



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**NOVAS POSSIBILIDADES PARA DETERMINAÇÃO DO
TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL PARA
APLICAÇÃO EM DISTRIBUIDORAS DE
COMBUSTÍVEIS**

Cárita Lorenza Santos Sousa

Goiânia

2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Cárita Lorenza Santos Sousa		
E-mail:	caritagyn@hotmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não	
Vínculo empregatício do autor	Aluno de pós-graduação em Química - UFG		
Agência de fomento:		Sigla:	
País:		UF:	
		CNPJ:	
Título:	Novas possibilidades para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel para aplicação em distribuidoras de combustíveis		
Palavras-chave:	Biodiesel, mistura BX, controle de qualidade, massa específica.		
Título em outra língua:			
Palavras-chave em outra língua:			
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	31/08/2015		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Química		
Orientador (a):	Nelson Roberto Antoniosi Filho		
E-mail:	nlliantoniosi@hotmail.com		
Co-orientador (a):*			
E-mail:			

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Cárita Lorenza Santos Sousa

Data: 29 / 02 / 2016

Assinatura do (a) autor (a)

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**NOVAS POSSIBILIDADES PARA DETERMINAÇÃO DO
TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL PARA
APLICAÇÃO EM DISTRIBUIDORAS DE
COMBUSTÍVEIS**

Cárita Lorenza Santos Sousa

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Sousa, Cárta Lorenza Santos

Novas possibilidades para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel para aplicação em distribuidoras de combustíveis [manuscrito] / Cárta Lorenza Santos Sousa. - 2015.
v. 60 f.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.
Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Biodiesel. 2. Mistura BX. 3. Controle de qualidade. 4. Massa específica. I. Antoniosi Filho, Nelson Roberto, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA


FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás em
31/08/15, pela discente Cárta Lorenza Santos Sousa

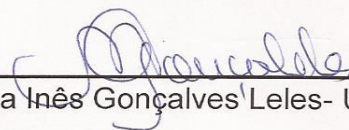
Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho - UFG



Prof. Dr. Rafael Silva Menezes- MCTI



Prof. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles- UFG

À Deus, a meus pais,

Lira e Cornélio,

e a meu esposo,

Roberto Carlos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, por todas as graças que me tem dado e por sempre me colocar entre pessoas certas.

A meus pais, Lira e Cornélio, por toda educação que me deram e pelo incentivo para trilhar este caminho.

A meu esposo Roberto Carlos pelo companheirismo e paciência.

A meus irmãos, Tiago e Carolina, e toda minha família que sempre acreditou em mim e me incentivou.

A meu orientador, Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, pela orientação e confiança para a execução deste trabalho.

A meus colegas e amigos do LAMES pela amizade e o apoio durante esse período, e por tornarem as coisas mais leves e tranquilas.

A todos os funcionários do LAMES pelo apoio técnico e pela convivência.

A Capes pela concessão da bolsa.

E também a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para que eu concluísse o Mestrado.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	iii
Resumo.....	iv
Abstract	v
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Fundamentação Teórica e Revisão bibliográfica	4
1.1.1 Óleo diesel	4
1.1.1.1 Obtenção e composição	4
1.1.1.2 Classificação.....	4
1.1.1.3 Características de qualidade	5
1.1.1.3.1 Aspecto	6
1.1.1.3.2 Cor	6
1.1.1.3.3 Massa específica a 20 °C	6
1.1.1.3.4 Ponto de fulgor.....	6
1.1.2 Biodiesel	6
1.1.2.1 Biodiesel no mundo e no Brasil	8
1.1.2.1.1 Biodiesel no mundo	8
1.1.2.1.2 Biodiesel no Brasil	10
1.1.3 Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).....	12
1.1.4. Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	13
1.1.5. Processos de obtenção	15
1.1.5.1. Transesterificação	15
1.1.5.2 Esterificação	16

1.1.5.3 Craqueamento.....	17
1.1.6 Formas de misturar o biodiesel ao óleo diesel	17
1.1.7 Controle da qualidade do biodiesel e da mistura BX	19
1.1.8 Técnicas apresentam potencial para determinação do teor de biodiesel em óleo Diesel	19
1.1.8.1 Espectroscopia na região do infravermelho	20
1.1.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	21
1.1.8.3 Ponto de névoa e fluidez	21
1.1.8.4 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre ..	22
1.1.8.5 Massa específica a 20°C	23
1.1.9 Parâmetros para validação do método	24
2. OBJETIVOS.....	26
2.1 Objetivos gerais.....	26
2.2 Objetivos específicos.....	26
3. METODOLOGIA.....	27
3.1 Caracterização físico-química do óleo diesel A S1800 e S10	27
3.2 Caracterização físico-química do biodiesel.....	27
3.3 Preparo das misturas para a curva de calibração	29
3.4 Avaliação de diferentes técnicas de quantificação do teor de biodiesel em óleo Diesel.....	29
3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30
3.4.2 Pontos de névoa e fluidez	30
3.4.3 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre	30
3.4.4 Massa específica a 20 °C	31
3.5 Avaliação da repetitividade e precisão intermediária do método de massa específica a 20 °C para quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel	31
3.5.1 Preparação da curva de calibração para massa específica a 20 °C.....	32

3.6 Preparo e análise da mistura BX para comparação entre o método de espectroscopia na região do infravermelho e o de determinação da massa específica a 20 °C	32
3.7 Determinação do teor de biodiesel pela análise da massa específica a 20 °C em misturas B3 a B25 produzidas com óleo diesel A S10 com agitação e sem agitação	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Caracterização da amostra de óleo diesel A S1800 e S10.....	35
4.2 Caracterização da amostra de Biodiesel	37
4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
4.4 Pontos de névoa e fluidez	39
4.5 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre.....	39
4.6 Massa específica a 20 °C	41
4.7 Avaliação da repetitividade e da precisão intermediária da qualidade instrumental para o ensaio de determinação da massa específica a 20 °C para quantificação do teor de biodiesel em mistura BX.	43
4.8 Comparação entre o método de espectroscopia na região do infravermelho e o de determinação da Massa Específica a 20 °C para a determinação do teor de biodiesel em misturas BX.....	48
4.9 Determinação do teor de biodiesel pela análise da massa específica a 20 °C em misturas B3 a B25 produzidas com óleo diesel A S10 com agitação e sem agitação	51
5. CONCLUSÕES	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

Lista de Figuras

Figura 1. Produção de Biodiesel no Brasil.....	11
Figura 2. Matéria prima característica de cada região	13
Figura 3. Principais Matérias Primas na Produção de Biodiesel.....	14
Figura 4. Reação de Transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais	16
Figura 5. Reação de Esterificação de ácidos graxos.....	17
Figura 6. Misturas BX.....	29
Figura 7. Equipamento para Ponto de Névoa e Fluidez.....	30
Figura 8. Analisador de Enxofre.....	31
Figura 9. Densímetro Digital DMA 4500	31
Figura 10. Densímetro Digital Anton Paar DMA 4500 e KEM DA-645	32
Figura 11. Mistura BX Óleo diesel S10.....	33
Figura 12. Curvas de DSC das amostras BX e de óleo diesel A S1800	38
Figura 13. Teor de enxofre em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S1800	40
Figura 14. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S1800	43
Figura 15. Relação entre as concentrações das misturas BX e a massa específica a 20 °C para os subconjuntos A e B analisados no equipamento: Anton Paar DMA 4500	45
Figura 16. Relação entre as concentrações das misturas BX e a massa específica a 20 °C para os subconjuntos A e B analisados no equipamento: KEM DA-645	46
Figura 17. Espectros de FTIR para a mistura B5 e para o óleo diesel A S1800 (B0)	49
Figura 18. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S10 ..	52
Figura 19. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S10 sem agitação	53

Lista de Tabelas

Tabela 1. Caracterização do Óleo diesel A S1800 e S10.....	27
Tabela 2. Caracterização do Biodiesel.....	28
Tabela 3. Limites para o Ponto de entupimento de filtro a frio.....	29
Tabela 4. Características físico-químicas do óleo diesel A S1800 e S10.....	36
Tabela 5. Características físico-químicas do biodiesel.....	37
Tabela 6. Teor de enxofre das misturas BX com óleo diesel A S1800.....	39
Tabela 7. Teor de enxofre das misturas BX com óleo diesel S10.....	41
Tabela 8. Massa específica a 20 °C das misturas BX.....	42
Tabela 9. Massa específica a 20 °C das misturas BX, e a Estimativa do desvio padrão de cada concentração do subconjunto A.....	44
Tabela 10. Massa específica a 20 °C das misturas BX, e Estimativa do desvio padrão de cada concentração do Subconjunto B.....	44
Tabela 11. Parâmetros das curvas de calibração dos equipamentos Anton Paar e KEM – Subconjuntos A e B.....	47
Tabela 12. Resultados do teor de biodiesel em mistura B5 em função da técnica de Infravermelho e Massa Específica a 20 °C.....	50
Tabela 13. Resultados do Teste de significância entre os métodos utilizados.....	50
Tabela 14. Massa específica a 20 °C das misturas BX.....	51
Tabela 15. Massa específica a 20 °C das misturas BX.....	53

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Anfavea	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BX	Mistura Volumétrica de X% de biodiesel em óleo diesel
CE	Comunidade Europeia
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CNT	Confederação Nacional de Transporte
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EN	<i>Européen de Normalisation</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HRGC-MS	High Resolution Gas Chromatography coupled Mass Spectrometry (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas)
KEM	<i>Kyoto Electronics Manufacturing</i>
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais Para Fins Energéticos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S10	Concentração de enxofre de 10 mg/Kg
S500	Concentração de enxofre de 500 mg/Kg
S1800	Concentração de enxofre de 1800 mg/kg
UV	Ultravioleta

Resumo

Atualmente, no Brasil, todo óleo diesel disponível ao consumidor tem o percentual mínimo obrigatório de biodiesel de acordo com a lei vigente, tornando essencial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal. Assim, o objetivo deste trabalho foi propor o uso de metodologias analíticas de baixo custo, fácil execução e quantificação adequada, capazes de serem adotadas para o controle de qualidade de misturas BX em distribuidoras de combustíveis, que são obrigadas a garantir os percentuais corretos da mistura e que, ao contrário dos postos revendedores, possuem o acesso ao óleo diesel e ao biodiesel originariamente utilizado para produção da mistura BX. Foram testadas cinco técnicas diferentes para a quantificação do teor de biodiesel, sendo elas: os pontos de névoa e fluidez, a calorimetria exploratória diferencial, a fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre e a massa específica a 20°C. As amostras de óleo diesel A e biodiesel utilizadas foram caracterizadas mediante os parâmetros físico-químicos e estes estavam em conformidade com as regulamentações vigentes. Dentre essas técnicas somente a análise de massa específica a 20°C apresentou tanto linearidade quanto repetitividade adequadas, independentes do tipo de óleo diesel utilizado. Foi realizada também uma comparação entre os resultados obtidos com o método baseado no uso da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos mostraram que não há diferença estatística entre os métodos de FTIR e de determinação da massa específica a 20°C, mostrando que esta técnica é capaz de ser aplicada, em distribuidoras de combustíveis, à quantificação do teor de biodiesel em misturas BX.

Palavras-chave: biodiesel, mistura BX, controle de qualidade, massa específica

Abstract

Currently in Brazil, all diesel oil available to the consumer has a minimum percentage of biodiesel required in accordance with present law, making essential the analytical control of the biodiesel content in the mix due to technical and legal order. Thus, the aim of this study was to propose the use of an inexpensive, easy to perform analytical method suitable for quantification and able to be adopted for the quality control of BX mixes in fuel distributors, which are required to ensure the correct percentage of the mixture and, unlike gas stations, have access to diesel oil and biodiesel originally used for producing the mixture BX. This is required to ensure the correct percentage of the mixture because unlike the gas stations, they have access to the diesel and biodiesel originally used for producing the mixture BX. Five different techniques for quantifying the biodiesel content were tested: points of fog and fluidity, differential scanning calorimetry, fluorescence in the ultraviolet to determine the sulfur content and specific mass at 20 °C. Diesel type A and biodiesel samples used were characterized by physicochemical parameters in accordance with present regulations. Among these techniques, only the assay of specific gravity at 20 °C showed suitable linearity and repeatability, independent of the kind of diesel fuel used. A comparison was also performed between the results obtained with the method adopted by the ANP, which is based on infrared spectroscopy. The results showed that there is no statistical difference between the methods of FTIR and determination of density at 20 °C, showing that this technique can be applied to quantify the biodiesel content in diesel fuel by fuel distributors.

Key words: biodiesel, mixture BX, quality control, density

1. INTRODUÇÃO

Os recursos energéticos renováveis, em suas diversas formas, têm sido bastante estudados e são considerados componentes importantes na busca de uma economia energética sustentável (MORAES et al., 2011). Dentre essas fontes renováveis, o biodiesel apresenta-se como uma alternativa viável, em virtude da extensão territorial do país, o que possibilita a produção de oleaginosas, sem prejudicar a de alimentos (ABREU, M. C. S. de et al, 2014).

O biodiesel é um combustível composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, vegetais ou animais, tendo como principais vantagens a diminuição da emissão de poluentes no ar, ser renovável, e possibilitar a redução significativa das importações de diesel em países dependentes deste derivado, além de possuir propriedades físico-químicas muito semelhantes ao óleo diesel (MORAES et al.,2011).

No Brasil, em 2004, houve a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) regulamentado pela lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, que definiu a introdução do biodiesel como novo combustível na matriz energética brasileira. O PNPB foi formulado com o objetivo de promover a inclusão social e garantir preços justos e competitivos ao produtor de oleaginosas (ABREU, M. C. S. de et al, 2014).

Ao lançar o PNPB, o Governo Federal apoiou-se na crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis e no potencial brasileiro para atender uma parcela expressiva deste mercado, gerando empregos e renda na agricultura familiar, o que reduziria as disparidades regionais (ABREU, M. C. S. de et al, 2014).

Assim, a partir de janeiro de 2005 passou a ser autorizativo a mistura do óleo diesel A (destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel) com o biodiesel, gerando o óleo diesel B (mistura de óleo diesel A com biodiesel em um percentual denominado X), mais conhecido como mistura BX. Assim, iniciando na mistura B2 e passando por B3 e B4, a partir de

janeiro de 2010 a mistura tornou-se B5, já estando aprovado o uso de B7 desde janeiro de 2014 (Lei 13.033/2014).

Com isso o biodiesel vem sendo misturado ao óleo diesel em proporções autorizadas, tornando-se crucial o controle do teor de biodiesel na mistura. O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes (BORSATO, 2010).

Para que os consumidores e revendedores estejam cientes de que a mistura BX contenha o percentual correto de biodiesel, e que seja garantido o cumprimento das normas estabelecidas, é de suma importância que sejam avaliadas metodologias mais simples, rápidas e eficazes que possibilitem a quantificação do biodiesel misturado ao diesel. Por exemplo, a Resolução ANP N° 65 de 2011 estabelece como obrigatória a adição de 5% (v/v) de biodiesel ao diesel, com variação máxima de $\pm 0,5\%$ (v/v).

Diversas técnicas têm sido propostas para identificar o percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel, utilizando técnicas como HRGC-MS, FTIR, UV e RMN (MONTEIRO, et. al. 2008). Todas essas técnicas requerem equipamentos de custo elevado, e de difícil operação.

A técnica adotada pela ANP para determinar o teor de biodiesel em misturas BX é a espectroscopia na região do infravermelho via norma ABNT NBR 15568. Este método não gera bons resultados para misturas BX com elevados teores de ésteres oxidados (SUAREZ, 2014), apresenta custo elevado, além de exigir a necessidade de conhecimentos especializados na área de análise multivariada, e calibração nas faixas de concentração entre 0,5 e 30% em intervalo de 0,05% de biodiesel em óleo diesel, com o uso de biodiesel proveniente de diversas oleaginosas (ABNT NBR 15568:2008), o que torna o processo dispendioso.

Em distribuidoras de combustíveis tal método poderia ser aplicado de forma simplificada, pois há acesso ao biodiesel e ao óleo diesel que originaram a mistura BX, não havendo a necessidade do uso de biodiesel de diferentes oleaginosas. Mas ainda há os inconvenientes do alto custo instrumental, bem como da imprecisão observada na presença de ésteres oxidados, os quais estão normalmente presentes em biodiesel obtido a partir de óleos e gorduras residuais (OGR), provenientes de

frituras ou óleos retirados de estações de tratamento de efluentes. Como o uso de OGR tende a aumentar devido a sua alta disponibilidade, alto impacto ambiental como poluente, e baixo preço de mercado, o uso da norma ABNT NBR 15568 poderá ocasionar erros relevantes no controle de qualidade de misturas BX, à medida que o percentual de biodiesel e o uso de OGR aumentarem (SUAREZ, 2014).

Assim, visando reduzir gastos nas análises de controle de qualidade do óleo diesel B, nota-se a necessidade de investigações que busquem o desenvolvimento de novas metodologias que propiciem resposta rápida, manejo simples e quantificação exata do teor de biodiesel em suas misturas com óleo diesel.

Sendo assim, a avaliação de metodologias, capazes de fornecer respostas confiáveis em reduzido intervalo de tempo, se torna necessário para análise da mistura BX e passa a ser estratégico no controle de qualidade a ser disponibilizado diretamente nas saídas de distribuidoras de combustíveis, facilitando a verificação de não conformidades. A ANP inclusive determina a necessidade de se avaliar a qualidade desta mistura para emissão de Boletim de Conformidade (Resolução ANP, N° 65 de 2011).

Dessa forma o objetivo desse trabalho, foi testar algumas técnicas que poderiam ser utilizadas para quantificar o teor de biodiesel em misturas BX tais como os pontos de névoa e fluidez, a calorimetria exploratória diferencial, a fluorescência no ultravioleta para determinar o teor de enxofre e a massa específica a 20°C, as quais são técnicas que geram resultados rápidos e utilizam equipamentos com custos mais baixos, de uso prático, com maior possibilidade de calibração e mais acessíveis a laboratórios de controle de qualidade de distribuidoras de combustíveis. Vale observar que os procedimentos de preparo de amostra e geração de resultados aqui propostos não são aplicáveis à análise de misturas BX em postos revendedores, pois nesses locais não estão disponíveis o óleo diesel A e o biodiesel utilizado para a produção da mistura BX.

1.1 Fundamentação Teórica e Revisão bibliográfica

1.1.1 Óleo diesel

1.1.1.1 Obtenção e composição

O óleo diesel é o produto oleoso mais abundante obtido a partir do refino do petróleo bruto, através do processo de destilação fracionada, são obtidas frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel. A uma temperatura entre 250°C e 350°C podem ser associadas outras frações, como a nafta, o querosene e o gasóleo leve (CNT, 2011).

A proporção desses componentes permite enquadrar o produto final em especificações previamente definidas, a fim de favorecer o bom desempenho do produto, minimizando o desgaste prematuro dos motores, e manter a emissão de poluentes, gerados na queima do produto, em níveis aceitáveis (CNT, 2011).

O óleo diesel é constituído basicamente por, uma mistura complexa de hidrocarbonetos e aditivos específicos para aumentar o desempenho dos motores e, em baixas concentrações, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono. É um produto inflamável, com nível médio de toxicidade, pouco volátil, sem material em suspensão, límpido, com cheiro forte e característico (CNT, 2012).

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo) (CNT, 2012).

1.1.1.2 Classificação

O óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil em função da predominância do transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas. Pode ser comercializado como rodoviário ou marítimo, dependendo da sua aplicação.

No Brasil, conforme o artigo 2º da Resolução n. 65, de 09 de dezembro de 2011, da ANP, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

- a) Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;
- b) Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

O biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel A deverá atender à regulamentação da ANP vigente. O óleo diesel com adição de biodiesel é conhecido mundialmente por BX, onde X corresponde o percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel.

O artigo 3º estabelece que, os óleos diesel A e B deverão apresentar as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre (S):

- a) Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg;
- b) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg;
- c) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg;
- d) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1800 mg/kg.

1.1.1.3 Características de qualidade

O óleo diesel é produzido visando atender os requisitos específicos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto permita o bom funcionamento dos motores, e o controle da emissão de poluentes.

A ANP específica às características que determinam a qualidade do óleo diesel. A seguir são descritas uma das principais características a serem observadas no óleo diesel.

1.1.1.3.1 Aspecto

De acordo com a especificação, o óleo diesel deve se apresentar límpido e isento de impurezas, pois contaminantes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e equipamentos e prejudicar o funcionamento do motor.

1.1.1.3.2 Cor

Alterações de cor podem ser indicativas de problema no processo produtivo, contaminação ou degradação.

1.1.1.3.3 Massa específica a 20 °C

Os motores são projetados para operar em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetado que dificulta a obtenção de uma mistura de ar/ combustível balanceada (CNT, 2011).

1.1.1.3.4 Ponto de fulgor

A especificação do ponto de fulgor para o óleo diesel é de no mínimo 38 °C. Essa característica do diesel está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto (CNT, 2011).

1.1.2 Biodiesel

A possibilidade de uso de óleos vegetais como combustível foi reconhecido desde os primórdios dos motores diesel. O inventor alemão Rudolph Diesel em 1900, levou um motor com novo sistema de funcionamento, para à exposição internacional de Paris, conhecido como “ciclo diesel”. Esse modelo de motor apresentou ser capaz de queimar óleo de amendoim *in natura* (SILVA, 2008).

Inicialmente, os óleos vegetais foram testados como combustíveis na sua forma *in natura*, porém, devido a sua alta viscosidade sérios problemas operacionais ocorrem, como: (a) ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos; (b) obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; (c) diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor; e (e) produção de acroleína durante a combustão (RAMOS, 2011).

Em 1937 foi concedida a primeira patente relativa aos combustíveis oriundos de óleos vegetais ao pesquisador G. Chavanne, em Bruxelas (Bélgica) (MATTEI, 2010). Nesta, foi relatada a utilização de ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido (embora outros óleos vegetais e ésteres metílicos também tenham sido mencionados), ali descritos como um combustível análogo ao diesel de petróleo. Porém, o termo biodiesel foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, sendo posteriormente utilizado em um artigo de 1991, momento a partir do qual se tornou de uso comum (RAMOS, 2011).

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição de óleo diesel por biomassa renovável porque contém características físico-químicas semelhantes às do diesel mineral, sendo perfeitamente miscível, podendo ser utilizado puro ou misturado em quaisquer proporções em motores de ciclo diesel sem a necessidade de significativas ou onerosas adaptações (TEIXEIRA, 2010).

O biodiesel é um combustível biodegradável que pode ser obtido por diversas fontes de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais “puros” ou de frituras e gorduras animais. Pode ser definido quimicamente como um combustível composto por éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa.

É obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação e transesterificação. Este último é a forma mais comum para a obtenção deste combustível, que consiste na reação química dos óleos vegetais com um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalizador ácido ou básico, desta reação resulta a formação de um éster (biodiesel) e glicerina, cujo maior constituinte é o glicerol.

1.1.2.1 Biodiesel no mundo e no Brasil

1.1.2.1.1 Biodiesel no mundo

O mundo produz hoje muito menos biodiesel do que etanol, a produção de biodiesel está distribuída por diversos países, com legislação própria e estratégia comercial definida em cada um deles. Essa proliferação pelos continentes facilita a entrada do produto na lista de commodities mundiais, favorecendo o desenvolvimento de seu mercado em uma escala global (BiodieselBR, 2014 (a)).

Todavia, a expansão efetiva da produção de biodiesel vai ocorrer somente após as crises internacionais do petróleo (década de 1970), quando vários países buscam novas alternativas energéticas. É o caso da Áustria, França e Alemanha que já na década de 1980 implementam políticas de estímulo à produção deste combustível. Já os EUA aprovaram o biodiesel como combustível alternativo apenas na década de 1990. Esta trajetória, de alguma forma, explica porque a produção do produto está fortemente concentrada na Comunidade Européia, especialmente na Alemanha (MATTEI, 2010).

Na comunidade europeia no início de 2003 foi estabelecida pelo parlamento europeu uma diretiva (2003/30/CE) no sentido de incentivar o uso de energia renovável no setor de transporte. Esta criou 2 metas para os países membros: 2 % de biocombustíveis em dezembro de 2005 e 5,75 % em dezembro de 2010. Só isso significa uma demanda de 50 milhões de litros de biodiesel por dia (BiodieselBR, 2014 (a)).

A Alemanha que é grande consumidor de biodiesel iniciou por volta de 1990 a produção do biodiesel direcionada para o setor de transporte, conseguindo espaço primeiramente para veículos terrestres, como automóveis e caminhões, e utilizado sem misturar ao óleo diesel. Em 2008, foi o maior produtor de biodiesel com a produção de 3,1 milhões de litros.

O aumento da produção de biodiesel na Alemanha se deve ao fato de que se instalou no país uma vasta rede de distribuidores (postos de combustíveis) que disponibilizam o biodiesel na forma pura (B100), mesmo que a proporção exigida por lei seja de, no mínimo, 5 % (B5) (MATTEI, 2010), e também ao fato de que foi instalado um programa de subsídios instituído pelo governo, que destina verbas para

a produção de óleo vegetal, principalmente da colza, e girassol, plantadas em grande escala para nitrogenar o solo para a agricultura. Depois de colhido, o material vira farelo para alimentação animal e seu óleo é destinado à produção de biodiesel (BiodieselBR, 2014 (a)).

O programa alemão de biodiesel alcançou uma alta projeção, utilizando uma frota de táxi que adotou o uso do biodiesel em nível nacional, os táxis foram utilizados para promover o biodiesel no âmbito do país, através da distribuição de folhetos explicativos sobre as vantagens da utilização do novo combustível. E a instalação de duas saídas numa mesma bomba de combustível, uma para abastecer com o óleo diesel de petróleo e outra, para o biodiesel, identificado com o selo verde. O biodiesel comercializado deve estar de acordo com as especificações regulamentada pela norma DIN 51606 ou EN 14214 (europeia).

Na França a produção de biodiesel iniciou em 1991, as matérias-primas mais utilizadas no país para a produção de biodiesel é o girassol e a colza, no qual 900 mil hectares de solo são destinado a plantação dessas plantas. A França é considerado um país com alto potencial na produção de biodiesel, de acordo com o Comitê Europeu de Biodiesel, em 2008 o país produziu 2 bilhões de litros do combustível (BiodieselBR, 2014 (a)).

O biodiesel é utilizado somente misturado ao óleo diesel, sendo que as proporções variam muito de um setor para o outro, onde a faixa utilizada é de 5 % a 30 %. Os produtores franceses contam com incentivos fiscais, que vem sendo reduzidos.

Na Itália a produção de biodiesel iniciou em meados da década de 1990, e em 2008 produziu 676 milhões de litros, é obtido do óleo vegetal de colza (80 %) ou girassol (20 %). Mas o país, um dos pioneiros na introdução do biodiesel no continente europeu, tem tido problemas para acompanhar o crescimento da produção alemã e francesa (BiodieselBR, 2014 (a)). O biodiesel puro (B100) é utilizado para o aquecimento residencial, e para o setor de transporte é misturado ao óleo diesel nas concentrações que pode variar de 5 a 25 % (v/v).

Nos EUA o biodiesel é utilizado puro é misturado, sendo o B20 o mais comum seguido pelo B2 que é muito utilizado entre os fazendeiros. A qualidade do biodiesel é verificada segundo a especificação ASTM D 6751.

Na América do Sul, a Argentina e Colômbia também estabeleceram um percentual mínimo de biodiesel adicionado ao óleo diesel. Na Colômbia estima-se que até 2020 seja usado 2 milhões de hectares para plantação de dendê. Com os investimentos recentes, a Argentina conseguiu aumentar sua capacidade de produção de biodiesel, que se estima que pode chegar a 3,4 bilhões de litros em 2010, extraídos principalmente da soja. Na Ásia, destacam-se os programas de biodiesel da Malásia e da Índia: ambos exigem 5% de adição de biodiesel ao óleo diesel (BiodieselBR, 2014 (a)).

1.1.2.1.2 Biodiesel no Brasil

É viável a produção do biodiesel no Brasil há mais de um século. Entretanto, somente com a crise do petróleo na década de 1970, é que o mundo passou a observar a necessidade de combustíveis alternativos, tendo marcado o início de inúmeras políticas públicas em busca de energias alternativas. No Brasil, a política de criação do Proálcool teve tanto a finalidade de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis quanto de servir à matriz energética (SILVA, 2013).

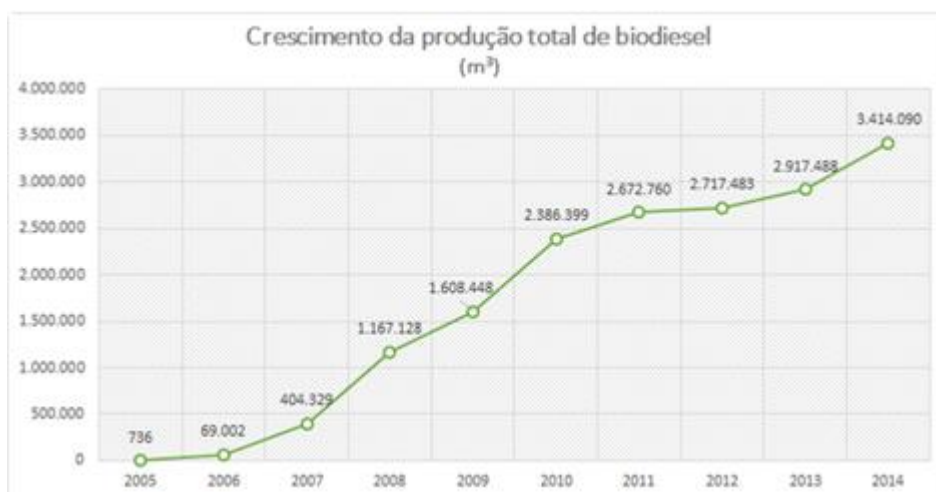
O governo federal criou, em 2002, o Programa Brasileiro de Biocombustíveis (ProBiodiesel). Os principais objetivos desse programa se resumiam em: reduzir a dependência do petróleo, expandir o mercado das oleaginosas, aumentar a demanda por combustíveis renováveis e reduzir a emissão de gases poluentes, atendendo ao protocolo de Quioto (SILVA, 2013).

O ProBiodiesel passou por diversas reformulações no início do Governo Lula. Em 2003, o Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) foi nomeado por decreto da Presidência da República para apresentar estudos de viabilidade da produção e utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia no País. Com base nesses estudos, em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (SILVA, 2013).

Os principais objetivos do programa se traduzem na produção e uso do biodiesel, com ênfase no caráter social dado ao programa, por meio da inclusão de agricultores familiares, com perspectivas de gerar emprego e renda e, portanto, proporcionar o desenvolvimento regional (SILVA, 2013).

O Brasil se destaca pela diversidade de sua flora e fauna, vasta área territorial e condições edafoclimáticas favoráveis à obtenção de matérias-primas adequadas à produção de biodiesel, tanto fontes vegetais, como óleos vegetais e microalgas, quanto de fontes animais e óleos residuais (ZUNIGA et al, 2011).

Considerando a produção de biocombustíveis como um todo, o Brasil vem aumentando a cada ano sua produção de biodiesel de acordo com a Figura 1, os bons resultados podem ser explicados pelo aumento do percentual de biodiesel no óleo diesel. Com a chegada do B6 e do B7 no ano passado – em julho e novembro, respectivamente – já estava mais do que evidente que a indústria brasileira fecharia o ano de 2014 com recorde na produção de biodiesel, o aumento na produção de 2013 para 2014 foi de 17,2 %.



Fonte: ANP/Elaboração: BiodieselBR

Figura 1. Produção de Biodiesel no Brasil

No Decreto Presidencial nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, artigo 1º o biodiesel é definido como: “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possam substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

Este biocombustível no Brasil deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014.

1.1.3 Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)

Em virtude da preocupação com as mudanças climáticas, a preocupação com o aquecimento global e com o desenvolvimento sustentável, foi criado em dezembro de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com base em estudos do Grupo de Trabalho Interministerial (GTI). O programa tem por objetivo principal a implementação da cadeia de produção do biodiesel no Brasil, com a finalidade de reduzir as importações de diesel, reduzir a emissão de poluentes, aumentar a competitividade e qualidade do biodiesel brasileiro, e aumentar a diversificação das oleaginosas utilizadas na produção desse biocombustível (SILVA, 2013).

A lei que regulamenta o PNPB é a Lei N°. 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel como novo combustível na matriz energética brasileira. Essa lei determinou a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de 2 % de biodiesel (B2) ao óleo diesel comercializado a partir de 2008 e de 5 % (B5) a partir de 2010. Com o aumento do percentual de biodiesel ao óleo diesel aumentou de maneira significativa a demanda interna de biodiesel.

Com a regulamentação da Lei N°. 11.097, a ANP ampliou a sua competência administrativa, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Após a publicação desta lei, a ANP assumiu a responsabilidade de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura biodiesel- óleo diesel (BX). Para a realização destas novas atividades, a ANP desenvolveu normas de especificação do biodiesel e da mistura biodiesel-óleo diesel (ANP, 2014).

Desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém um percentual de 7 % de biodiesel. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu uma regra que aumentou de 5 % para 7 % o percentual mínimo obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. O chamado B7 substituiu o B6, válido desde julho de 2014, que por sua vez entrou no lugar de B5, em vigor desde 2010.

O contínuo aumento do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do PNPB e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso de

larga escala de biocombustíveis (ANP, 2014). Com essa adição, o volume de biodiesel produzido no país passou de 3,45 bilhões de litros no ano de 2014 e no ano de 2015 a produção foi de 3,93 bilhões de litros.

1.1.4. Matérias-primas para a produção de biodiesel

O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias primas, desde produtos vegetais (soja, canola, girassol, mamona, pinhão-manso, algodão, dendê, etc.) e gorduras animais até outros produtos existentes na biomassa (MATTEI, 2010).

As gorduras animais, que difere dos óleos vegetais nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol, são: o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó entre outros (PARENTE, 2003), e óleos residuais oriundos de frituras de alimentos.

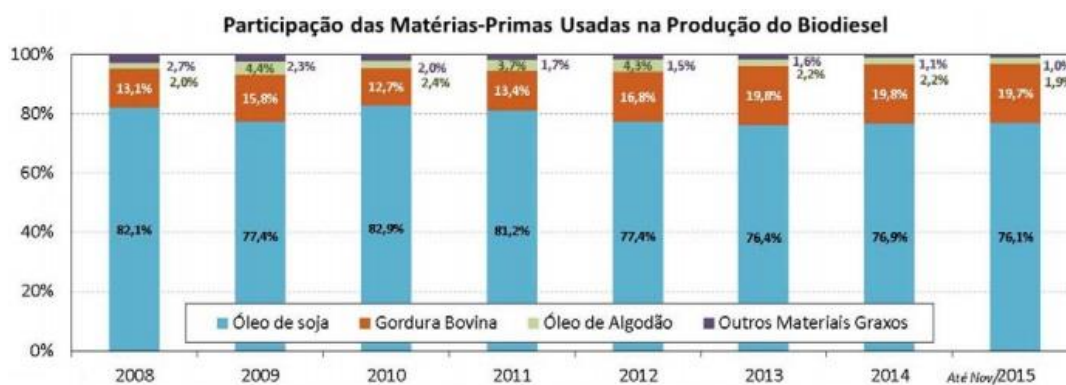
No Brasil, cerca de 80 % do biodiesel produzido é oriundo do óleo extraído da semente de soja), mas as alternativas para produção de óleo são diversas e dependem da espécie cultivada em cada região (OLIVEIRA et al, 2012).

De uma forma geral, a EMBRAPA tem sugerido a soja para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, para o nordeste a mamona e para a região norte o óleo de dendê (Figura 2).



Figura 2. Matéria prima característica de cada região

O gráfico da Figura 3 apresenta a evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com predominância da soja. A porcentagem de biodiesel brasileiro derivado da soja vem variando ano a ano, mas em média oscila entre 75 e 82 % do total da produção nacional. Em segundo lugar fica a gordura bovina, que chegou a responder por 20 % da produção nacional em 2015. Para reduzir a dependência de um só produto, o governo vem incentivando também o uso de outros materiais graxos. O algodão e o dendê são uma aposta para o futuro próximo, para a produção brasileira de biodiesel. Desses o algodão é o que já esta tendo maior utilização nas usinas, chegando a atingir perto de 2 % da produção nacional em novembro de 2015.



Fonte: ANP

Figura 3. Principais Matérias Primas na Produção de Biodiesel

No Brasil, embora utilize a soja de forma predominante, este se encontra em uma posição privilegiada. Segundo levantamento do Ministério da Agricultura é possível contar no país com uma centena de culturas que podem fornecer matérias primas para este combustível chamado biodiesel. Como todo território nacional passa por diversas latitudes e climas, facilita o aparecimento de espécies distintas em cada região.

O Brasil tem motivos suficientes para ser otimista, pois somando as áreas novas que podem ser destinadas a produção de vegetais que sirvam de base à produção de biodiesel, o país disporia de aproximadamente 200 milhões de hectares. Para se ter uma ideia, os alemães, maiores produtores de biodiesel hoje, destinam apenas 1,1 milhão de hectares para a produção das oleaginosas usadas na produção de biodiesel (BiodieselBR, (b)).

Em diversos países, existe uma dependência maior de uma ou duas culturas em virtude da viabilidade que elas possuem levando-se em conta o fornecimento contínuo e de grande escala. A Europa, por exemplo, depende basicamente da colza, enquanto os Estados Unidos se apoiam principalmente na soja e em países tropicais no óleo de palma.

1.1.5. Processos de obtenção

Existem vários métodos para a produção de biodiesel, e a escolha da matéria prima é que vai determinar qual a melhor via de obtenção, as quais podem ser a transesterificação, de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, esterificação de ácidos graxos e o craqueamento térmico de óleos e gorduras.

1.1.5.1. Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal (TAPANES, 2013). A transesterificação de óleos vegetais assume importância estratégica para o setor energético, uma vez que ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta (ou seja, o biodiesel) modificam as propriedades originais do óleo adequando-o ao uso em motores diesel e tomando-os potenciais substitutos do óleo diesel mineral (ZUNIGA et al, 2011).

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que se usa um álcool, usualmente o metanol ou o etanol, e diferentes tipos de catalizadores podendo ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com 3 mols de álcool, na presença de um catalizador (Figura 4).

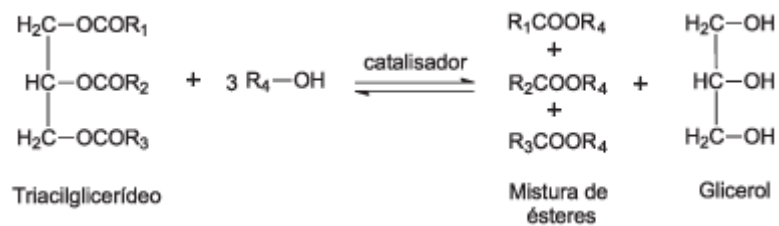


Figura 4. Reação de Transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais

Normalmente a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental (MENEGHETTI et al 2013).

O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação (TAPANES, 2013).

A escolha da rota a ser utilizada na produção de biodiesel, seja ela, metílica ou etílica, vai depender da realidade de cada país, dos preços de cada um dos produtos utilizados na rota de produção e do consumo de energia durante o processo de produção do biocombustível.

1.1.5.2 Esterificação

A reação de esterificação consiste na reação entre uma matéria-prima com alto teor de ácidos graxos, os quais podem ser óleos vegetais ou gorduras animais recém-extraídas ou residuais.

A reação de esterificação é mais favorável para formação dos óleos ácidos em biodiesel, no qual um mol de ácido graxo livre reage com um mol de álcool primário levando a formação de um mol de alquil éster de ácido graxo e um mol de água, descrita na Figura 5 (Liu e Goodwin, 2006; Iglesia et al. 2007).

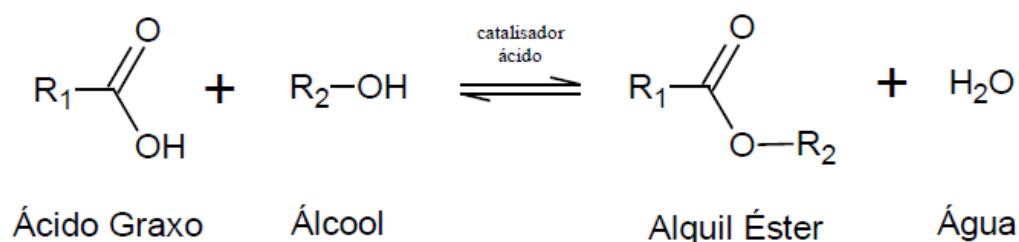


Figura 5. Reação de Esterificação de ácidos graxos

O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, não do óleo vegetal, e a formação apenas de água como subproduto (OLIVEIRA et al, 2008).

1.1.5.3 Craqueamento

A pirólise, ou craqueamento térmico, de matrizes contendo triglicerídeos representa método alternativo para obtenção de bioprodutos renováveis e adequados para uso em combustíveis (ZUNIGA et al, 2011).

O craqueamento térmico consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais (TAPANES, 2013).

Independentemente da rota tecnológica, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é indispensável que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para seu uso (RAMOS et al, 2003).

1.1.6 Formas de misturar o biodiesel ao óleo diesel

O óleo diesel de uso rodoviário é classificado em A e B, como descrito anteriormente. O óleo diesel “A” é isento de biodiesel e o óleo diesel “B” contém um percentual de biodiesel, a mistura de biodiesel ao óleo diesel é conhecida mundialmente pela letra B, que corresponde ao percentual de biodiesel adicionado no óleo diesel.

A mistura de biodiesel ao óleo diesel é feita pelas distribuidoras de combustíveis, e as refinarias também estão autorizadas a fazer a mistura, e posteriormente, a entregar o biodiesel às distribuidoras.

Essa mistura pode ser executada de três formas:

- a) Mistura em tanque específico em um terminal (ou instalação de distribuidor) de combustível.

Nas instalações de armazenamento de um distribuidor de combustíveis ou de um terminal, a mistura biodiesel/diesel (diesel BX), em proporções preestabelecidas, pode ser executado em um tanque previamente selecionado, a partir de transferência de óleo diesel e biodiesel de forma alternada ou simultânea, com a utilização de misturadores (NBR 15512: 2014).

- b) Mistura no caminhão tanque

Caso a operação consista no carregamento dos produtos separadamente em um mesmo compartimento do caminhão-tanque, recomenda-se iniciar com diesel, em proporções preestabelecidas. A homogeneização da mistura ocorre durante o percurso, desde a instalação até a entrega ao consumidor final (NBR 15512: 2014).

- c) Mistura em linha no carregamento do caminhão tanque.

Normalmente pequenas quantidades de biodiesel são introduzidas na linha com utilização de bombas dosadoras, misturando-se ao óleo diesel pelo movimento turbulento do produto ao longo da homogeneização (NBR 15512: 2014).

Existem dois tipos de misturadores em linha:

- 1) Injetor por pulso: é feita uma calibração no equipamento para injetar certa quantidade de biodiesel na linha de carregamento de diesel a cada intervalo de tempo. O intervalo realizado pela relação volume injetado/ volume carregado de acordo com o teor de biodiesel selecionado. Esse tipo de mistura é feito para teores de biodiesel em óleo diesel de até 7%.
- 2) Misturadores volumétricos: Esses misturadores são usados em faixas maiores, em torno de 20%.

1.1.7 Controle da qualidade do biodiesel e da mistura BX

Para assegurar a qualidade do biodiesel comercializado é necessário estabelecer teores limites de contaminantes provenientes da matéria prima utilizada, bem como o desempenho dos motores, a segurança no transporte e manuseio, e durante o processo de estocagem possíveis degradações (LÔBO, 2009).

Nas etapas do sistema de produção, distribuição e revenda de biodiesel e mistura BX, é feita à amostragem destes combustíveis coletando cerca de 1 L de cada produto, e a realização de ensaios conforme a regulamentação vigente da ANP. Estes são necessários para a emissão de documentos de qualidade, sendo o certificado de qualidade para o biodiesel e para mistura BX, o boletim de conformidade (ABNT NBR 15512: 2014).

Antes do recebimento destes produtos nas bases e terminais de distribuição, os resultados das análises realizados na origem devem ser verificados, para ver se estes estão de acordo com as especificações da ANP. Os ensaios que são feitos imediatamente são os de aspecto/cor e de massa específica (ABNT NBR 15512: 2014).

A venda do óleo diesel B que contém um percentual (7 %, atualmente) de biodiesel - é obrigatória em todos os postos que revendem o óleo diesel, sujeitos a fiscalização pela ANP. Esse percentual de 7 % foi amplamente testado, dentro do programa de Testes coordenado pelo MCT, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de veículos Automotores (Anfavea). Os resultados demonstraram não haver a necessidade de qualquer modificação ou ajuste nos motores dos veículos que utilizem essa mistura (ANP, 2014).

1.1.8 Técnicas apresentam potencial para determinação do teor de biodiesel em óleo Diesel

As técnicas avaliadas para a quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel neste trabalho, estas podem ser consideradas confiáveis, de baixo custo, manejo simples e possuem tempo de análises muito baixo. Todas se utilizam de pequenas quantidades de amostras e podem ser instaladas em distribuidoras de combustíveis sem muito gasto.

1.1.8.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho que compreende a faixa de 4000-400 cm^{-1} . Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequência e intensidades de absorção distinta no infravermelho. Como o biodiesel e óleo diesel apresentam funções distintas, os espectros de infravermelho destes contêm bandas distintas, sendo possível usar esta para quantificar o percentual de biodiesel presente na mistura BX (GUARIEIRO, 2008).

O óleo diesel comercializado é regulamentado pela Resolução N° 50 de 2013, e o método padrão para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel utiliza a Norma Brasileira NBR 15568. Onde há necessidade da utilização de biodiesel obtido de diferentes oleaginosas e óleo diesel provenientes de diferentes distribuidoras para a construção da curva de calibração, onde a faixa da curva de calibração é de 0, 5% a 30 % (v/v) de biodiesel em óleo diesel num intervalo de 0,05%, tornando o processo dispendioso. Além de utilizar equipamentos de alto custo e exigir conhecimentos especializados na área de análise de multivariada.

Esta técnica ainda apresenta alguns problemas que interferem na quantificação confiável do teor de biodiesel em óleo diesel, como à utilização de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel, que podem interferir na intensidade de absorção na região do infravermelho, gerando erros muito maiores que 0,5 % máximo permitido pela resolução ANP n° 50 de 2013. Cabe ainda destacar que durante o processo de longo de estocagem da mistura biodiesel e óleo diesel, observa-se uma larga absorvância na região do estiramento C=O, o que pode ser resultado de muitas bandas sobrepostas, e estas bandas estão relacionadas com a presença de produtos de degradação oxigenados (SUAREZ et al, 2014). Estes produtos podem fazer com que teores de biodiesel sejam alterados na mistura biodiesel no óleo diesel durante a quantificação do mesmo.

1.1.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica térmica que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. De acordo com método de medição utilizado, existem dois tipos de modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (IONASHIRO, 2004).

A calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência é um arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. Já o DSC por fluxo de calor, o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocados sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (DENARI, 2012).

1.1.8.3 Ponto de névoa e fluidez

O ponto de névoa e fluidez é utilizado para medir o desempenho de combustíveis submetidos a baixas temperaturas e usado no indicador de manuseio à baixa temperatura para tanques de armazenamento e oleodutos de refinarias (SOUZA, 2011). O ponto de névoa e ponto de fluidez do biodiesel comparado ao diesel convencional será sempre maior.

O ponto de névoa corresponde à menor temperatura em que se observa a formação de cristais, que é indicado pela formação de uma turvação. No óleo diesel essa turvação corresponde às parafinas que se separam na forma de cristais, tornando visível a olho nu, e com o decréscimo da temperatura o líquido começa a formar cristais maiores, e passa a não escoar livremente, esse fenômeno é conhecido como ponto de fluidez. Essa propriedade se torna importante para avaliar o comportamento destes combustíveis quando utilizados em regiões de clima frio. O ponto de névoa é sempre maior que o ponto de fluidez.

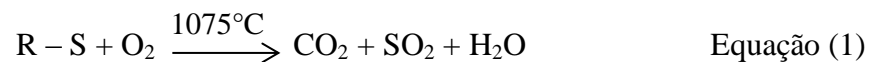
1.1.8.4 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre

O enxofre presente em qualquer combustível é considerado um elemento indesejável, pois com a sua queima pode levar a formação de compostos tóxicos, como o dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃), e apresenta alta ação corrosiva. Os óxidos resultantes da combustão forma o ácido sulfúrico, na presença de água, ocasionando a corrosão das partes do motor. Este composto é encontrado em todas as frações do petróleo em grandes quantidades pode trazer problemas na qualidade de seus derivados (GUIMARAES, 2004).

O óleo diesel comercializado no Brasil deve apresentar baixos teores de enxofre para que diminua a poluição urbana, eles são classificados de acordo com seu teor de enxofre: 500mg/kg de enxofre e 10mg/kg de enxofre. O teor de enxofre elevado em altas quantidades é uma desvantagem dos combustíveis fósseis, tanto na corrosão de peças como ambientalmente (chuva ácida).

O óleo diesel com baixo teor de enxofre perde a sua lubrificidade, como o biodiesel apresenta quantidades insignificantes de enxofre, o biodiesel é adicionado ao óleo diesel para corrigir a sua lubrificidade, atuando como um aditivo (LÔBO, 2009).

A técnica utilizada para determinação do teor de enxofre utiliza a fluorescência na região do ultravioleta, onde certa quantidade de amostra é queimada em um forno a 1075 °C na presença de oxigênio, gerando radicais SO₂, onde a medida da concentração de enxofre ocorre de acordo com a quantidade de luz emitida pela amostra.



1.1.8.5 Massa específica a 20°C

A massa específica pode ser utilizada para avaliar a pureza de uma substância, já que seu valor poderá ser influenciado com presença de contaminantes. Sendo uma propriedade importante para o controle de qualidade dos combustíveis, no que se refere à estocagem, manuseio e combustão.

Os veículos automotivos foram projetados para trabalhar numa determinada faixa de massa específica, onde a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando esta acima da faixa estabelecida leva a uma significativa variação na massa de combustível injetada, e a relação ar-combustível, na câmara de combustão, fica alterada. Isso ocasiona o aumento da emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. A perda de potência do motor e o aumento do consumo de combustível e devido à formação de uma mistura pobre, que está relacionada com o desempenho do motor quando os combustíveis apresentam valores baixos de massa específica.

O parâmetro de massa específica está relacionado como método analítico para avaliar as propriedades inerentes às estruturas moleculares. Quanto maior a cadeia carbônica de alquil éster maior será a densidade. Comparando o biodiesel com o óleo diesel este apresenta uma maior densidade, pois o óleo diesel é formado basicamente por hidrocarbonetos enquanto que o biodiesel tem na sua composição os ésteres (LÔBO, 2009).

A medição do densímetro digital é baseado na frequência natural de vibração produzida pelo conjunto: tubo de vidro em U mais líquido. O tubo de vidro em U (célula de medição) deve ser totalmente preenchido com o líquido evitando a formação de bolhas de ar para que o resultado não seja alterado. Logo em seguida, é realizada uma vibração a partir de um oscilador, onde para cada tipo de amostra inserida na célula de medição, a frequência gerada por essa vibração é diferente.

O valor da massa específica vai depender da frequência medida, quanto maior essa frequência, menor será o período de oscilação do líquido e, por conseguinte menor será o valor da massa específica da amostra.

Por ser um equipamento que apresenta fácil execução, rapidez nas suas medições e pequenas quantidades de amostra, é amplamente utilizado nos laboratórios de controle de qualidade e instituições de pesquisas.

1.1.9 Parâmetros para validação do método

A validação de métodos analíticos determina se o método é considerado válido e se suas características estão de acordo com os pré-requisitos estabelecidos, partindo-se da avaliação dos seguintes parâmetros: a) faixa de trabalho, b) limite de detecção, d) linearidade, e) sensibilidade, f) exatidão, g) precisão.

- a) **Faixa de trabalho** - A faixa de trabalho do método analítico deve compreender entre a faixa de maior ao menor nível que possa ser determinado com precisão, exatidão e linearidades confiáveis (BRITO, 2003).
- b) **Limite de detecção** - Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (RESOLUÇÃO RE N° 899).
- c) **Linearidade** - É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. O coeficiente de correlação é utilizado para demonstrar a adequabilidade deste parâmetro (RESOLUÇÃO RE N° 899).
- d) **Sensibilidade** - A sensibilidade é um parâmetro que fornece a variação da resposta em função da variação da concentração do analito, isto é indica quanto o método é sensível a variações nas concentrações (FORTI et al, 2011).
- e) **Exatidão** - A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro (RESOLUÇÃO RE N° 899).

- f) **Precisão** - A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (RESOLUÇÃO RE N° 899).
- g) **Limite de quantificação** - É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (RESOLUÇÃO RE N° 899).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Propor uma metodologia mais simples, rápida e eficaz para determinação do teor de biodiesel em diesel, para ser aplicada diretamente nas distribuidoras de combustíveis.

2.2 Objetivos específicos

- Efetuar a caracterização Físico-química do óleo diesel e do biodiesel
- Propor novas metodologias mais acessíveis a laboratórios de controle de qualidade das distribuidoras de combustíveis.
- Avaliar novas metodologias que propiciem resposta rápida, manejo simples e quantificação precisa do teor de biodiesel em suas misturas com óleo diesel.
- Avaliar a repetitividades do método mais adequado.
- Comparar a técnica proposta e a técnica adotada pela ANP via norma 15568 para o monitoramento da qualidade do combustível no Brasil.

3. METODOLOGIA

3.1 Caracterização físico-química do óleo diesel A S1800 e S10

Uma amostra de 5 L de óleo diesel A S1800 foi obtida da Distribuidora Premium localizada no Município de Senador Canedo (Goiás-Brasil) e outra amostra de 4 L de óleo diesel A S10 foi cedida pela Petrobrás Distribuidora S/A. Para o controle de qualidade do óleo diesel A S1800 e S10 foram realizados os seguintes ensaios, como apresentado na Tabela 1, em duplicata, de acordo com o estabelecido nas Resoluções N° 65/2011 que contempla o óleo diesel S1800 e a N° 50/2013 para o óleo diesel S10, utilizadas no Programa de Monitoramento da Qualidade do Combustível da ANP.

Tabela 1. Caracterização do Óleo diesel A S1800 e S10

Característica	Método
Aspecto	ASTM D 4176
Cor, visual	-
Cor ASTM	ABNT NBR 14483
Massa específica a 20°C	ABNT NBR 14065
Ponto de fulgor	ASTM D93
Enxofre total	ASTM D 5453
Destilação	ABNT NBR 9619

Fonte: Adaptado da Resolução N° 65/2011 e Resolução N° 50/2013

3.2 Caracterização físico-química do biodiesel

O biodiesel utilizado foi o cedido pela ANP para a realização da 11ª Edição do Programa Interlaboratorial de Biodiesel realizado no Laboratório de Métodos de Extração e Separação. O biocombustível foi obtido por meio de rota metálica tendo a

soja como matéria-prima (100%). Para a caracterização do biodiesel todos os ensaios foram realizados em duplicata e de acordo com as normas apresentadas na Tabela 2, preconizadas pela Resolução ANP N° 45, 2014.

Tabela 2. Caracterização do Biodiesel

Característica	Método
Massa específica a 20 °C	ABNT NBR 14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	ABNT NBR 10441
Teor de água	ASTM D 6304
Ponto de fulgor	ASTM D 93
Teor de éster	EN 14103
Cinzas sulfatadas	ASTM D 874
Enxofre total	ASTM D 5453
Sódio + Potássio	ABNT NBR 15553
Cálcio + Magnésio	ABNT NBR 15553
Fósforo	ABNT NBR 15553
Ponto de entupimento de filtro a frio	ABNT NBR 14747
Índice de acidez	ASTM 664
Glicerol livre	EN 14105
Glicerol total	EN 14105
Monoacilglicerídeos	EN 14105
Diacilglicerídeos	EN 14105
Triacilglicerídeos	EN 14105
Metanol	EN 14110
Índice de iodo	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 11 °C	EN 14112

Fonte: Adaptado da Resolução ANP N° 45, 2014.

Tabela 3. Limites para o Ponto de entupimento de filtro a frio

Unidades de Federação	Limite Máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP-MG-MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF-MT- ES-RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR-SC-RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Adaptado da Resolução ANP N° 45, 2014.

3.3 Preparo das misturas para a curva de calibração

Para os ensaios de verificação da adequabilidade de cada técnica foram preparadas misturas BX para a curva de calibração na faixa de concentração de 3,5 a 6,5 % (v/v) de biodiesel em óleo diesel A S1800 (B0) e óleo diesel A S10 em intervalo de 0,5 % (Figura 6). Após o preparo de cada mistura agitou-se cada solução manualmente por aproximadamente 1 minuto e transferiu-se a mistura para armazenagem em frasco de polietileno. A curva de calibração foi construída em sete níveis de concentração, sendo cada um analisado em triplicata. Calculou-se a média, e a estimativa do desvio padrão.



Figura 6. Misturas BX

3.4 Avaliação de diferentes técnicas de quantificação do teor de biodiesel em óleo Diesel

Na quantificação do teor de biodiesel em diesel foram testadas as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), ponto de névoa e fluidez, teor de enxofre e massa específica a 20 °C.

3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DCS do óleo diesel puro e das misturas BX foram obtidas no equipamento na Mettler Toledo DSC 822° em cadinho de alumínio, na faixa de temperatura de 25 a -60 °C, em atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando cerca de 4 mg de amostra.

3.4.2 Pontos de névoa e fluidez

Os pontos de névoa e fluidez do óleo diesel A S1800 e das misturas BX foram analisados no equipamento Tanaka Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez modelo MPC-102S (Figura 7) de acordo com as normas técnica ASTM 2500 – 11 e ASTM D97– 11.

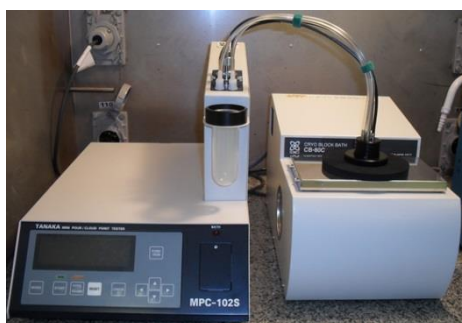


Figura 7. Equipamento para Ponto de Névoa e Fluidez

3.4.3 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre

Os teores de biodiesel em diesel nas misturas BX e no óleo diesel A S1800 foram obtidos pela técnica de fluorescência no ultravioleta no equipamento analisador de enxofre da marca Antek, modelo Multitek (Figura 8) de acordo com a norma ASTM D5453. Os resultados foram expressos em mg/Kg. Apenas nesta técnica utilizou-se as misturas preparadas com o óleo diesel A S10 na fixa de concentração de 3,5 a 6,5 % (v/v).



Figura 8. Analisador de Enxofre

3.4.4 Massa específica a 20 °C

A massa específica a 20 °C do óleo diesel puro e das misturas BX foram determinadas segundo norma técnica ABNT NBR 14065, utilizando um densímetro digital da marca Anton Paar DMA 4500 (Figura 9), e os resultados foram expressos em kg/m^3 .



Figura 9. Densímetro Digital DMA 4500

3.5 Avaliação da repetitividade e precisão intermediária do método de massa específica a 20 °C para quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel

Após a verificação da adequabilidade de cada uma das 5 técnicas avaliadas, procedeu-se o preparo de dois subconjuntos A e B para avaliar a repetitividade da técnica que apresentou os melhores resultados.

3.5.1 Preparação da curva de calibração para massa específica a 20 °C

Foram preparados dois subconjuntos A e B das misturas BX numa faixa de concentração 3,5 a 6,5 % (v/v) de biodiesel em óleo diesel A S1800. Foram preparadas misturas de B3,5; B4,0; B4,2; B4,4; B4,6; B4,8; B5,0; B5,2; B5,4; B5,6; B5,8; B6,0 e B6,5 % (v/v). Após o preparo das misturas agitou-se cada solução manualmente por aproximadamente 1 minuto e transferiu-se a mistura para armazenagem em frasco de polietileno. A curva de calibração foi construída em treze níveis de concentração, sendo que cada um foi analisado cinco vezes.

Os subconjuntos A e B das misturas BX e do óleo diesel A foram analisados de acordo com a norma técnica ABNT NBR 14065, em dois densímetros digitais: da marca Anton Paar modelo DMA-4500 e da marca KEM modelo DA-645 (Figura 10). Calculou-se a média, e a estimativa do desvio padrão de cada concentração.



Figura 10. Densímetro Digital Anton Paar DMA 4500 e KEM DA-645

3.6 Preparo e análise da mistura BX para comparação entre o método de espectroscopia na região do infravermelho e o de determinação da massa específica a 20 °C

Foi preparada uma mistura BX numa proporção de 5 % de biodiesel e 95 % de óleo diesel. Após o preparo da mistura agitou-se o balão volumétrico manualmente por aproximadamente 1 minuto e transferiu-se para armazenagem em frasco de polietileno. A concentração selecionada para a mistura BX foi à mesma estabelecida pela Resolução N°65/2011 da ANP, que é $5,0 \pm 0,5$ % (v/v).

Para determinar o teor de biodiesel em diesel na mistura de B5 e do óleo diesel puro, utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho da marca Thermo Scientific modelo IR 200 de acordo com a norma ABNT NBR 15568:2008.

A massa específica a 20 °C da mistura B5 foi determinada via norma técnica ABNT NBR 14065, utilizando densímetro digital da marca Anton Paar DMA 4500.

Após obter os resultados do teor de biodiesel em diesel da mistura de B5 pelas duas técnicas, foi feito um estudo do teste de significância, também conhecido como teste de hipóteses, este foi feito no programa do Excel 2010, para verificar se há diferença significativa entre os valores obtidos.

3.7 Determinação do teor de biodiesel pela análise da massa específica a 20 °C em misturas B3 a B25 produzidas com óleo diesel A S10 com agitação e sem agitação

Foram preparadas misturas BX de 3,0 a 25 % (v/v) de biodiesel em óleo diesel A S10. Foram preparadas misturas B3,0; B4,0; B5,0; B6,0; B7,0; B10,0; B15,0; B20 e B25. Após o preparo das misturas agitou-se manualmente por aproximadamente 1 minuto e transferiu-se a mistura para armazenagem em frasco de polietileno (Figura 11). A curva de calibração foi construída em nove níveis de concentração, sendo cada concentração analisada em triplicata.

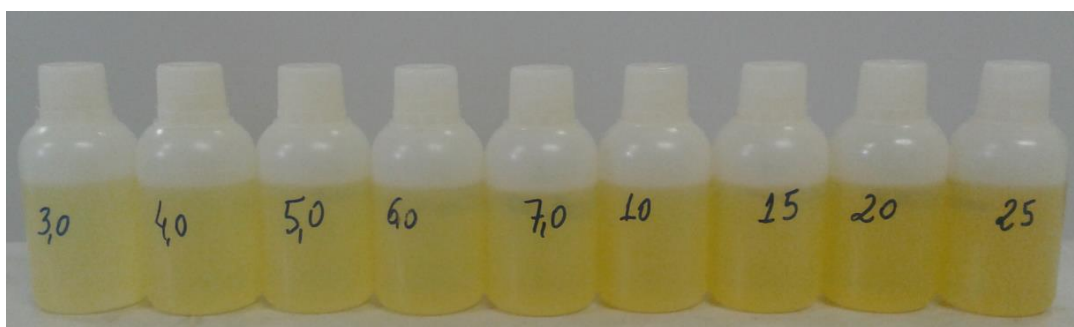


Figura 11. Mistura BX Óleo diesel S10

As misturas BX de 3,0 a 25 % (v/v) de biodiesel em óleo diesel A S10, sem agitação, foram preparadas nas mesmas concentrações da curva de calibração com a agitação das misturas. Após o preparo as misturas foram transferidas para os frascos de polietileno.

A massa específica a 20 °C das misturas B3 a B25 foi determinada via norma técnica ABNT NBR 14065, utilizando densímetro digital da marca Anton Paar DMA 4500.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da amostra de óleo diesel A S1800 e S10

A caracterização físico-química do óleo diesel A S1800 e S10 foi feita de acordo com as normas estabelecidas pela ANP, e os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que estas se encontram dentro dos limites permitidos pela Resolução N° 65/2011 e N° 50/2013.

Tabela 4. Características físico-químicas do óleo diesel A S1800 e S10

Característica	Unidade	Limite		Método	Resultado	
		S1800	S10		S1800	S10
Aspecto	-	LII	LII	ASTM D4176	LII	LII
Cor, visual	-	Vermelho	(1)	-	Vermelho	Amarelo
Cor, ASTM	-		Até 3	ABNT NBR 14483	Não aplicável	0,8
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	820 a 880	ABNT NBR 14065	850,88 ± 0,07	839,85 ± 0,05
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	38,0	ASTM D93	44,0 ± 0,0	47,5 ± 0,0
Enxofre total, máx.	mg/kg	1800	10	ASTM D5453	1624,00 ± 0,91	5,36 ± 0,09
Destilação				ABNT NBR9619		
10% vol., recuperados, mínimo	°C	Anotar	180,0		177,0 ± 0,5	187,0 ± 0,9
50% vol., recuperados		245,0 a 310,0	245,0 a 295,0		268,2 ± 0,2	261,6 ± 3,2
85% vol., recuperados, máximo.		370,0	-		342,7 ± 0,8	Não aplicável
90% vol., recuperados		Anotar	-		360,1 ± 0,5	Não aplicável

LII = Límpido e Isento de Impureza

(1) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

4.2 Caracterização da amostra de Biodiesel

Os ensaios físico-químicos para o biodiesel puro (B100) foram determinados conforme as normas apresentadas na Tabela 4, no sentido de avaliar se este apresentava-se dentro dos limites aceitáveis da Resolução ANP N° 45, 2014.

Os resultados das análises da caracterização físico-química da amostra de biodiesel puro (B100) indicam que este se encontra dentro dos limites permitidos pela respectiva Resolução como apresentado na Tabela 5. Exceto a característica Ca + Mg que está em desacordo, mas está adequado para a finalidade do trabalho.

Tabela 5. Características físico-químicas do biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método	Resultado
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	ABNT NBR 14065	880,9 ± 0,1
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441	4,2 ± 0,02
Teor de água, máx.	mg/kg	350	ASTM D6304	306,0 ± 1,4
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	ASTM D93	176,0 ± 1,4
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	EN 14103	97,6 ± 0,3
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	ASTM D 874	0,003 ± 0,000
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	ASTM D 5453	0,50 ± 0,00
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	ABNT NBR 15553	5,00 ± 0,10
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	ABNT NBR 15553	6,45 ± 0,10
Fósforo, máx.	mg/kg	10	ABNT NBR 15553	4,00 ± 0,42
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(3)	ABNT NBR 14747	-2,0 ± 0,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	ASTM 664	0,13 ± 0,00
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	EN 14105	0,00 ± 0,00
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	EN 14105	0,05 ± 0,00
Monoacilglicerídeos, máx.	% massa	0,80	EN 14105	0,21 ± 0,00
Diacilglicerídeos, máx.	% massa	0,20	EN 14105	0,10 ± 0,00
Triacilglicerídeos, máx.	% massa	0,20	EN 14105	0,02 ± 0,00
Metanol, máx.	% massa	0,20	EN 14110	0,01 ± 0,00
Índice de iodo	g/100g	Anotar	EN 14111	124,5 ± 0,7

(3) Limites conforme Tabela 3. Para os estados não contemplados na Tabela 3 o ponto de entupimento de filtro a frio permanecerá 19°C.

De acordo com os resultados obtidos para as amostras de óleo diesel A e de biodiesel, conforme Tabelas 4 e 5, estas se mostraram adequadas para o uso e produção das misturas BX utilizadas neste trabalho. A caracterização físico-química de cada amostra se fez necessário para avaliar se estas estão de acordo com o estabelecido em suas resoluções específicas tornando assim um parâmetro a ser considerado para seu uso.

4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada com o objetivo de verificar se com a adição do biodiesel ao diesel em diferentes concentrações os pontos de congelamento sofreriam alterações significativas para construção da curva de calibração para quantificar o teor de biodiesel em diesel. As curvas de DSC obtidas para as misturas BX e para o óleo diesel A S1800 encontram-se na Figura 12.

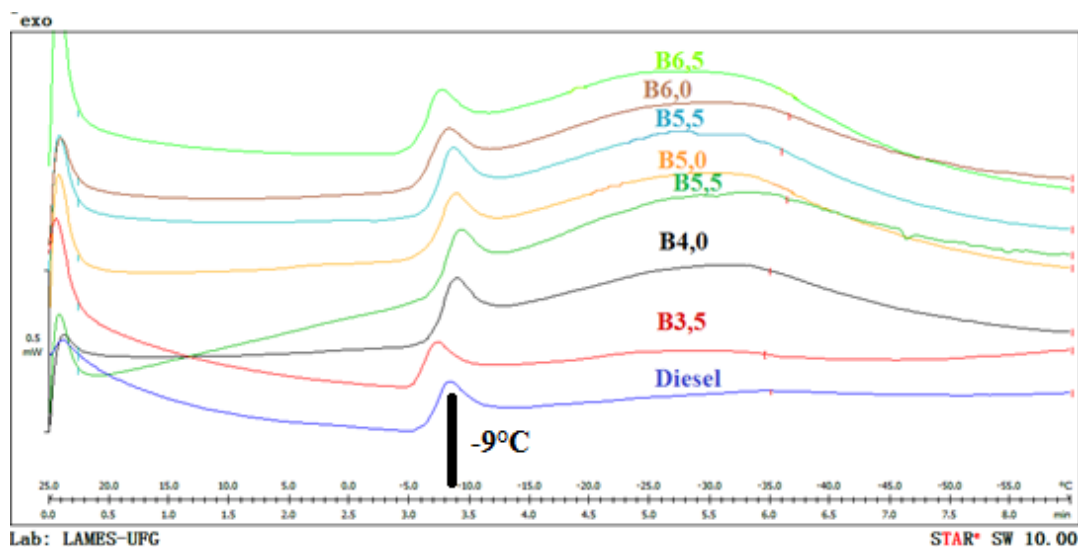


Figura 12. Curvas de DSC das amostras BX e de óleo diesel A S1800

Observa-se que todas as amostras da mistura BX apresentaram um único pico exotérmico referente ao seu congelamento. O comportamento térmico das misturas BX de 3,5 a 6,5 % (v/v) é semelhante ao do diesel puro demonstrando que a adição de biodiesel/diesel na concentração de até 6,5 % (v/v) não foi suficiente para que o ponto de congelamento sofresse alterações, sendo que este é de aproximadamente -9

°C. Assim pode-se concluir que não é possível quantificar o teor de biodiesel em diesel por DSC nas concentrações utilizadas de biodiesel em óleo diesel.

4.4 Pontos de névoa e fluidez

Os dados obtidos demonstram que o ponto de névoa, na faixa de concentração de 3,5 a 6,5 % (v/v), não sofrem alteração com adição de biodiesel ao óleo diesel, sendo o ponto de névoa de (-3 °C) tanto para o óleo diesel puro, quanto para as misturas BX, o que indica que não é possível quantificar o teor de biodiesel nessa faixa de concentração das misturas BX utilizando a análise do ponto de névoa.

O ponto de fluidez do óleo diesel puro em relação às misturas BX sofreu uma leve alteração, de -9 °C para -12 °C, pois como o óleo diesel puro é constituído preponderantemente por hidrocarbonetos mais leves que o biodiesel, ou seja, quanto menor a cadeia carbônica maior será a fluidez do combustível. Entretanto, não há qualquer variação do ponto de fluidez para as misturas BX com concentração de 3,5 a 6,5 % (v/v), o que indica que também não é possível quantificar o teor de biodiesel em misturas BX utilizando a análise do ponto de fluidez.

4.5 Fluorescência no ultravioleta para determinação do teor de enxofre

Os resultados obtidos para os níveis de concentração da curva de calibração do teor de enxofre em relação ao teor de biodiesel em óleo diesel A S1800 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Teor de enxofre das misturas BX com óleo diesel A S1800

Mistura BX (%v/v)	Teor de Enxofre (mg/kg)			Média (mg/Kg)	Estimativa do Desvio Padrão
	R ₁	R ₂	R ₃		
B0	1615,04	1637,54	1619,74	1624,11	11,87
B3,5	1566,92	1566,76	1525,13	1552,94	24,08
B4,0	1541,58	1541,19	1558,30	1547,02	9,77
B4,5	1539,39	1543,38	1538,97	1540,59	2,44
B5,0	1527,22	1534,79	1523,39	1528,47	5,79
B5,5	1524,48	1532,02	1528,22	1528,24	3,76
B6,0	1497,20	1531,78	1512,79	1513,93	17,32
B6,5	1517,40	1508,21	1486,26	1503,96	16,00

Os dados das Tabelas 4 e 5 demonstram que a concentração de enxofre no óleo diesel A S1800 utilizado é ligeiramente superior a 1600 mg/Kg, enquanto a do biodiesel é de 0,50 mg/Kg.

Pelo fato do biodiesel apresentar teores de enxofre bem inferiores ao apresentado pelo óleo diesel, a adição de biodiesel ao óleo diesel causa diminuição do teor de enxofre à medida que mais biodiesel é adicionado ao combustível fóssil.

Assim, quanto maior a proporção de biodiesel adicionado no diesel, menor é o teor enxofre presente no combustível como um todo, tal como evidenciado na Tabela 6.

Desta forma, a quantidade de biodiesel no diesel pode ser relacionada com o teor de enxofre na mistura, a partir de uma relação linear conforme gráfico da Figura 13.

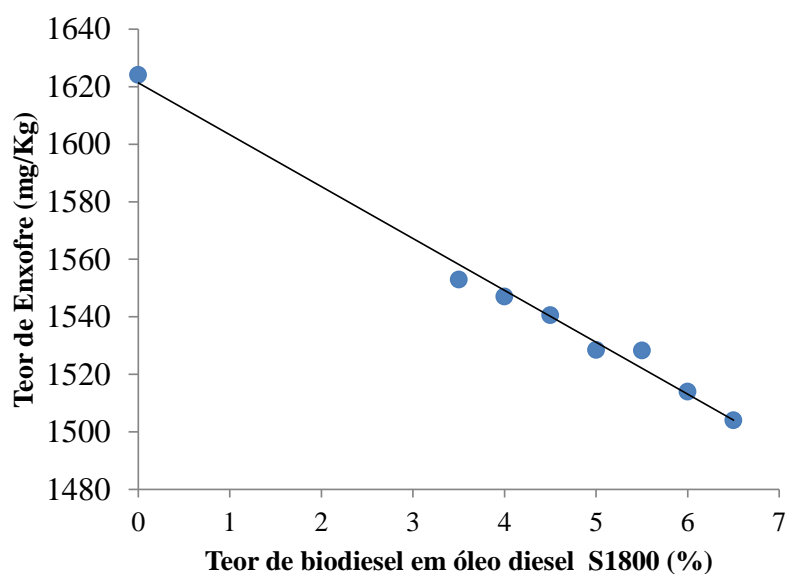


Figura 13. Teor de enxofre em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S1800

Os resultados mostram que com o aumento do teor de biodiesel em diesel, diminui a concentração de enxofre linearmente, de acordo com a Equação (1). Como o coeficiente de correlação (r) foi de 0,9954, tem-se uma adequada linearidade na curva apresentada, o que indica a correlação entre o teor de enxofre e o teor de biodiesel nas misturas de BX, obtida via a seguinte equação:

$$y = -18,052x + 1621,4 \quad \text{Equação (4)}$$

Assim sendo, o método de determinação do teor de biodiesel em misturas BX pela avaliação do teor de enxofre total é bastante adequado quando se utiliza óleo diesel A S1800.

Entretanto, o mercado petroquímico tem atendido aos apelos ambientais e buscado a produção e comercialização de óleo diesel com baixos teores de enxofre, disponibilizando os produtos com teores máximos de enxofre de 500 mg/Kg (S500), 50 mg/Kg (S50) e 10 mg/Kg (S10). Desta forma, um método de análise que correlacione o teor de enxofre com o percentual de biodiesel em uma mistura BX deve permitir com que tais percentuais sejam também determinados em misturas BX com baixos teores de enxofre. Conforme evidenciado na Tabela 7, para amostras BX produzidas com óleo diesel A S10 não há correlação entre o teor de enxofre e o teor de biodiesel, o que inviabiliza o uso desta técnica.

Tabela 7. Teor de enxofre das misturas BX com óleo diesel S10

Mistura BX (%v/v)	Teor de Enxofre (mg/Kg)			Média (mg/Kg)	Estimativa do Desvio Padrão Absoluto
	R ₁	R ₂	R ₃		
B0	3,96	3,94	3,98	3,96	0,02
B3,5	3,89	3,89	3,99	3,92	0,06
B4,0	3,89	3,89	3,76	3,85	0,07
B4,5	4,06	3,94	3,76	3,92	0,15
B5,0	3,79	3,88	3,79	3,82	0,05
B5,5	3,92	3,99	4,02	3,97	0,05
B6,0	3,87	3,99	3,86	3,91	0,07
B6,5	4,1	3,9	4,1	4,03	0,15

4.6 Massa específica a 20 °C

Os resultados de massa específica a 20 °C das misturas de B3 a B6,5 % (v/v) em intervalo de 0,5 %, são apresentados na Tabela 8.

O limite estabelecido pela ANP para a massa específica do óleo diesel A e misturas BX para uso em motores de ciclo diesel é de 820 a 880 kg/m³, e de acordo com a Tabela 8 nota-se que todas as amostras encontram-se dentro dos limites legais estabelecidos.

Os dados das Tabelas 4 e 5 demonstram, respectivamente, que a massa específica a 20 °C do óleo diesel A S1800 utilizado, de 850,88 kg/m³, é inferior a apresentada pelo biodiesel, a qual é de 880,90 kg/m³. Isso pode ser explicado por

causa da maior interação intermolecular entre as moléculas de ésteres do biodiesel, do que a que ocorre entre as moléculas de hidrocarbonetos do diesel.

Tabela 8. Massa específica a 20 °C das misturas BX

Mistura BX (%v/v)	Massa Específica a 20°C (kg/m ³)			Média (kg/m ³)	Estimativa do Desvio Padrão Absoluto
	R ₁	R ₂	R ₃		
B0	851,02	850,30	850,71	850,88	0,36
B3,5	851,22	851,25	851,19	851,22	0,03
B4,0	851,40	851,36	851,34	851,37	0,03
B4,5	851,57	851,56	851,54	851,56	0,02
B5,0	851,72	851,75	851,75	851,74	0,02
B5,5	851,93	851,94	851,93	851,93	0,01
B6,0	852,10	852,10	852,08	852,09	0,01
B6,5	852,23	852,22	852,25	852,23	0,02

Assim, à medida que se aumenta a quantidade de biodiesel em óleo diesel, aumenta a massa específica da mistura e, desta forma, a quantidade de biodiesel no diesel pode ser relacionada com a massa específica da mistura, conforme gráfico da Figura 14. Vale observar que, o gráfico da Figura 14 não contempla o dado de massa específica para B0, pois a inserção desta concentração diminui a linearidade da curva analítica, gerando coeficiente de correlação de 0,9420.

Com a exclusão do valor da massa específica para B0, o coeficiente de correlação obtido é de 0,9989, o qual indica a adequabilidade da curva analítica como modelo matemático (Figura 14), indicando a correlação entre a massa específica à 20 °C e o teor de biodiesel nas misturas de BX, obtida via a seguinte equação:

$$y = 0,3479x + 850 \quad \text{Equação (5)}$$

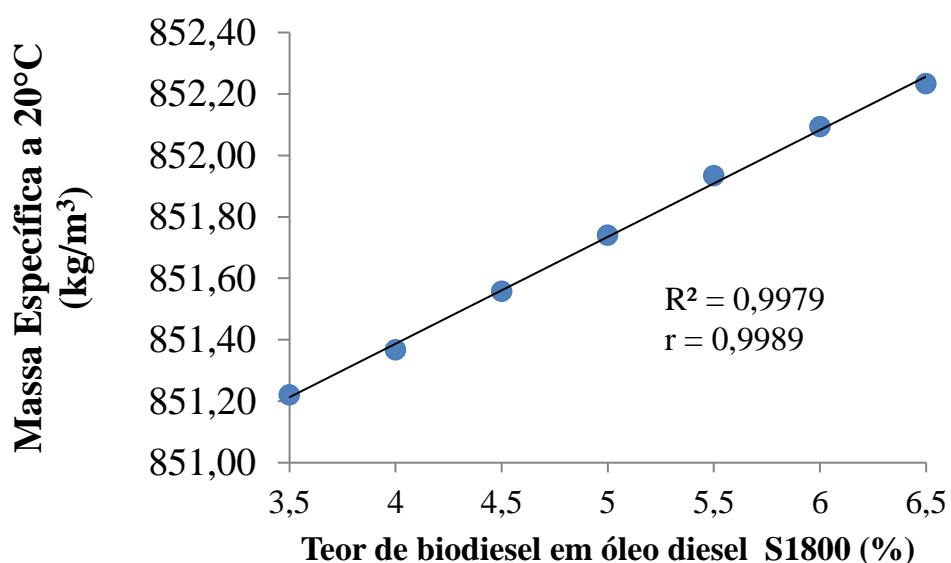


Figura 14. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S1800

Como a massa específica a 20 °C apresentou correlação significativa e linear com o teor de biodiesel em óleo diesel, foram feitos dois novos subconjuntos de amostras das mistura BX para avaliar a repetitividade e a precisão intermediária do método proposto, em dois densímetros digitais.

4.7 Avaliação da repetitividade e da precisão intermediária da qualidade instrumental para o ensaio de determinação da massa específica a 20 °C para quantificação do teor de biodiesel em mistura BX.

Para avaliar a repetitividade e a precisão intermediária dos dois subconjuntos A e B da mistura BX foram utilizados dois equipamentos diferentes, sendo um da marca Anton Paar modelo DMA 4500 e em outro da marca KEM modelo DA-645 para a construção de curvas de calibração na mesma faixa de concentração.

Os resultados de massa específica a 20 °C, as estimativas do desvio padrão para cada nível de concentração da curva de calibração estão apresentadas na Tabela 9 para o subconjunto A e na Tabela 10 para o subconjunto B.

O desvio padrão de cada nível de concentração do subconjunto A, foi menor que 0,05, e para o subconjunto B foi menor que 0,04. Como estes foram inferiores a 2%, observou-se adequada repetitividade a cada subconjunto.

Tabela 9. Massa específica a 20 °C das misturas BX, e a Estimativa do desvio padrão de cada concentração do subconjunto A

Mistura BX	Equipamento Anton Paar DMA-4500		Equipamento KEM DA-645	
	Massa Específica para Subconjunto A	Estimativa do Desvio Padrão	Massa Específica para Subconjunto A	Estimativa do Desvio Padrão
B3,5	851,28	0,05	851,29	0,02
B4,0	851,43	0,03	851,45	0,02
B4,2	851,53	0,01	851,54	0,02
B4,4	851,63	0,03	851,55	0,03
B4,6	851,73	0,02	851,66	0,03
B4,8	851,75	0,02	851,68	0,01
B5,0	851,86	0,03	851,77	0,03
B5,2	852,03	0,02	851,96	0,02
B5,4	852,07	0,02	852,03	0,02
B5,6	852,18	0,02	852,11	0,02
B5,8	852,27	0,02	852,16	0,02
B6,0	852,36	0,02	852,28	0,02
B6,5	852,45	0,01	852,38	0,02

Tabela 10. Massa específica a 20 °C das misturas BX, e Estimativa do desvio padrão de cada concentração do Subconjunto B

Mistura BX (%v/v)	Equipamento Anton Paar DMA-4500		Equipamento KEM DA-645	
	Massa Específica para Subconjunto B	Estimativa do Desvio Padrão	Massa Específica para Subconjunto B	Estimativa do Desvio Padrão
B3,5	851,44	0,02	851,47	0,04
B4,0	851,60	0,01	851,61	0,03
B4,2	851,70	0,00	851,70	0,03
B4,4	851,80	0,02	851,81	0,01
B4,6	851,88	0,01	851,87	0,02
B4,8	851,89	0,01	851,88	0,01
B5,0	851,98	0,00	851,97	0,01
B5,2	852,02	0,01	852,03	0,02
B5,4	852,11	0,02	852,09	0,01
B5,6	852,18	0,02	852,15	0,01
B5,8	852,26	0,01	852,23	0,02
B6,0	852,33	0,01	852,30	0,02
B6,5	852,49	0,02	852,45	0,01

As curvas de calibração gerada para a relação entre o teor de biodiesel e a massa específica a 20 °C dos dois subconjuntos A e B das misturas BX, estão

apresentados na Figura 15 para o equipamento da Anton Paar modelo DMA 4500 e na Figura 16 para o equipamento da KEM modela DA-645.

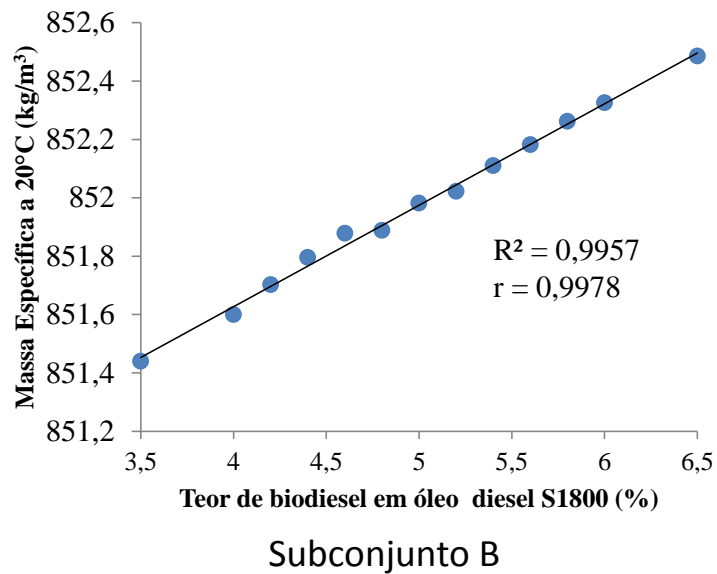
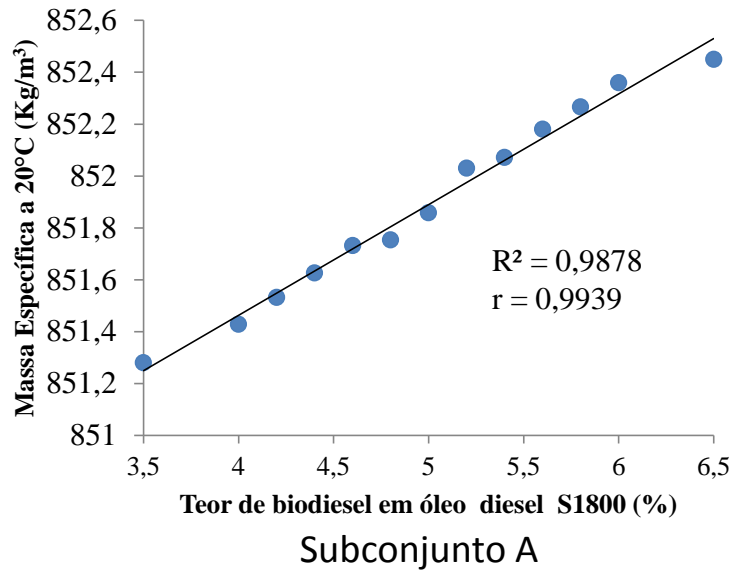


Figura 15. Relação entre as concentrações das misturas BX e a massa específica a 20 °C para os subconjuntos A e B analisados no equipamento: Anton Paar DMA 4500

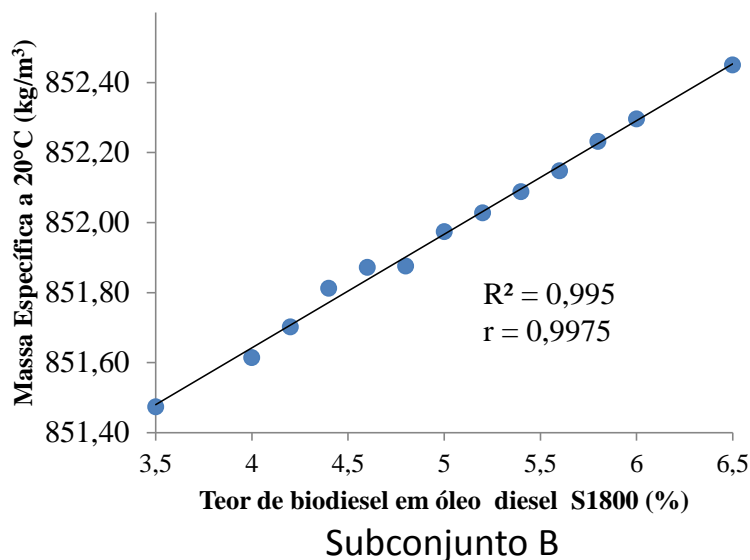
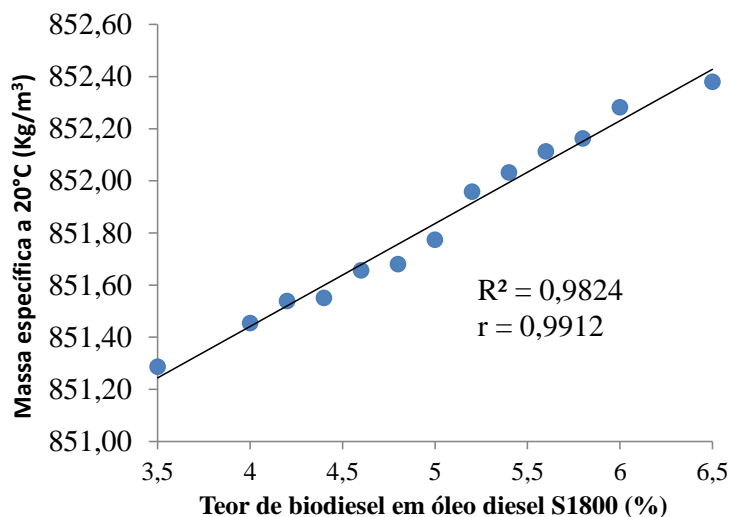


Figura 16. Relação entre as concentrações das misturas BX e a massa específica a 20 °C para os subconjuntos A e B analisados no equipamento: KEM DA-645

De acordo com as Figura 15 e Figura 16 observa-se um comportamento linear da massa específica da mistura BX com o teor de biodiesel em diesel, utilizando assim uma equação de primeira ordem, representada por $y = ax+b$.

A Tabela 11 mostra os valores da inclinação da curva de calibração (a) que é a tangente de inclinação da reta, e a interseção com eixo y representado por (b) obtidas pelos dois equipamentos, assim como os valores do coeficiente de correlação (r) e das variâncias residuais (Se^2) de cada reta.

Tabela 11. Parâmetros das curvas de calibração dos equipamentos Anton Paar e KEM – Subconjuntos A e B

Parâmetros das Curvas de Calibração em função do equipamento								
	Anton Paar DMA-4500				KEM DA-645			
	a	b	r	Se ²	a	b	r	Se ²
A	0,4267	849,76	0,9939	0,0018	0,3945	849,86	0,9912	0,0023
B	0,3477	850,24	0,9978	0,00043	0,3245	850,34	0,9975	0,00042

Analisando os dados da curva de calibração obtidos pelos subconjuntos A e B (Tabela 11), fez-se a comparação entre os valores de inclinação da reta e entre os coeficientes de correlação, para avaliar a sensibilidade e linearidade de cada subconjunto. Em termos de sensibilidade, que esta relacionada com a inclinação da reta, observa-se que o subconjunto A apresenta maior sensibilidade, e o subconjunto B apresenta maior linearidade, pois o coeficiente de correlação é maior.

Fez-se um estudo comparativo entre as inclinações das retas dos subconjuntos A e B, obtidas pelos dois equipamentos para verificar a precisão intermediária do método proposto, já que esta se pode referir à concordância entre os resultados obtidos em equipamentos diferentes. Para avaliar se há alguma diferença dos dados, foi realizado o Teste de hipótese (F de Snedecor). Este cálculo é realizado através da razão entre as variâncias da reta dos dois equipamentos ($F_{cal} = S^2_1/S^2_2$), colocando-se a maior variância no numerador (SILVA, 2006). A variância residual é calculada através do erro padrão de cada curva analítica.

Os subconjuntos A e B analisados em equipamentos diferentes tiveram, respectivamente, um F calculado de 1,24 e 0,99 e um F tabelado com 95 % de confiança de 2,69. Assim, o F calculado tanto do subconjunto A quanto do subconjunto B é menor que o F tabelado, o que mostra que as inclinações das retas de cada subconjunto são significativamente iguais entre si, não havendo influência nos resultados devido à marca de equipamento utilizado.

Portanto, pode-se concluir que tanto o equipamento da Anton Paar modelo DMA-4500 quanto o equipamento da KEM modelo DA-645 podem ser usados para se construir curvas de calibração para quantificar o teor de biodiesel em misturas BX através da determinação da massa específica a 20 °C.

4.8 Comparação entre o método de espectroscopia na região do infravermelho e o de determinação da Massa Específica a 20 °C para a determinação do teor de biodiesel em misturas BX

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para comparar se os resultados obtidos para os valores do teor de biodiesel em misturas BX por determinação da massa específica a 20 °C são significativamente diferentes ou similares aos obtidos com o uso do método oficial, descrito em ABNT NBR 15568.

A mesma mistura B5 utilizada para medir a massa específica em função do teor de biodiesel foi utilizada para obter os espectros no infravermelho.

O teor de biodiesel em diesel por Massa Específica a 20 °C foi calculado através da equação:

$$y=0,3477x + 850,24 \qquad \text{Equação (6)}$$

que foi obtida no equipamento da Anton Paar pelo subconjunto B, esta foi utilizada pois apresentou uma maior linearidade.

A espectroscopia na região do infravermelho aliada à calibração multivariada é aplicada a medidas da absorbância da função carbonila referente aos ésteres metílicos do biodiesel como uma banda única, fina que absorve em região distinta do espectro de infravermelho do óleo diesel A, tal como mostrado na Figura 6.

Os espectros obtidos da mistura B5 e do óleo diesel puro B0 estão apresentados na Figura 17. Tanto a mistura de B5 e do óleo diesel puro foram analisados cinco vezes.

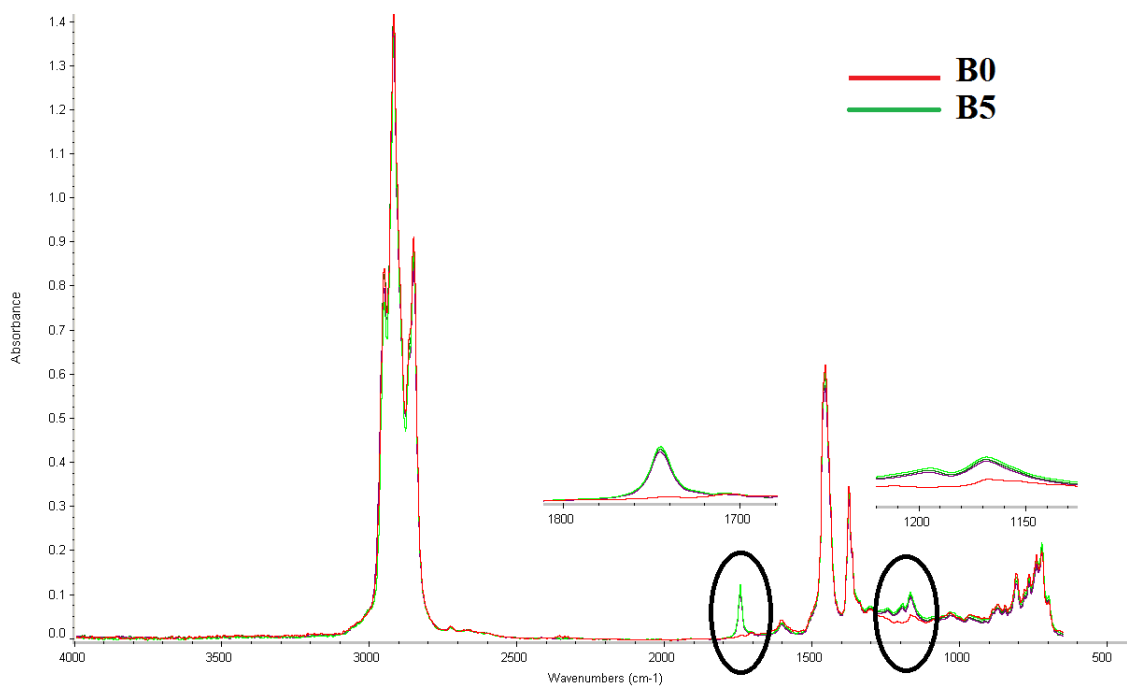


Figura 17. Espectros de FTIR para a mistura B5 e para o óleo diesel A S1800 (B0)

Observa-se na Figura 17 um aumento na intensidade das bandas de absorção com a presença de biodiesel no óleo diesel, especialmente para as regiões de absorção dos estiramentos em 1750 cm^{-1} para a ligação de C=O e em $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ para a ligação C-O

Na região de $1735\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$ a banda de absorção é bastante intensa para a mistura BX, é desprezível para o óleo diesel puro, pois a mesma é própria de ésteres alifáticos saturados, e se deve às vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila). Os espectros apresentados mostram que com a adição do biodiesel no diesel a absorção da carbonila do éster aumenta. O mesmo acontece nas bandas de absorção de $1100\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C-O (ALISKE, 2010).

Os resultados obtidos via espectroscopia na região do infravermelho e de massa específica a 20 °C obtidos na análise da mesma mistura B5 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados do teor de biodiesel em mistura B5 em função da técnica de Infravermelho e Massa Específica a 20 °C

Número da Replicata	Teor de biodiesel em função da técnica	
	Infravermelho	Massa Específica a 20°C
1	5,01	4,98
2	4,99	5,00
3	5,00	5,03
4	5,02	5,00
5	4,99	4,98
Média	5,00	5,00
Estimativa do Desvio Padrão	0,01	0,02

Os resultados do teste de significância para comparar as duas variâncias dos métodos utilizados estão apresentados na Tabela 13. Levando-se em conta os graus de liberdade, que são usados para definir o valor crítico de F para teste mono caudal, e com 95% de confiança o Ftabelado é de 6,38. Como o F calculado e menor que o F tabelado então as variâncias não são significativamente diferentes entre si, o que permite afirmar que não há diferença significativa entre os métodos.

Tabela 13. Resultados do Teste de significância entre os métodos utilizados

	Variável 1*	Variável 2**
Variância	0,00042	0,00017
Observações	5	5
Grau de Liberdade	4	4
F_{calculado}		2,47
F_{tabelado}		6,39

*Variável 1: Método de Massa Específica a 20°C,

**Variável 2: Método de Espectroscopia na Região do Infravermelho

Assim, a metodologia de determinação da massa específica a 20°C proposta neste trabalho não difere significativamente do método de espectroscopia na região do infravermelho.

Desta forma, a determinação da massa específica a 20°C apresenta resultados equivalentes mesmo em equipamentos de diferentes fabricantes e, por ser uma técnica de menor custo, rápida e mais acessível, se apresenta como a mais adequada

para se utilizar em distribuidoras de combustíveis a fim de quantificar o teor de biodiesel em misturas BX.

4.9 Determinação do teor de biodiesel pela análise da massa específica a 20 °C em misturas B3 a B25 produzidas com óleo diesel A S10 com agitação e sem agitação

Considerando que as misturas BX tendem a ser comercialmente produzidas com maiores teores de biodiesel, como B6 a B20, e com óleo diesel com menores teores de enxofre, como o S10, construiu-se uma curva de calibração para a determinação do teor de biodiesel em misturas BX via determinação da massa específica a 20 °C, contemplando a faixa de B3 a B25.

A Tabela 14 e a Figura 18 apresentam os resultados obtidos para a curva de calibração sem agitação das misturas, os quais foram de excelente qualidade considerando que apresentam máxima linearidade, com coeficiente de correlação (r) de 1,0000, e excelente repetitividade, com o estimativo de desvio padrão absoluto entre 0,00 a 0,03.

Tabela 14. Massa específica a 20 °C das misturas BX

Mistura BX	Massa Específica a 20 °C (kg/m³)			Média (kg/m³)	Estimativa do Desvio Padrão Absoluto
	R ₁	R ₂	R ₃		
B0	839,85	839,86	839,84	839,85	0,01
B3,0	841,14	841,19	841,16	841,16	0,03
B4,0	841,54	841,55	841,52	841,54	0,02
B5,0	841,93	841,91	841,91	841,92	0,01
B6,0	842,36	842,32	842,35	842,34	0,02
B7,0	842,79	842,79	842,79	842,79	0,00
B10	844,03	844,01	844,01	844,02	0,01
B15	846,04	846,05	846,03	846,04	0,01
B20	848,07	848,05	848,04	848,05	0,02
B25	850,09	850,09	850,08	850,09	0,01

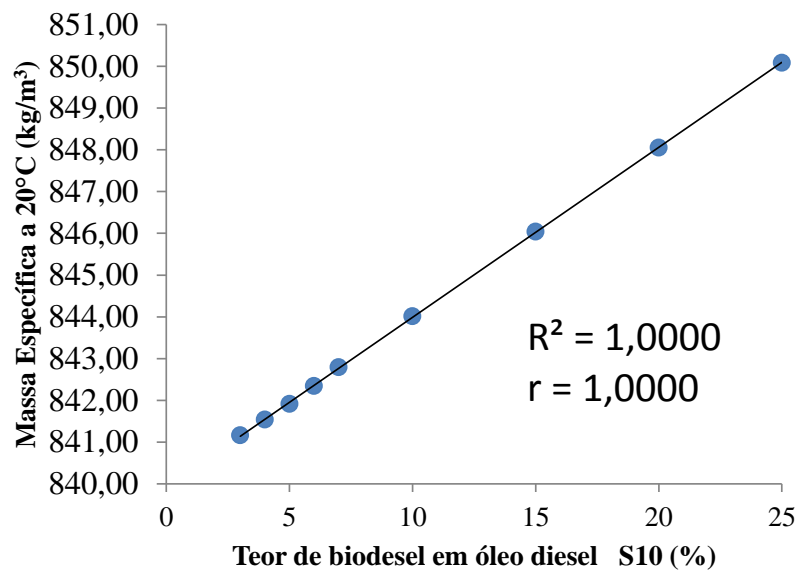


Figura 18. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S10

Com intuito de simular uma situação similar de como é feita a mistura do óleo diesel A com o biodiesel nas distribuidoras de combustíveis, preparou-se essas misturas sem agitação, onde o biodiesel foi adicionado e logo em seguida o óleo diesel.

Os resultados obtidos para estas misturas sem agitação estão apresentados na Tabela 15, e observou-se que houve repetitividade entre as medidas, e os níveis de concentração apresentaram uma linearidade adequada para construção da curva de calibração para quantificar o teor de biodiesel em óleo diesel através da medida de massa específica a 20 °C.

Tabela 15. Massa específica a 20 °C das misturas BX

Mistura BX	Massa Específica a 20 °C (kg/m ³)			Média (kg/m ³)	Estimativa do Desvio Padrão Absoluto
	R ₁	R ₂	R ₃		
B0	842,07	841,97	841,98	842,01	0,06
B3,0	842,97	842,91	842,99	842,96	0,04
B4,0	843,40	843,4	843,42	843,41	0,01
B5,0	843,82	843,78	843,80	843,80	0,02
B6,0	844,11	844,11	844,11	844,11	0,00
B7,0	844,53	844,50	844,50	844,51	0,02
B10	845,47	845,66	845,72	845,62	0,13
B15	847,74	847,70	847,66	847,70	0,04
B20	849,56	849,61	849,61	849,59	0,03
B25	851,59	851,56	851,58	851,58	0,02

Os dados da curva de calibração estão apresentados na Figura 15.

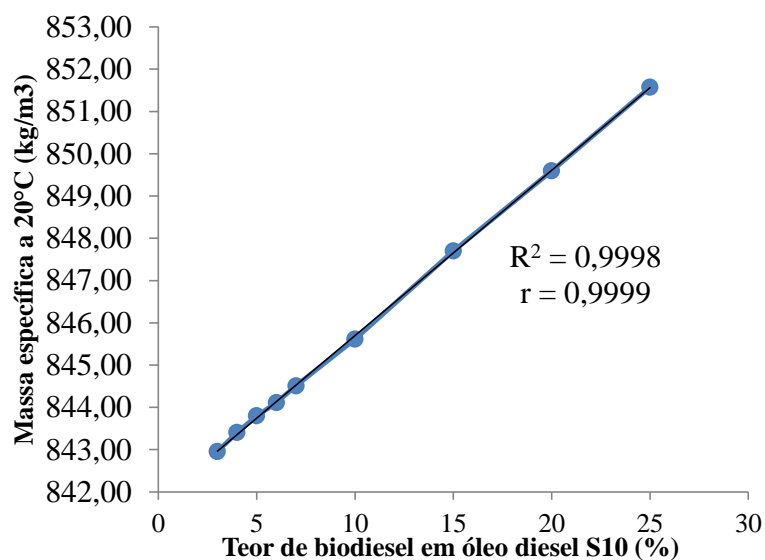


Figura 19. Massa específica em função do teor de biodiesel em óleo diesel A S10 sem agitação

5. CONCLUSÕES

Entre as técnicas avaliadas neste trabalho para a quantificação do teor de biodiesel em diesel observou-se que tanto a análise do ponto de névoa e fluidez quanto a de calorimetria exploratória diferencial não apresentaram sensibilidade linear nas proporções utilizadas para a construção da curva de calibração, tornando inviável a utilização destas técnicas.

A técnica de teor de enxofre, não é aplicável a amostras produzidas com óleo diesel com baixo teor de enxofre, tal como o S10. Sendo adequada para uso em misturas BX com elevados teores de enxofre, tal como o S1800.

Por sua vez, a determinação da massa específica a 20 °C possibilita a determinação confiável do teor de biodiesel em óleo diesel com qualquer teor de enxofre, em ampla faixa de concentração de biodiesel em óleo diesel, com pequenos intervalos entre níveis subsequentes de concentração e em qualquer uma das principais marcas e modelos de equipamentos empregados para esta finalidade.

Vale destacar que as distribuidoras de combustíveis não precisam se preocupar com a homogeneização das amostras, pois os valores de massa específica a 20 °C não se alteram significativamente, ou seja, não influenciará no resultado do teor de biodiesel no óleo diesel.

Assim, a determinação da massa específica a 20 °C é uma técnica adequada, de baixo custo, de resposta rápida e confiável, que pode ser implementada diretamente nas distribuidoras de combustíveis para a determinação do teor de biodiesel em misturas BX e que pode ser utilizada em substituição a técnica de infravermelho via norma 15568.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M., C.; de S.; PEDROZO, A.; SILVA, T. N. Atuação da petrobrás no gerenciamento da cadeia de suprimento para a usina de biodiesel de Quixadá. *Organizações Rurais & Agroindustriais*, Lavras, v. 16, n. 3, p. 277-290, 2014. Disponível em: <http://revista.dae.ufla.br/index.php/ora/article/view/847/448>. Acessado em 16 de Fevereiro de 2015.

ABNT NBR 15512: 2014. Biodiesel — Armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou óleo diesel BX.

ABNT NBR 15568:2008. Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. BIODIESEL – INTRODUÇÃO, 2014. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296648070546>> Acessado em 28 de fevereiro de 2015.

ALISKE, M. A. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2010.

BiodieselBR (a). Biodiesel no mundo. Disponível em <<http://www.BiodieselBR.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>> Acessado em 05 de março de 2015.

BiodieselBR (b). Matéria-Prima para Biodiesel. Disponível em < <http://www.BiodieselBR.com/plantas/oleaginosas/index.htm> > Acessado em 28 de fevereiro de 2015.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 32, n. 02, p. 187-192, 2010.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. de.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, V. 13, p.129-146, jan./dez. 2003.

CNT – Confederação Nacional de Transporte. Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B – Brasília: CNT, 2011. Disponível em: www.cnt.org.br/Imagens%20CNT/.../Biodiesel_COMPLETO.pdf. Acessado em 30 de janeiro de 2014.

CNT – Confederação Nacional do Transporte. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília: CNT, 2012. Disponível em: http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf. Acessado em 25 de maio de 2014.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos, 2012. Material de apoio, curso teórico/prático. Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC, INPE, São José dos Campos, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; de AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel

utilizando espectroscopia na região do infravermelho, Química Nova, vol. 31, N. 2, 421-426, 2008.

GUIMARÃES, R. Caracterização de Petróleo e Interpretação de Resultados. PETROBRAS/CENPES/PDP/AP, Rio de Janeiro, 2004.

IGLESIA, O.; MALLADA, R.; MENENDEZ, M.; CORONAS, J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. Chemical Engineering Journal. V. 131, p. 35-39, 2007.

IONASHIRO, M. Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial, Editorial GIZ, 2004.

LEI Nº 13.033, DE 24 DE SETEMBRO DE 2014. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm. Acessado em 04 de Janeiro de 2016.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. Journal of Catalysis. v.243, p. 221-228, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, Química Nova, Vol. 32, N. 6, 1596-1608, 2009.

MATTEI, L. Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e desafios, Documentos Técnico-Científicos, Vol. 41, N. 04, Outubro-Novembro, 2010.

Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 63-73. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2013

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta (Oxford)*, v. 77, p. 593-605, 2008.

MORAES, M. S. A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. R. Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: Aplicação ao biodiesel de sebo bovino, *Química Nova*, vol. 34, N. 7, 1188-1192, 2011.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de moringa oleífera Lam. *HOLOS*, Ano 28, Vol 1, 2012.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios, *Química Nova*, n. 28, 2008.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: [s.n.], 2003.

PETERNELLI, L. A. Teste de significância, Capítulo 6, INF 162. Disponível em: <<http://www.dpi.ufv.br/~peternelli/inf162.www.16032004/materiais/CAPITULO6.pdf>> Acessado em 24 de maio de 2014.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; VILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Ciência e Desenvolvimento*, n. 31. jun./dez. 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf>>. Acesso em 09 de out. 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel, Revista Virtual Química. 2011, 3 (5), 385-405. Data de Publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml. Acessado em 23 de Outubro de 2014.

Resolução ANP Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acessado em 17 de Fevereiro de 2104.

Resolução ANP nº 65, de 09.12.2011, DOU 18.05.2012. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml. Acessado em 23 de Julho de 2013.

Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES. Acessado em 22 de Abril de 2015.

SILVA, J. A. Avaliação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil – PNPB, Revista de Política Agrícola, Ano XXII – No 3 – Jul./Ago./Set. 2013.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível, Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.3, p.843-851, mai-jun, 2008.

SILVA, P. S.; ALVES, M. C. C. Como Iniciar a Validação de Métodos Analíticos. ENQUALAB – 2006 – Congresso e Feira de Qualidade em Metrologia. Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, São Paulo, 2006.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução 8ª edição norte americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOUZA, L. S. A. Avaliação experimental do desempenho de motores do ciclo diesel utilizando mistura biodiesel/diesel marítimo, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC, 2011.

SUAREZ, P.A.Z.; PINHO, D.M.M.; JR. V.O.S.; SANTOS, V.M.L.; OLIVEIRA, M.C.S.; SILVA, M.T.S.; PIZA, P.G.T.; PINTO, A.C.; REZENDE, M.J.C. Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the brazilian Market. Fuel (2014, IN PRESS).

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; DRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias Primas e tecnologias de produção. Acta Scientiae & Technicae, Volume 1, Number 1, Feb. 2013.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. VÉRTICES, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 12, n. 3, p. 17-40, set./dez. 2010.

ZUNIGA, A. D. G.; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. dos R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X. da.; ROMERO, J. T. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, V. 21, p.55-72, jan./dez. 2011.

CURRICULUM VITAE

Cárita Lorenza Santos Sousa nascida em Goiânia-GO em 07 de Fevereiro de 1983.

Em 2004, deu início a sua graduação em Química pela Universidade Estadual de Goiás, obtendo o título de Licenciada em Química, em 2008.

Em 2012 ingressou no curso de Mestrado do programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás sendo orientada pelo Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho. Durante a pós-graduação participou de um congresso nacional tendo apresentado quatro trabalhos de pesquisa, sendo todos os trabalhos relacionados à produção e de controle de qualidade de biodiesel.

Durante o mestrado recebeu diversos treinamentos em operação de equipamentos utilizados para o controle de qualidade de óleos, gorduras, biodiesel, etanol, gasolina e óleo diesel.

Além disso, durante o mestrado, em 2014 trabalhou como Gerente Técnica no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES/UFG), no programa de monitoramento da qualidade do combustível.