

CATALISADORES ALTERNATIVOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO ALIMENTAR USADO

N.S. Caetano^{(1)*}, D.S.N.S. Fernandes⁽²⁾

⁽¹⁾ LEPAE – DEQ/ISEP, R. Dr. Ant. Bern. de Almeida, 4200-072 Porto, nsc@isep.ipp.pt

⁽²⁾ DEQ/ISEP, R. Dr. Ant. Bern. de Almeida, 4200-072 Porto, dinasantof@gmail.com

SUMÁRIO

O presente trabalho visa o estudo da possibilidade de utilização de tecnologias de produção de biodiesel com menores custos de implementação e operação, reduzindo também os riscos com o armazenamento e manuseamento dos reagentes, tornando-as mais indicadas para pequenos produtores que não têm recurso a mão-de-obra qualificada.

Neste sentido, estudou-se a produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado (OAU) e etanol comercial a 96%, por catálise heterogénea. Para o efeito, foram testados os catalisadores Amberlite XAD 16, Duolite C-20, Dowex Marathon C, Amberlyst 36 Wet e um catalisador com ZnO, que se podem observar na figura seguinte.

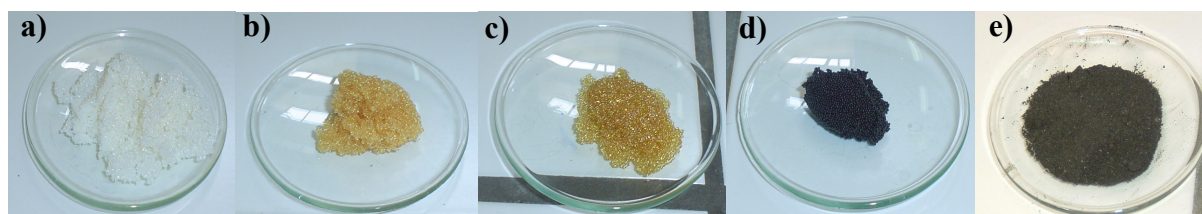


Figura 1 – Amostras dos catalisadores utilizados nas experiências: (a) Amberlite XAD 16; (b) Duolite C-20; (c) Dowex Marathon C; (d) Amberlyst 36 Wet; (e) catalisador com ZnO

O OAU era proveniente de frituras domésticas, tendo sido feita uma caracterização inicial que incluiu os parâmetros índice de acidez (EN 14104), número de lodo (EN 14111), sólidos em suspensão, massa específica e teor de humidade.

Após a reacção, removeu-se o catalisador e permitiu-se a separação de duas fases por decantação. A fase rica em biodiesel foi lavada e purificada. Os parâmetros usados para a caracterização do biodiesel obtido foram a viscosidade, massa específica, teor de humidade, contaminação, número de iodo e índice de acidez.

A gama de temperaturas utilizada nestes ensaios foi de 40 a 85 °C, tendo sido testadas razões molares óleo: etanol de 1:1 a 1:6, e diferentes proporções mássicas catalisador: óleo (1:100 a 1:10).

De entre os catalisadores testados, o que se apresentou mais promissor foi o que contém ZnO na sua composição, não só pelo seu baixo custo como pela qualidade do produto final obtido e pela simplicidade nas operações de purificação do biodiesel.

Palavras chave: biodiesel, etanol, óleo alimentar usado, catálise heterogénea

INTRODUÇÃO

O Biodiesel apresenta-se como energia alternativa renovável, não tóxica e biodegradável (Xie et al., 2006) sendo produzido por transesterificação de óleos vegetais virgens ou usados (tecnologia adequada para o tratamento deste tipo de resíduos) com um álcool de baixo peso molecular, podendo ser usado puro ou em misturas com o gásóleo mineral, sem adaptações do motor.

Além de reduzir a emissão de CO, de hidrocarbonetos não queimados e de partículas, o biodiesel não contém enxofre, pelo que diminui a emissão de SO₂ e melhora a lubricidade

do motor. O biodiesel não contém compostos poliaromáticos carcinogénicos e é facilmente biodegradável

Na sequência da Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março, Portugal deve “dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, proceder à substituição de 20% dos combustíveis convencionais, em particular dos derivados do petróleo, usados no sector dos transportes rodoviários, por combustíveis alternativos”. Além disso, a referida Directiva “aponta como meta para colocação de biocombustíveis no mercado de cada Estado membro, calculada com base no teor energético, o valor de referência de 2% de toda a gasolina e de todo o gasóleo utilizados para efeitos de transporte, colocados no mercado até 31 de Dezembro de 2005, e o valor de referência de 5,75%, até 31 de Dezembro de 2010”.

Na Directiva n.º 2003/30/CE, “*São considerados biocombustíveis pelo menos os produtos a seguir indicados: ... “Biodiesel”: éster metílico, produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível.* A ASTM propõe para a definição de biodiesel: “*mono-álquil-éster derivado de ácidos gordos de cadeia longa derivados de fontes renováveis de lípidos, tais como óleos vegetais ou gorduras animais...*”, incluindo também na classificação de biodiesel os ésteres etílicos e propílicos.

A produção de biodiesel em Portugal tem sido protelada, devido ao atraso da publicação da legislação nacional com vista à transposição da Directiva n.º 2003/30/CE, de 8 de Março, e ainda e, sobretudo, ao adiamento da publicação da legislação que dá enquadramento ao artigo 16.º da Directiva n.º 2003/96/CE, do Conselho, de 27 de Outubro (promoção da utilização de biocombustíveis) isentando, total ou parcialmente, os produtores de biocombustíveis do pagamento do tão falado ISP (imposto sobre os produtos petrolíferos). Finalmente, em 22 de Março foi publicado o Decreto-lei n.º 66/2006, dando o impulso definitivo para o início da produção industrial do biodiesel.

Em Portugal existem já algumas empresas produtoras de biodiesel em processo de licenciamento avançado ou já concluído. Presentemente está prevista a construção de uma unidade com capacidade de 475.000 t/ano nos terrenos da Petrogal. Está já em fase de testes a unidade de Alhandra da Iberol (capacidade de 9.000 t/mês). Está ainda prevista a construção de uma unidade (na margem sul do Douro (EDV – Energia, Entre-Douro-e-Vouga – Energia), para além de existirem vários outros produtores com menor capacidade instalada, tais como a SPACE e a DieselBase (22.000 L/mês, cada) e a Socipole (3.000 t/ano), entre outros (Silva et al., 2005).

Como a tecnologia utilizada para a produção de biodiesel, mais estudada e implementada, se baseia na transesterificação da gordura vegetal com metanol (que tem baixo custo relativamente a outros álcoois, tais como o etanol) usando como catalisador o NaOH, o processo inclui várias operações – que contribuem substancialmente para o aumento do custo de produção do biodiesel com qualidade compatível com as especificações legalmente exigidas (EN 14214). Por este motivo, o processo é pouco competitivo face a outras alternativas, além de comportar riscos, especialmente devido à manipulação do metanol (acumula-se no fígado, pode causar cegueira, etc., e exige condições de armazenamento especiais).

A utilização de catalisadores heterogéneos permite facilitar a obtenção de um produto purificado, já que evita a contaminação dos produtos da reacção, nomeadamente do glicerol e ésteres. O uso deste tipo de catalisadores, naturalmente diminuiria o custo do processo pelo facto de tornar mais fácil a separação, diminuindo assim os custos aliados à refinação dos produtos da reacção. Vários catalisadores heterogéneos têm sido estudados por diversos autores salientando-se a utilização de catalisadores tais como: MgO III (Di Serio, 2006), zircónia sulfatada (Kiss et al., 2005), KNO₃ e KNO₃/Al₂O₃ (Xie et al., 2006), resinas aniónicas Amberlite A-26 e A-27 (Vicente et al., 1998), resina catiónica Amberlyst 15 (Vicente et al., 1998) e ainda zeólitos (NaX, ETS-10, etc) (Suppes et al., 2004).

A produção de biodiesel por pequenos produtores pode ter bastante interesse, já que permitirá reduzir os custos com a recolha e transporte das gorduras e álcool a utilizar e a

utilização do combustível produzido em proveito próprio. Mas tal só é possível se o processo de produção for simples e não necessitar de mão-de-obra especializada.

Ambientalmente, a utilização do etanol é vantajosa, relativamente ao metanol (que geralmente é derivado do petróleo) já que, por ser proveniente de produtos agrícolas, permite fechar o ciclo do carbono. No entanto, a reacção é mais lenta, obrigando a um maior consumo energético para operar a temperaturas superiores, que permitam aumentar o rendimento para valores aceitáveis.

Tendo em vista estas condicionantes, procedeu-se ao estudo da produção de biodiesel utilizando OAU, etanol e diversos catalisadores heterogéneos.

DESCRIÇÃO

Materiais

Nas experiências realizadas, o OAU foi preparado fazendo a mistura de lotes de proveniência distinta para homogeneização, seguida de filtração com bomba de vácuo (-600 mm Hg) em papel de filtro Albet 150 ($\varnothing_{\text{poro}} = 3 \text{ a } 5 \mu\text{m}$). O OAU filtrado foi caracterizado inicialmente, tendo sido obtidos os seguintes valores para os parâmetros analisados: sólidos em suspensão= 5,6 g/L; humidade= 1,4%; índice de acidez= 0,48 mg_{KOH}/g; número de iodo= 15,43 g I₂/g; densidade= 0,9216.

O álcool usado nas experiências foi o álcool etílico a 96% (comercializado por AGA).

Para avaliar a eficiência de diversos catalisadores heterogéneos na transesterificação de óleo alimentar usado (OAU) com etanol foram realizadas experiências usando diversos catalisadores heterogéneos: *Amberlite XAD 16* (adsorvente polimérico divinilbenzeno, não iónico e hidrófobo, Rohm & Haas); Resina catiónica *Duolite C-20* (partículas esféricas de gel catiónico fortemente ácido - poliestireno sulfonado, Auchtel); Resina catiónica *Dowex Marathon C* (partículas esféricas uniformes de gel catiónico fortemente ácido - poliestireno-divinilbenzeno sulfonado, DOW); *Amberlyst 36 Wet* (suporte reticular de poliestireno-divinilbenzeno, do ião de ácido sulfónico, Rohm & Haas). Para além das resinas, também se testou um catalisador rico em ZnO (proveniente do resíduo de pilhas alcalinas esgotadas).

Procedimento

A transesterificação foi realizada em frascos de vidro de 500 mL, com tampa de roscar e barras magnéticas, utilizando-se uma placa de agitação magnética e aquecimento (Selecta, Multimatic-9N). Durante a reacção, a velocidade de agitação foi regulada manualmente de modo a não permitir que o catalisador depositasse no fundo nem ficasse aderente às paredes dos frascos. O aquecimento da mistura reagente foi obtido regulando-se a posição do manípulo de aquecimento de modo a obter a temperatura desejada.

As experiências foram realizadas pesando-se uma determinada quantidade de OAU para um frasco de rosca, adicionando a quantidade desejada de catalisador e finalmente o etanol (96%). Os frascos foram roscados de imediato e foram então colocados sobre a placa de aquecimento com agitação magnética (Fig. 2) por um período de tempo estabelecido.

No início das experiências, à medida que o aquecimento e agitação eram aplicados, observava-se que a mistura reagente tomava uma cor amarelo claro opaco, aumentando a viscosidade. Após mais algum tempo, e a uma temperatura superior a cerca de 55-60°C, observou-se que se dava rapidamente uma alteração de cor e de opacidade (amarelo mais intenso e menos opaco) e também uma diminuição da viscosidade (Fig. 2), o que exigia a interferência do operador de modo a reduzir a velocidade de agitação para permitir a homogeneização suave da mistura mantendo-se as partículas de catalisador em suspensão.

A etapa seguinte à transesterificação, consiste na separação das fases que se formam durante o arrefecimento. Assim, o produto da reacção foi colocado num funil de decantação, para facilitar a separação das fases.

Os produtos de cada uma das experiências mencionadas anteriormente, quando colocados

num balão de decantação originaram a separação de duas fases.



Figura 2 – Evolução do aspecto da mistura reagente na transesterificação de OAU com Amberlyst 36: 1) Antes de iniciar a agitação e aquecimento; 2) (cerca de 15 min) após o início da agitação e aquecimento; 3) mais algum tempo decorrido; 4) após 10h de aquecimento e agitação; 5) 2 fases obtidas durante o arrefecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições aplicadas nos diversos ensaios de produção de biodiesel a partir de OAU e etanol, usando catalisadores heterogêneos encontram-se resumidas na tabela 1.

Tabela 1: Experiências de produção de biodiesel a partir de OAU e etanol, com catalisadores heterogêneos (tempo de reacção de 72h)

Catalisador	$m_{\text{catalisador}}$ (g)	$m_{\text{óleo}}$ (g)	m_{etanol} (g)	T (°C)	m_{biod}^* (g)	Ensaio
Amberlyt XAD 16	2,08	200,5	63,2	81,4	70,5 [#]	1
	2,23	200,9	63,3	81,6	71,5 [#]	2
	2,16	200,2	63,1	81,5	70,1 [#]	3
	2,09	200,7	63,1	81,1	69,6 [#]	4
Duolite C-20	2,00	205,0	63,9	81,3	119,0	5
	3,00	203,0	63,3	81,9	145,6	6
Dowex Marathon C	2,16	201,0	63,5	81,4	102,1	7
	3,17	202,0	63,2	81,9	135,1	8
Amberlyst 36	5,02	200,4	63,5	83,5	155,5	9
	2,00	201,2	63,3	82,5	107,5	10
Resíduo rico em ZnO	6,75	200,6	67,2	85,5	101,3	11
	6,68	200,3	43,7	85,5	45,5 [#]	12
KOH [§]	2,67	200,1	43,9	85,0	126,9	13

* A mistura reagente quente foi transferida para um balão de decantação, após filtração para remoção do catalisador.

[#] A fase leve (rica em éster etílicos (FAEE)) tinha um cheiro intenso a etanol e uma coloração amarelo muito claro, transparente.

[§] Este foi o ensaio padrão. O tempo de reacção foi de apenas 62h.

Nos ensaios 1 a 4, em que o catalisador foi a resina Amberlyt XAD 16, a quantidade de fase leve produzida foi muito pequena. Além da baixa quantidade, também se constatou que a fase leve tinha um forte cheiro a etanol, o que indicava uma baixa conversão do OAU a biodiesel. A massa específica deste produto também era inferior a $0,81 \text{ g/cm}^3$, outro indício de que o teor da fase leve em FAEE era muito baixo.

Nos ensaios 4 e 5, o catalisador usado foi a resina catiónica ácida Duolite C-20, tendo sido possível obter uma quantidade de fase leve substancialmente maior do que a que foi obtida usando o catalisador Amberlyt XAD 16. A utilização de uma maior razão mássica óleo: catalisador provocou uma redução na produção de FAEE, já que a quantidade de fase leve obtida foi menor para a menor quantidade de catalisador utilizado na transesterificação. Apesar de a fase leve ter uma massa específica de cerca de $0,83 \text{ g/cm}^3$, ainda se suspeitou da presença de uma quantidade apreciável de álcool nesta fase, uma vez que ainda era possível identificar um ligeiro odor a etanol.

Embora nos ensaios 7 e 8 se tenha obtido uma quantidade de fase leve bastante maior do que a obtida nos ensaios 1 a 4, a produção de FAEE com Dowex Marathon C parece ser ligeiramente inferior à que se obteve usando Duolite C-20.

A resina Amberlyst 36 utilizada nos ensaios 9 e 10, permitiu obter uma produção de "biodiesel" intermédia entre as obtidas com os catalisadores Dowex Marathon C e Duolite C-20. A utilização de maior quantidade de catalisador permitiu obter uma produção maior de FAEE. No entanto, a massa específica da fase leve era um pouco superior à dos produtos obtidos com as outras resinas (cerca de $0,86$).

O ensaio 12, em que foi usado o catalisador rico em ZnO, não produziu uma grande quantidade de biodiesel. Se compararmos com a quantidade de biodiesel obtido no ensaio 11, poderemos concluir que neste a reacção é bastante mais completa. O motivo para justificar esta diferença parece poder ser atribuído ao maior excesso de etanol usado no ensaio 11, que ajuda a deslocar o equilíbrio no sentido da produção de FAEE. Apesar da produção de biodiesel usando este catalisador ser inferior à obtida usando os catalisadores catiónicos ácidos, o processo torna-se atraente já que se trata de um resíduo que pode ser obtido a muito baixo custo. No entanto, uma vez que se trata de um pó finamente dividido, a separação deste catalisador da mistura reaccional é uma etapa mais exigente do que a separação dos restantes catalisadores heterogéneos usados neste estudo (que são pequenas partículas esféricas com pelo menos $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro).



Figura 3 – Separação de fases observada nos ensaios em que foi usada: a) Duolite C-20 e b) resíduo com ZnO como catalisador. Note-se que, no caso deste último, a filtração era indispensável para remover o catalisador enquanto no caso da Duolite (e dos restantes catalisadores), a maior parte das partículas podiam ser removidas deixando-as depositar no fundo do vaso de reacção e vertendo depois a mistura para o funil de decantação.

CONCLUSÃO

Neste estudo procedeu-se ao teste de diversos catalisadores heterogéneos na produção de biodiesel a partir de OAU e etanol.

De entre todos os catalisadores testados, aquele que se revelou menos adequado foi a Amberlyst XAD 16, um adsorvente não iónico e hidrofóbico.

As resinas catiónicas que foram usadas neste estudo não apresentaram comportamentos significativamente distintos, pelo menos na gama de condições testadas. No entanto, a Duolite C-20 e a Amberlyst 36 parecem ter boas potencialidades como catalisadores na transesterificação do OAU.

Finalmente, a utilização de resíduo rico em ZnO revelou-se bastante atractiva, do ponto de vista dos rendimentos obtidos face ao custo do catalisador. No entanto, conforme anteriormente exposto, a remoção do pó catalisador é substancialmente mais difícil e morosa do que a dos restantes catalisadores.

A utilização de temperaturas elevadas, que favorecem a reacção, está também condicionada aos limites máximos suportados pelos catalisadores. Se no caso do resíduo contendo ZnO isso não é um problema, no caso dos catalisadores poliméricos testados (gel, resina, etc.) a máxima temperatura de operação pode ser da ordem dos 90 a 100 °C, e noutros casos menor.

O produto da reacção apresentava um pH próximo da neutralidade, ao contrário dos produtos de reacção que se obtém em catálise homogénea.

Face à complexidade, morosidade e custos dos processos de separação que devem ser aplicados para purificar o biodiesel nos processos que usam catálise homogénea (remoção da glicerina, neutralização e remoção de sabão e outras impurezas), a utilização da catálise heterogénea é bastante vantajosa, sendo no entanto necessário desenvolver mais estudos quer para testar outros potenciais catalisadores heterogéneos, quer para otimizar as condições operatórias quando se utilizam os catalisadores usados neste estudo, quer ainda para avaliar a desactivação dos catalisadores no uso prolongado/reutilização dos mesmos.

Agradecimentos

Os autores exprimem o seu agradecimento à Rohm & Haas, que gentilmente cedeu a resina Amberlyst 36.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. and Santacesaria, E. (2006). Transesterification of Soybean oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**(9), 3009-3014.

Kiss, A.A., Dimian, A.C. and Rothenberg, G. (2005). Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production-Towards Sustainable Energy; *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 75–81

Silva, R., Sousa, M., Santos R. and Marques, H. (2006). *Inovdiesel – Produção de Biodiesel*. Projecto de Licenciatura em Eng^a Química – Tecnologias de Protecção Ambiental, ISEP, DEQ, Setembro.

Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J. and Goff, M.J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **257**, 213-223

Vicente G., Coteron A., Martinez M. and Aracil J. (1998). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, **8**, 29-35

Xie, W., Peng, H. and Chen, L. (2006). Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **300**, 67–74.