

Produção e caracterização das misturas do diesel com biodiesel de óleo de milho

Production and characterization of diesel mixtures with corn oil biodiesel

Marcel Lúcio Hyppolito¹, Luan Alves de Souza², Ivênio Moreira da Silva³, Flávio Castro da Silva⁴, Laurênio Ferreira Lopes⁵

RESUMO: A demanda global de energia aumentou significativamente e as nações passaram a depender do petróleo como a principal fonte energética. No entanto, o uso desta matéria-prima tende a apresentar limitações em relação à disponibilidade a longo prazo. Dessa forma, o estudo de diferentes matérias-primas para a produção de combustíveis renováveis é de grande importância. O presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel de milho e o estudo das características físico-químicas das misturas diesel-biodiesel nas proporções de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90%. O biodiesel foi produzido por rota metílica, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. A transesterificação ocorreu sob agitação magnética, sendo respeitada a proporção de 6 mols de álcool metílico para 1 mol de óleo vegetal, 1% de NaOH na base volumétrica e tempo de agitação de 60 minutos. Observou-se aumento da massa específica e viscosidade cinemática em relação à proporção de biodiesel nas misturas. Os resultados indicaram que a produção de biodiesel a partir de óleo de milho obteve rendimento médio satisfatório de 94,29% e que apenas as misturas diesel-biodiesel B10, B20, B30, B40 e B50 apresentaram massa específica e viscosidade cinemática em padrões concordantes com a norma.

Palavras-chave: Biocombustível. Massa específica. Viscosidade cinemática.

ABSTRACT: Global energy demand has increased significantly and nations have come to depend on petroleum as their primary energy source. However, the use of this raw material tends to have limitations regarding long-term availability. Thus, the study of different raw materials for the production of renewable fuels is of great importance. The present study had as objective the production of biodiesel from corn and the study of the physicochemical characteristics of the diesel-biodiesel mixtures in the proportions of 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80 % and 90%. Biodiesel was produced by methyl route, using sodium hydroxide (NaOH) as a catalyst. The transesterification took place under magnetic stirring, respecting the proportion of 6 moles of methyl alcohol to 1 mole of vegetable oil, 1% of NaOH in volumetric basis and stirring time of 60 minutes. An increase in specific mass and kinematic viscosity was observed in relation to the proportion of biodiesel in the blends. The results indicated that the production of biodiesel from corn oil had a satisfactory average yield of 94.29% and that only the diesel-biodiesel blends B10, B20, B30, B40 and B50 presented specific mass and kinematic viscosity in patterns consistent with the norm.

Keywords: Biofuel. Kinematic viscosity. Specific mass.

Autor correspondente:

Luan Alves de Souza: luan_souza@id.uff.br

Recebido em: 09/01/2019

Aceito em: 03/10/2020

INTRODUÇÃO

A Revolução Industrial no século XVIII causou intensas transformações no setor produtivo, em especial, a introdução de maquinários nos processos produtivos. Desde então, a demanda global de energia tem crescido e as nações passaram a depender do petróleo como a principal fonte energética. No entanto, esta matéria-prima, não renovável, tende a se esgotar (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018). Além disso, o petróleo tem causado inúmeros danos ao meio ambiente, desde sua extração até o consumo final. De acordo com Silva *et al.* (2019), a queima de

¹ Engenheiro Agrícola e Ambiental formado pelo curso de Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói (RJ), Brasil.

² Mestre em Engenharia de Biosistemas pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biosistemas (PGEB) da Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói (RJ), Brasil.

³ Docente Dedicado Exclusivo no Departamento de Engenharia Agrícola e Meio Ambiente da Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói (RJ), Brasil.

⁴ Docente permanente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biosistemas (PGEB) da Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói (RJ), Brasil.

⁵ Docente do Programa de graduação em Engenharia Química do Centro Universitário Anhanguera de Niterói (UNIAN), Niterói (RJ), Brasil.

combustíveis fósseis (não renováveis) emite gases tóxicos (CO, CO₂, NO, NO₂ e SO₂), que são conhecidos como gases de efeito estufa (GEE).

Dessa forma, o estudo de novas fontes de energia limpas e renováveis são de extrema importância. Segundo Dantas *et al.* (2016), a biomassa tem se destacado devido à possibilidade de ser utilizada na produção de energia, tanto no uso térmico industrial quanto na geração de eletricidade, por meio de sua transformação em outras formas de energias sólidas (carvão vegetal), líquidas (bioetanol, biodiesel, bio-óleo) e gasosas (biogás).

Segundo Ambat, Srivastava e Sillanpää (2018), dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem despontado como principal alternativa para substituir o diesel à base de petróleo, por ser obtido de fontes renováveis. O uso do biodiesel como combustível alternativo está se tornando indispensável devido o esgotamento de combustíveis fósseis e por reduzir significativamente as emissões dos GEE (POUDEL *et al.*, 2017).

Entre outras características favoráveis, o biodiesel é um combustível com baixa toxicidade, causa menos impacto ambiental negativo do que o diesel de petróleo, possui maior biodegradabilidade, apresenta melhor eficiência na combustão, bem como, menor teor de enxofre nos gases de combustão (LIMA *et al.*, 2010; POUDEL *et al.*, 2017).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tecnologias, tais como craqueamento, esterificação e transesterificação, que envolvem o manejo de variáveis como a razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e quantidade do catalisador, que são determinantes para a eficiência do processo de produção desse combustível (SOUZA *et al.*, 2020; LOPES *et al.*, 2018). Segundo Bet-Moushoul *et al.* (2016), o processo de transesterificação tem sido o mais utilizado industrialmente. Este processo consiste na reação dos triglicerídeos do óleo vegetal e um álcool, na presença de um catalisador que pode ser ácido ou básico, e gera glicerol como subproduto (MUSA, 2016).

1074 Grande variedade de matérias-primas pode ser utilizada na produção de biodiesel, incluindo a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais, bem como óleos e gorduras residuais. O Brasil é um país privilegiado, pois apresenta grande quantidade de terra arável e uma variedade de culturas que podem ser potenciais fontes de óleos vegetais, para a produção de biodiesel (PEREIRA *et al.*, 2019).

Dentre essas culturas, o milho tem apresentado grande potencial para a produção de biodiesel. Em 2018, o Brasil foi o terceiro maior produtor de milho do mundo com 82.288.298 toneladas, em uma área de 16.121.147 ha, apresentando rendimento de 5,1044 t.ha⁻¹ (FAO, 2018).

Os álcoois utilizados na reação de transesterificação de óleos e gorduras são metanol e etanol. O metanol é mais empregado na produção de biodiesel em escala comercial, resultando em menor tempo de reação e menor temperatura (GONÇALVES *et al.*, 2020). Lopes *et al.* (2020) afirmam que a escolha do álcool é tão relevante quanto as condições de temperatura, razão molar, tempo de reação e porcentagem de catalisador.

Segundo Meneghetti, Meneghetti e Brito *et al.* (2013), os catalisadores homogêneos básicos NaOH e KOH têm sido os mais utilizados para produção de biodiesel industrialmente. Na catálise homogênea, tanto o catalisador quanto os reagentes estão na mesma fase, formando uma mistura uniforme, e, dessa forma, o catalisador participa efetivamente da reação, mas ao final do processo não é consumido.

De acordo com Victorino, Pereira e Fiaux (2016), a composição da glicerina gerada como subproduto pode variar conforme a matéria-prima escolhida para a transesterificação. Contendo de 50 a 60% de glicerol e outras substâncias inerentes ao processo. Ainda segundo os autores, a glicerina possui diversos usos, desde o aproveitamento na indústria alimentícia até seu uso como substrato em processos fermentativos.

O biodiesel ou FAME (do inglês, *Fatty Acid Methyl Ester*) quando é usado metanol ou FAEE (do inglês, *Fatty Acid Ethyl Ester*), e utilizado o etanol, é um combustível que pode ser usado puro ou misturado ao diesel derivado de petróleo em diversas proporções em motores de combustão interna sem a necessidade de modificações mecânicas no motor (RINCÓN *et al.*, 2014). De igual forma, Issariyakul e Dalai (2014) afirmam que o uso do biodiesel é simples

e efetivo por ser miscível no diesel de petróleo em todas as proporções, podendo ser usado como combustível puro ou misturado com diesel.

Knothe *et al.* (2006) explicam que a qualidade do biodiesel determina o bom funcionamento e a vida útil dos motores a diesel. As características físico-químicas ou qualquer outro parâmetro dos biodieseis devem estar em conformidade com as resoluções estabelecidas para que o biodiesel possa ser comercializado e, portanto, garantindo a combustão completa e desempenho adequado do motor (GONÇALVES *et al.*, 2020).

No Brasil, a ANP em sua resolução nº 45 de 2014 (ANP, 2014) dispõe tanto das propriedades físico-químicas a serem analisadas, quanto limites das mesmas, permitindo que as indústrias produtoras e os órgãos de pesquisas utilizem tais parâmetros para avaliar bateladas ou lotes de biodiesel. Neste contexto, a Viscosidade Cinemática e a Massa Específica assumem importante posição dentre as propriedades físico-químicas do biodiesel, pois estão relacionadas à injeção do combustível no motor de combustão.

Segundo Barabas e Todorut (2011), a viscosidade cinemática expressa a resistência de um fluido ao escoamento, sendo considerada uma das mais importantes do combustível, pois pode afetar a qualidade da atomização e o tamanho das gotas de combustível. De acordo com Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a massa específica ou densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquil éster, maior é a densidade, no entanto esse parâmetro pode ser reduzido conforme aumenta a presença de insaturações na molécula.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) homologou o aumento da mistura de biodiesel no diesel de 10% para 11% a partir de 1º de setembro de 2019, elevando-se a mistura gradativamente até o B15 (15% de biodiesel misturado ao diesel) em 2023. Levando em consideração o futuro aumento das proporções de biodiesel no diesel, o objetivo desse trabalho foi produzir biodiesel a partir do óleo de milho por via metílica e caracterizar as propriedades físico-químicas das misturas em diferentes proporções com o Diesel S10, assim como verificar seu enquadramento nas normas brasileiras.

1075

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 LOCAL PARA O DESENVOLVIMENTO DAS ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Pós-Colheita e Processamento de Produtos Agrícola – LTPC do Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental (TER), e a caracterização físico-química foi realizada no Laboratório de Reologia – LARE do Departamento de Engenharia Mecânica (TEM), ambos localizados na Escola de Engenharia, da Universidade Federal Fluminense - UFF, Niterói, RJ.

2.2 MATERIAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O óleo de milho foi obtido em embalagem de 900 mL no mercado varejista. Optou-se em produzir o biodiesel a partir do óleo de milho, por ser uma cultura de crescimento exponencial no Brasil, ou seja, seu processo de produção está amplamente difundido nacionalmente. O álcool utilizado foi o metanol P.A. com 99,8% de pureza e o catalisador hidróxido de sódio granulado (NaOH) com 99% de pureza. O diesel S10 utilizado como padrão B0 (sem adição de biodiesel) foi fornecido pela Distribuidora Ipiranga S/A.

2.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A produção do biodiesel foi realizada, em triplicata, pelo processo de transesterificação por rota metílica via catálise alcalina, sendo realizada em um Erlenmeyer de 500 mL sobre um agitador magnético equipado com uma placa de aquecimento e um termômetro para controle de temperatura. Para a reação, utilizou-se a razão molar álcool:óleo de 6:1 e 1% de catalisador (NaOH) em relação à massa de óleo. As quantidades de metanol, óleo de milho e hidróxido de sódio foram, respectivamente, 60 mL, 200 mL e 2 g.

Inicialmente, o óleo de milho foi pré-aquecido até a temperatura de 60°C. Enquanto isso, procedeu-se a mistura do catalisador com o metanol em temperatura ambiente por meio de agitação magnética até a completa diluição. Após a produção do metóxido de sódio (NaOH + metanol), esta solução foi adicionada lentamente ao óleo de milho dando início à reação de transesterificação. A reação foi mantida sob agitação a uma temperatura constante de 60°C por um período de 60 minutos.

Após o tempo de reação, a mistura foi transferida para o funil de separação e deixada em repouso por 24 horas para a separação completa da glicerina. Ao final da separação de fases, a glicerina foi acondicionada em recipientes seguros para seu descarte adequado e o biodiesel necessitou passar por um processo de purificação por apresentar impurezas como resíduos de glicerol, etanol e catalisador não reagidos.

Para o processo de purificação foi utilizada uma solução de água deionizada e ácido clorídrico PA a uma concentração de 0,5%. A água deionizada foi utilizada na proporção de 30% referente ao volume do biodiesel produzido, à temperatura de 50°C. Em seguida, a solução foi introduzida no funil de decantação junto ao biodiesel e passada levemente por meio de movimentos manuais, evitando assim a formação de emulsões. Para a separação e drenagem da solução de lavagem foram aguardados 15 minutos. Todo o processo de lavagem foi repetido por mais duas vezes.

Na segunda etapa, o biodiesel passou por um processo de secagem em que foi colocado dentro de uma estufa à temperatura de 105°C ± 3°C durante 2 horas, para que o restante da água deionizada evaporasse. Na última etapa, o biodiesel foi inserido lentamente em um funil com papel filtro, a fim de retirar os últimos resíduos presentes no fluido, obtendo-se assim o biodiesel limpo.

2.4 PREPARO DAS MISTURAS

Foram preparadas misturas volumétricas (v/v), sob agitação constante à temperatura ambiente, para serem avaliadas nas concentrações de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% de biodiesel com o diesel, o que corresponde às misturas B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80 e B90 além do diesel e biodiesel puros, denominados B0 e B100, respectivamente.

2.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO DIESEL E DO BIODIESEL

A caracterização físico-química do biodiesel produzido foi conduzida de acordo com as normas brasileiras, americanas e europeias, como é indicado pela resolução N° 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014). Da mesma forma, o diesel puro e as misturas diesel-biodiesel tiveram suas caracterizações conduzidas de acordo com resolução n° 50 de 24 de dezembro de 2013 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2013).

Para a caracterização em nível laboratorial foram utilizadas a massa específica a 20°C e a viscosidade cinemática a 40°C. Os valores de referência adotados, de acordo com as resoluções supracitadas, foram: massa específica a 20°C

com limite entre 850,0 a 900,0 kg.m⁻³ e viscosidade cinemática a 40°C com limite entre 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹, para o biodiesel.

Os valores de referência adotados para o diesel puro (Tipo A) e as misturas diesel-biodiesel (Tipo B) foram: massa específica a 20°C com limite entre 815,0 a 850,0 kg.m⁻³ (sendo admitida a faixa de 815,0 a 853,0 kg.m⁻³ para o óleo diesel B) e viscosidade cinemática a 40°C com limite entre 2,0 a 4,5 mm².s⁻¹, para S10, e massa específica a 20°C com limite entre 815,0 a 865,0 kg.m⁻³ e viscosidade cinemática a 40°C com limite entre 2,0 a 5,0 mm².s⁻¹, para S500.

A classificação S10 e S500 se refere, respectivamente, aos combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg.kg⁻¹ e combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg.kg⁻¹.

2.6 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

A massa específica foi determinada utilizando-se um picnômetro calibrado. Inicialmente ele lavado com detergente e submetido a uma segunda lavagem com éter de petróleo, em seguida, conduzido à estufa a 105°C para secagem durante 30 min. Após, o picnômetro foi completado com água deionizada e encaminhado ao banho termostático até a temperatura do fluido atingir 20°C, observada pelo termômetro. Ao atingir a temperatura, o picnômetro com água foi retirado do banho termostático e toda sua superfície externa foi seca cuidadosamente com papel toalha. Por fim, o picnômetro foi levado à balança digital para pesagem. Conhecendo o valor da massa específica da água em 20°C, obteve-se o volume real do picnômetro.

As lavagens do picnômetro entre a análise de cada mistura procederam da mesma forma da efetuada na calibração. Depois de lavado o picnômetro foi seco em estufa a 105°C durante 30 minutos, resfriado em temperatura ambiente e pesado na balança digital para o conhecimento do valor de sua massa. Antes de serem inseridas no picnômetro, cada mistura foi inicialmente homogeneizada, em seguida, levadas ao banho termostático e mantidas submersas até o fluido atingir a temperatura de 20°C. O picnômetro foi então retirado do banho e todo seu exterior cuidadosamente seco para realização da pesagem. O valor da massa específica de cada mistura foi encontrado por meio da razão entre o valor de massa do biodiesel pelo volume do picnômetro, conforme Equação 1.

$$\rho = \frac{M_{pb} - M_{pv}}{V_p} \quad (1)$$

em que: ρ = massa específica do biodiesel (kg.m⁻³); M_{pb} = Massa do picnômetro com biodiesel (g); M_{pv} = Massa do picnômetro vazio (g); V_p = Volume do picnômetro (mL).

2.7 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo à Equação 2 que, segundo Knothe *et al.* (2006), resulta como a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

em que: ν é viscosidade cinemática (mm² s⁻¹); η é a viscosidade dinâmica (kg m⁻¹ s⁻¹); ρ é massa específica (kg m⁻³).

Por este motivo foi necessário determinar a viscosidade dinâmica mediante o uso do Reômetro e a massa específica a 40°C para manter a mesma temperatura nos fluidos analisados.

2.8 VISCOSIDADE DINÂMICA

A viscosidade dinâmica foi determinada no laboratório de reologia (LARE). Utilizou-se o Reômetro, modelo Haake RS50, o banho Haake K20, controlador Haake DC5 com sensores de cilindros concêntricos DG41Ti. No Reômetro é possível realizar medições durante um longo intervalo de tempo, controlando-se a rotação ou o torque aplicado ao fluido. Em consequência disso, a tensão aplicada ou a taxa de cisalhamento também podem ser controladas durante o tempo.

Cada amostra de biodiesel foi inserida entre o cilindro concêntrico externo e o interno medindo assim a viscosidade dinâmica (η) para uma variação de tensão entre 0,05 a 2,5 Pa, durante 700 segundos e uma temperatura de 40°C. Com auxílio do programa RheoWinPro Job Manager, foram analisados os dados obtidos dos ensaios.

Seguindo o mesmo procedimento realizado para a determinação da massa específica, porém mudando a temperatura do biodiesel a 40°C, foi determinada a massa específica a 40°C das amostras com o intuito de poder aplicar a Equação 1 com os fluidos na mesma temperatura (40°C).

2.9 RENDIMENTO

O rendimento de cada tratamento foi obtido por meio da Equação 3, utilizada por Ambat, Srivastava e Sil-
1078 lanpää (2018), apenas avaliando os valores da massa do óleo e a massa de biodiesel limpo produzido em cada batelada.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de biodiesel}}{\text{Massa do óleo de milho}} \quad (3)$$

2.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a análise estatística utilizou-se o programa SISVAR, versão 5.3 (FERREIRA, 2014), aplicando-se o teste de Scott-Knott em nível de 5% de significância. A análise estatística foi realizada mediante a utilização dos dados experimentais obtidos no presente estudo, estimando os efeitos na massa específica e viscosidade cinemática do biodiesel em cada mistura (diesel-biodiesel).

2.11 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Os parâmetros físico-químicos para o diesel puro (B0) (assim como as misturas diesel-biodiesel (Bx)) e biodiesel puro (B100) foram determinados conforme as resoluções ANP 50/2013 (Tabela 1) e ANP 45/2014 (Tabela 2), respectivamente, no sentido de avaliar sua concordância com estas especificações.

Tabela 1. Especificações do óleo diesel de uso rodoviário, tipos A e B

Aspecto	-	Tipo A ² e B ³		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10 ⁴	S500 ⁵	-	-
		LII ¹		14954	D4176
Massa específica a 20°C	Kg.m ⁻³	815,0 a 850,0 ⁶	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² .s ⁻¹	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445

¹ Límpido e isento de impurezas; ² Óleo diesel produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel; ³ óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente; ⁴ A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg; ⁵ A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg; ⁶ Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m³ para o óleo diesel B

Fonte: Adaptado ANP, (2013)

Tabela 2. Especificações do biodiesel estabelecidas pelas normas brasileiras, americanas e europeias

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII ¹	-	-	-
Massa específica a 20°C	Kg.m ⁻³	850,0 a 900,0	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² .s ⁻¹	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104

¹ Límpido e isento de impurezas

Fonte: Adaptado ANP, (2014)

A resolução ANP 50/2013 tem por objetivo regulamentar as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Nessa resolução, define-se óleo diesel de uso rodoviário: óleo diesel A e óleo diesel B.

Para estas caracterizações foi considerado como diesel tipo A o óleo diesel S10 produzido a partir de matérias-primas petroquímicas, sem adição de biodiesel, e como diesel tipo B o óleo diesel S10 adicionado de biodiesel nas proporções especificadas neste trabalho.

A resolução ANP 45/2014 estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Nessa resolução define-se biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida nesta resolução.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MASSA ESPECÍFICA

A partir da análise estatística do comportamento da massa específica de cada mistura (Tabela 3), observa-se que houve diferença significativa entre os valores de todas as misturas diesel-biodiesel. À medida que se eleva a por-

centagem de biodiesel adicionado ao diesel, aumenta-se o valor da massa específica da mistura, de tal forma que a massa específica mais baixa observada foi para a mistura contendo apenas 10% de biodiesel e a massa específica mais alta foi observada para a mistura contendo 90% de biodiesel. Conforme explicam Gallina *et al.* (2011), isso ocorre devido ao diesel ser constituído por hidrocarbonetos com pesos moleculares mais baixos do que o biodiesel.

Tabela 3. Análise estatística para massa específica

Misturas	Massa específica (Kg.m ⁻³)
B10	831,91 a
B20	838,73 b
B30	842,42 c
B40	847,64 d
B50	851,90 e
B60	856,82 f
B70	864,02 g
B80	868,76 h
B90	872,82 i

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Scott-Knott.

É possível observar na Figura 1 que a massa específica das misturas diesel-biodiesel com proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% apresentaram valores dentro das especificações da resolução ANP 50/2013, com valores de 831,91 kg.m⁻³, 838,73 kg.m⁻³, 842,42 kg.m⁻³, 847,64 kg.m⁻³ e 851,90 kg.m⁻³, respectivamente. As misturas com proporções de 60, 70, 80 e 90% apresentaram valores acima do limite máximo (853,0 kg.m⁻³) estabelecido pela resolução.

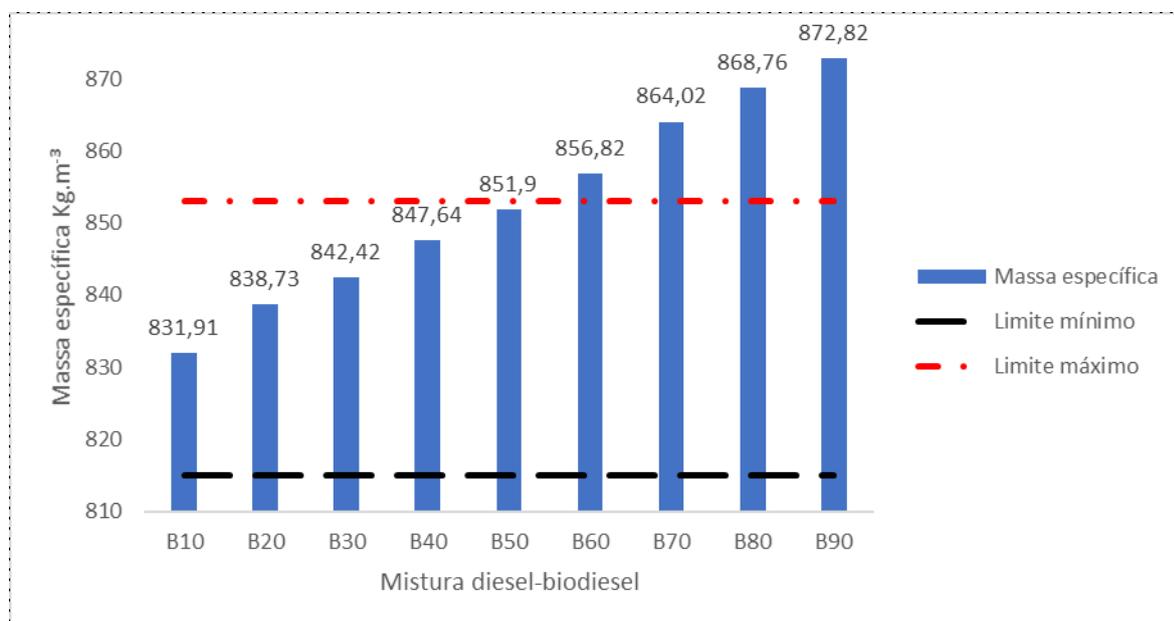


Figura 1. Comportamento da massa específica de acordo com a proporção das misturas

Também se observa que o aumento da proporção de biodiesel na mistura diesel-biodiesel promove elevação na massa específica. Dantas (2006) justifica essa elevação devido a maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel, fato comprovado por meio da análise da viscosidade cinemática. As viscosidades das matérias-primas para produção

de biodiesel têm valores altos, o que era esperado, uma vez que dispõem de grandes cadeias e elevado peso molecular (SILVA *et al.*, 2015).

Souza *et al.* (2009) também observaram que o aumento da proporção de biodiesel na mistura promove elevação na massa específica. Os autores ainda explicam que isso ocorre devido às interações moleculares, visto que o óleo diesel tem na sua composição somente hidrocarbonetos, enquanto que o biodiesel é formado por ésteres (que possuem peso molecular maior que dos hidrocarbonetos).

Valores altos de massa específica possibilitam bom funcionamento do motor, com boa lubrificação, evitando entupimentos (SILVA; PEREIRA, 2018). Como explicam Gallina *et al.* (2011), os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando a densidade varia, o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar-combustível, na câmara de combustão, ficam alteradas.

3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A partir da análise estatística do comportamento da viscosidade cinemática de cada mistura (Tabela 4), observa-se que não houve diferença significativa entre o B10 e B20, entre B40, B50 e B60 e entre B80 e B90. Verifica-se também que a viscosidade cinemática aumenta à medida que a porcentagem de biodiesel na mistura aumenta. Uma alta viscosidade implica em necessidade de maior quantidade de energia para bombear o combustível.

Tabela 4. Análise estatística para viscosidade cinemática

Misturas	Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)
B10	3,35 a
B20	3,39 a
B30	3,72 b
B40	3,97 c
B50	4,02 c
B60	4,20 c
B70	4,50 d
B80	4,81 e
B90	4,94 e

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Scott-Knott.

Na Figura 2 pode ser observado que a viscosidade cinemática das misturas diesel-biodiesel com proporções de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70% apresentaram valores dentro das especificações da resolução ANP 50/2013, com valores de 3,35 mm².s⁻¹, 3,39 mm².s⁻¹, 3,72 mm².s⁻¹, 3,97 mm².s⁻¹, 4,02 mm².s⁻¹, 4,20 mm².s⁻¹ e 4,50 mm².s⁻¹, respectivamente. As misturas com proporções de 80 e 90% apresentaram valores acima do limite máximo (4,5 mm².s⁻¹) estabelecido pela resolução.

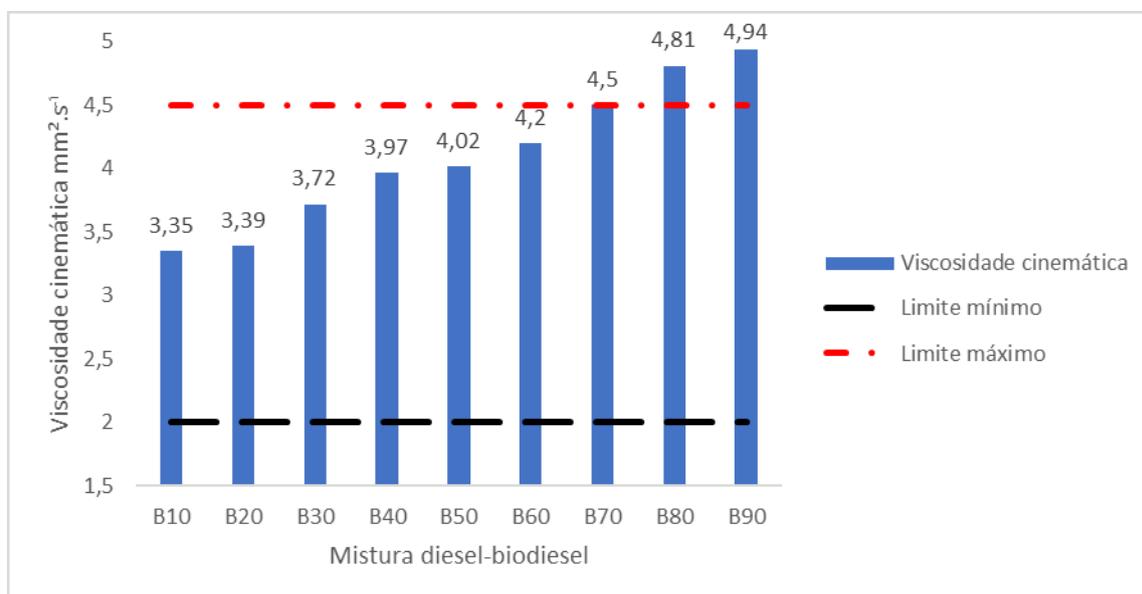


Figura 2. Comportamento da viscosidade cinemática de acordo com a proporção das misturas

Segundo Souza *et al.* (2009), a viscosidade cinemática, que também é uma propriedade fluidodinâmica, expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Também é possível observar que os valores expressam aumento da viscosidade com a adição do biodiesel. Este resultado é esperado uma vez que o biocombustível possui viscosidade mais elevada que o óleo diesel.

1082

Além disso, segundo Candeia (2008), as insaturações e os heteroátomos nas cadeias dos triacilglicerois também conduzem a maior viscosidade no biodiesel. Altas viscosidades são prejudiciais à operação de motores do ciclo a diesel, podendo atrapalhar a utilização de altas percentagens de biodiesel nas misturas. O controle deste parâmetro de qualidade (por meio da escolha de matérias-primas e processos de produção adequados) visa garantir bom funcionamento dos sistemas de injeção e das bombas de combustível.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO DIESEL S10 E DO BIODIESEL (B100)

O biodiesel puro (B100) se mostrou cerca 35% mais viscoso que o diesel S10 (B0). Os valores de massa específica e viscosidade cinemática obtidos nos ensaios indicam que o B0 e o B100 utilizados neste trabalho encontram-se dentro dos limites permitidos pelas respectivas resoluções, ANP 50/2013 e ANP 45/2014, como se observa na Tabela 5.

Tabela 5. Comportamento do diesel puro B0 e biodiesel puro B100

	Massa específica a 20°C (kg.m ³)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹)
B0	825,91	3,32
B100	877,82	5,11

3.4 RENDIMENTO

Obteve-se com a produção seis bateladas de 200 mL de óleo de milho cada, apresentando um rendimento médio de 94,29% em relação ao óleo utilizado no processo de transesterificação. Ao final da reação, foram geradas como subproduto, em média, 20,63% de glicerina em relação ao volume total.

Outros autores com processo de produção semelhante, como Lima *et al.* (2010), produziram biodiesel a partir de óleo de milho obtendo 96,18% de rendimento, com 55°C de temperatura, e 30 minutos de reação. Segundo Kostić *et al.* (2018), ao produzirem biodiesel de milho com 40 minutos de reação, 60°C e razão molar de 9:1 utilizando condensador de refluxo, obtiveram 98,8% de rendimento. Boulifi *et al.* (2010) produziram biodiesel de milho a partir da razão molar de 6:1 e tempo de reação de 60 minutos, equipado com condensador de refluxo, obtiveram 98,4% de rendimento.

A determinação da quantidade de glicerina também pode ser utilizada como parâmetro para avaliar o rendimento do processo de transesterificação do biodiesel, visto que a formação de glicerina é inversamente proporcional ao rendimento mássico. Além disso, grandes quantidades de glicerina resultam em impactos econômicos e ambientais que se agravam com a crescente demanda pelo biocombustível (VICTORINO; PEREIRA; FIAUX, 2016). Desta forma, tornam-se extremamente importantes os estudos que visam à otimização dos processos de produção de biodiesel.

3.5 ENQUADRAMENTO DAS MISTURAS DIESEL-BIODIESEL ÀS NORMAS

Como foram observados nas Figuras 1 e 2, os valores de massa específica e de viscosidade cinemática para as misturas diesel-biodiesel apresentaram aumentos proporcionais ao incremento de biodiesel. Desta forma, as misturas com proporções superiores a 60% de biodiesel não se enquadraram às especificações da resolução ANP 50/2013, sendo possível afirmar que a mistura do diesel ao biodiesel de óleo de milho enquadra-se aos padrões estabelecidos pela ANP (massa específica e viscosidade cinemática) apenas até a proporção de 50% de biodiesel.

A partir de 1º de setembro de 2019, o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país passou a 11% (ANP, 2019). Considerando o óleo de milho como matéria-prima para o biodiesel e as especificações da resolução ANP 50/2013, as misturas diesel-biodiesel seriam limitadas ao percentual de 50%. No entanto, a mistura de diesel a um biodiesel com massa específica e viscosidade cinemática com valores mais baixos pode possibilitar o uso de maiores proporções de biodiesel na mistura. Para isso, deve-se pesquisar matérias-primas para a produção de biodiesel que gerem um produto com tais características.

O aumento do percentual de biodiesel no diesel de petróleo apresenta vantagens por ser o biodiesel um combustível de origem renovável com potencial para extinguir a dependência do uso de combustíveis fósseis. Segundo Silva *et al.* (2019), uma das principais razões para o uso de biodieseis reside na capacidade de reduzir as emissões de enxofre (SO₂), que é um dos poluentes mais perigosos emitidos pelos combustíveis fósseis. Os dados obtidos por Silva *et al.* (2019) demonstram que menores emissões são obtidas com percentuais mais altos de biodiesel adicionados ao diesel.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de biodiesel a partir de óleo de milho obteve rendimento médio satisfatório de 94,29% em relação ao óleo utilizado no processo de transesterificação. Ao final da reação, foram geradas como subproduto, em média, 20,63% de glicerina em relação ao volume total.

Observou-se que as características físico-químicas avaliadas exibiram um comportamento linear à medida que a proporção de biodiesel fora elevada, caracterizando misturas que não reagem quimicamente entre si. A massa específica das misturas diesel-biodiesel com proporções de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% apresentaram os valores 831,91 kg.m⁻³, 838,73 kg.m⁻³, 842,42 kg.m⁻³, 847,64 kg.m⁻³, 851,90 kg.m⁻³, 856,82 kg.m⁻³, 864,02 kg.m⁻³, 868,76 kg.m⁻³ e

872,82 kg.m⁻³, respectivamente, enquanto a viscosidade cinemática das misturas diesel-biodiesel com proporções de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% apresentaram os valores 3,35 mm².s⁻¹, 3,39 mm².s⁻¹, 3,72 mm².s⁻¹, 3,97 mm².s⁻¹, 4,02 mm².s⁻¹, 4,20 mm².s⁻¹, 4,50 mm².s⁻¹, 4,81 mm².s⁻¹ e 4,94 mm².s⁻¹, respectivamente.

Analisando os resultados obtidos, e levando em consideração a resolução ANP 50/2013, que versa sobre as especificações do diesel rodoviário comercializável, as misturas diesel-biodiesel B10, B20, B30, B40 e B50 foram as que apresentaram massa específica e viscosidade cinemática em padrões concordantes com a norma.

REFERÊNCIAS

- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 90, p. 356–369, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>
- BARABAS, I.; TODORUT, I.A. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel-diesel-bioethanol blends. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 12, p. 5767-5774, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef2007936>
- BET-MOUSHOUL, E.; FARHADI, K.; MANSOURPANAH, Y.; NIKBAKHT, A. M.; MOLAEI, R.; FOROUGH, M. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. *Fuel*, v. 164, p. 119-127, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.067>
- BOULIFI, N. E.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Process optimization for biodiesel production from corn oil and its oxidative stability. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2010, p. 1-9, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1155/2010/518070>
- CANDEIA, R. A. Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2008.
- BRASIL. Resolução ANP Nº 50 de 24/12/2013 - Diesel. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ramp-50-2013&export=pdf>. Acessado em: 30 Ago. 2019.
- BRASIL. Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014 - Especificação do Biodiesel. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ramp-45-2014>. Acessado em: 30 Ago. 2019.
- BRASIL. Despacho ANP Nº 621 de 07/08/2019. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/despachos/2019/agosto&item=desp-621-2019>. Acessado em: 15 Mar. 2020.
- DANTAS, M. B. Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2006.
- DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. C. Synthesis, characterization and catalytic performance of mixed nanoferrites submitted to transesterification and esterification reaction using methyl and ethyl route for biodiesel production. *Revista Matéria*, v. 21, n. 4, p. 1080–1093, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0099>
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 18 fev. 2020.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. *Ciênc. Agrotec*, v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542014000200001>.

- GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; BORGES, C. P. F. Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.13, n. 2, 2011.
- GONÇALVES, M. D.; SILVA, F. C.; MARIA, A. C. L.; SOUZA, L. A.; OLIVEIRA, P. C. O. Produção e caracterização de biodiesel produzido com óleos unitários e misturas binárias. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 53, p. 33-50, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820190426>
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.
- KOSTIĆ, M. D.; TASIĆ, M. B.; ĐALOVIĆ, I. G.; BIBERDŽIĆ, M. O.; MITROVIĆ, P. M.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Optimization of biodiesel production from corn oil by methanolysis catalyzed by corn cob ash. **Recycling and Sustainable Development**, v. 11, p. 53-62, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5937/lor1801053K>
- LIMA, A. L.; LIMA, A. P.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; NETO, D. Q.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G.; FABRIS, J. D. Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 101-106, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702010000400013>
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>
- LOPES, L. F.; SILVA, F. C.; SIMÕES, R. C.; PONTUAL, L. V.; SOUZA, L. A.; NASCIMENTO, L. G.; SANTOS, C. M. A. Produção de biodiesel por rota etílica e metílica a partir de planejamento fatorial. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**, v. 55, n. 2, p. 226-241, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820200600>
- LOPES, R. F.; MELLO, J. C. C. B. S.; GUARDIOLA, J. F. H.; SILVA, F. C. Modelo de análisis multicriterio en la evaluación de los diferentes cultivos para producción de biodiesel. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, p. 7-13, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5902/2236117032230>
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.
- MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 21–31, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>
- POUDEL, J.; KARKI, S.; SANJEL, N.; SHAH, M.; OH, S. C. Comparison of Biodiesel Obtained from Virgin Cooking Oil and Waste Cooking Oil Using Supercritical and Catalytic Transesterification. **Energies**, v. 10, n. 4, p.546, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/en10040546>
- PEREIRA R. G.; GUTIERREZ, J. P. B. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, I. M. Use of soybean, corn and palm biodiesel in a centrifugal pump driven by a diesel engine: performance and emissions analysis. **International Journal of Sciences**, v. 8, n. 5, p. 83-98, 2019. DOI: <https://doi.org/10.18483/ijSci.2066>
- SILVA, A. A. L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. S.; LUZ JÚNIOR, G. E.; ARAÚJO, A. S. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 21-27, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i1.680>
- SILVA, F. C.; ARANHA, F. N.; ANGELKORTE, G. B.; GUARDIOLA, J. F. H.; TEIXEIRA, L. P.; CORREIA, R. C. B. Measurement and qualification of exhaust gases in diesel agricultural engine operating with different fuels. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 23, n. 10, p. 794-799, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v23n10p794-799>

SILVA, I. M.; PEREIRA, R. G. Caracterização físico-química dos biodieseis dos óleos de coco, soja e maracujá obtidos por transesterificação utilizando ultrassom. **Natural Resources**, v. 8, n. 2, p. 11-20, 2018. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2237-9290.2018.002.0002>

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C.; Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. **Acta Amazônica**, v. 39, n. 2, p. 383-388, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672009000200017>

SOUZA, L. A.; SILVA, F. C.; MARIA, A. C. L.; BELEM, A. L.; CECCHIN, D.; BARROS, M. M. Response surface for biodiesel production from soybean oil by ethylic route. **Agronomy Research**, v. 18, p. 1498-1515, 2020. DOI: <https://doi.org/10.15159/ar.20.065>

VICTORINO, T.; PEREIRA, R.; FIAUX, S. Aproveitamento da glicerina de biodiesel obtida a partir de óleo de fritura para o cultivo do fungo *Aspergillus Niger*. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 42, p. 56-66, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820160107>