universidade de aveiro

path

http://path.web.ua.pt

Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis

Síntese de biodiesel a partir de ácidos gordos livres

Marise da Costa Pereira Afonso

Orientador: João A. P. Coutinho

Sumário

1. Introdução
2. Métodos
3. Resultados/Discussão
4. Conclusões

1.Introdução

▸ Biodiesel

Petróleo

Reservas finitas
Problemas ambientais

Gasóleo

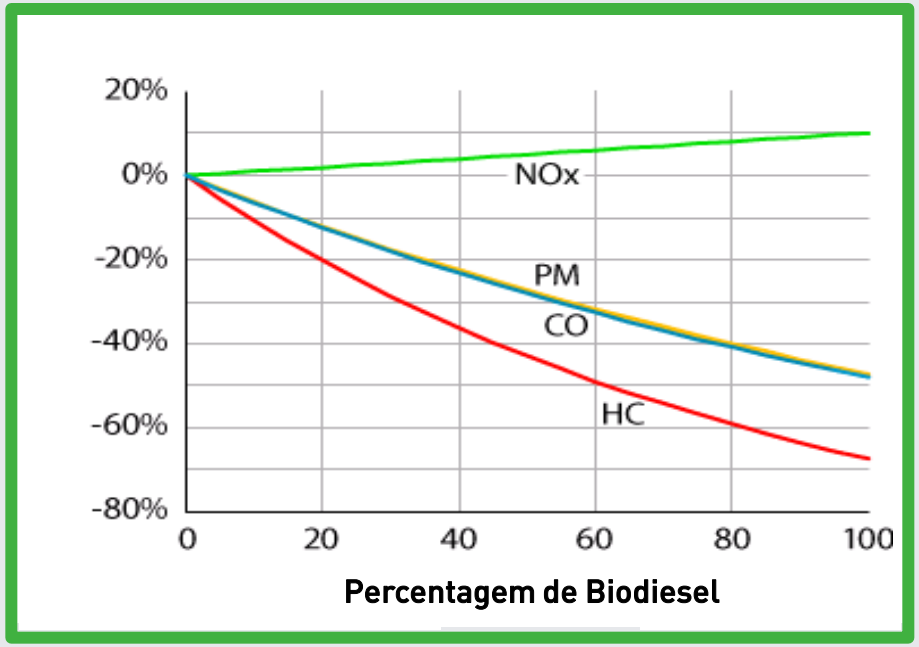
Vs

Biodiesel

Renovável
Não tóxico
Biodegradável

Biodiesel

Mistura de ésteres de ácidos gordos de cadeia longa, preferencialmente ésteres metílicos e etílicos, derivados de fontes renováveis



Variação na Percentagem de Emissões substituindo o gasóleo por biodiesel

Contém
+10% Oxigénio face ao gasóleo ⟶ Aumento óxidos de azoto (NOx)

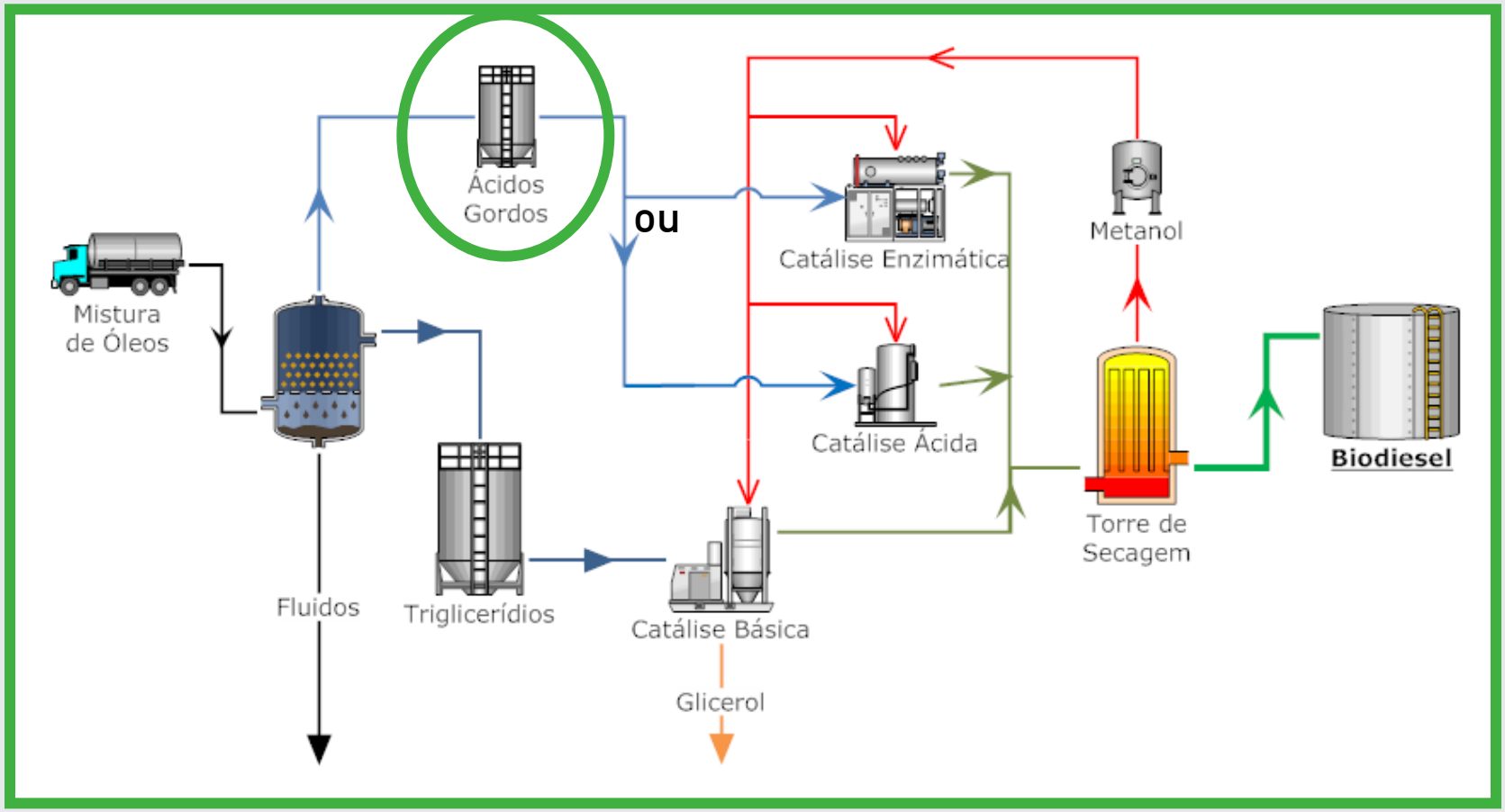
Fontes de Biodiesel

Gorduras Vegetais	Gorduras Animais
Amendoim	Sebo bovino
Palma	Óleos de peixes
Girassol	Banha de porco
Soja	

Ácidos Gordos
Oleico
Lauríco
Esteárico
Palmítico

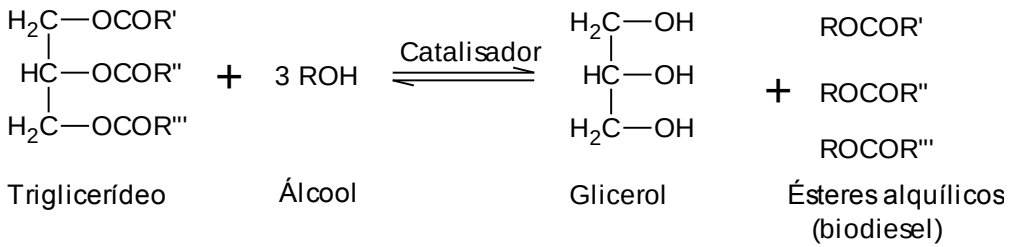
1.Introdução

▸ Produção industrial de Biodiesel



Produção industrial de Biodiesel

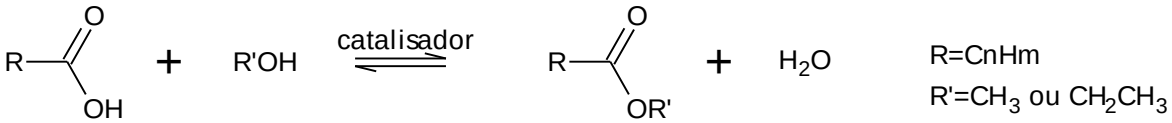
Transesterificação



Catalisadores:
Básicos:NaOH, KOH
Ácidos:HCl,H_3PO_4
Enzimas:lipases

Álcool:
Metanol
Etanol

Esterificação

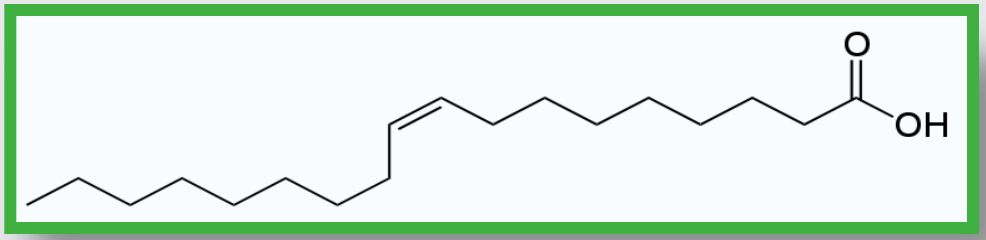


R=CnHm
R'=CH_3 ou CH_2CH_3

Ácido Gordo — Álcool — Éster alquílico (Biodiesel) — Água

2. Métodos

▸ Condições de estudo



Ácido oleico C 18:1

Azeite, Girassol, Palma, Óleo de bacalhau

Metanol e Etanol

Novozym 435 ®

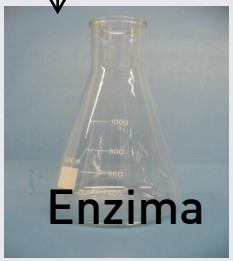
- Lipase imobilizada em resina acrílica de *Candida antartica*
- Termoestável
- Grande utilização a nível industrial

- **Razão molar álcool/AO (R)**
- **Percentagem de enzima (E)**
- **Temperatura**
- **Reutilização enzima imobilizada**

2. Métodos

▸ Protocolo experimental

Enzima
Ácido oleico (90%)
Álcool



Erlenmeyer esmerilado

Estufa
Agitador Orbital a 150 rpm
3 horas

2 réplicas amostra

Sulfato de sódio anidro

Derivatização BSTFA

Separação da enzima

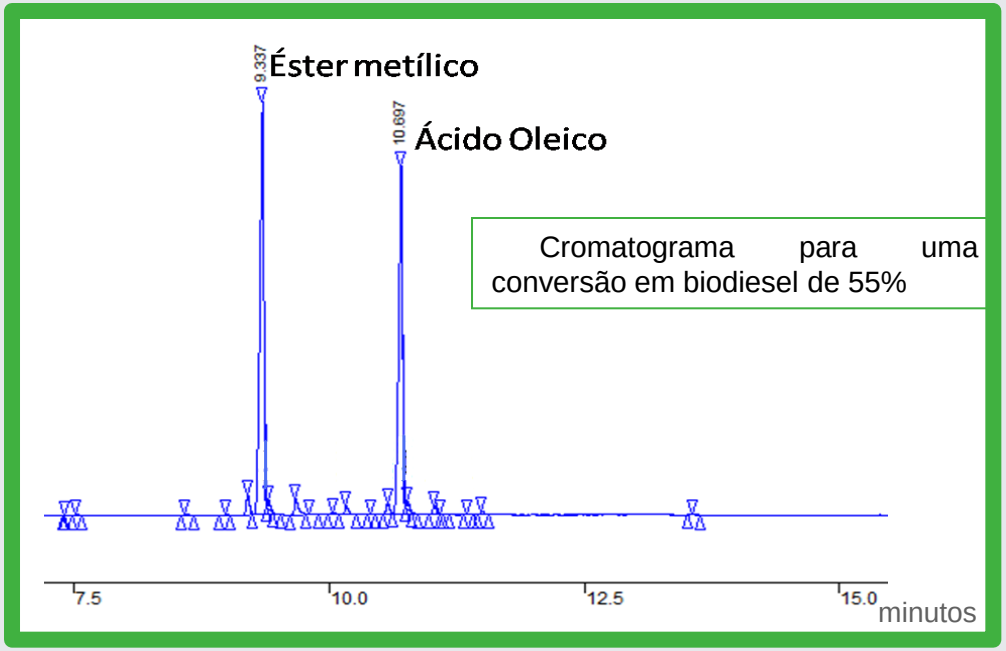
Lavagem com hexano destilado

secagem

2.Métodos

▸Análise das amostras

Análise com GC-FID

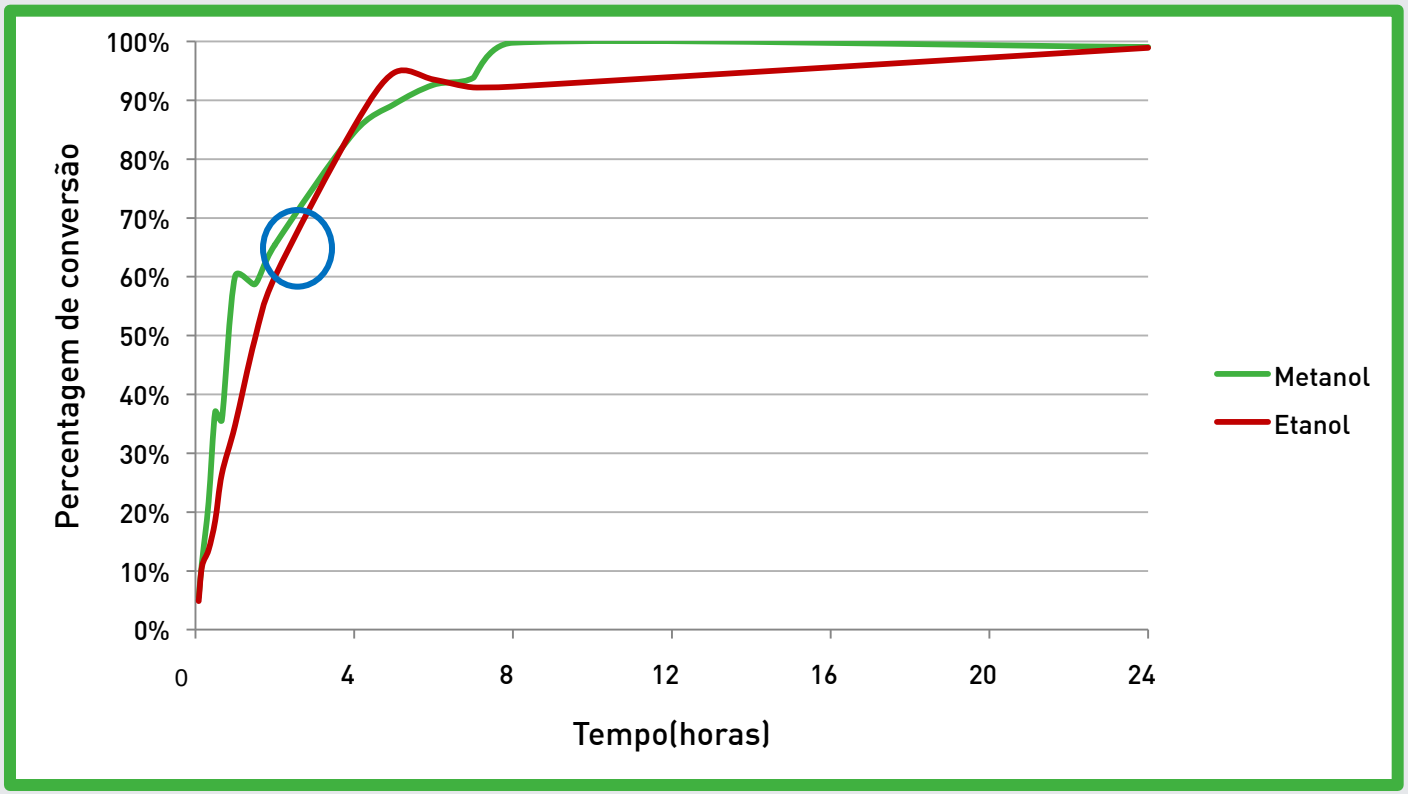


$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Área pico éster metílico}}{\text{Área pico éster metílico} + \text{Área pico ácido oleico}} \times 100$$

2.Métodos

▸Determinação do tempo de reacção

Estudo da percentagem de conversão em função do tempo



5 min
10 min
20 min
30 min
40 min
1 h
2 h
4 h
5 h
6 h
7 h
8 h
24 h

R=6 2%E 40ºC

Tempo escolhido: 180 minutos (3h) (Entre 60 e 70% de rendimento)

3. Resultados/Discussão

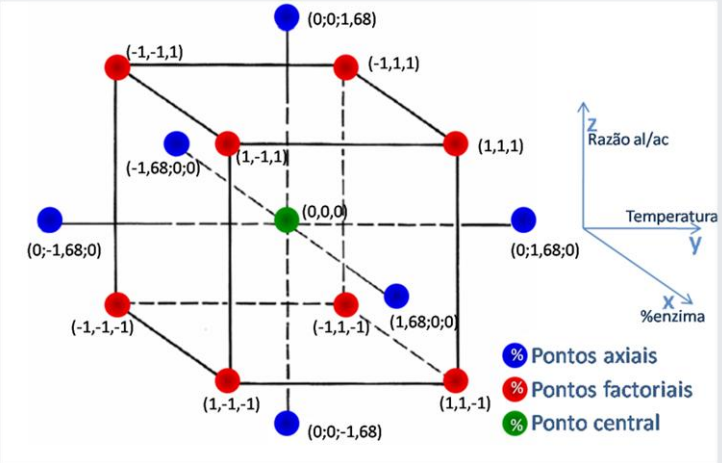
▸Condições estudadas/Rendimentos obtidos

X_1(E)	X_2(T)	X_3(R)	Conversão(%)
-1	-1	-1	46,04
1	-1	-1	80,41
-1	1	-1	66,43
1	1	-1	81,40
-1	-1	1	12,94
1	-1	1	50,53
-1	1	1	13,62
1	1	1	19,03
-1,682	0	0	7,75
1,682	0	0	76,40
0	-1,682	0	58,58
0	1,682	0	47,55
0	0	-1,682	88,51
0	0	1,682	7,17
0	0	0	54,54
0	0	0	57,39
0	0	0	50,47
0	0	0	52,29
0	0	0	57,02
0	0	0	56,46

Metanol

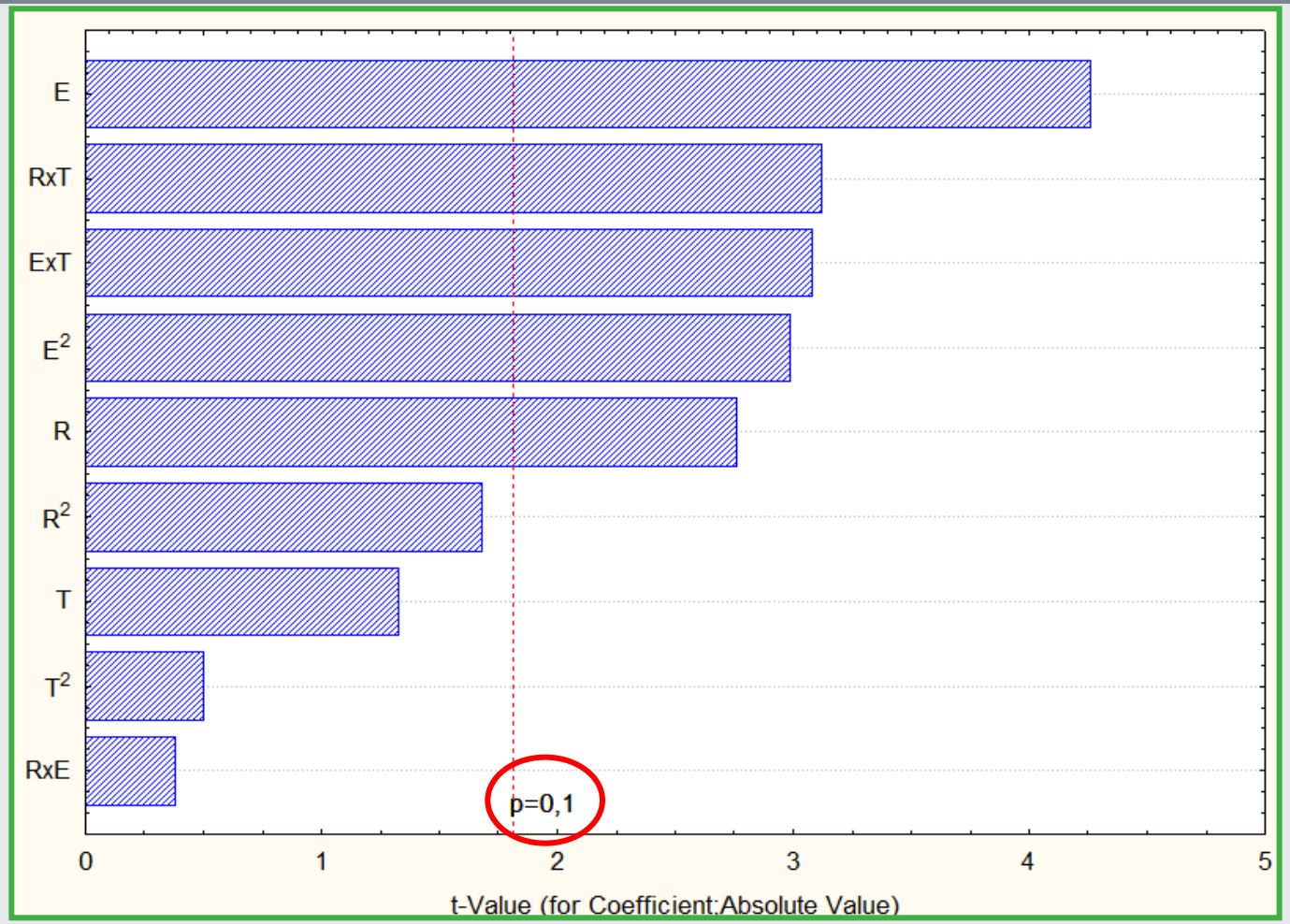
	Níveis				
Variavéis	-1,682	-1	0	+1	+1,682
R	5	7,03	10	12,97	15
E	1	1,81	3	4,19	5
T	35	37,03	40	42,97	45

Planeamento compósito central 2^3



3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados



$$Conv=-598+107,7xE+19,17xT+28,38xR-1,824xExT-0,2246xExR-0,7383xTxR-3,295xE^2-0,08754xT^2-0,2965xR^2$$

correlação=0,970

3. Resultados/Discussão

▸Condições estudadas/Rendimentos obtidos

X_1(R)	X_2(E)	Conversão(%)
Factorial		
-1	-1	44,11
-1	1	42,48
1	-1	7,75
1	1	76,40
Compósito central		
-1	-1	94,74
-1	1	96,23
1	-1	88,51
1	1	97,12
-1,414	0	46,61
1,414	0	92,87
0	-1,414	89,92
0	1,414	98,08
0	0	95,54
0	0	95,90
0	0	95,69
0	0	96,30
0	0	95,46
0	0	95,63

Metanol

Planeamento Factorial

Variáveis	Níveis -1	Níveis 1
R	0,5	10
E	1	5

Planeamento compósito central

Variáveis	Níveis -1,414	Níveis -1	Níveis 0	Níveis 1	Níveis 1,414
R	0,78	1,5	3,25	5	5,72
E	2,59	3	4	5	5,41

Planeamento de duas variáveis para o metanol

T=40ºC

3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados

$$Conv= 35,30+14,09xR+9,33xE-1,923xR^2+1,532xRxE-1,425xE^2$$

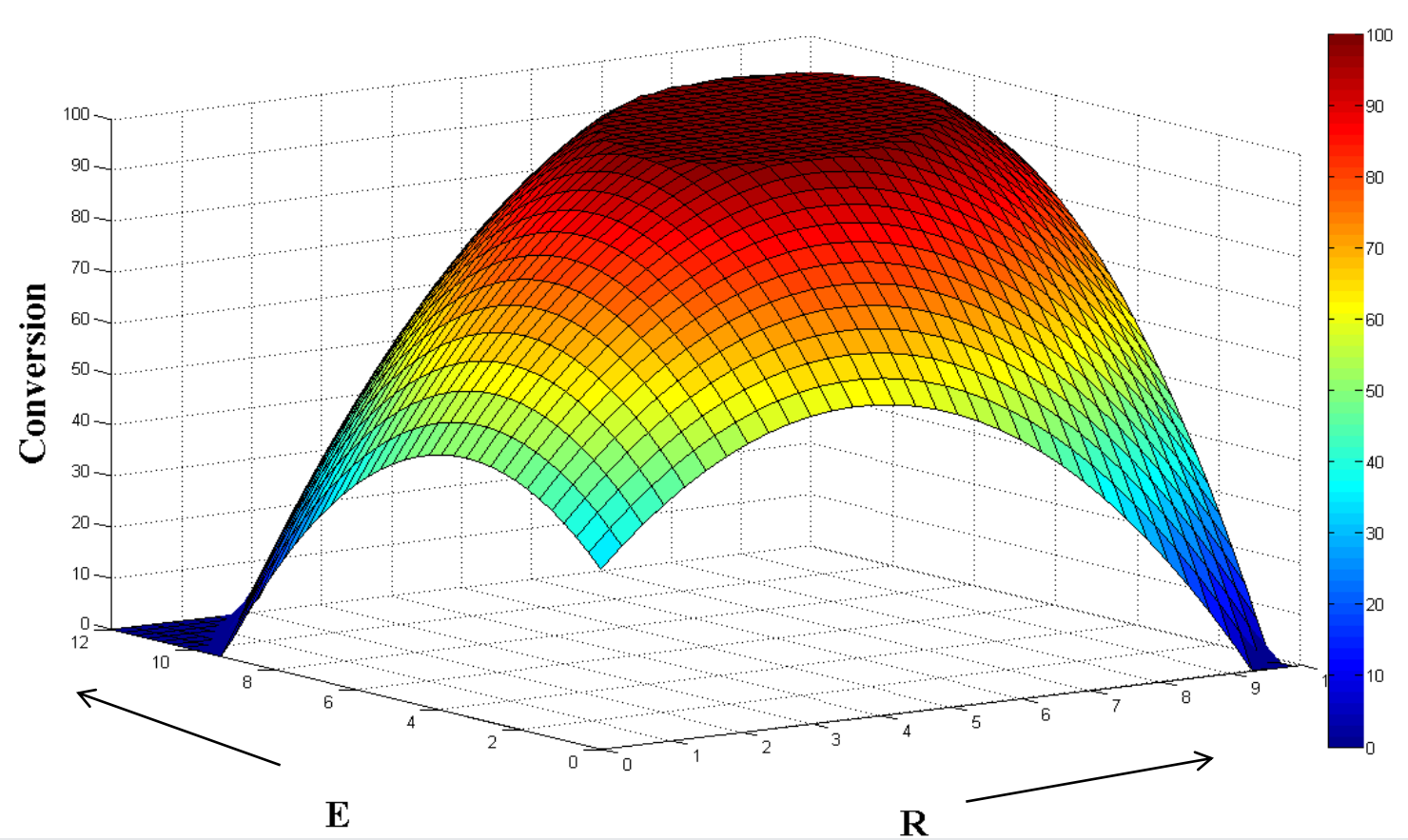


Gráfico superfície resposta para o método testado para o metanol correlação=0,866

3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados

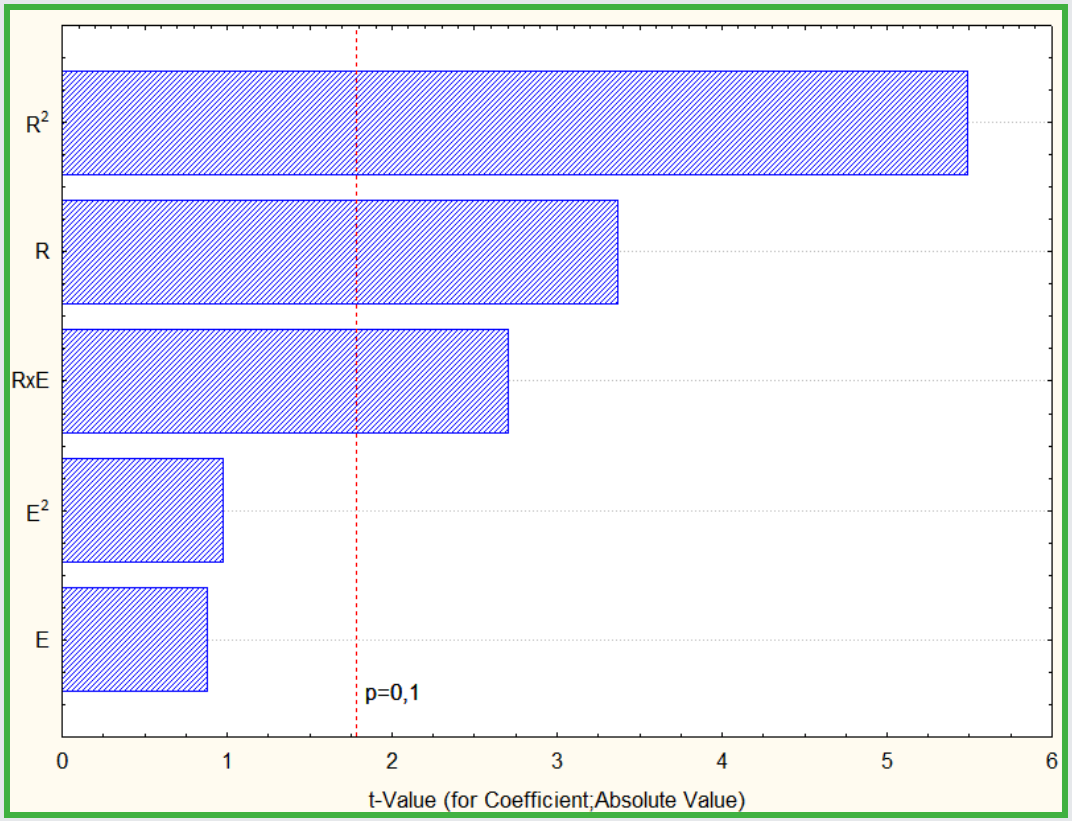


Gráfico de Pareto para o modelo testado para o metanol

3. Resultados/Discussão

▸Condições estudadas/Rendimentos obtidos

X_1(R)	X_2(E)	Conversão(%)
Compósito central		
-1	-1	63,12
-1	1	91,88
1	-1	37,52
1	1	83,83
-1,414	0	22,46
1,414	0	67,53
0	-1,414	10,19
0	1,414	90,02
0	0	77,38
0	0	78,21
0	0	77,64
0	0	83,99
0	0	79,20
0	0	88,08
Factorial		
-1	-1	89,88
-1	1	91,47
1	-1	87,83
1	1	91,15

Etanol

Planeamento compósito central

Variáveis	Níveis				
	-1,414	-1	0	1	1,414
R	0,26	1,5	4,5	7,75	8,74
E	0,17	1	3	5	5,83

Planeamento Factorial

Variáveis	Níveis	
	-1	1
R	3	6
E	5	7

Planeamento de duas variáveis para o etanol

T=40ºC

3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados

$$Conv = -4{,}613+12{,}50xR+23{,}87xE-1{,}354xR^2+0{,}2381xRxE-2{,}166xE^2$$

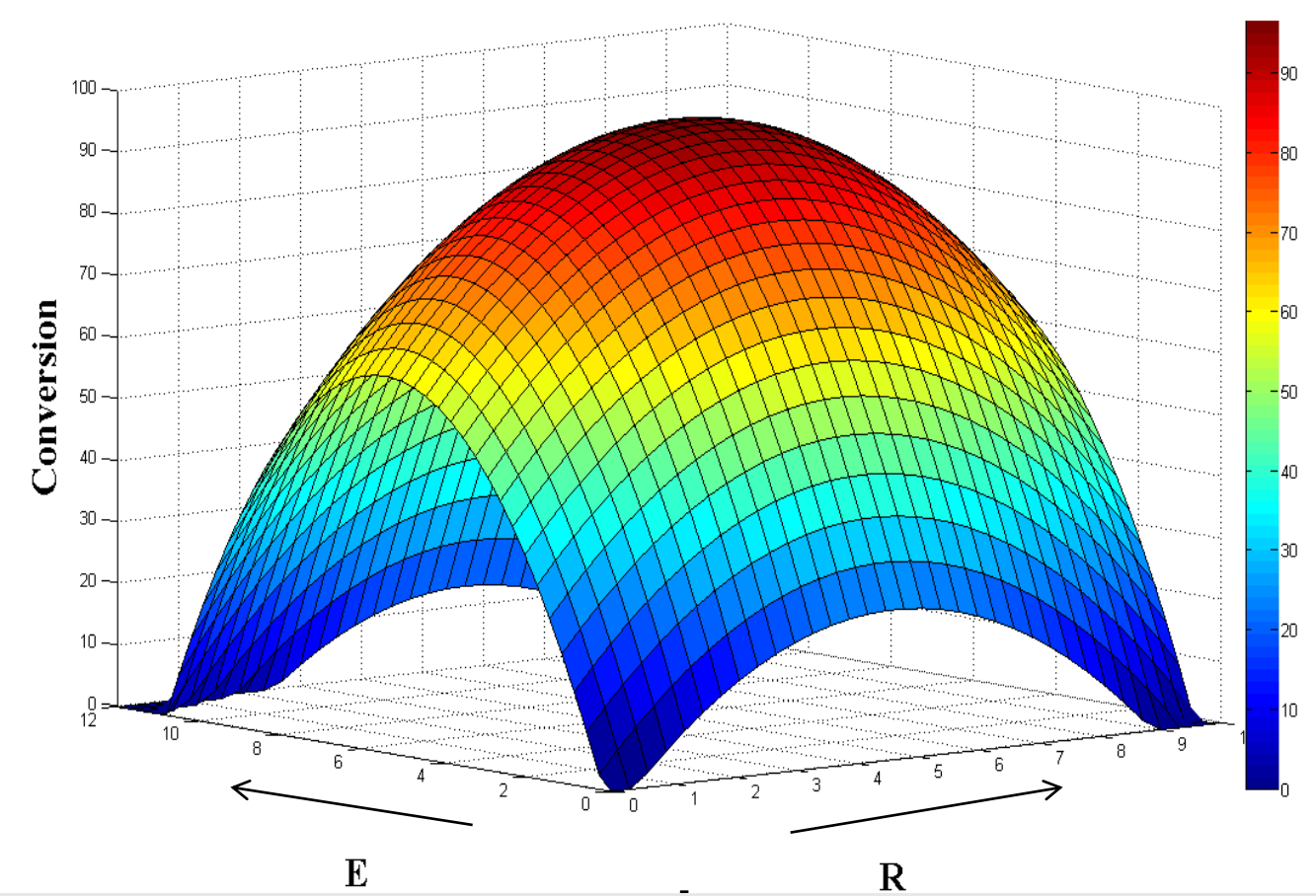


Gráfico superfície resposta para o método testado para o etanol

correlação=0,7602

3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados

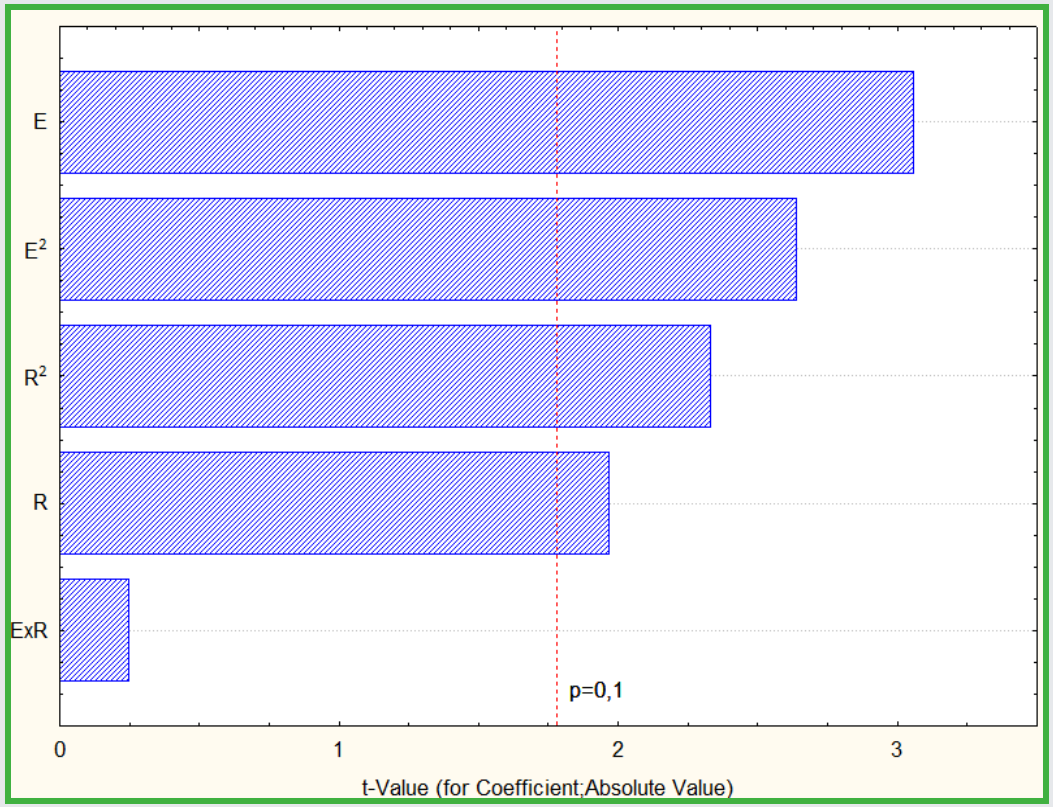
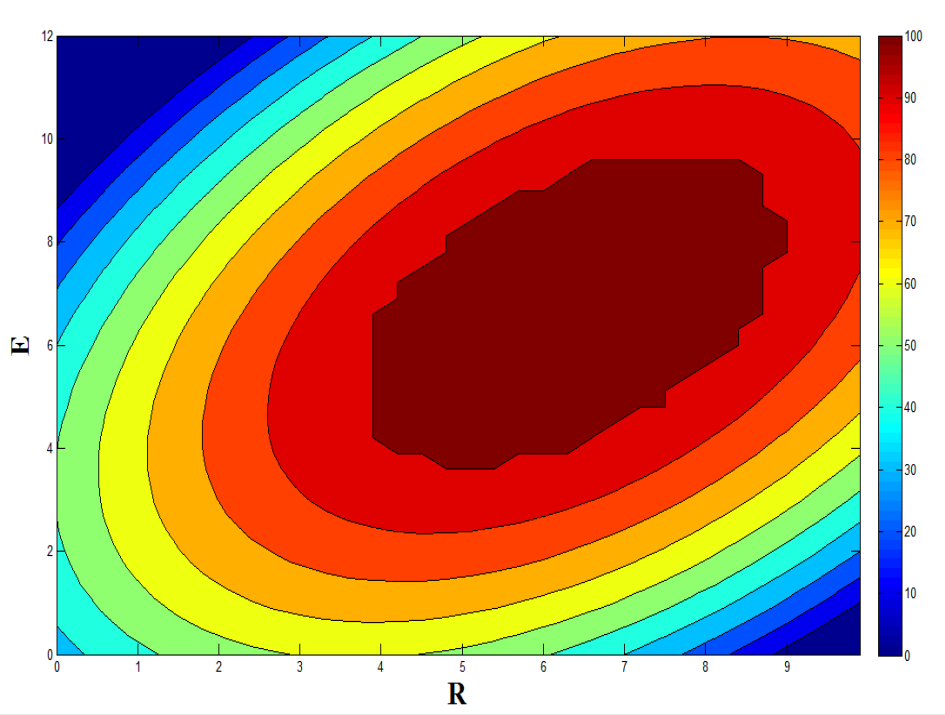


Gráfico de Pareto para o modelo testado para o etanol

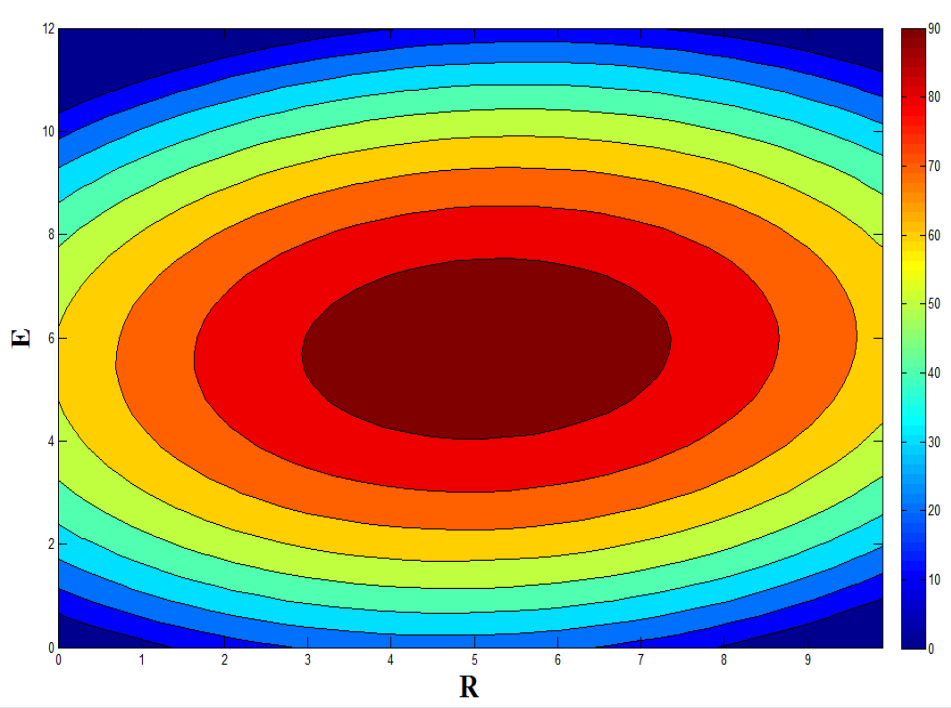
3. Resultados/Discussão

▸Análise de Resultados

Metanol



Etanol



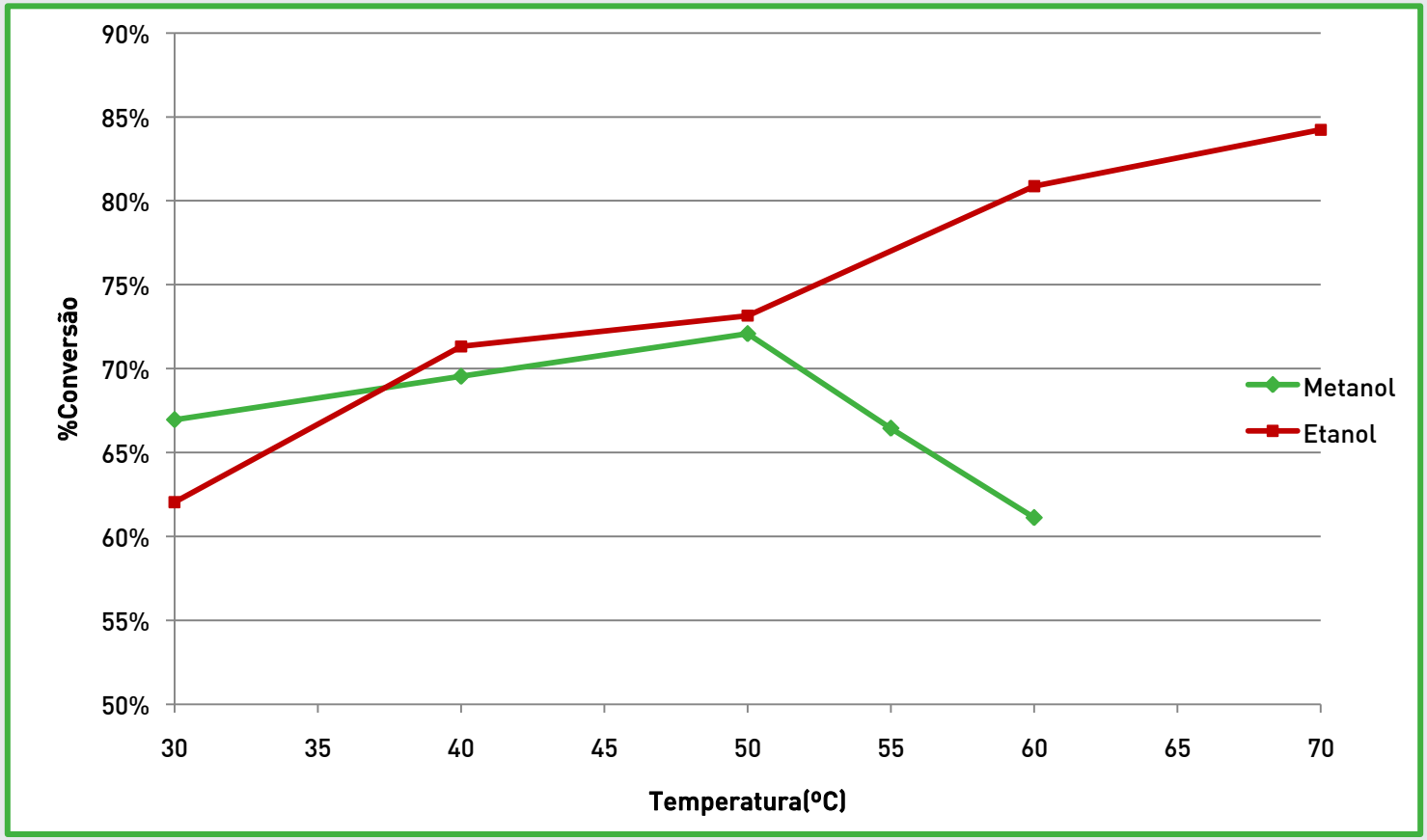
Gráficos de curvas para os modelos testados

4‹R‹9 e 4‹%E‹10	Zona de rendimento máximo (›80%)	3‹R‹7 e 4‹%E‹7
R=6,32 e E=6,64% ⇒ ›100%	Ponto "óptimo"	R=4,87 e E=5,65% ⇒93,4%
100%	Experimental	95,5%

3. Resultados/Discussão

▸Estudo temperatura

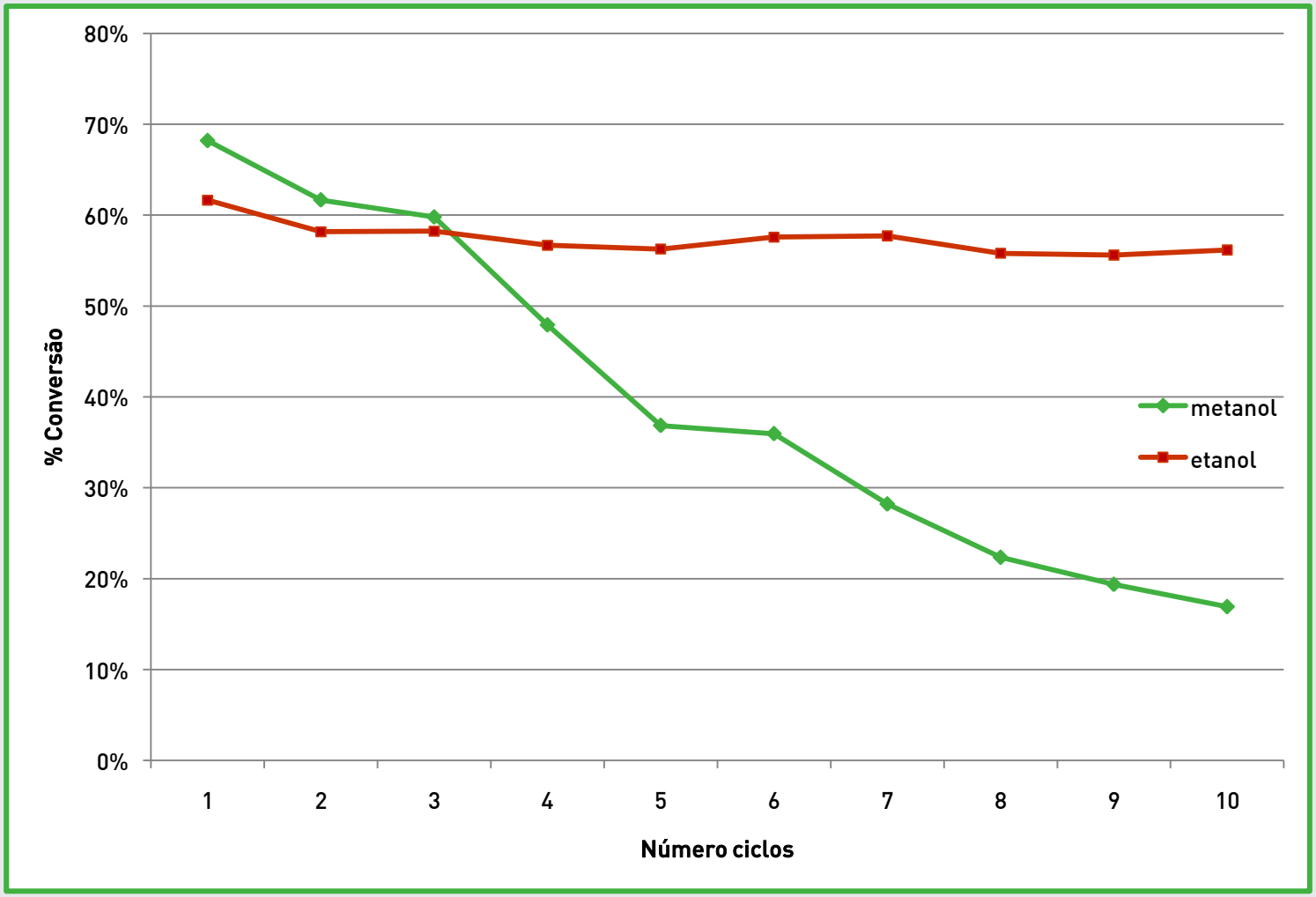
Estudo da influência da temperatura na reacção



R=6 2%E

3. Resultados/Discussão

▸Estudo reutilização enzima



R=6 2%E T=40ºC

4. Conclusões

- Obtiveram-se **superfícies de resposta** para a esterificação enzimática de ácido oleico com metanol e etanol.

- Verificou-se que na reacção de esterificação com **metanol** a **razão álcool/ácido oleico** tem **maior** influência no rendimento da reacção do que a **percentagem de enzima**, acontecendo o **contrário** quando se utiliza o **etanol.**

- De acordo com o planeamento experimental utilizado a **ponto** com as condições de obtenção do **rendimento máximo,** para a temperatura de 40ºC,verfica-se para o metanol, a uma **razão de 6,32** e uma **percentagem de enzima de 6,64% (›100%).** Experimentalmente a conversão nesse ponto foi de **100%.** No caso do **etanol**, as condições do ponto "óptimo" são de uma **razão de 4,87** e uma **percentagem de enzima entre 5,65% (93,4%).** Experimentalmente o valor foi de **95,5%.**

4. Conclusões

- Um **aumento de temperatura**, influencia **positivamente** a reacção no caso do **etanol** na gama de temperaturas estudada e em relação ao metanol influencia **positivamente** até cerca de 50ºC.

- A **Novozym 435** ® pode ser utilizada pelo menos **10 vezes consecutivas** na esterificação com **etanol**, sem que ocorra perda significativa da actividade enzimática, lavando a resina com **hexano destilado** no fim de cada utilização.

- O **metanol** é mais **nocivo** para a **enzima imobilizada** que o etanol.

Agradecimentos

•Orientador: Professor João Coutinho

•Maria Jorge

•Professora Sílvia Monteiro, Professor João Oliveira
•e Professora Alice Coelho

•Path e mini-Path

•Família e Amigos