

SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÓLEOS REFINADOS DE GIRASSOL E MILHO

SANTUSSI, Nayara Oliveira¹

Graduanda em Engenharia de Energia – UFGD / Dourados - MS¹;
nayaraos@hotmail.com¹;

RESUMO – Considerando o alto consumo de combustíveis oriundos de fontes fósseis e a difícil renovação destas, torna-se maior a procura por alternativas renováveis para estes combustíveis, tendo como prioridade o aumento do rendimento e diminuição de gases poluentes. Neste trabalho foi realizado um experimento utilizando duas alternativas para o diesel, o biodiesel de girassol e o de milho. A síntese do biodiesel foi realizada utilizando metanol e hidróxido de potássio, para então realizar a neutralização deste com ácido clorídrico e água destilada. Com os biodieseis prontos e devidamente purificados, iniciou-se os experimentos no motor à diesel, primeiramente operando com diesel puro e posteriormente com a mistura 25% diesel e 75% biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel; Combustível renovável; Girassol; Milho.

ABSTRACT – Considering the high consumption of fossil fuels and their difficult of renewal, there is a greater demand for renewable alternatives to those fuels, with priority to increasing performance and reducing the emissions of pollutant gases. In this work was made an experiment using two kinds of blends for diesel, sunflower and corn biodiesel. The biodiesel synthesis was carried out using methanol and potassium hydroxide, then washed with hydrochloric acid and distilled water. With the biodiesel ready and properly purified, the experiments started in the diesel engine, firstly only with diesel oil, then 25% diesel and 75% biodiesel blend, the tests were made for each biodiesel separately.

Keywords: Biodiesel; Renewable fuel; Sunflower; Corn.

1 INTRODUÇÃO

Com a popularização dos automóveis, houve um aumento no consumo de combustíveis, o que justifica a procura por alternativas renováveis para os combustíveis oriundos de fontes fósseis, que são os predominantes, considerando que estas fontes não são renováveis e possuem altos índices de emissão de gases de efeito estufa.

O biodiesel é, atualmente, a principal alternativa para o uso do óleo diesel mineral, podendo ser utilizado nos motores misturado com o diesel ou, em alguns casos, puro. Este combustível é obtido principalmente através da transesterificação de óleos ou gorduras que podem ser tanto de origem animal quanto de origem vegetal.

A transesterificação é a reação onde “um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol” (GARCIA, 2006), como pode ser visto na Figura 1.

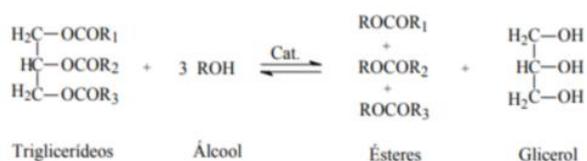


Figura 1: Reação de transesterificação dos triglicerídeos. **Fonte:** MORAES (2008).

Na escolha do álcool que será utilizado na reação, embora o etanol seja produzido em grande escala no Brasil, vale considerar que o metanol apresenta vantagens em relação ao etanol, como: “o fato do metanol comercial ser mais facilmente obtido com baixo teor de água que o etanol; de obterem-se rendimentos em ésteres numa maior velocidade reacional e com menor consumo de álcool; de no decorrer da reação haver a espontânea separação dos ésteres metílicos da glicerina” (SILVA, 2005).

O catalisador utilizado tem a função de aumentar o rendimento da reação, este pode ser ácido, básico ou uma enzima, podendo ser homogêneo ou heterogêneo, segundo GARCIA (2006).

No processo de produção do biodiesel, após a realização da mistura inicial e o tempo de pausa para decantação, é necessária a separação dos subprodutos do biodiesel. A princípio, o material decantado é rico em glicerol, após a retirada, realiza-se lavagens com água morna, com a finalidade de separar sabões residuais e, por fim, a lavagem com ácido ou base, a fim de neutralizar o biodiesel. Essa etapa é fundamental para purificação do produto final, o que garante melhor rendimento e evita problemas no motor.

Para SILVA (2005), a reação completa de transesterificação é muito importante para que no éster obtido não tenha traços senão de glicerina, álcool excedente da reação e catalisador residual, o que garante que o biodiesel seja um considerado um combustível de alta qualidade e seguro para a utilização, gerando uma queima mais limpa e sem riscos de corrosão no motor e entupimento de bicos e filtros quando empregado em veículos.

2 SÍNTESE DO BIODIESEL

Reagentes e Procedimento

Reagentes

Para a realização do processo de transesterificação foram utilizados: Óleo refinado comercial de girassol; óleo refinado comercial de milho; metanol (CH_3OH); hidróxido de potássio (KOH); água destilada; ácido clorídrico em concentração de 0,1 mol/L (HCl 0,1 M).

Procedimento

A forma de realização da síntese dos dois óleos seguiu o mesmo padrão. O primeiro procedimento foi o cálculo da massa específica dos óleos (ρ). Para isto, verificou-se a massa do picnômetro vazio (m_p) e em seguida a massa dele cheio de óleo (m_c), tendo como volume do picnômetro (V) 50 ml, conforme a Eq. 01.

$$\rho = \frac{m_c - m_p}{V} \quad \text{Eq. 01}$$

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 01. A temperatura ambiente no horário das medições era de 25°C.

Tabela 01: Massa específica dos óleos de girassol e milho. Fonte: Própria (2018).

Óleo	M_p (g)	M_c (g)	ρ (g/mL)
Girassol	26,7187	70,9177	0,884
Milho	31,5847	81,6966	1,0022

Em seguida realizou-se a preparação do metóxido de potássio, que consistiu em dissolver o KOH em metanol, como pode observar na Figura 02, considerando a concentração de 15% de KOH para 350 mL de metanol, para 1L de óleo, foi feita a medição do KOH em excesso para que não ocorresse a falta de catalisador a fim de haver a reação completa.



Figura 02: KOH sendo diluído em metanol por agitação magnética. Fonte: Própria (2018).

Massa mínima necessária de KOH

Considerando a massa específica do metanol igual a 0,79 g/mL (valor descrito no rótulo do frasco do produto) e o melhor rendimento, que conforme RABELO (2001) se deu na proporção de 1,5% (g/g) de KOH para 350mL de metanol e 1L de óleo, pode-se calcular:

$$1,5\% \text{ KOH} \rightarrow 350\text{mL CH}_3\text{OH} \times 0,79\text{g/mL} \\ \text{KOH} = 4,1475\text{g}$$

Para mistura utilizada no biodiesel de óleo de girassol foram utilizadas 4,3950g de KOH e para o biodiesel de óleo de milho 4,2144 g de KOH.

O KOH foi completamente diluído no metanol antes de inserir os óleos na mistura. Após acrescentar o óleo, a mistura permaneceu em agitação por 1 hora, vide Figura 03. Cada solução foi dividida em 2 funis de decantação, onde repousaram por 24 horas.



Figura 03: Metóxido de potássio e óleo em agitação magnética. **Fonte:** Própria (2018).

Separações e lavagens

A primeira separação das fases foi realizada após 24 horas de descanso, onde foi possível extrair o glicerol, que decantou, resultando no biodiesel bruto, como pode ser visto na Figura 04.



Figura 04: Mistura decantada, na imagem da esquerda, a mistura com óleo de girassol, e na imagem da direita a mistura com óleo de milho. **Fonte:** Própria (2018).

A primeira forma de lavagem foi com água morna, inserindo 50mL em cada funil, pausando por 30 minutos e retirando a água decantada. Este procedimento foi repetido 3 vezes, porém, na última, o funil foi agitado e repousou por 24 horas, na Figura 05 é possível visualizar a decantação da água antes da última separação.



Figura 05: Água da última lavagem decantada, na esquerda do biodiesel de girassol e na direita do biodiesel de milho. **Fonte:** Própria (2018).

A última forma de lavagem foi com HCl. Após retirar a água da lavagem anterior, colocou-se 50 mL de HCl em cada decantador, agitou-o e esperou-se a decantação por 24 horas, como se observa na Figura 06. Então foi realizada a separação, resultando no biodiesel limpo, conforme observado na Figura 07.



Figura 06: Lavagem com HCl, à direita biodiesel de girassol e à esquerda biodiesel de milho. **Fonte:** Própria (2018).



Figura 07: Biodiesel pronto à direita de óleo de girassol e à esquerda de óleo de milho. **Fonte:** Própria (2018).

Em todas as separações deixou-se passar um pouco do biodiesel, para garantir que não restaria nenhum subproduto no mesmo.

3 TESTES NO MOTOR A DIESEL

Uma vez terminado o processo de transesterificação dos óleos, os ensaios no motor foram iniciados. Foram coletados os seguintes dados: vazão mássica de combustível, vazão mássica de ar de admissão, temperatura dos gases de saída e rotação do motor, todos realizados em quatro pontos de potência demandada.

3.1 Descrição da Bancada

Conforme a Figura 08, é possível visualizar a bancada montada para a realização dos testes. Ela foi composta por um motor quatro tempos ciclo diesel, descrito na Tabela 02, balança para o

cálculo da vazão mássica do combustível, bancada de resistores elétricos, para simular a demanda de carga. Foram utilizadas 4 resistências com potência unitária de 350W e tensão de 220V. A potência elétrica foi medida com o auxílio de um multímetro, tubo de Pitot para análise da vazão mássica do ar de admissão, termopar para medir a temperatura dos gases de exaustão, tacômetro com a finalidade de medir a rotação do motor e cronômetro que foi utilizado para calcular o tempo de funcionamento do motor, as especificações dos equipamentos estão descritas na Tabela 03.



Figura 08: Bancada para testes do motor.
Fonte: Própria (2018).

Tabela 02: Motor quatro tempos ciclo diesel.
Fonte: Própria (2018).

Modelo		ATIMA178f
Tipo		01 cilindro - vertical - quatro tempos resfriado à ar - injeção direta
Potência de saída	Contínua (HP)	6,5
	Máxima (HP)	7
Rotação (r.p.m.)		3600

Cilindrada (cm ³)	418
Diâmetro x curso	86 x 72
Sistema de resfriamento	Forçado a ar através de ventilador

Tabela 03: Instrumentação. **Fonte:** Própria (2018).

Equipamento	Medida	Capacidade	Precisão
Balança Toledo	Massa do combustível	0,1kg a 15kg	0,005kg
Tacômetro Digital portátil modelo DT6236B	Rotação	0,5 a 99.999 rpm	0,1 rpm para valor médio de 1000 rpm
Multímetro	Potência		0,01 kW
Cronometro CRONOBIO SW2018	Medida do tempo de funcionamento o do motor		0,001s
Analizador de Gases modelo GA-12	Temperatura dos gases de exaustão	-10°C a 1000°C	± 2°C

Na Figura 08 é possível perceber que o duto de admissão foi alongado em um valor de aproximadamente vinte diâmetros para que o escoamento estivesse plenamente desenvolvido. Dessa maneira a velocidade média do escoamento pode ser medida em qualquer posição em relação ao diâmetro.

3.2 Descrição do Experimento

O tanque foi abastecido com o combustível e colocado na balança, após a partida do motor esperou-se três minutos para que o mesmo fosse aquecido. Após o aquecimento do motor iniciou-se a variação de carga, a primeira carga de 0,35kW foi adicionada, esperou-se 1 minuto para estabilizar o motor e em seguida iniciou-se a análise por três

minutos. As análises foram feitas para cargas de 0,35kW à 1,4kW em passos de 0,35kW, conforme a Figura 09.



Figura 09: Bancada de Resistores. **Fonte:** Própria (2018).

Os biodieseis de girassol e milho foram analisados na proporção de 75% biodiesel e 25% diesel.

A vazão mássica do combustível foi determinada através da massa consumida no período de 3 minutos, conforme a Figura 10.



Figura 10: Análise da massa do combustível consumida pelo motor. **Fonte:** Própria (2018).

O ar de admissão foi medido através do auxílio do tubo de Pitot.

A potência entregue pelo motor foi analisada pelo multímetro posicionado no cabo elétrico de saída das cargas.

O termopar foi acoplado ao escapamento para medir a temperatura da saída dos gases de exaustão.

A rotação do motor foi medida pelo tacômetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção descreve os resultados obtidos no experimento e as discussões destes.

4.1 Rendimento da produção de biodiesel

A quantidade de biodiesel de girassol resultante foi de 930mL a partir de 1L de óleo de girassol, ou seja, 93% de biodiesel em relação à quantidade de óleo utilizada, visto que neste ocorreu agitação ineficiente devido problemas com o agitador magnético, além de haver perdas durante as separações.

Para o biodiesel de milho, a quantidade resultante foi de 970mL, 97% de rendimento a partir de 1L de óleo de milho, neste foi utilizado outro agitador,

que permitiu maior eficiência no resultado, porém também houve perdas durante as separações.

O volume de glicerol resultando destes procedimentos foi de 490mL para cada biodiesel produzido, em relação à 1L de óleo, ou seja, 49% de rendimento.

Após o término do experimento, os resíduos resultantes da separação e lavagem do biodiesel foram colocados no funil novamente para realizar a separação do biodiesel que estava presente, devido às perdas durante as separações anteriores, o que resultou em mais 70 mL de cada biodiesel.

4.2 Massa específica

Após a transesterificação, realizou-se o cálculo de massa específica do biodiesel utilizando o picnômetro de 50mL, conforme Eq. 01, os valores obtidos são demonstrados na Tabela 04.

Tabela 04: Massa específica do biodiesel.

Fonte: Própria (2018).

Biodiesel	M _p (g)	M _c (g)	ρ (g/mL)
Girassol	26,2766	70,3933	0,8823
Milho	30,1888	74,8739	0,8937

4.3 Análise de potência demandada e efetiva

Esta análise avaliou o comportamento do motor conforme o aumento da potência exigida. Quando

abastecido por diesel, o motor entregou aproximadamente toda a potência demandada. A mistura de diesel e biodiesel de girassol (B. Girassol) teve aproximadamente o mesmo comportamento que o diesel até a terceira demanda de potência, apresentando uma queda de potência na quarta demanda, já a mistura de diesel e biodiesel de milho (B. Milho) se manteve próximo ao comportamento dos anteriores nas duas primeiras demandas de potência e iniciando a queda da potência efetiva na terceira análise, como pode ser observado na Tabela 05. A potência entregue pelo motor (\dot{W}_{motor}), definida na Eq. 02, é influenciada por três variáveis, a eficiência térmica do motor (η_{motor}), a vazão mássica de combustível (\dot{m}_{comb}) e o poder calorífico inferior do combustível (PCI_{comb}), que se refere à quantidade de energia contida no combustível.

$$\dot{W}_{motor} = \eta_{motor} \cdot \dot{m}_{comb} \cdot PCI_{comb} \quad \text{Eq. 02}$$

Tabela 05: Porcentagem de potência efetiva em relação à demandada. **Fonte:** Própria (2018).

Potência demandada (kW)	Diesel	B. Girassol	B. Milho
0,35	86%	77%	83%
0,7	79%	79%	80%
1,05	84%	81%	74%
1,4	85%	56%	54%

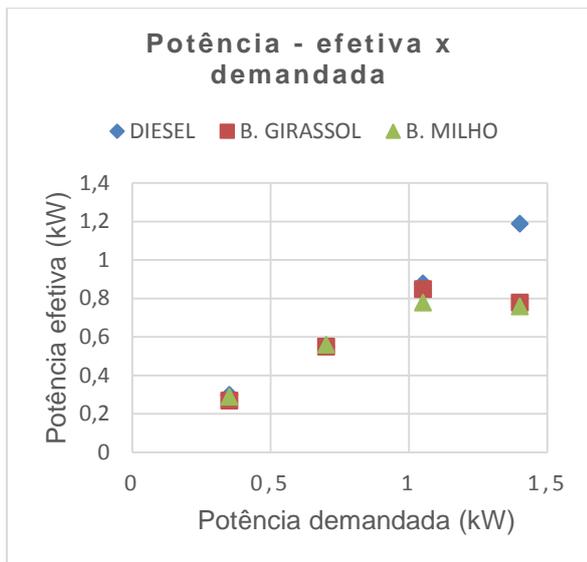


Figura 11: Gráfico de Potência – efetiva x demandada. **Fonte:** Própria (2018).

4.4 Análise de rotação

Como a potência demandada não é entregue, a rotação do motor tende a cair. Na Figura 12, é possível notar que o diesel manteve rotação próxima à nominal do motor, 3600 rpm, nas quatro análises, porém, as misturas tiveram queda de rotação no último teste, o mesmo que apresentaram queda da potência efetiva.

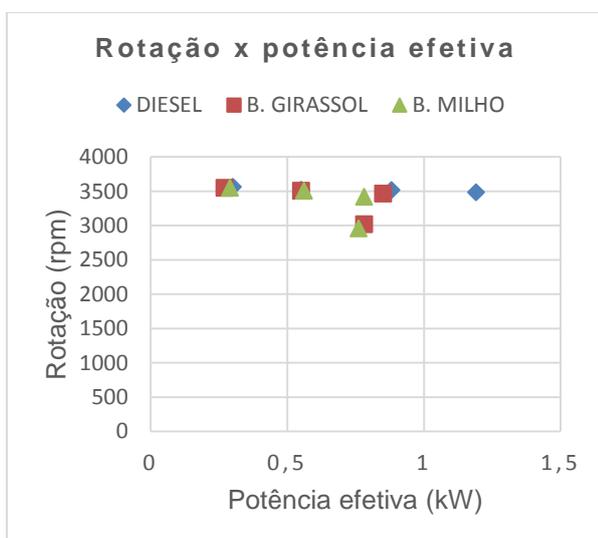


Figura 12: Gráfico de rotação. **Fonte:** Própria (2018).

4.5 Análise de torque

Devido as misturas apresentarem queda de potência efetiva e de rotação para as potências mais altas, o torque, para este ponto, também apresentou redução com o uso destes combustíveis, no caso do diesel, o torque se manteve em crescimento em todos os pontos. A relação do torque com a potência efetiva e rotação é definida na Eq. 03.

$$T = \frac{P}{2\pi N} \quad \text{Eq. 03}$$

Onde:

T = torque (N.m).

P = potência efetiva (W).

N = rotação (rps).

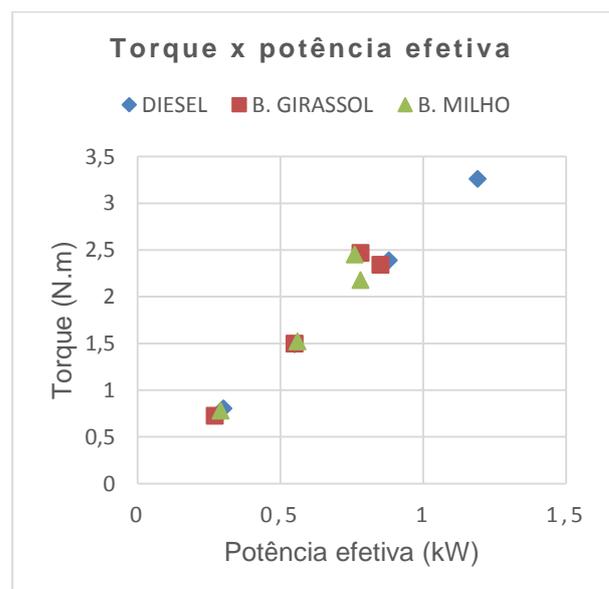


Figura 13: Gráfico de Torque. **Fonte:** Própria (2018).

4.6 Análise de consumo específico de combustível pelo motor

O consumo específico, que é a quantidade de combustível necessária para produzir uma unidade de potência, está relacionado à eficiência do motor. Quanto menor for o consumo específico, mais eficiente será a máquina.

Na Figura 14, nota-se que o consumo foi maior para as menores cargas, diminuindo conforme aumentou a potência, a mistura de girassol apresentou menor consumo na menor carga e o diesel consumiu menos na maior carga.

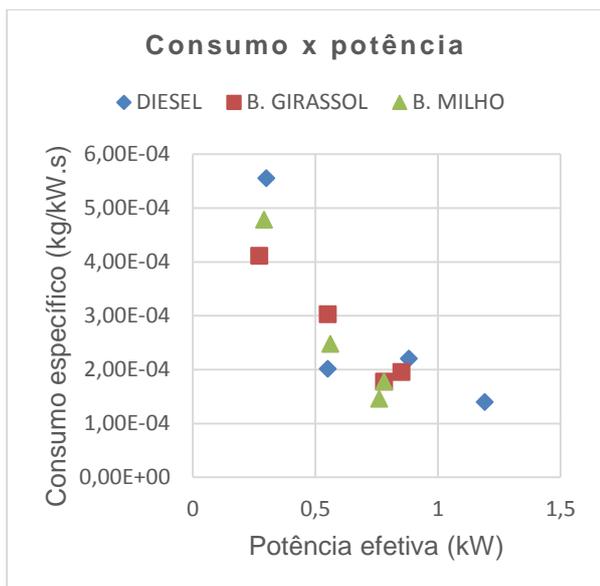


Figura 14: Gráfico de consumo específico. Fonte: Própria (2018).

4.7 Razão ar / combustível

A letra grega lambda (λ) corresponde à razão de equivalência na relação ar/combustível obtida experimentalmente entre a razão considerada ideal ou

estequiométrica para mistura. Na Figura 15 percebe-se que, com o aumento da potência, o λ diminuiu. Isso se dá pelo aumento da vazão de combustível que supre a necessidade do motor, na maior potência as misturas de milho e girassol apresentaram aumento no λ e, conseqüentemente, aumento na vazão de ar.

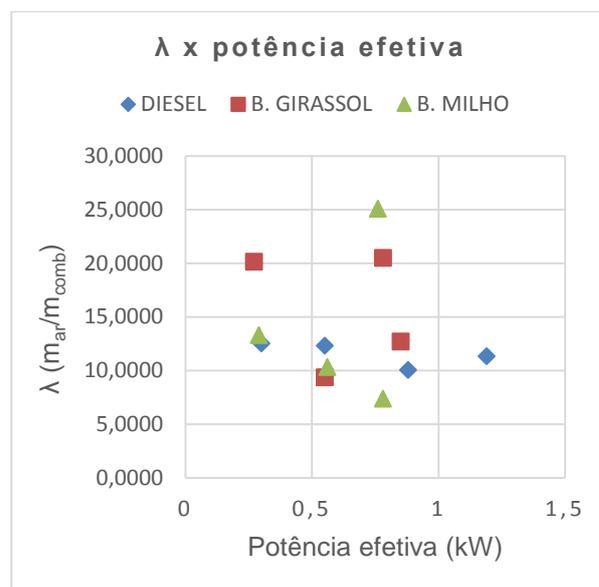


Figura 15: Gráfico de consumo específico. Fonte: Própria (2018).

4.8 Análise da temperatura de saída do motor

Quanto maior a potência efetiva, maior será a temperatura dos gases de exaustão, na Figura 16 é possível analisar que motor apresentou maiores temperaturas com o uso de diesel. A mistura de milho teve as menores temperaturas em relação aos demais, a mistura de girassol apresentou comportamento semelhante ao diesel nas

três primeiras potências, acontecendo queda de temperatura na quarta carga demandada.

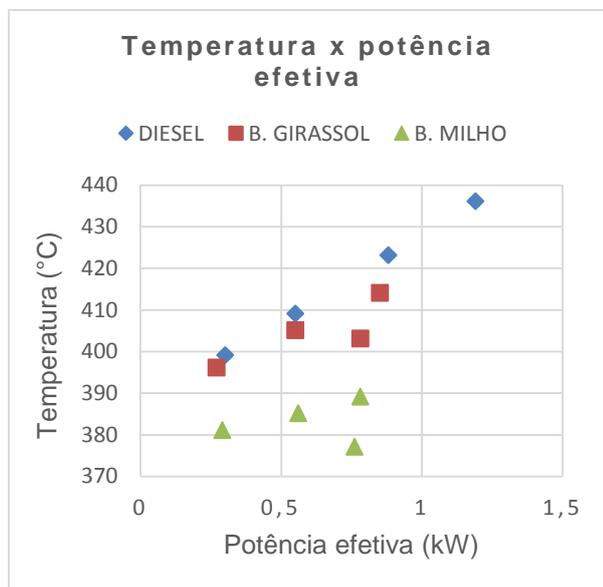


Figura 16: Gráfico da temperatura de escapamento. **Fonte:** Própria (2018).

5 CONCLUSÕES

Uma vez analisado os resultados, conclui-se que, para haver maior rendimento na produção do biodiesel, é necessário manter as proporções sugeridas por RABELO (2001), além da agitação eficiente para que a reação seja completa.

Nos testes do motor, em relação ao diesel, as misturas apresentaram menor potência efetiva, rotação e torque conforme a demanda aumentava, caracterizando baixo poder calorífico do combustível, o que resultou em menor rendimento do motor.

Com os gráficos do consumo específico, razão ar/combustível e temperatura de exaustão, é notório que a eficiência da combustão da mistura de girassol é semelhante ao diesel nas três primeiras cargas, apresentando diferença quando o motor é mais solicitado e que para a mistura de milho a eficiência é inferior em relação ao diesel.

Analisando o comportamento do motor na utilização dos três combustíveis conclui-se que o biodiesel de girassol se assemelha mais ao diesel que o biodiesel de milho, porém apresenta menor retorno em altas potências.

5 AGRADECIMENTOS

A autora agradece a colaboração do Prof. Dr. Rogério da Silva Santos e dos técnicos de laboratório David Correia da Silva e Sérgio Antônio Apolônio.

REFERÊNCIAS

- GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R.; *Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea*. *Quim. Nova*, Vol. 33, 2010.
- GARCIA, C. M.; *Transesterificação de óleos vegetais*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO,

- V. D.; CARVALHO, J. R. M.; *Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica*. Quim. Nova, Vol. 30, 2007.
4. GHESTI, G. F.: *Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman*. Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
 5. MORAES, M. S. A.: *Biodiesel de sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
 6. PASQUALLI, C. S. M.; MARQUES, D. O.; SILVA, R. E. P.: *Desenvolvimento de um procedimento para ensaio e bancada em motor diesel no laboratório de máquinas térmicas sistemas térmicos e combustão*. 8° ENEPE UFGD 5° EPEX UEMS.
 7. RABELO, I. D.: *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura*. Dissertação de Mestrado - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Brasil, 2001.
 8. SILVA, C. L. M da: *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.