PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR CATÁLISE ENZIMÁTICA E ETANOL

Vieira, A. [1], Simões, B. [1], Caetano, N.S. [2]

[1] Instituto Superior de Engenharia do Porto, R. Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, 1020722@isep.ipp.pt, 1020084@isep.ipp.pt
[2] CIETI/DEQ/ISEP e LEPAE/DEQ/ISEP, R. Dr. Ant. Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, nsc@isep.ipp.pt

Resumo

Neste trabalho pretendeu-se produzir esteres etílicos (biodiesel), a partir de um óleo alimentar e etanol, por catálise enzimática – usou-se uma enzima suportada, Lipozyme TL IM, da Novozymes – tendo sido estudada a influência de diversas variáveis, num total de 18 ensaios: pureza do álcool (etanol absoluto, etanol 96% v/v e etanol 70% v/v), temperatura de reacção (35/38°C ou 50/55°C) e a razão mássica óleo: catalisador (42,9:1 e 30:1). O produto da reacção foi submetido a um tratamento para remoção do glicerol formado e secagem por adsorção em terras de diatomáceas.

Nos produtos analisados, o índice de acidez situou-se entre 0,8 e 12,3 mg KOH/g de amostra, para os 12 primeiros ensaios e entre 2,81e 1,07 mg KOH/g de amostra para os restantes 6 ensaios (tendo sido obtido o valor de 1,6 mg KOH/g de amostra para um ensaio padrão por catálise homogénea com NaOH). Estes valores são demasiado elevados face ao estipulado na norma de referência, EN 14214 (<0,5 mg KOH/g).

No que diz respeito ao índice de iodo, o óleo apresentava um valor de 158,4 g iodo/100g de amostra. Nas amostras de biodiesel produzido pela via enzimática os valores do índice de iodo situaram-se entre 108 e 146 g iodo/100g de amostra, e na amostra de biodiesel produzido por catálise homogénea foi de 133,7 g iodo/100g de amostra. Nas últimas amostras de biodiesel produzido à temperatura mais elevada, o índice de iodo encontrava-se entre 102,8 e 137,05 g iodo/100g (o valor máximo de referência da EN 14214 é de 120 g iodo/100 g).

Refira-se que, em relação aos outros parâmetros estudados, a densidade a 20ºC, determinada para o óleo foi de 900g/cm^3, e para as amostras de biodiesel produzido por catálise enzimática situava-se entre 892 e 917 g/cm^3 sendo de 890 g/cm^3 para o biodiesel produzido por catálise homogénea. Pode-se portanto concluir que, no que diz respeito à densidade, ela apresenta alguns valores compatíveis com a EN 14214 (< 120 g iodo/100g) e outros fora das especificações.

Foi também avaliada a viscosidade (a 40ºC) das diversas amostras de biodiesel, estando os valores de viscosidade compreendidos entre 8,0 e 29,7 mm^2/s. Ainda é necessário proceder a mais estudos para optimizar a produção de biodiesel com qualidade compatível com o estipulado na norma EN 14214.

Palavras-chave: Laboratório de Tecnologia Ambiental IV, Biodiesel, Catálise heterogénea, Catálise enzimática, Esteres etílicos

Índice

1. Introdução 2
1.1 Biodiesel 2
1.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel 2
2. Procedimento experimental 2
2.1 Reagentes e Materiais 2
2.2 Esquema de montagem 3
2.3 Produção laboratorial de biodiesel a partir de etanol e óleo vegetal por catálise enzimática 4
2.4 Determinação do Índice de Iodo. 5
2.5 Determinação do Índice de Acidez 5
2.6 Determinação da Viscosidade Dinâmica 5
2.7 Determinação do rendimento por diferença de massas 6
2.8 Leitura do pH 6
3. Resultados experimentais 6
3.1 Caracterização do óleo para produção de biodiesel 6
3.2 Caracterização do biodiesel produzido 6
3.3 Caracterização do biodiesel produzido com etanol a 96% e à temperatura de cerca de 55ºC 7
4. Conclusões 7
5. Sugestões para Trabalhos Futuros 8
6. Agradecimentos 8
7. Bibliografia 8

1. Introdução

Os biocombustíveis deverão exercer um papel muito importante mundialmente no futuro, motivada principalmente por considerações de ordem ambiental, pela elevação dos preços do petróleo no mercado internacional e pela incerteza na oferta de combustíveis fósseis num médio e longo prazo.

1.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos e pode ser produzido a partir de uma grande variedade de óleos vegetais e gorduras animais, pelo processo de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), tal como representado na Figura 1.

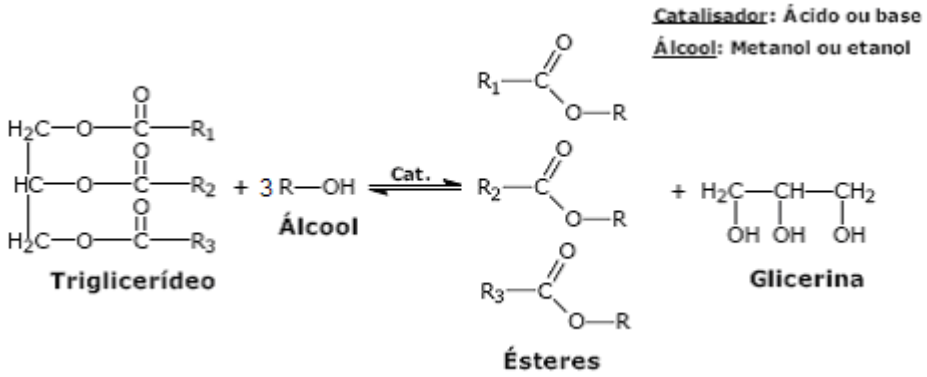

Figura 1- Reacção de Transesterificação de triglicerídeos com álcool (Prof. MSc. Marcos Villela Barcza).

O biodiesel constitui uma alternativa ao diesel, não obrigando os motores a sofrer alterações significativas. Pode ser utilizado na forma pura (B100) e, devido a ser um produto miscível, em qualquer percentagem de mistura com diesel (B50, B20, etc.). Com a sua utilização, a vida útil de um motor pode aumentar, visto o biodiesel ser um óptimo lubrificante.

A cor e o odor do biodiesel variam um pouco em relação ao óleo vegetal escolhido como matéria-prima. Em geral, o produto é amarelo podendo ser muito claro ou mesmo alaranjado. O odor é parecido com o do óleo vegetal de origem.

Actualmente, o método utilizado na produção de biodiesel é a transesterificação de fontes biológicas renováveis tais como os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (metanol ou etanol), levando à formação de glicerina e de ésteres.

A sua produção pode ser através de catálise homogénea ou heterogénea. A catálise homogénea divide-se em catálise ácida ou básica, a heterogénea utiliza catalisadores heterogéneos como as enzimas, silicato de titânio, compostos de metais alcalino-terrosos, resinas permutadoras, entre outros.

A catálise heterogénea é mais vantajosa pois obtém-se uma glicerina de maior pureza, mas apresenta custos mais elevados de investimento inicial, em virtude do elevado preço dos catalisadores, o que representa uma grande desvantagem.

1.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel

As principais vantagens do biodiesel são: apresenta baixo risco de explosão (ponto de auto ignição 176ºC) o que permite fácil transporte e armazenamento; é uma fonte de energia renovável que pode dar um contributo importante na redução do consumo dos combustíveis fósseis e decompõe-se facilmente por via biológica em caso de acidente.

As suas desvantagens são: aumento das emissões de NO_x; elevada quantidade de glicerina obtida como subproduto da produção de biodiesel (que só consegue ser introduzida no mercado a preços inferiores aos actuais).

2. Procedimento experimental

2.1 Reagentes e Materiais

No presente trabalho foi usado óleo alimentar da marca ARO. Trata-se de um óleo alimentar que contém milho transgénico. O álcool usado no trabalho tinha três especificações distintas: Etanol absoluto (99,6%, Carlos Erba Reagents), Etanol a 96% (Carlos Erba Reagents) e Etanol a 70% (Carlos Erba Reagents) (% v/v). Também foi usado NaOH em pastilhas (comercial, Laboratório MaiaLab, Lda) e glicerina (pura, Absolve - José Manuel dos Santos Lda). O catalizador, era uma lipase suportada (Lipozyme TL IM), gentilmente oferecida pela Novozymes**.** A enzima Lipozyme é obtida a partir de uma reacção de transesterificação. Esta é produzida por imobilização microbiana de uma lipase a partir de um Thermomyces lanuginosus granulada sílica transportadora. A lipase é obtida por fermentação submersa do microrganismo Aspergillus oryzae geneticamente modificado. Tem como

características de aspecto granulado castanho claro e como característica química do componente activo proteína enzimática.

.

Nas caracterizações efectuadas foram usados diversos reagentes: ciclohexano (Merck), ácido acético glacial (Pronolab), reagente de Wijs (Panreac), solução de iodeto de potássio (100g/l), solução padrão de tiossulfato de sódio pentahidratado (0,1 mol/l), cozimento de amido, éter dietílico (José M. Vaz Pereira S.A.), tolueno (Panreac), etanol a 96% (Carlos Erba Reagents), solução indicadora de Fenolftlaína e solução padrão hidróxido de potássio 0,1M.

Outros materiais incluem frascos de vidro autoclaváveis com tampa de roscar de 500 mL; barras magnéticas, funis magnéticos, bomba de vácuo (KNF Neuberger, N035AM.18), placa de aquecimento e agitação magnética multiposições (P-Selecta, Multimatic – 9N); balança (Kern ALJ2204), goblés, âmpolas de decantação, matrazes, kitasato, viscosímetro (Schott Gerate, K300) com banho termostático (P-Selecta, Unitronic OR), filtros de papel qualitativo (Albet, DP400 07), densímetro (Instruments Doujardin Salleron, 800-900 e 900-1000 Kg/m^3), etc.

2.2 Esquema de montagem

A transesterificação foi efectuada em frascos de vidro fechados com tampa de roscar, sendo a agitação feita por intermédio de placa de agitação magnética, com aquecimento, tal como se representa na Figura 2.

Figura 2- Sistema de agitação da mistura reagente em frascos fechados a 55ºC com agitação magnética e aquecimento.

Figura 3- Frascos com produto da transesterificação após agitação magnética a 55ºC.

Após o período de reacção os frascos eram retirados da agitação e aquecimento, deixava-se decantar a mistura de modo a separar mais facilmente a Enzima suportada (figura 4), procedendo-se de seguida à filtração para recuperação da enzima (figura 5).

Figura 4 - Produto de reacção após agitação magnética em frasco fechado a 55ºC.

Figura 5- Separação da enzima, por filtração.

De seguida, procedia-se à remoção da glicerina formada. Para tal, misturava-se numa âmpola de decantação com o produto da reacção, cerca de 25% do óleo inicial (p/p) de glicerina pura. Procedia-se de seguida à recuperação da glicerina adicionada, juntamente com a glicerina produzida na reacção, após decantação (figuras 6 e 7).

Figura 6- Aspecto do biodiesel bruto após adição de glicerina e agitação

Figura 7- Separação das fases biodiesel: glicerina.

2.3 Produção laboratorial de biodiesel a partir de etanol e óleo vegetal por catálise enzimática

1- Pesar 300g de óleo para um frasco de 500 mL;
2- Colocar o frasco fechado num banho termostatizado a 35/38ºC ou 50/55ªC com agitação (≈ 70rpm);
3- Pesar 7g/10g de uma enzima em estudo num gobelé de 400mL;
4- Pesar 52g de etanol, adicionar à enzima e dissolver;
5- Retirar o frasco do banho termostatizado e adicionar a mistura etanol/enzima ao óleo e agitar bem;
6- Recolocar o frasco bem fechado numa placa de aquecimento e deixar reagir cerca de 24horas, a 35/38ºC ou 50/55ªC com agitação;
7- Após a reacção, retirar o frasco, filtrar a enzima, deixar arrefecer e guardar a mistura enzima/glicerina num gobelé para posterior recuperação da enzima;
8- Colocar a mistura de reacção numa âmpola de decantação, juntar 75ml de glicerina, agitar e aguardar algum tempo para se dar a separação completa das fases;
9- Retirar, com a ajuda de um gobelé, a fase mais densa (glicerina) e guardar num frasco de resíduos, para posterior recuperação;
10- Adicionar 2g de terra de diatomáceas ao biodisel, aguardar cerca de 30min e de seguida efectuar uma filtração em vácuo;
11- Guardar o biodiesel num frasco fechado.

2.4 Determinação do Índice de Iodo.

A determinação do Índice de Iodo foi feita pelo método de Wijs – usando os procedimentos da norma EN 14111:2003

2.5 Determinação do Índice de Acidez

A determinação do Índice de Acidez foi feita de acordo com os procedimentos da norma EN 14104:2003.

2.6 Determinação da Viscosidade Dinâmica

A determinação da viscosidade foi feita de acordo com os procedimentos da norma EN ISO 3104.

Material:

Viscosímetro capilar (marca: Cannon Fenske), Gobelés, Cronómetro

Reagentes:

Água, Acetona pura (José M. Vaz Pereira S.A.) para lavagem, Amostra problema

Preparação da amostra:

Amostras de baixa viscosidade deverão atravessar um filtro de vidro de porosidade 2-4 (10 – 100 μm), antes de ser efectuada a medição.

Líquidos de elevada viscosidade, deverão passar através de um filtro de 0,3 mm de poro.

Amostras cuja temperatura mínima à qual ainda escoam (pour point) não for pelo menos igual a 30 ºC abaixo da temperatura do teste, deverão ser aquecidas até 50ºC, antes de ser efectuada a medição.

Selecção do Capilar

O diâmetro do capilar deverá ser seleccionado, para que a incerteza inerente à correcção de Hagenbach não exceda o erro permitido para a medição do tempo (ver tabela).

Para medições precisas, um tempo de refluxo cuja correcção em segundos se encontra entre parêntesis, não se deverá aplicar. Alternativamente sugere-se seleccionar um viscosímetro com um diâmetro de capilar inferior.

Limpeza do viscosímetro

Antes de usar pela primeira vez, lavar com acetona pura.

Deverá estar completamente seco e livre de pó antes de ser utilizado.

Determinação da viscosidade

a) Líquidos transparentes

i. Enchimento do viscosímetro e condicionamento da amostra

- Posicionar o viscosímetro em posição invertida.
- Mergulhar o tubo (1) no líquido a ser ensaiado, enquanto se aplica sucção no tubo (2): esperar até que o líquido atinja a marca (4).
- Montar o viscosímetro na posição apropriada, imerso num banho de água com controlo de temperatura.

Nota: Para obter o grau de precisão de medição do viscosímetro, o banho deverá ser capaz de manter a temperatura até 0,01 ºC. A medição deverá ser realizada após um tempo de equilíbrio de aproximadamente 10 minutos.

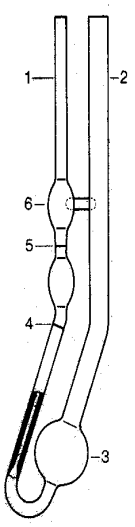

Figura 8 - Viscosímetro capilar (marca: Cannon Fenske) usado para determinação da viscosidade.

ii. Medição manual

- Com o auxílio de um sugador, trazer o líquido que está no bolbo (3) de volta ao bolbo (6).
- Então, medir o tempo de escoamento entre as marcas (5) e (4). A medição poderá ser repetida várias vezes.

2.7 Determinação do rendimento por diferença de massas

O cálculo do rendimento foi determinado pela razão entre a massa de biodiesel obtido experimentalmente e a massa de biodiesel que se deveria obter teoricamente (estequiométrica).

2.8 Leitura do pH

A leitura de pH foi realizada directamente na amostra com um medidor de pH (Metrohm, 632 pH_meter).

3. Resultados experimentais

3.1 Caracterização do óleo para produção de biodiesel

Na tabela seguinte apresenta-se a caracterização do óleo vegetal usado nos ensaios.

Tabela 1- Caracterísiticas do óleo para a produção de biodiesel.

Parâmetro	Densidade (Kg/m^3)	Nºacidez (KOH/g)	Indice de Iodo (g iodo/100g
	920	0,33	158,4

De seguida vão ser apresentadas as condições usadas nos diversos ensaios.
Após uma análise dos resultados para identificação das condições mais favoráveis procedeu-se novamente à realização de mais ensaios.
Na tabela seguinte encontram-se resumidas as várias condições de ensaio para a produção de biodiesel.

Tabela 2- Condições experimentais usadas nos vários ensaios efectuados para produção de biodiesel.

Ensaio	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15[1]**	**16**	**17**	**18[2]**
Massa de enzima (g)	7	7	10	10	10	10	7	7	7	7	10	10	10	10	7	7	7	10
Pureza do Etanol(%v/v)	100	100	100	100	96	96	96	96	70	70	70	70	96	96	96	96	96	96
Razão molar Óleo: etanol	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:5	1:3	1:3
Temperatura (°C)	37	37	36	37	36	37	37	37	37	37	37	37	54	55	54	54	54	54

3.2 Caracterização do biodiesel produzido

O produto final obtido após a lavagem com glicerina e a secagem com adsorvente (terras de diatomáceas) foi filtrado num sistema de vácuo. Após a purificação do biodiesel, procedeu-se à sua caracterização

Tabela 3- Valores obtidos para os parâmetros analisados no biodiesel resultante dos primeiros 12 ensaios

Ensaio	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Nº acidez (mg KOH/g)	3,25	0,86	1,06	2,22	0,76	8,88	8,33	9,28	5,34	3,81	2,72	12,13
Densidade (kg/m^3)	900	898	892	900	915	900	900	895	915	916	917	906
pH	6,79	6,66	6,27	6,17	6,48	6,53	5,64	5,02	6,82	6,71	6,97	7,22
μ (mm^2/s)	9,96	10,5	7,99	9,43	24,9	18,9	18,3	22,1	23, 9	25,3	28,8	22,6
Índice de iodo g iodo/100g	145,6	108,7	115,1	127,2	133,6	136,6	125,5	140,0	140,2	113,5	130,5	144,6

[1] Com Enzima reutilizada

Após a análise aos resultados experimentais dos primeiros 12 ensaios, concluiu-se que os melhores resultados foram obtidos para os ensaios em que foi usado etanol a 96% (v/v).

Em seguida são representados os valores obtidos nos 6 ensaios realizados posteriormente com etanol a 96% e uma temperatura de reacção de 55ºC.

3.3 Caracterização do biodiesel produzido com etanol a 96% e à temperatura de cerca de 55ºC

Na tabela seguinte apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros analisados na caracterização do biodiesel produzido com etanol a 96%, à temperatura de 55 ºC.

Tabela 4- Valores obtidos para os parâmetros analisados no biodiesel resultante dos últimos 6 ensaios.

Ensaio	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
Nº acidez (mg KOH/g)	2,81	1,68	1,07	1,14	1,84	1,16
Densidade (kg/m^3)	913	915	920	917	912	920
pH	5,20	6,67	6,67	7,05	7,00	6,38
μ (mm^2/s)	25,6	19,4	29,1	23,0	17,4	29,7
Índice de iodo g iodo/100g	107,2	116,6	102,8	113,5	123,2	137,1
η (%)	89,5	90,0	89,8	90,5	90,4	90,6

4. Conclusões

Este trabalho teve como objectivo a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal e etanol, por catálise heterogénea usando a enzima suportada Lipozyme TL IM, da Novozymes.

Durante o trabalho experimental realizaram-se vários ensaios com etanol nos quais se fez variar a temperatura de operação (35/38°C e 50/55°C), a pureza do álcool (expressa pelo teor de álcool em percentagem em volume, 99,6%, 96% e 70%), a quantidade de enzima (7g e 10 g) e a razão molar óleo: álcool (1:3 e 1:5) e , para um tempo de reacção de 24h. Também se realizaram dois ensaios em que a enzima já tinha sido usada em testes anteriores

Inicialmente realizaram-se vários ensaios, obtendo-se diferentes amostras de biodiesel. Em seguida procedeu-se à sua análise para identificação dos melhores resultados e voltou-se a repeti-los novamente. Pode-se assim concluir que os melhores resultados foram obtidos quando o álcool usado foi o etanol a 96% (v/v).

O número de acidez, para os doze primeiros ensaios, situou-se entre 0,8 e 12,3 mg KOH/g de amostra e para os restantes entre 2,81e 1,07 mg KOH/g de amostra. De acordo com a legislação o número de acidez tem como limite máximo 0,50 mg KOH/g, o que não se verificou para nenhuma das amostras. Tal facto deve ter sido causado por se usar água desmineralizada e não água destilada para a obtenção do álcool a 70%. Os iões contidos na água destilada podem ter interferido na acidez das amostras do biodiesel.

No que diz respeito ao índice de iodo, o óleo apresentava um valor de 158,4g iodo/100g de amostra.

Nas amostras de biodiesel produzido pela via enzimática os valores para o índice de iodo situaram-se entre 108 e 146g iodo/100g de amostra, e na amostra de biodiesel produzido por catálise homogénea foi de 133,7g iodo/100g de amostra. Nas últimas amostras de biodiesel o índice de iodo encontrou-se entre 102,8 e 137,1 g iodo/100g. De acordo com a norma em vigor (EN 14124) quase todas as amostras de biodiesel se encontram fora dos limites uma vez que o máximo é de 120g iodo/100g amostra.

Quanto à densidade, foi determinada a uma temperatura ambiente de cerca de 20ºC, e relativamente à norma em vigor (EN 14214) que indica uma temperatura de referência de 15ºC tem, de se efectuar uma correlação para 20ºC. Face a esta correcção, todas as amostras se situam dentro dos parâmetros da referida norma, estando compreendido entre 895 e 900 kg/m^3. Analisando todos os valores da densidade, conclui-se que aqueles em que se obtém densidade mais elevada são os correspondentes aos ensaios em que a enzima era reutilizada; os restantes situam-se abaixo. Relativamente aos últimos 6 ensaios efectuados, o biodiesel resultante destes tem uma densidade maior que a dos restantes.

A viscosidade de todas as amostras de biodiesel situava-se entre os 8,0 até aos 29,7mm^2/s, sendo os ensaios efectuados com enzima reutilizada os que apresentam viscosidade mais elevada, e todos se encontram fora dos valores permitidos pela norma EN 14214, que diz que devem estar entre 3,50 e 5,00 mm^2/s.

Relativamente ao pH do biodiesel, a maioria dos valores situa-se pelos 6 e 7, com a excepção dos ensaios 7, 8 e 13 que se situam abaixo.

O rendimento foi determinado para os ensaios que do ponto de vista económico, uma vês que o álcool a 96% é mais barato e de acordo com os resultados anteriores são os melhores. Então pode ser considerado como bom o rendimento pois encontra-se na casa dos 90%, o que significa que é grande a conversão de óleo em biodiesel, e que temos poucas perdas. No entanto, para confirmar os valores do rendimento, seria necessário efectuar uma caracterização mais completa do biodiesel, nomeadamente no que diz respeito ao teor de esteres etílicos.

5. Sugestões para Trabalhos Futuros

Futuramente pode-se estudar mais parâmetros do biodiesel, testar com água destilada quando se faz a diluição do álcool a 100% para 70% para eliminar que altere valores paramétricos.

6. Agradecimentos

Agradecemos a todos quantos contribuíram para a ajuda da elaboração deste trabalho.

7. Bibliografia

Decreto - Lei nº 106/2005 de 29 de Junho, Artigo 10º

H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, 2001. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**: 5, 405-416

K. Komers, R. Stloukal, J. Machek, F. Skopal, 2001. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** 363-371

Norma Europeia EN 14104; Fat and Oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of acid value; Abril 2003

Norma Europeia EN 14111; Fat and Oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value; Abril 2003