

CAPÍTULO 2

VALORIZAÇÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS EM BIODIESEL UTILIZANDO COMO CATALISADOR UMA RESINA BÁSICA

Actualmente, as elevadas quantidades e o custo reduzido dos óleos alimentares usados, que são recolhidos em habitações e restaurantes, ou são utilizados na alimentação animal ou são eliminados indiscriminadamente, causando graves danos ao nível de poluição ambiental. Neste contexto, os óleos alimentares usados, representam um elevado potencial como uma alternativa de baixo custo de matéria-prima para a produção de biodiesel, o que poderia, em parte, diminuir a dependência de combustíveis derivados do petróleo. A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados tem sido avaliada com recurso a catalisadores heterogéneos, nomeadamente, resinas [75, 128], zeólitos [129, 130], SBA-15 com grupos ácido sulfónico [131], estearato de zinco em sílica [132], derivados de hidratos de carbono com ácidos sulfónicos [133], com resultados promissores.

Neste capítulo estudou-se a transesterificação de óleos alimentares usados com metanol, usando como catalisador a Amberlite® IRA96 [134], uma resina macroreticular aniónica.

2.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.1.1 - Preparação do catalisador

O óleo alimentar usado (OAU) foi obtido a partir de consumidores domésticos.

A resina de troca aniónica usada neste estudo foi a Amberlite IRA96, adquirida na Sigma Chem. Co. (Rohm and Haas).

A resina, usada como catalisador, foi lavada numa primeira fase com metanol para remover quaisquer vestígios de água que possam estar

adsorvidos na matriz da mesma, evitando o colapso da estrutura dos poros da resina em processos subsequentes de secagem. O catalisador, após a referida lavagem, foi sujeito a um processo de secagem sob vácuo, numa estufa a 100°C, durante 6 horas. O catalisador seco foi acondicionado num exsiccador até à sua utilização. As principais propriedades do catalisador usado na reacção de transesterificação, a Amberlite IRA96, estão descritas na tabela 2.1 [134].

Tabela 2.1 - Resumo das propriedades físicas e químicas do catalisador, Amberlite IRA96.

| Amberlite IRA96 | |
|--|--|
| Tipo | Resina de troca aniónica |
| Matriz | Estireno-divinilbenzeno (macroreticular) |
| Grupo funcional | Amina terciária |
| Forma iónica original | Base livre |
| Capacidade total de troca | 1.25 eq/L |
| Estabilidade (gama de pH) | 0-7 |
| Diâmetro médio dos poros (4V/A) | 0.4192 µm |
| Área total dos poros | 5.006 m ² /g |

2.1.2 - Caracterização do catalisador

A quantidade total de grupos básicos existentes na Amberlite IRA96 foi determinada por titulação ácido-base clássica.

Uma amostra de resina (massa= 0,1 g) foi colocada em 10 mL de uma solução aquosa de HCl (0,1 M), sob agitação magnética, durante 24 horas. Após este período, a quantidade de H^+ foi calculada após titulação com NaOH (0,025M).

2.1.3 - Ensaio catalíticos

Os ensaios catalíticos foram efectuados num balão de três tubuladuras, com agitação magnética, a 60 °C. Num ensaio típico, o balão foi carregado com 30 mL de metanol e 1,0 g de catalisador. As reacções foram iniciadas, após estabilização da temperatura, por adição de 2,5 mL de óleo alimentar usado (OAU).

A activação da resina, antes de cada utilização, é efectuada através de três tratamentos com NaOH (1M), cada um com a duração de 1 hora, seguidos de lavagens com água destilada até pH neutro. Após as lavagens, a resina é submetida a um processo de secagem, sob vácuo, a uma temperatura de 80°C, durante a noite.

O método de regeneração da resina, para ensaios consecutivos, compreende, após a filtração da resina usada no ensaio experimental, dois procedimentos: (1) lavagem com metanol e acetona para remover os compostos orgânicos que eventualmente possam estar a obstruir os locais activos da resina; (2) regeneração da resina com uma solução de NaOH (1M) para repor os grupos amino, seguida de lavagem com água.

O undecano foi usado como padrão interno. As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por GC, usando um cromatógrafo Hewlett-Packard, equipado com uma coluna HP-5 (15 m x 0.53 mm).

A tabela 2.2 mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector 250°C e a temperatura do detector 280°C. A identificação dos produtos de reacção foi efectuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 800, operando por impacto electrónico a 70 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando He como gás de arraste.

Tabela 2.2 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gás-líquido.

| Parâmetro | Valor |
|----------------------------------|--------------|
| Temperatura inicial | 80°C |
| Isotérmica 1 | 1 min. |
| Velocidade de aquecimento | 30°C/min |
| Temperatura intermédia | 100°C |
| Isotérmica 2 | 4 min |
| Velocidade de aquecimento | 30°C/min |
| Temperatura final | 220°C |
| Isotérmica 2 | 10 min |

A tabela 2.3 exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o palmitato de metilo, utilizando undecano como padrão interno.

Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do produto e do padrão interno em função das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$n_i/n_u = F_r \times (A_i/A_u)$$

em que n_i e n_u são o número de moles das espécies i e undecano respectivamente, e A_i e A_u são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas das espécies i e undecano, respectivamente.

Tabela 2.3 – Exemplo de factor de resposta de um dos principais componentes da mistura reaccional, na cromatografia gás-líquido.

| Composto | Factor de resposta | Coefficiente de correlação |
|---------------------|--------------------|----------------------------|
| Palmitato de metilo | 0,8252 | 0,9993 |

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de transesterificação consiste numa sequência de três reacções reversíveis consecutivas. Neste processo, de uma forma geral, os triglicéridos são transformados em diglicéridos, seguidos da conversão destes em monoglicéridos. Os glicéridos são convertidos em glicerol,

gerando uma molécula de éster em cada passo reaccional (Figura 1.1, pág. 9).

2.2.1 – Estudos reaccionais

Com o objectivo de avaliar a influência das resistências externas à transferência de massa, foram realizados diferentes ensaios com variações de velocidades de agitação. Observou-se que a actividade catalítica da resina tende a manter-se constante, quando a velocidade de agitação é superior a 600 rpm, sugerindo assim, uma boa mistura e uma redução dos possíveis problemas de transferência de massa (Figura 2.1).

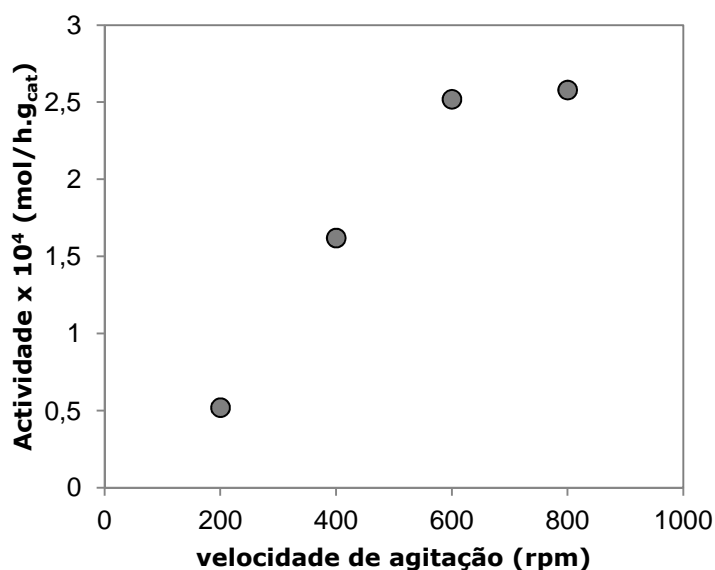


Figura 2.1 – Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Efeito da velocidade de agitação na actividade catalítica da resina. Condições reaccionais: razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281; T = 60°C, carga de catalisador = 1.0 g.

A figura 2.2 apresenta a concentração de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) *versus* tempo (h), na transesterificação de óleos alimentares usados com metanol. As linhas contínuas representam o modelo ajustado aos pontos dos dados.

Observa-se que o modelo cinético ajusta-se muito bem aos valores experimentais. Os parâmetros do modelo, k_1 , k_2 e k_3 , apresentam valores de 0.002860, 0.003121 e 0.004884 $\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente. Observa-se igualmente que $k_1 < k_2 < k_3$, o que pode ser explicado devido à dimensão molecular dos monoglicéridos, diglicéridos e triglicéridos. O tamanho dos monoglicéridos é manifestamente inferior ao dos diglicéridos e ao dos triglicéridos. Como a velocidade da reacção é dependente da concentração dos reagentes, uma elevada concentração de monoglicéridos promove uma elevada velocidade reaccional.

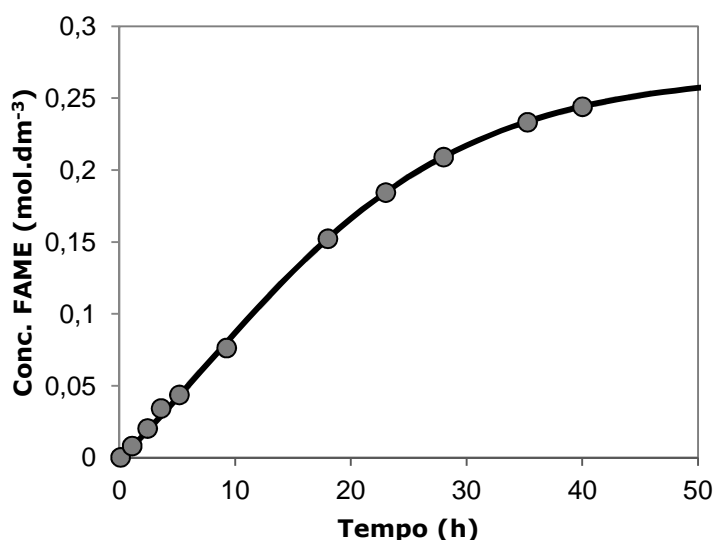


Figura 2.2 – Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Concentração de FAME ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) *versus* tempo (h). Condições reaccionais: razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281; $T = 60^\circ\text{C}$, carga de catalisador = 1.0 g. As linhas contínuas representam o modelo ajustado aos dados experimentais.

Com o intuito de otimizar as condições reaccionais, para a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica, avaliou-se o efeito de diferentes parâmetros, como:

- massa do catalisador;
- razão molar entre quantidade de óleo alimentar usado e álcool;
- tamanho da cadeia carbonada do álcool e temperatura;
- quantidade inicial de ácidos gordos livres.

2.2.1.1 – Efeito da carga do catalisador

Com o objectivo de estudar o efeito da carga do catalisador na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados com metanol foram realizados diferentes ensaios experimentais. Os ensaios catalíticos foram realizados com diferentes cargas de catalisador, nomeadamente 0.25 e 1.00 g. A figura 2.3 apresenta o efeito da quantidade de catalisador na conversão de óleos alimentares usados em ésteres metílicos de ácidos gordos, usando como catalisador uma resina básica, a 60°C. A avaliação da figura 2.3 permite facilmente constatar que quanto maior é a quantidade de catalisador usada, maior é a velocidade inicial. Este comportamento pode ser explicado devido ao aumento do número total de centros activos [128].

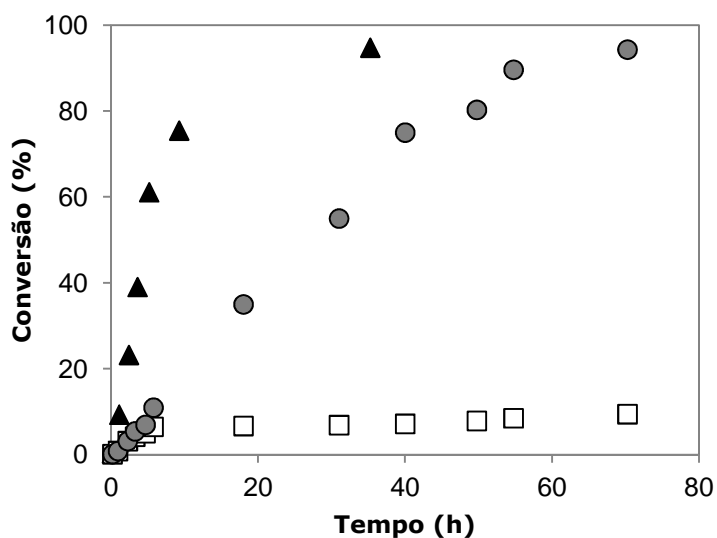


Figura 2.3 - Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Efeito da quantidade de catalisador. Conversão (%) *versus* tempo (h): (□) sem catalisador; (○) $m = 0.25\text{g}$; (▲) $m = 1.0\text{g}$. Condições reaccionais: razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281; $T = 60^\circ\text{C}$.

2.2.1.2 – Efeito do tamanho da cadeia carbonada do álcool e temperatura

Os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol. Devido ao baixo custo, o metanol é a primeira escolha para reacções esterificação / transesterificação. No entanto, o etanol surge como o candidato ideal para a síntese de um combustível totalmente biogerado, uma vez que é obtido a partir de fontes renováveis [14]. Nas reacções de transesterificação de triglicéridos e na reacção de esterificação de ácidos gordos, os ésteres metílicos, etílicos, propílicos e butílicos dos ácidos gordos estão na categoria do biodiesel, enquanto os ésteres hexílicos e octílicos fazem parte dos biolubrificantes [135].

A figura 2.4 apresenta o efeito do tipo de álcool (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol) na transesterificação de óleos alimentares usados a 60°C.

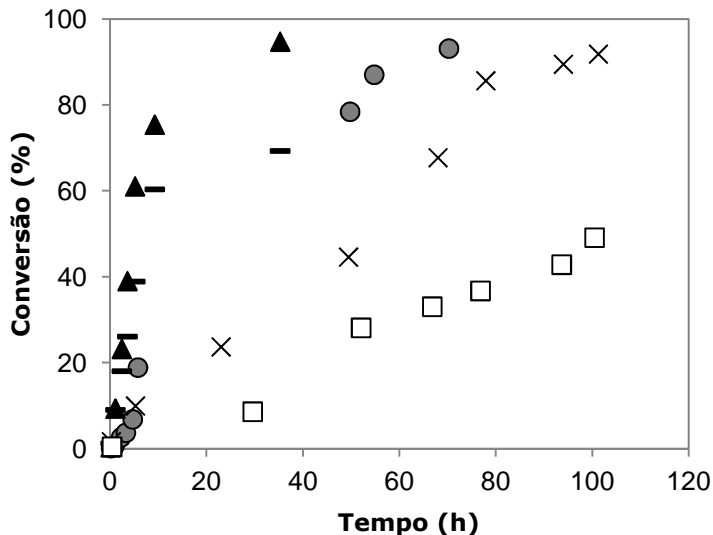


Figura 2.4 - Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Efeito do tamanho da cadeia carbonada do álcool e temperatura. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) Metanol (T = 60°C); (○) Etanol (T = 60°C); (x) 1-propanol (T = 60°C); (□) 1-butanol (T = 60°C); (-) Etanol (T = 80°C). Condições reaccionais: razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281; massa de catalisador = 1.0 g.

A avaliação da figura 2.4 permite facilmente constatar que com o aumento da cadeia carbonada do álcool há uma efectiva diminuição de conversão dos óleos alimentares usados em ésteres. Este comportamento pode ser explicado devido à diminuição da velocidade reaccional na ordem: metanol>etanol>1-propanol>1-butanol, uma vez que a reactividade nucleófila diminui igualmente na ordem: metil>etil>1-propil>1-butil. Resultados similares foram observados durante a transesterificação de óleo de sementes da árvore-da-borracha, com etanol, usando como catalisador Fe-Zn-1 [135].

Com o intuito de estudar o efeito da temperatura na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados com etanol, foram realizados diferentes ensaios. Observou-se que a conversão de óleos alimentares usados em ésteres etílicos de ácidos gordos aumenta com o aumento da temperatura de 60°C para 80°C (Figura 2.4). Resultados similares foram obtidos por Marchetti *et al.* [136].

2.2.1.3 – Efeito da razão molar entre quantidade de óleo alimentar usado e álcool

As transesterificações são reacções reversíveis. Só é possível obter uma conversão elevada se a reacção no sentido inverso for minimizada. Existem duas formas de minimizar a reacção no sentido inverso, que consistem na remoção contínua da água da mistura reaccional ou na utilização de um excesso de um dos reagentes (metanol). Neste sistema, não é fácil remover a água, uma vez que o ponto de ebulição do metanol (65 °C) é menor do que o ponto de ebulição da água (100 °C). No entanto, o uso de um excesso de metanol utilizado na reacção, não acarreta qualquer problema pois este pode facilmente ser recuperado e reutilizado.

Com o objectivo de favorecer as reacções directas, é então usado um excesso de álcool nestas reacções. O efeito da razão molar entre quantidade de óleo alimentar usado e o metanol nas reacções de esterificação/transesterificação foi estudado através da realização de diversos ensaios. A figura 2.5 apresenta a conversão de óleo alimentar usado em éster metílico de ácidos gordos, usando diferentes razões de óleo alimentar usado para metanol. Observa-se que a conversão de óleo alimentar usado aumenta com o decréscimo da razão molar de óleo alimentar usado para metanol. A conversão final em ésteres aumenta, com o aumento da quantidade de metanol. Resultados similares foram também obtidos por Noiroj *et al.* [137]. O excesso de metanol usado na reacção, pode ser recuperado e reutilizado.

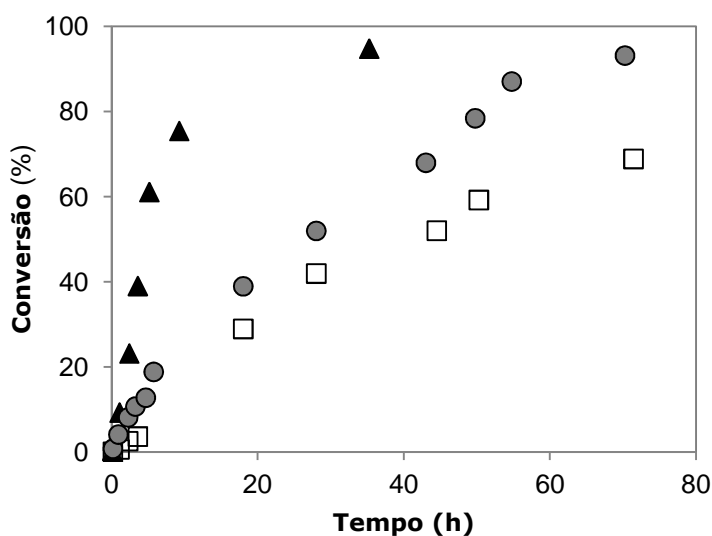


Figura 2.5 - Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Efeito da razão molar entre quantidade de óleo alimentar usado e álcool. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 1:281; (○) 1:140; (□) 1:70. Condições reaccionais: T = 60°C; carga de catalisador = 1.0 g.

2.2.1.4 – Efeito da quantidade inicial de ácidos gordos livres

Com o objectivo de estudar a influência da quantidade inicial de ácidos gordos livres nos óleos alimentares usados, foram adicionadas à mistura reaccional duas quantidades distintas de ácido palmítico. A figura 2.6 apresenta a influência da quantidade inicial de ácidos gordos livres, na conversão dos óleos alimentares usados nos respectivos ésteres. Observa-se que quando a quantidade inicial de ácidos gordos livres aumenta, a conversão final parece não ser afectada. Estes resultados podem ser devidos ao facto de que sob condições reaccionais similares, grandes quantidades de ácidos gordos livres apresentarem conversões finais elevadas, como o descrito por Marchetti *et al.* [138].

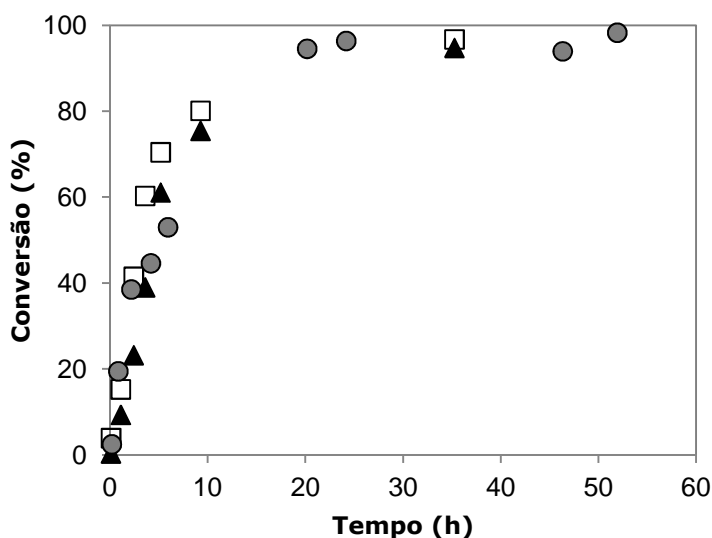


Figura 2.6 - Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, usando como catalisador uma resina básica. Efeito da quantidade inicial de ácido palmítico (%). Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 0%; (□) 5%; (○) 12%. Condições reaccionais: T = 60°C; massa de catalisador = 1.0 g; razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281.

2.2.1.5 – Estabilidade do catalisador

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica da resina, foram realizados vários ensaios com a mesma amostra de catalisador, nas mesmas condições reaccionais. A figura 2.7 apresenta a conversão obtida nos diferentes ensaios. Verifica-se, que após a regeneração do catalisador, este apresenta actividade catalítica semelhante à da primeira utilização.

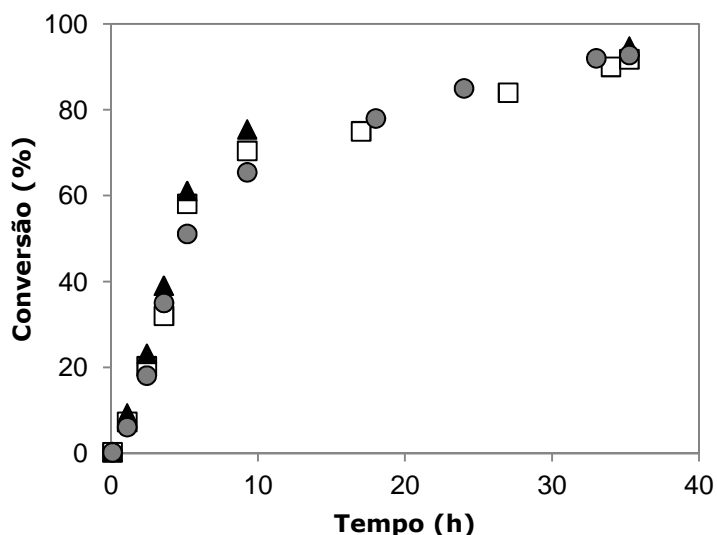


Figura 2.7 – Estudo da estabilidade da resina na transesterificação de óleos alimentares usados com metanol. Conversão (%) *versus* tempo (h). (▲) Primeira utilização; (□) Segunda utilização; (○) Terceira utilização; Condições reaccionais: T = 60°C; carga do catalisador = 1.0 g; razão molar óleo alimentar usado / álcool = 1:281.

2.2.1.6 – Modelo cinético

Um modelo cinético simples pode ser estabelecido com base nos seguintes pressupostos:

1. Condições reaccionais isotérmicas e isobáricas;

2. Os triglicéridos são consumidos de acordo com as reacções consecutivas apresentadas na figura 1.1 (página 9), onde T representa triglicéridos, D representa diglicéridos, M representa monoglicéridos, A representa álcool, G representa glicerol e E representa os ésteres dos ácidos gordos;

3. Assume-se que a cinética é de primeira ordem em relação aos reagentes, e que as reacções directas e inversas seguem cinéticas de 2ª ordem;

4. Devido ao excesso de metanol usado, as reacções inversas podem ser minimizadas e por isso não são consideradas nos parâmetros da velocidade reaccional.

A velocidade reaccional das três pseudo-elementares reacções pode ser expressa como:

$$r_1 = k_1 C_T \cdot C_A \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 C_D \cdot C_A \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 C_M \cdot C_A \quad (3)$$

Para um reactor descontínuo, as equações de balanço molar podem ser escritas como:

$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{W}{V}(r_1) \quad (4)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{W}{V}(r_1 + r_2 + r_3) \quad (5)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{W}{V}(r_1 - r_2) \quad (6)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{W}{V}(r_2 - r_3) \quad (7)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{W}{V}(r_3) \quad (8)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{W}{V}(r_1 + r_2 + r_3) \quad (9)$$

A optimização foi efectuada através do programa *SOLVER*[®] numa folha de cálculo do *Microsoft Excel*[®]. O ajuste do modelo aos valores experimentais é apresentado na figura 2.2 (página 45). Observa-se que o modelo cinético se ajusta perfeitamente aos dados experimentais.

2.3 – CONCLUSÕES

A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados com metanol a 60°C foi realizada, usando como catalisador uma resina básica. Neste contexto, avaliou-se a influência de diferentes parâmetros reaccionais na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados na presença do catalisador Amberlite® IRA96.

A produção de biodiesel aumenta, com o aumento da quantidade de catalisador. Observa-se um decréscimo de produção de biodiesel na ordem: metanol > etanol > 1-propanol > 1-butanol. Observa-se que conversão parece não ser alterada por adição de uma quantidade inicial de ácidos gordos livres no óleo alimentar usado. A resina pode ser repetidamente usada nas reacções de transesterificação sem perda aparente de actividade catalítica.

Foi proposto um modelo cinético simples que se ajusta muito bem aos dados experimentais de concentração.

As resinas, Amberlyst A26 e Amberlyst A27, foram usadas na transesterificação de óleos vegetais com metanol a 60°C. Após 8 horas, observou-se que as conversões em ésteres metílicos com os referidos catalisadores, eram de 0.1 e 0.4%, respectivamente [139]. Com a realização deste trabalho, após 8 horas, foi observada uma conversão de aproximadamente 70%. Este resultado pode ser justificado devido ao excesso de metanol usado, é revelador do elevado potencial da resina Amberlite® IRA96 na transesterificação de óleos alimentares usados.

