

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA DO SECTOR OLEÍCOLA

C.S. Sebadelhe, A.C. Oliveira e M.F. Rosa

Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Departamento de Energias
Renováveis, Estrada do Paço do Lumiar 1649-038 Lisboa

cristina.oliveira@ineti.pt, fernanda.rosa@ineti.pt

Resumo

Dada a crescente procura de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel testou-se, neste trabalho, a viabilidade de utilização de produtos ligados ao sector oleícola, nomeadamente azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona. Numa primeira fase, este material glicérico foi caracterizado em termos de parâmetros que têm influência no processo de transformação em biodiesel e na qualidade deste produto. Observou-se, por exemplo, que ambas as matérias-primas possuem um índice de iodo bastante mais favorável (78-85) do que óleos vegetais como a soja ou o girassol, que apresentam valores para este parâmetro superiores aos permitidos pela norma europeia de qualidade do biodiesel. Por outro lado, os valores determinados para o índice de acidez quer no azeite lampante (7 mg KOH/g) quer no óleo de bagaço de azeitona (22 mg KOH/g) foram bastante elevados e mostraram que a produção de biodiesel não devia ser realizada pelo processo tecnológico mais tradicional. Por este facto, um primeiro passo de catálise ácida foi otimizado, através da metodologia do desenho factorial, em termos de concentração de catalisador, tempo de reacção e razão molar metanol/ácidos gordos livres, de modo a determinar quais as condições que conduziam a uma diminuição do teor em ácidos gordos livres, para valores que permitissem prosseguir com a reacção de transesterificação por catálise básica (< 2 mg KOH/g). Esta última foi depois realizada em condições previamente definidas para outros óleos (razão molar metanol:óleo de 6:1, 1 % catalisador, 55°C e 500 rpm), e o biocombustível obtido foi caracterizado de acordo com as especificações da norma EN 14214. Os resultados obtidos mostraram que estas matérias-primas podem constituir uma alternativa para o fabrico de biodiesel, o que corresponderá também a apresentar alternativas de utilização para o sector oleícola, fomentando o consumo de produtos de melhor qualidade para fins alimentares.

1. Introdução

A produção e utilização de biocombustíveis no sector dos transportes rodoviários é um assunto cada vez mais na ordem do dia, por razões que se prendem com a menor dependência do exterior e da importação de petróleo, com benefícios ambientais e com vantagens socio-económicas, através da criação de novos postos de trabalho, desenvolvimento das zonas rurais e criação de novas indústrias.

A importância dos biocombustíveis deriva também da Directiva Comunitária 30/2003, a que Portugal está vinculado, que visa, até 2020, a substituição de 20 % dos combustíveis tradicionais do sector do transporte rodoviário por combustíveis alternativos, sendo que essa

substituição será obtida com a contribuição de 5,75 % de biocombustíveis até 2010 e pelo menos 8 % até 2020.

A utilização de biodiesel, um biocombustível obtido por transformação de óleos vegetais e outras gorduras em ésteres metílicos, representa uma alternativa aos combustíveis convencionais, uma vez que possui propriedades físico-químicas e térmicas semelhantes às do gasóleo. O biodiesel pode ser usado directamente em motores Diesel, desde que os materiais das juntas, vedações e tubagens sejam compatíveis, ou em mistura com o gasóleo em proporções que podem ir até 20 % sem necessidade de qualquer alteração no motor. Além disso, é um biocombustível com vantagens lubrificantes mesmo que em misturas tão baixas como 2 – 3 %. Os benefícios ambientais associados à utilização de biodiesel são tanto mais evidentes quanto maior for a percentagem de biodiesel na mistura e incluem a diminuição de emissões para a atmosfera de CO, SO_x, partículas e hidrocarbonetos, e um balanço global de emissões de CO₂ nulo (Krahl et al, 2003). Comparativamente a outros países europeus, em Portugal os recursos para a produção das matérias-primas tradicionalmente utilizadas na produção de biodiesel (colza, girassol e soja) são escassos (Oliveira e Rosa, 2005). Não é assim de estranhar que a investigação se tenha direccionado na procura de novos materiais disponíveis adequados à transformação em biodiesel, como é o caso dos óleos usados de fritura e dos resíduos de origem animal (Oliveira et al, 2004; Oliveira e Rosa, 2005).

Foi com base nesta procura de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel que se testou, neste trabalho, a utilização de produtos ligados ao sector oleícola, nomeadamente azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona. Embora estes produtos tenham actualmente cotações que não são favoráveis à produção de biodiesel, o crescente aumento do preço do petróleo que, de acordo com os observadores ligados ao sector, não apresenta tendência para inverter o ciclo, permite acreditar que futuramente a utilização desta matéria-prima poderá ter viabilidade económica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Matéria-prima

Foram utilizadas neste trabalho matérias-primas do sector oleícola, ricas em material glicerídico, nomeadamente azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona.

2.2 Optimização do processo de catálise ácida

O processo de catálise ácida foi optimizado, através da metodologia do desenho factorial, em termos de percentagem de catalisador (% H₂SO₄ (m/m) relativamente ao teor de ácidos gordos livres), razão molar metanol:ácidos gordos livres e tempo de reacção. Os vários ensaios foram realizados em frascos *erlenmeyer* de 250 mL, a uma temperatura de 60°C e uma agitação de 160 rpm, e o processo foi monitorizado em termos de acidez (% em ácido oleico). Os resultados obtidos permitiram, através das superfícies de resposta, seleccionar as melhores condições para o processo de catálise ácida.

2.3 Produção de biocombustível

A reacção de transformação de 2,5 kg de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona em biocombustível foi realizada num reactor Biolafitte (V=5L), com controlo de agitação e temperatura, tendo-se utilizado como catalisadores ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para, respectivamente, os processos de catálise ácida e básica. Efectuou-se, numa primeira

fase, a catálise ácida nas condições otimizadas, a 60°C e 300 rpm, tendo-se avaliado no final da reacção o teor em ácidos gordos livres (acidez) presente na fase orgânica. Esta foi depois transesterificada por catálise básica utilizando condições previamente estabelecidas para outros processos, nomeadamente uma razão molar metanol:óleo de 6:1, 1% de catalisador (NaOH), 55°C e 300 rpm. No final da reacção de transesterificação de cada uma das matérias-primas com metanol, procedeu-se à separação das fases e à purificação da fase dos ésteres (fase orgânica), a qual foi depois caracterizada em termos dos parâmetros constantes da norma europeia para biodiesel.

2.3 Métodos analíticos

2.3.1 Caracterização da matéria-prima

O azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona foram caracterizados em termos de índice de acidez e de índice de iodo, de acordo com as normas europeias EN 14104 e EN 14111, respectivamente, de índice de peróxido e de saponificação, pelos métodos 965.33 e 920.160, respectivamente, descritos no “Official Methods of Analysis of the AOAC”. O teor em água foi determinado segundo a norma EN ISO 12937. De modo a determinar a composição em ácidos gordos do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona, as amostras foram derivatizadas utilizando o método do trifluoreto de boro descrito na norma EN ISO 5509. A fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa capilar, de acordo com a norma EN 14103.

Os parâmetros acima referidos, à excepção do teor em água, foram determinados após preparação das amostras de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona segundo as técnicas descritas na norma ISO 661:2003.

2.3.2 Caracterização do biodiesel

O produto final obtido da transesterificação química do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona foi caracterizado em termos dos parâmetros e de acordo com os métodos descritos na norma EN 14214.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da matéria-prima

O azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona foram analisados de acordo com alguns parâmetros que têm influência nas características do biodiesel deles derivado. Comparando os resultados obtidos para as duas matérias-primas caracterizadas (Tabela 1) observa-se que, à excepção do índice de iodo e do índice de saponificação, todos os parâmetros apresentaram diferenças bastante acentuadas.

Os valores de índice de iodo observados, 78 e 85 mg KOH/g, mostraram que estas matérias-primas se encontram dentro dos limites exigidos pela norma europeia de qualidade de biodiesel relativamente a este parâmetro, o que não acontece, por exemplo, para óleos vegetais como a soja ou o girassol. A determinação do índice de saponificação permitiu constatar que as matérias-primas em estudo apresentavam, à partida, uma capacidade molar para esterificação semelhante.

Os valores obtidos para o índice de acidez quer no azeite lampante (7 mg KOH/g) quer no óleo de bagaço de azeitona (22 mg KOH/g) foram bastante elevados, traduzindo a presença de um teor de ácidos gordos livres que inviabiliza a utilização do processo tecnológico mais

tradicional, catálise básica, para a produção de biodiesel. Para que este processo seja viável ter-se-á de reduzir o índice de acidez destas matérias-primas para valores inferiores a 2 mg KOH/g (ou em termos de acidez para valores inferiores a 1 %) (Canakci et al, 2003).

As diferenças observadas em parâmetros como o índice de peróxido e a estabilidade à oxidação podem ser associadas ao processo de obtenção de cada uma das matérias-primas. Os valores mais desfavoráveis, verificados no caso do óleo de bagaço azeitona, estarão certamente relacionados com a utilização de solventes aquando do processo de extracção do óleo. A estabilidade à oxidação, parâmetro que para um biodiesel cumprir a norma EN 14214 tem de ser superior a 6 h, só poderá ser alcançado no caso do azeite lampante. Para o óleo de bagaço de azeitona o valor obtido (1,28 h) indica a necessidade de aditivacção com anti-oxidantes de forma a aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel produzido a partir desta matéria-prima.

O teor de matéria em suspensão presente tanto no azeite lampante como no óleo de bagaço de azeitona encontra-se dentro dos valores geralmente determinados para óleos usados de fritura e não implica a necessidade de uma separação prévia.

Tabela 1 – Propriedades do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona.

Parâmetro	Unidade	Azeite lampante	Óleo de bagaço de azeitona
Índice de acidez	mg KOH/g	7,27	22,33
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	78	85
Índice de peróxido	meq peróxido/kg	12,14	54,03
Índice de saponificação	mg KOH/g	190,44	191,6
Matérias em suspensão	mg/kg	660	239
Estabilidade à oxidação	h	14,86	1,28

Relativamente à composição em ácidos gordos pode-se observar (Tabela 2) que ambas as matérias-primas são constituídas essencialmente por ácidos gordos insaturados (86 %), nomeadamente ácido oleico (75-76 %), o que valida os valores determinados para o índice de iodo, parâmetro relacionado com o grau de insaturação. Em relação ao ácido linolénico, a quantidade presente nas matérias-primas em estudo não comprometem a qualidade do biodiesel a partir delas produzido, uma vez que os valores observados foram bastante inferiores ao limite exigido (12%).

Tabela 2 – Composição média em ácidos gordos (%) do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona.

Ácido gordo	Azeite lampante	Óleo de bagaço de azeitona
Palmítico	10,2	10,9
Palmitoleico	0,42	0,62
Esteárico	2,86	2,35
Oleico	76,2	75,1
Linoleico	8,49	9,25
Linolénico	0,80	0,80
Araquídico	0,41	0,40
Eicosenóico	0,32	0,32
Behénico	0,11	0,20
Lignocérico	0,13	0,05
Insaturados	86,2	86,1
Saturados	13,7	13,9

3.2 Optimização do processo de catálise ácida

A caracterização prévia do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona, em particular o valor do  ndice de acidez, permitiu estabelecer a tecnologia mais adequada para a sua conversão em biocombustível. Assim, o elevado  ndice de acidez obrigou   utilização de um passo de pr -esterificação com catálise ácida, com vista a esterificar os ácidos gordos livres, antes do processo de transesterificação por catálise básica.

O processo de catálise ácida foi otimizado através da metodologia do desenho factorial, tendo-se avaliado o efeito da razão molar metanol:ácidos gordos livres, da percentagem de ácido sulfúrico (catalisador) e do tempo de reacção no valor da acidez, mantendo-se em valores fixos a temperatura (60 C) e velocidade de agitação (160 rpm). As superfícies de resposta obtidas (Figuras 1 e 2) permitiram escolher as melhores condições para a realização do processo de catálise ácida.

Relativamente à catálise ácida do azeite lampante, e como se pode observar na Figura 1A, o aumento da razão molar metanol:ácidos gordos livres assim como do tempo de reacção conduziram a uma diminuição do valor da acidez, mais acentuada para os tempos de reacção mais baixos. Verifica-se também que razões molares e tempos de reacção muito elevados não são tão favoráveis à diminuição do teor de ácidos gordos livres. Como se pode constatar da superfície de resposta, valores de acidez inferiores a 1 % são conseguidos para razões molares superiores a 30:1 e tempos de reacção superiores a 45 min, considerando uma concentração de catalisador de 30 % (m/m). No que diz respeito   influência do catalisador (Figura 1B) o aumento da percentagem conduziu, à excepção da razão molar mais elevada, a uma diminuição do valor da acidez. Uma diminuição bastante acentuada deste parâmetro com o aumento da razão molar pode ser observada para as percentagens de catalisador mais baixas. A análise da superfície de resposta permite constatar que valores de acidez inferiores a 1 % podem ser obtidos utilizando concentrações de catalisador superiores a 25 % e razões molares superiores a 25:1.

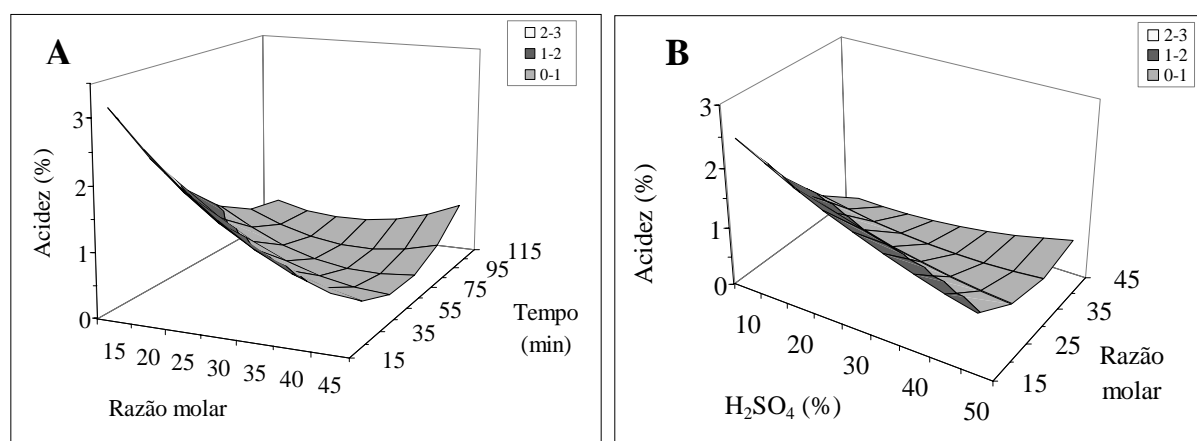


Figura 1 – Catálise ácida do azeite lampante. (A) Efeito da razão molar metanol:ácidos gordos livres e do tempo de reacção no valor da acidez, para um valor de catalisador de 30% (m/m); (B) Efeito da percentagem de catalisador e da razão molar metanol:ácidos gordos livres no valor da acidez, para um tempo de reacção de 50 min.

Considerando os resultados que permitiram valores de acidez inferiores a 1 %, e tendo também presente a viabilidade econ mica do processo quer em termos energéticos quer de custo de reagentes, seleccionaram-se como condições óptimas para a catálise ácida do azeite

lampante uma concentração de catalisador de 20 % (m/m), uma razão molar metanol:ácidos gordos livres de 30:1 e um tempo de reacção de 55 minutos.

No processo da catálise ácida do óleo de bagaço de azeitona, e à semelhança do observado para o azeite lampante, o aumento da razão molar metanol:ácidos gordos livres conduziu a uma diminuição do valor da acidez, sendo essa diminuição mais acentuada para os tempos de reacção mais baixos (Figura 2A). Para cada valor fixo de razão molar observou-se que o aumento do tempo de reacção levava a uma diminuição da acidez, embora para os tempos mais elevados se tenha começado a verificar um ligeiro aumento do teor de ácidos gordos livres. Este facto foi mais evidente quando em presença de tempos de reacção elevados e razões molares também elevadas. Assim, da análise da superfície de resposta pode-se constatar que valores de acidez inferiores a 1 % são conseguidos para razões molares superiores a 35:1 e tempos de reacção de pelo menos 60 min mas que não devem exceder os 80 min, quando se utiliza uma concentração de catalisador de 30 % (m/m). O estudo da influência deste parâmetro na catálise ácida (Figura 2B) mostrou que o seu aumento conduz, até valores de cerca de 35 %, a uma diminuição da acidez do óleo de bagaço de azeitona, para todas as razões molares. Percentagens de catalisador superiores originaram um aumento da acidez, mais acentuada para as razões molares mais elevadas. Pela superfície de resposta pode-se verificar que valores de acidez inferiores a 1 % podem ser obtidos com concentrações de catalisador entre os 20 e os 40 % e razões molares superiores a 35:1.

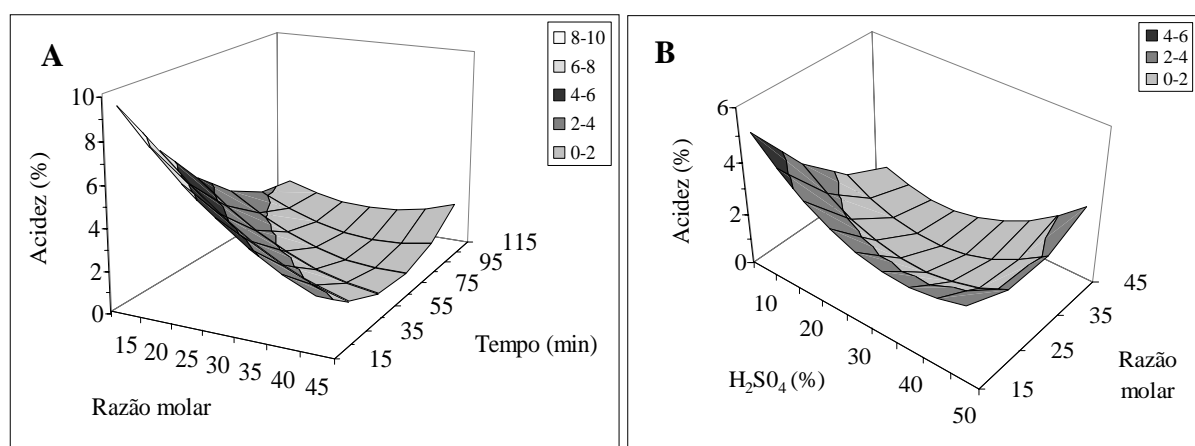


Figura 2 – Catálise ácida do óleo de bagaço de azeitona. (A) Efeito da razão molar metanol:ácidos gordos livres e do tempo de reacção no valor da acidez, para 30 % de catalisador; (B) Efeito da percentagem de catalisador e da razão molar metanol:ácidos gordos livres no valor da acidez, para um tempo de reacção de 80 min.

Face aos resultados que permitiram valores de acidez inferiores a 1 %, e tendo em conta os considerados atrás mencionados, seleccionaram-se como condições óptimas para a catálise ácida do óleo de bagaço de azeitona uma concentração de catalisador de 30 %, uma razão molar metanol:ácidos gordos livres de 35:1 e um tempo de reacção de 80 minutos.

3.3 Produção de biocombustível

A produção de biodiesel a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona foi realizada em dois passos. Numa primeira fase realizou-se a catálise ácida de 2,5 kg de matéria-prima, nas condições optimizadas acima referidas, de modo a se terem os valores de

acidez abaixo de 1 % (índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g), adequados para iniciar o processo de catálise básica. Esta foi então realizada numa segunda fase, tendo-se utilizado como condições reaccionais as optimizadas para a transesterificação de óleos usados de fritura, em trabalhos anteriormente realizados no DER (Oliveira et al, 2004).

O biocombustível obtido a partir de azeite lampante foi caracterizado, após purificação e secagem, de acordo com a norma europeia EN 14214. Como se pode observar na Tabela 3, os valores obtidos para os vários parâmetros encontram-se dentro dos limites exigidos, à excepção da contaminação total e da estabilidade à oxidação. O problema relativamente à contaminação total é passível de ser resolvido com um passo final de filtração. Em relação à estabilidade à oxidação, o armazenamento prolongado do azeite lampante foi o responsável pela acentuada diminuição observada no valor deste parâmetro no biodiesel relativamente ao obtido na caracterização inicial da matéria-prima (Tabelas 1 e 3).

Tabela 3 – Propriedades do biodiesel obtido a partir do azeite lampante.

Parâmetro	Unidade	Limites da norma	
		EN 14214	Azeite lampante
Ésteres metílicos	% m/m	> 96,5	97,5
Éster metílico do ácido linolénico	% m/m	< 12	0,81
Índice de acidez	mg KOH/g	< 0,5	0,1
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	< 120	85
Teor em água	mg/kg	< 500	482
Estabilidade à oxidação	h	> 6	3,68
Contaminação total	mg/kg	< 24	27
Teor em metanol	% m/m	< 0,2	0,20
Teor em fósforo	mg/kg	< 10	0,09
Massa volúmica a 15°C	kg/m ³	860 - 900	877,8
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,5 - 5,0	4,634
Ponto de inflamação	°C	> 120	173
Resíduo carbonoso (nos 10% de destilação)	% m/m	< 0,3	0,07
Teor de cinzas sulfatadas	% m/m	< 0,02	0,003
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	----	1a	1a
Índice de cetano	----	> 51	n.d.
Temperatura limite de filtrabilidade	°C	-----	-8

n.d. - não determinado

Para o biocombustível produzido a partir do óleo de bagaço de azeitona o trabalho de caracterização está ainda a decorrer. Porém, o conteúdo em ésteres metílicos já foi analisado, encontrando-se o valor obtido (97,7 %) acima do limite exigido. Espera-se que um comportamento semelhante ao do azeite lampante seja observado relativamente aos restantes parâmetros, de modo a validar a possibilidade de utilização desta matéria-prima para a produção de biodiesel.

4. Conclusões

A caracterização prévia do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona, em particular o valor do seu índice de acidez, permitiu estabelecer a tecnologia mais adequada para a sua conversão em biocombustível. Assim, o elevado índice de acidez obrigou à utilização de um processo em 2 passos, um primeiro de pré-esterificação com catálise ácida, com vista a esterificar os ácidos gordos livres, e um segundo de transesterificação por catálise básica. A optimização do passo de esterificação permitiu definir as condições mais adequadas em

termos energéticos e de dispêndio de reagentes que garantem o abaixamento do teor em ácidos gordos livres para valores inferiores a 1 %, para uma temperatura de 60°C. Assim, para o azeite lampante dever-se-á usar uma concentração de catalisador de 20 % ((m/m) relativamente ao teor de ácidos gordos livres), uma razão molar metanol:ácidos gordos livres de 30:1 e um tempo de reacção de 55 min. No caso da catálise ácida do óleo de bagaço de azeitona o mesmo propósito será conseguido para valores mais elevados, nomeadamente uma concentração de catalisador de 30 % ((m/m) relativamente ao teor de ácidos gordos livres), uma razão molar metanol:ácidos gordos livres de 35:1 e um tempo de reacção de 55 min.

Os ensaios de esterificação / transesterificação do azeite lampante, utilizando como condições para a catálise básica uma razão molar metanol:óleo de 6:1, 1% de catalisador (NaOH), 55°C e um tempo de reacção de 2 h, conduziram à obtenção de um produto final de acordo com as especificações da norma de qualidade do biodiesel (EN 14214), o que viabiliza a utilização desta matéria-prima como uma alternativa para o fabrico de biodiesel.

Embora a disponibilidade das matérias-primas avaliadas neste trabalho não venham a possibilitar uma elevada produção de biodiesel, a sua utilização em mistura com material glicérico de outra proveniência como os óleos vegetais, nomeadamente aqueles que possuam um índice de iodo superior ao exigido pela norma, ou os óleos usados de fritura será uma alternativa viável para estes produtos do sector oleícola.

5. Referências

- Canakci, M., Van Gerpen, J., *A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks*. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, **46** (4), 945-954, 2003.
- Krahl, J. Munack, A., Schröder, O., Stein, H. and Bünger, J., *Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects*. Proceedings of the SAE Powertrain & Fluid Systems Conference Exhibition, USA, 2003.
- Oliveira, A.C., Felizardo, S.A., Oliveira, B.L. e Rosa, M.F., *Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel*. XII Congresso Ibérico y VII Congresso Íbero Americano de Energia Solar (M. Vázquez y J.F. Seara, eds), Vigo, Espanha, 1191-1196, 2004.
- Oliveira, A.C. e Rosa, M.F., *Produção de biodiesel em Portugal: factores motivadores e matérias-primas disponíveis*. ENER'05 - Conferência sobre Energias Renováveis e Ambiente em Portugal, Figueira da Foz, Portugal, 2005.
- Oliveira, A.C. e Rosa, M.F., *Raw materials for biodiesel production in Portugal*. 14th European Biomass Conference, Paris, França, 1083-1085, 2005.