obtenção de

catalizadores estáveis. n. 14, p. 90, 2014.

SCHRIJVERS, D. et al. WITHDRAWN: A review of methods and data to determine raw material criticality. **Resources, Conservation & Recycling: X**, 2019.

SEETHO, A. et al. Potential and technological advancement of Biofuels. **International Journal of Advanced Scientific and Technical Research Issue**, v. 4, n. 4, p. 12–29, 2014.

SERRANO, L. A. L.; CATTANEO, L. F. O cultivo do mamoeiro no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 3, p. 29900, 2010.

SPEIRS, J.; MCGLADE, C.; SLADE, R. Uncertainty in the availability of natural resources: Fossil fuels, critical metals and biomass. **Energy Policy**, v. 87, p. 654–664, 2015.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

STEEVES, B. B.; OURIQUES, H. R. Energy Security: China and the United States and the Divergence in Renewable Energy. **Contexto Internacional**, v. 38, n. 2, p. 643–662, 2016.

TAMER, T.; OMER, A.; HASSAN, M. Methods of Enzyme Immobilization. **International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research**, v. 7, n. 6, p. 385–392, 2016.

TARGINO, K. C. D. F. KELYSON CAIO DE FREITAS TARGINO VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO ÓLEO DA *Jatropha mollissima* (PINHÃO BRAVO) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA. p. 95, 2016.

TORRES, M. G. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO EXTRAÍDO DA SEMENTE DE MAMÃO FORMOSA (*Carica papaya* L .). **Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química**, 2010.

TUBINO, M.; ARICETTI, J. A. A Green Potentiometric Method for Determination of the Acid Number of Oils and Fats. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 4, n. 3, p.

153–153, 2013.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Emissions Gap Report 2019**, p. 82, 2019.

WU, S. et al. Biocatalysis: Enzymatic Synthesis for Industrial Applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 1, p. 88–119, 2021.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; KABIRI, K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. **Iranian Polyemr Journal**, v. 17, n. 6, p. 451–477, 2008.