



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UMA MISTURA DE
DIESEL, ETANOL ANIDRO E UM BIOADITIVO COSSOLVENTE RENOVÁVEL**

Julio Barretto Cristófoli

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UMA MISTURA DE
DIESEL, ETANOL ANIDRO E UM BIOADITIVO COSSOLVENTE RENOVÁVEL**

Julio Barretto Cristófoli

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre
em Bioenergia, área de Biocombustíveis.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Júlio Barretto Cristófoli** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 19 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador/Presidente

Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro

Prof.ª Dr.ª Gisella Maria Zanin
Membro

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

C933d Cristófoli, Julio Barretto
Desenvolvimento e avaliação experimental de uma
mistura de diesel, etanol anidro e um bioaditivo
cossolvente renovável / Julio Barretto Cristófoli. --
Maringá, PR, 2018.
xi, 66 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Tecnológicas,
Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-
Graduação em Bioenergia, 2018.

1. Biocombustíveis. 2. Biocombustíveis -
Legislação. 3. Diesel. I. Pereira, Nehemias Curvelo,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro
de Ciências Tecnológicas. Departamento de Engenharia
Química. Programa de Pós-Graduação em Ciências
Bioenergia. III. Título.

CDD 23.ed. 665.3

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

“O futuro vai mostrar os resultados e
julgar cada um segundo suas realizações”

Nikola Tesla

Dedico à minha família, em especial à minha mãe Prof^a. Márcia R. P. Barretto (*in memoriam*) que sempre conduziu os passos de seus filhos com dedicação e profundo amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos, por me dar forças para superar todos os desafios que a vida me apresentou até aqui, pelas experiências adquiridas e pelos sonhos que me proporcionam semear esperança em um mundo melhor.

Agradeço a todos os envolvidos direta e indiretamente neste trabalho. Agradeço à minha família, minha mãe prof^a Márcia R. P. Barretto (*in memoriam*), referência em minha vida que proporcionou a base necessária para que eu pudesse superar todas as dificuldades, meu pai Rogério A. Cristófoli, pelo suporte e conselhos, meu irmão César Barretto Cristófoli (Pê), meu melhor amigo de todas as horas, que sempre está ao meu lado, minha madrastra Delci Mara Pereira, por todo o incentivo e ajuda sempre que precisei e minha namorada, amiga, companheira, auxiliadora, Bianca Fiorenzano, pelo amor, cuidado e carinho.

Deixo aqui meus sinceros agradecimentos ao meu orientador prof^o Dr. Nehemias Curvelo Pereira, por todo o apoio e contribuições ao longo desse estudo, ao doutorando Alexandre Diório, por seu auxílio no desenvolvimento de algumas análises laboratoriais, Rafael A. V. F. Rosiello por sua dedicada contribuição a esse trabalho na organização dos dados analisados de forma oportuna e benéfica, auxiliando em muitos momentos da pesquisa, e meu grande amigo prof^o Me. Cristian Coelho Silva, que me deu a oportunidade de conduzir juntamente com ele diversos estudos relacionados à biotecnologia, resultando em uma sociedade, denominada CELF, cuja missão é desenvolver tecnologias limpas de alto desempenho, para gerar maior produtividade e economia, na agricultura e indústria.

Aos meus amigos de UEM, Edinei A. Furquim dos Santos, Leandro de Sá Pardini, Ellen C. B. Rodrigues e todas as amigas formadas pelas outras instituições (UEL, UEPG, UNICENTRO, UFPR, UNIOESTE) construídas no decorrer do mestrado, demonstrando grande companheirismo no período em que convivemos juntos.

À Universidade Estadual de Maringá, Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT), Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), SEBRAE/PR por meio do programa SEBRAETEC e CELF.

Agradeço imensamente aos meus professores e todo o corpo docente do programa de pós graduação em Bioenergia, pelo comprometimento e o interesse em cumprir suas funções de disseminadores do conhecimento. Muito obrigado.

E por fim desejo a todos muita Paz, Amor e Felicidade. “*Dediquem-se uns aos outros com amor fraternal. Prefiram dar honra aos outros mais do que a si próprios (Romanos 12:10).*”

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UMA MISTURA DE DIESEL, ETANOL ANIDRO E UM BIOADITIVO COSSOLVENTE RENOVÁVEL

AUTOR: JULIO BARRETTO CRISTÓFOLI

ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 19 de fevereiro de 2018. 83 p.

RESUMO

A necessidade de se reduzir emissões indesejáveis e a busca por melhor desempenho nos motores veio aumentar o interesse de pesquisadores pelos biocombustíveis, em destaque aos de origens renováveis. Este estudo teve como objetivo geral desenvolver e avaliar experimentalmente uma mistura diesel/etanol pela inserção de um bioaditivo cossolvente comercial, determinando as características físico-químicas desse biocombustível alternativo, comparando os parâmetros da combustão em relação ao diesel S500. A mistura proposta foi de 50% diesel S500, 30% etanol anidro e 20% bioaditivo cossolvente comercial. A simulação das propriedades da combustão com base na composição elementar dos combustíveis analisados de maneira teórica foi realizada pelo software comercial AComb 5 Combustão Industrial Versão 5.21. A mistura ternária foi submetida aos ensaios, seguindo a legislação vigente referente ao óleo diesel A e B S500 descrita pelas normas técnicas ABNT e ASTM. O biocombustível alternativo em estudo apresentou onze parâmetros dentro dos limites estipulados pela resolução ANP N° 50 e seis que precisam ser alterados. Os parâmetros que apresentaram resultados concordantes com a resolução ANP N° 50 foram: poder calorífico, aspecto e cor, enxofre total, destilação, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento, cinzas, contaminação total, água e sedimentos e lubrificidade. Outros parâmetros não se adequaram aos limites estabelecidos por tal resolução, entre eles se destacam o ponto de fulgor, o número de cetano derivado, microrresíduo de carbono, teor de água por Karl Fischer, estabilidade oxidativa e o índice de acidez, sendo necessárias alterações como adição de promovedores de cetano, adição de antioxidantes, natural ou sintético entre outros a fim de alcançar a adequação total de seus parâmetros de combustão em relação à legislação vigente.

Palavras-chave: biocombustível, combustível, legislação, propriedades, combustão.

**DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL EVALUATION OF A DIESEL,
ANHYDROUS ETHANOL AND A RENEWABLE CO-SOLVENT BIO ADDITIVE
MIXTURE**

AUTHOR: JULIO BARRETTO CRISTÓFOLI

ADVISOR: NEHEMIAS CURVELO PEREIRA, Ph D

Master Dissertation; Bioenergy Graduation Program; State University of Maringá; Colombo Avenue, 5790, D-90; 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, approved in February 19th, 2018, 83 p.

ABSTRACT

The need to reduce undesirable emission and the seek for better performance in motors came to increase the interest of researchers for biofuels, especially the ones that are from renewable sources. This study aimed at developing and experimentally evaluating a diesel and ethanol mixture by inserting a commercial co-solvent bio additive, determining the physical-chemical characteristics of this alternative biofuel and comparing the combustion parameters in relation to S500 diesel. The proposed mixture was 50% diesel S500, 30% anhydrous ethanol and 20% commercial co-solvent bio additive. The theoretical simulation of combustion properties based on the analyzed fuel elementary composition was conducted with the commercial software Industrial Combustion Acomb 5, version 5.21. The ternary mixture was submitted to trials following the current legislation on A and B diesel S500 as described by the ABNT and ASTM technical regulations. The studied alternative biofuel showed eleven parameters within the ones stipulated by the ANP n. 50 and six which need alterations. The parameters which showed results according to the ANP n. 50 resolutions were: calorific power, aspect and color, total sulfur, distillation, specific mass, cinematic viscosity, clogging point, ashes, total contamination, water and sediments and lubricity. Other parameters did not adequate to said resolution, standing out among them the flash point, derived cetane number, carbon micro residue, water content by Karl Fisher, oxidative stability and the acidity level. Thus, alterations such as cetane promoters and natural or synthetic antioxidants addition, among others, are needed to reach full adequacy of its combustion parameters to the current legislation.

Keywords: biofuel, fuel, legislation, properties, combustion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. ÓLEO DIESEL.....	3
2.1.1. Tipos de óleo diesel	3
2.1.1.1. Óleo diesel de uso rodoviário.....	4
2.1.1.2. Óleo diesel de uso não rodoviário	6
2.1.1.3. Óleo diesel marítimo	8
2.2. ETANOL	9
2.2.1. Tipos de etanol.....	9
2.2.1.1. Etanol anidro	9
2.2.1.2. Etanol hidratado	10
2.3. MISTURAS DE ÓLEO DIESEL, ETANOL E ADITIVOS	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 MATERIAIS.....	17
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOADITIVO COSSOLVENTE COMERCIAL.....	18
3.2.1. Perfil de ácidos graxos	18
3.2.2. Poder calorífico	19
3.2.3. Índice de acidez.....	21
3.2.4. Viscosidade	21
3.2.5. Massa específica	21
3.2.6. Ponto de fulgor.....	22
3.2.8. Teor de umidade	22
3.2.9. Teor de glicerol.....	23

3.2.10. Índice de saponificação.....	23
3.2.11. Índice de iodo.....	24
3.3. ELABORAÇÃO DA MISTURA DIESEL/ETANOL ANIDRO/BIOADITIVO COSSOLVENTE.....	25
3.4. SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DA MISTURA.....	28
3.5. NORMATIZAÇÃO.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOADITIVO COSSOLVENTE.....	30
4.1.1. Massa específica	31
4.1.2. Índice de saponificação.....	32
4.1.3. Índice de iodo.....	32
4.1.4. Índice de acidez.....	33
4.1.5. Teor de umidade	33
4.1.6. Teor de glicerol.....	33
4.1.7. Ponto de fulgor.....	34
4.1.8. Poder calorífico	34
4.1.9. Perfil de ácidos graxos	35
4.1.10. Viscosidade (Reologia).....	36
4.2. SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DA MISTURA.....	38
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MISTURA.....	41
4.3.1. Poder calorífico	41
4.3.2. Aspecto/Cor	42
4.3.3. Enxofre total.....	42
4.3.4. Destilação.....	43
4.3.5. Massa específica a 20°C	43
4.3.6. Ponto de fulgor.....	44

4.3.7. Viscosidade cinemática a 40°C.....	44
4.3.8. Ponto de entupimento de filtro a frio	44
4.3.9. Número de cetano derivado (NCD)	45
4.3.10. Microrresíduo de carbono	45
4.3.11. Cinzas.....	46
4.3.12. Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C	46
4.3.13. Teor de água.....	47
4.3.14. Contaminação total	48
4.3.15. Teor de água e sedimento	48
4.3.16. Estabilidade à oxidação.....	48
4.3.17. Índice de acidez.....	49
4.3.18. Lubricidade	50
4.3.19. Discussão geral dos parâmetros	50
CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53
ANEXOS	65
ANEXO 01 - CERTIFICADO DE ANÁLISE DIESEL A S500	65
ANEXO 02 - CERTIFICADO DE ANÁLISE ETANOL ANIDRO	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mistura heterogênea entre etanol anidro e diesel S500 em proporção 1:1.	25
Figura 2 – Mistura heterogênea entre etanol anidro e diesel S500 nas proporções do trabalho anterior a adição do bioaditivo cossolvente.	26
Figura 3 – Bioaditivo cossolvente a 25 °C (A); Etanol anidro (B); Mistura entre os dois componentes em agitador magnético (C).	27
Figura 4 – Mistura de 50% diesel S500, 30% de etanol anidro e 20% de bioaditivo cossolvente com aspecto límpido e homogêneo durante todo o período de estudo.	27
Figura 5 – Taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para o bioaditivo cossolvente na faixa de temperatura de 25 a 60 °C.	37
Figura 6 – Comportamento da viscosidade dinâmica do bioaditivo cossolvente em relação a temperatura.	37
Figura 7 – Simulação da combustão do combustível diesel S500.	39
Figura 8 – Simulação da combustão da mistura ternária de diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente.	39
Figura 9 – Simulação dos gases da combustão de diesel S500.	40
Figura 10 – Simulação dos gases da combustão da mistura ternária.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do óleo diesel de uso rodoviário	4
Tabela 2 – Ponto de entupimento de filtro a frio para óleos diesel de uso rodoviário e não rodoviário	6
Tabela 3 – Especificações dos óleos diesel A S1800 e B S1800 não rodoviário.....	7
Tabela 4 – Especificações do álcool etílico combustível anidro e hidratado.....	10
Tabela 5 – Métodos de análise das características da mistura, seguindo a legislação vigente referente ao óleo diesel S500	28
Tabela 6 – Características físico-químicas do bioaditivo cossolvente.....	30
Tabela 7 – Poder calorífico inferior de alguns óleos vegetais.....	35
Tabela 8 – Composição em ácidos graxos (mg/g) obtidos por cromatografia gasosa para o bioaditivo cossolvente	35
Tabela 9 – Valores absolutos do PCI, dados em MJ/kg ⁻¹	42
Tabela 10 – Propriedades da destilação da mistura (diesel S500/etanol anidro/bioaditivo cossolvente em relação ao diesel S500 no Brasil	43
Tabela 11 – Ponto de entupimento de filtro a frio.....	45
Tabela 12 – Efetividade de antioxidantes para diferentes biodieseis.....	49

NOMENCLATURA

<i>Letras latinas</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidades</i>
A	Volume de hcl gasto na titulação da amostra	[mL]
A_x	Área no cromatograma relativa ao ácido graxo X	
A_p	Área no cromatograma relativa ao padrão interno	
B	Volume gasto na titulação do controle	[mL]
c	Teor de carbono	
f	Fator de correção da solução de hidróxido de sódio	
F_{CEA}	Fator de conversão de éster metílico/etílico para ácido graxo X	
F_{CT}	Fator de correção teórico	
h	Teor de hidrogênio	
M	Molaridade da solução de $Na_2S_2O_3$	[mol/L]
M_a	Massa amostral	[g]
M_p	Massa do padrão interno	[mg]
M_x	Massa do ácido graxo X na amostra	[mg/g _{óleo}]
m	Massa da amostra	[g]
o	Teor de oxigênio	
s	Teor de enxofre	
V_a	Volume necessário para titular a amostra	[mL]
V_b	Volume necessário para titular o branco	[mL]
V_{NaOH}	Volume da solução de NaOH utilizada na titulação	[mL]
w	Teor de umidade	

Letras gregas ***Significado***

μ	Viscosidade dinâmica
ν	Viscosidade cinemática

Siglas ***Descrições***

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHA	Butil-Hidroxi-Anisol
BHT	Butil-Hidroxi-Tolueno
CEN	Comité Européen de Normalization
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CNT	Confederação Nacional do Transporte
CTM	Centro de Tecnologia de Materiais
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DFI	Departamento de Física
DIC	Detector de Ionização de Chamas
DMA	Diesel Marítimo
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOU	Diário Oficial da União
EAC	Etanol Anidro Combustível
EHC	Etanol Hidratado Combustível

GEE	Gases de Efeito Estufa
GPIB	General Purpose Interface Bus
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	International Organization for Standardization
KF	Karl Fischer
LACAUT	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
MF	Óleos Bunker
MGO	Marine Gasoil
NBR	Norma Brasileira
NDC	Número de Cetano Derivado
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PG	Galato de Propila
POME	Éster Metílico De Óleo De Palma
SI	Sistema Internacional
TBHQ	Terc-Buti-Hidroquinona
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UFPR	Universidade Federal do Paraná
WWDF	World Wood Day Foundation

1. INTRODUÇÃO

A enorme participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia, decorrente principalmente do processo de industrialização, levou a crescente preocupação mundial com relação à poluição atmosférica pela emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂). Os impactos sobre o meio ambiente em nível local, regional e global são majoritariamente negativos. O transporte global, por meio da exploração do petróleo e seus derivados é responsável pelo consumo de grandes quantidades de energia fóssil, aumentando as emissões de CO₂ e conseqüentemente agravando a crise do clima. (SILVA *et al.*, 2003; ALTVATER, 2017).

A utilização de fontes alternativas de energia é umas das grandes prioridades atuais. Isso se dá principalmente pela preocupação com o aquecimento global, com a redução da poluição e, juntamente, com o aumento da demanda de energia nos setores de transporte, tem colocado em ênfase no mercado mundial a utilização de combustíveis derivados de fontes renováveis (RANJAN *et al.*, 2010).

O uso de biocombustíveis em larga escala já é uma realidade em diversos países, e a tendência é um aumento significativo no seu consumo (MELO, 2012). Além de substituir em parte o consumo de combustíveis fósseis, a necessidade de se reduzir emissões indesejáveis e a busca por melhor desempenho nos motores veio aumentar o interesse dos pesquisadores pelos biocombustíveis, em destaque aos de origens renováveis (FERNANDES, 2011).

A Confederação Nacional do Transporte (CNT), em 2012, abordou o tema sobre a problemática do poder de poluição do óleo diesel, incluindo impactos na saúde e no meio ambiente. Tal estudo destacou o enxofre como um dos principais problemas relacionados à utilização do óleo diesel como combustível, explicando que tal elemento, em contato com a água, forma ácido sulfúrico que contribui com o aumento da corrosão de partes metálicas do motor, aumentando assim a emissão de materiais particulados e poluentes primários como SO₂, SO₃ e óxidos de enxofre, acarretando grandes prejuízos à saúde humana e ao ambiente.

Uma alternativa para reduzir esses riscos é a adição de biodiesel ao óleo diesel, proporcionando um ganho pela redução das emissões de poluentes, particulados e de dióxido de carbono, sendo o percentual de redução deste último dependente da condição de operação e do motor no qual a mistura é empregada (BUENO, 2003).

Na busca por combustíveis que agridam menos o meio ambiente, as atenções dos pesquisadores se voltaram para mistura álcool-diesel, uma alternativa para reduzir os riscos além de proporcionar um ganho pela redução das emissões de poluentes, particulados e de

dióxido de carbono, sendo o percentual de redução deste último dependente da condição de operação e do motor no qual a mistura é empregada. Porém, a necessidade de elevados teores de estabilizantes, aumentando assim o custo final do produto, limitou o desenvolvimento desses estudos. Contudo, na década de 1990, em função das crescentes exigências ambientais, foi despertado o interesse de novos estudos para o desenvolvimento de aditivos estabilizantes mais eficazes e econômicos (LEÃO, 2002).

Nesse contexto, o presente trabalho pretende contribuir com a demanda por estudos que avaliem, de forma detalhada, as características no uso de um biocombustível, relacionando parâmetros da combustão e fatores ambientais como alternativa viável. Apresentando a necessidade de estudos comparativos entre as combustões diesel e misturas diesel/etanol empregando biotecnologias limpas.

Desta forma, este estudo tem como objetivo geral desenvolver e avaliar experimentalmente uma mistura diesel/etanol pela inserção de um bioaditivo cossolvente comercial, determinando as características físico-químicas desse biocombustível alternativo, comparando os parâmetros da combustão em relação ao diesel S500. Para alcançar esse objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram avaliados:

- Padronizar a mistura diesel/etanol/bioaditivo cossolvente comercial por meio de ensaios de caracterização físico-químicos;
- Avaliar o método adequado para a mistura, relacionando a ordem dos produtos, temperatura de operação e agitação dos combustíveis diesel/etanol e do bioaditivo cossolvente;
- Realizar ensaios da mistura estabelecidos pelas normativas nacionais referente ao diesel S500, seguindo a legislação vigente para a utilização de combustíveis em motores ciclo diesel.

A apresentação da dissertação está dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo é referente à introdução, a importância do seu estudo e os objetivos a serem atingidos. No capítulo 2 segue a fundamentação teórica e revisão bibliográfica. Os materiais e métodos utilizados são descritos no capítulo 3. No capítulo 4 são avaliados e discutidos os resultados experimentais. Em seguida, no capítulo 5 é apresentada a conclusão. Finalmente o capítulo 6 contém as referências bibliográficas utilizadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é constituído predominantemente de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 8 a 28 átomos de carbono na cadeia (MENEZES, 2009), com ponto de ebulição entre 200 e 360°C, oriundo da destilação do petróleo, por processos de síntese ou craqueamento catalítico a baixas temperaturas. Normalmente este combustível é obtido por destilação atmosférica e a vácuo. Tem poder calorífico médio (ou calor de combustão) de 10.688 kcal/kg (CARDOSO *et al.*, 2006).

O óleo diesel é utilizado principalmente em motores de ciclo diesel no transporte rodoviário, e em menor escala em transporte marítimo e geração de energia elétrica. Também é utilizado na forma de queima direta em pequenas instalações industriais devido à facilidade de seu manuseio, em comparação com os óleos combustíveis (PÉREZ, 2007).

É de essencial importância para um bom funcionamento de um motor diesel, que o combustível atenda aos seguintes requisitos de qualidade: boa qualidade de ignição; vaporizar-se adequadamente no interior da câmara de combustão; queimar de forma limpa e completa; proporcionar boa partida a frio do motor; ser estável à oxidação; não ser corrosivo, permitindo maior tempo de vida às peças do motor; apresentar ausência de água e/ou materiais em suspensão; oferecer segurança no manuseio e no armazenamento (QUELHAS *et al.*, 2011).

2.1.1. Tipos de óleo diesel

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP N°. 50 de 23 de dezembro de 2013 e ANP N°. 52, de 29 de dezembro de 2010 - DOU 30.12.2010, pode-se distinguir o óleo diesel S10, S50 e S500 de uso rodoviário (veículos automotivos, máquinas agrícolas, máquinas de construção, máquinas industriais), óleo diesel S1800 de uso não rodoviário (mineração a céu aberto, transporte ferroviário, usinas termoelétricas) e o óleo diesel marítimo (embarcações).

O setor de transporte é responsável por mais de 70% das emissões de aerossóis carbonosos na Europa, com impactos similares advindos de combustíveis de uso rodoviário e não rodoviário (POPOVICHEVA *et al.*, 2015).

2.1.1.1. Óleo diesel de uso rodoviário

Desde 2013, o óleo diesel A S50 e B S50 foi substituído integralmente pelo S10 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substitui o óleo diesel S1800. Desta forma, o Brasil usa, desde 2014, apenas os combustíveis S10 e S500 para uso rodoviário, tendência mundial da diminuição de emissões de compostos enxofrados (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

As propriedades e especificações do óleo diesel rodoviário dos tipos A S10 e B S10, com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg e A S500 e B S500, com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg, são regulamentados pelo Regulamento Técnico ANP N°. 4/2013, por meio da RESOLUÇÃO ANP N°. 50 de 23 de dezembro de 2013. A adição de biodiesel no diesel será estabelecida pela legislação em vigor, para o diesel do tipo B S10 e B S500, por meio da RESOLUÇÃO ANP N°. 30 de 23 junho de 2016 que estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, nos termos dos incisos I, II e III do art. 1º da Resolução do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE nº 03, de 21 de setembro de 2015.

As especificações do óleo diesel de uso rodoviário são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1– Especificações do óleo diesel de uso rodoviário

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A E B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)	-	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-	(3)	Vermelho (4)		
Cor ASTM, máx. (5)	-		3,0	14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (6)	% volume		(7)	15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (21)	mg/kg	10,0 (8)	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (9) D7220
		-	500	14533 (9)	D2622 D4294 (9) D5453 D7039 D7220

Capítulo II - Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0		
90% vol., recuperados		-	Anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	7148	D1298
		(10)		14065	D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C		38,0	7974	D56
				14598	D93
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		(11)	14747	D6371
Número de cetano, mín. ou	-	48	42 (12)	-	D613
Número de cetano derivado (NCD), mín.					D6890
					D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa		0,25	14318	D524
Cinzas, máx.	% massa		0,010	9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-		1	14359	D130
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500	-	D6304
					EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% volume	-	0,05	-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (9) (15), máx.	% massa	11	-	-	D5186
					D6591
					EN 12916
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100mL	2,5	-	-	D2274 (17)
					D5304 (17)
Índice de Acidez (24)	mg KOH/g	Anotar	-	14248	D664
					D974
Lubricidade, máx.	µm		(18)		ISO 12156
					D6079
Condutividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)	-	D2624
					D4308

Fonte: Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013 – DOU 24.12.2013.

Os limites para o ponto de entupimento de filtro a frio são apresentados na Tabela 2 de acordo com as unidades da federação.

Tabela 2 – Ponto de entupimento de filtro a frio para óleos diesel de uso rodoviário e não rodoviário

Unidades da Federação	Limite máximo de, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP, MG e MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF, MT, ES, RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR, SC, RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

Fonte: Resolução ANP N° 50 de 20 de dezembro de 2012.

2.1.1.2. Óleo diesel de uso não rodoviário

A resolução que tem por objetivo regulamentar a especificação do óleo diesel no uso não rodoviário e também o controle de qualidade desse combustível, de acordo com as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP N°. 8/2012, é a RESOLUÇÃO ANP N°. 45 de 20 de dezembro de 2012. Os usos não rodoviários abrangidos por essa resolução referem-se aos veículos e equipamentos empregados no transporte ferroviário, na extração mineral e na geração de energia elétrica.

O óleo diesel não rodoviário pode ser classificado, segundo a mesma resolução, em duas maneiras: óleo diesel A S1800 e B S1800. O primeiro é produzido a partir de processos utilizados no refino de petróleo e nas centrais de matérias-primas petroquímica, não apresenta adição de biodiesel e apresenta um teor de enxofre máximo de 1800 mg/kg, já no segundo há uma adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente destinado aos seus usos não rodoviário (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2012).

A comercialização de óleo diesel B S1800 fica autorizada para a geração de energia elétrica somente quando o adquirente for outorgado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) como produtor independente de energia ou Serviço Público, para o transporte ferroviário e para extração mineral considerada a céu aberto a autorização é feita pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Para as demais atividades como extração mineral subterrânea e geração de energia elétrica que não se enquadre no disposto acima, deverá ser comercializado o óleo diesel B S500 de uso rodoviário (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2012).

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) do Comité Européen de Normalisation (CEN) ou International Organization for Standardization (ISO) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2012).

As especificações do óleo diesel de uso não rodoviário são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações dos óleos diesel A S1800 e B S1800 não rodoviário

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	
			ABNT NBR	ASTM/E N
Aspecto (2) (10) (11)	-	Límpido e isento de impurezas	14954	D4176
Cor Visual	-	(3)	-	-
Cor ASTM, máx.	-	3,0	14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (4)	% volume	(5)	15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (9)	mg/kg	1800	14533	D2622 D4294 D5453
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	7974 14598	D56 D93 D3828 D7094
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	2,0 a 5,0	10441	D445
Destilação				
10% vol., recuperados		Anotar		
50% vol., recuperados	°C	245,0 a 310,0	9619	D86
85% vol., recuperados, máx.		370,0		
90% vol., recuperados		Anotar		
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(6)	14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	42 (7)	-	D613 D6890 D7170

Resíduo de carbono Ramsbot- tom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25	14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010	9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	D130
Teor de Água, máx. (4)	mg/kg	500	-	D6304 EN ISO 12937
Condutividade elétrica, mín. (8)	pS/m	Anotar	-	D2624 D4308

Fonte: Resolução ANP Nº 45, de 20.12.2012 – DOU 21.12.2012.

2.1.1.3. Óleo diesel marítimo

A maior parte dos óleos combustíveis destinados a embarcações são de origem não renovável, e podem ser classificados em dois tipos: os residuais ou óleos combustíveis marítimos, ou ainda bunker (MF), são produzidos a partir das frações pesadas da destilação (resíduos) e outros óleos diluentes, e os produzidos a partir das frações mais leves do processo de refino (gasóleos atmosféricos, majoritariamente) são chamados de diesel marítimo, DMA ou marine gasoil (MGO). O diesel marítimo é utilizado prioritariamente nos sistemas auxiliares de geração de energia ou de emergências das embarcações. Podendo ser usada em motores principais de propulsão apenas em embarcações de médio e pequeno porte (PETROBRÁS, 2014).

Os requisitos de qualidade do óleo diesel rodoviário e do diesel marítimo diferem em apenas dois aspectos: o diesel marítimo possui uma menor exigência de qualidade de combustão do que o óleo diesel automotivo, avaliada pelo número de cetano, por ser utilizado em motores de maiores dimensões e mais lentos, porém em segundo momento, possui um requisito de segurança no armazenamento (ponto de fulgor) mais crítico que o óleo diesel, proporcionando maior segurança no manuseio e estocagem sem risco de inflamabilidade (PETROBRÁS, 2014).

2.2. ETANOL

O governo brasileiro, em 1975, deu início ao programa Proálcool, com financiamentos, subsídios e isenção de impostos no setor para alavancar a produção das usinas de açúcar com o intuito de estimular o uso do etanol como combustível e conseqüentemente minimizar os gastos com barris de petróleo que estava em alta na época. Além dos automóveis a álcool, que foram produzidos de 1975 a 2000, o governo aprovou a mistura de etanol na gasolina de 1,1% para 25% em cada litro de combustível (MASIERO e LOPES, 2008).

No ano de 2011, o Brasil permanecia como o segundo maior produtor mundial de etanol combustível (392 mil barris/dia), ocupando a mesma posição como consumidor (332 mil barris/dia), demonstrando certa autossuficiência nesse tipo de biocombustível (SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA, 2014).

Sendo um líquido incolor, volátil, de odor característico, miscível com a maioria de líquidos de baixa massa molar, especialmente a água, com a qual é solúvel em todas as proporções devido às suas características similares. Pode ser fabricado por duas formas: bioquímica (fermentação de açúcares) ou química, principalmente pela hidratação de etileno, encontrando neste caso aplicações restritas, como combustível e outros produtos industriais não destinados ao consumo humano (PÉREZ, 2007).

2.2.1. Tipos de etanol

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP N° 19 de 15 de abril de 2015 DOU 16.4.2015 - REPUBLICADA DOU 17.4.2015 - REPUBLICADA DOU 20.4.2015, pode-se distinguir o Etanol Anidro Combustível (EAC) e o Etanol Hidratado Combustível (EHC). As propriedades e especificações do EAC apresenta teor alcoólico com no mínimo 99,3%/massa e o EHC de 92,5 a 94,6%/massa. Teor de etanol mínimo no EAC é de 98% vol. e EHC de 94,5 % vol.

2.2.1.1. Etanol anidro

O álcool etílico anidro combustível (AEAC) ou absoluto é aquele que está praticamente isento de água, no qual a concentração mínima é de 99% em volume (98,4% em massa). É utilizado em aplicações industriais como reativo ou solvente, onde a principal aplicação do álcool anidro como combustível está na forma de aditivo à gasolina. A gasolina

usada no Brasil contém 27% em volume desse combustível. O fato de o álcool anidro ser uma substância praticamente pura contribui para um maior poder calorífico comparado ao álcool etílico hidratado. Entretanto, demanda maior número de etapas e adição de novos produtos, em sua fabricação, para melhorar sua concentração, o que gera um aumento no seu custo de produção, além de requerer um maior investimento na implantação das destilarias (PÉREZ, 2007).

2.2.1.2. Etanol hidratado

Diferentemente do etanol anidro, utilizado normalmente como componente da mistura na formação da gasolina C, o etanol hidratado é comercializado no Brasil como um combustível de uso rodoviário, disponibilizado diretamente nas bombas dos postos de serviço (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2017).

O carro movido a etanol hidratado perdeu competitividade em relação aos carros à gasolina dez anos após o início do programa Proálcool, em 1980, devido à redução da interferência do governo nesse mercado. Redução esta que desmotivou a produção de etanol, devido ao aumento da produção interna de petróleo concomitantemente à queda dos preços internacionais, o que estimulou a agroindústria canavieira para fabricação de açúcar para exportação. Apesar das reduções dos subsídios adquiridos pelo programa, o etanol sobreviveu ao mercado interno graças à obrigatoriedade do uso de álcool na mistura com gasolina e principalmente, a partir de 2003, com o lançamento dos carros flexíveis ao combustível, que alavancaram a cadeia de produção e consumo desse biocombustível (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2010).

As especificações do álcool anidro combustível e do etanol hidratado combustível são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações do álcool etílico combustível anidro e hidratado

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM/E N/ISO
Aspecto (3)	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(4)	(5)	Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866 16047	ISSO 17315

Capítulo II - Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Condutividade elétrica, máx. (6)	μS/m	300		10547	ISSO 17308
Massa específica a 20°C (7)	kg/m ³	791,5 máx.	805,2 a 811,2	5992	D4052 15639
Teor alcoólico (7) (8) (9)	% massa	99,3 mín.	92,5 a 94,6	5992	- 15639
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (10)	% volume	98,0	94,5	16041	D5501
Teor de água, máx. (10)	% massa	0,7	7,5	15531	E203 15888 E1064
Teor de metanol, máx. (10)	% volume		0,5	16041	-
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL		5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume		3	13993	-
Teor de cloreto, máx. (14)	mg/kg		1	10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (15)	mg/kg		4	10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (15)	mg/kg		5	11331	-
Teor de sódio, máx. (15)	mg/kg		2	10422	-
Teor de cobre, máx. (16)	mg/kg	0,07	-	11331	-
Teor de enxofre, máx. (17) (18)	mg/kg		Anotar	-	D5453 EN 15485 EN 15486 EN 15837

Fonte: Resolução ANP N° 19, de 15.4.2015 – DOU 16.4.2015 – Republicada DOU 17.4.2015 – Republicada DOU 20.4.2015.

2.3. MISTURAS DE ÓLEO DIESEL, ETANOL E ADITIVOS

Dentre as propriedades importantes das misturas biocombustíveis, estão, massa molar, poder calorífico inferior (PCI), viscosidade cinemática, inflamabilidade, lubricidade, fluidez, número de cetano, volatilidade, estabilidade de oxidação, calor latente de evaporação e ligação de oxigênio na mistura (RAKOPOULOS *et al.*, 2015).

Estudos relatam que a combustão de duplo combustível de gás natural em misturas com diesel tem vantagens de aumento de eficiência, redução de fumaça e emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Pode-se esperar vantagens semelhantes para a combustão de duplo combustível de etanol e diesel. Na verdade, muitos pesquisadores têm estudado o duplo combustível de etanol e diesel em vários tipos de motores (HIMABINDU *et al.*, 2008; SPLITTER *et al.*, 2011).

A presença de etanol gera diferentes modificações físico-químicas nos combustíveis fósseis, notadamente a redução do índice de cetano, da viscosidade e do calor bruto. Várias possibilidades podem ser consideradas para compatibilizar a tecnologia de um motor diesel com as propriedades dos combustíveis à base de etanol como o aumento da taxa de compressão do motor para 28:1, enquanto nos motores ciclo diesel convencionais a taxa de compressão mais comum é de 18:1; maior capacidade volumétrica dos bicos injetores e o emprego de materiais resistentes ao etanol, devido a corrosão (DE CARO *et al.*, 2001; LASCALA, 2011).

Da Silva (2005) desenvolveu aditivos para aumentar a miscibilidade em misturas óleo diesel e etanol (10% v/v). Os melhores efeitos foram representados pela diminuição das temperaturas de separação de fases e obtidos por misturas de ácidos graxos e aminas. As alterações do número de cetano, que apresentaram reduções inferiores a 10%, foram corrigidas com a adição de pequenas quantidades de um melhorador do cetano (nitrato 2-etil-hexila).

Um surfactante ou um emulsionante deve ser usado para prevenir a separação de etanol do diesel, isso ocorre devido a sua composição por moléculas de cadeias carbônicas longas (hidrofóbicas) com um grupo hidrofílico em uma de suas extremidades, o que permite o surfactante interagir tanto com substâncias polares quanto apolares, através de um processo chamado emulsificação. O biodiesel também pode ser utilizado como aditivo para estabilizar misturas de diesel e etanol (DE CARO *et al.*, 2001; LAPUERTA *et al.*, 2007).

Estudos realizados por Lapuerta, *et al.*, (2007), mostram que quantidades de 10% de etanol no diesel causaram efeitos poucos significativos no rendimento do motor quando relacionado com o diesel comercial. Os autores também relataram a necessidade de aditivos para incrementar o índice de cetano, e cossolventes para assegurar a estabilidade da mistura, e o “re-design” no sistema de partida, provocaria melhores resultados no desempenho e nas emissões.

A mistura do álcool no óleo diesel, sem a adição de aditivos, é o método mais simples para o uso de combustível alternativo em motores de ignição por compressão.

Entretanto, essa técnica só é aplicável para o etanol em baixas concentrações, devido à limitada miscibilidade do metanol no diesel (EGUSQUIZA, 2011).

Estudos realizados por Hussan *et al.*, (2013), mostram que a adição de 6% de etanol com o éster metílico de óleo de palma (POME) como aditivo reduz a viscosidade em misturas ternária com biodiesel-etanol-diesel em proporções variáveis (0 a 30%). Propriedades de fluxo frio (tal como, ponto de fluidez) destas misturas ternárias melhorou e a porcentagem de etanol acrescentado não afetou negativamente a estabilidade de oxidação e corrosividade. O etanol tende a reduzir significativamente o ponto de inflamação, mas a inflamabilidade da mistura ternária é classificada como Classe II, semelhante ao do diesel. O número de cetano é reduzido em misturas com etanol.

Padala (2013), realizou uma abordagem convencional do uso de etanol em um motor de ignição por faísca, demonstrando um potencial de utilização do etanol em um motor diesel utilizando a estratégia da combustão de duplo combustível onde o etanol é injetado no coletor de admissão e o diesel é injetado diretamente na câmara de combustão. O autor constatou que o efeito da posição do injetor de combustível em fenômenos globais, como a pressão em cilindros, a taxa de liberação de calor aparente e a pressão média são menos significativos do que o efeito da fração de energia do etanol. No entanto, o limite de disparo do acendimento mostra diferença mensurável de tal modo que a posição mais perto do injetor de combustível e válvulas de admissão resulta em fração de energia de etanol 10% maior do que a posição a montante. A partir das medições da pressão dentro do cilindro, verificou-se que o aumento da fração de energia do etanol do motor aumenta a eficiência de até 10%, até que é limitada pela falha de ignição. Os resultados são comparados com diesel em única operação com diferentes horários de injeção, a fim de explicar se o aumento da eficiência é devido à integração progressiva combustão ou melhor combustão associado a rápida queima de etanol.

Rakopoulos *et al.*, (2014) avaliaram os efeitos da utilização de misturas de combustível diesel com óleo de algodão, biodiesel, etanol, n-butanol e éter-dietil, sobre a combustão e as emissões de um padrão experimental, monocilíndrico, quatro tempos de alta velocidade, injeção direta, motor diesel, medidas as tomadas de fuligem e emissões de gases do escape, temperatura e consumo de combustível. Os resultados obtidos pelos autores a respeito das misturas foram: Atraso da ignição ligeiramente diminuído para o óleo vegetal ou misturas de biodiesel ao diesel e ligeiramente aumentadas para os três casos de combustível diesel de biocombustíveis, mais notavelmente para as misturas de éter dietílico; A temperatura do cilindro é maior no início da combustão e mais baixo depois no curso de expansão para o óleo vegetal ou suas misturas de combustível diesel biodiesel. A temperatura nos casos de mistura

de combustível diesel e n-butanol são ligeiramente reduzidos, sendo ainda mais reduzidos para a mistura de éter dietílico onde as temperaturas do cilindro se tornam maiores durante as etapas finais da combustão; Redução de opacidade de fumaça com todos os biocombustíveis; Redução de óxidos de nitrogênio emitidos com todo o combustível diesel de biocombustível.

Murthy *et al.*, (2015) realizaram uma investigação experimental com a solubilidade e as propriedades físicas de misturas de etanol, diesel e a aplicação destas misturas em parâmetros de desempenho do motor e a densidade de fumaça. As misturas testadas foram de 10% a 25% de etanol por volume com 5% do aditivo butanol. Concluíram que o etanol não pode ser misturado com diesel sem o auxílio de aditivos, tais como butanol. As misturas testadas, 10%, 15%, 20% e 25% de etanol (em volume) com diesel eram separadas em duas camadas. A adição de 5% de butanol às misturas aumentou a estabilidade para 25 dias sem o problema da separação de fases.

Cristófoli *et al.*, (2016) por meio de um software comercial de simulação da combustão, o AComb 5 Combustão Industrial Versão 5.21, comparou o desempenho na combustão de combustíveis derivados de petróleo e formulações de biocombustíveis para aplicação industrial, analisando o poder calorífico superior e inferior, em kcal/kg, a taxa de emissão de CO₂ e SO₂, em t/GJ, e o teor dos gases, O₂, N₂, H₂O, CO₂ e SO₂ gerados na combustão. Os autores testaram três amostras, diferenciando-se no percentual de combustíveis renováveis utilizados na mistura. A primeira composta por 33% de combustível de origem renovável e 67% não renovável, a segunda com 70% de renovável e 30% não renovável e a terceira com 100% de combustível renovável. As formulações de biocombustíveis estudadas ainda não podem ser utilizadas como fonte exclusiva para produção de energia no setor industrial de alta demanda de energia, no entanto, tais formulações se apresentaram como alternativas energéticas eficientes para alguns processos industriais como indústria alimentícia, fundições, aviários, entre outras que não necessitam de altos valores de calor proveniente da queima de combustíveis em seus processos, além de trazer benefícios ambientais relativos às emissões de GEE gerados, como pode ser constatado pelos resultados de desempenho frente à combustão simulada.

Ashok & Saravanan (2007) estudaram o desempenho e as características das emissões de um motor diesel usando um combustível emulsionado com uma relação de 70% diesel e 30% de etanol e um tensoativo Span-80 e depois, neste mesmo combustível, foi adicionado 10% de éter etílico. Os ensaios de consumo específico de combustível e emissões foram obtidos para diesel puro, diesel emulsionado e a emulsão aditivada com éter etílico. De acordo com os resultados, o combustível emulsionado aditivado apresentou aumento de

eficiência térmica ao freio e reduziu o consumo específico de combustível, a densidade de fumaça, partículas em suspensão, e NO_x, quando comparado ao diesel puro e ao combustível emulsionado. O combustível emulsionado quando comparado ao diesel puro, apresentou acréscimo nos óxidos de nitrogênio e redução nas demais emissões.

Lapuerta *et al.*, (2008), avaliaram as emissões de poluentes e o consumo específico de um motor diesel utilizando etanol anidro misturado ao diesel convencional, nas proporções de 10% em volume de etanol no diesel. As emissões foram medidas, em cinco condições de estado estacionário, para veículos leves, por meio de um sistema instrumental conectado a um dinamômetro; o material particulado foi obtido por distribuição de tamanho de partículas; e o consumo de combustível foi medido usando uma balança gravimétrica. Os resultados dos ensaios de emissões foram comparados com o diesel puro. Os pesquisadores comprovaram que a utilização deste componente renovável no diesel prevê uma redução significativa nas emissões de particulados, sem aumento substancial de outros gases poluentes, o que o torna útil, pois contribui para a adequação às legislações européias e impede o acréscimo de particulados causados pelos transportes, principalmente os com motores diesel.

O efeito de misturas etanol/diesel foram avaliados nas características da combustão e das emissões de um motor diesel de quatro cilindros com sistema de injeção common-rail e as características gerais da pulverização, tais como penetração do bico, do ângulo e do cone de injeção, com relação à concentração da mistura de etanol. As imagens de injeção e de pulverização foram obtidas por uma câmara de alta velocidade (Photron, Fastcam-APX RS) com uma lâmpada de filamento de halita (Photron, HVC-SL). As emissões foram medidas em um analisador de emissões. Os combustíveis usados foram diesel puro, misturas diesel/etanol/biodiesel nas proporções de (80/10/10 e 70/20/10) e etanol puro. Os resultados mostraram poucas diferenças quanto à injeção e a pulverização dos combustíveis, sendo que o diesel puro teve uma maior penetração. As emissões de NO_x diminuíram quando a proporção de etanol aumentou na mistura. Em relação às emissões de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, as misturas contendo etanol aumentaram, mas quando a carga do motor foi crescendo as emissões destes gases foram diminuindo (PARK *et al.*, 2011).

As emissões e a eficiência da combustão de misturas diesel/etanol nas proporções de 10, 20 e 30% de etanol no diesel e compararam ao diesel convencional. O motor utilizado para realização dos ensaios foi um motor ciclo diesel, monocilíndrico, quatro tempos, refrigerado a água. A rotação do motor foi variada de 800 a 2000 rpm, em intervalos de 200 rpm. Os resultados de potência em função da rotação foram menores, em média 1,5%, para as misturas contendo etanol. Em relação às emissões, os resultados só foram significativos para

adições de etanol no diesel acima de 14%. Os resultados das emissões mostraram reduções significativas de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos não queimados para misturas contendo 30% de etanol no diesel. As emissões de óxidos de nitrogênio foram maiores para as misturas de etanol/diesel em relação ao diesel nas rotações de 800 a 1200 rpm, mas para as demais rotações as emissões de NOx foram menores. Os pesquisadores concluíram que as misturas acima de 14% de etanol minimizam emissões de gases poluentes (ZHIQIANG *et al.*, 2011).

Fang *et al.*, (2013) compararam misturas de etanol-diesel-biodiesel com misturas de diesel-biodiesel e diesel puro. As misturas de etanol-diesel-biodiesel tem emissões de NOx mais baixas devido a menor temperatura de combustão, resultante do maior calor latente de vaporização. A temperatura de combustão mais baixa também leva a maiores emissões de hidrocarbonetos (HC) e CO. As emissões de fumo para misturas de etanol diminuem devido ao maior teor de oxigênio e atraso de ignição mais longo, além do impacto favorável desse oxigênio na redução da emissão de fumos para altas cargas. A adição de etanol (20% v/v) em motores diesel pode reduzir o número de cetano da mistura do combustível e, portanto, aumentar o atraso da ignição, o que permite mais tempo para vaporização do combustível e, conseqüentemente, proporciona uma melhor homogeneização da mistura ar - combustível. Além disso, a presença do oxigênio contido no etanol pode suprimir a formação de fuligem. Assim, a combinação de etanol-diesel-biodiesel podem ser uma estratégia adequada para controlar as emissões de NOx e emissões de fumaça.

O uso da mistura de diesel/etanol/cossolvente como combustível sem ésteres metílicos de ácidos graxos mostrou boas propriedades físico-químicas. O combustível reduz emissões de particulados, enquanto as emissões de substâncias nocivas testadas foram no mesmo nível como para o óleo diesel. A mistura etanol, 2-etil-1-hexanol, diesel sem ésteres metílicos de ácido graxo tem impacto positivo nas prejudiciais quantidades de substâncias nos gases de escape devido à presença de oxigênio nas moléculas. No entanto, o uso deste combustível nos transportes necessita de mais estudos sobre a frota de veículos (ODZIEMKOWSKA *et al.*, 2016).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver e avaliar experimentalmente uma mistura diesel/etanol pela inserção de um bioaditivo cossolvente comercial, determinando as características físico-químicas desse biocombustível alternativo, comparando os parâmetros da combustão em relação ao diesel S500.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os produtos utilizados nas análises foram doados por empresas que compactuam do interesse no desenvolvimento de alternativas eficientes ao segmento automotivo. O diesel S500 e o etanol anidro foram doados por um terminal marítimo localizado no porto de Paranaguá/PR, seguindo critérios de análises da controladora fornecedora do laudo dos combustíveis e o bioaditivo cossolvente comercial pela empresa CELF – Energias Renováveis e Bioenergia, situada na cidade de Campo Mourão/PR.

Os laudos contendo as propriedades dos combustíveis diesel S500 e etanol anidro foram fornecidos pelas empresas doadoras e são apresentados nos Anexos 1 e 2.

A determinação das propriedades físico-químicas do bioaditivo cossolvente comercial, como perfil de ácidos graxos, poder calorífico, índice de acidez, viscosidade, massa específica, ponto de fulgor, teor de umidade, índice de saponificação e teor de iodo são fundamentais para possibilitar o planejamento experimental e caracterizar de forma eficiente e normalizada a mistura proposta.

Os ensaios de caracterização do bioaditivo cossolvente comercial foram realizados no Laboratório de Processos de Separação (DEQ/UEM). Todos os reagentes utilizados nas análises do bioaditivo cossolvente comercial são de grau analítico e fornecidos pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM.

A mistura entre os combustíveis analisados – diesel S500, etanol anidro e o bioaditivo cossolvente comercial – foi planejada de forma a maximizar a possibilidade de aplicação futura em motores ciclo diesel, minimizar os impactos ambientais, a fim de apresentar relações de custo/benefício aceitas pelo mercado consumidor.

Foram avaliadas todas as combinações entre os componentes da mistura. Relacionando a ordem dos produtos, temperatura de operação e agitação dos combustíveis diesel S500, etanol anidro e do bioaditivo cossolvente comercial.

Foram utilizados 2,5 litros de diesel S500 (50%), 1,5 litros de etanol anidro (30%) e 1 litro de bioaditivo cossolvente comercial (20%) para elaboração de uma amostra de 5 litros para análises no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT/UFPR) e Centro de Tecnologia de Materiais (CTM/TECPAR), submetidos às análises seguindo a legislação vigente para o óleo diesel S500.

3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOADITIVO COSSOLVENTE COMERCIAL

A seguir estão relacionados os procedimentos utilizados para a determinação das propriedades do bioaditivo cossolvente comercial promotor da mistura entre os combustíveis.

3.2.1. Perfil de ácidos graxos

A composição em ácidos graxos totais contidos no bioaditivo cossolvente comercial foi determinada por meio da técnica de cromatografia a gás com detector de chama. A detecção não ocorreu nos ácidos graxos da amostra propriamente dita, mas sim nos seus ésteres metílicos.

Desse modo, para a esterificação da amostra foi necessário pesar 50 mg do bioaditivo em um tubo de ensaio. Ao tubo foram adicionados 400 µL de solução do padrão interno (ácido tricosanoico 99%) e 4,0 mL de solução NaOH:CH₃OH (1:2). Vedou-se o tubo e o mesmo foi aquecido em banho maria a, aproximadamente, 100 °C por 5 minutos. Resfriou-se o tubo em água corrente. Adicionou-se 5,0 mL de solução esterificante (8 g NH₄Cl, 240 mL metanol e 7,5 mL H₂SO₄ concentrado) e repetiu-se a etapa de aquecimento/resfriamento. Então, foi adicionado 4,0 mL de solução saturada de NaCl e agitou-se o tubo por 30 segundos. Na sequência, 2,0 mL de isooctano foram adicionados e a mistura foi agitada por mais 30 segundos. O frasco foi deixado em repouso na geladeira por 24 horas e, após, centrifugado por 2 min à 1000 rpm. O sobrenadante foi injetado no cromatógrafo a gás para análise. Esta metodologia foi descrita por Hartman e Lago (1973).

A metodologia de padronização interna empregada foi descrita por Visentainer e Franco (2006) utilizando o éster do ácido tricosanoico 99% da Sigma-Aldrich como padrão e a massa de ácido graxo foi determinada por meio da Equação 1.

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a} \quad (1)$$

em que:

M_x = massa do ácido graxo X na amostra (mg/g_{óleo});

M_p = massa do padrão interno (mg);

M_a é a massa amostral (g);

A_x = área no cromatograma relativa ao ácido graxo X (-);

A_p = área no cromatograma relativa ao padrão interno (-);

F_{CT} = fator de correção teórico (-);

F_{CEA} = fator de conversão de éster metílico/etílico para o ácido graxo X (-).

O cromatógrafo utilizado foi do Laboratório de Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química (UEM), marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chamas (DIC). A coluna capilar, própria para análise de ácidos graxos, foi BP-X70-SGE de 30 m x 0,25 mm. Gás hélio foi empregado como fase de arraste na razão slip 1:10. A temperatura inicial da análise foi 140 °C com aquecimento de 5 °C/min até a temperatura máxima e final de 250 °C. O injetor foi mantido na temperatura de 260 °C e o detector a 220 °C.

3.2.2. Poder calorífico

O poder calorífico é determinado pela quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa ou volume de um combustível. Tal parâmetro pode ser diferenciado em duas formas, o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI), representados pela quantidade de água presente na amostra. O PCS representa o poder calorífico a partir do combustível seco enquanto o PCI considera o teor de umidade em que se encontra o combustível (QUIRINO, 2011).

Dentre os fatores que mais influenciam o aproveitamento da energia de um combustível, destaca-se o conteúdo de água presente no material, ou seja, seu teor de umidade. A influência do teor de umidade na capacidade de gerar energia térmica, ou poder calorífico, é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior o teor de umidade, menor o poder calorífico (PARIGOT, 2014).

A análise do poder calorífico da amostra de bioaditivo cossolvente comercial foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT/UFPR).

Utilizou-se um calorímetro próprio para o método de relaxação térmica, o qual consistiu em interpretar a variação de temperatura no bioaditivo cossolvente comercial como uma função do tempo a partir do momento em que um pulso de energia conhecida foi aplicada (MEDINA *et al.*, 2002).

Um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050, 653nm, potência de até 10mW) é utilizado para gerar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida utilizando um termopar

diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) é responsável pela leitura da temperatura do reservatório térmico e pelo controle de temperatura deste. Todo o processo é controlado pelo microcomputador por meio de uma interface do tipo GPIB. A partir do ajuste das curvas de relaxação térmica pode-se obter o valor da capacidade térmica do sistema, e assim obter o valor do calor específico para a amostra.

A partir do conhecimento do poder calorífico, dado no Sistema Internacional (SI) em J/kg, é possível saber quão concentrada está a energia em determinada substância. Assim, permite-se verificar a viabilidade técnica e econômica do uso do combustível analisado.

Os combustíveis sólidos e líquidos podem ter seu PCS calculado com boa aproximação pela Equação 2:

$$PCS = 33900 c + 141800 \left(h - \frac{o}{8} \right) + 9200 s \quad (2)$$

em que:

c = teor de carbono

h = teor de hidrogênio

s = teor de enxofre

o = teor de oxigênio

O cálculo do PCI depende da presença de água nos gases de combustão e do calor latente de evaporação, sendo determinado pela Equação 3:

$$PCI = PCS - 2440 (9h + w) \quad (3)$$

em que:

w = teor de umidade

O teor de umidade é conhecido a partir da composição química do combustível e o termo “ $9h$ ” representa a parcela do vapor d’água formada pela combustão do hidrogênio (BAZZO, 1995).

3.2.3. Índice de acidez

Os produtos da decomposição natural de ácidos graxos ocasionam o aumento do índice de acidez e este processo pode ser favorecido com o aumento da temperatura e a presença de luz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Por isso, esta análise é importante para conhecer o estado de conservação de produtos que contém ácidos graxos em sua composição.

Para esta análise foi utilizada metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985). Inicialmente, 2 g de amostra foram acondicionadas em um Erlenmeyer sendo adicionado 25 mL de solução éter-alcool (2:1). Foram adicionadas duas gotas do indicador ácido-base fenolftaleína. Realizou-se a titulação com hidróxido de sódio na concentração 0,1 mol/L até o ponto de viragem (aparecimento de coloração rósea no frasco Erlenmeyer). O cálculo do índice de acidez foi realizado de acordo com a Equação 4.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V_{NaOH} \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad (4)$$

em que:

V_{NaOH} = volume da solução de NaOH utilizada na titulação (mL);

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio (-);

m = massa da amostra (g).

3.2.4. Viscosidade

A viscosidade do bioaditivo cossolvente comercial foi determinada por meio do estudo de sua reologia, ou seja, do seu escoamento em um espaço confinado. Para isso, foi utilizado o reômetro Brookfield modelo digital DV-III com spindle do tipo SC4-27. As velocidades rotacionais foram situadas entre 10 e 220 rpm. Com isso, o equipamento forneceu para cada conjunto de pontos (rpm x temperatura) o valor da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação. A temperatura variou de 25 a 60 °C nos ensaios de reologia em intervalos de 5 °C.

3.2.5. Massa específica

A análise para determinação da massa específica do bioaditivo cossolvente comercial foi realizada no laboratório de Estudos de Fenômenos Fototérmicos localizado no

Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. O equipamento empregado na análise foi um densímetro modelo DMA 5000 da marca Anton. A temperatura da análise foi 20 °C.

3.2.6. Ponto de fulgor

A análise do ponto de fulgor do bioaditivo cossolvente comercial foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL/PR) de acordo com a metodologia oficial ASTM D-56. O equipamento utilizado foi TAG-220V.

3.2.8. Teor de umidade

A determinação da quantidade de água é uma das análises mais utilizadas em diversos laboratórios do mundo, existindo dois métodos em particular estabilizados: os métodos de secagem, que leva um longo período de tempo para obtenção dos resultados além de não determinar necessariamente a quantidade de água das amostras e o método de titulação, um método específico, rápido e com grande precisão nos resultados, sendo este último o utilizado nesse trabalho, o método analítico de Karl Fischer (BRUTTEL e SCHLINK, 2003).

Ao desenvolver seu novo método analítico, Karl Fischer levou em consideração a bem conhecida Reação de Bunsen, que é usada para a determinação do dióxido de enxofre em soluções aquosas (BRUTTEL e SCHLINK, 2003):



Esta reação também pode ser usada para a determinação da água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos assim produzidos são neutralizados por uma base. A seleção da piridina, a base usada por Karl Fischer, foi completamente aleatória. Isto levou ao estabelecimento do reagente KF clássico, uma solução de iodo e dióxido de enxofre numa mistura de piridina e metanol (BRUTTEL e SCHLINK, 2003).

O bioaditivo cossolvente comercial foi submetido à análise do teor de água por meio do método Karl Fischer por titulação. Foi utilizado o equipamento Karl Fischer da Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

3.2.9. Teor de glicerol

A metodologia desta análise seguiu o procedimento do Instituto Adolfo Lutz (1985). O teor de glicerol livre foi determinado por método titulométrico no qual 3g de amostra foi pesado em balança analítica e armazenado em um funil de separação. Adicionaram-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico diluído (1:4). Agitou-se vigorosamente a mistura deixando repousar até a formação de duas fases. Coletou-se a fase clara e densa em um Erlenmeyer. Na fase escura foi adicionado 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L e deixou-se a solução em repouso durante 10 min. Em seguida, foram adicionados 4g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio seguindo de agitação da amostra. A solução foi, então, titulada com arsenito de sódio 0,1M até verificação visual do clareamento da solução, momento em que foram adicionadas algumas gotas de solução de amido. A titulação continuou até o ponto de viragem colorimétrico, ou seja, até a solução tornar-se incolor. O percentual mássico de glicerol foi determinado pela Equação 5:

$$\% \text{ Glicerol} = \frac{0,059077 \cdot C (V_b - V_a)}{m} \cdot 100 \quad (5)$$

em que:

C = A concentração exata da solução de arsenito de sódio ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$);

V_b = O volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

V_a = O volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL)

m = Massa total da amostra de biodiesel (g)

3.2.10. Índice de saponificação

A quantidade de hidróxido de sódio necessário para realizar completamente a reação de saponificação de uma unidade mássica de reagente é denominada índice de saponificação. A metodologia desta análise seguiu o procedimento do Instituto Adolfo Lutz (1985).

Em um frasco Erlenmeyer foram adicionados 5 g do bioaditivo cossolvente comercial e 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (4% m/m). O Erlenmeyer foi, então, acoplado a um banho maria e a um condensador de refluxo de modo que o material fervesse e condensasse, retornando ao mesmo frasco, durante uma hora. Em paralelo foi

realizada uma saponificação em branco. Desconectou-se o Erlenmeyer do condensador (após resfriar) e a amostra foi titulada com padrão de HCl 0,5M e duas gotas de solução alcoólica (1%) de fenolftaleína. O cálculo do índice de saponificação foi realizado de acordo com a Equação 6.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B - A)}{m} \quad (6)$$

em que:

A = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume gasto na titulação do branco (mL);

f = fator de correção da solução padrão de HCl (-);

m = massa da amostra (g).

3.2.11. Índice de iodo

A quantidade de iodo absorvido por determinada massa do bioaditivo cossolvente comercial está relacionada com seu grau de instauração e a esse valor denomina-se índice de iodo. O procedimento para determinação do índice de iodo ocorreu de acordo com o Instituto Adolfo Lutz (1985).

Em um Erlenmeyer de 500 mL foi pesado 0,25 g do bioaditivo cossolvente comercial, 10 mL de tetracloreto de carbono e 20 mL da solução de Wijs. Agitou-se a solução cuidadosamente e, na sequência, o frasco foi deixado repousar por 30 minutos ao abrigo da luz e na temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, foi adicionado 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 50 mL de água destilada. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio a 0,1M até atingir o ponto de viragem (cor amarela). Foram adicionados 0,5 mL da solução de amido e a titulação continuou até o segundo ponto de viragem (cor azul). O mesmo procedimento foi realizado para uma amostra em branco de modo simultâneo. O cálculo do índice de iodo ocorreu de acordo com a Equação 7.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_a - V_b) \cdot M \cdot 12,69}{m} \quad (7)$$

em que:

M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L);

V_a = volume necessário para titular a amostra (mL);

V_b = volume necessário para titular o controle (mL);

m = massa da amostra (g).

3.3. ELABORAÇÃO DA MISTURA DIESEL/ETANOL ANIDRO/BIOADITIVO COSSOLVENTE

Há limitações quanto à proporção de etanol misturado ao diesel devido à diferença de polaridade entre os álcoois e os hidrocarbonetos do óleo diesel. A capacidade de atuar como agente anfifílico, isto é, cuja estrutura da molécula possui parte hidrofílica e outra lipofílica, tem sido atribuída aos aditivos promotores de miscibilidade, que permite a mistura ternária em uma única fase, de modo que o bioaditivo cossolvente comercial consegue formar micelas, estruturas de interação para moléculas com diferentes polaridades, capazes de unir as moléculas do diesel e etanol para qualquer proporção da mistura (KLAJN, 2016).

A necessidade de um agente de miscibilidade entre diesel S500 e etanol anidro nas proporções 1:1 foi evidenciada na Figura 1, sendo possível visualizar uma mistura composta por duas fases, o etanol anidro na fase superior e o diesel ao fundo.

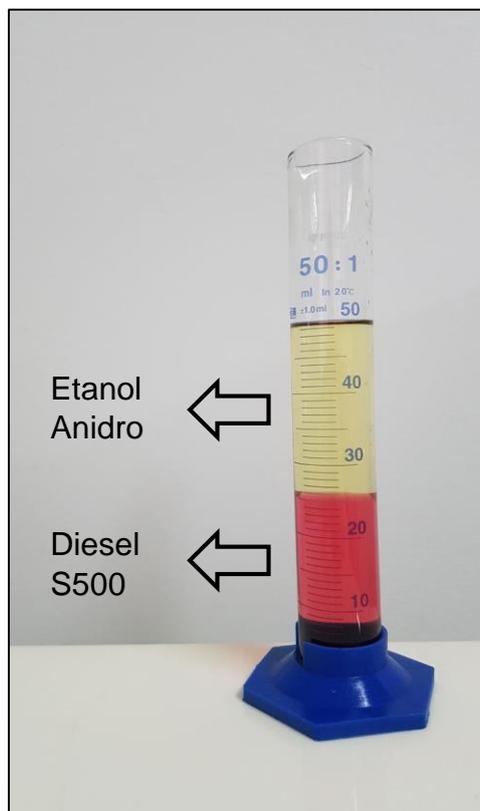


Figura 1 – Mistura heterogênea entre etanol anidro e diesel S500 em proporção 1:1.

Do mesmo modo, um novo teste foi realizado seguindo as proporções de diesel e etanol anidro utilizados nesse trabalho, adicionando-se 50 mL de diesel a 30 mL de etanol anidro em uma proveta de 100 mL. Após um tempo de espera, os dois combustíveis permaneceram separados na mistura (Figura 2). Este resultado remete à necessidade de utilizar um agente para promover a miscibilidade entre seus componentes.

A mistura se comporta de maneira heterogênea, isto é, onde não ocorre a miscigenação entre os dois combustíveis. Tal propriedade ocorre devido à diferença de polaridade entre esses dois componentes da mistura, o álcool sendo uma substância polar contra o diesel sendo apolar. A polaridade de uma molécula refere-se às concentrações de cargas da nuvem eletrônica em volta da mesma, moléculas polares possuem maior concentração de carga negativa numa parte da nuvem e positiva em outro extremo, enquanto nas moléculas apolares a carga eletrônica esta uniformemente distribuída, formando-se assim misturas homogêneas somente quando os componentes da mistura forem de mesma categoria (FERNANDES, 2011).

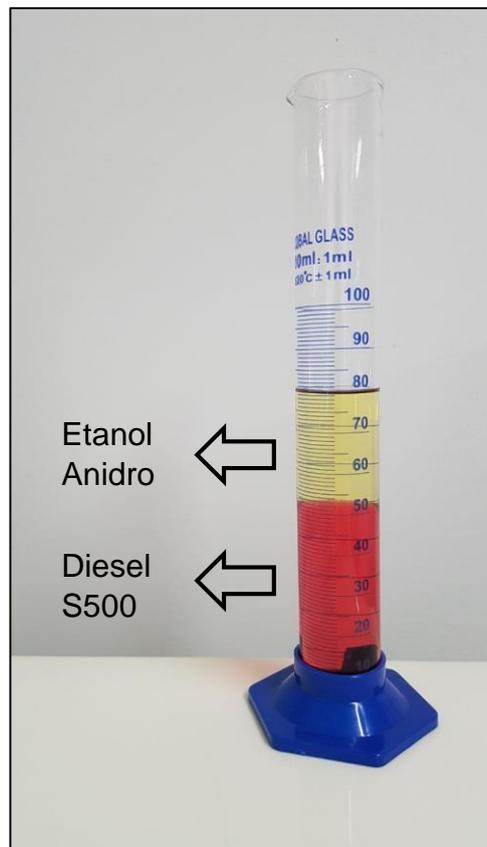


Figura 2 – Mistura heterogênea entre etanol anidro e diesel S500 nas proporções do trabalho anterior à adição do bioaditivo cossolvente comercial.

Portanto, uma nova mistura foi feita seguindo as proporções de 50% diesel S500, 30% etanol anidro e 20% do bioaditivo cossolvente comercial. Tal mistura foi realizada adicionando 200 mL do bioaditivo cossolvente comercial à temperatura ambiente em 300 mL de álcool anidro em constante agitação por um agitador magnético para acelerar o processo de mistura (Figura 3). Em seguida, foram adicionados os 500 mL de diesel, sendo possível visualizar na Figura 4 a total miscibilidade entre os três componentes, caracterizada por uma mistura de aspecto límpido e homogêneo, permanecendo estável durante um ano.

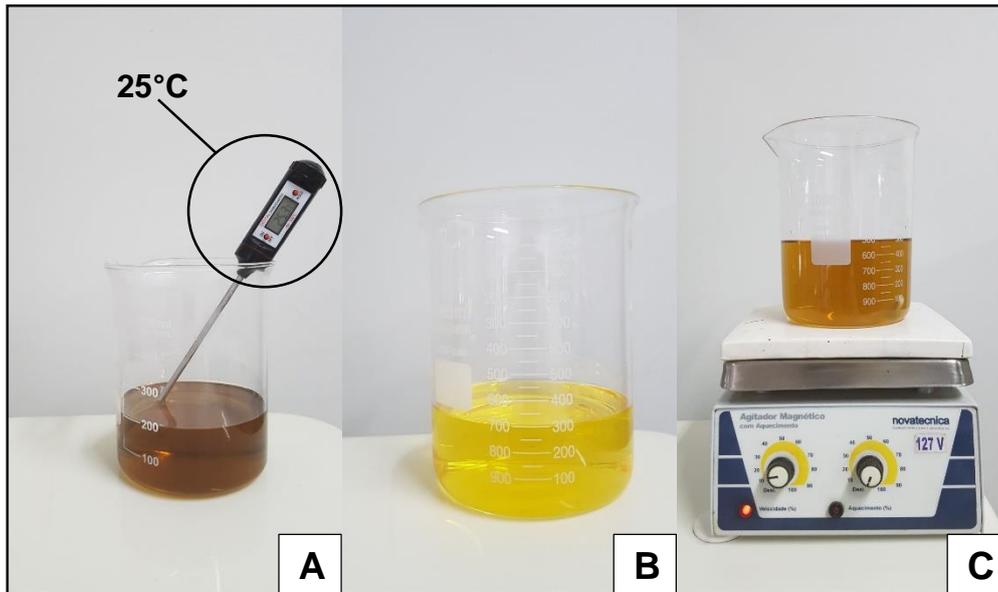


Figura 3 – Bioaditivo cossolvente comercial a 25 °C (A); Etanol anidro (B); Mistura entre os dois componentes em agitador magnético (C).



Figura 4 – Mistura de 50% diesel S500, 30% de etanol anidro e 20% de bioaditivo cossolvente comercial com aspecto límpido e homogêneo durante um ano.

Outras ordens de mistura foram realizadas na intenção de averiguar se a ordem dos fatores influenciava no resultado final da mistura, todas elas chegaram ao mesmo nível de homogeneidade de aspecto límpido quase que instantaneamente.

3.4. SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DA MISTURA

Anteriormente às análises físico-químicas da mistura ternária de combustíveis com o bioaditivo cossolvente comercial, foi realizada uma simulação das propriedades da queima da mistura com base na composição elementar dos combustíveis analisados de maneira teórica utilizando o software comercial AComb 5 Combustão Industrial Versão 5.21, desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, gerando resultados para uma análise prévia dos parâmetros: Poder calorífico superior – PCS (MJ/kg); Poder calorífico inferior – PCI (MJ/kg); Taxa de Emissão CO₂ (t/GJ); Taxa de Emissão de SO₂ (t/GJ) e o teor dos gases O₂, N₂, H₂O, CO₂ e SO₂ gerados na combustão (kg/ton).

3.5. NORMATIZAÇÃO

A mistura proposta no estudo foi submetida aos ensaios, seguindo a legislação vigente referente ao óleo diesel B S500 (Resolução ANP N° 13, de 6.3.2015. Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013. Resolução ANP N° 69, de 23.12.2014) (Tabela 5), descrita todas as normas técnicas ABNT e ASTM a fim de comparação entre os parâmetros obtidos pelas análises do biocombustível e os valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 5 – Métodos de análise das características da mistura, seguindo a legislação vigente referente ao óleo diesel S500

CARACTERÍSTICA	MÉTODO
Poder calorífico inferior	ASTM D240
Poder calorífico superior	ASTM D240
Aspecto	ABNT/NBR 14954
Cor	ASTM D1500
Enxofre total	ASTM EN 14078
Destilação	ASTM D86
Massa específica a 20°C	ASTM D4052
Ponto de fulgor	ASTM D56; D93
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371
Número de cetano derivado (NCD)	ASTM D4737
Microrresíduo de carbono	ASTM D4530

Cinzas	ASTM D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D130
Teor de água	ASTM D6304
Contaminação total	ASTM EN 12662
Água e sedimentos	ASTM D1796 – método alternativo ao previsto na resolução
Estabilidade à oxidação	ASTM D2274
Índice de Acidez	ASTM D664; D974
Lubricidade	ASTM D6079

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOADITIVO COSSOLVENTE

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas e a discussão sobre os principais aspectos que tangem cada uma destas propriedades, assim como sobre os aspectos estatísticos envolvidos com o trabalho.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico-química do bioaditivo cossolvente comercial puro.

Tabela 6 – Características físico-químicas do bioaditivo cossolvente comercial

Análise	Resultado bioaditivo cossolvente
Massa específica 20°C (g/cm ³)	0,9118±0,0004
Índice de saponificação (mg _{KOH} /g)	199,23±2,48
Índice de iodo (g _{I₂} /g)	4,554±0,502
Índice de acidez (mg _{KOH} /g)	160,22±0,56
Teor de umidade (%)	0,699±0,001
Teor de glicerol (%)	0,0193±0,0
Ponto de fulgor (°C)	82,3
Poder calorífico superior (MJ/kg)	38,76
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	36,26

Andrade (1986) já estudava algumas alternativas para aumentar a capacidade de solubilização do álcool em óleo diesel. Analisou a influência de vários cossolventes na solubilização dessa mistura como, por exemplo: o acetato de etila, acetato de butila, o butanol, o tolueno e a acetona, onde houve destaque para a solução de acetato de butila em que 3% deste solubilizou 27% de etanol no diesel, chegando a valores de 47% de etanol solubilizados em diesel com um percentual de 5% do mesmo aditivo.

As características físico-químicas encontradas para o bioaditivo cossolvente comercial se assemelha em alguns parâmetros encontrados por Pradelle (2017), utilizando o biodiesel (a partir de óleo de soja e mamona) e também os óleos de soja e mamona como aditivos promotores de mistura. Foi obtido também resultados superiores ao limite estabelecido pela resolução ANP n° 45 de 2014 a respeito do parâmetro massa específica a 20°C, obtendo

valores de 0,923 g/cm³, 0,920 g/cm³ e 0,959 g/cm³ para o biodiesel de mamona, óleo de soja e óleo de mamona respectivamente, sendo que o limite estipulado por esta resolução é de máximo 0,900 g/cm³.

Os parâmetros nominados ponto de fulgor e teor de glicerol apresentaram-se dentro das expectativas e de seus limites estipulados pela resolução n° 45 de 2014. Apresentando uma alta segurança contra a inflamabilidade com o ponto de fulgor a 82,3°C e uma melhor funcionalidade do motor com baixo teor de glicerol, impedindo danos ao motor, formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores e problemas ambientais como emissões de aldeídos (ROCHA e SILVA, 2010).

Outro parâmetro que obteve como resultado um valor maior que o estipulado pela resolução ANP N° 45 de 2014 é o índice de acidez, com resultado de 160 mgKOH/g, sendo o limite máximo de 0,5 mgKOH/g. Tal valor indica, segundo Völz (2009), que a produção desse bioaditivo cossolvente comercial pode ter sido feita com um sistema de catálise ácida. Valor semelhante a esse foi encontrado por Aranda *et al.*, (2008) com um índice de acidez de 200 mgKOH/g usando palma como matéria prima e também o autor Rachmaniah *et al.*, (2004) com valor de 120 mgKOH/g utilizando arroz como matéria prima.

Entre os nove parâmetros analisados e caracterizados a respeito do bioaditivo cossolvente comercial, sete apresentaram seus valores dentro dos limites estabelecidos a fim de garantir um melhor desempenho deste agente de miscigenação na mistura final dos combustíveis, garantindo um menor risco ao motor em relação à formação de depósitos com seu baixo índice de iodo, baixo teor de umidade, e baixo teor de glicerol, evitando assim o processo de purificação e remoção desse componente, além de um alto ponto de fulgor, garantindo uma maior segurança na manipulação desse bioaditivo cossolvente comercial como também valores de poder calorífico adequados para a mistura ternária. Os dois parâmetros que não se enquadraram dentro dos limites foram o índice de acidez e a massa específica, necessitando de uma base em sua composição para tentar amenizar a acidez decorrente desse bioaditivo cossolvente comercial.

4.1.1. Massa específica

A massa específica é uma propriedade intensiva da matéria e depende da temperatura e da pressão externa, por isso a sua determinação foi realizada na temperatura de 20 °C e na pressão ambiente. O valor obtido foi, aproximadamente, de 0,912 g/cm³. Óleos

alimentícios apresentam massa específica na faixa de 0,880-0,927 g/cm³ (FAO/INFOODS, 2012).

Tal característica está relacionado ao tamanho das cadeias, quando os triglicerídeos sofrem a transesterificação, além do tipo da estrutura formada entre as moléculas, como ligações de hidrogênio e ramificações. Quanto maior for a massa molecular, maior será a energia necessária para este produzir um fulgor ou entrar em combustão, exigindo trabalhar em temperaturas mais altas e conseqüentemente poderia refletir em um maior desgaste das peças do motor (SANTOS, 2010).

4.1.2. Índice de saponificação

O índice de saponificação é um valor indicativo do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos de modo tal que quanto maior for a cadeia carbônica, ou seja, para ácidos graxos de elevada massa molar, menor é o índice de saponificação (CECCHI, 2003). De acordo com o resultado do teste de saponificação, o bioaditivo cossolvente comercial apresenta índice de 199 mg_{KOH}/g.

Esse índice permite a caracterização de cada óleo, medindo a quantidade de base necessária para saponificar todo o conteúdo lipídico de uma amostra, sendo específico para cada óleo e, portanto, importante critério de identificação (VINEYARD e FREITAS, 2011).

4.1.3. Índice de iodo

A análise do índice de iodo relaciona a insaturação presente em ácidos graxos e seus ésteres. Dessa maneira, quanto maior for o grau de insaturações na amostra, maior será o índice de iodo e sua tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos, como também menor será sua estabilidade oxidativa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985; MELO, 2014). Para o bioaditivo cossolvente comercial foi constatado índice de 4,55 g de I₂ por grama de amostra. Assim, tal resultado indica que o bioaditivo cossolvente comercial utilizado no trabalho não apresenta grandes quantidades de insaturações contidas na cadeia carbônica, e conseqüentemente, apresenta um menor risco para o motor em relação à formação de depósitos e polimerização (VEIGA, 2003).

4.1.4. Índice de acidez

Um material oleaginoso sofre, naturalmente, oxidação liberando compostos que acidificam o meio em que se fazem presentes. Desse modo, um elevado índice de acidez indica a presença de ácidos graxos livres oriundos da hidrólise ou oxidação de triacilgliceróis, processo denominado de rancificação oxidativa (MELO, 2014).

Pelo resultado do teste de acidez apresentado na Tabela 6, verificou-se que o bioaditivo cossolvente comercial possui uma elevada acidez, aproximadamente, 160 mg KOH/g.

Tal resultado indica que o bioaditivo cossolvente comercial, como consequência da hidrólise enzimática que ocorre em condições de alta umidade e temperatura, se acidificou pela decomposição acelerada por aquecimento e pela luz, dessa forma, o teor de acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo com que foi produzido tal bioaditivo cossolvente comercial (SANTOS *et al.*, 2017).

4.1.5. Teor de umidade

De acordo com Vieira (1994), o teor de umidade revela a porcentagem de água presente na amostra que não está combinada com outras moléculas. Desse modo, substâncias com menor umidade apresentam melhor estabilidade química e maior qualidade, característica essa demonstrada pelo resultado apresentado na Tabela 6, revelando baixa umidade (0,70%). (CECCHI, 2003).

Portanto, o teor de umidade não é o responsável pelo alto índice de acidez do bioaditivo cossolvente comercial, visto que a presença do mesmo eleva a acidez do aditivo e o teor de umidade foi inferior a 1% (MELO, 2014).

4.1.6. Teor de glicerol

O glicerol é um subproduto oriundo da reação de transesterificação do processo de produção de alguns combustíveis. Com isso, para que o produto gerado seja aplicado como combustível é necessário a sua purificação e remoção do glicerol (MIRANDA *et al.*, 2013). Pela análise do teor de glicerol presente no bioaditivo cossolvente comercial (Tabela 6), foi possível notar uma baixa quantidade de glicerol (<0,2%).

O glicerol ou 1,2,3 propanotriol, é um poliálcool de fórmula molecular $C_3H_8O_3$, contendo na sua estrutura química três hidroxilas, duas primárias e uma secundária, por esta razão, o glicerol apresenta natureza higroscópica e elevada solubilidade em água e conseqüentemente baixa solubilidade em diesel, sendo assim vantajoso que esteja em baixas concentrações para não influenciar negativamente na mistura de diesel S500, álcool anidro e o bioaditivo cossolvente comercial, influenciando em uma mistura mais estável por mais tempo (PASCOAL, 2013).

4.1.7. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor tem por objetivo determinar a temperatura em que o material forma uma mistura inflamável com o ar e entra em combustão (ponto de inflamação). O ponto de fulgor sendo muito baixo indica alta inflamabilidade e, possivelmente, sugere a presença de compostos altamente voláteis e/ou inflamáveis sendo, por isso, tal propriedade empregada na avaliação do risco de transporte, armazenamento e manuseio dos produtos combustíveis. Para o bioaditivo cossolvente comercial, por meio da metodologia ASTM D-56 constatou-se ponto de fulgor de 82,3 °C, mostrando-se seguro para uso em todo o território nacional Brasileiro.

4.1.8. Poder calorífico

O bioaditivo cossolvente comercial resultou nos valores de 38,76 MJ/kg para o poder calorífico superior e 36,26 MJ/kg (Tabela 6) para o poder calorífico inferior, ou ainda, 9257,67 kcal/kg para o PCS e 8660,55 kcal/kg para o PCI, respectivamente.

A utilização de óleos vegetais como cossolvente aparece como uma alternativa devido à maior viscosidade comparada ao diesel, aos valores de poder calorífico próximo ao diesel (aproximadamente 10.000 kcal/kg), além de ser um excelente lubrificante (PERALTA *et al.*, 2000).

O poder calorífico de misturas ternárias entre diesel, etanol e um aditivo cossolvente foi estudado também por Cardoso (2016), analisando uma mistura composta por 50% diesel e concentrações variadas de etanol e óleo vegetal, objetivando encontrar valores de poder calorífico próximo ao óleo diesel.

Cardoso (2016) observou a mistura com vários óleos vegetais que são possíveis de serem estudados de acordo com o cenário brasileiro de produção de oleaginosas, como também,

a título de comparação, organizou o poder calorífico dos óleos *in natura* como indicado pela Tabela 7.

Tabela 7 – Poder calorífico inferior de alguns óleos vegetais

	Óleo de Coco	Óleo de Milho	Óleo de Dendê	Óleo de Pequi	Óleo de Soja	Óleo de Rícino (Mamona)	Óleo de Algodão	Óleo de Girassol
PCI (kcal/kg)	9000	8736	8946	9330	9118	8913	8750	9000

Fonte: Cardoso (2016)

Com a adição do bioaditivo cossolvente comercial, além de melhorar alguns parâmetros como o número de cetano e a qualidade de ignição pela sua capacidade lubrificante e viscosidade, aumenta também o poder calorífico final da mistura ternária, visto que o etanol apresenta um poder calorífico médio inferior em torno dos 6400 kcal/kg (PERALTA *et al.*, 2000).

4.1.9. Perfil de ácidos graxos

O resultado de cromatografia a gás do bioaditivo cossolvente comercial, ou seja, a sua composição em ácidos graxos, encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição em ácidos graxos (mg/g) obtidos por cromatografia gasosa para o bioaditivo cossolvente comercial

Ácidos graxos	Quantidade (mg/g)	(%)
14:0 (mirístico)	1,27±0,04*	0,14
16:0 (palmítico)	109,27±9,68*	12,31
17:0 (heptadecanoico)	39,03±4,1*	4,40
17:1 (cis-10-heptadecanoico)	219,08±21,12*	24,69
18:0 (esteárico)	449,36±43,92*	50,64
18:1n-9c (oleico)	52,3±7,67*	5,89
18:3n3 (α -linolênico)	7,34±1,55*	0,83
20:2 (cis-11,14-eicosadienoico)	9,65±1,06*	1,10
Σ Saturados	598,92	67,50
Σ Monoinsaturados	271,37	30,58
Σ Poli-insaturados	16,98	1,92

*Valor médio seguido do desvio padrão.

Costa e Oliveira (2006) explicam que os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: o tamanho da cadeia hidrocarbônica, o número de insaturações e a presença de agrupamentos químicos. Explicam também que, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, o que gera uma maior qualidade de combustão do mesmo, por outro lado, apresenta uma maior sensibilidade aos climas frios com maior ponto de névoa e entupimento.

A análise da Tabela 8 revelou predomínio de ácidos graxos saturado sendo o ácido esteárico presente em maior quantidade. A composição de ácidos foi, em ordem decrescente, esteárico, cis-10-heptadecanoico, palmítico, oleico, heptadecanoico, cis-11,14-eicosadienoico, α -linolênico e mirístico.

Os ácidos graxos saturados representam 67,50% do total da amostra, enquanto os monoinsaturados são representados por 30,58% e os poli-insaturados apresentam apenas 1,92% do total da amostra.

A composição e o teor de cada ácido graxo do óleo de soja podem ser afetados pelas diferenças de variedade e pelos vários fatores geográficos e do meio ambiente, principalmente das condições climáticas (HAMMOND *et al.*, 2005).

4.1.10. Viscosidade (Reologia)

Em um estudo reológico visa-se verificar a relação entre a taxa de cisalhamento com a tensão de cisalhamento. Quando constatado relação linear entre ambos diz-se que o fluido tem comportamento newtoniano, do contrário diz-se que o fluido é não-newtoniano (SCHRAMM, 2006). Os resultados do estudo reológico do bioaditivo cossolvente comercial realizado nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 °C estão apresentadas na Figura 5.

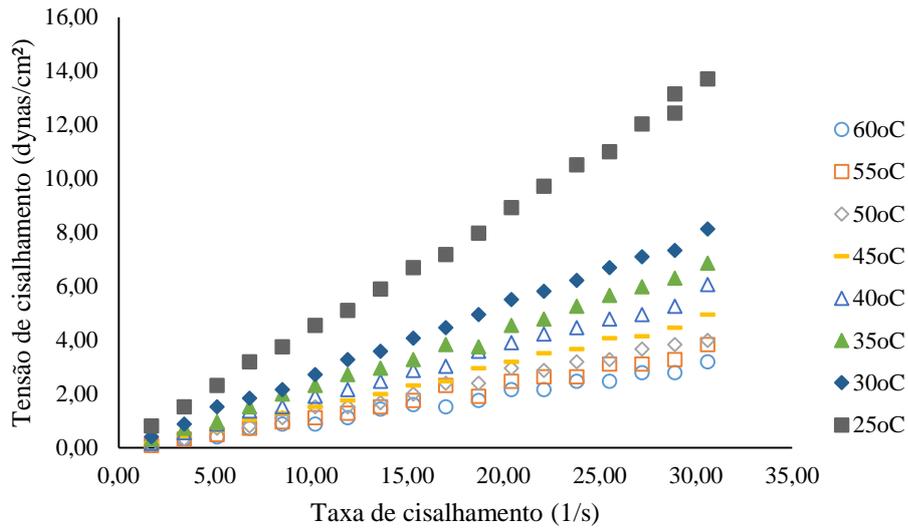


Figura 5 – Taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para o bioaditivo cossolvente comercial na faixa de temperatura de 25 a 60 °C.

Como pode ser verificado na Figura 5, o bioaditivo cossolvente comercial apresentou relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento evidenciando, portanto, comportamento newtoniano para a faixa de temperatura estudada.

A constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante, para fluidos newtonianos, é denominada de viscosidade dinâmica (μ). Já a razão da viscosidade dinâmica pela massa específica do fluido fornece a viscosidade cinemática (ν). Os valores de μ obtidos para o bioaditivo cossolvente comercial na faixa de temperatura de 25 a 60 °C é apresentada na Figura 6.

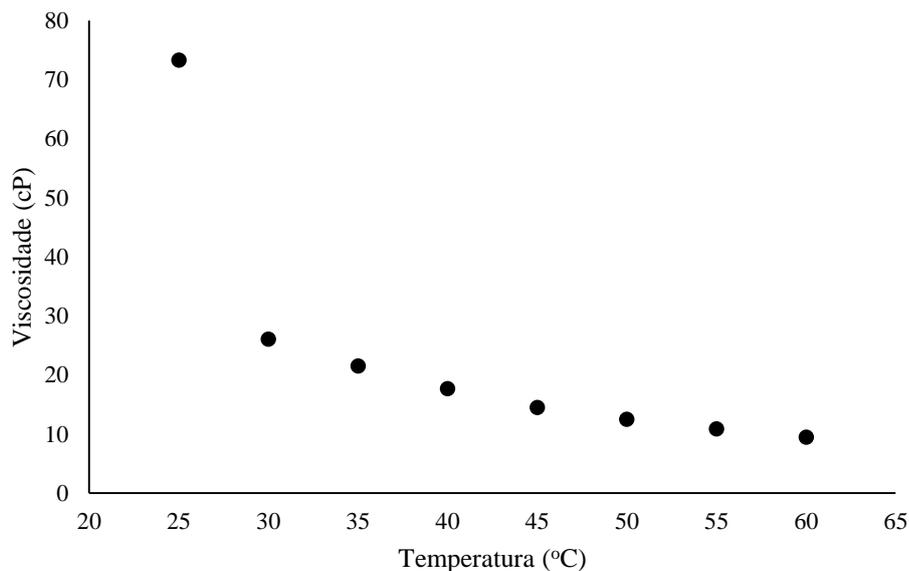


Figura 6 – Comportamento da viscosidade dinâmica do bioaditivo cossolvente comercial em relação à temperatura.

A partir da análise dos dados contidos na Figura 6 foi possível notar que a viscosidade do bioaditivo cossolvente comercial decresce com o incremento da temperatura.

A viscosidade é importante para combustíveis, pois esta ligada a capacidade de um material fluir quando submetido a diferentes forças e temperaturas. Uma viscosidade muito alta pode interferir no processo de atomização e provocar uma queima ineficiente e, conseqüentemente, maior formação de resíduo no motor. Assim a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura se torna benéfico ao processo de combustão (LEE *et. al*, 2005).

4.2. SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DA MISTURA

As propriedades da combustão, tanto da mistura quanto de cada um de seus componentes, diesel S500, etanol anidro e o bioaditivo cossolvente comercial, foram simulados por meio do software comercial AComb 5 Combustão Industrial Versão 5.21 anteriormente ao envio das amostras para as análises físico-químicas nos Laboratórios de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) e o Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

Conforme o indicado pela simulação, tanto as taxas de emissão de CO₂ e SO₂ quanto os valores de PCS e PCI do diesel S500 (Figura 7) comparado à mistura ternária de diesel, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial (Figura 8) se mostraram semelhantes, reduzindo o PCS de 45 MJ/kg para 39,277 MJ/kg e o PCI de 42,14 MJ/kg para 36,202 MJ/kg, além de uma redução nas taxas de emissão de CO₂ de 2,69% e SO₂ 42,70% da mistura em relação ao diesel S500, isso se deve ao fato da mistura utilizar 50% de combustíveis renováveis (etanol e bioaditivo) em sua formulação.

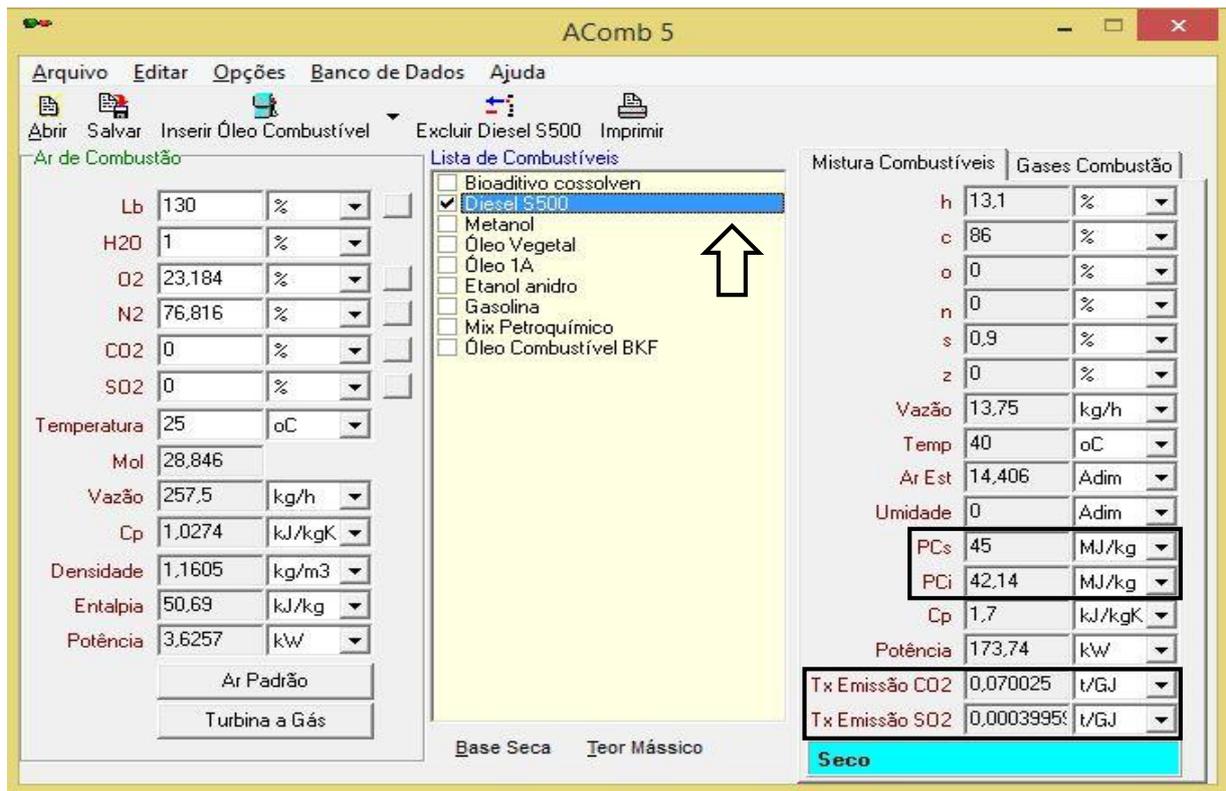


Figura 7 – Simulação da combustão do combustível diesel S500.

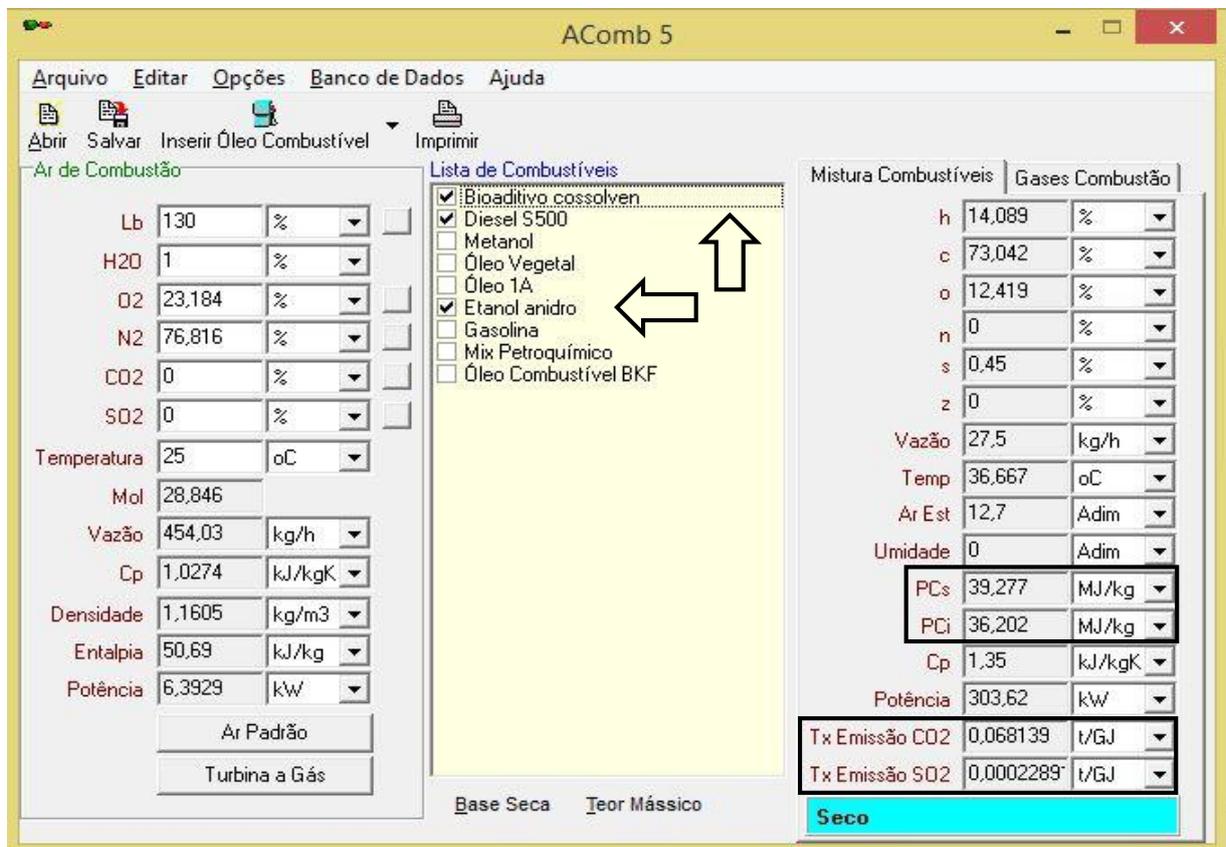


Figura 8 – Simulação da combustão da mistura ternária de diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial.

Uma outra diferença entre a combustão do diesel S500 e a mistura realizada é a quantidade de gases gerados na combustão em kg/ton. Enquanto o diesel S500 gera em sua combustão, 81,262 kg/ton de H₂O, 53,994 kg/ton de O₂, 775,23 kg/ton de N₂, 169,81 kg/ton de CO₂ e 0,96902 kg/ton de SO₂ (Figura 9), a mistura gera os seguintes valores: 96,865 kg/ton de H₂O, 54,354 kg/ton de O₂, 780,41 kg/ton de N₂, 164,69 kg/ton de CO₂ e 0,55325 kg/ton de SO₂ (Figura 10), aumentando a quantidade de gases como o vapor de água, oxigênio e nitrogênio na combustão e diminuindo os percentuais de CO₂ e SO₂.

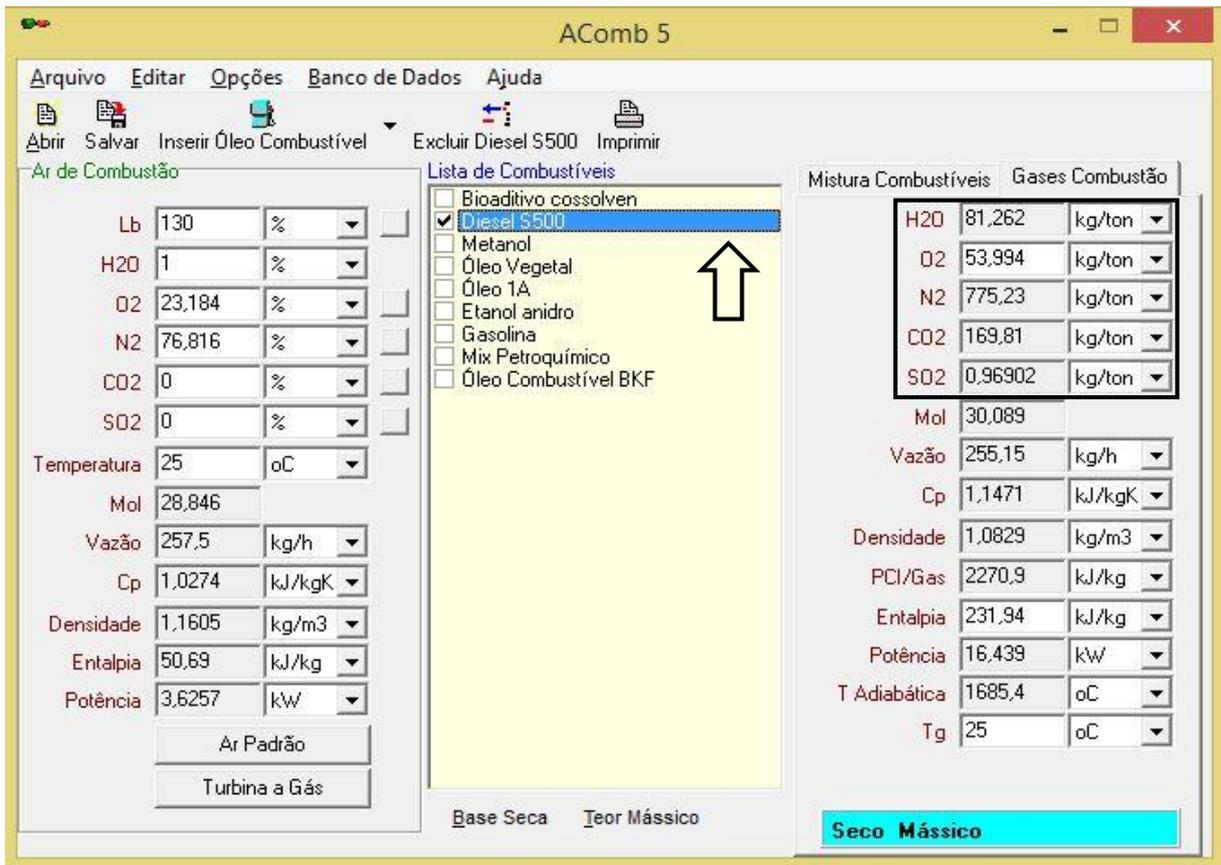


Figura 9 – Simulação dos gases da combustão de diesel S500.

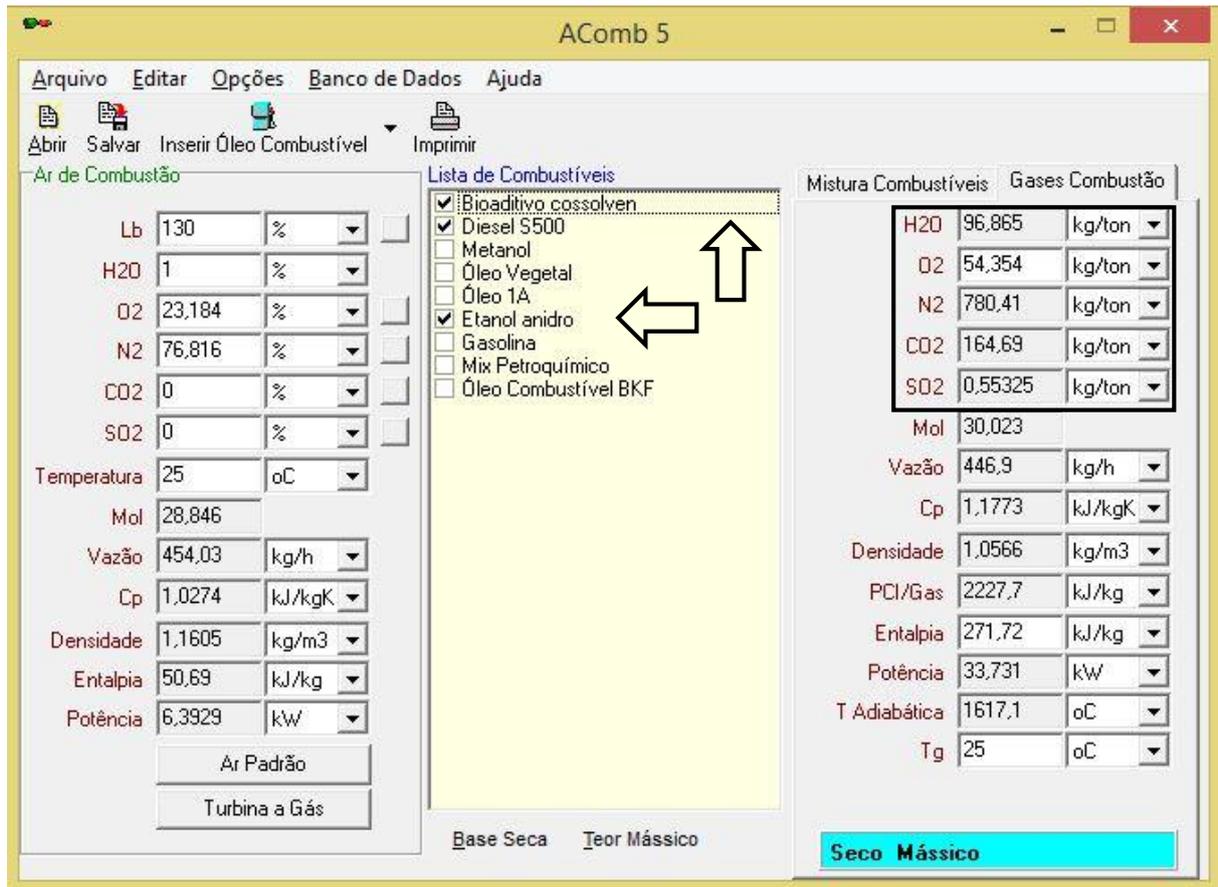


Figura 10 – Simulação dos gases da combustão da mistura ternária.

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MISTURA

4.3.1. Poder calorífico

O poder calorífico inferior (PCI) é uma propriedade de suma importância na determinação da viabilidade de um combustível em relação à potência de saída do motor (SHAHIR *et al.*, 2014). Para a determinação do PCI foi realizada primeiramente a análise do poder calorífico superior (PCS) seguindo a ASTM D240 com valor de 39,907 MJ/kg⁻¹, posteriormente pela Equação 3 foi calculado o PCI.

Klajn (2016) elaborou uma tabela com os valores absolutos do PCI, em MJ/kg⁻¹, em relação ao acréscimo de biocombustíveis (biodiesel e etanol) ao diesel (Tabela 9).

Tabela 9 – Valores absolutos do PCI, dados em MJ/kg⁻¹

% de Biodiesel	% Etanol				
	0	1	5	10	15
7	42,611	42,389	41,729	40,215	38,652
10	41,967	41,803	40,691	39,200	37,965
15	41,585	41,269	40,067	38,773	37,392
20	41,147	40,849	39,723	38,429	35,848

Fonte: Adaptado de Klajn (2016).

A redução do poder calorífico em função do aumento do percentual de biocombustíveis na mistura pode ser verificada na Tabela 9, isso se deve ao menor valor de poder calorífico oriundo dos biocombustíveis quando comparado ao combustível fóssil, diminuindo assim o PCI final da mistura, com valores de aproximadamente 36,525 MJ/kg⁻¹ para o biodiesel, 23,211 MJ/kg⁻¹ para o etanol contra 43,422 MJ/kg⁻¹ para o diesel tipo “A” (KLAJN, 2016). Portanto, levando-se em conta esta referência, é de se esperar que a mistura proposta por este trabalho (50% diesel S500, 30% etanol anidro e 20% bioaditivo cossolvente comercial) apresente PCI menor do que o diesel puro. No caso, o valor encontrado foi de 39,882 MJ/kg⁻¹, valor este maior que o encontrado por Klajn (2016) em seu estudo com apenas 15% de etanol na mistura final com diesel, mostrando-se em vantagem frente ao estudo do autor supracitado pela maior proporção de biocombustíveis na mistura com um valor superior de PCI.

4.3.2. Aspecto/Cor

Ambos realizados pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) - Centro de Tecnologia de Materiais. Os ensaios resultaram na cor representada pela simbologia L4,0 pelo método do colorímetro ASTM indicando a coloração avermelhada, de aspecto límpido e ausência de água livre e material particulado na mistura.

4.3.3. Enxofre total

Uma das grandes vantagens oriunda da mistura diesel S500 com combustíveis leves como o etanol anidro é a diminuição do teor de enxofre total em sua composição, o que acarreta a diminuição da emissão de poluentes atmosféricos e conseqüentemente menor gasto do governo com o sistema público de saúde (SILVA *et al.*, 2013). No Japão, o teor máximo de

enxofre dos óleos é de 10 mg/kg enquanto nos países da União Europeia, desde 2005, todo o diesel passou a ter concentração máxima de 50 mg/kg. Nos EUA e México a concentração é na ordem de 15 mg/kg. Assim, há uma tendência de diminuição ao máximo desse componente na mistura, tendo valor limite estabelecida pela ANP 42 de 500 mg/kg para combustíveis S500 no Brasil (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

Segundo o ensaio físico químico realizado pelo TECPAR a respeito desse parâmetro, o teor de enxofre alcançado na mistura final foi de 233,4 mg/kg, apresentando-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

4.3.4. Destilação

A análise de destilação à pressão atmosférica foi realizada pelo TECPAR utilizando a metodologia NBR 9619:2009 como pode ser vista na Tabela 10 a seguir. A resolução não disponibiliza os limites dos valores de 10%, 90% e 95% do volume recuperado para o diesel S500. Porém, de acordo com o restante das destilações, 50% e 85% do volume recuperado, a mistura se enquadra dentro dessa propriedade típica do óleo diesel S500 no Brasil.

Tabela 10 – Propriedades da destilação da mistura (diesel S500/etanol anidro/bioaditivo cossolvente comercial em relação ao diesel S500 no Brasil)

Características	Unidades	Mistura (diesel S500/etanol anidro/bioaditivo cossolvente)	Diesel S500
10% vol., recuperados, mín.		78,6	Anotar
50% vol., recuperados		265,5	245,0 a 310,0
85% vol., recuperados, máx.	°C	357,3	360,0
90% volume recuperado		363,5	Anotar
95% volume recuperado		374,3	-

Fonte: Adaptado da Resolução ANP N° 50.

4.3.5. Massa específica a 20°C

A determinação da massa específica a 20°C da mistura foi realizada pelo TECPAR utilizando como base a metodologia proveniente da NBR 7148:2013, obtendo-se como resultado o valor de 833,1 kg/m³, em concordância com limites estipulados pela mesma norma (820 a 850 kg/m³). Tal resultado indica que o uso dessa mistura como combustível em motor

diesel não trará problemas ao mesmo quanto a esta propriedade físico-química (MORAES e MACIEL, 2014).

4.3.6. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor, determinado pelo aparelho de vaso fechado (TAG), encontrado na mistura foi de 13,4°C, fazendo com que a mistura esteja fora da especificação segundo a ANP N° 50 de 2013 que estabelece as particularizações do óleo diesel para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. O que acarreta na proibição da comercialização de tal produto anteriormente à adição de melhorias no requisito de segurança no armazenamento da mistura, por apresentar um ponto de fulgor abaixo da temperatura média brasileira (MORETTI, 2013).

4.3.7. Viscosidade cinemática a 40°C

Indicação similar do uso da mistura diesel, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial em não fornecer risco a futuros problemas no motor ciclo diesel podem ser visualizados pela propriedade físico-química viscosidade cinemática a 40°C, por resultar o valor de 2,834 mm²/s, abaixo do máximo estipulado pela NBR 10441:2014 de 4,5 mm²/s (MORAES e MACIEL, 2014).

4.3.8. Ponto de entupimento de filtro a frio

O resultado alcançado pelos ensaios de determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) utilizando a metodologia para óleos diesel NBR 14747:2015 foi de -5°C. O que garante que este parâmetro não ocasionará nenhum problema no motor diesel por entupimento da mistura dentro do sistema, por apresentar uma temperatura de entupimento bem menor que a média da temperatura brasileira. A resolução ANP N° 50 disponibiliza como parâmetro de análise o limite máximo de temperatura em °C de acordo com as diferentes unidades de federação (Tabela 11), indicando valores máximos de 0°C para os meses de maio a setembro para a região sul do Brasil (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul) e temperatura máxima de 12°C de novembro a março para a região sudeste e centro oeste do Brasil. Assim, a mistura diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial nas proporções 50%, 30% e 20%, respectivamente, pode ser usada em todo o território nacional.

Tabela 11 – Ponto de entupimento de filtro a frio

Unidades da Federação	Limite máximo de, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP, MG e MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF, MT, ES, RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR, SC, RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

Fonte: Adaptado da Resolução ANP N° 50.

4.3.9. Número de cetano derivado (NCD)

O resultado do número de cetano derivado correspondente à mistura diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial nas proporções de 50%, 30% e 20%, respectivamente, foi de 33,2 seguindo a metodologia ASTM D6890 pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT).

Característica relacionada ao intervalo de tempo entre a injeção do combustível e sua ignição quando submetido às condições de temperatura e pressão que se estabelecem na câmara de combustão. Esse intervalo de tempo, denominado atraso de ignição, é fundamental que seja curto para que a combustão ocorra de forma eficiente termicamente. Para o óleo diesel o número de cetano deve se situar entre 40 e 55 e o etanol com valor entre 5 e 15, o que provoca atrasos significativos na ignição em motores diesel quando misturados. Assim, adição de promovedores de cetano, que em geral são compostos nitrogenados deve ser efetuada, o que acarreta um aumento no custo de operação (PAUFERRO, 2012).

4.3.10. Microrresíduo de carbono

A norma ANP N° 50 estipula um limite para o resíduo de carbono Ramsbot-tom nos 10% finais da destilação do óleo diesel de uso rodoviário no valor de 0,25 em porcentagem de massa, tanto para o diesel S10 quanto para o S500. Porém, o procedimento citado na metodologia refere-se ao método ASTM D4530 para determinação do microrresíduo de carbono. Seguindo essa metodologia, em que se utiliza uma amostra integral não destilada, a delegação brasileira, através do comitê da indústria automobilística World Wood Day Foundation (WWDF), propôs um limite máximo de 0,10% em massa enquanto os EUA optaram pela metade desse valor (VECHIATTO, 2012).

O resultado gerado por essa metodologia resultou em um percentual de microrresíduo de carbono no valor de 1,10 em porcentagem de massa, valor dez vezes maior que o limite estipulado para esse método de quantificação de material carbonáceo. Limite este advindo da especificação do biodiesel da resolução ANP N° 7 de 19 de março de 2008. Isso indica que este combustível tem uma maior tendência na formação de depósitos na câmara de combustão ocorrido da baixa eficiência da pirólise, além do nível de contaminação do combustível (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.3.11. Cinzas

A análise da mistura utilizando a metodologia de determinação do teor de cinzas proveniente da NBR 9842:2009 da resolução ANP N° 50 resultou no valor de 0,003 em porcentagem de massa, apresentando-se dentro dos limites estipulados pela norma de 0,010 % massa, sendo favorável ao uso para geração de energia.

Tal resultado garante que os pistões, anéis, assentos de válvulas, bombas injetoras, turbocompressores, câmara de combustão, etc. não sejam prejudicados pelos depósitos de cinzas, como também evita o superaquecimento localizado nas superfícies metálicas, podendo causar falhas prematuras (CRUZ, 2009).

4.3.12. Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C

O ensaio de corrosividade à lâmina de cobre mede o nível de corrosão que ocorre em uma lâmina de cobre exposta à amostra sob condições de temperatura e de duração definidas, medida por comparação de padrões previamente classificados segundo o grau de corrosividade (MARTIN e SCHUARÇA, 2014). Esse parâmetro é estabelecido para determinar a capacidade potencial de o combustível causar corrosão em peças metálicas como o motor ou o tanque de armazenamento (MAZETO, 2013).

A propriedade corrosividade ao cobre foi analisada utilizando a metodologia disponível na NBR 14359:2013 pelo método da lâmina de cobre, resultando no valor de 2e. A norma dispõe do limite máximo de corrosividade de 1, não apresentando unidade adimensional.

4.3.13. Teor de água

A determinação do teor de água presente na mistura foi realizada seguindo o procedimento padrão para produtos à base de petróleo, óleos lubrificantes e aditivos chamado de titulação Karl Fischer. Para tal titulação, a ASTM D6304:2016, disponível pela norma ANP N° 50, limita o teor de água nas misturas combustíveis no valor máximo de 500 mg/kg para que este não afete negativamente o sistema ciclo diesel. Porém, o resultado alcançado nos testes para a mistura diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial nas proporções 50%, 30% e 20%, respectivamente, foi de 3024 mg/kg, valor este seis vezes maior que o estipulado pela norma.

A tolerância à água é caracterizada pelo teor máximo de água para o qual o ponto de turbidez da solução não supera o ponto de névoa para o óleo diesel (SANTOS e FERREIRA, 1986). Água livre ou emulsificada, quando presente em óleo diesel, podem causar uma série de problemas na estocagem e consumo do combustível. Além de promoverem a corrosão dos tanques de estocagem, a presença de água permite o crescimento de microorganismos que utilizam o diesel como substrato. Estes microorganismos produzem não só emulsificantes, mas também ácidos que atacam as paredes dos tanques, componentes dos motores e o próprio diesel. A presença de água livre e emulsificada também reduz a lubricidade do diesel e pode causar sérios danos às partes móveis do motor, principalmente à bomba de combustível (LIRA *et al.*, 2010).

Existem diferentes técnicas para remover a água dos combustíveis. Uma das técnicas é por evaporação, este método pode ser realizado a vácuo ou a pressão atmosférica, esta técnica apresenta como vantagem seu nível energético, já que é realizado a baixas temperaturas, como também em nível químico, uma vez que o biodiesel degrada-se a altas temperaturas aumentando assim sua viscosidade. O biodiesel possui uma coloração amarelo palha ou quase incolor depois da evaporação da água. Outra técnica muito utilizada é a decantação, este método retira a água em suspensão e apresenta como vantagem o não consumo de energia apesar de ser um método demorado. Porém pode ser acelerado com o aumento da temperatura (MARTINS e PEREIRA, 2009). Muitas empresas já possuem sistemas de filtrações com grau de eficiência de separação de aproximadamente 96%, utilizando-se para isso de filtros convencionais, com apenas um estágio de separação, outras já possuem tecnologia de duplo estágio de filtração, aumentando a eficiência de remoção do teor de água de combustíveis (MAHLE, 2015).

4.3.14. Contaminação total

A massa dos resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel é utilizada no cálculo do valor do parâmetro denominado contaminação total, as quais utilizam o método analítico, ISO 12662. Tal método adota o limite máximo de 24 mg/kg para os resíduos retidos em diesel S10. No entanto, não há um limite pré-definido pela norma para o diesel S500, fazendo com que a limitação para este combustível seja igual ao S10 (LÔBO e FERREIRA, 2009).

A média de duas determinações de contaminação total gerou o resultado de 0,08 mg/kg de resíduos retidos na mistura, o que viabiliza a utilização desse combustível de acordo com este parâmetro, por apresentar uma contaminação irrelevante até mesmo para o combustível diesel S10.

4.3.15. Teor de água e sedimento

Apesar do teor de água, encontrado pela metodologia Karl Fischer, ser igual a 3024 mg/kg, o teste padrão de determinação de água e sedimentos por centrifugação apresentou um valor igual a zero. Resultado esse favorável e dentro dos limites estipulados pela norma ANP N° 50, utilizando-se para isso o método ASTM D2709:2016. Tal metodologia limita este parâmetro em no máximo 0,05% em volume da amostra do biodiesel. A água causa corrosão dos bicos injetores e combustão imperfeita, além de promover a formação de ferrugem (VARELLA e SANTOS, 2010).

4.3.16. Estabilidade à oxidação

A estabilidade do biodiesel tem sido estudada por diversos pesquisadores por ser mais suscetível à auto-oxidação do que combustíveis fósseis, podendo levar à formação de compostos indesejáveis na mistura, necessitando assim da adição de antioxidantes que interrompem a reação em cadeia de radicais livres (KIVEVELE *et al.*, 2011; DANTAS *et al.*, 2011; BEKER, 2014).

Portanto, como esperado, o resultado da análise da estabilidade à oxidação foi de 25 mg/100mL pelo método ASTM D5304-15, valor este dez vezes maior que o máximo estipulado pela resolução ANP N° 50 (máx. 2,5 mg/100mL), confirmando a necessidade da presença de um antioxidante natural ou sintético como, butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-

hidroxi-tolueno (BHT), terc-buti-hidroquinona (TBHQ) ou galato de propila (PG) (BEKER, 2014).

A efetividade relativa de antioxidantes para diferentes biodieseis pode ser melhor visualizada pela Tabela 12.

Tabela 12 – Efetividade de antioxidantes para diferentes biodieseis

Tipos de Biodiesel	Efetividade Relativa de Antioxidantes
Soja	TBHQ
Jatropha	TBHQ>BHT>TBPOBPA>a-T
Palma	TBHQ>BHT>BHA>a-tocopherol
Óleo residual de Fritura	PG>BHA>BHT>TBHQ>vitamina E
Óleo de Mamona	BHA>PG>>DBPC>TBHQ
Girassol	Ácido caléfico>Ácido clorogênico
Óleo de Coco	Ácido caléfico

Fonte: BEKER, 2014.

Assim, o antioxidante que melhor se enquadra nas especificações do bioaditivo cossolvente comercial utilizado na mistura, por ser um composto oriundo do óleo de soja, é o antioxidante TBHQ, desempenhando uma melhor efetividade relativa em relação a outros antioxidantes.

4.3.17. Índice de acidez

A determinação do número de acidez e basicidade definida pelo método indicador da NBR 14248:2009 em miligramas de hidróxido de potássio utilizados para neutralizar um grama da amostra de óleo (mg KOH/g) foi de 44,0. As especificações europeia e americana adotam o limite de 0,5 mg KOH/g, valor este também aceito pela norma brasileira. Assim, o resultado encontrado mostra-se muito acima da faixa indicada, o que não é recomendável devido à ocorrência de oxidação, hidrólise ou até fermentação, o que contribui a diminuir o estado de conservação do lubrificante vegetal (TRAJANO, 2013).

4.3.18. Lubricidade

Um importante parâmetro para a verificação e validação de um combustível ou misturas formuladas a base do mesmo é a lubricidade, utilizado para predizer o desgaste que o sistema de injeção de um veículo a base de óleo diesel pode sofrer em razão da capacidade lubrificante do combustível (JOAQUIM, 2007).

O resultado da análise de lubricidade da mistura formulada diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial nas proporções 50%, 30% e 20%, respectivamente, foi de 218 μm , seguindo o método ASTM D6079-16. A tendência de perda da característica lubrificante do óleo diesel e conseqüentemente o aumento do desgaste decorrente da mistura com etanol anidro já era esperado. Apesar deste aumento do desgaste, a mistura testada ainda enquadra-se nas especificações do óleo diesel de limite máximo de 520 μm pela resolução ANP N° 50.

Não havendo em literatura um limite mínimo para o valor de lubricidade, entende-se que tal resultado pode ser aperfeiçoado com um aditivo melhorador de lubricidade como ácidos graxos e também misturas de ésteres (ROCHA e GOMES, 2009).

4.3.19. Discussão geral dos parâmetros

A mistura diesel-etanol-bioaditivo cossolvente comercial apresentou onze parâmetros dentro dos limites estipulados pela resolução ANP N° 50, a respeito das especificações do óleo diesel de uso rodoviário para o diesel tipo “A e B” S500, e seis que precisam ser alterados.

Os parâmetros que apresentaram resultados concordantes com a resolução ANP N° 50 foram: poder calorífico, aspecto e cor, enxofre total, destilação, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento, cinzas, contaminação total, água e sedimentos e lubricidade.

Alguns parâmetros não se adequaram aos limites estabelecidos pelas resoluções vigentes, entre eles se destacam o ponto de fulgor, o número de cetano derivado, microrresíduo de carbono, teor de água por Karl Fischer, estabilidade oxidativa e o índice de acidez.

O ponto de fulgor do bioaditivo cossolvente comercial de 82,3 °C atende aos parâmetros de segurança, entretanto o mesmo não ocorreu após a mistura com o diesel S500 e o etanol anidro, reduzindo essa temperatura para 13,4 °C, devendo ser realizado o aumento

desse ponto de inflamação pela adição de maior quantidade do bioaditivo cossolvente comercial na mistura, para uma maior segurança no transporte, armazenagem e manuseio.

O número de cetano, característica relacionada ao intervalo de tempo entre a injeção do combustível e sua ignição, deve ser melhorado pela adição de promovedores de cetano, para diminuir o atraso de ignição.

O parâmetro microrresíduo de carbono resultou em valores acima da média estabelecida pela resolução ANP N° 50, indicando a maior tendência da mistura na formação de depósitos na câmara de combustão devido à baixa eficiência da pirólise envolvendo o bioaditivo cossolvente comercial. Isso se deve, pela relação quantitativa direta entre a adição de biodiesel (metílico ou etílico) ao diesel e o aumento de resíduos de carbono ao final da combustão, indicando que para um menor teor de resíduo de carbono se faz necessário o uso de uma menor proporção do bioaditivo cossolvente comercial na mistura (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O resultado da análise da estabilidade a oxidação indica a necessidade de adição de antioxidantes, natural ou sintético.

O índice de acidez e basicidade indicou um valor acima do que é regulamentado, altamente ácido, devido à ocorrência de oxidação, hidrólise ou até fermentação, logo processos de pré-tratamento e purificação de óleos residuais necessitam ser desenvolvidos e aplicados nas unidades industriais que se atenham a trabalhar com esse tipo de produto (GONÇALVES *et al.*, 2009).

CONCLUSÃO

O uso da mistura diesel S500, etanol anidro e bioaditivo cossolvente comercial nas proporções de 50%, 30% e 20%, respectivamente, mostrou-se vantajosa para a maioria dos parâmetros analisados nesse trabalho. Mais estudos são necessários para verificar a viabilidade da aplicação industrial deste biocombustível, por meio de testes em motores ciclo diesel que avaliem de forma detalhada seu funcionamento a curto e longo prazo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Etanol**. Publicado 30 de setembro de 2016. Atualizado 27 de novembro de 2017. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/etanol>>, acessado em 19/01/2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 13, de 6 de março de 2015. **Altera o item 2.2 do regulamento técnico nº 4/2013, da resolução N° 50**. Publicado no Diário Oficial da União em 9 de março de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 19, de 15 de abril de 2015. **Estabelecendo as especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível**. Publicado no Diário Oficial da União em 17 de abril de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 30, de 23 de junho de 2016. **Regulamentar a especificação de óleo diesel BX a B30**. Publicado no Diário Oficial da União em 23 de junho de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 45, de 20 de dezembro de 2012. **Regulamentar as especificações do óleo diesel de uso não rodoviário e as obrigações quanto ao controle de qualidade**. Publicado no Diário Oficial da União em 20 de dezembro de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 50, de 23 de dezembro de 2013. **Regulamentar as especificações do óleo diesel de uso rodoviário e as obrigações quanto ao controle de qualidade**. Publicado no Diário Oficial da União em 23 de dezembro de 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 52, de 29 de dezembro de 2010. **Estabelecendo as especificações dos combustíveis aquaviários**. Publicado no Diário Oficial da União em 30 de dezembro de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). resolução ANP N° 69, de 23 de dezembro de 2014. **Altera a resolução ANP N° 45 de 2012 e resolução ANP N° 50 de 2013 e 2014 das especificações do óleo diesel de uso rodoviário e não rodoviário.** Publicado no Diário Oficial da União em 24 de dezembro de 2014.

ALTVATER, E. **O capitalismo fóssil e seu ambiente social e natural.** *Jornal Baru*. v.3. n.1. p. 143-164. DOI 10.18224/baru.v3i1.5838. 2017.

ANDRADE, J. M. V. **Solubilidade de álcool etílico em óleo diesel.** In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 3. Anais Brasília, p. 718 – 734, 1986.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPENES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. **Acid catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids.** *Catal Lett*, 122:20-25, 2008.

ASHOK, M. P.; SARAVANAN, C. G. **Performance and emission of the emulsified fuel in a DI diesel engine using oxygenated additive diethyl ether with surfactant of span-80.** *Energy & Fuels*, vol. 21, 2007, pp. 1878-1882, 2007.

BAZZO, E. **Geração de Vapor.** Florianópolis. 2 Ed. Editora da UFSC. 216 p., 1995.

BEKER, S. A. **Avaliação do potencial antimicrobiano de TBHQ (Terc-butil-hidroquinona) e de bio-óleo para uso em biodiesel de soja (B100) e óleo diesel B (B10).** Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, Brasil. 2014.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. **Water determination by Karl Fischer titration.** Metrohm Monograph. Herisau, Switzerland. 2003.

BUENO, A. V. **Análise de liberação de energia em motores diesel operando com combustíveis alternativos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, São Paulo. 2003.

CARDOSO, A. C. **Caracterização básica de spray de mistura ternária diesel-etanol-óleo vegetal**. Projeto de graduação. Universidade de Brasília. Brasília. 2016.

CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A. A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. **Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo**. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, Brasília, p. 302 – 307, 2006.

CECCHI, H. **Métodos de Análise**. In: Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos. 2. ed. São Paulo. Editora UNICAMP, p. 15-19, 2003.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE – CNT. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA – CNPE. Resolução CNPE Nº 3, de 21 de setembro de 2015. **Autoriza a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel, em quantidade superior ao percentual de sua adição obrigatória ao óleo diesel, seguindo critérios para limites máximos de adição de biodiesel ao óleo diesel**. Publicado no Diário Oficial da União em 14 de outubro de 2015.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Produção de biodiesel: Dossiê técnico**. Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. 2006.

CRISTÓFOLI, J. B.; SILVA, C. C.; ARROYO, P. A. **Simulação computadorizada da combustão industrial comparativa entre combustíveis derivados de petróleo e formulações de biocombustíveis**. In: Congresso Científico da Região Centro-Ocidental do Paraná – CONCCEPAR, 4, 2016, Campo Mourão, PR. *Anais...* Eletrônica: ISSN 1983-7178. 2016.

CRUZ, Y. R. **Combustíveis alternativos: mistura de etanol anidro ao óleo diesel para motores de ciclo diesel com sistema de injeção de bomba rotativa**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2009.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; FILHO, M. G.; FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel**. Volume 90, Issue 2, p. 773-778. 2011.

DA SILVA, E. J. **Equilíbrio líquido – líquido em misturas de hidrocarbonetos + álcoois: Comportamento de fases e desenvolvimento de aditivos para aumentar a miscibilidade em misturas óleo diesel + etanol**. Tese de Doutorado, Departamento de Físico-Química, Campinas, São Paulo, 2005.

DE CARO, P. S.; MOULOUNGUI, Z.; VAITILINGOM, G.; BERGE, J.C. **Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines**. Fuel. Ed. 80. Pp 565-574. 2001.

EGUSQUIZA, J.C.C. **Avaliação experimental de um motor do ciclo diesel operando no modo bicomustível: Diesel/etanol e diesel/gás**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC, Rio de Janeiro, Brasil. 2011.

FANG, Q.; FANG, J.; ZHUANG, J.; HUANG, Z. **Effects of ethanol-diesel-biodiesel blends on combustion and emissions in premixed low temperature combustion**. Applied Thermal Engineering, v. 54, p. 541-548, 2013.

FERNANDES, M. R. **Formulação de novos combustíveis base diesel: Avaliação do desempenho e emissões**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, Brasil. 2011.

FAO/INFOODS Density Database Version 2.0. Prepared by. Rut Charrondiere, David Haytowitz and Barbara Stadlmayr, 2012. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/017/ap815e/ap815e.pdf>>, acessado em 10/06/2017.

GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel**. In: III CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, 2009.

HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P.J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products: Edible oils**. 6.ed. v.2. Cap. 13. EUA: Wiley-interscience, 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters**. Laboratory Practice, v. 22, p. 475-476, 1973.

HIMABINDU, M.; SATHYANARAYANAN, G.; THOMSON, S.; MAHALAKSHMI, N. V. **Effect of premixed charge of ethanol and exhaust gas recirculation on the performance and emission characteristics in an ethanol–diesel fueled HCDC engine – an experimental investigation**. SAE paper 2008-01-2609; 2008.

HUSSAN, MD. J.; HASSAN, M. H. J.; KALAM, MD. A.; MEMON, L. A. **Tailoring key fuel properties of diesel e biodiesel e ethanol blends for diesel engine**. Journal of Cleaner Production. V. 51, p. 118-125, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas**. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, v.1, 3a ed., São Paulo, 1985.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA – IPEA. **Biocombustíveis no Brasil: Etanol e Biodiesel**. Série Eixo de Desenvolvimento Brasileiro. n° 53. Brasília: Ipea, 2010.

JOAQUIM, C. R. O. **Verificação do comportamento de lubricidade do óleo diesel veicular com adição de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil. 2007.

KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. **Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil**. Fuel Process. Technol. 92, 1244–1248 10.1016/j.fuproc. 2011.

KLAJN, F. F. **Avaliação comparativa de diferentes proporções da mistura diesel-biodiesel-etanol e diesel-biodiesel frente ao diesel tipo “A”: Análises físico-químicas e de desempenho de um conjunto de motor-gerador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de

Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, Paraná, Brasil. 2016.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; GARCIA, C. R. **Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines**. Fuel, V. 86, p. 1351-1357, 2007.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; HERREROS, J. M. **Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine**. Fuel, V. 87, p. 25-31, 2008.

LASCALA, T. L. S. **Externalidade da substituição do diesel pelo etanol no transporte público urbano da região metropolitana de São Paulo**. Tese (Doutorado em Energia) – Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, 2011.

LEÃO, R. M. **Álcool, energia verde**. Embu: Iqual, p. 224-225. 2002.

LEE, C. S.; PARK, S. W.; KWON, S. I. **An experimental study on the atomization and combustion characteristics of biodiesel-blended fuels**. Energy & Fuels, 19, 2201-2208. 2005.

LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTAL, M. F. **Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel**. Microchemical Journal. V. 96, p. 126-131, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

MAHLE. **Filtros blindagua: Separação de água muito mais eficiente**. Disponível em: <http://www.mahle-aftermarket.com/media/local-media-latin-america/products-&-services/lacamentos_de_produtos/blindagua/2017-folder-blindagua-portugues-atualizado-web.pdf>. Nov 2017. Acessado em: 22 de janeiro de 2018.

MARTIM, E.; SCHUARÇA, R. L. **Caracterização físico-química de biodiesel por análises elementares**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina. 2014.

MARTINS, M. F. N.; PEREIRA, S. C. F. **Métodos para determinação das propriedades do biodiesel e das suas matérias-primas.** Trabalho da disciplina de Projeto da Qualidade do Ambiente do curso em Engenharia do Ambiente, Escola Instituto Politécnico de Viseu, Superior de Tecnologia de Viseu, Viseu, Pt. 2009.

MASIERO, G.; LOPES, H. **Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia.** Revista Brasileira de Política Internacional. p. 60-79. 2008.

MAZETO, C. C. **Relatório de estágio supervisionado.** Curso de Tecnologia em Processos Ambientais. Curitiba, PR, 2013.

MELO, M. A. R. **Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante armazenamento.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB. 2014.

MELO, T. C. C. **Análise experimental e simulação computacional de um motor flex operando com diferentes misturas de etanol hidratado na gasolina.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

MEDINA, A. N.; CALDEIRA, A. M. F.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GANDRA, F. G. **Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 304, p. 299-305, 2002.

MENEZES, E. W. **Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento pós-combustão em motores ciclo diesel.** 2009. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MIRANDA, J. S.; IGREJA, G. L.; SOUZA, G. K.; PEREIRA, N. C.; GOMES, M. C. S. **Análise do teor de glicerol no processo de produção de biodiesel etílico de óleo de soja por ultrafiltração com membranas cerâmicas.** IX Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 9, n. 1, p. 193-199, 2013.

MORAES, S.; MACIEL, C. J. **Caracterização físico-química das misturas de diesel, etanol e óleo de soja.** 54º Congresso Brasileiro de Química. Natal, Brasil, 2014.

MORETTI, R. R. **Mistura diesel, biodiesel e etanol anidro: uma possibilidade para reduzir o custo da cadeia de produção da cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas. 2013.

MURTHY, B. K. L.; SRINIVASARAO, N.; SUDHAKAR, K.; SATYANARAYANA, M.; NAGENDRA, M. **Performance test of engine fuelled with diesel and ethanol blends.** Journal of Engineering Research and Applications. ISSN: 2248-9622, Vol. 5, Issue 4, (Part-2) April 2015, pp. 121-132.

NASCIMENTO, D. R.; NETO, O. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. **Determinação de resíduo de carbono em misturas de diesel-biodiesel.** Rev. Virtual Quim. vol 6. n. 4. p 911-923. 2014.

ODZIEMKOWSKA, M.; MATUSZEWSKA, A.; CZARNOCKA, J. **Diesel oil with bioethanol as a fuel for compression-ignition engines.** Applied Energy. (Article in press). 2016.

PADALA, S. **Ethanol port injection and dual-fuel combustion in a common-rail diesel engine.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – School of Mechanical and Manufacturing Engineering University of New South Wales, UNSW, Sydney, Australia. 2013.

PARIGOT, P. **Relação entre a umidade e o poder calorífico da biomassa utilizada na Cocelpa.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, Brasil. 2014.

PARK, S. H.; YOUN, I. M.; LEE, C. S. **Influence of ethanol blends on the combustion performance and exhaust emission characteristics of a four- cylinder diesel engine at various engine loads and injection timings.** Fuel, vol. 90, pp, 748-755, 2011.

PASCOAL, H. D. **Síntese e caracterização de poliésteres de glicerol e ácido adípico**. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, GO, 2013.

PAUFERRO, M. T. O. **Uso do etanol como combustível para motores diesel: Uma discussão sobre a viabilidade**. Monografia apresentada ao curso MBA – Gestão ambiental e práticas de sustentabilidade. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul. 2012.

PERALTA, E. G; BASTOS, J. G. R. R.; BARBOSA, C. R. F. **Misturas diesel-álcool-óleo de rícino como um combustível alternativo para motores de ignição por compressão**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Mecânica. Natal-RN, 2000.

PÉREZ, E. P. **Substituição do diesel usado nos queimadores industriais por álcool combustível**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, São Paulo, Brasil. 2007.

PETROBRÁS. **Combustíveis marítimos – Informações técnicas**. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Combust%C3%ADveis-Maritimos-InformacoesTecnicas-v15-29.pdf>>. Versão 1.5. 2014.

POPOVICHEVA, O. B.; KIREEVA, E. D.; SHONIJA, N. K.; VOJTISEK-LOM, M.; SCHWARZ, J. **FTIR analysis of surface functionalities on particulate matter produced by off-road diesel engines operating on diesel and biofuel**. Environ Sci Pollut Res. 2015.

PRADELLE, F. A. Y. **Use of biofuels in compression ignition engines – Potential of diesel-biodiesel-ethanol blends**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica, PUC, Rio de Janeiro. 2017.

QUELHAS, A. D.; BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Laboratório de Produtos Florestais LPF/IBAMA. 2011.

RACHMANIAH, O.; JU, Y. H.; VALI, S. R.; TJONDRONEGORO, I.; MUSFIL, A. S. **A study on acid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production**. National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan. World Energy Congress, n°.19, 2004.

RAKOPOULOS, D. C.; RAKOPOULOS, C. D.; GIAKOUMIS, E. G. **Impact of properties of vegetable oil, bio-diesel, ethanol and n-butanol on the combustion and emissions of turbocharged HDDI diesel engine operating under steady and transient conditions**. Fuel. Ed. 156. pp. 1-19. 2015.

RAKOPOULOS, D. C.; RAKOPOULOS, C. D.; GIAKOUMIS, E. G.; APAGIANNAKIS, R. G.; KYRITSIS, D. C. **Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed DI (directinjection) diesel engine: Vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether**. Energy. Ed. 73. pp. 354-366. 2014.

RANJAN, A.; PATIL, C.; MOHOLKAR, V. S. **Mechanistic assessment of microalgal lipid extraction**. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2979–2985. 2010.

ROCHA, M. I.; GOMES, H. O. **Óleo diesel com baixo teor de enxofre – considerações quanto à lubrificidade e condutividade elétrica**. Petrobras. 2009.

ROCHA, F. R. P.; SILVA, S. G. **A flow injection procedure based on solenoid micro-pumps for spectrophotometric determination of free glycerol in biodiesel**. Talanta 83. p. 559-564. 2010.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN. 185 p., 2010.

SANTOS, A. N.; FERREIRA, O. C. **Produção e uso de misturas combustíveis**. In: III Simpósio de Engenharia Automotiva. Anais. Brasília, STI, p.697-717. 1986.

SANTOS, G. M.; BRITO, M. M.; SOUSA, P. V. L.; BARROS, N. V. A. **Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas**. Rev. Ciências e Saúde. 2 (2). p. 11 a 14. 2017.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria – Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Editora Artliber Ltda., 240 p., 2006.

SHAHIR, S. A.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; IMRAN, A.; RIZWANUL, I. M.; SANJID, A. **Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. p. 379-395. 2014.

SILVA, E. P.; CAMARGO, J. C.; SORDI, A.; SANTOS, A. M. R. **Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento**. Multiciência. Unicamp. 2003.

SILVA, T. E. P.; CARVALHO, D. O.; SILVA, M. J. P.; SANTOS, N. E. S.; COSTA, P. P. R. **Enxofre: Um poluente em potencial na composição do óleo diesel brasileiro**. IV congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Salvador, Bahia, 2013.

SPLITTER, D.; HANSON, R.; KOKJOHN, S.; REITZ, R. D. **Reactivity controlled compression ignition (RCCI) heavy-duty engine operation at mid and high-loads with conventional and alternative fuels**. SAE paper 2011-01-0363, 2011.

SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA (SUDAM). **Diagnóstico do mercado de etanol combustível na Amazônia Legal**. Belém-PA. SUDAM. p. 46. 2014.

TRAJANO, M. F. **Estudo tribológico de biolubrificantes com adição de nanopartículas de óxidos (zinco e cobre)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, Rio Grande do Norte. 2013.

VARELLA, C. A. A.; SANTOS, G. S. **Noções básicas de motores diesel**. 1º Edição. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Seroédica, RJ. 2010.

VECHIATTO, W.W. D. **Influência dos parâmetros da especificação sobre as garantias de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2012.

VEIGA, A. A. **Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microorganismos em reatores aeróbios em série**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Rio de Janeiro, RJ. 2003.

VIEIRA, F. F. **Análise de óleos vegetais**. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 45p., 1994.

VINEYARD, P. M. FREITAS, P. A. M. **Estudo e caracterização do processo de fabricação de sabão utilizando diferentes óleos vegetais**. 2011.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação**, Ed. Varela, São Paulo, 2006.

VÖLZ, Maria Dolores de Ávila. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Rio Grande, 2009.

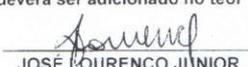
ZHIQIANG, G.; TIANRUI, L.; JINLONG D.; RONGRONG, C.; PEIJUN, X.; XUEHONG, W. **Combustion and emission characteristics of blends of diesel fuel and methanol-to-diesel**. Fuel, vol. 90, pp. 1305-1308, 2011.

ANEXOS

ANEXO 01 - CERTIFICADO DE ANÁLISE DIESEL A S500



ANÁLISES QUÍMICAS E COMÉRCIO LTDA

CERTIFICADO DE ENSAIO			
PRODUTO:	ÓLEO DIESEL A S500		
DATA DA AMOSTRAGEM:	10/04/2017	Nº. CERTIFICADO:	1111/17
DATA DO RECEBIMENTO:	11/04/2017	ANALISTA:	LUIZ / JACKSON
DATA DA ANÁLISE:	11/04 a 12/04/17	AMOSTRADO POR:	CLIENTE
DATA DE EMISSÃO:	12/04/2017	(C.P) - LACRE Nº.:	0012160
SOLICITANTE:	TERMINAL CATTALINI		
ORIGEM:	TANQUE 305 NAVIO SEA HALCYONE		
ENSAIOS	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES (*)	MÉTODOS
Aspecto	LII	LII (1)	Visual
Cor visual	Vermelha	(**)	Visual
Massa específica 20°C (Kg/m ³)	830,1	815,0 a 865,0	ASTM D1298
Turbidez Colonial Pipeline	1	-	-
Corrosividade ao Cobre	1a	1 máx.	ASTM D 130
Água e sedimentos (BSW)(%vol.)	0,02	0,05 máx.	ASTM D1796
Ponto de Fulgor (°C)	63,0	38,0 min.	ASTM D56
Ponto de Entupimento (°C)	-25	7 máx.(***)	NBR 14747
Viscos. Cinemática a 40°C (cSt)	2,97	2,0 a 5,0	ASTM D445
Índice de Cetana Calculado	47,9	45 min.	ASTM D4737
Cinzas (%peso)	<0,001	0,010 máx.	ASTM D482
RCR (10% t:nais destil.) (%peso)	0,06	0,25 máx.	ASTM D524
Condutividade Elétrica (pS/m)	114	25 min.	ASTM D2624
Teor de água (KF) (mg/Kg)	120	500 máx.	EN ISO 12937
Enxofre total (mg/Kg)	4	500 máx.	ASTM D7039
Destilação (°C)			ASTM D86
	PIE	164	
	5%	179	
	10%	184	
	20%	199	
	30%	209	
	40%	230	
	50%	250	245 a 310° C
	60%	265	
	70%	285	
	80%	305	
	85%	325	360 °C máx.
	90%	351	
Observações:			
Produto atende às especificações da ANP, relativamente aos ensaios realizados.			
(1) Limpido e isento de impurezas.			
(**) O corante vermelho, especificado conforme a tabela III, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.			
(***) No período de março a abril.			
(C.P) Contra prova em poder da Chronion por 30 dias, a partir da data de emissão deste.			
(*) Conforme Resolução ANP, nº 50, de 23/12/2013.			
			 JOSÉ LOURENÇO JÚNIOR CRQ 09400075 - 9a. Região

Rua Nilo Fávaro, 89 - Fone/Fax: (41) 3672-1367 - CEP: 83.420-000 - QUATRO BARRAS - PR

ANEXO 02 - CERTIFICADO DE ANÁLISE ETANOL ANIDRO



CLIENT : TRICON
VESSEL : MT STENAWECO IMPULSE
PRODUCT : ANHYDROUS ETHANOL
INSTALLATION : CATTALINI TERMINAL – PARANAGUA – PARANA, BRAZIL
DATE OF OPERATION : JANUARY 22ND AND 23RD, 2017
REPRESENTING : SHORE'S TANK 318
INTERTEK REF. : PAR8410/17

CERTIFICATE OF QUALITY

Method Number	Test Description	Results	Spec Min	Spec Max	Units
Visual	Aspect	(*)	-	-	-
Visual	Colour	(**)	-	-	-
NBR 9866	Total Acidity (Aceptic Acid)	15	-	30	mg/L
NBR 10547	Eletrical Conductivity	128	-	300	uS/m
ASTM D 4052	Specific Mass (Vac)	790.1	-	791.5	kg/m3
ASTM D 4052	Specific Mass (Air)	789.0	-	791.5	kg/m3
ASTM D 4052	Alcoholic Degree GL	99.66	99.3	-	% Vol.
ASTM D 4052	Alcoholic Degree INPM	99.46	99.3	-	% Mass
ASTM D 5501	Ethanol Content	99.08	98	-	% Vol.
ASTM E 203	Water Content	0.54	-	0.7	% Mass
Chromatography	Methanol	0.045	0.5	-	% Vol.
NBR 8644	Residue by Evaporation	<1	5	-	mg/100ml
NBR 13993	Hidrocarbons Content	<1	3	-	% Vol.
NBR 10894	Chlorides (***)	<1	1	-	mg/kg
NBR 10894	Sulphates (***)	<1	4	-	mg/kg
NBR 11331	Iron (***)	<1	5	-	mg/kg
NBR 10422	Sodium (***)	<1	2	-	mg/kg
NBR 11331	Copper Content (***)	<0.05	0.07	-	mg/kg
ASTM D 5453	Sulfur (***)	1.7	Report	-	mg/kg

(*) Clear and exempt of impurities.
 (**) Colorless to slightly yellow.
 (***) Analysis performed by Intertek Santos laboratory.

Paranagua, January 26th, 2017.


Intertek do Brasil Inspeções Ltda
 Jaqueline F. Stuani Osato
 CRQ IX. 09302836

