UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA
DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA

Mestranda: Monique Dias Jardim Coimbra

Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em misturas Diesel/Biodiesel

Rio de Janeiro

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA
DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA

Monique Dias Jardim Coimbra

"Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em misturas Diesel/Biodiesel"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Corpo Docente do Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica

Orientador Profº. Dr.Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA

Monique Dias J ardim Coimbra

Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em misturas Diesel/Biodiesel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Corpo Docente do Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica

Aprovada por: _____

Prof. Dr. Donato A. Gomes Aranda (Presidente)

_____

Prof. Dr. Neyda de la Caridad Om Tapanes (UEZO)

_____

Prof. Dr. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto (EQ/UFRJ)

_____

Prof. Dr. Maurício Francisco Henriques Junior (INT)

_____

Prof. Dr. Nelson César Chaves Pinto Furtado (CBPF)

Rio de Janeiro, 09 de agosto de 2012.

Dedico esta dissertação aos meus pais
pelo amor e apoio incondicional ao longo
da minha vida.

Agradecimentos

Ao Álvaro José Barbosa Barreto agradeço pelos ensinamentos, carinho e amizade.

Aos professores da Escola de Química da UFRJ que participaram da minha formação sempre dispostos e atenciosos. Em especial ao meu orientador Donato Aranda.

Aos meus amigos e familiares pelo grande apoio e incentivo durante o mestrado.

Aos companheiros do LACOL pela ajuda na execução do trabalho, pelo companheirismo e paciência com o meu desespero frequente.

RESUMO

COIMBRA, Monique Dias Jardim. Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em amostras Diesel/Biodiesel. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

A presente dissertação trata da investigação da utilização de fração do óleo fúsel, denominada nessa dissertação como Componente F, constituída majoritariamente por alcóois superiores, como terceiro componente visando viabilizar tecnicamente o emprego de percentuais mais elevados de biodiesel no óleo Diesel mineral. A metodologia consistiu no desenvolvimento de etapas relativas à obtenção e à caracterização dos componentes e preparo, caracterização e estudo de estabilidade das misturas. As misturas foram caracterizadas de acordo com a especificação ANP para óleo Diesel rodoviário e a partir dos resultados tornou-se possível estabelecer que o percentual máximo de adição de biodiesel no óleo diesel, considerando como critério a permanência das características em concordância com os respectivos limites previstos na referida especificação, é de 20%. Os resultados das misturas com a inclusão do Componente F demonstraram a viabilidade do uso do mesmo em uma mistura contendo 30% de biodiesel e 10% de Componente F, ou seja, perfazendo no total uma substituição de 40% do óleo Diesel por biocombustíveis. A viabilidade da inclusão do componente F nas misturas Diesel/biodiesel é resultado da composição química do mesmo, que em sua maior parte, é representado por componentes leves que permitem que o combustível antes só com biodiesel e sem atender a especificação se enquadre totalmente na referida especificação.

Palavras-chaves: biocombustíveis, biodiesel, óleo Fúsel

ABSTRACT

COIMBRA, Monique Dias Jardim. Evaluation of use of fusel oil fractions in samples Diesel / Biodiesel. Rio de Janeiro, 2012. Disertation (Máster in em Biofuels and Petrochemical Engineering). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Research of the use of the fusel oil fraction, called in this dissertation as Component F, consisting mainly of higher alcohols, as a third component to enable the use of technically higher percentages of biodiesel in diesel oil. The methodology consisted on the development steps relating to the obtaining and characterization of components and preparation, characterization and stability study of mixtures. The mixtures were characterized according to the ANP specification for Diesel and from the results became possible to establish that the maximum percentage addition of biodiesel in diesel. This is the 20% considering the criterion of permanence of characteristics in accordance with respective limits this specification. The results with the inclusion of mixtures of Component F demonstrated the feasibility of using the same in a mixture of 30% biodiesel and 10% of Component F, enabling the total substitution of 40% of diesel oil for biofuels. The viability of the F component in mixtures diesel/biodiesel is the result from the chemical composition that is mostly represented by the lightweight components.

Keywords: biofuels, biodiesel, fusel oil.

LISTAS

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz de Combustíveis Veiculares do Brasil 2
Figura 2 - Óleo Diesel - Produção e Consumo Aparente: jun/09 a mai/11 14
Figura 3 - Óleo Diesel - Exportação e Importação: jun/09 a mai/11 14
Figura 4 - Cadeia produtiva do biodiesel 16
Figura 5 - Potencialidades agrícolas no Brasil e informações de oleaginosas por região. 17
Figura 6 - Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (janeiro/10 a maio/11) 19
Figura 7 - Formação da molécula de um triglicerídeo 19
Figura 8 - Representação esquemática do processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação. 22
Figura 9 - Reação de transesterificação 24
Figura 10 - Reação de esterificação 25
Figura 11 - Consumo de etanol carburante 27
Figura 12 - Evolução do licenciamento de carros Flex-fuel 28
Figura 13 - Exportações brasileiras de etanol 28
Figura 14 - Fluxograma da obtenção do etanol por fermentação da Cana e seus subprodutos 31
Figura 15 - Bomba rotativa de alta pressão após funcionamento com biodiesel de baixa qualidade 36
Figura 16 - Desgastes prematuros após utilização de combustível com biodiesel de má qualidade 39
Figura 17 - Filtro de combustível do veiculo após funcionamento com biodiesel de baixa qualidade: formação de depósitos. 42
Figura 18 - Formação intensiva de sabão no dispositivo de regulagem após funcionamento com biodiesel de baixa qualidade 43
Figura 19 - Coqueamento causado pelo uso de biodiesel de baixa qualidade. 43
Figura 20 - Curva de destilação do óleo fúsel 56
Figura 21 - Cromatograma de íons totais do componente F - parte 1 59
Figura 22 - Cromatograma de íons totais do componente F - parte 2 59
Figura 23 - Curva comparativa da destilação das misturas e do óleo diesel 68
Figura 24 - Comparativo da curva de destilação do componente F com a do óleo diesel 69

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Processo para obtenção da mistura de alcoóis superiores denominada componente F 57

LISTA DE QUADRO

Quadro 1: Competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental de cada matéria-prima. 18
Quadro 2: Codificação e composição volumétrica das misturas binárias 52
Quadro 3: Código e composição volumétrica das misturas ternárias 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos de algumas matérias graxas. 20
Tabela 2 - Rendimento do óleo Fúsel a partir de diferentes substratos 29
Tabela 3 - Composição média em amostras de óleo Fúsel de 3 usinas diferentes. 30
Tabela 4 - Porcentagens dos alcoóis majoritários nas amostras de óleo Fúsel analisadas 30
Tabela 5 - Determinações e métodos para caracterização do componente F 49
Tabela 6 - Determinações, métodos utilizados e respectivos limites especificados pela ANP para biodiesel. 50
Tabela 7 - Determinações, métodos utilizados e respectivos limites especificados pela ANP para óleo diesel A. 51
Tabela 8 - Características químicas e físico-químicas do componente F 58
Tabela 9 - composição do componente F por CG-EM 60
Tabela 10 - Caracterização do biodiesel 62
Tabela 11 - Caracterização do óleo Diesel A 64
Tabela 12 - Caracterização das misturas diesel/biodiesel 66
Tabela 13 - Caracterização das misturas diesel/biodiesel/componente F 70

LISTA DE SIGLAS

ABNT.	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARLA-32	Agente Redutor Líquido Automotivo
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectômetro de massa
CTC	Companhia de Transportes Coletivos do Rio De Janeiro
CTI	Cromatograma de íons totais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
LACOL	Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MCV	Matriz de Combustíveis Veiculares
MCTI	Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
MDL	Mecanismo de desenvolvimento limpo
MME	Ministério de Minas e Energia
OVEG	Programa de Óleos Vegetais
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel
Pró-Álcool	Programa Nacional do Álcool Combustível
Pró-óleo	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energético

CAPITULO 1: INTRODUÇÃO 1

1.1 Apresentação do tema 2
1.2 O problema e sua importância 4
1.3 Objetivos 5
1.3.1 Geral 5
1.3.2 Específicos 5
1.4 Organização do estudo 6

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA 7

2.1 Histórico 8
2.2 Vantagens na substituição de combustível fósseis por biocombustíveis 10
2.2.1 Ambientais 10
2.2.2 Sociais 12
2.2.3 Econômicas 13
2.3 Biodiesel 15
2.3.1 Matéria-prima 16
2.3.2 Influência da matéria-prima na composição do biodiesel 19
2.3.3 Processos de obtenção do biodiesel 22
2.3.3.1 Condições e preparação das matérias-primas para a transesterificação 23
2.3.3.2 Reação de transesterificação 23
2.3.3.2.1 Rota metílica ou etílica 25
2.3.3.3 Separação de fases, purificação do biodiesel e recuperação e desidratação do álcool 26
2.4 Óleo Fúsel 26
2.4.1 Matéria-prima 27
2.4.2 Influência da matéria-prima no rendimento e na composição do óleo Fúsel 29
2.4.3 Processo de obtenção do óleo Fúsel 31
2.4.3.1 Moagem 31
2.4.3.2 Decantação 32
2.4.3.3 Preparo do mosto 32
2.4.3.4 Fermentação 32
2.4.3.5 Destilação 33
2.4.4 Utilização do óleo Fúsel 34
2.5 Uso de alcoóis em misturas com o óleo Diesel 35
2.6 Caracterização e controle da qualidade de combustíveis para motores ciclo Diesel 36
2.6.1 Importância das características previstas nas especificações do biodiesel e do óleo Diesel 37
2.6.1.1 Ponto de fulgor 37
2.6.1.2 Ponto de entupimento de filtro a frio 37
2.6.1.3 Estabilidade a oxidação 38
2.6.1.4 Viscosidade e densidade 38
2.6.1.5 Teor de água e contaminação total 39
2.6.1.6 Corrosividade ao cobre 39
2.6.1.7 Cinzas comum ou sulfatadas 40

2.6.1.8 Número de cetano 40
2.6.1.9 Lubricidade 41
2.6.1.10 Resíduo de carbono 41
2.6.1.11 Destilação 41
2.6.1.12 Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio 42
2.6.1.13 Teor de fósforo 42
2.6.14 Teor de glicerina 42
2.6.1.15 Teor de triglicerídeos 43
2.6.1.16 Teores de metanol e etanol 44
2.6.1.17 Teor de enxofre 44
2.6.2 Ensaios complementares para combustíveis que não estão contidos na especificação ANP 44
2.6.2.1 Poder calorífico 44
2.6.2.2 Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio 45

CAPITULO 3: METODOLOGIA 46

3.1 Componentes das misturas 47
3.1.1 Óleo Diesel A 47
3.1.2 Biodiesel 47
3.1.3 Fração do óleo Fúsel, denominada nesta dissertação como componente F 47
3.2 Procedimentos e métodos para caracterização dos componentes das misturas 48
3.2.1 Determinação da composição e das características físico-químicas do componente F 48
3.2.1.1Composição do componente F 48
3.2.1.2 Características físico-químicas 49
3.2.1.3 Análise dos resultados obtidos para estabelecimento dos percentuais de participação do componente F nas misturas 49
3.2.2 Caracterização do Biodiesel B100 49
3.2.1.3 Avaliação dos resultados obtidos e comentários 50
3.2.2 Caracterização do óleo Diesel A 50
3.2.2.1 Avaliação dos resultados obtidos para identificação da possibilidade de substituição por biocombustíveis 51
3.3 Preparo das misturas binárias diesel/biodiesel, caracterização e análise dos resultados 51
3.3.1 Preparo das misturas binárias Diesel/biodiesel 52
3.3.2 Caracterização das misturas binárias 52
3.3.3 Ánalise geral dos resultados 52
3.4 Preparo das misturas coma inclusão do componente F, estudo da estabilidade, caracterização e análise dos resultados 53
3.4.1 Preparo das misturas 53
3.4.2 Avaliação da estabilidade das misturas 53
3.4.3 Caracterização das misturas ternárias Diesel/biodiesel/componente F e da mistura biodiesel/componente F 54
3.4.4 Análise dos resultados obtidos e seleção de misturas 54

CAPITULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 55

4.1 Obtenção do componente F 56
4.2 Caracterização dos componentes das misturas 58
4.2.1 Determinações da composição e das propriedades físico-química do componente F 58
4.2.1.1 Determinações das propriedades físico-química do componente F 58
4.2.1.2 Caracterização da composição do componente F 58
4.2.1.3 Comentários sobre os resultados da caracterização e composição do componente F 60
4.2.2 Caracterizações do biodiesel metílico de soja 62
4.2.2.1 Avaliação dos resultados 63
4.2.3 Caracterização do óleo Diesel A S500 64
4.2.3.1 Avaliação dos resultados 64
4.3 Preparo das misturas diesel/biodiesel, caracterização e análise dos resultados 65
4.3.1 Formulação das misturas Diesel/biodiesel 65
4.3.2 Caracterização das misturas binárias 65
4.3.2.1 Avaliação dos resultados da caracterização 67
4.4 Formulação, estudo da estabilidade, caracterização e análise dos resultados das misturas Deisel/biodiesel/componente F 69
4.4.1 Formulação das misturas Diesel/biodiesel/componente F 69
4.4.2 Estudo sobre a miscibilidade entre Diesel/biodiesel/componente F em diferentes temperaturas 69
4.4.3 Caracterização das misturas diesel/biodiesel/componente F 69
4.4.3.1 Avaliação dos resultados obtidos 72

CAPITULO 5: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 75

CAPITULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

CAPITULO 7: ANEXOS 84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do tema

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém de carvão, gás natural e, principalmente, dos combustíveis derivados de petróleo. Entretanto, previsões de que esses recursos devam se tornar escassos tornando-se menos competitivos em relação a outras fontes de energia, somadas às crescentes preocupações com o meio ambiente, têm instigado a busca por fontes de energia renovável.

Por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentável reduzir os danos ao meio ambiente, a biomassa tem atraído muita atenção nas últimas décadas, principalmente em países como o Brasil que dispõem de condições climáticas favoráveis e terras férteis. Assim, a adoção de modelos de desenvolvimento energético, voltados para o uso da biomassa poderia ser justificada. O Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), lançado na metade da década de 70 e o atual Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) são exemplos de políticas energéticas de sucesso.

Na figura 1 é apresentada a Matriz de Combustíveis Veiculares (MCV) do Brasil de acordo com o Balanço Energético Nacional 2009 (MME, 2010). Verifica-se uma significativa participação dos derivados de petróleo (74,7%) quando comparados à biomassa (20,5%), ainda que no Brasil a presença de fontes renováveis de energia na matriz de transportes seja mais representativa.

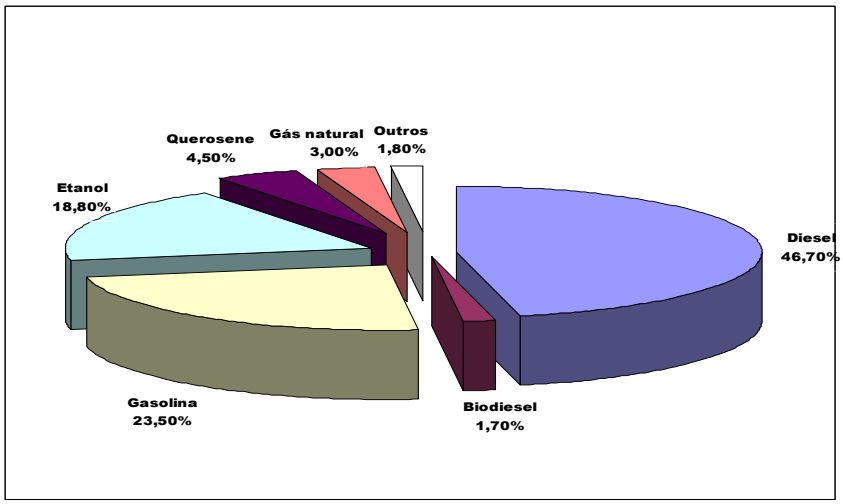


Figura 1: MCV do Brasil.

Fonte: Elaborada a partir do Boletim Mensal dos Combustíveis do MME nº29, maio de 2010.

Atualmente o etanol anidro é usado misturado na gasolina e o etanol hidratado puro como combustível para veículos Flex. O anidro, além de ser substituto parcial da gasolina, funciona como componente elevador do poder antidetonante e o hidratado pode ser utilizado integralmente em motores do ciclo Otto.

Já o Biodiesel é usado atualmente apenas em misturas com o óleo Diesel. Para o uso integral (B100) tornam-se necessárias adequações dos motores, ou aditivos/componentes que propiciem uma combustão mais completa (BARRETO et. al., 1982).

O consumo de biodiesel no Brasil está em ritmo crescente devido à obrigatoriedade de B2, depois B3, B4 e, atualmente, B5. O MME divulgou em seu 25º boletim mensal dos combustíveis renováveis dados de janeiro de 2010, a produção de biodiesel de 154 milhões de litros/mês (70% maior que o mesmo período do ano anterior). A capacidade instalada, em março de 2012, ficou em 6.130 mil m³/ano (510 mil m³/mês) Logo é evidente que a produção nacional de biodiesel teria condições de suprir ao mercado, caso fosse permitida uma elevação do percentual de Biodiesel na mistura com o óleo Diesel.

No entanto, para utilização de percentuais superiores a 20% de biodiesel nas misturas Diesel/Biodiesel, seriam necessárias modificações nos motores ou emprego de componentes ou aditivos nas misturas de modo a adequar suas características à especificação da ANP para óleo Diesel B. Isso permitiria assegurar o desempenho, durabilidade dos motores e a vida útil dos óleos lubrificantes (BARRETO et.al., 2006 e 2007).

Diante destas considerações foi desenvolvida a presente dissertação, baseada na formulação de misturas diesel/biodiesel e posterior inclusão de novo componente também oriundo da biomassa para viabilizar o emprego de maiores percentuais de biodiesel na mistura, sem necessidade de alterações mecânicas nos motores Diesel.

1.2 O problema e sua importância

Para a garantia do desempenho e durabilidade dos motores Diesel, o combustível empregado deve obedecer aos limites e faixas das diferentes características estabelecidas nas especificações ANP para óleo Diesel rodoviário, assim como o biodiesel B100 (100% de ésteres) deverá também estar em concordância com sua respectiva especificação.

Está autorizado pelo Governo Federal o uso de misturas contendo percentuais volumétricos de 5% de biodiesel em 95% de óleo Diesel. Entretanto, a Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) pode autorizar testes em frota cativas para avaliação da dirigibilidade e durabilidade dos motores, com misturas contendo percentuais superiores a 5% de biodiesel, mediante a realização prévia de estudos laboratoriais de avaliação de sua estabilidade, testes de desempenho e análises de emissões dos motores. Os resultados obtidos, caso positivos, poderão indicar os meios para a utilização de misturas com percentuais superiores aos atuais de biodiesel, potencializando vantagens de caráter econômico, social e principalmente ambiental, pretendidas pelo PNPB.

Em estudos realizados por pesquisadores do INT (BARRETO et al., 2006, 2007) foi observado que, independentemente da matéria-prima, utilizada para a produção de biodiesel, quando o mesmo é adicionado em concentração maior que 20% no óleo Diesel, o combustível não se adequa à especificação da ANP atual, principalmente nas determinações de destilação e resíduo de carbono.

Portanto, considerando a impossibilidade de adequar mecanicamente todos os motores Diesel da frota nacional para uso do biocombustível em percentuais superiores a 20%, entendeu-se que um estudo para adequação do combustível aos motores, obtendo e formulando um terceiro componente para a mistura Diesel/biodiesel poderia possibilitar o enquadramento na especificação existente para o óleo Diesel B.

O etanol anidro, por favorecer a adequabilidade das características combustíveis poderia ser utilizado na composição das misturas. No entanto, pesquisas realizadas evidenciaram que a adição de 3%vol./vol. de etanol anidro no Diesel provocam desgastes prematuros dos componentes de bombas injetoras rotativas, em decorrência da redução na lubricidade do combustível e da

possibilidade do álcool se volatilizar e inibir a formação do filme lubrificante nestes sistemas de injeção (MCTI, 2000).

Por outro lado, alcoóis superiores de C_5 ao C_{10} são mais solúveis no óleo Diesel do que o etanol, por serem mais apolares, o que confere uma maior estabilidade à mistura. Além disso, são também promovedores de combustão mais completa, conforme testes realizados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em 1984, quando alcoóis iso-amilico e octílico foram testados como estabilizantes de misturas Diesel/etanol anidro. Os resultados obtidos foram misturas estáveis que proporcionam reduções significativas de depósitos carbonosos e nas emissões de material particulado quando comparados aos do óleo Diesel puro.

Em 2006, foi depositada patente em nome do INT, que testou os alcoóis isoamílico e octílicos oriundos do óleo fúsel, como componente das misturas diesel/biodiesel (BARRETO et al., 2006). Óleo Fúsel é um resíduo de baixo custo da produção do etanol. Esse trabalho apresentou resultados favoráveis motivando a estruturação da presente dissertação.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

Investigar a utilização de fração do óleo Fúsel, constituída majoritariamente por alcoóis superiores, como terceiro componente para viabilizar tecnicamente o emprego de percentuais mais elevados de biodiesel no óleo Diesel.

1.3.2 Específicos

O presente trabalho objetiva estabelecer os parâmetros para obtenção da fração de óleo Fúsel compatível na sua utilização como aditivo, bem como a definição do percentual de participação na composição de mistura diesel/biodiesel, para que esta fique em concordância com a especificação ANP.

1.4 Organização do estudo

O presente trabalho é composto basicamente pela parte introdutória acima mencionada, revisão da literatura, estabelecimento de metodologia, resultados e discussões e conclusão e trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico

Com a súbita elevação dos preços do petróleo bruto no mercado mundial em 1973, o peso das importações tornou-se excessivo para países como o Brasil, que produzia apenas um quinto do petróleo consumido, exigindo racionalização e redução do consumo interno (ONIGA et al., 1979). Diante disso, a economia nacional encontrava-se bastante comprometida, motivando a implantação, em 1975, do Programa Nacional do Álcool Combustível (Pró-Álcool), que buscava a substituição do principal derivado de petróleo naquela época, a gasolina. Em uma primeira etapa foi realizada a substituição, por simples misturas, de pelo menos 20% da gasolina consumida no país por álcool etílico anidro. Em seguida, o objetivo passou a ser a substituição integral da gasolina, mediante utilização de motores modificados para uso com álcool hidratado (ONIGA et al., 1979). Esse programa foi um sucesso e até hoje o etanol anidro é utilizado em misturas com a gasolina, como o etanol hidratado nos motores exclusivos ou flex-fuel.

No entanto, para que se pudesse efetivamente reduzir a importação de petróleo, tornou-se imprescindível proceder a uma redução proporcional tanto do consumo de gasolina, como de óleo Diesel, cujo consumo segue crescendo em virtude do diferencial de taxação, que torna até hoje o Diesel aparentemente bem mais barato do ponto de vista do consumidor, apesar de seu custo ser próximo ao da gasolina.

Diante desta realidade, foram priorizados em meados da década de 70 projetos objetivando o uso de óleos vegetais como combustível para motores Diesel, sem modificações mecânicas, cujos resultados deram origem ao Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo). O objetivo deste era gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com o óleo Diesel. Previa-se inicialmente uma mistura de 20% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo, mediante a adequação gradativa dos motores Diesel.

Neste contexto, o INT que desde a década de 20 já estudava e testava o uso de óleos vegetais como combustíveis, recebeu do governo federal a missão de desenvolver projetos para a substituição do óleo Diesel por óleos vegetais, os

principais resultados foram os ésteres etílicos de óleos vegetais, hoje denominados biodiesel e as misturas INTOL. Essas últimas, eram misturas compostas por até 20% de diferentes óleos, até 7% de álcool etílico anidro e óleo Diesel, e foram testadas em frota de ônibus da Companhia de Transportes Coletivos do Rio de Janeiro (CTC) (SÁ FILHO et al.,1982).

Ainda na década de 70, a Universidade Federal do Ceará também desenvolveu pesquisas neste sentido, os resultados obtidos promoveram a obtenção da primeira patente nacional referente à aplicação de ésteres (biodiesel) como combustível para motores Diesel (PARENTE, 1977).

Em 1983, o Governo Federal, motivado pela segunda grande alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de um milhão de quilômetros. Durante os testes de rodagem foram feitas avaliações periódicas do comportamento dos veículos no que diz respeito à dirigibilidade, desempenho, consumo do combustível, manutenção e desempenho do lubrificante. Os resultados do OVEG foram publicados em 1985, onde além dos resultados indicativos da possibilidade de substituição a curto-prazo, foram apresentados também os resultados de estudo de compatibilidade de materiais presentes no armazenamento e na (MDIC, 1985a e 1985b). É importante ressaltar que esta iniciativa, coordenada pela Secretaria de Tecnologia Industrial, contou com a participação de institutos de pesquisa, como o INT, de indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, de fabricantes de peças e de produtores de lubrificantes e combustíveis.

A partir de 1986, por várias razões, incluindo-se a diminuição dos preços do petróleo, as atividades de pesquisa e produção experimental do óleo diesel vegetal, foram interrompidas.

Somente em 2003, o governo federal coordenou a retomada das pesquisas com óleos vegetais, tornando realidade o uso dos ésteres de origem vegetal em substituição parcial do óleo Diesel. Para que isso acontecesse, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel (PNPB). Neste programa, com base nos resultados dos estudos do passado, foi organizada a cadeia produtiva, definidas as linhas de financiamento, estruturada a base tecnológica e editado o marco regulatório do novo combustível, o biodiesel. Os estudos foram retomados

com o objetivo de implantar de forma sustentável e viável tecnicamente a produção e uso do biodiesel, contemplando a inclusão social e o desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda em todo o território nacional.

Em 06 de dezembro de 2004 houve o lançamento do marco regulatório que estabelece as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira de combustíveis líquidos.

Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a lei 11.097 que estabelece a adição de percentuais mínimos de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional e o respectivo monitoramento da inserção do novo combustível no mercado nacional. O percentual obrigatório de partida do programa foi de 2% de biodiesel no óleo Diesel, e desde janeiro de 2010 passou a ser 5%, três anos antes do prazo previsto na lei. Este ajuste vem demonstrar exatamente o resultado técnico positivo que vem sendo alcançados, além da oferta excedente e crescente do produto.

Diante deste quadro, constata-se que se o programa dos óleos vegetais para substituição do óleo Diesel não tivesse sido interrompido, hoje certamente o Brasil seria menos dependentes dos combustíveis fósseis.

2.2 Vantagens na substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis

2.2.1 Ambientais

A poluição atmosférica nos centros urbanos, causada pelo uso de combustíveis de origem fóssil, é uma das razões das doenças da sociedade contemporânea. Acarreta mal estar e inúmeras doenças respiratórias, resultando num grande custo em internações hospitalares. A substituição do Diesel por biodiesel possibilita um transporte rodoviário de passageiros e de carga mais limpo por emitir menos material particulado, resultando numa qualidade do ar significativamente melhor, além de outras vantagens, tais como:

a) tanto a cana-de-açúcar como as oleaginosas que servem respectivamente de matéria-prima para a produção de etanol e de biodiesel podem ser plantadas em áreas degradadas promovendo a recuperação de solo e o plantio de novas culturas,

como já vem sendo feito em Goiás e Tocantins. (FILHO, 2005; ESTADO DE TOCANTINS, 2011);

b) ao contrário do petróleo e seus derivados, tanto o álcool como biodiesel, não provocam danos ecológicos por vazamento em oleodutos, navios e tanques, pois são biodegradáveis permitindo a preservação ambiental;

c) o biodiesel não é explosivo nem inflamável, logo não atribui periculosidade nas condições de transporte, armazenagem, distribuição e utilização;

d) a produção de biocombustíveis a partir da biomassa contribui para o seqüestro de dióxido de carbono emitido pela queima dos combustíveis, estabelecendo assim um ciclo fechado de emissão de dióxido de carbono e captura do mesmo (SHEEHAN et al.,1998).

Outra questão importante refere-se aos alcoóis utilizados na reação de transesterificação ou esterificação para a produção do biodiesel, que pode ser de origem vegetal (etanol) ou mineral (metanol). Quando empregado o etanol, o seqüestro de carbono acontece tanto na produção da cana de açúcar como das oleaginosas. Já quando se utiliza o metanol se tem o seqüestro somente na produção das oleaginosas. No entanto, é importante considerar que o metanol também pode ser obtido a partir da biomassa através de pirólise, por exemplo;

e) a adoção desses biocombustíveis contribui para redução na formação de chuva ácida, pois eles não contêm enxofre em suas composições. Portanto não há emissão de gases sulfurados causadores das mesmas;

f) a redução do teor de enxofre nas emissões dos motores Diesel.

O Brasil se prepara para utilizar óleo diesel de baixo teor de enxofre, em conformidade com cronograma constante no acordo celebrado em outubro de 2008, entre o Ministério Público Federal, ANP, Petrobras, Estado de São Paulo, IBAMA, Anfavea e outras partes, relacionado com a Resolução Conama nº 315, de 2002. (ANFAVEA, 2012).

Está prevista a produção e comercialização de óleo diesel B com até 10ppm de enxofre já em 2013. Além disso, os veículos novos da fase P-7(Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), a serem fabricados e

comercializados a partir de 2012, exigirão o uso de Agente Redutor Líquido Automotivo (ARLA-32) no sistema de tratamento de gases de exaustão. Vale ressaltar que o Brasil, não dispõe desse agente na quantidade demandada, tão pouco está definido o órgão do Poder Público que será responsável por sua regulamentação (ANP CARTA BUZIOS, 2010).

Sabe-se que a redução do teor de enxofre no óleo Diesel também reduz a lubricidade a níveis não compatíveis com a especificação, e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com alto poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfonados resultantes da combustão do Diesel, a adição de biodiesel em pelo menos 5%(B5) corrigirá a deficiência de lubrificação provocada pela redução dos sulfonados proporcionando ao combustível a lubricidade exigida pelos sistemas de injeção (SILVA et al., 2009; KNOTHE et al., 2005).

g) estudos relatam que a utilização de biodiesel em misturas com óleo diesel promove reduções proporcionais dos teores de CO, hidrocarbonetos e material particulado e somente eleva os teores de NOx (BARRETO et al., 2006).

NOTA 1: O NOx, causa inflamação dos pulmões, agrava a asma e é precursor da formação de ozônio. Entretanto, isto não deve constituir obstáculo para o uso de biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. Ademais, há estudos em andamento visando reduzir a formação de NOx mediante o emprego de catalisadores adequados, a identificação da fonte ou propriedade que pode ser modificada para minimizar as emissões e a mudança do tempo de ignição do combustível, com a finalidade de alterar as condições de pressão e temperatura de modo a proporcionar menor formação de óxido de nitrogênio (GRUPO DE TRABALHO INTERMINISTERIAL, 2003).

2.2.2 Sociais

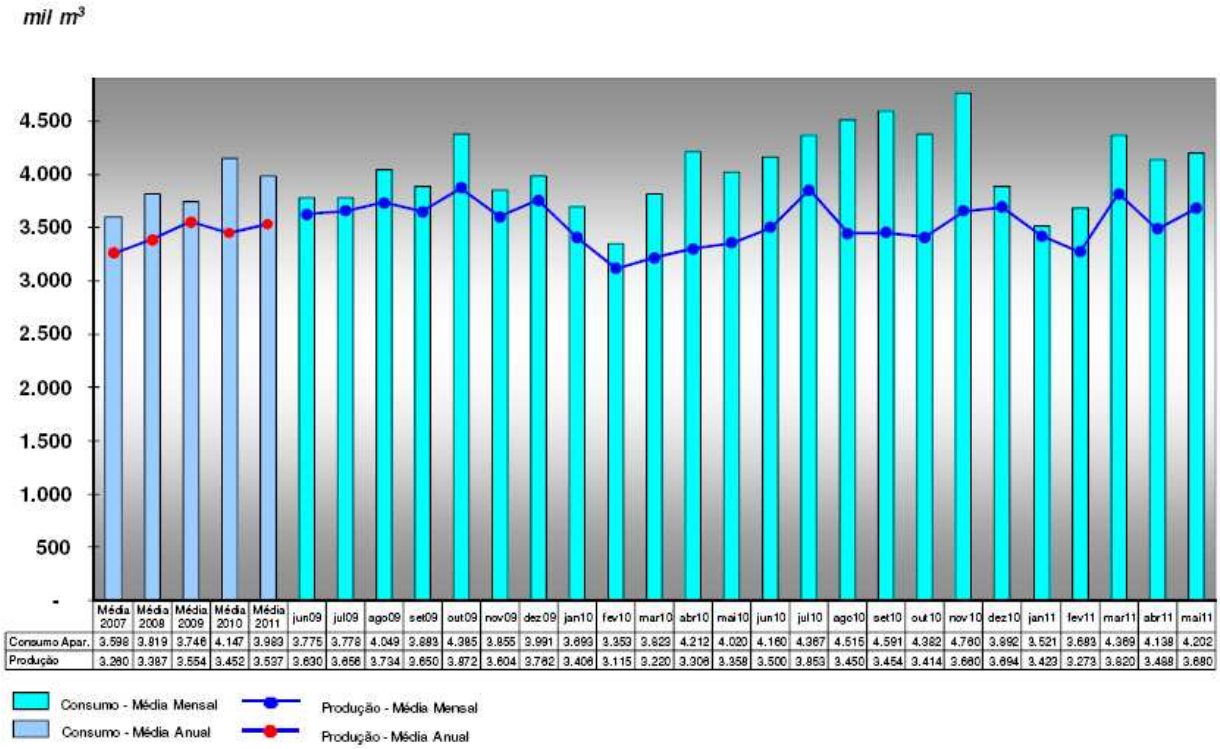
O biodiesel foi concebido sob a visão da inclusão social, com garantia de geração de novos empregos (HOLANDA, 2004), buscando reduzir o êxodo rural e fixação do homem no campo em condições dignas. Para estimular ainda mais esse processo, o governo federal lançou o Selo Combustível Social, que é um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2007).

O aproveitamento energético de óleos vegetais é também benéfico para a sociedade, por aumentar a oferta da fração protéica existente nos farelos resultantes da extração dos óleos vegetais, que se constituem em insumos de alto valor agregado na indústria de alimentos e produção de ração animal.

Já a agroindústria canavieira é uma grande geradora de postos de trabalho: com base nas pesquisas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), estima-se que em 2005 havia 982 mil trabalhadores diretamente e formalmente envolvidos com a produção sucroalcooleira (MORAES, 2005). De acordo com um estudo baseado na Matriz Insumo-Produto da economia brasileira, em 1997, para cada emprego direto nesse setor, existem 1,43 emprego indireto e 2,75 empregos induzidos (GUILHOTO, 2001). Esses postos de trabalho se distribuem de forma ampla em boa parte do território brasileiro e cobrem uma gama de competências e formações, mas, em sua maior parte, são empregos de baixa qualificação.

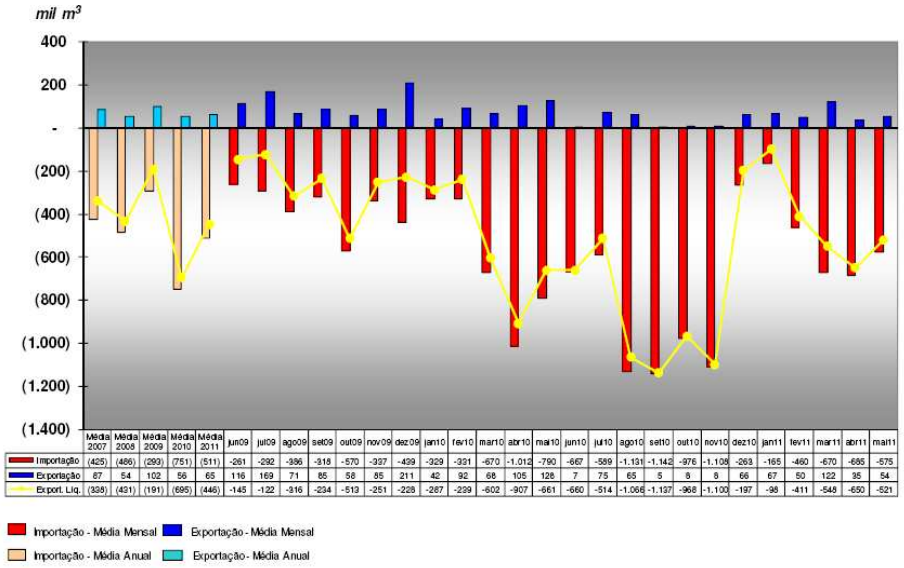
2.2.3 Econômicas

Como pode ser observado nas figuras 2 e 3, o consumo de óleo diesel no período de jun/10 a mai/11 apresentou crescimento de 8% comparado com o período de jun/09 a mai/10. A produção de óleo Diesel cresceu 0,9%, e mesmo assim, as importações cresceram em 47% para atender a demanda nacional desse combustível. No período, as importações corresponderam a 16,7% do consumo brasileiro de óleo diesel. (MME, 2011). As importações se devem ao fato do Brasil não ser auto-suficiente na produção de diesel. Só nos quatro primeiros meses de 2010 o país gastou US$ 1,3 bilhão em divisas com a importação do combustível fóssil (PORTAL DO BIODIESEL).



	Média 2007	Média 2008	Média 2009	Média 2010	Média 2011	jun09	jul09	ago09	set09	out09	nov09	dez09	jan10	fev10	mar10	abr10	mai10	jun10	jul10	ago10	set10	out10	nov10	dez10	jan11	fev11	mar11	abr11	mai11
Consumo Apar.	3.598	3.819	3.746	4.147	3.983	3.775	3.778	4.049	3.889	4.385	3.855	3.991	3.693	3.353	3.823	4.212	4.020	4.160	4.367	4.515	4.591	4.382	4.780	3.892	3.521	3.683	4.369	4.139	4.202
Produção	3.280	3.387	3.554	3.452	3.537	3.630	3.656	3.734	3.650	3.872	3.604	3.782	3.406	3.115	3.220	3.306	3.358	3.500	3.853	3.450	3.454	3.414	3.660	3.694	3.423	3.273	3.820	3.488	3.680

Figura 2: Óleo Diesel - Produção e Consumo Aparente: jun/09 a mai/11
Fonte: Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo, MME, Número 67, Julho de 2011



	Média 2007	Média 2008	Média 2009	Média 2010	Média 2011	jun09	jul09	ago09	set09	out09	nov09	dez09	jan10	fev10	mar10	abr10	mai10	jun10	jul10	ago10	set10	out10	nov10	dez10	jan11	fev11	mar11	abr11	mai11
Importação	(425)	(486)	(293)	(751)	(511)	-261	-292	-386	-318	-570	-337	-499	-329	-331	-670	-1.012	-790	-667	-589	-1.131	-1.142	-976	-1.108	-263	-165	-460	-670	-655	-575
Exportação	87	54	102	56	65	116	169	71	85	58	85	211	42	92	68	105	126	7	75	65	5	8	8	66	67	50	122	35	54
Export. Liq.	(338)	(431)	(191)	(695)	(446)	-145	-122	-316	-234	-513	-251	-228	-287	-239	-602	-907	-661	-660	-514	-1.066	-1.137	-968	-1.100	-197	-98	-411	-548	-650	-521

Figura 3: Óleo Diesel - Exportação e Importação: jun/09 a mai/11
Fonte: Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo, MME, Número 67, Julho de 2011

O uso de biocombustíveis permite a economia de divisas tanto na importação de petróleo, como do próprio óleo Diesel, tratando-se, portanto, de vantagem estratégica para a balança comercial. O uso do óleo Diesel B (nomeação dada pela ANP Resolução Nº42, de 14.01.2010 para óleo Diesel com adição de biodiesel no

teor estabelecido pela especificação ANP vigente em 2009 conseguiu reduzir as importações de óleo Diesel em 2,31 bilhões de litros (PORTAL DO BIODIESEL)

O Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por dispor de solo e clima adequados ao plantio das oleaginosas. Assim, após assegurar o suprimento interno do álcool etílico e do biodiesel, estes produtos apresentam grande potencial de exportação para países que desejam incluí-los nas suas respectivas matrizes energéticas objetivando ganhos ambientais.

Outro crédito adicional de processo que poderá ser considerado na formação do preço final do biodiesel deverá ser a receita procedente da venda de certificados obtidos como recompensa pela absorção do gás carbônico, estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL).

2.3 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, composto de mono-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, usado em motores a Diesel, em concentração estabelecida pela especificação da ANP vigente.

Pode ser obtido tradicionalmente, por esterificação etílica ou metílica de ácidos graxos com catalisadores ácidos (sulfúrico e sulfônico) ou por transesterificação etílica ou metílica de óleos vegetais e gorduras animal com catalisadores alcalinos (hidróxido de sódio ou de potássio). No atual estágio do PNPB o processo de transesterificação metílica é o mais utilizado em função de sua maior viabilidade técnica e menor gasto operacional pela facilidade de separação da glicerina (MACEDO, 2007).

A cadeia produtiva do biodiesel, como pode ser observada na figura 4, gera co-produtos, os quais podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores do óleo e do biodiesel (ABDALLA et al, 2008).

Como co-produtos são gerados a torta e farelo resultantes da extração dos óleos vegetais, como por exemplo, no caso da soja que possui farelo protéico com enorme valor nutricional (RITTNER, 2001). Como co-produto da reação de

transesterificação para a produção do biodiesel há a glicerina, que dispõe de aplicações no mercado, no entanto, o aumento de sua oferta precisa ser procedido de análise sobre aplicação em outros segmentos, o que pode configurar uma área específica de pesquisa, a gliceroquímica (SILVA, 2007).

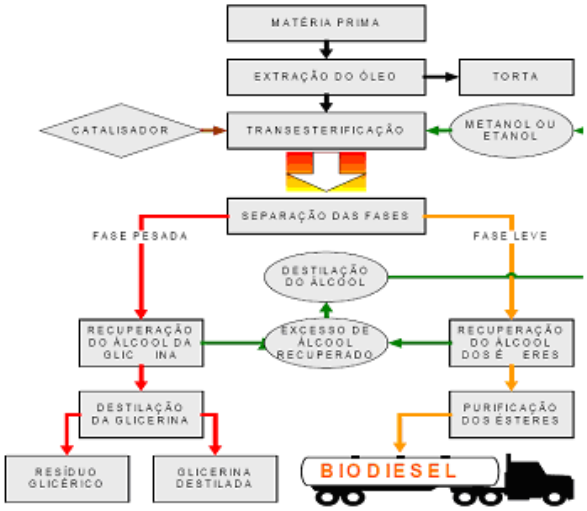


Figura 4: Cadeia produtiva do biodiesel
Fonte:Holanda, 2004.

2.3.1 Matéria-prima

O biodiesel pode ser produzido a partir dos diversos tipos de óleos vegetais como palma, soja, girassol, babaçu, buriti, canola, algodão, amendoim, nabo forrageiro, pinhão manso dentre outros e de resíduos de processos agro-industriais de gorduras animais e ácidos graxos.

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel nas diferentes regiões, conforme apresenta a Figura 5.

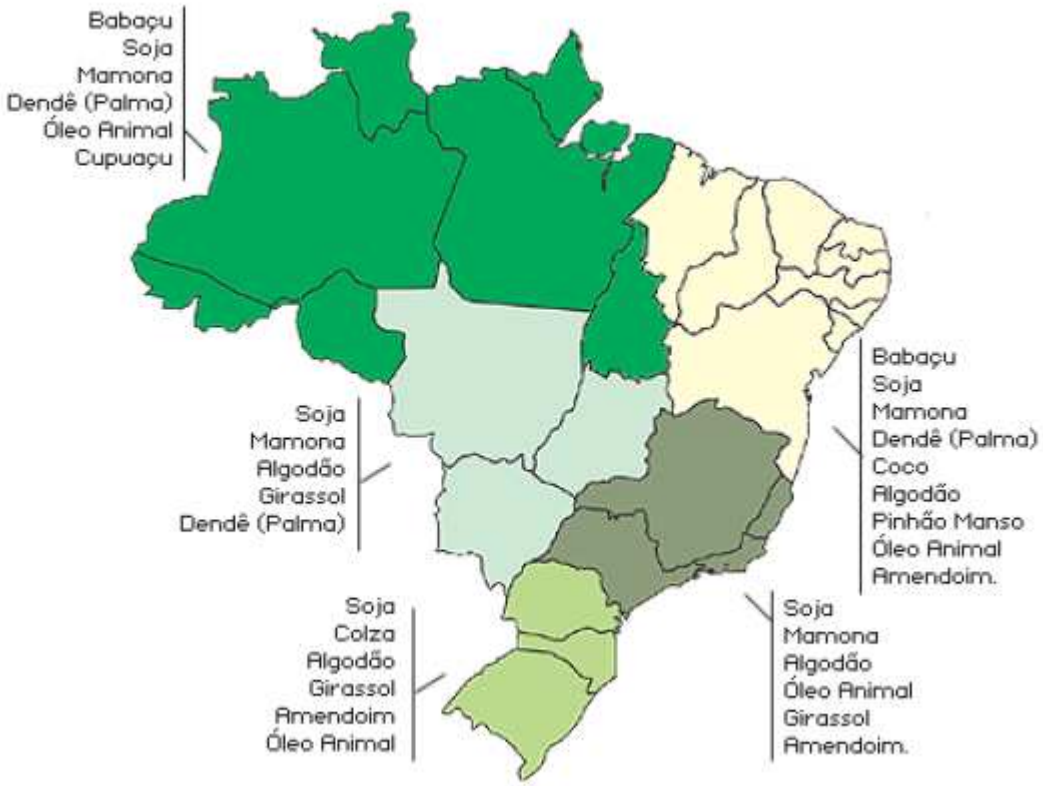


Figura 5: Potencialidades agrícolas no Brasil e informações de oleaginosas por região.
Fonte: MME, 2004.

No entanto, conforme pode ser observado no quadro 1 , a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agronômicos, tais como: (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) a atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) a sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo às diferentes condições edafoclimáticas (PERES et al., 2003).

Espécie	Produtividade (ton/ha)	Ciclo de Produção	Regiões Produtoras	Modo de Produção	Percentual e óleo	Rendimento (ton.óleo/ha)
Mamoma	0,5 a 1,5	Anual	Nordeste	MO * intensiva	43 a 45	0,5 a 0,9
Dendê	15 a 25	Perene	BA e PA	MO * intensiva	20	3 a 6
Algodão	0,86 a 1,4	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	15	0,1 a 0,2
Soja	2 a 3	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	Mecanizada	17	0,2 a 0,4
Pinhão manso	2 a 12	Perene	Nordeste e MG	MO * intensiva	50 a 52	1 a 6
Girassol	1,5 a 2	Anual	GO, MS, SP, RS E PR	Mecanizada	38 a 48	0,5 a 0,9
Amendoim	1,5 a 2	Anual	SP	Mecanizada	40 a 43	0,6 a 0,8

MO = Mão-de-obra

Quadro 1: Competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental de cada matéria-prima.
Fonte: Meirelles, 2003.

A diversificação de fontes de matéria-prima para produção de biodiesel é diretriz do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, muito embora não se encontre propriamente atendida, uma vez que o biocombustível provém, hoje, basicamente do óleo de soja.

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e, atualmente, tornou-se uma das commodities mundiais no mercado de óleos vegetais. Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, ela tem sido, até o momento, o sustentáculo de boa parte da produção nacional de biodiesel, justamente pelo fato desse importante agronegócio apresentar a escala necessária para atender as metas B5.

No entanto, a figura 6 apresentada em maio no boletim mensal de Biodiesel da ANP mostra uma pequena evolução na participação de outras matérias-primas usadas na produção do biodiesel além do óleo de soja. No mês de maio, a participação ficou em 83,76% para o óleo de soja, 13,36% para a gordura bovina, 0,89% para óleo de algodão e 1,99% para outras matérias-primas (boletim mensal de Biodiesel da ANP, junho 2011).

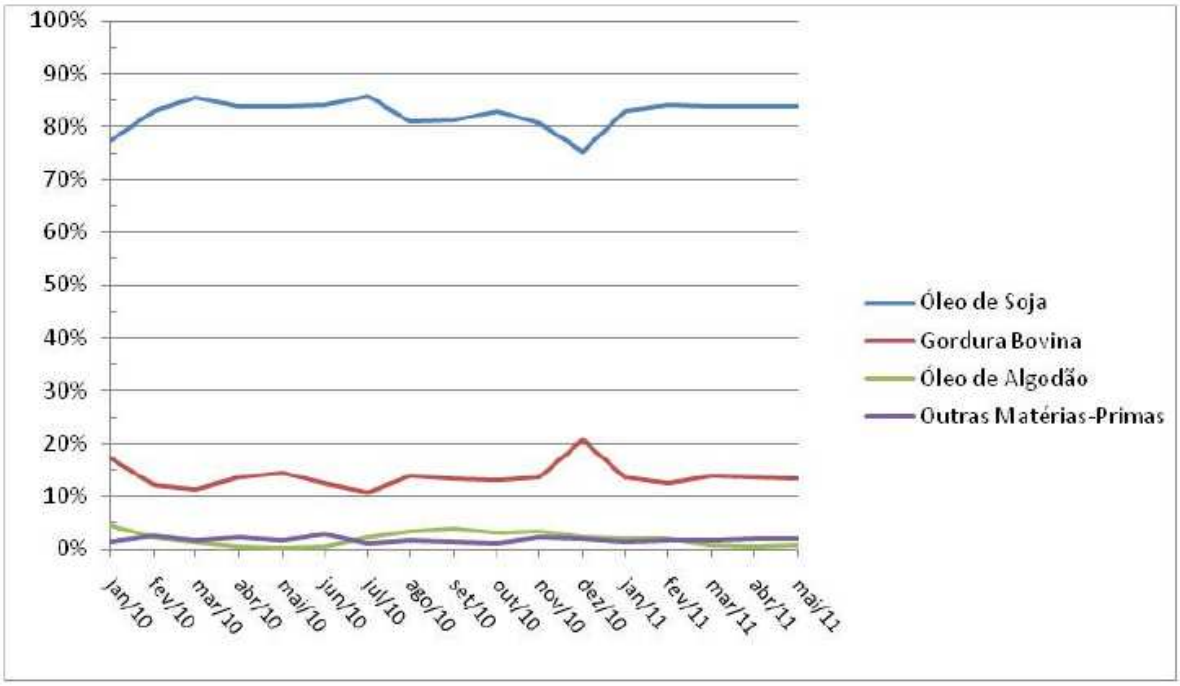


Figura 6: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (janeiro/10 a maio/11)
Fonte: ANP, Boletim junho,2011.

2.3.2 Influência da matéria-prima na composição do biodiesel

O óleo vegetal e a gordura animal são quimicamente denominados matérias-graxas e são constituídos basicamente por misturas de diversos triglicerídeos. O triglicerídeo é formado, por sua vez, por três ésteres de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerina como ilustrado na figura 7.

Ácidos graxos são ácidos monocarboxilicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila (–COOH) ligado a um radical alcoila.

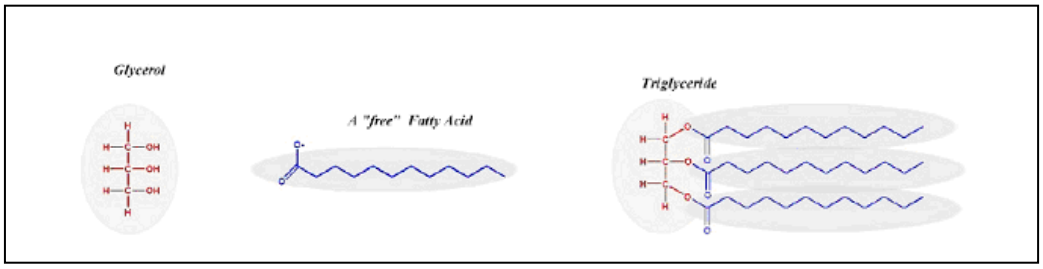


Figura 7– Formação da molécula de um triglicerídeo

As características dos diversos tipos de biodiesel variam de acordo com a composição da matéria graxa que lhes deram origem. Na Tabela 1 encontra-se a

composição em ácidos graxos das principais matérias-primas da atual produção de biodiesel.

Tabela 1- composição em ácidos graxos de algumas matérias graxas.

Ácido Graxo	Nome	Palma	Algodão	Amendoim	Soja	Mamona	Sebo bovino
C12:0 (%)	Láurico	0,41	-	-	-	-	0,02
C14:0 (%)	Mirístico	1,12	1,06	-	0,06	-	5,0
C16:0 (%)	Palmítico	45,4	26,79	15,79	12,42	1,0	27,0
C16:1 (%)	Palmitoléico	-	0,59	-	-	-	2,4
C18:0 (%)	Esteárico	3,41	2,45	2,60	3,55	1,0	21,0
12hidroxi-oléico (%)	Ricinoléico	-	-	-	-	90,5	-
C18:1 (%)	Oléico (9C)	40,31	15,92	45,11	25,05	2,8	40,0
C18:2 (%)	Linoléico	8,80	52,92	34,08	52,64	4,2	3,0
C18:3 (%)	Linolênico	0,50	0,27	0,73	6,16	0,3	0,2
C20:0 (%)	Araquídico	-	-	0,77	0,12	-	1,0
C22:0 (%)	Behênico	-	-	0,91	-	-	-
Σ Saturados (%)	-	50,39	30,30	20,07	16,15	2,0	54,02
Σ Insaturados (%)	-	49,61	69,70	79,92	83,85	97,8	45,6
Índice de Iodo(wijs)	-	51,21	106,62	99,73	120,0	80,0	47,0

Fonte: Tabela elaborada a partir de Rittner (2001) e da resolução nº 482, 1999.

A composição influência principalmente nos ensaios de viscosidade, densidade, resíduo de carbono, teor de fósforo, estabilidade à oxidação, ponto de entupimento de filtro a frio e número de cetano. No entanto, se o biocombustível se apresentar em conformidade com a especificação ANP vigente, estas variações não deverão trazer comprometimentos no desempenho e na durabilidade dos motores Diesel.

Os triglicerídeos e ácidos graxos diferem basicamente em função do número de átomos de carbono em suas cadeias e pela forma de ligação desses átomos de carbono entre si (RITTNER, 2001).

Os átomos de carbono, na formação das cadeias lineares podem achar-se ligados unicamente por ligações simples (os chamados ácidos graxos saturados) ou terem uma ligação dupla (nos chamados ácidos graxos mono-insaturados) ou ainda terem diversas ligações duplas (os ácidos chamados graxos poli-insaturados) si (RITTNER, 2001).

Sabe-se que quanto menor o número de insaturações nas cadeias do biodiesel maior a estabilidade à oxidação e conseqüentemente maior será o número

de cetano e melhor a qualidade da combustão. No entanto, o ponto de entupimento se eleva causando em problemas na armazenagem e distribuição do B100 nos meses de inverno nas regiões mais frias do território nacional. Estes problemas de solidificação não ocorrerão nas misturas com baixos percentuais de biodiesel, uma vez que a diluição com o óleo Diesel deixa os pontos de entupimentos próximos ao do próprio óleo Diesel (BARRETO et al., 2007).

Por outro lado, um elevado número de insaturações torna a molécula menos estável quimicamente, provoca oxidação e conseqüentes polimerizações do combustível. O combustível oxidado fica com uma elevada viscosidade o que prejudica a atomização do mesmo na câmera de combustão tornando-a incompleta e por isso causa deposição carbonosa acentuada. A solução deste problema está na aditivação com antioxidantes para elevar o período de estabilidade à oxidação, tornando-o superior ao limite mínimo de seis horas, estabelecido na especificação da ANP para biodiesel, de modo a garantir a integridade pelo menos por aproximadamente três meses de estocagem (BARRETO et al., 2007).

Assim, tanto os ésteres de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico e esteárico) como os insaturados (oléico, linoléico, linolênico) podem ser utilizados como matérias-primas para produção do biodiesel, desde que se adotem tecnologias corretas de produção e aditivação quando necessário. O método usado para determinar o grau de insaturações de óleos vegetais e conseqüentemente do biodiesel é o índice de iodo (Resolução ANP Nº 4, 2 de fevereiro de 2010).

A princípio, foi estimulado o uso do óleo de mamona como matéria-prima para produção de biodiesel, pois se imaginava que o plantio desta oleaginosa rústica dispensava cuidados especiais como de irrigação e uso de defensivos agrícolas, viabilizando o cultivo no semi-árido com a conseqüente inclusão social. No entanto, verificou-se que a cultura extensiva da mamona necessita de irrigação e, portanto não é compatível com as secas das regiões semi-árida (MAPA, 2004).

Além disso, pode ser observado também na Tabela 1 que na composição do óleo de mamona, o ácido graxo predominante é o ricinoléico, o qual é o único que possui hidroxila na cadeia, atribuindo-lhe características químicas e físico-químicas indesejáveis para fins combustíveis, tais como alta viscosidade, maior tendência à formação de depósitos de carbono no motor, baixo número de cetano e baixo poder

calorífico quando comparado aos diversos tipos de biodiesel obtidos a partir de outros óleos vegetais.

Hoje para o nordeste tem sido proposto o pinhão manso, pois além de ser rústico, ocorre espontaneamente em várias regiões do semi-árido e, portanto pode-se prever sucesso na cultura extensiva nestas regiões.

O trabalho ”Novos Óleos Vegetais Brasileiros”, realizado no INT em 1979 (ONIGA, 1979), informa sobre estudo realizado em sementes de oleaginosas nativas do semi-árido nordestino como pinhão manso, pinhão bravo, cotieira e pinha do brejo. Neste estudo, foram determinados os teores de óleo, características químicas e físico-químicas destes óleos para fins combustíveis e dos respectivos farelos resultantes da extração, mostrando que os mesmos devem atender perfeitamente o processo de transesterificação para a produção do biodiesel.

2.3.3 Processos de obtenção do biodiesel

O processo de produção tradicional de biodiesel, conforme mostrado na figura 8, é composto das seguintes etapas; preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool e purificação do biodiesel.

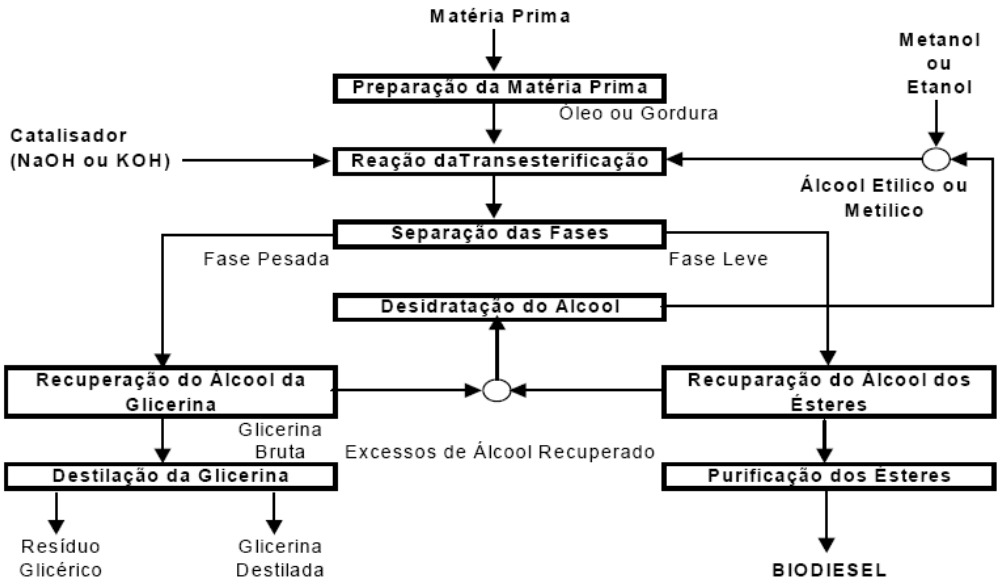


Figura 8: Representação esquemática do processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação.
Fonte: MME,(2006-2011).

2.3.3.1 Condições e preparação das matérias-primas para a transesterificação

Os conteúdos de água e de ácidos graxos livres nos reagentes devem ser baixos, pois a presença de ambos favorece a reação de saponificação. Ao Invés da esperada transesterificação há formação de sabão que consome o catalisador, reduzindo assim a eficiência catalítica. As conseqüências são a formação de gel e a dificuldade de separação do glicerol, que resultam na perda da produção. (SUAREZ et al., 2009)

Não é recomendável que o percentual de ácidos graxos livres nos óleos seja superior a 0,5% pois quanto maior for este teor maior será a quantidade de catalisador necessária para a neutralização e para a formação do metoxi ou etoxi (HOLANDA, 2004) e também maior a probabilidade de ocorrer indesejadas saponificações.

Outro inconveniente refere-se aos fosfolipídeos que devem ser retirados do óleo bruto através de degomagem, uma vez que estes possuem propriedades tensoativas que podem prejudicar a separação da glicerina. Além, disso podem permanecer no biodiesel produzido apresentando teores de fósforo acima do limite máximo especificado pela ANP.

Portanto a matéria graxa utilizada na produção deve ser neutralizada, degomada e seca de modo a propiciar uma eficiente reação de conversão e um produto em conformidade com a especificação.

O álcool a ser empregado deve ser anidro, como já foi mencionada, pois a água desfavorece o rendimento adequado da reação.

Quando a presença de ácidos graxos livres é acentuada, é indicado realizar previamente a reação de esterificação para transformação destes ácidos graxos nos respectivos ésteres metílicos ou etílicos e posteriormente pode ser efetuada a reação de transesterificação.

2.3.3.2 Reação de transesterificação

A transesterificação metílica tradicional usando catalisador alcalino tem gerado altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos em curto tempo de reação. Contudo, caso a quantidade de ácidos graxos livres seja

predominante é preferível à produção do biodiesel por esterificação por utilizar catalisador ácido eliminando a possibilidade de formação de sabões. (SUAREZ et al., 2009)

Transesterificação (figura 9) é a reação de um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres e o glicerol como subproduto. Como essa reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o deslocamento no sentido do produto. A estequiometria da reação é de 3 moles de álcool para 1 mol de triacilglicerídeos. Porém, como é necessário o excesso de álcool essa relação passa para 6:1, o excesso de álcool é necessário tanto para aumentar o rendimento da conversão como para facilitar a posterior separação do glicerol.

Os alcoóis que podem ser empregados neste tipo de reação são o metanol e o etanol, pois são alcoóis de cadeia curta o que favorece a reação. Além disso, permitem a dissolução do catalisador alcalino para formação do metoxi ou etoxi.

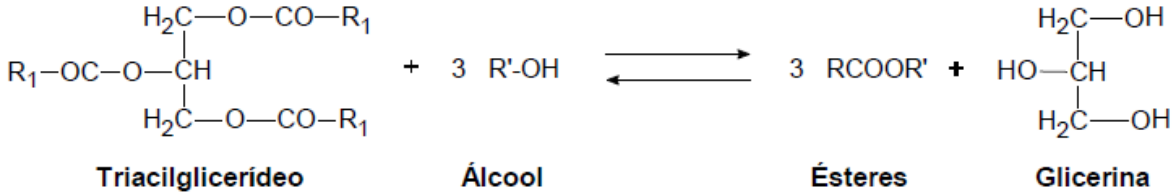


Figura 9: Reação de transesterificação
Fonte: Figura elaborada a partir de Rittner (2001).

Na Figura 9, R1, R2, e R3 são cadeias longas de ácido graxo, e R’ é uma cadeia de hidrocarboneto de um álcool simples como o metanol ou etanol.

Ocorrem sub-reações consecutivas e reversíveis, com di e monoglicerídeos, como intermediários. Durante o processo, a glicerina é substituída pelo álcool, proveniente do etanol ou metanol.

Para realizar a quebra da molécula, é necessário um catalisador básico que pode ser o KOH ou o NaOH. Com a quebra, a glicerina se une ao catalisador e decanta por ser mais pesada que o éster. O éster se liga ao álcool, formando o biodiesel.

Quando se utilizam matérias-primas com predominância em ácidos graxos, a reação de esterificação (figura 10) é a mais indicada por utilizar catalisadores ácidos (sulfúrico e sulfônico) não favorece a formação de sabões. A esterificação é a reação de ácidos graxos com um álcool obtendo como produto o éster e água.

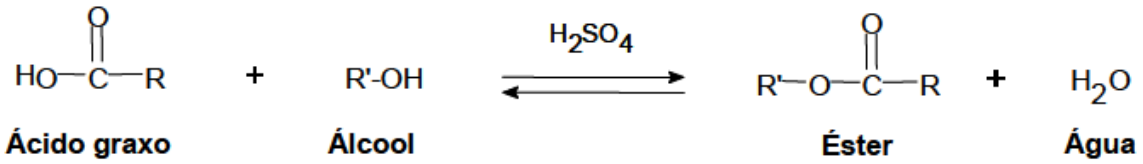


Figura 10: Reação de esterificação
Fonte: Figura elaborada a partir dos dados do livro Rittner (2001).

Hoje em dia, a esterificação é usada nos estudos de conversão de escuma e óleo de fritura em ésteres metílicos ou etílicos.

Embora os processos de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel ainda não sejam comercialmente desenvolvidos, novos e promissores resultados têm sido reportados em artigos, principalmente utilizando a lipase. Tais estudos são de extrema importância para o desenvolvimento de novas rotas de processo a custos mais competitivos (CASTRO, 2004).

2.3.3.2.1 Rota metílica ou etílica

FREEDMAN et al. (1984) demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol, principalmente por este último ter a tendência de absorver água formando azeótropo, o que implica na difícil separação da glicerina e propicia baixo rendimento de conversão. O uso de metanol na reação minimiza estes inconvenientes e a glicerina pode ser facilmente obtida por simples decantação.

Assim, sob o ponto de vista técnico, a reação com o emprego do metanol é mais viável do que o do etanol, mas sob o ponto de vista ambiental, o etanol gera menor impacto. O uso do etanol é mais estratégico por este produto ser obtido a partir de cana-de-açúcar que é uma fonte renovável, já o metanol é tradicionalmente obtido a partir do petróleo.

No entanto é importante considerar que o metanol também pode ser obtido a partir da biomassa, através de pirólise de materiais celulósicos e, como será demonstrado futuramente nesta monografia, a partir do óleo fúsel que é um resíduo de um produto renovável, logo desta forma seria considerado ambientalmente correto.

2.3.3.3 Separação de fases, recuperação e desidratação do álcool e purificação do biodiesel

Após a reação de transesterificação duas fases são obtidas e separáveis por decantação e/ou centrifugação.

A fase superior é constituída predominantemente de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, contendo residuais de álcool e catalisador. A fase inferior é composta basicamente por uma mistura de glicerina, álcool e catalisador.

Os ésteres obtidos (fase superior) após separação da fase inferior deverão ser lavados com água acidulada e posteriormente com água neutra para retirada dos contaminantes acima mencionados e após a desumidificação deverão ter suas características enquadradas nas especificações da ANP Nº 4, de 2 de fevereiro de 2010 para o Biodiesel.

A recuperação do álcool é feita por destilação e é mais fácil quando o reagente é metanol, pois o etanol forma azeótropos com a água dificultando o processo de separação.

2.4 Óleo Fúsel

O óleo fúsel é descrito como um líquido amarelado e viscoso com aproximadamente 60% em peso de alcoóis na faixa de destilação entre 122 e 138℃ (WINDHOLZ,1976).

É a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool combustível. Como a presença de óleo fúsel no produto final deteriora a qualidade do álcool etílico, o mesmo deve ser removido durante a fase de retificação no processo de produção de álcool (PATIL et al., 2002).

A produção de álcool em uma usina de porte médio pode alcançar até 1,5 milhões de litros por dia (PÉRES, et al. 2001). A proporção média de óleo fúsel é estimada em 2,5L para cada 1000L de álcool. Assim torna-se evidente que o volume de óleo fúsel produzido anualmente é considerável, levando-se em conta que a

produção de álcool na safra 1997/98 foi de 15,4 bilhões de litros (PÉRES, et al. 2001).

2.4.1 Matéria-prima

O processo mais utilizado para a produção do álcool etílico é o da fermentação de carboidratos cujo processo gera como um de seus subprodutos o óleo fúsel, que poderia ter outros aproveitamentos. Exemplo de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de etanol: cana de açúcar, beterraba e cereais, como o trigo e o milho.

O Brasil efetivamente produz álcool etílico a partir da cana de açúcar, pois possui terras propícias para o cultivo desta gramínea cujas propriedades são melhores dentre as matérias-primas pesquisadas até hoje.

O consumo de álcool etílico no Brasil está cada vez maior como pode ser observado na figura 11. Em julho de 2011, o consumo de etanol carburante apresentou recuperação crescendo cerca de 30% em relação aos três meses anteriores, quando houve uma forte retração devido à alta dos preços do hidratado. Para o período de maio/11 a abril/12, estima-se que a demanda energética para o ciclo Otto será de aproximadamente 45 milhões de m³ de gasolina equivalente (ANP, Boletim Nº 43, 2011).

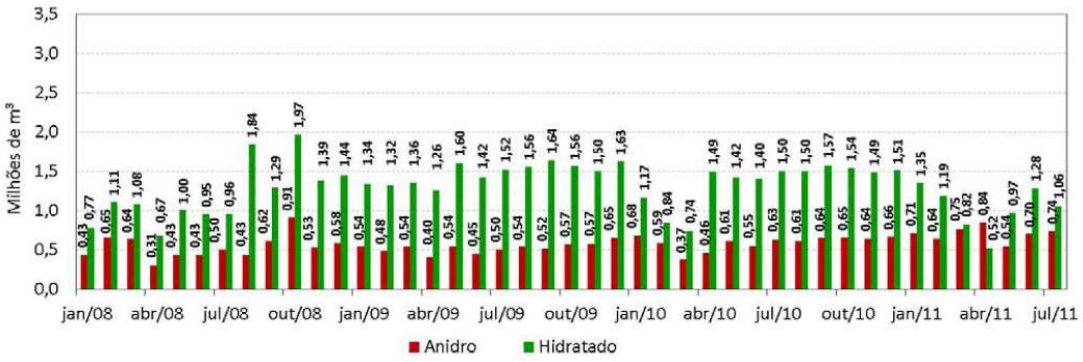


Figura 11: Consumo de etanol carburante

Fonte: Fonte: ANP, Boletim Nº 43, 2011.

O aumento do consumo de etanol pode ser explicado pelo expressivo aumento da frota flex-fuel no Brasil, como pode ser observado na figura 12. O

licenciamento de veículos leves em julho de 2011 teve um aumento de 3,8% em relação a agosto de 2010, com 296,6 mil unidades. Desse total, os carros flex-fuel representaram 83%. Em agosto, o setor automotivo alcançou a marca de 14,4 milhões de veículos flex-fuel licenciados desde 2003 e a participação estimada na frota total de veículos leves é de 44%. No entanto, ressalta-se o aumento da participação dos veículos à gasolina, devido ao aumento significativo, nos últimos meses de 2011, do licenciamento de veículos importados.

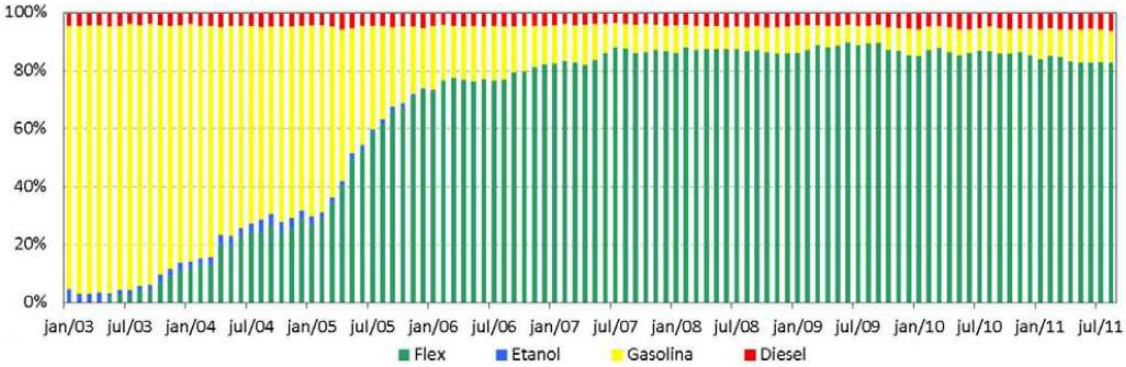
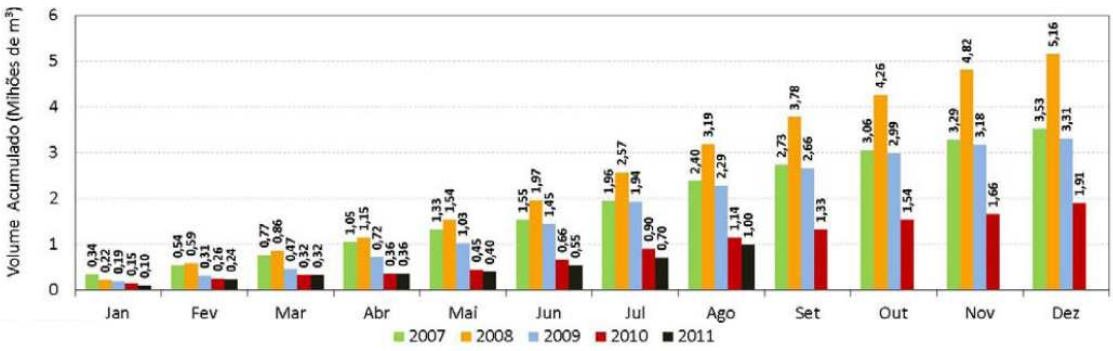


Figura 12: Evolução do licenciamento de carros Flex-fuel

Fonte: Fonte: ANP, Boletim Nº 44, 2011.

A produção de etanol além de atender o mercado interno ainda tem que suprir as exportações. Na figura 13 pode-se observar a evolução da exportação de etanol. Em agosto, as exportações brasileiras de etanol foram de 299 mil m^3. Os principais destinos, em agosto, foram EUA (62 mil m^3), Coréia do Sul (50 mil m^3) e Trinidad e Tobago (29,5 mil m^3).

De janeiro a agosto, foram exportados 1.001 mil m3 de etanol, uma queda de 12% em relação ao mesmo período do ano anterior. As exportações para o mercado norte-americano, neste ano, de forma direta e indireta, totalizaram 426,3 mil m^3, 53% superior ao mesmo período do ano anterior.



Fonte: Fonte: ANP, Boletim Nº 44, 2011.

Figura 13: Exportações brasileiras de etanol.

Pode-se concluir que e o mercado de etanol vem crescendo, sustentado pelos veículos flex-fuel e pela competitividade do produto frente ao combustível fóssil. A perspectiva de crescimento na produção de etanol é grande e com ela crescerá muito a oferta de óleo fúsel subproduto das usinas de álcool.

2.4.2 Influência da matéria-prima no rendimento e na composição do óleo Fúsel

O rendimento do óleo Fúsel obtido em plantas comerciais varia entre 1 e 11 litros por 1.000 litros de álcool produzido (base absoluta) dependendo do substrato utilizado, da presença de substâncias nitrogenadas, das condições de fermentação e da destilação conforme apresentado no Tabela 2.

Tabela 2: Rendimento do óleo Fúsel a partir de diferentes substratos

Substrato	Rendimento em %v/v de álcool produzido
Melaço de cana	0,1 a 0,5
Caldo de cana evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batatas	0,5 a 1,1

Fonte: Patil et al., 2002

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2 pode se afirmar que o óleo Fúsel extraído na destilação do álcool da cana de açúcar tem uma proporção média de 2,5 L para cada 1000L de álcool.

A composição do óleo fúsel varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação como pode ser observado na Tabela 3 que resume os resultados provenientes de amostras correspondentes a três usinas produtoras de álcool identificadas nesta Tabela como OF1, OF2 e OF3. Os resultados foram obtidos por cromatografia gasosa de alta resolução com a técnica de adição de padrão (PERES et al., 2001).

Tabela 3 - Composição média em amostras de óleo Fúsel de 3 usinas diferentes.

Composto	**OF-1(g.L^{-1})**	**OF-2 (g.L^{-1})**	**OF-3 (g.L^{-1})**
Álcool metílico	29,9	17,7	5,0
Álcool etílico	6,9	12,0	26,4
Álcool n-propílico	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutílico	133	140	201
Acetato de metila	ND	8,7 x 10-^{4}	ND
Acetato de amila	3,7 x 10-^{4}	ND	ND
3-pentanol	1,1 x 10-^{4}	ND	8,3 x 10-^{5}
Álcool n-butílico	2,7 x 10-^{3}	2,3 x 10-^{3}	6,0 x 10-^{4}
Acetato de hexila	2,3 x 10-^{4}	2,5 x 10-^{4}	5,8 x 10-^{4}
n-octanol	1,4 x 10-^{4}	9,8 x 10-^{4}	ND
n-decanol	1,2 x 10-^{4}	ND	9,0 x 10-^{5}
Álcool n-amílico	1,7 x 10-^{3}	2,1 x 10-^{3}	3,1 x 10-^{3}
Formiato de etila	1,1 x 10-^{4}	ND	9,4 x 10-^{4}
Álcool 2-butílico	1,3 x 10-^{4}	2,0 x 10-^{3}	3,0 x 10-^{3}
Benzoato de metila	1,4 x 10-^{3}	1,6 x 10-^{3}	9,3 x 10-^{3}
Acetaldeido	1,2 x 10-^{2}	1,0 x 10-^{2}	5,2 x 10-^{3}
Propionaldeido	1,9 x 10-^{3}	3,1 x 10-^{3}	2,8 x 10-^{3}

ND: Não detectados.
Fonte: Patil et al., 2002

Através destes resultados, observa-se que os alcoóis isoamílico e isobutílico são os componentes majoritários. No entanto, também foram detectados baixos teores de ésteres e aldeídos.

A Tabela 4 reúne os alcoóis que no estudo feito por Peres et al. (2001), constituem 77,8% da massa média de um litro de óleo Fúsel. O álcool isoamilíco apresenta a maior contribuição a esta porcentagem.

Tabela 4 – Porcentagens dos alcoóis majoritários nas amostras de óleo Fúsel analisadas

Composto	Concentração média (g.L^{-1})	OF-1 (812 g.L^{-1})	OF-2 (786 g.L^{-1})	OF-3 (788 g.L^{-1})
Álcool metílico	16,6	3,3%	2,3%	0,7%
Álcool etílico	28,4	5,7%	1,5%	3,3%
Álcool n-propílico	11,9	1,8%	0,8%	1,8%
Álcool isobutílico	158	16,4%	17,8%	25,5%
Álcool isoamílico	390	46,8%	46,6%	54,0%
Totais	705	74,0%	69,0%	85,3%

Fonte: Patil et al., 2002

Assim os elevados teores de alcoóis superiores, e o seu elevado volume de produção por safra (62,5 milhões em 2004), são fatores que poderiam estimular o uso deste como um terceiro componente em misturas Diesel/Biodiesel.

Assim pode-se dizer que a qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado durante a produção de álcool dependem do tipo e método de preparação do caldo

usado para fermentação, condição e ambiente sob os quais a fermentação procede e o método de remoção de óleo fúsel.

2.4.3 Processo de obtenção do óleo fúsel

Nas destilarias de álcool, o óleo fúsel é subproduto produzido na fermentação alcoólica e retirado no processo de destilação, como mostra a figura 14 abaixo:

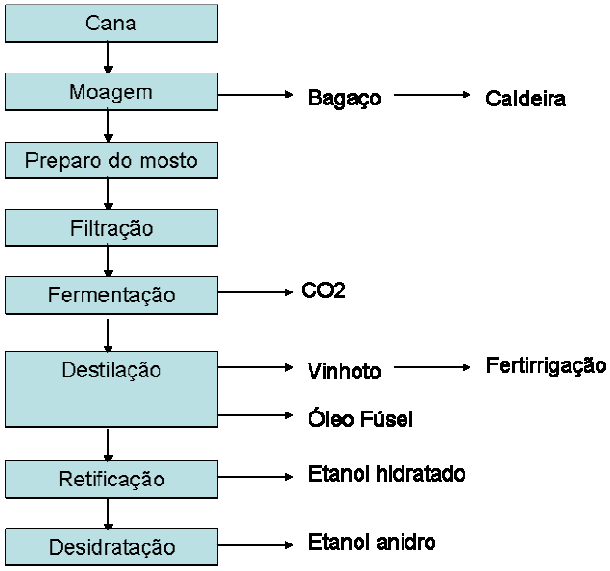


Figura 14: Fluxograma da obtenção do etanol por fermentação da Cana e seus subprodutos
Fonte: Elaboração própria

No Brasil, o etanol é produzido quase que exclusivamente da cana-de-açúcar. Na seqüência, descrevem-se as fases para produção de etanol.

2.4.3.1 Moagem

É a operação de extração do caldo existente nos colmos da cana de açúcar. Em termos aproximados, essa matéria-prima possui 85% a 92% de caldo e 8% a 15% de fibras, dependendo da variedade, clima, solo e outros fatores (PAYNE,1989).

Tem como subproduto desse processo o bagaço, resíduo fibroso, usualmente utilizado como combustível nas caldeiras para geração de energia elétrica e calor, mas que também pode ser utilizado na fabricação de papeis e como ração animal se

for hidrolisado. A quantidade de bagaço obtida varia de 240 kg a 280 kg por tonelada de cana processada (MEZAROBA et al., 2010).

2.4.3.2 Decantação

Após a moagem, o caldo da cana passa pelo decantador, este equipamento possui cinco estágios para que o caldo fique isento do maior número de impurezas, que poderiam comprometer a fermentação (JUNIOR e SANTOS, 2011).

2.4.3.3 Preparo do mosto

Após o caldo da cana passar pelo decantador o caldo é recolhido em uma dorna, chamada dorna de diluição, onde o caldo é preparado. Medem-se os sólidos totais (ºBrix) do caldo com a ajuda de um densímetro sacarímetro para ajustar o caldo para que a fermentação ocorra sem contaminação e não prejudique a levedura que será adicionada (JUNIOR e SANTOS, 2011).

2.4.3.4 Fermentação

O mosto já preparado é enviado para as dornas de fermentação, onde são adicionados microorganismos, geralmente levedos da família *Saccharomyces cereviseae,* são esses microorganismos que irão fermentar o mosto gerando gás carbônico e álcool. As leveduras desempenham melhor sua atividade à temperatura entre 32 a 34º C (MEZAROBA et al, 2010).

LOPES (2009) informa que a fermentação alcoólica é composta por 3 fases: fermentação preliminar, fermentação principal e fermentação complementar.

-Fermentação preliminar: Esta fase tem início, quando o fermento é adicionado e termina quando o desprendimento de gás carbônico se torna evidente. Nesta fase, apesar do fermento estar consumindo sacarose do mosto, praticamente

não há produção de álcool, por isso, essa fase deve ser realizada o mais rápida possível.

-Fermentação principal: Esta fase inicia-se quando há o desprendimento do gás carbônico. Este desprendimento vai aumentando progressivamente e rapidamente, causando turbulência, havendo assim um aumento de 20% do volume e da temperatura que deve ser controlada através de resfriamento. Nesta fase a formação de álcool é máxima e rápida, diminuindo o brix do mosto até o ponto da fermentação complementar.

-Fermentação complementar: Esta fase se dá, quando ocorre a diminuição do desprendimento do gás carbônico e da temperatura do mosto.

Depois de completada a fermentação espera-se a decantação das células de levedura que são tratadas para serem reutilizadas em próximas fermentações. Esse processo também pode ser feito por centrifugação.

2.4.3.5 Destilação

O vinho que vem da fermentação possui, em sua composição, 7º a 10ºGL (% em volume) de álcool, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. Na parte líquida, além do álcool, encontra-se a água com teores de 89% a 93%, glicerol, alcoóis homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico e acético entre outros, em quantidades bem menores. Já os sólidos são representados por bagacilhos, leveduras e bactérias, açúcares não-fermentescíveis, sais minerais, matérias albuminóides entre outros, e os gasosos, principalmente pelo CO_2 e SO_2 (MEZAROBA et al, 2010).

O álcool presente no vinho é recuperado por destilação. Nesse processo é utilizada as diferenças de ponto de ebulição das diversas substâncias voláteis presentes, separando-as. A operação é realizada com auxílio de sete colunas distribuídas em quatro troncos.

Na primeira parte do processo são utilizadas três colunas superpostas, onde o etanol é separado do vinho inicialmente com 7º a 10ºGL. O vinho é alimentado no topo da primeira coluna e desce pelas bandejas sobre epuração, sendo a flegma retirada e enviada para outra coluna. Os voláteis, principalmente ésteres e aldeídos, são concentrados em outra coluna e também condensados através de

condensadores, passando por outra coluna e saindo como álcool de segunda com graduação de aproximadamente 92°GL (MEZAROBA et al, 2010).

Uma coluna tem por finalidade esgotar a maior quantidade possível de álcool do seu produto de fundo, que é denominado vinhaça. A vinhaça é retirada em uma proporção aproximada de 13 litros para cada litro de álcool produzido. A vinhaça ou vinhoto é rico em água, matéria orgânica, nitrogênio, potássio e fósforo é o resíduo que sobra da destilação. Frequentemente este produto é devolvido para lavoura para irrigação da cana, na chamada fertirrigação. Outras opções de utilização são a produção de proteínas, produção de gás metano e até na formulação de ração animal.

Uma das colunas concentra a flegma a uma graduação de aproximadamente 96ºGL e purifica-a retirando as impurezas que a acompanham, como alcoóis homólogos superiores, aldeídos, ésteres, aminas, ácidos e bases. A flegma é alimentada nessa coluna, onde é concentrada e purificada, sendo retirada, sob a forma de álcool hidratado, duas bandejas abaixo do topo da coluna.

Os voláteis retirados no topo da segunda coluna passam por uma seqüência de condensadores onde parte do calor é recuperado pelo vinho, uma fração do condensado é reciclada e outra retirada como álcool de 2ª. Do fundo da coluna B é retirada uma solução aquosa chamada flegmaça, que foi esgotada e que pode ser reciclada no processo ou eliminada. Os alcoóis homólogos superiores, denominados óleos fúsel e alto, são retirados de bandejas próximas à entrada da flegma. O óleo alto retorna à dorna volante e o óleo fúsel é resfriado, lavado, decantado e armazenado para posterior comercialização.

O álcool hidratado resultante desses processos é uma mistura binária álcool-água que atinge um teor da ordem de 96°GL, podendo ser comercializado desta forma ou passar por desidratação. Com o vinho estando na dorna volante, o mesmo pode ser transferido para o destilador onde sofre aquecimento a fogo direto, ou indiretamente por vapor, separando do álcool presente na mistura.

2.4.4 Utilização do óleo Fúsel

O óleo fúsel, gerado na destilação do álcool, é o único resíduo do setor sucroalcooleiro que não tem aplicabilidade na agricultura, sendo vendido a baixo

custo como matéria-prima às indústrias químicas. Em vários países boa parte do óleo Fúsel gerado é consumido em caldeiras nas próprias usinas (PATIL et al., 2002).

No Brasil, a principal aplicação para o óleo Fúsel é a separação do álcool isoamílico, o qual é matéria-prima para a produção de acetato de amila ou isoamila, fixador para a indústria de perfumes indústrias de cosméticos e preparo de sabores artificiais ou aromatizantes.Ou seja, embora não haja qualquer menção de seu emprego nas destilarias, o mesmo tem valor comercial, que varia de acordo com a quantidade de álcool isoamílico presente.

2.5 Uso de alcoóis em misturas com o óleo Diesel

Testes realizados com misturas Diesel/etanol/biodiesel demonstraram que o etanol contribui para uma queima mais efetiva do combustível (MCTI, 2000). Daí presumiu que os alcoóis superiores contidos na fração de óleo fúsel a ser utilizada poderiam ter o mesmo desempenho, por serem da mesma função química e por isso possuírem características similares. Além disso, por conter alcoóis mais pesados que o etanol, a fração de óleo fúsel utilizada não deverá se volatilizar dentro das bombas injetoras rotativas e, portanto não comprometerá a lubrificação de seus componentes. Como já explicado na seção 2.2.1 item e, a lubricidade será garantida pela adição de Biodiesel na composição.

As características do motor de ciclo diesel são bem diferentes do ciclo Otto. Ao passo que adições de etanol à gasolina possibilitam o aumento da octanagem, isso não ocorre com o número de cetano no diesel, implicando na necessidade de adição de promotores de cetano a essa mistura. No entanto, pelo fato do biodiesel possuir um número de cetano maior que o do óleo Diesel, acredita-se que ocorreria um equilíbrio nas misturas, sem grandes alterações no desempenho do motor.

Além disso, a adição de alcoóis oxigena o combustível final o que deverá ocasionar uma melhor queima, consequentemente diminuindo a fumaça negra e o material particulado emitidos pelos escapamentos. Espera-se ainda que, assim como o etanol, haja ganhos ambientais pela redução de poluentes atmosféricos

como redução de fuligem, de material particulado, de óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre (JOAQUIM, 2007).

2.6 Caracterização e controle da qualidade de combustíveis para motores ciclo Diesel

Independente da oleaginosa e da rota tecnológica, o biodiesel é introduzido no mercado nacional de combustíveis com especificação única e qualificação internacional. A regulação e fiscalização são de responsabilidade da ANP.

Assegurar um combustível de qualidade, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente é o foco na estruturação das especificações do biodiesel.

As resoluções ANP Nº 7, de 19.3.2008 (Anexo A) e ANP Nº 42, de 16.12.2009 (Anexo B) são documentos constituído por ensaios, respectivos métodos, limites máximos ou mínimos e faixas de resultados, que tem por objetivo direcionar a execução das análises da qualidade de amostras de biodiesel e misturas Diesel/Biodiesel respectivamente. As análises são efetuadas através da comparação dos resultados obtidos com os referidos limites e faixas estabelecidos, para assegurar assim, o bom desempenho/ durabilidade dos motores e o controle dos particulados gerados.

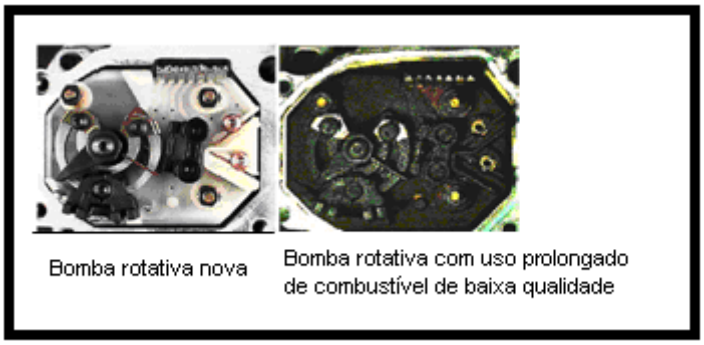


Figura 15: Bomba rotativa de alta pressão após funcionamento com combustível de baixa qualidade
Fonte:WAHNFRIED, 2005.

2.6.1 Importância das características previstas nas especificações do biodiesel e do óleo diesel

2.6.1.1 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual uma substância, ao ser aquecida, pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro, relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel (ABNT 14598, 2007).

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior á 100ºC, significando que o combustível é classificado como não-inflamável nas condições de armazenagem, transporte e utilização (Resolução ANP Nº4, 2010).

2.6.1.2 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel varia em função da matéria-prima que lhe deu origem. Esta propriedade é considerada importante tanto na armazenagem e transporte quanto na utilização, pois traduz a temperatura em que se inicia a solidificação do combustível (LÔBO et al., 2009)

O biodiesel que na composição predominam ésteres de ácidos graxos saturados tem altas temperaturas de ponto de entupimento de filtro a frio que trazem problemas na logística de armazenagem e distribuição nas regiões frias do território nacional, pois a solidificação desfavorece o escoamento do combustível pelos dutos e podem causar entupimento dos elementos filtrantes.

No sentido de evitar estes problemas específicos para B100, torna-se necessário identificar aditivos redutores da temperatura do ponto de entupimento.

Contudo, nas misturas com o Diesel não deverão acontecer entupimento dos filtros, uma vez que, o biodiesel utilizado atualmente, uma concentração de 5 %vol.vol no óleo Diesel (Mistura B5), normalmente apresenta um ponto de

entupimento próximo do óleo Diesel se mantendo em conformidade com a especificação para óleo Diesel B.

2.6.1.3 Estabilidade a oxidação

O combustível precisa por um período de 3 meses manter suas características originais sem que haja degradação de seus compostos, por isso é realizado o ensaio de estabilidade oxidativa.

A preocupação com estabilidade a oxidação é devida aos processos oxidativos que promovem aumentos da viscosidade pela formação de polímeros. Isto ocorre com as duplas ligações da cadeia molecular que, em estágios mais avançados, podem levar a formação de materiais insolúveis, tais como gomas e sedimentos que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção. Adicionalmente, a elevação da acidez e a presença de hidroperóxidos, ambos decorrentes do desencadeamento de processos oxidativos, podem ocasionar a corrosão de componentes do sistema combustível, bem como o ataque a elastômeros. Portanto, as matérias-primas para produção de biodiesel que possuam ácidos graxos com dupla ou tripla ligações tendem a oxidação com maior facilidade, sendo necessário o uso de aditivos antioxidantes.

2.6.1.4 Viscosidade e densidade

As propriedades fluidodinâmicas de viscosidade e densidade são de grade importância no funcionamento de motores de injeção por compressão (motores Diesel). Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Favoravelmente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, com exceção da mamona, assemelham-se as do óleo Diesel mineral, significando que não é necessária qualquer adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores.

2.6.1.5 Teor de água e contaminação total

A determinação do teor de água e da contaminação total no combustível visa controlar a presença de contaminantes sólidos e água. Os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos por entupimento, prejudicando o funcionamento adequado dos motores (LÔBO et al., 2009).

A presença de água em excesso pode contribuir para o desgaste prematuro de componentes do sistema de injeção, em função da diminuição da lubricidade exigida por estes sistemas. A água é anti-detonante que prejudica a combustão por compressão do motor Diesel que exige combustíveis de alto poder detonante. Além disso, a água não tem conteúdo energético, consumindo calor do combustível para se evaporar, causando deficiência de energia no sistema que resultam em elevações de consumo, queda na potência ou até mesmo paralisação do motor.

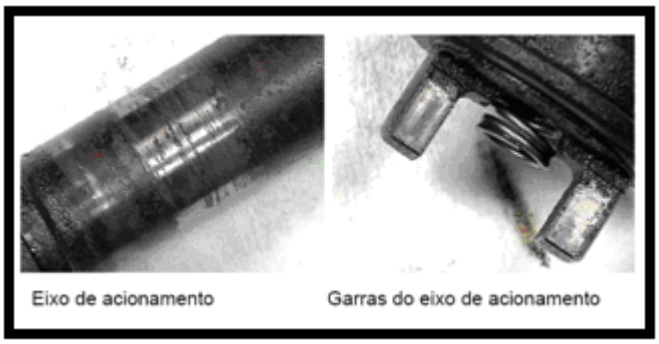


Figura 16 - Desgastes prematuros após utilização de combustível de má qualidade.
Fonte:WAHNFRIED, 2005

2.6.1.6 Corrosividade ao cobre

O ensaio de corrosividade ao cobre indica o grau de corrosão que o combustível pode ocasionar nas partes metálicas do motor e do sistema de transporte e armazenagem (ABNT 14359, 2005).

A tendência corrosiva de um combustível geralmente depende do teor de enxofre total e como o biodiesel é isento desse elemento, isso não deve constituir num problema em misturas com esse produto.

2.6.1.7 Cinzas comum ou sulfatadas

Cinzas expressam os teores de resíduos inorgânicos resultantes após a queima de uma amostra (ABNT 6294, 2008). Teores de cinzas acima de 0,02%m/m podem comprometer a vida útil dos pistões, anéis de segmento e bombas injetoras em função da característica abrasiva dos óxidos metálicos formados. As cinzas também podem obstruir os bicos injetores e trazer problemas para os turbos compressores e câmara de combustão.

2.6.1.8 Número de cetano

Para que o motor Diesel opere satisfatoriamente é necessário uma boa combustão, que se traduz em um curto retardo de ignição, período decorrido entre a injeção do combustível e a sua ignição. Número de cetano é uma escala empírica relacionado ao atraso de ignição, logo, quanto maior for o número de cetano menor será o atraso de ignição e conseqüentemente melhor será a qualidade da combustão. Valores ideais de número de cetano situam-se na faixa de 45 a 60 para garantia do desempenho satisfatório do motor Diesel (FERREIRA, 1977).

A maioria dos diversos tipos de biodiesel apresenta número de cetano superior ao do óleo Diesel, principalmente aqueles que contem predominância de ésteres de ácidos graxos saturados e, portanto, pode-se esperar que o biodiesel quando em misturas com o Diesel venha a atuar como aditivo elevador do número de cetano. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52.

2.6.1.9 Lubricidade

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Diferentemente dos motores movidos à gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação,

especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoa lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

2.6.1.10 Resíduo de carbono

Com este ensaio pode-se fazer avaliar a tendência do combustível em formar depósitos carbonosos no motor.

Os diversos tipos de biodiesel com predominância de ésteres de ácidos graxos saturados tendem a apresentar menor resíduo de carbono em relação aos que possuem majoritariamente ésteres de ácidos graxos insaturados. Portanto, em função da composição do óleo vegetal empregado na reação de conversão, pode-se ter uma estimativa do nível de resíduo de carbono do biodiesel a ser produzido.

2.6.1.11 Destilação

Um combustível de qualidade deve apresentar um balanceamento equilibrado de componentes leves e pesados. As temperaturas dos pontos 10%, 50% e 90% evaporados permitem avaliar esse balanceamento. Combustíveis pouco voláteis tendem a reduzir a potência e a economia do combustível devido à atomização deficiente, enquanto os muito voláteis podem reduzir a potência e a economia do combustível através do fenômeno do tamponamento no sistema de combustível ou penetração inadequada das gotículas oriundas do bico injetor. De um modo geral, a faixa de destilação deve ser tão baixa quanto possível sem que afete de modo adverso o ponto de fulgor, as características de queima, o poder calorífico ou a viscosidade do combustível (FERREIRA, 1977).

No caso do biodiesel, a destilação não ocorre na pressão atmosférica por ser mais pesado que o óleo Diesel. Isto inviabiliza a utilização do B100 nos motores Diesel veiculares sem aditivos ou alterações mecânicas.

2.6.1.12 Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio

Íons alcalinos e íons alcalinos terrosos são responsáveis pela formação de sabão na presença de ácido graxos livres. As conseqüências são: entupimento de filtro com conseqüente dano no avanço de injeção e depósitos em bicos e peças fixas.

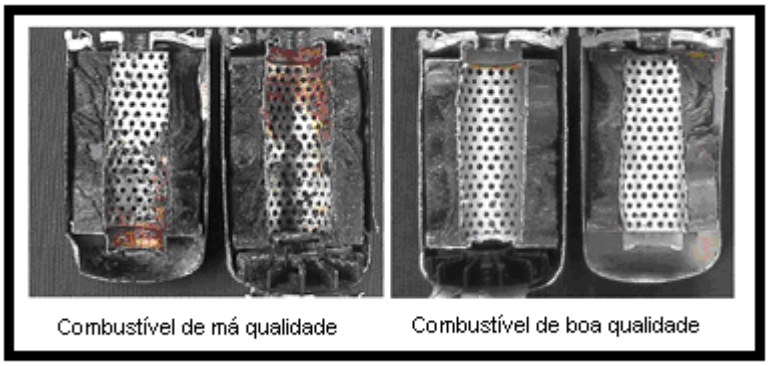


Figura 17: Filtro de combustível do veículo após funcionamento com biodiesel de baixa qualidade: formação de depósitos.
Fonte: WAHNFRIED, 2005.

2.6.1.13 Teor de fósforo

As matérias-primas quando utilizadas para a produção de biodiesel devem passar por um processo chamado degomagem para retirada dos fosfolipídeos. Caso permaneça no biodiesel produzido um elevado teor de fósforo, pode haver corrosão nas partes internas do motor, causando danos irreversíveis nas partes internas do mesmo.

2.6.1.14 Teor de glicerina

A presença de glicerina no biodiesel causa inchamento de filtros de combustível com conseqüências similares ao entupimento por formação de sabão e corrosão de metais não ferrosos.

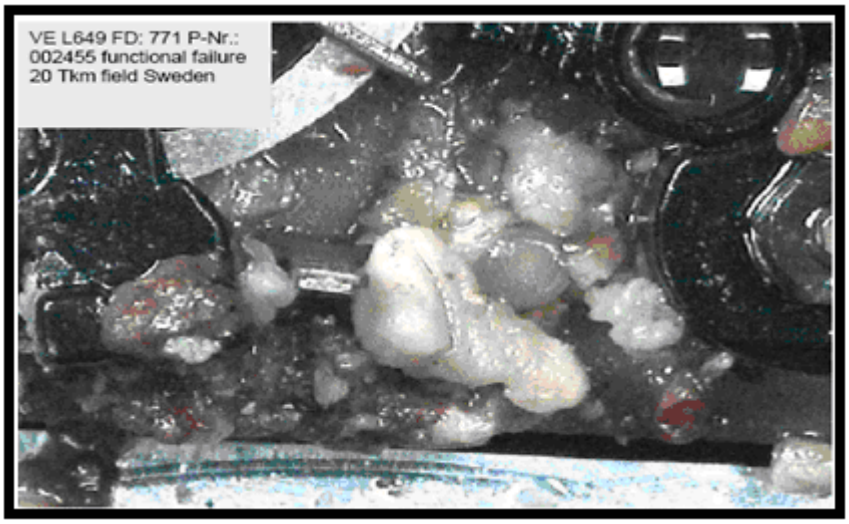


Figura 18: Formação intensiva de sabão no dispositivo de regulagem após funcionamento indevido com biodiesel B100
Fonte:WAHNFRIED, 2005.

2.6.1.15 Teor de triacilglicerídeos

A presença de mono, di e triglicerídeos causam coqueamento gerando depósitos carbonosos principalmente na extremidade dos bicos injetores, cujo efeito acumulativo progressivamente dificulta a atomização do combustível na câmara de combustão e conseqüentemente causa uma queima cada vez mais incompleta com maior formação de resíduo de carbono. Esta intensa formação de resíduo acaba por se interpor entre as camisas e os pistões, gerando ranhuras por efeito abrasivo que resultam na redução da vida do motor, determinando assim retificas mais freqüentes.

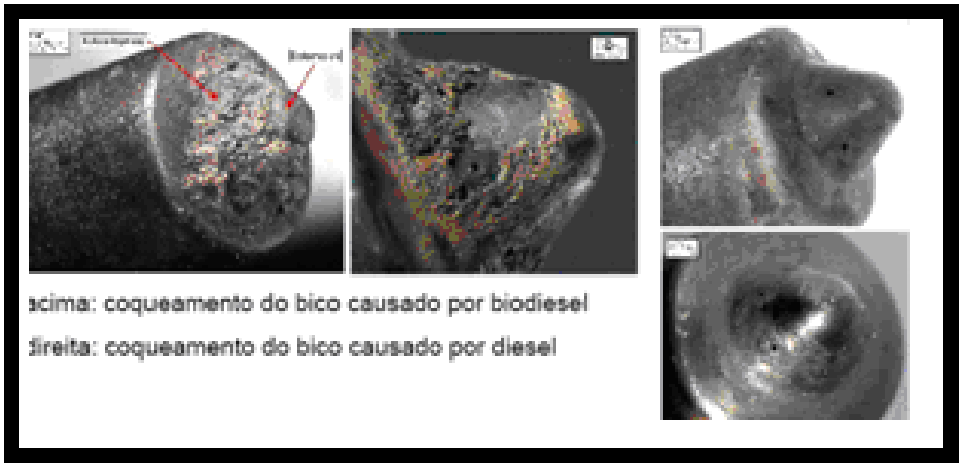


Figura 19 : Coqueamento causado pelo uso de biodiesel de baixa qualidade.
Fonte: WAHNFRIED, 2005.

2.6.1.16 Teores de metanol e etanol

A presença excessiva de álcool no combustível pode causar inchamento de elastômeros e ataque corrosivo ao alumínio, diminuição da lubricidade exigida pelos sistemas de injeção, causando desgastes prematuros de componentes, diminuição do número de cetano e do poder calorífico do combustível, que resultam na elevação do consumo específico, decréscimo na potência e no torque dos motores.

2.6.1.17 Teor de enxofre

Como os óleos vegetais e as gorduras animais praticamente não possuem enxofre, os diversos tipos de biodiesel produzidos destas possuem teores mínimos de enxofre. Já os combustíveis minerais têm significativos níveis de enxofre, o que pode causar corrosão e elevadas concentrações de SOx nas emissões.

No entanto a presença de sulfonados no óleo Diesel é necessária para promover certa lubricidade. Neste sentido, a mistura de biodiesel ao Diesel eleva a lubricidade, permitindo assim que se pratique reduções no teor de enxofre do Diesel sem comprometimento da lubricidade e conseqüentemente da vida útil dos sistemas de injeção.

2.6.2 Ensaios complementares para combustíveis que não estão contidos nas especificações ANP

Abaixo estão listados dois ensaios que não estão contidos na especificação mais que foram contemplados nesta dissertação para entendimento de variações na potência, consumo e durabilidade de componentes do motor e composição das emissões geradas, são eles:

2.6.2.1 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia fornecida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado.

O poder calorífico do biodiesel é de aproximadamente 9.500 kcal/kg sendo, portanto, pouco inferior ao do óleo Diesel mineral.

Dentre os diversos tipos de biodiesel, o produzido a partir do óleo de mamona apresenta o menor poder calorífico e menor número de cetano. Por isso o melhor seria utilizar o óleo de mamona para outras finalidades não-combustíveis, como por exemplo, biolubrificantes.

2.6.2.2 Teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Este ensaio permite conhecer a composição percentual dos elementos dos combustíveis tornando possível fazer balanço de massa e prever algumas características, como por exemplo, o poder calorífico indicado no item anterior.

Um combustível é constituído, sobretudo de hidrogênio e carbono, tendo o hidrogênio o poder calorífico de 28700 kcal/kg, enquanto que o carbono é de 8140 kcal/kg. Por isso, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível maior será o seu poder calorífico.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

A metodologia descrita a seguir foi estabelecida para avaliar tecnicamente a possibilidade de substituição parcial ou total do óleo diesel por biocombustíveis.

Logo, consiste no desenvolvimento de etapas relativas à obtenção e caracterização dos componentes, preparo e caracterização de misturas, estudo de estabilidade e seleção de misturas para realização de futuros testes comparativos do desempenho de motores operando com as misturas e o óleo Diesel A e análise das emissões geradas.

3.1 Componentes das misturas

3.1.1 Óleo Diesel A

O óleo Diesel A utilizado foi fornecido pela Petrobrás S.A.

3.1.2 Biodiesel B100

O biodiesel metílico de soja utilizado foi fornecido pela Bioverde.

3.1.3 Fração do óleo fúsel, denominada nesta dissertação como componente F.

Na composição do óleo fúsel bruto, além de alcoóis superiores estão presentes os alcoóis metílico, etílico, propílico e água. Estes alcoóis hidratados não são adequados ao uso como combustível de motores Diesel, por apresentarem principalmente baixos números de cetano e ausência da lubricidade requerida pelos sistemas de injeção desses motores. Portanto os seguintes procedimentos foram realizados visando à retirada dos mesmos e o aproveitamento do restante como Componente F das misturas:

a) separação do óleo fúsel bruto da água insolúvel por decantação em funil durante 24 horas;

b) o produto isento desta água foi submetido à destilação para separação da fração inicial que destila até 117ºC para retirada dos alcoóis metílicos, etílico, propílico, butílico, e da água azeotrópica, cujos pontos de ebulição são 64,7ºC, 88,6ºC, 97,8ºC, 117ºC, 78,1 a 100ºC respectivamente (PERRY et al., 1980).

c) posteriormente, o condensador foi limpo e seco e continuada à destilação para obtenção dos produtos destiláveis acima de 117ºC, representantes da segunda fração da destilação do óleo fúsel e denominada de componente F**,** a ser utilizado como integrante das misturas binárias com o biodiesel e ainda de mistura ternárias com o diesel e o biodiesel proposta neste trabalho.

3.2 Procedimentos e métodos para caracterizações dos componentes das misturas

3.2.1 Determinação da composição e das características físico-químicas do Componente F.

3.2.1.1 Composição do componente F

A Determinação da composição do componente F foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM). Equipamento empregado: cromatógrafo gasoso HP 6890 acoplado a detector seletivo de massas HP 5973. Condições CG-EM: coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30m x 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme); gás de arrate: hélio a 1mL/min; volume de injeção de 1µl no modo split 100:1; temperatura do injetor:250ºC; temperatura do forno: 50ºC(5min) – 2ºC/min até 100ºC(3 min) – 5ºC/min até 190ºC (30min) – 5ºC/min – 300ºC (5 min); temperatura da interface a 300ºC; fonte de íon a 230ºC; quadrupolo a 150ºC; elétron multiplicador a 70 eV, modo scan e faixa massas: 30 a 500 um.a. Consulta à biblioteca de espectros de massas da Wiley7Nist05.

3.2.1.2 Características físico-químicas

Na tabela 5 encontram-se as determinações e os respectivos métodos de ensaio utilizados na caracterização do componente F.

Tabela 5: Determinações e métodos para caracterização do componente F

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS
Cor	Visual
Aspecto	Visual
Teor de enxofre (mg/kg)	ASTM D 5453
Ponto de fulgor tag (°C)	ABNT NBR 7974
Corrosividade ao cobre (3 horas 50°C)	ABNT NBR 14359
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	ABNT NBR 10441
Massa específica a 15°C (g/ml)	ABNT NBR 14065
Lubricidade (mícron)	ASTM D 6079
Poder calorífico inferior kcal/kg)	ASTM 4809
Poder calorífico superior kcal/kg)	ASTM 4809
Teor de Carbono(%massa)	ASTM 5291
Teor de Hidrogênio(%massa)	ASTM 5291
Teor de Nitrogênio(%massa)	ASTM 5291
Resíduo de carbono (%massa)	ABNT NBR14318
Teor de cinzas (%massa)	ABNT NBR 9842

3.2.1.3 Análise dos resultados obtidos para estabelecimento dos percentuais de participação do componente F nas misturas.

3.2.2 Caracterização do Biodiesel B100

A caracterização do biodiesel B100 foi baseada na especificação ANP, Resolução nº 4, 2 de fevereiro de 2010 e ainda em determinações complementares das características combustíveis.

Na Tabela 6 estão relacionados os ensaios e os respectivos métodos e limites estabelecidos na especificação para avaliação da conformidade da ANP para biodiesel e ainda os métodos de determinações complementares mencionados acima.

Tabela 6: Determinações, métodos utilizados e respectivos limites especificados pela ANP para biodiesel.

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	ESPECIFICAÇÃO ANP
Aspecto	Visual	LII(1)
Massa específica a 20ºC (kg/m^3)	ABNT NBR-14065	850 a 900
Viscosidade cinemática 40ºC(Mm^2/s)	ABNT NBR-10441	3,0 a 6,0
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D - 6304	Máx. 500
Contaminação total (mg/kg)	EN ISO 12662	Máx.24
Ponto de fulgor Pensky Martens (ºC)	ABNT NBR-14598	Mín. 100
Teor de éster (%massa)	EN 14103	Mín. 96,5
Resíduo de carbono micro método (%massa)	ASTM D - 4530	Máx. 0, 050
Teor de cinzas sulfatadas (%massa)	ABNT NBR 6294	Máx. 0,02
Teor de enxofre total (mg/kg)	ASTM D - 4294	Máx. 50
Sódio + Potássio (mg/kg)	ABNT NBR -15553	Máx. 5
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	ABNT NBR -15553	Máx. 5
Teor de fósforo(mg/kg)	ABNT NBR - 15553	Máx. 10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC	ABNT NBR - 14359	Máx. 1
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ABNT NBR - 14747	Max. 19,0 (2)
Índice de acidez (mg KOH/g)	ABNT NBR - 14448	Máx. 0,50
Glicerina livre (%massa)	ASTM D - 6584	Máx. 0,02
Glicerina total (%massa)	ASTM D - 6584	Máx. 0,25
Monoglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	Anotar
Diglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	Anotar
Triglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	Anotar
Teor de álcool (%massa)	EN 14110	Máx. 0,20
Índice de iodo (g/100g)	EN 14111	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110ºC (h)	EN 14112	Mín. 6
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (3)	ASTM 4809	-
Poder calorífico superior (kcal/kg) (3)	ASTM 4809	-
Teor de Carbono (%massa) (3)	ASTM 5291	-
Teores de Hidrogênio (%massa) (3)	ASTM 5291	-
Teores de Nitrogênio (%massa) (3)	ASTM 5291	-
Lubricidade (mícron)	ASTM 6079	-

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões

(3) Ensaios complementares

3.2.2.3 Avaliação dos resultados obtidos e comentários

3.2.3 Caracterização do óleo Diesel A

A caracterização foi realizada conforme especificação ANP, Resolução nº42, 14 de janeiro de 2010 e determinações complementares para subsidiar ensaios de desempenho de motores e análises das emissões geradas. Vide Tabela 7.

Tabela 7: Determinações, métodos utilizados e respectivos limites especificados pela ANP para óleo diesel A.

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	ESPECIFICAÇÃO ANP
Cor ASTM	ABNT NBR 14483	Máx. 3,0
Cor	Visual	(1)
Aspecto	Visual	LII(2)
Enxofre total (mg/kg)	ASTM D 5453	S 50 – 50 máx. S 500 – 500 máx. S 1800 – 1800 máx.
Ponto de fulgor Pensky-Martens (°C)	ABNT NBR 14598	Mín. 38,0
Corrosividade ao cobre (3 h a 50°C)	ABNT NBR 14359	Máx. 1
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304	Anotar
Contaminação total (mg/kg)	EN 12662	Anotar
Teor de água e sedimentos (%volume)	ASTM D 2709	Máx. 0,05
Destilação 10 % vol., recuperados (°C)	ABNT NBR 9619	Anotar
Destilação 50% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	245 a 310
Destilação 85% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	360,0 máx.
Destilação 90% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	S 50 – 360 máx. S 500 – anotar
Resíduo de carbono (%massa)	ABNT NBR14318	Máx. 0,25
Teor de cinzas (%massa)	ABNT NBR 9842	Máx. 0, 010
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ASTM D 6371	Máx. 5 (3)
Viscosidade cinemática a 40°C (mm2/s)	ABNT NBR 10441	2,0 a 5,0
Massa específica a 20°C (kg/m3)	ABNT NBR 14065	S 50 – 820 a 853 S 500 – 820 a 865
Massa específica a 15°C (g/ml)	ABNT NBR 14065	----------
Índice de cetano calculado	ABNT NBR 14759	Mín. 42
Lubricidade (µm)	ASTM D 6079	Max. 520
Poder calorífico superior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-
Teor de carbono(%massa) (4)	ASTM 5291	-
Teor de Hidrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-
Teor de Nitrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-

(1) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se, ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel
(2) Límpido e isento de impurezas.
(3) Limite conforme a Tabela II da Resolução ANP Nº42, DE 16.12.2009(vide anexo 1). O Ensaio foi realizado no mês de julho.
(4) Ensaios complementares

3.2.2.1 Avaliação dos resultados obtidos para identificação da possibilidade de substituição por biocombustíveis

3.3 Preparo das misturas binárias diesel/biodiesel, caracterização e análise dos resultados

3.3.1 Preparo das misturas binárias Diesel/biodiesel

A partir dos resultados de todas as determinações previstas na especificação da ANP para óleo Diesel B, tornou-se possível estabelecer o percentual máximo de adição de biodiesel no óleo diesel sem comprometimento no desempenho e durabilidade dos motores, considerando como critério a permanência das características em concordância com os respectivos limites previstos na referida especificação. Para realização dessa avaliação, foram preparadas as misturas em percentuais volumétricas relacionadas no quadro 2 abaixo.

Código da mistura	% de biodiesel	% de óleo diesel
B20D80	20	80
B30D70	30	70
B50D50	50	50
B70D30	70	30
B90D10	90	10

Quadro 2: Codificação e composição volumétrica das misturas binárias

3.3.2 Caracterização das misturas binárias

Estas misturas foram caracterizadas conforme especificação ANP para óleo Diesel B, Resolução nº42, 14 de janeiro de 2010 e ainda foram realizadas análises complementares dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, poder calorífico inferior e superior objetivando a obtenção de parâmetros para os balanços de massa e energético, que permitam o entendimento comparativo sobre consumo, potência e emissões de motores Diesel operando com as misturas e com o óleo diesel puro.

3.3.3 Ánalise geral dos resultados

Análise geral comparativa dos resultados obtidos foi desenvolvida de forma a avaliar o percentual máximo possível tecnicamente de adição do biodiesel no óleo diesel para que a mistura sirva como combustível de motores sem alterações mecânicas e sem necessidade de aditivos.

3.4 Preparo das misturas com a inclusão do componente F, estudo da estabilidade, caracterização e analise dos resultados

3.4.1 Preparo das misturas

Nas misturas diesel/biodiesel em que os resultados encontrados não estavam totalmente em conformidade com a especificação ANP, foi adicionado o componente F em concentração que favorecesse a conformidade total com a referida especificação, visando possibilitar maiores percentuais de substituição de óleo diesel.

Foram preparadas e avaliadas as misturas com percentuais volumétricos mencionados no quadro 3 abaixo:

Código da mistura	% de biodiesel	% de óleo diesel	% de Componente F
B30D60F10	30	60	10
B50D35F15	50	35	15
B70D10F20	70	10	20
B60F40	60	-	40

Quadro 3: Código e composição volumétrica das misturas ternárias

3.4.2 Avaliação da estabilidade das misturas

Amostras de 100 ml de cada mistura foram acondicionadas em proveta cobertas na boca com papel alumínio com furo central para simular respiro do tanques de armazenagem.

Estas misturas foram mantidas nas temperaturas de 5±2ºC e 24±3ºC por quarenta dias.

Foram realizadas inspeções visuais diárias sobre as ocorrências de turbidez ou separação de fases que são indicativas de instabilidade das misturas na temperaturas de ensaio.

3.4.3 Caracterização das misturas ternárias Diesel/biodiesel/componente F e da mistura biodiesel/componente F.

As misturas foram analisadas conforme ensaios previstos na especificação da ANP para óleo Diesel B, resolução Nº 42 de 14 de janeiro de 2010, uma vez que essas misturas serão utilizadas em motores Diesel sem alterações mecânicas, e, portanto deverão estar em concordância com a referida especificação para manutenção do desempenho e da durabilidade desses motores. Foram realizadas também análises complementares de teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e poder calorífico inferior e superior.

3.4.4 Análise dos resultados obtidos e seleção de misturas

Foi realizada a avaliação das variações nas características físico-químicas em função da elevação do percentual volumétrico de componente F na composição das misturas, e comparação com as características do óleo Diesel A e das misturas binárias (Diesel/Biodiesel). Em seguida, procedeu-se a seleção e priorização das misturas para futuros testes comparativos com o óleo Diesel A para avaliações de desempenho e emissões.

Todos os estudos e atividades contidos na metodologia foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do Instituto Nacional de Tecnologia.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção do componente F

A partir do óleo Fúsel bruto foram retirados inicialmente 10% de água insolúvel por decantação. O óleo Fúsel isento dessa água foi submetido à destilação para separação de duas frações. A curva de destilação dessas duas frações pode ser observada na figura 20. A primeira fração, composta principalmente pelos alcoóis metílicos, etílicos, propílico, butílicos e suas misturas azeotrópicas com a água destilou de 65ºC até 117ºC e representam 45% do volume. A segunda fração composta majoritariamente por alcoóis superiores destilou de 118ºC até 248ºC e correspondem a 55% vol/vol. Esta segunda fração é o componente empregado nas misturas com o óleo Diesel e o biodiesel, ou seja, o componente F.

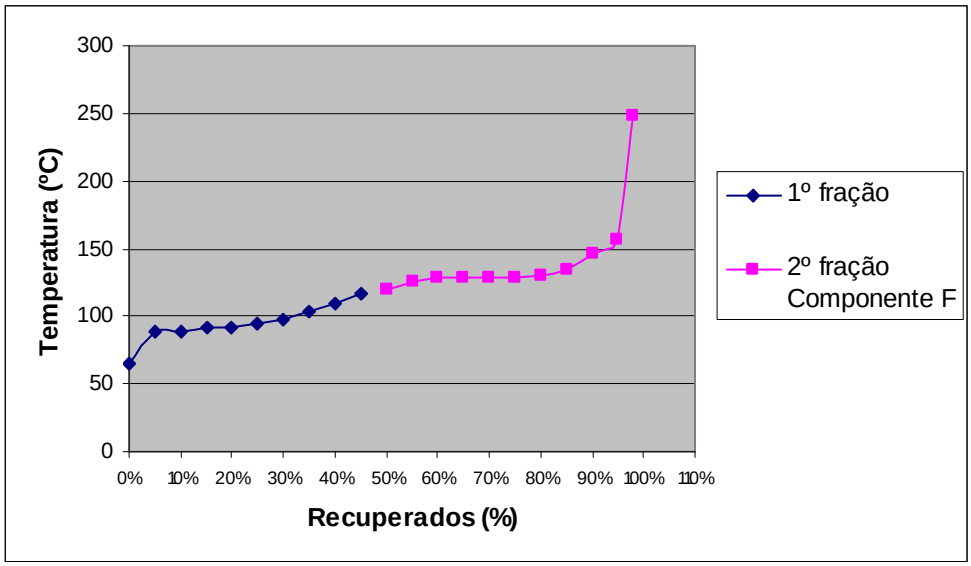
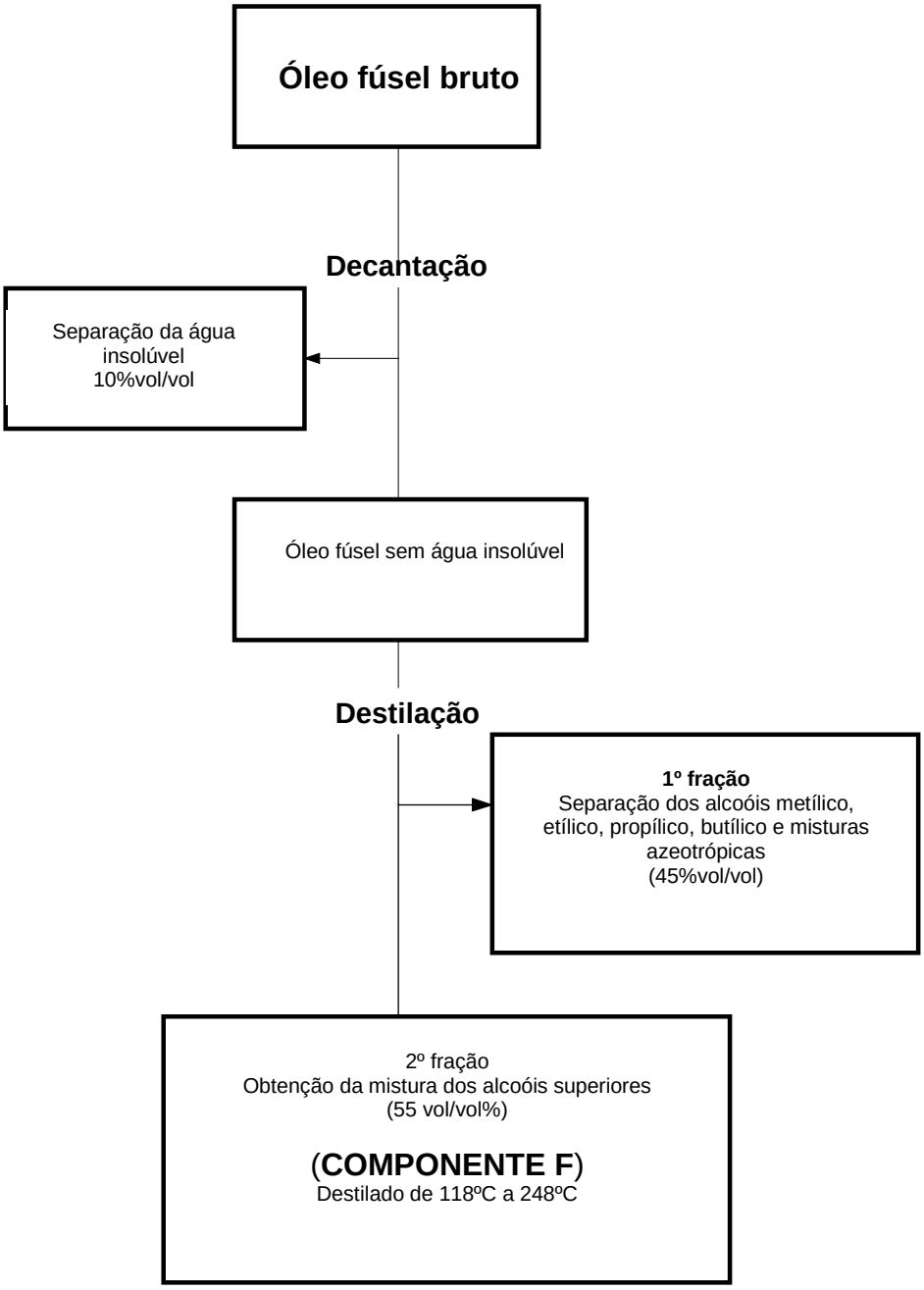


Figura 20: Curva de destilação do óleo fúsel

É importante ressaltar que o metanol e o etanol presentes na primeira fração poderão ser aproveitados, após a devida desidratação, como reagentes na transesterificação metílica e etílica de triglicerídeos ou esterificação metílica e etílica de ácidos graxos para a obtenção dos respectivos ésteres, componentes dos diversos tipos de biodiesel. Vale ainda mencionar que o metanol, sendo obtido a partir do óleo fúsel, que é de origem renovável, atribuirá ao biodiesel procedência totalmente sustentável.

Fluxograma 1 - Processo para obtenção da mistura de alcoóis superiores denominada componente F



Conforme pode ser observado no fluxograma acima, o componente F representa 55% do óleo fúsel depois da retirada da água insolúvel.

4.2 Caracterizações dos componentes das misturas

4.2.1 Determinações da composição e das propriedades físico-química do componente F.

4.2.1.1 Determinações das propriedades físico-química do componente F.

Tabela 8: Características químicas e físico-químicas do componente F

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	RESULTADOS
Cor	Visual	Incolor
Aspecto	Visual	Limpido e iseto de impurezas
Teor de enxofre (mg/kg)	ASTM D 5453	17,35
Ponto de fulgor tag (°C)	ABNT NBR 7974	40,0
Corrosividade ao cobre (3 horas 50°C)	ABNT NBR 14359	1A
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304	9218,0
Viscosidade cinemática a 40°C (mm2/s)	ABNT NBR 10441	2,84
Massa específica a 20°C (kg/m3)	ABNT NBR 14065	812,8
Lubricidade (mícron)	ASTM D 6079	294
Poder calorífico inferior (kcal/kg)	ASTM 4809	7912 ± 24
Poder calorífico superior (kcal/kg)	ASTM 4809	8631 ± 24
Teor de Carbono (%massa)	ASTM 5291	66,29
Teor de Hidrogênio (%massa)	ASTM 5291	13,97
Teor de Nitrogênio (%massa)	ASTM 5291	6
Resíduo de carbono (%massa)	ABNT NBR14318	0
Teor de cinzas (%massa)	ABNT NBR 9842	0

4.2.1.2 Caracterização da composição do componente F

O cromatograma de íons totais (CTI) da amostra apresentou picos entre os tempos de retenção 1,5 a 50,0 minutos. A identificação dos principais picos foi obtida por comparação dos espectros de massas de cada pico com aqueles constantes da biblioteca digital de espectros padrão Wiley7Nist05. Alguns componentes foram confirmados com padrões preparados no laboratório.

O CIT da amostra, encontra-se ilustrado, de forma expandida, nas figuras 21 (1ª parte) e 22 (2ª parte) abaixo.

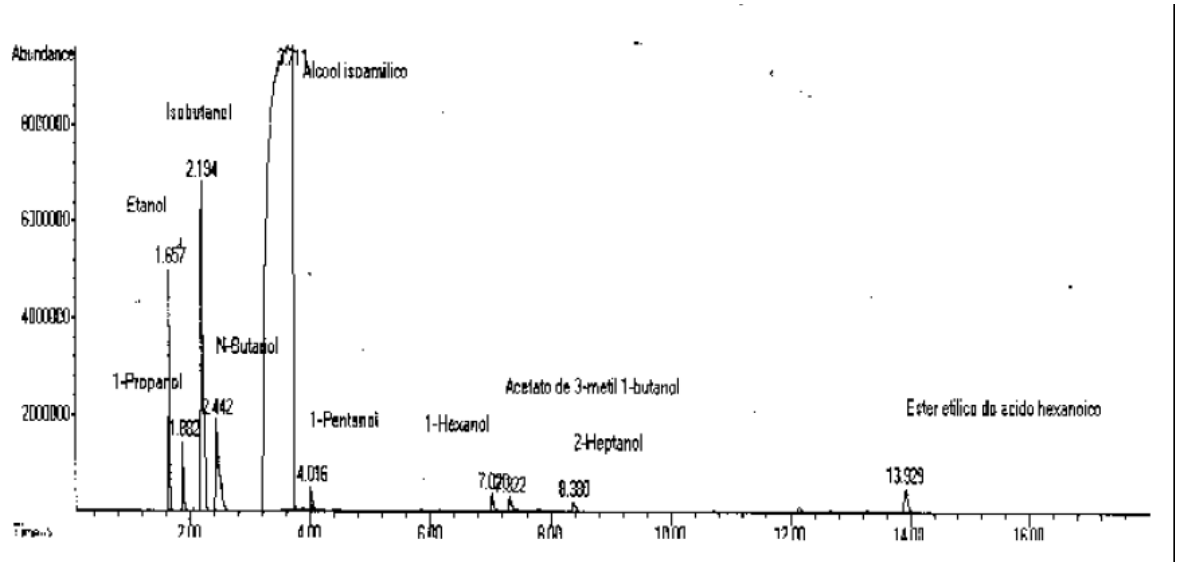


Figura 21:Cromatograma de íons totais do componente F - parte 1

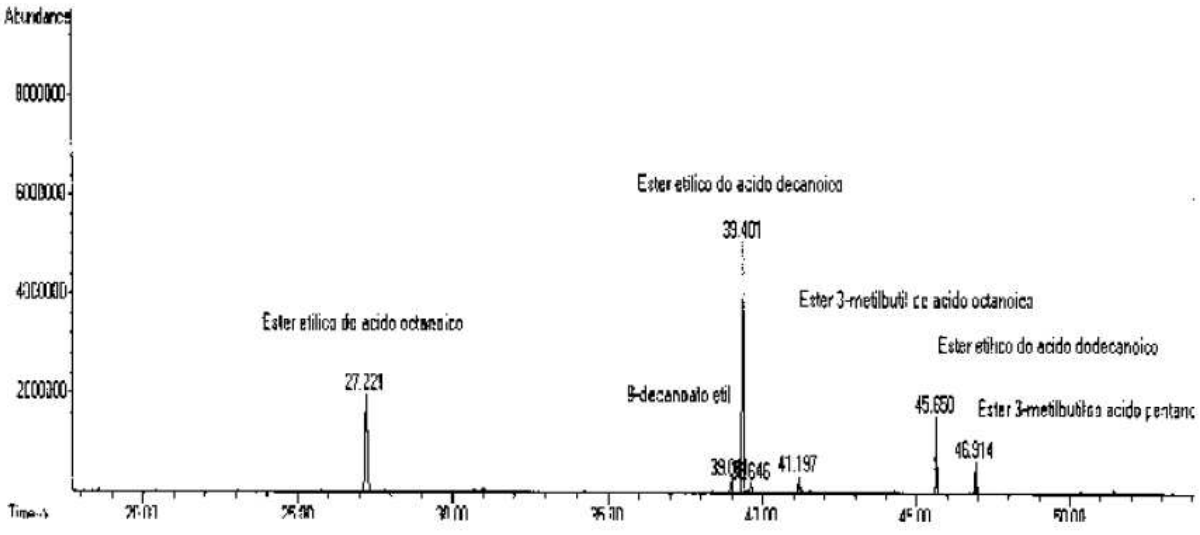


Figura 22: Cromatograma de íons totais do componente F - parte 2

A composição quantitativa apresentada foi obtida pelo método de normalização de áreas, onde o percentual indicado corresponde à contribuição de cada pico em área sobre o total de áreas de todos os picos. Os principais compostos identificados estão listados na Tabela 9.

Tabela 9- composição do componente F por CG-EM

Tempo de retenção (min.)	Indicativos para os seguintes compostos	Quantidade relativa (%)
-	Metanol	Não detectado
1,66	Etanol	1,797
1,88	1-Propanol	0,576
2,19	2-Metil-1propanol (Isobutanol)	5,335
2,44	1-Butanol	2,082
3,71	Álcool Isoamílico	77,355
4,02	1-Pentanol	0,211
7,02	1-Hexanol	0,287
7,32	Acetato de 3-metil-1butanol	0,270
8,38	2 -Heptanol	0,185
12,14	1-Heptanol	0,106
13,93	Éster etílico do ácido hexanóico	0,580
27,22	Éster etílico do ácido octanóico	2,782
30,98	Acetato de 2-fenil etila	0,093
39,01	Éster etílico do ácido 9-decenóico	0,250
39,40	Éster etílico do ácido decanóico	5,892
41,19	Éster 3-metil butila do ácido octanóico	0,248
45,65	Éster etílico do ácido dodecanóico	1,138
46,91	Éster 3-metil butília do ácido pentadecanóico	0,461
46,99	Éster 2-metil butília do ácido pentadecanóico	0,068

4.2.1.3 Comentários sobre os resultados da caracterização e composição do componente F

A curva de destilação do componente F se aproxima da faixa dos leves que compõem o óleo diesel e assim promove um balanço mais equitativo de leves, médios e pesados, quando utilizado nas misturas Diesel/biodiesel.

Com isso, deverá propiciar combustão mais completa da mistura por ser leve e por possuir oxigênio na cadeia, reduzindo assim, deposições carbonosas e

inorgânicas nos motores, pois o mesmo não apresenta resíduo de carbono nem cinzas.

Também apresentou baixa viscosidade, sem comprometimento da lubricidade e, portanto deverá favorecer a otimização eficiente do combustível na câmara de combustão, provocando combustão mais completa, tanto do óleo diesel como do biodiesel, até porque será o último a detonar e com isso garantirá a queima total dos tradicionais residuais carbonosos gerados na combustão do diesel e do biodiesel. Desta forma serão minimizados os depósitos carbonosos no motor e a emissão de particulados.

Por ser majoritariamente formado por alcoóis, o componente F possui polaridade elevada, devendo assim ser menos miscível com o óleo lubrificante de elevada apolaridade, evitando assim, a sua contaminação precoce.

O ponto de fulgor encontrado é superior ao mínimo estabelecido na especificação do óleo diesel, logo serão mantidas as condições de segurança no transporte, armazenagem e utilização.

O baixo teor de enxofre encontrado demonstra que a utilização deste componente F não deverá promover aumento no teor das misturas e consequentemente nas emissões de SOx.

O menor poder calorífico que causaria elevação no consumo específico pode ser compensado pela promoção de combustão mais completa, ou seja, possíveis residuais de carbono, oriundos do Diesel e do biodiesel, passam a ser totalmente queimados gerando energia compensadora ao sistema.

Por possuir menor massa específica (812,8 kg/m^3) deverá proporcionar uma benéfica redução dessa característica nas misturas que devido à presença de biodiesel tendem a ter essa característica elevada.

O componente F é composto majoritariamente pelo álcool isoamílico com (77,355 %vol/vol) e por misturas de ésteres metílicos e etílicos (11,419 %vol/vol)

Não foi detectado metanol na amostra, no entanto a presença de 1,797% de etanol, 0,576% de propanol, 2,082% de butanol e 9218,0 mg/kg de água mostra a necessidade de realização de tratamento mais efetivo para retirada desses componentes.

Diante dos resultados obtidos e dessas considerações, pode-se prever a viabilidade técnica do uso do componente F como integrante das misturas Diesel/biodiesel, inclusive viabilizando o emprego de biodiesel com percentuais mais elevados, favorecendo a manutenção dos parâmetros em conformidade com a atual especificação da ANP para óleo diesel B.

4.2.2 Caracterizações do biodiesel metílico de soja, de acordo com a Resolução ANP nº 4, 2 de fevereiro de 2010 e ensaios complementares

Na Tabela 10, estão relacionados às determinações, os respectivos métodos, os limites e faixas estabelecidos na especificação da ANP e os resultados obtidos.

Tabela 10 – Caracterização do biodiesel

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO ANP
Aspecto	Visual	LII	LII(1)
Massa específica a 20ºC (kg/m^3)	ABNT NBR-14065	881,6	850 a 900
Viscosidade cinemática 40ºC(Mm^2/s)	ABNT NBR-10441	4, 128	3,0 a 6,0
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D - 6304	385,1	Máx. 500
Contaminação total (mg/kg)	EN ISO 12662	7,7	Máx.24
Ponto de fulgor Pensky Martens (ºC)	ABNT NBR-14598	176,0	Mín. 100
Teor de éster (%massa)	EN 14103	98,5	Mín. 96,5
Resíduo de carbono micro método (%massa)	ASTM D - 4530	0,019±0,001	Máx. 0, 050
Teor de cinzas sulfatadas (%massa)	ABNT NBR 6294	0,002	Máx. 0,02
Teor de enxofre total (mg/kg)	ASTM D - 4294	2,5	Máx. 50
Sódio + Potássio (mg/kg)	ABNT NBR -15553	0,22	Máx. 5
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	ABNT NBR -15553	<0,1	Máx. 5
Teor de fósforo(mg/kg)	ABNT NBR - 15553	<0,1	Máx. 10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC	ABNT NBR - 14359	1A	Máx. 1
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ABNT NBR - 14747	-1	Max. 19,0 (2)
Índice de acidez (mg KOH/g)	ABNT NBR - 14448	0,23	Máx. 0,50
Glicerina livre (%massa)	ASTM D - 6584	0,01	Máx. 0,02
Glicerina total (%massa)	ASTM D - 6584	0,06	Máx. 0,25
Monoglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	0,18	Anotar
Diglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	0,06	Anotar
Triglicerídeos (%massa)	ASTM D - 6584	N.D	Anotar
Teor de álcool (%massa)	EN 14110	0,03	Máx. 0,20
Índice de iodo (g/100g)	EN 14111	119	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110ºC (h)	EN 14112	8,60	Mín. 6
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (3)	ASTM 4809	8810 ± 21	-
Poder calorífico superior (kcal/kg) (3)	ASTM 4809	9459 ± 21	-
Teor de Carbono (%massa) (3)	ASTM 5291	77,22 ± 0,06	-
Teores de Hidrogênio (%massa) (3)	ASTM 5291	12,60 ± 0,24	-
Teores de Nitrogênio (%massa) (3)	ASTM 5291	0,15	-
Lubricidade (mícron)	ASTM 6079	163	-

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
(2) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões
(3) Ensaios complementares

4.2.2.1 Avaliação dos resultados

O biodiesel metílico de soja utilizado como componente das misturas apresentou-se em total conformidade com a respectiva especificação da ANP.

Sua excelente qualidade é expressa em resultados que demonstram elevada concentração em ésteres (98,5 %m/m), com triglicerídeos não detectáveis e baixos teores de contaminantes, como glicerina livre (0,01 %m/m), alcoóis (0,03 %m/m), acidez (0,23 mgKOH/g), glicerídeos (0,24 %m/m), sódio + potássio (0,22 mg/kg), cálcio + magnésio(<0,1%m/m), fósforo (<0,1 %m/m), água (385,1 mg/kg) e contaminação total(7,7 mg/kg).

A temperatura de ponto de fulgor (176ºC), como já esperada, é elevada demonstrando que trata-se de combustível não inflamável, e, portanto seguro na armazenagem, transporte e comercialização.

Possui baixo teor de enxofre (2,5 mg/kg), aspecto que favorece o meio ambiente, e apresentou alta lubricidade (163 mícron), demonstrando o emprego do Biodiesel como aditivo redutor dos resultados de lubricidade do óleo Diesel, uma vez que a retirada dos sulfonados do óleo diesel reduz a lubricidade.

O poder calorífico inferior ao do óleo diesel não deverá causar significativos aumento de consumo, uma vez que o biodiesel possui maior número de cetano, ou seja, menor atraso de ignição, o que poderá compensar o déficit energético.

4.2.3 Caracterização do óleo diesel A S500 de acordo com a Resolução ANP nº 42, 14 de janeiro de 2010 e ensaios complementares

Na Tabela 11 estão relacionados às determinações, os respectivos métodos, os limites e faixas estabelecidas na especificação da ANP e os resultados obtidos.

Tabela 11 – Caracterização do óleo Diesel A

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	ESPECIFICAÇÃO ANP	RESULTADO
Cor ASTM	ABNT NBR 14483	Máx. 3,0	L1.0
Cor	Visual	(1)	AMARELO
Aspecto	Visual	LII(2)	LII
Enxofre total (mg/kg)	ASTM D 5453	S 50 – 50 máx. S 500 – 500 máx. S 1800 – 1800 máx.	364 S 500
Ponto de fulgor Pensky-Martens (°C)	ABNT NBR 14598	Mín. 38,0	84,0
Corrosividade ao cobre (3 h a 50°C)	ABNT NBR 14359	Máx. 1	1A
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304	Anotar	135,1
Contaminação total (mg/kg)	EN 12662	Anotar	6,6
Teor de água e sedimentos (%volume)	ASTM D 2709	Máx. 0,05	<0,05
Destilação 10 % vol., recuperados (°C)	ABNT NBR 9619	Anotar	232,1
Destilação 50% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	245 a 310	289,1
Destilação 85% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	360,0 máx.	341,4
Destilação 90% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	S 50 – 360 máx. S 500 – anotar	355,0
Resíduo de carbono (%massa)	ABNT NBR14318	Máx. 0,25	0,06
Teor de cinzas (%massa)	ABNT NBR 9842	Máx. 0, 010	0,001
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ASTM D 6371	Máx. 5 (3)	+3
Viscosidade cinemática a 40°C (mm2/s)	ABNT NBR 10441	2,0 a 5,0	3,879
Massa específica a 20°C (kg/m3)	ABNT NBR 14065	S 50 – 820 a 853 S 500 – 820 a 865	834,6
Massa específica a 15°C (g/ml)	ABNT NBR 14065	----------	0,8393
Índice de cetano calculado	ABNT NBR 14759	Mín. 42	56,5
Lubricidade (µm)	ASTM D 6079	Max. 520	380
Poder calorífico superior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	11083 ± 26
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	10334 ± 26
Teor de carbono(%massa) (4)	ASTM 5291	-	86,78 ± 0,5
Teor de Hidrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	14,55 ± 0,15
Teor de Nitrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	0,10

(1) Usualmente de incolor a amarelada.
(2) Límpido e isento de impurezas.
(3) Limite conforme a Tabela II da Resolução ANP Nº42, DE 16.12.2009 (vide anexo 1). O Ensaio foi realizado no mês de julho.
(4) Ensaios complementares

4.2.3.1 Avaliação dos resultados

A partir do teor de enxofre encontrado o óleo diesel a ser utilizado nesta dissertação fica classificado como óleo diesel A S-500.

Diante dos resultados obtidos nas determinações realizadas pode-se afirmar que este óleo diesel A está em conformidade total com a respectiva especificação da ANP e, portanto poderá ser utilizado na composição de misturas binárias e ternárias previstas neste estudo.

4.3 Preparo das misturas diesel/biodiesel, caracterização e análise dos resultados

4.3.1 Formulação das Misturas Diesel/biodiesel

A formulação de misturas binárias com percentuais volumétricos crescente do biodiesel, nos valores de 20%, 30%, 50%, 70% e 90 % no óleo diesel A, objetivou identificar o percentual máximo possível de adição do biodiesel que mantivesse o produto em concordância total com a especificação da ANP para óleo diesel B e também definir quais misturas necessitariam da adição do componente F.

Foram elaboradas misturas com percentuais a partir de 20%, pois de acordo com estudos anteriores, misturas contendo esse limite de biodiesel no óleo diesel A, apresentavam-se em conformidade com a especificação ANP e, portanto, já teriam sua viabilidade comprovada.

4.3.2 Caracterização das misturas binárias de acordo com a Resolução ANP Nº42, 14/01/2010 e ensaios complementares

Tabela 12: Caracterização das misturas Diesel/biodiesel

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	ESPECIFICAÇÃO ANP	DIESEL	RESULTADOS				
				B20	B30	B50	B70	B90
Cor ASTM	ABNT NBR 14483	Máx. 3,0	L1.0	L1.5	L1.5	L1.5	L2.0	L2.0
Cor	Visual	(1)	AMARELO	AMARELO	AMARELO	AMARELO	AMARELO	AMARELO
Aspecto	Visual	LII(2)	LII	LII	LII	LII	LII	LII
Enxofre total (mg/kg)	ASTM D 5453	S 50 – 50 máx. S 500 – 500 máx. S 1800 – 1800 máx.	364 S 500	298 S 500	261 S 500	187 S 500	111 S 500	45 S 50
Ponto de fulgor Pensky-Martens (°C)	ABNT NBR 14598	Mín. 38,0	84,0	90,0	95,0	100	118	130
Corrosividade ao cobre (3 h a 50°C)	ABNT NBR 14359	Máx. 1	1A	1A	1A	1A	1A	1A
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304	Anotar	135,1	158,8	163,9	243,8	307,1	368,3
Contaminação total (mg/kg)	EN 12662	Anotar	6,6	6,8	7,0	7,3	7,4	7,7
Teor de água e sedimentos (%volume)	ASTM D 2709	Máx. 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0	0	0
Destilação 10 % vol., recuperados (°C)	ABNT NBR 9619	Anotar	232,1	238,6	246,9	248,4	285,7	322,1
Destilação 50% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	245 a 310	289	302	311	322	323	326
Destilação 85% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	360,0 máx.	341,4	342,5	342,3	341,3	342,1	342,1
Destilação 90% vol., recuperados (ºC)	ABNT NBR 9619	S 50 – 360 máx. S 500 – anotar	355,0	349,4	349,0	345,3	344,1	342,1
Resíduo de carbono (%massa)	ABNT NBR14318	Máx. 0,25	0,06	0,09	0,10	0,14	0,15	0,20
Teor de cinzas (%massa)	ABNT NBR 9842	Máx. 0, 010	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ASTM D 6371	Máx. 5 (3)	+3	0	+1	+1	-1	-1
Viscosidade cinemática a 40°C (mm2/s)	ABNT NBR 10441	2,0 a 5,0	3,879	3,758	3,800	3,794	3,930	4,109
Massa específica a 20°C (kg/m3)	ABNT NBR 14065	S 50 – 820 a 853 S 500 – 820 a 865	834,6	843,4	847,7	857,3	866,5	876,5
Massa específica a 15°C (g/ml)	ABNT NBR 14065	----------	0,8393	0,8481	0,8526	0,8620	0,8715	0,8814
Índice de cetano calculado	ABNT NBR 14759	Mín. 42	56,5	-	-	-	-	-
Lubricidade (µm)	ASTM D 6079	Max. 520	380	163	160	160	160	159
Poder calorífico superior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	11083 ± 26	10591 ± 22	10432 ± 7	10145 ± 2	9871 ± 9	9591
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	10334 ± 26	9890 ± 22	9721 ± 7	9474 ± 2	9209 ± 9	89 78
Teor de carbono(%massa) (4)	ASTM 5291	-	86,78 ± 0,5	82,86 ± 0,69	82,74	80,55 ± 0,47	74,70 ± 0,04	73,45 ± 0,58
Teor de Hidrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	14,55 ± 0,15	13,63 ± 0,01	13,41	13,04 ± 0,13	12,42 ± 0,67	11,90 ± 0,12
Teor de Nitrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	0,10	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14

(1) Usualmente de incolor a amarelada. (2) Límpido e isento de impurezas.
(3) Limite conforme a Tabela II da Resolução ANP Nº42, DE 16.12.2009 (vide anexo 1). O Ensaio foi realizado no mês de julho.
(4) Ensaios complementares

4.3.2.1 Avaliação dos resultados da caracterização

A comparação entre os resultados obtidos nas caracterizações das misturas contendo percentuais crescentes de biodiesel permitem fazer as seguintes considerações:

Na medida em que se eleva o percentual de biodiesel ocorrem elevações proporcionais do ponto de fulgor, teor de água, contaminação total, destilação nas temperaturas dos 10% e 50% do destilado, resíduo de carbono, viscosidade cinemática, massa específica e reduções também proporcionais no teor de enxofre e do poder calorífico.

Na mistura contendo 90% de biodiesel a queda do teor de enxofre passa a classificação do combustível de S500 para S50.

O alto valor de lubricidade do óleo Diesel de 380µm indica sua baixa capacidade de lubrificação, no entanto, com a adição de biodiesel esse valor é diminuído e a capacidade de lubrificação é melhorada. Observa-se que com apenas 20% de biodiesel já há uma elevação de 43% da lubricidade da mistura.

O ponto de fulgor é elevado com a adição de biodiesel tornando a armazenagem, o transporte e a utilização das misturas mais segura do que com o óleo diesel puro.

Por se utilizar de matéria-prima com predominância de ácidos graxos insaturados, o biodiesel funcionou também como redutor do ponto de entupimento de filtro a frio, garantindo assim a fluidez do combustível mesmo em menores temperaturas.

Ocorreu redução do poder calorífico, que determina elevação no consumo específico dos motores. No entanto, como a adição de biodiesel proporciona o aumento do número de cetano e também combustão mais completa pela presença de oxigênio nas cadeias a queda do poder calorífico pode ser compensada, mantendo os níveis de potência e consumo dos motores.

A partir de 30% de adição de biodiesel no óleo diesel, as temperaturas dos 50% do recuperado ultrapassam o limite máximo de 310ºC estabelecido na especificação. Nas misturas com percentuais volumétricos de 70% e 90% de biodiesel as massas específicas também ficam superiores ao respectivo valor máximo especificado.

Diante destas constatações, pretende-se otimizar as misturas com a inclusão do componente F, de modo que sejam enquadradas na especificação também as

temperaturas dos 50% do recuperado nas destilações das misturas B30, B50, B70 e a massas específicas das misturas B70 e B90, assim como sejam reduzidos as viscosidades cinemáticas e os teores de contaminação total e resíduo de carbono.

A seguir são apresentadas as curvas de destilação do óleo diesel e das misturas para visualização das diferenças de componentes leves, médios e pesados.

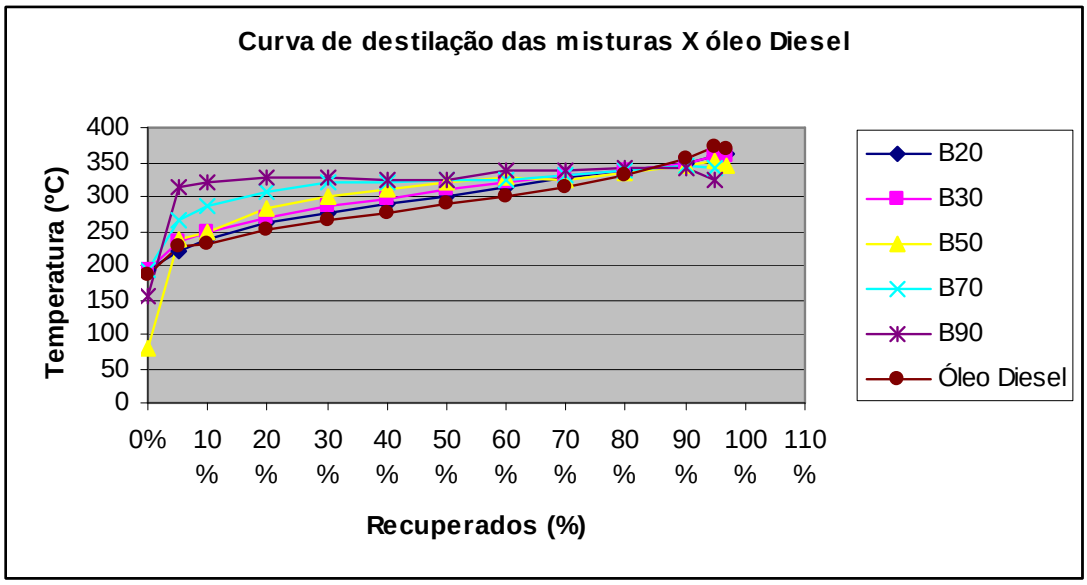


Figura 23 - Curva comparativa da destilação das misturas e do óleo diesel

A comparação das curvas permite verificar que as temperaturas dos recuperados % na destilação, contendo de 20 a 90% de biodiesel são superiores a da destilação do óleo diesel, indicando que a adição de biodiesel promove reduções no percentual de componentes leves e médios e elevação da concentração de pesados.

Os resultados encontrados para as misturas das demais características previstas na especificação da ANP praticamente não se alteraram significativamente em relação aos do óleo Diesel A.

Diante das considerações, pode de 20% para que todas as características permaneçam em conformidade com a especificação da ANP para óleo Diesel B.

Portanto, o estudo a seguir refere-se às avaliações em misturas com percentuais volumétricos superiores a 20% mediante a inclusão do componente F, para favorecer as reduções nos valores de massa específica e das temperaturas dos recuperados % na destilação, de modo que misturas contendo maiores percentuais

volumétricos, também se enquadrem totalmente na especificação atual da ANP para óleo Diesel e misturas Diesel/Biodiesel.

4.4 Formulações, estudo da estabilidade, caracterizações e analise dos resultados das misturas diesel/biodiesel/componente F

4.4.1Formulação das Misturas Diesel/biodiesel/componente F

A partir da adição de 30% de biodiesel, a temperatura dos 50% dos recuperados são superiores ao máximo permitido na especificação, para correção será adicionado o componente F nessas misturas.

O componente F por possuir compostos mais leves deverá adequar a curva de destilação e reduzir a densidade, enquadrando estes resultados na especificação vigente para óleo diesel. Na figura 24 é possível comparar a curva de destilação do Componente F com a do óleo Diesel.

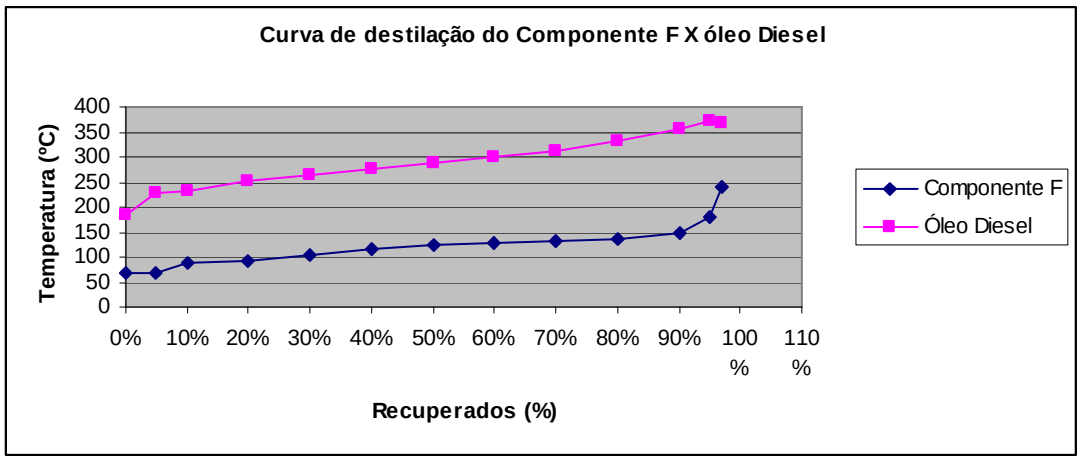


Figura 24 - Comparativo da curva de destilação do componente F com a do óleo diesel

4.4.2 Estudo sobre a miscibilidade entre diesel/biodiesel/componente F em diferentes temperaturas

As amostras das diferentes misturas foram mantidas por 40 dias nas temperaturas de 5±2ºC e 24±3ºC, e não apresentaram qualquer turbidez ou separação de fases, demonstrando assim que os componentes são perfeitamente miscíveis entre si e suas misturas são homogêneas.

4.4.3 Caracterização das misturas diesel/biodiesel/componente F de acordo com a Resolução ANP Nº42, 14/01/2010 e ensaios complementares

Tabela 13: Caracterização das misturas Diesel/biodiesel/componente F

DETERMINAÇÕES	MÉTODOS	ESPECIFICAÇÃO ANP	DIESEL	RESULTADOS			
				B30 D60 F10	B50 D35 F15	B70 D10 F20	B60 F40
Cor ASTM	ABNT NBR 14483	Max. 3,0	L1.0	1,5	L2.0	L2.0	L2.0
Cor	visual	(1)	AMARELO	AMARELO	AMARELO	AMARELO	AMARELO
Aspecto	Visual	LII(2)	LII	LII	LII	LII	LII
Teor de enxofre (mg/kg)	ASTM D 5453	S 50 – 50 máx. S 500 – 500 máx. S 1800 – 1800 máx.	364 **S 500**	224 **S 500**	134,0 **S500**	42,5 **S50**	6,63 **S50**
Ponto de fulgor Pensky-Martens (°C)	ABNT NBR	38,0 mín.	84,0	48,1	47,0	47,1	44,3
Corrosividade ao cobre (3 horas 50°C)	ABNT NBR 14359	1 máx.	1A	1A	1A	1A	1A
Teor de água Karl-Fischer (mg/kg)	ASTM D 6304	Anotar	135,1	1805	2735	3764	6956
Contaminação total (mg/kg)	EN 12662	Anotar	6,6	129,8	100,4	156,5	39,3
Teor de água e sedimentos (%vol./vol)	ASTM D 2709	0,05 máx.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Destilação 10 % vol. Recuperado (°C)	ABNT NBR 9619	Anotar	232	145,9	129,9	130,6	131,4
Destilação 50% vol.recuperado (ºC)	ABNT NBR 9619	245 a 310	289,1	306,8	322,8	324,1	334,2
Destilação 85% vol.recuperado (ºC)	ABNT NBR 9619	360,0 máx.	341,4	332,1	341,2	341,9	342
Destilação 90% vol. recuperado (ºC)	ABNT NBR 9619	S 50 – 360 máx. S 500 – anotar	355,0	345,1	344,6	342,9	342,2
Resíduo de carbono (%m/m)	ABNT NBR14318	0,25 máx.	0,06	0,10	0,10	0,14	0,12
Teor de cinzas (%m/m)	ABNT NBR 9842	0, 010 máx.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	ASTM D 6371	máx. 5 (3)	+3	1,0	0,0	-4,0	-6,0
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	ABNT NBR 10441	2,0 a 5,0	3,879	3,461	3,428	3,410	3,303
Massa específica a 20°C (kg/m3)	ABNT NBR 14065	S 50 – 820 a 853 S 500 – 820 a 865	834,6	845,6	853,0	862,3	853,3
Massa específica a 15°C (g/ml)	ABNT NBR 14065	----------	0,8393	0,8510	0,8588	0,8681	0,8591
Lubricidade (mícron)	ASTM D 6079	520 máx	380	255,5	244,5	171,5	232
Poder calorífico superior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	11083 ± 26	10045 ± 62	9287 ± 14	9240 ± 49	8991± 52
Poder calorífico inferior (kcal/kg) (4)	ASTM 4809	-	10334 ± 26	9387± 62	8615 ± 14	8601± 49	8333 ± 52
Teor de carbono (%massa) (4)	ASTM 5291	-	86,78 ± 0,5	80,13	79,55	74,41	73,14
Teor de Hidrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	14,55 ± 0,15	13,06	12,78	12,41	12,76
Teor de Nitrogênio (%massa) (4)	ASTM 5291	-	0,10	0	0	0	0

(1) Usualmente de incolor a amarelada.
(2) Límpido e isento de impurezas.
(3) Limite conforme a Tabela II da Resolução ANP Nº42, DE 16.12.2009(vide anexo 1). O Ensaio foi realizado no mês de julho.
(4) Ensaios complementares

4.4.3.1 Avaliação dos resultados obtidos em função da elevação do percentual volumétrico de componente F na composição das misturas, e comparação com as características do óleo Diesel puro e das misturas binárias (Diesel/Biodiesel).

Os itens referentes à cor e aspecto praticamente não se modificaram com da adição de biodiesel de soja e componente F no óleo diesel.

Os pontos de fulgor das misturas são bem inferiores ao do óleo diesel A, em virtude de uma maior volatilidade do componente F. No entanto, nenhuma das misturas apresentou resultado fora da especificação, ou seja, inferior a 38ºC.

Ocorreram significativas reduções do teor de enxofre pela mistura do biodiesel e componente F no óleo diesel. Misturas contendo 70 a 90% vol/vol de biodiesel e 15% e 20% do componente F apresentaram teores abaixo de 50mg/kg, logo mistura nesta faixa devem ser consideradas como misturas S50, de menor impacto ambiental pela menor emissão de enxofre para a atmosfera.

Comparando os resultados da destilação destas misturas ternárias com os das misturas binárias diesel/biodiesel, pode-se concluir que a adição do componente F contribui para reduções significativas nas temperaturas dos recuperados %. A temperatura de 50% do recuperado da mistura com 30% de biodiesel se tornou inferior ao limite máximo da especificação. No entanto, misturas de 50 a 90% de biodiesel ainda apresentaram temperaturas acima do referido limite máximo estabelecido

Verificou-se significativas e desejáveis reduções dos teores de resíduo de carbono, cinzas e nos valores de viscosidade e massa especifica em relação aos encontrados nas misturas Diesel/biodiesel.

As misturas apresentam melhores lubricidades que o óleo diesel A, devido principalmente ao biodiesel.

Foram observadas reduções dos poderes caloríficos superior e inferior devido a presença de oxigênio na cadeia tanto dos ésteres quanto nas dos alcoóis superiores.

Diante dos resultados obtidos conclui-se que somente a mistura contendo 30% de biodiesel, 10% de componente F e 60% de diesel, representando 40% de substituição do óleo diesel poderia ser testada em

bancada dinamométrica para avaliação comparativa do desempenho, durabilidade e emissões de motores Diesel.

As demais misturas com percentuais de subtituição superiores a 40% apresentaram todos os resultados dentro da especificação, com exceção apenas das temperaturas relativas a 50% do recuperado na destilação. Isto demonstra a necessidade de otimizações das composições destas misturas, baseada nas participações de componentes leves, médios e pesados.

O teor de água aumentou, pois o componente F apresentava um alto teor desta, o que evidencia a necessidade de processo mais efetivo para desidratação do óleo Fúsel.

Acredita-se que misturas com percentuais mais elevados de Biodiesel e Componente F poderiam ser utilizadas reformulando os percentuais dos componentes. Considerando que 50% do óleo Diesel e o componente F destilam integralmente abaixo de 310 ºC e o biodiesel não destila a pressão atmosférica, a reformulação consistiria basicamente em elevar o percentual volumétrico deste componente F e diminuir proporcionalmente o percentual de biodiesel na composição das misturas, para que as temperaturas dos 50% do recuperado ficassem inferiores a 30%. Essa proposta poderia ser desenvolvida em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados das misturas com a inclusão do Componente F demonstraram a viabilidade do uso do mesmo em uma mistura de 30% de biodiesel e 10% de Componente F, ou seja, no total há uma substituição de 40% do óleo Diesel por biocombustíveis.

A viabilidade da inclusão do componente F nas misturas Diesel/biodiesel é resultado da composição química do mesmo, que em sua maior parte é representado por componentes leves, que se adequam à curva de destilação e reduzem os teores de resíduo de carbono e cinzas, e os valores de viscosidade e massa especifica, enquadrando todos estes parâmetros na especificação vigente para óleo diesel.

As demais misturas com percentuais de substituição superiores a 40% apresentaram resultados dentro da especificação, com exceção apenas das temperaturas relativas a 50% do recuperado na destilação. Isto demonstra a possibilidade de futuras otimizações das composições destas misturas, baseada nas participações de componentes leves, médios e pesados.

Foram observadas reduções dos poderes caloríficos superior e inferior devido a presença de oxigênio na cadeia tanto dos ésteres quanto nas dos alcoóis superiores. Portanto, as próximas etapas de estudo poderão contemplar a realização de testes em bancada dinamométrica, para o levantamento das curvas características, obtendo um resultado mais preciso e conclusivo do desempenho e consumo das mistura. Além desse, é possível também realizar testes comparativos de emissões e estudos econômicos do óleo fúsel.

Na medida em que estas misturas sejam testadas em motores, implantadas e utilizadas de forma crescente, à demanda nacional de combustível Diesel poderá se proporcionalmente reduzida, diminuindo as importações de petróleo e do próprio óleo diesel, auxiliando a consolidação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, além de fortificar o setor alcooleiro.Com isso, a matriz energética brasileira poderá se situar num modelo sustentável utilizando fontes renováveis de energia, além de gerar

oportunidades de renda como pretendido pelo atual governo federal nos programas de inclusão social.

CAPITULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. L, et al., GODOI, A.R. *Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes*. Bras. Zootec., v.37, suplemento especial p.260-258, 2008.

ABNT NBR 14598 - Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens, 2007.

ABNT NBR 14359 Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre, 2005.

ABNT NBR 6294 Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada, 2008.

ANFAVEA. Cartilha Proconve P7: Diesel e Emissões, a Nova legislação 2012. Disponível em: < http://www.anfavea.com.br/documentos/CARTILHAproconveSPREAD.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2012.

ANP. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. N.42, 2011. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2011.

ANP. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. N. 43, 2011. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2011.

ANP. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. N. 44, 2011. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2011.

ANP. Carta de búzios. Cenário atual e perspectivas para o mercado de combustíveis no Brasil. Workshop. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 7 jul. 2010.

BARRETO, A.J.B., COIMBRA, M.D.J. Avaliação da influência da adição crescente do biodiesel de soja ao óleo Diesel. Nota Técnica INT, Rio de Janeiro, n. MC 3993, Reg. 63609, 2006.

BARRETO, A. J. B, COIMBRA, M.D.J. Avaliação da influência da adição crescente de biodiesel de palma ao óleo diesel. Nota Técnica INT, Rio de Janeiro, n. MC 4091, 2007.

BARRETO, A.J.B.; FALCONE, S.F.; DUAILIBI FILHO, J. Considerações sobre a utilização de óleos vegetais como combustíveis de motores Diesel. Informativo do INT, Rio de Janeiro, v. 17, n. 32, set. /dez., 1984.

BRASIL. Estado de Tocantins. Portal de informações e serviços. Disponível em: <http://to.gov.br/empresario/biocombustiveis/451> Acesso em: 19 dez., 2011.

BRASIL.Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. Plano Nacional de Agroenergia (2006-2011). Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso: 22 jan. 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. EMBRAPA. Sistema de Produção de Mamona em Condições Irrigadas:Considerações Gerais. Documento 132. ISSN 0103-0205. Set., 2004. Disponível em: <www.embrapa.br>.Acesso em: 02 out. 2011.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool. Sumário Executivo Mistura de 3% de álcool ao Diesel (MAD3). Brasília, dez., 2000.

BRASIL. Ministério da Industria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. Obtenção de combustível de óleo vegetal ao nível de propriedade rural. Brasília, DF 1985a. 98p. Mimeografado.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. Óleos vegetais: experiência de uso automotivo desenvolvido pelo programa OVEG I. Brasília, DF 1985b. 344p. Mimeografado.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional. Brasília, p.168, 2004. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 9 de dez. 2010.

BRASIL. Ministério de minas e Energia. Resenha energética Brasileira (dados preliminares em abril 2010) . Disponível em <www.mme.gov.br/ >. Acesso em: 7 jul. 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. V.25, Jan., 2010. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: jul.,2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. N.29, maio, 2010. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: jul.,2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia.Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Derivados de

Petróleo. Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo. N.67, Jul., 2011. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: ago., 2011.

BRASIL. Ministério do desenvolvimento agrário. Portal do biodiesel. Selo Combustível Social. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em: 18 mar. 2007.

BRASIL. Portaria ANP nº 42, de 14 de janeiro de 2010. Especificação para óleo Diesel A e B. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasília. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 05 jan. 2011.

BRASIL. Relatório Final do Grupo de Trabalho Interministerial em Dezembro de 2003. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/casacivil/site/static/anexo2.pdf> Acesso em: 20 set. 2011.

BRASIL. Resolução ANP nº 4, de 2 de fevereiro de 2010. Especificação para o biodiesel. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasília. Disponível em:<www.anp.gov.br>. Acesso em: 05 jan. 2011.

BRASIL. Resolução Conama nº 315, de 29 de outubro de 2002. Dispnível em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 12 fev. 2011.

BRASIL. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico referente a óleos e gorduras vegetais. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 21 mar. 2008.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação, Química Nova, 27 (1), p. 146-156, 2004.

FERREIRA, C. M. Apostila Curso de informação sobre combustíveis e combustão. Óleo Diesel. Apostila do Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, cap. 6., 1977.

FILHO, A. Goiás estuda produção de biodiesel a partir de oleaginosas e recuperação do solo. Ambiente Brasil, mar. 2005. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=18557> Acesso em: 30 mar. 2005.

FREEDMAN, B., et al., PRYDE, E. H. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 61, p.1638-1643, 1984.

GUILHOTO, J. J. M. Geração de emprego nos setores produtores de cana-de-açúcar, açúcar e álcool no Brasil e suas macro-regiões. Relatório Cenários para o setor de Açúcar e Álcool. São Paulo: MB Associados e Fipe, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (Rio de Janeiro, RJ). Álvaro José Barbosa Barreto. Aditivo para o óleo Diesel, otimizador de combustão, e redutor de poluentes nas emissões de motores Diesel veiculares. BR n. PI PI0602633-8, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA.BARRETO, A.J.B.; FALCONE, S.F.; DUAILIBI FILHO, J. Considerações sobre a utilização de óleos vegetais como combustíveis de motores Diesel. Informativo do INT, Rio de Janeiro, v. 17, n. 32, set. /dez., 1984.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. p.13-60. (Série Cadernos de Altos Estudos; n.1). Instituto de desenvolvimento sustentável e energias renováveis. Disponível em: <http://www.ider.org.br/oktiva.net/1365/nota/17355/>. Acesso em: 30 jul. 2007.

JOAQUIM, Celso Ricardo de oliveira. Verificação do comportamento da lubricidade do óleo diesel veicular com adição de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3151/tde-02042008-104857/pt-br.php>. Acesso em: 12 fev. 2011.

JUNIOR, M., SANTOS, R. J. Obtenção do álcool etílico hidratado, com graduação alcoólica para uso automotivo: validação de um processo em batelada. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Desenvolvimento de processos agroindustriais e ambientais, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgepro/dissertacoes/Raul_Jose_dos_Santos_Michel_Junior.pdf >. Acesso em: 21 dez. 2011.

KNOTHE, G.; et al. The biodiesel handbook. AOCS PRESS. Champaign, USA, 2005.

LÔBO, I. P., FERRREIRA S. L. C.,Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova. São Paulo, v.32, n.6, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000600044&script=sci_arttext. Acesso em: 27 de ag., 2012.

LOPES, A. A usina de açúcar e sua automação. 2009. Disponível em <http://www.scribd.com>. Acesso em: 23 de ago., 2010.

MACEDO,G.A.; MACEDO, J.A. biodiesel – Produção de biodiesel por transesterificação de óleo vegetais. Biotecnologia ciência e desenvolvimento, n.32, jan. 2004. Disponível em <http://www.biotecnologia.com.br/ >. Acesso em: 26 jul. 2007.

MEIRELLES, F.S. Biodiesel. Federação da Agricultura do Estado de São Paulo.Brasília, set. 2003.

MEZAROBA, S..; MENEGUETTI, C. C. Processos de produção do álcool etílico de cana-de-açúcar e os possíveis reaproveitamentos dos resíduos resultantes do sistema.In: IV Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, 2010, Paraná.PR. Disponível em: <www.fecilcam.br/anais_iveepa/arquivos/9/9-07.pdf>. Acesso em: 03 ago.2011.

MORAES, M. A. F. D. Número e qualidade dos empregos na agroindústria da cana-de-açúcar. A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade. São Paulo: Unica, 2005.

ONIGA, T., BARRETO, A. J. B.. Novos óleos vegetais brasileiros. Informativo do INT, Rio de Janeiro, v.12, n. 21, p. 3-8, jan./abr., 1979.

PAYNE, J.H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana; tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Nobel S.A., 1989.

PATIL, A. G, KOOLWAL, S.M. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. Internacional sugar journal. Inglaterra, V.104, n.1238, p.51-58, 2002.

PERES, J. R. R.; Freitas JUNIOR, E. Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>. Acesso em: 18 ago. 2010.

PEREZ, E. R.; CARDOSO, D.R; FRANCO, D.W. Análise dos alcoóis, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. Química nova, v. 24, n.1, p.10-12, 2001.

PARENTE, E. J. S. Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas. BR n. PI 8007957, 1977.
Portal do biodiesel. Disponível em:< www.biodieselbr.com>. Acesso em: 03 dez. 2011.

RITTNER, H. Tecnologia das Materias Graxas. Derivados Óleo-Químicos. São Paulo: LTDA, V.3, 2001.

SÁ FILHO, H. L., BARRETO, A. J. B.. Emprego de oleos vegetais não modificados em substituição ao óleo diesel. Informativo do INT, Rio de Janeiro, v. 28, n.15, p. 24-38, jan./abr., 1982.

SHEEHAN, j.; et al. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus. National renewable energy laboratory. Colorado, p. 286,1998.

SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L.C., MOTA, C. J. A. Obtenção de aditivos oxigenados para a gasolina a partir da glicerina de produção de biodiesel.In: PDPETRO, 4.,2007.Campinas. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_4_0176-1.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2010.

SILVA, M. M., ARANDA, D., BARRETO, A.J.B. Estudo da lubricidade após adição em concentrações crescentes de biodiesel em óleo diesel. In: Anais do Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, 3., 2009. Brasília.

SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A.L. F, SANTOS; J. P. R., ALVEZ, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. Quím. Nova v.32, n.3. São Paulo, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300020&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 23 ago. 2012.

WAHNFRIED, C. M.; CRUZ, O. A. Biodiesel e sistemas de injeção eletrônicos. Disponível em: <http://www.aea.org.br/docs/seminarios2005/eletroeletronico/5_biodiesel_e_sistemas_eletronicos.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2005.

WINDHOLZ, M.; et al. The Merck índex. USA, ed. 2. p.557, 1976.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

Anexo A

Resolução ANP Nº 42, DE 17.12.2009

Tabela I - Especificações do óleo diesel de uso rodoviário.

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		TIPO A e B			ABNT NBR	ASTM
		S50	S500	S1800 (2)		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			Visual (3)	
Cor	-	(4)		vermelho	Visual (3)	
Cor ASTM, máx. (5)	-	3,0			14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (7)	% volume	(6)			15568	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	-	- - - -	D2622 D5453 D7039 D7212 (8) D7220 (8)
		-	500	1800	- 14533 -	D2622 D4294 D5453
Destilação					9619	D86
10% vol., recuperados	ºC	Anotar				
50% vol., recuperados		245,0 a 310,0				
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0	370,0		
90% vol., recuperados		360,0 (máx.)	Anotar	Anotar		
Massa específica a 20ºC	kg/m3	820 a 850 (9)	820 a 865q	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	ºC	38,0			7974 14598 -	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40ºC	mm2/s	2,0 a 5,0			10441	D445
Ponto de entupimento de filtro	ºC	(10)			14747	D6371

a frio, máx.						
Número de cetano ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	46	46 (11)	42 (11)	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25			14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010			9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx	-	1			14359	D130
Água (12) (13)	mg/kg	Anotar	-	-		D6304
Contaminação total (12) (14)	mg/kg	Anotar	-	-	-	-
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	0,05				D2709
CARACTERÍSTICA (1)	**UNIDADE**	**LIMITE**			**MÉTODO**	
		TIPO A e B			**ABNT NBR**	**ASTM**
		S50	**S500**	**S1800 (2)**		
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16)	% massa	Anotar	-	-	-	D5186 D6591 (17)
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	Anotar	-	-	-	D2274 (18) D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar	-	-	14248	D974
Lubricidade, máx.	µm	(19)		-	-	
Condutividade elétrica, mín (20)	pS/m	25	-	-	-	D2624 D4308

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima distinta do petróleo.
(2) A partir de 1º de janeiro de 2014, o óleo diesel S1800 deixará de ser comercializado como óleo diesel de uso rodoviário e será substituído integralmente pelo óleo diesel S500.
(3) A visualização deverá ser realizada em proveta de vidro de 1L.
(4) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.
(5) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado ao óleo diesel A S1800 no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores.
(6) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de ± 0,5% volume. A determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B deverá ser realizada segundo a norma EN 14078.
(7) Aplicável apenas para o óleo diesel B.
(8) Aplicável apenas para óleo diesel A.
(9) Será admitida a faixa de 820 a 853 kg/m3 para o óleo diesel B.
(10) Limites conforme Tabela II.

(11) Alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D4737), para os óleos diesel A S500 e A S1800, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de não-conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e o importador deverão informar no Certificado da Qualidade nos casos em que for utilizado aditivo melhorador de cetano. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ou aditivo melhorador de cetano.
(Nota)
(12) Aplicável na produção e na importação.
(Nota)
(13) Poderá ser utilizado alternativamente o método EN ISO 12937.
(14) Deverá ser determinada segundo o método EN 12662.
(15) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.
(16) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento.
(17) Poderá ser determinado, alternativamente, pelo método EN 12916, aplicável ao óleo diesel B contendo até 5% de biodiesel. Os métodos ASTM D6591 e D5186 não se aplicam ao óleo diesel B.
(18) O método ASTM D2274 se aplica apenas ao óleo diesel A.
(19) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460µm e 520µm, respectivamente. A medição da lubricidade poderá ser realizada após a adição do biodiesel, no teor estabelecido na legislação vigente.
(20) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor. Para o distribuidor, o controle e o atendimento ao limite especificado serão compulsória a partir de 01.01.2010.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FE-DERAÇÃO	**LIMITE MÁXIMO, ºC**											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF - MT - ES - RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR - SC - RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

Anexo B

Resolução ANP Nº 4, DE 3.2.2010

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8) -	- EN 14105 (8)

			- -		EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:
(1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
(7) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica."