

TAXA DE CONVERSÃO DO BIODIESEL ETÍLICO PRODUZIDO VIA ULTRASSOM UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL DE MILHO, SOJA E GIRASSOL

**EDNILTON T. DE ANDRADE¹, FELIPE A. DE SOUSA², IVENIO M. SILVA³,
ROBERTO G. PEREIRA⁴**

¹ Engenheiro Agrícola, Professor Associado, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, Fone: (0xx35) 3829.1669, ednilton@deg.ufla.br.

² Mestre em Engenharia de Biosistemas, PGEB/UFF, (21) 2629-5362, felipesousa@id.uff.br.

³ Professor, Doutor, Departamento de Engenharia Agrícola e Meio Ambiente, UFF, (21) 2629-5392, ivenio@vm.uff.br.

⁴ Professor, Doutor, Departamento de Engenharia Mecânica, UFF, (21) 2629-5362, PGEB/UFF, temrobe@vm.uff.br.

Apresentado no
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo produzir biodiesel por transesterificação via ultrassom, a partir de óleos vegetais de soja, girassol e milho. Para o experimento foram utilizados 3 tipos de óleos vegetais, 2 pulsações e 3 repetições. Os biodieseis foram todos produzidos por rota etílica, com variação apenas na pulsação nas razões 1:1 e 2:1. O biodiesel produzido foi submetido às caracterizações das propriedades físicas (viscosidade e massa específica) conforme as normas técnicas oficiais. Aos dados experimentais foi aplicado o teste de média de Scott-Knott, permitindo, assim, uma análise do comportamento médio relacionado às taxas de conversão das amostras. A produção de biodiesel com óleo vegetal de girassol com pulsação na razão de 1:1 resultou em uma maior conversão, quando comparada com a quantidade produzida de biodiesel bruto, enquanto que com óleo vegetal de milho com pulsação na razão 1:1 a conversão foi menor. A separação de fases entre glicerina e biodiesel ocorreu de forma mais intensa nas três primeiras horas de reação. O biodiesel do óleo vegetal de soja apresentou maiores valores médios de massa específica. Enquanto o biodiesel de óleo vegetal de milho obteve maiores valores médios de viscosidade cinemática.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; taxa de conversão; caracterização.

BIODIESEL CONVERSION RATE WITH ETHANOL USE MADE VIA ULTRASOUND USING VEGETABLE OIL CORN, SOY AND SUNFLOWER.

ABSTRACT: This study aimed to produce biodiesel by transesterification via ultrasound, from vegetable oil of soybean, sunflower and corn. For the experiment were used three kinds of vegetable oils, 2 pulse and 3 replicates. The biodiesels were all produced by ethyl route, with variability in pulse on the reasons 1:1 and 2:1. The biodiesel produced was subjected to the characterization of physical properties (viscosity and density) as the official technical standards. Was applied to the experimental data Scott-Knott test medium, thereby allowing an average behavior analysis related to conversion rates of the samples. The biodiesel production from vegetable oil with sunflower pulse in the ratio of 1:1 resulted in a higher conversion as compared to the amount of crude biodiesel produced, whereas with corn oil to the pulse ratio 1:1 conversion was lower. The phase separation between glycerin and biodiesel was more intense in the first three hours of reaction. Biodiesel plant soybean oil showed higher mean values of density. While the biodiesel plant corn oil had higher mean values of kinematic viscosity.

KEYWORDS: biodiesel; conversion rate; characterization.

INTRODUÇÃO

Uma das principais alternativas energéticas para produção de energia limpa e sustentável é o biodiesel. O uso dessa fonte permite uma substituição parcial ou completa dos combustíveis fósseis, promovendo uma redução nos impactos causados ao meio ambiente.

O biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2014).

Para a produção de biodiesel podem ser utilizadas diversas variedades de óleo vegetal. O óleo vegetal que apresentou maior utilização para produção de biodiesel no Brasil, no ano de 2014 foi o óleo vegetal oriundo da soja (ANP, 2014). Contudo, o conhecimento de outras fontes de óleo vegetal permite um melhor entendimento das questões referentes a viabilidades técnicas e econômicas do uso destes óleos para produção de biodiesel.

A produção de biodiesel pode ser obtida, por meio da rota etílica ou metílica. No entanto, a rota etílica apresenta uma maior relevância sob a rota metílica, pois, o seu grau de toxicidade é inferior. Além disso, o etanol é um biocombustível renovável, e em virtude desses motivos tem sido ampliado esse tipo de produção para o biodiesel (KITAKAWA et al., 2007).

O principal método para a produção de biodiesel é a transesterificação, de óleos ou gorduras, sendo realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (RAMOS et al., 2011). Os catalisadores mais utilizados são os homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo elevados rendimentos. Os catalisadores do tipo hidróxidos de sódio e de potássio apresentam um menor custo, e tem sido amplamente empregados devido aos baixos custos e alta capacidade de rendimento (SCHUCHARDT et al., 2005).

As propriedades físicas do biodiesel devem atender as especificações técnicas definidas pela (ANP), com objetivo de garantir a qualidade e adequado funcionamento do combustível no motor. Dentre as propriedades físicas importantes para a verificação da adequada característica física do biodiesel está a massa específica, a qual exerce grande influencia na circulação, e na injeção do combustível no motor (SEYE, 2006). Para a característica física viscosidade, o biodiesel apresenta maior viscosidade em relação ao diesel mineral, por essa razão é possível notar uma diminuição no desgaste em partes do motor que utiliza biodiesel (LEUNG, 1999).

Em vista do exposto este trabalho teve como objetivo produzir biodiesel por transesterificação via ultrassom, a partir de óleos vegetais de soja, girassol e milho e determinar a taxa de conversão de cada biodiesel produzido.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido na Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense (UFF), em Niterói, RJ. Os procedimentos experimentais foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, no Laboratório de Termociências, foram produzidos três tipos de biodiesel oriundo de óleos vegetais de soja, de girassol e de milho. No Laboratório de Reologia foi realizada a segunda etapa de caracterização das amostras de biodiesel produzidas anteriormente.

A matéria-prima utilizada foram amostras de óleos vegetais de girassol, milho e soja, do tipo não transgênico. Os óleos vegetais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram obtidos no comércio local, em embalagens lacradas e dentro do prazo de validade. E

para uma uniformidade nos experimentos foi utilizada uma única marca de óleo vegetal.

Foram produzidas em laboratório um total de 18 amostras de biodiesel pelo método de transesterificação, via ultrassom. As amostras foram todas obtidas por meio da rota etílica para cada tipo de óleo vegetal (soja, milho e girassol) com a variação apenas da pulsação do ultrassom, nas razões de 1:1 e 2:1.

O ultrassom modelo Ultrasonic Processor Cole Parmer 750 W, é um equipamento que pode ser utilizado, como uma alternativa para os métodos de produção de biodiesel convencional (SCHERER et al., 2013). A única variável alterada nesse experimento foi à pulsação, nas razões de 1:1 e 2:1. As amostras de biodiesel, para cada óleo vegetal, foram produzidas em triplicatas, com o objetivo de tornar o experimento o mais significativo possível.

O catálogo do fabricante do equipamento de ultrassom descreve que a função referente à pulsação é responsável por garantir o tratamento seguro das amostras sensíveis às condições térmicas expostas durante a reação. Essas pulsações podem ser classificadas como ciclos que podem ser controlados por ativação ou desativação da sua função nos intervalos de 1 a 59 segundos.

As quantidades de reagentes utilizadas na reação de transesterificação, foram obtidas por meio de uma relação etanol:óleo na razão de 6:1. O catalisador utilizado no trabalho foi o hidróxido de sódio, na ordem de 1% da massa do óleo. Diversos pesquisadores utilizaram a razão molar de etanol:óleo na ordem de 6:1. E para os catalisadores alcalinos utilizou-se o intervalo entre 0,5 e 1,3 % da massa do óleo (GERPEN et al., 2005; FERRARI et al., 2005; LEUNG et al., 2006; FELIZARDO et al., 2006).

Após as medições das quantidades de reagentes para a transesterificação foram realizadas a diluição do etanol com o catalisador em um balão de Erlenmeyer. No processo de mistura foi utilizada uma barra magnética que é um objeto revestido por uma camada brande de Teflon, com o objetivo de auxiliar no processo de quebra do catalisador em partículas menores; em seguida a substância formada foi conduzida ao agitador que emite vibrações até formar uma mistura homogênea.

Na solução formada com álcool-catalisador foi adicionado o óleo vegetal que proporcionou uma mudança de fase, tal mistura foi conduzida ao ultrassom onde ocorreu a reação de transesterificação. O produto foi mantido no ultrassom por um período de 15 (quinze) minutos, com uma frequência de 20 kHz, potência de 750 W, amplitude de 30 % e duas pulsações estudadas, de um para um (1/1) e de dois para um (2/1).

O éster de ácido graxo foi conduzido a um balão de vidro, onde permaneceu em repouso, permitindo a separação de fases, por decantação, durante um período de 48 horas. Em seguida o biodiesel foi conduzido ao processo de lavagem com um volume de 10% ($m\ m^{-1}$) de água destilada, sob uma temperatura de 80 °C, depois da retirada da glicerina decantada. Esse procedimento foi realizado três vezes (KUCEK et al., 2007).

Para o encerramento do processo de lavagem, o biocombustível foi conduzido a uma estufa, onde permaneceu por 10 minutos, com uma temperatura de 110°C, sendo, por último, levado para filtragem.

Aos dados experimentais foi aplicado o teste estatístico Scott & Knott (1974) que consiste em um método que permite comparações de médias dos tratamentos por conglomerados e sua significância é analisada por meio da distribuição de χ^2 . Esse teste estatístico permite uma determinação na constituição de médias de diferentes grupos, sempre que existe uma significância na anova (SCOTT & KNOTT, 1974).

A determinação das propriedades físicas viscosidade cinemática e massa específica foram realizadas com base nas Normas Brasileiras (NBR) 10441 e 7148, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados experimentais das características do biodiesel produzido por meio da reação de transesterificação, com diferentes pulsações do ultrassom, e os resultados da aplicação, aos dados experimentais, do teste estatístico de Scott Knott em nível de significância de 5% de probabilidade. Sendo também apresentados, nesta tabela, os resultados referentes às propriedades físicas do biodiesel produzido.

TABELA 1. Características do biodiesel resultante da transesterificação de óleo vegetal dos tipos: soja, girassol e milho, submetidos a pulsações do ultrassom nas razões de 1:1 e 2:1.

Identificação da amostra	Produto da reação de transesterificação			Propriedade física	
	Biodiesel bruto	Glicerina	Biodiesel lavado*	K_c	ds
	------(%)-----			($m^2 s^{-1}$)	($kg m^{-3}$)
Soja 1:1	86,50 a	13,50 b	85,01 b	4,43	883,67
Soja 2:1	81,83 b	18,17 a	84,73 b	4,42	883,97
Girassol 1:1	87,55 a	12,45 b	78,97 c	4,38	881,06
Girassol 2:1	86,70 a	13,30 b	81,19 c	4,49	881,40
Milho 1:1	80,24 b	19,75 a	86,70 b	4,53	882,91
Milho 2:1	81,28 b	18,72 a	89,95 a	4,55	883,36
C_V (%)	3,11	16,35	1,68	-	-

* Em relação ao Biodiesel Bruto; ds – massa específica do biodiesel; K_c – viscosidade cinemática; C_V – coeficiente de variação; Amostra 1:1 – produzida com pulsação na razão de 1:1; Amostra 2:1 – produzida com pulsação na razão de 2:1. Letras minúsculas iguais na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Scott Knott.

A Tabela 2 apresenta os resultados de quantidade produzida de biodiesel e suas perdas depois da transesterificação de óleos vegetais de soja, de girassol e de milho, submetidos a pulsações do ultrassom nas razões de 1:1 e 2:1, e o resultado do teste estatístico de Scott Knott em nível de significância de 5% de probabilidade.

TABELA 2. Produção de biodiesel e perdas depois da transesterificação de óleo vegetal dos tipos: soja, girassol e milho, submetidos a pulsações do ultrassom nas razões de 1:1 e 2:1.

Identificação da amostra	Produto da reação de transesterificação		
	Biodiesel Lavado*	Biodiesel Lavado Total	Perda Total (glicerina e lavagem)
	------(%)-----		
Soja 1:1	85,01 b	73,53 a	26,47 b
Soja 2:1	84,73 b	69,31 b	30,69 a
Girassol 1:1	78,97 c	69,12 b	30,88 a
Girassol 2:1	81,19 c	70,39 b	29,69 a
Milho 1:1	86,70 b	69,53 b	30,47 a
Milho 2:1	89,95 a	73,11 a	26,89 a
C_V (%)	1,68	2,57	6,25

* Em relação ao Biodiesel Bruto. C_V – coeficiente de variação. Letras minúsculas iguais na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Scott Knott.

Pelos os resultados experimentais, pode-se afirmar que as amostras de biodiesel bruto produzidas com óleo vegetal do tipo girassol nas razões de 1:1 e 2:1, apresentaram comportamento estatísticos semelhantes, e valores estatisticamente superiores. O mesmo

ocorreu para a produção de biodiesel bruto do óleo vegetal tipo milho nas razões 1:1 e 2:1, ou seja, a pulsação foi uma variável sem influência para estes tipos de óleos.

Porém para a produção de biodiesel bruto com óleo vegetal do tipo soja nas razões 1:1 e 2:1, houve diferenças estatísticas na produção de biodiesel, sendo que a produção com a pulsação na razão 1:1 foi estatisticamente superior.

A correlação entre a glicerina e o biodiesel bruto fez com que essas propriedades (produção de glicerina), que são produto da reação de transesterificação, apresentassem a mesma tendência para os resultados da análise estatística.

Durante o processo de lavagem do biodiesel, as perdas foram as responsáveis por as amostras de milho, nas razões 1:1 e 2:1, apresentarem características estatísticas diferentes. Sendo que o biodiesel produzido com óleo vegetal de milho com a pulsação na razão 2:1 apresentou produção estatisticamente superior.

Os valores de viscosidade cinemática e massa específica a 20°C, para todas as amostras ficaram dentro dos limites de 3,00 - 6,00 m² s⁻¹ e de 850 - 900 kg m⁻³, respectivamente (ANP, 2012).

DANTAS (2006) produziu biodiesel a partir óleo vegetal de milho pelo método da transesterificação com uma razão molar de 1:6 (óleo : etanol) e obteve para este produto a massa específica de 876 kg m⁻³, os quais corroboram com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Pela Tabela 2 observa-se que a maior quantidade total de produção do biodiesel lavado ocorreu para o biodiesel produzido com óleo vegetal de soja com a pulsação na razão 1:1, e a menor produção total foi para o biodiesel lavado produzido com óleo vegetal de girassol com a pulsação na razão 1:1, sendo as menores e maiores perdas, respectivamente, para os mesmos tratamentos.

Desta forma não se pode concluir que existe efeito da intensidade de pulsação na quantidade de produção de biodiesel para os óleos vegetais de soja e de girassol, porém existe efeito significativo da pulsação para produção de biodiesel de óleo vegetal de milho, neste caso, quanto maior a pulsação maior foi a produção do biodiesel bruto e lavado.

CONCLUSÕES

A separação das fases de glicerina e biodiesel, por decantação ocorreu de forma mais intensa nas três primeiras horas para todos os tipos de amostras produzidas.

As maiores quantidades de biodiesel bruto foram para as amostras produzidas com óleo de girassol, com cerca de 87,55%, com pulsação na razão 1:1. As maiores perdas totais depois do processo de lavagem foram para essas mesmas amostras, em aproximadamente 30,88 %, com pulsação na razão 1:1.

A utilização do óleo de girassol com uma pulsação razão 1:1 resultou em uma maior quantidade produzida de biodiesel bruto, enquanto com óleo de milho com pulsação na razão 1:1 uma menor quantidade.

A utilização do óleo de milho com uma pulsação razão 2:1 resultou em uma maior quantidade na produção de biodiesel lavado em relação ao biodiesel bruto, enquanto que para o biodiesel lavado de óleo de milho e de soja com pulsação na razão 1:1 e 2:1, respectivamente, obtiveram maior produção total de biodiesel lavado.

As amostras de biodiesel que foram produzidas com a mesma matéria-prima, mas com pulsações diferentes apresentaram resultados próximos de caracterizações físicas, e dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG, CAPES e UFF pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO nº 14: 11.5.2012 – Publicação no Diário Oficial da União 18.5.2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Leilões promovidos pela ANP, Relatório de produção de biodiesel elaborado pelo Ministério de Minas e Energia, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7148. Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.441 Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 14 p.
- DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M.. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26, p. 487-494, 2006.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Éster Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- GERPEN, Jon Van. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1107, 2005.
- KITAKAWA, N.S.; HONDA, H.; KURIAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. 2007. Biodiesel Production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98: 416.
- KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. 2007. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *J Amer Oil Chem Soc*, 84: 385-392.
- LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y.; BIORESOUR. TECHNOL. 2006, 97, 250; Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* 1999, 70, 1
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química: ISSN 1984-6835*, Curitiba, Pr, v. 3, n. 5, p.1-21, 15 out. 2011.
- SCHERER, R.P. SANTIN, C.M.T. ; ZANATTA, J.S. DALLA ROSA, C. OLIVEIRA, D. OLIVEIRA, J.V. Produção de biodiesel enzimático do óleo do fruto da macaúba (*acrocomia aculeata*) em processo modo contínuo empregando sistema de ultrassom livre de solvente. VI Simpósio Nacional de Biocombustíveis Realizado em Canoas, RS, 2013.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M.; J. BRAZ. CHEM. SOC. 1998, 9, 199; EDGAR, L.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353.
- SCOTT, A. J.; KNOTT, M. A. A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. *Biometrics*. Raleigh, v.30, n.3, p.507-512, Sept. 1974

SEYE, O., S., R. C. R. : Avaliação do desempenho do motor de combustão interna de pequeno porte com misturas óleo diesel - óleo de dende. In: Encontro De Energia No Meio Rural, 6., 2006, Campinas. Anais eletrônicos... Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000100025&lng=pt&nrm=abn>. Acesso em: 13 Ago. 2014.